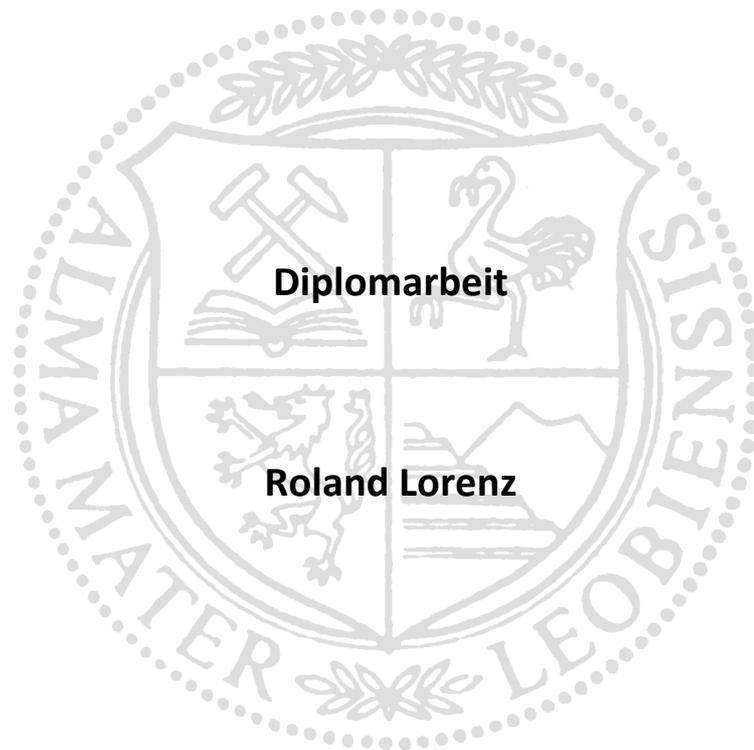


Montanuniversität Leoben

**Das Ausscheidungsverhalten von Bor im
Vergütungsstahl 42CrMo4**



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

Leoben, 28.11.2014

Eidesstattliche Erklärung:

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

Leoben, 28.11.2014

Roland Lorenz

Danksagung

Mein Dank gilt zu allererst Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont Helmut Clemens, dass mir die Möglichkeit gegeben wurde, am Lehrstuhl für Metallkunde und metallische Werkstoffe diese Diplomarbeit zu verfassen.

Des Weiteren gilt mein Dank der Firma Buderus Edelstahl GmbH für die interessante Aufgabe, die mir im Rahmen dieser Diplomarbeit gestellt wurde und Dr. Johannes Arndt für die Betreuung eben dieser.

Einen besonderen Dank möchte ich meiner Betreuerin Dipl.-Ing. Dr. mont Sophie Primig aussprechen, die immer ein offenes Ohr für mich hatte und mir immer wieder den nötigen Input für die Arbeit gab.

Nicht zu vergessen sind die Dissertanten am Lehrstuhl für Metallkunde, im Besonderen Dipl.-Ing. Christina Hofer, Dipl.-Ing David Lang und Dipl.-Ing Christoph Turk, die mir mit Rat und Tat zu Seite standen und ohne deren Hilfe einige der durchgeführten Versuche nicht möglich gewesen wären.

Auch ohne die Unterstützung von Silvia Pölzl und Gerhard Hawranek wären die Ergebnisse und das Verfassen dieser Diplomarbeit nicht möglich gewesen.

Aber mein letzter und größter Dank gilt meiner wunderbaren Familie, die mir während meines Studiums auch zu den schwierigsten Zeiten immer zur Seite standen und mich immer so fabelhaft unterstützten.

Inhaltsverzeichnis

1.	Kurzfassung.....	1
2.	Abstract	2
3.	Einleitung und Problemstellung	3
4.	Literaturüberblick	4
4.1.	Bor als Legierungselement	4
4.2.	Borlöslichkeit	4
4.3.	Wirkung des Bor	6
4.4.	Borsegregation	7
4.5.	Verbindungen und Ausscheidungen von Bor	8
4.5.1.	Bornitride und -oxide.....	8
4.5.2.	Boride und Borokarbide	9
4.6.	Wärmebehandlung eines Borstahls	9
4.7.	Der optimale B-Gehalt.....	12
5.	Experimentelle Durchführung	14
5.1.	Ausgangsmaterial mit schlechter Zähigkeit.....	14
5.2.	Probenmaterial für die optimierte Wärmebehandlung.....	14
5.3.	Thermo-Calc Berechnungen	15
5.4.	Optimierte Wärmebehandlung	15
5.5.	Dilatometerversuche / Erstellen eines ZTU-Diagramms	16
5.6.	Kerbschlagbiegeversuche	17
5.7.	Härtemessung.....	17
5.8.	Schliffpräparation und Schliffbilderstellung.....	17
5.9.	Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop	18
5.10.	Lift-out einer Ausscheidung für Atomsondemessungen.....	18
5.11.	Atomsondemessung.....	20
6.	Ergebnisse.....	21

6.1.	Thermo-Calc Berechnungen	21
6.2.	Gefügeuntersuchungen	23
6.2.1.	Ausgangsmaterial mit schlechter Zähigkeit.....	23
6.2.2.	Optimierte Wärmebehandlungen	24
6.2.3.	Mikrostrukturuntersuchungen im REM	27
6.3.	Dilatometerversuche	28
6.3.1.	Erstellen eines ZTU-Diagramms.....	28
6.3.2.	Wärmebehandlung von Kerbschlagproben im Dilatometer	30
6.3.3.	Gefügeentwicklung der Dilatometer- und Kerbschlagproben	32
6.4.	APT-Messung	37
6.4.1.	APT-Messung am Ausgangsmaterial	37
6.4.2.	APT-Messung an einer Kerbschlagprobe.....	40
7.	Diskussion	43
7.1.	Einfluss der optimierten Wärmebehandlung.....	43
7.2.	Chemische Zusammensetzung der Ausscheidungen	44
7.3.	Messfehler aufgrund Multiple-Hits	45
8.	Zusammenfassung	47

1D	Eindimensional
A _k	Kerbschlagzähigkeit
APT	Atom Probe Tomography
at. %	Atomprozent
A _v	Kerbschlagarbeit
B _p	Borpotential
d	Korngröße
D _c	Diffusionskoeffizient Komplex (Complex)
D _i	Diffusionskoeffizient gelöste Atome
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
f _B	Borfaktor
FeB	Ferrobor
FIB	Focused Ion Beam
J	Joule
m. %	Massenprozent
Ms-Start	Martensitstarttemperatur
ppm	Parts per million
REM	Rasterelektronenmikroskop
ReXX	Rekristallisationstemperatur
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
t _{8/5}	Abkühlzeit zwischen 800-500°C in sec.
t _c	kritische Zeit
t _e	effektive Zeit
UGGWS	Ungleichgewichtssegregation
x _B	Konzentration Bor
x _N	Konzentration Stickstoff
x _{Ti}	Konzentration Titan
α-Fe	Ferrit
γ-Fe	Austenit
λ	Abkühlparameter $\lambda = t_{8/5}/100$

1. Kurzfassung

Für die Anwendung des Vergütungsstahls 42CrMo4, besonders in großen Bauteilen, ist ein gleichmäßiges Gefüge nach der Vergütung für den Erhalt der guten Werkstoffeigenschaften erforderlich.

Bei großen Bauteilabmessungen kann es jedoch zum Auftreten unerwünschter Gefügebestandteile wie Bainit/Ferrit/Perlit kommen. Zur Steigerung der Härte, ohne zusätzliche Legierungskosten zu erzeugen, wurde der 42CrMo4 mit Bor legiert. Bor besitzt die Eigenschaft zu den Austenitkorngrenzen zu segregieren und an dieser Position die Umwandlung zu Perlit/Ferrit zu verzögern.

Allerdings kam es in Bauteilen zur Bildung von Ausscheidungen entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen, wodurch die Zähigkeitseigenschaften des Werkstoffs stark abfielen. Im Rahmen dieser Diplomarbeit sollte nun nachgewiesen werden, welche Ausscheidungen vorliegen und anhand optimierter Wärmebehandlungen unter kontrollierter Abkühlung ein Weg gefunden werden, deren Bildung zu vermeiden.

Die vorhandenen Ausscheidungen, die mittels Atomsonde untersucht wurden, haben höchstwahrscheinlich die Zusammensetzung $M_{23}(BC)_6$. Ein Erhalt der guten Kerbschlagzähigkeit des Materials ist nur durch eine sehr schnelle Abkühlung von der Austenitisierungstemperatur möglich. Das Auftreten der Ausscheidungen entlang von Korngrenzen tritt bereits bei geringfügig verlangsamer Abkühlung auf.

2. Abstract

For the application of heat treatable steels such as 42CrMo4, especially in large scale components, a uniform microstructure after quenching and tempering is necessary to obtain the required properties.

However, in large scale components undesired microstructural components like bainite/perlite/ferrite may appear. To increase the hardenability without generating additional costs, the investigated steel was alloyed with boron. Boron has the tendency to segregate to austenite grain boundaries and delay the transformation to perlite/ferrite.

However, in industrial components precipitates were found at prior austenite grain boundaries which decreased the ductility. This diploma thesis was aimed at clarifying what kind of precipitates are present and how their formation can be avoided by optimizing the heat treatment by applying defined cooling conditions.

The precipitates, which were examined by atom probe, are most likely $M_{23}(BC)_6$. For maintaining sufficient impact strength a very fast cooling from austenitization temperature is necessary. The occurrence of precipitates along grain boundaries can be observed already at a slightly slower cooling rate.

3. Einleitung und Problemstellung

Für die Fertigung von Großkurbelwellen stellt die Firma Buderus Edelstahl GmbH Halbzeug in Form von geschmiedeten Stangen her. Entscheidend für die Qualität dieser Großkurbelwellen ist die Dauerfestigkeit, die auch durch das Gefüge des Materials beeinflusst wird.

Ein häufig zum Einsatz kommender Werkstoff ist der Vergütungsstahl 42CrMo4, der ein geeignetes Eigenschaftsprofil aufweist. Um dennoch eine Erhöhung der Dauerfestigkeit und der Durchhärbarkeit zu erreichen, ohne die vorgegebene Legierungsnorm des Stahls zu verlassen und zusätzliche Kosten zu erzeugen, wurde eine borlegierte Variante des 42CrMo4 hergestellt. Bor soll dabei die Umwandlung so weit verzögern, dass idealerweise ein rein martensitisches Gefüge auftritt.

Jedoch traten bei Untersuchungen an realen Bauteilen (in diesem Fall Versuchskurbelwellen) negative Effekte auf. Es kam einerseits zu einem deutlichen Zähigkeitsverlusts des Materials bei Kerbschlagversuchen, andererseits kam es zu einer zu starken Schallschwächung während der Ultraschalluntersuchung im Vergleich zu den borfreien Varianten. Vereinzelt traten im Gefüge zudem Ausscheidungen auf, die nach dem Simulationsprogramm ThermoCalc die mutmaßliche Zusammensetzung M_2B besitzen.

Ziel dieser Arbeit ist die Optimierung der Wärmebehandlung und deren Auswirkung auf das Gefüge sowie die Veränderung der Eigenschaften des Materials. Hierfür dienten Dilatometerversuche mit unterschiedlichen Abkühlbedingungen, sowohl an Dilatometerproben als auch an Kerbschlagproben. Im Rahmen dieser Versuche wurde auch ein ZTU-Schaubild des borlegierten Materials aufgenommen.

Zudem wurde das Ausscheidungsverhalten von Bor untersucht. In ausgewählten Proben wurden mittels Focused Ion Beam Ausscheidungen aus dem Material herausgearbeitet, um diese anschließend mit Hilfe einer Atomsondenmessung auf deren Zusammensetzung zu untersuchen.

4. Literaturüberblick

4.1. Bor als Legierungselement

Die Hinzugabe von Bor zu Stahl ist hauptsächlich durch die positive Beeinflussung der Härte begründet, dient jedoch auch als Ersatz für andere Legierungselemente. Außerdem besitzt Bor einen positiven Einfluss im Bereich der Heißrissanfälligkeit in austenitischen Stählen sowie zur Verbesserung der Kriechbeständigkeit.

Bor wird üblicherweise in Klumpenform zur Stahlschmelze hinzugegeben. Eine günstige Möglichkeit stellt dabei Ferrobore (FeB), mit einem Borgehalt von 12 bis 24 %¹, dar. Die größten Verunreinigungen dabei sind Kohlenstoff (0,10-0,15 %), Silizium (0,30-0,40 %) und Aluminium (0,5-8,0 %). FeB beinhaltet jedoch nur wenig schützende Elemente (Schutz vor einer Verbindung von Bor mit N durch z.B. Ti), wodurch die Stahlherstellung genau gesteuert werden muss. Um diesen Vorgang zu vermeiden, wird vermehrt auf teurere Additive zurückgegriffen. Eine mögliche Zusammensetzung eines solchen Additivs besteht aus 2 % Bor, 15 % Aluminium, 30 % Titan, 10 % Silizium sowie Eisen. Ein zusätzlicher Schutz vor Sauerstoff kann durch die Beruhigung des Stahls bewirkt werden [1, 2].

4.2. Borlöslichkeit

Untersuchungen ergaben, dass die Löslichkeit von Bor in Ferrit (α -Fe) in einem Bereich zwischen 20-80 ppm liegt, mit einem Maximum bei $\sim 910^{\circ}\text{C}$. Die maximale Löslichkeit in Austenit (γ -Fe) liegt zwischen 55-260 ppm Bor, in einem Temperaturbereich von $1150-1170^{\circ}\text{C}$. Mögliche Gründe für die relativ große Variation des Borgehalts können in der Reinheit des Grundmaterials, in defektinduzierter Löslichkeit sowie der veränderlichen Löslichkeit bei unterschiedlichen Korngrößen liegen [3]. Abbildung 4.1 zeigt den Verlauf der Löslichkeit von Bor in α - und γ -Eisen [1].

Bezüglich der genauen Position des Bors innerhalb des Eisengitters gibt es verschiedene Meinungen. Basierend auf dem Vergleich der Diffusionskoeffizienten von Kohlenstoff und Bor kann davon ausgegangen werden, dass Bor im γ -Gitter interstitiell gelöst vorliegt. Jedoch führt die Anwesenheit von Bor, bestimmt durch Röntgenbeugung, zu einer Verkleinerung des Gitterparameters. Dieses Verhalten lässt auf eine substitutionelle Lösung im γ -Gitter schließen [1].

Auch das Verhältnis der Atomradien Bor zu Eisen, welches bei 0,75 liegt, ergibt kein klares Ergebnis über den Aufenthaltsort des Bors im Gitter. Dieses Verhältnis ist einerseits zu groß für interstitielle Lösung (üblich $<0,60$), andererseits zu klein für substitutionelle Lösung (üblich $>0,85$) [4].

¹ Wenn nicht anders angegeben, erfolgt die Angabe in Massenprozent

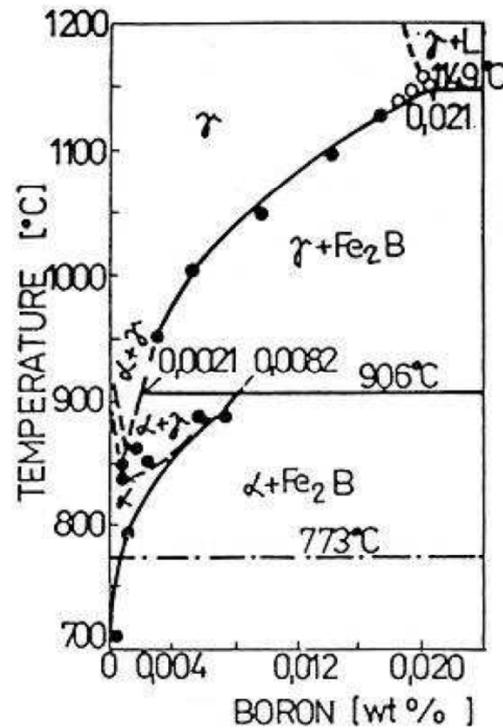


Abbildung 4.1 Gleichgewichtsphasendiagramm des Systems Fe-B für geringe Borgehalte [1]

Hong-Rong Lin und Gwo-Hwa Cheng [5] beschreiben die Veränderung der Menge gelösten Bors in Abhängigkeit des Titan-, Stickstoff- und Borgehalts sowie der Austenitierungstemperatur. Es stellt sich heraus, dass Ti zugegeben werden muss, wenn der N-Gehalt ebenfalls zunimmt bzw. Bor abnimmt. Die Ti-Menge kann jedoch reduziert werden, wenn die Temperatur steigt (siehe Abbildung 4.2).

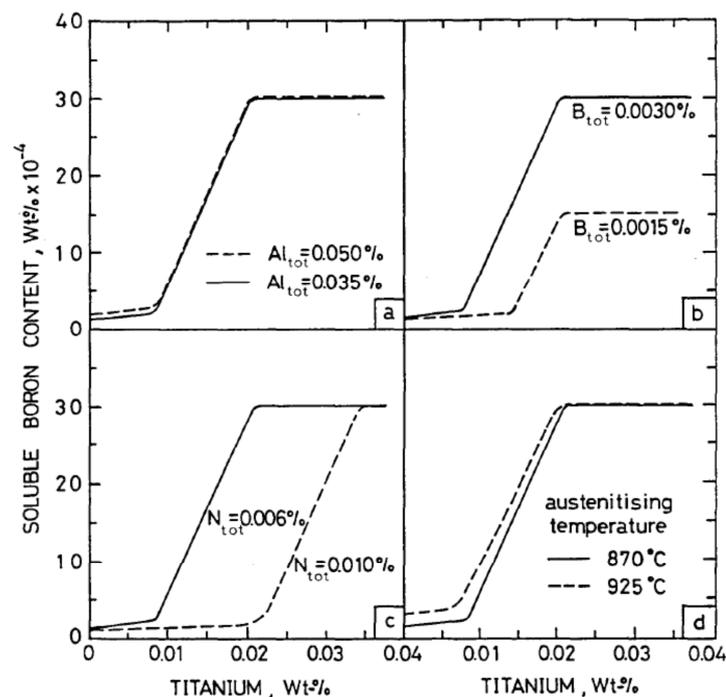


Abbildung 4.2 Veränderung des gelösten Borgehalts als Funktion des Ti-Gehalts unter verschiedenen Bedingungen [5]

4.3. Wirkung des Bor

Wie bereits erwähnt, hat Bor einen großen Einfluss auf die Härbarkeit des Stahls. Grund hierfür liegt in der Beeinflussung der Keimbildung von Ferrit und Bainit. Keimbildung findet aufgrund von Konzentrationsunterschieden sowie Unterkühlungen statt. Daher ist es möglich, dass lokal die Konzentrationen und Konfigurationen einer Tieftemperaturphase entstehen können. Die dabei entstehenden Keime benötigen Energie für die Bildung neuer Oberfläche und für die Volumsexpansion der neuen Phase. Gebiete großer Energie befinden sich an den Korngrenzen, da hier die größte Konzentration an Defekten zu finden ist. Bor, welches ebenfalls an der Korngrenze vorliegt, besetzt diese Fehlstellen und senkt dabei die Korngrenzenenergie und somit die Triebkraft zur Umwandlung von Austenit zu Ferrit oder Bainit [4].

Abbildung 4.3 zeigt die Umwandlung von Austenit zu Bainit bei einer Temperatur von 850°F (454°C) für Stahl mit 0,38 % C, einmal ohne und einmal mit 20 ppm Bor. Der mit Bor behandelte Stahl wandelt bedeutend später in Bainit um [4].

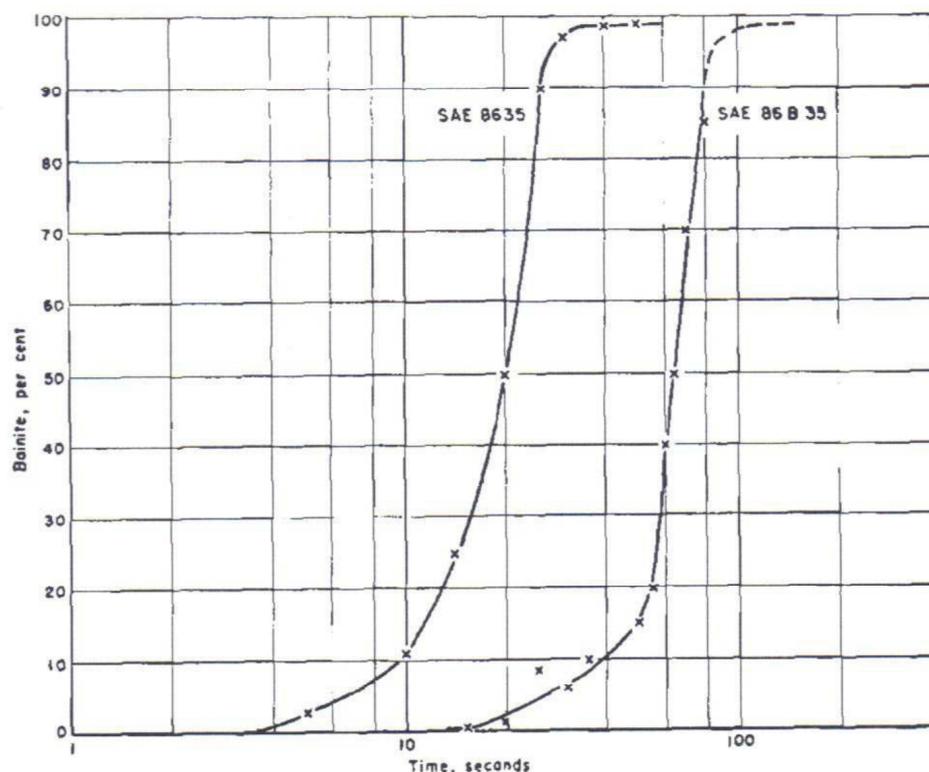


Abbildung 4.3 Anteil umgewandelter Austenit in Bainit als Funktion der Zeit bei 850°F (454°C) für Stahl ohne (li.) und mit 20ppm Bor (re.) [4]

4.4. Borsegregation

Bor besitzt die Eigenschaft an die Austenitkorgrenzen zu segregieren. Dabei unterscheidet man zwischen der Gleichgewichtssegregation und der Ungleichgewichtssegregation (UGGWS).

Bei der Gleichgewichtssegregation handelt es sich um einen Diffusionsprozess der gelösten Atome zu den Atomlagen der Korgrenzen während des Austenitisierens. Die Absorption der gelösten Atome an den Korgrenzen reduziert dabei die Grenzflächenenergie, jedoch nimmt deren Konzentration exponentiell mit steigender Temperatur ab [6, 7].

Die UGGWS basiert auf der Existenz von Atom-Leerstellen-Komplexen. Die bei hohen Temperaturen vorhanden Leerstellen werden durch eine schnelle Abkühlung eingefroren, und es entsteht eine Übersättigung an Leerstellen im System. Triebkraft für die UGGWS ist nun die Verringerung der Leerstellenkonzentration durch ein Annihilieren an den Korgrenzen, die als Leerstellensenken wirken. Auf dem Weg hin zu den Senken verbinden sich die Leerstellen mit den gelösten Atomen zu Atom-Leerstellen-Komplexen, und infolge der Annihilation verbleibt eine erhöhte Konzentration der weniger mobilen Atome an den Korgrenzen zurück. Da der Vorgang der UGGWS während des Abkühlens stattfindet, ist die Abkühlrate von entscheidender Bedeutung. In diesem Zusammenhang existieren eine effektive Zeit t_e sowie eine kritische Zeit t_c , die sich aus Formel 4.1 ergibt.

$$t_c = \frac{d^2 * \ln(D_c/D_i)}{4\delta * (D_c - D_i)} \quad (4.1)$$

D_c ist dabei der Diffusionskoeffizient des Komplexes, D_i der Diffusionskoeffizient des gelösten Atoms, d die Korngröße und δ eine Konstante. Ist nun $t_e < t_c$ findet Segregation hin zur Korgrenze statt und erreicht ein Maximum wenn $t_e = t_c$. Ist jedoch $t_e > t_c$, dh. es liegt nur eine sehr langsame Abkühlung vor, kann Desegregation beobachtet werden und die Konzentration der gelösten Atome an der Korgrenze nimmt wieder ab. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 4.4 zu sehen. Bei unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten wurden unterschiedliche Borkonzentrationen an der Korgrenze mittels Transmissionselektronenmikroskopie – Elektronenenergieverlustspektroskopie (STEM-EELS) gemessen, wobei das Maximum bei 30°C/s liegt [6, 7, 8].

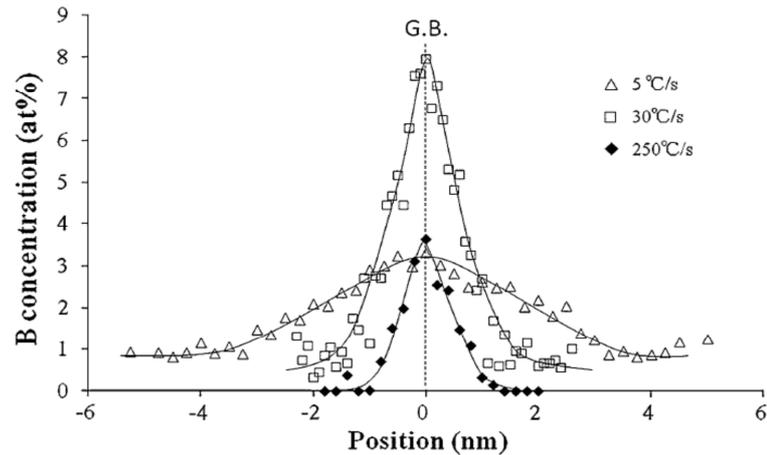


Abbildung 4.4 Borkonzentrationsprofile an einer ehemaligen Austenitkorngrenze für verschiedene Abkühlgeschwindigkeiten in Fe - 0,5 C - 0,5 Mo - 0,001 B m% Stahl gemessen mittels STEM-EELS [7]

4.5. Verbindungen und Ausscheidungen von Bor

4.5.1. Bornitride und -oxide

Der Härteeffekt des Bors liegt nur dann vor, wenn das Bor chemisch ungebunden bzw. in seiner atomaren Form im System vorliegt. Bor besitzt jedoch eine starke Affinität zu Sauerstoff und Stickstoff und bildet mit diesen Elementen Boroxid (B_2O_3) sowie Bornitrid (BN) [5, 9]. Eine Zugabe von desoxidierenden Elementen wie Aluminium oder Silizium und starken Nitridbildnern wie Zirkon oder Titan ist daher notwendig [5]. Besonders Titan, aufgrund der stärksten Affinität zu N, wird häufig verwendet. Jedoch sollte der Ti-Gehalt so gering wie nötig sein. Zu viel Ti erhöht die Härte und verschlechtert somit die Verarbeitbarkeit, außerdem erhöht es den Preis des Stahls und die Gefahr von scharfkantigen Einschlüssen [10].

Zur Beschreibung der freien Boranteile im System, unter Berücksichtigung von N und Ti, kann das Borpotential B_p verwendet werden (Formel 4.2):

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

x_B , x_N und x_{Ti} stellen dabei die Konzentration des Bors, Stickstoffs und Titans in Massenprozent dar. Der Klammerausdruck beschreibt den überschüssigen N, der nicht mehr von Ti

abgebunden werden kann. Dieser N verbindet sich mit 11/14 des zulegierten Bors. Das Borpotential muss >0 sein, um einen Härteeffekt zu erzeugen [10].

4.5.2. Boride und Borokarbide

Liegt das Bor in ausreichender Konzentration vor, können ebenso Boride bzw. Borokarbide durch die Bildung von Bor-Bor Bindungen entstehen. Obwohl viele verschiedene Boride existieren, konnten nur vier zuverlässig in Stahl nachgewiesen werden [3, 11].

- (a) Fe_2B konnte in 12%-Cr- und austenitischem Stahl mit hohen Borgehalten (~ 400 ppm) nachgewiesen werden. Befunde über Fe_2B in niedriglegierten und isotherm behandelten Stählen mit 20-40 ppm Bor sind anzuzweifeln, da es sich hier eher um $\text{M}_{23}(\text{BC})_6$ handelt.
- (b) M_3B_2 wurde in 12%-Cr-Mo-V sowie austenitischem Stahl mit je 40 ppm Bor nachgewiesen. Hauptsächlich bildet sich hierbei Mo_3B_2 , Nb_3B_2 und V_3B_2 , aber auch eine Bindung mit Fe ist möglich.
- (c) $\text{Fe}_3(\text{BC})$, Borozementit, konnte in Fe-B-C-Legierungen nachgewiesen werden, jedoch nicht in Stählen.
- (d) $\text{M}_{23}(\text{BC})_6$ wurde in unterschiedlichen Stahllegierungen gefunden (Fe-B-C-Legierungen, 25%-Cr-20%-Ni Austenit, niedriglegierter Mo-Stahl mit 40 ppm Bor). Das Verhältnis B/C ist in dieser Verbindung sehr variabel und auch M kann anstelle des Fe durch Cr oder Mo ersetzt werden.

Borokarbide sind die am häufigsten auftretenden borhaltigen Phasen in Stahl und damit hauptverantwortlich für den Verlust der Härte. Ein höherer Molybdängehalt kann der Bildung der Karbide entgegen wirken, da Mo die Diffusion von C in Austenit verlangsamt und somit auch die Karbidbildung verzögert [3, 11].

4.6. Wärmebehandlung eines Borstahls

Sowohl die Austenitisierungstemperatur, die Haltezeit als auch die Abkühlrate haben bei der Wärmebehandlung eines borlegierten Stahls Einfluss auf die Segregation und Bildung von schädlichen Ausscheidungen/Boriden/Borokarbid.

Die Untersuchungen von Melloy et al. [12] wurden an zwölf verschiedenen Stählen mit steigendem Borgehalt im Bereich von 0,0001-0,011 m. % durchgeführt. Alle Proben wurden bei 1650°F (900°C) für 75 min austenitisiert und anschließend mittels Wasser abgeschreckt. Das Anlassen fand für 90 min bei 1175°F (635°C) mit anschließender Luftabkühlung statt. Die

Mikrostruktur zeigt für borarme Varianten noch einen beträchtlichen Anteil an Ferrit, der ab einem Borgehalt von $\sim 0,0016$ % nicht mehr zu sehen ist, hier ist hauptsächlich Lattenmartensit vorhanden. Nimmt die Menge an Bor jedoch weiter zu, zeigen sich wieder zunehmende Anteile an Ferrit und Bainit. Einige der Stähle haben zudem die Tendenz zur Bildung von Ausscheidungen an ehemaligen Austenitkorn Grenzen, wobei die Menge und Größe mit zunehmendem Borgehalt ebenfalls steigt. Zusätzliche Versuche mit höheren Austenitisierungstemperaturen und langsameren Abkühlraten ergaben eine zunehmende Anzahl der Ausscheidungen, sowie ein stärkeres Wachstum. Im Falle von Borgehalten $> 0,004$ % sind neben den Borokarbiden auch Boride der Form Fe_2B möglich.

Koewan und Pickering [3] untersuchten die Borsegregation und Ausscheidungsbildung an Cr-Mo-V Stahl mit rund 35 ppm Bor sowie an 0,5%-Mo-B-Stahl mit 40 ppm Bor bei Austenitisierungstemperaturen von $980^\circ C$ und $1300^\circ C$ sowie Abkühlgeschwindigkeiten zwischen $2-8000^\circ C/min$. Die Untersuchungen ergaben, dass im Temperaturbereich von $980-1300^\circ C$ keine Segregation stattfindet, jedoch Kühlraten $< 200^\circ C/min$ durchaus dazu führen können. Die Umwandlung Austenit/Bainit findet bei ca. $550-650^\circ C$ statt, was wiederum vermuten lässt, dass der Hauptteil der Korngrenzensegregation im Bereich $550-980^\circ C$ abläuft. Ausscheidungsbildung ist ein Folgeprozess der Segregation an die Austenitkorn Grenze. Eine höhere Austenitisierungstemperatur führt zudem zu einer erhöhten Konzentration des Bors, da durch ein gröberes Korn die Korngrenzfläche geringer wird und zudem mögliche vorhandene Karbide (z.B. VC) aufgelöst werden. Dadurch kann mehr Bor im Austenit in Lösung gehen.

Asashi [11] bewertet in seinen Untersuchungen den Einfluss von Bor unter gleichzeitiger Zugabe von Molybdän. Die Austenitisierung findet bei $950^\circ C$ bzw. $1250^\circ C$ statt. Der Härteeffekt des Bors wird durch Mo nicht beeinflusst. Mo unterdrückt jedoch die Bildung von Ausscheidungen, da die Diffusion des Kohlenstoffs verlangsamt wird. Beim Vergleich der Austenitisierungstemperaturen bei gleicher Abkühlrate fällt auf, dass sich Ausscheidungen bei höherer Temperatur früher bilden. Grund hierfür ist ein Anstieg der Korngrenzenkonzentration von Bor aufgrund der Ungleichgewichtssegregation.

Abbildung 4.5 zeigt die Härte der Proben bei verschiedenen Abkühlraten. Abbildung 4.6 ist eine schematische Darstellung der Segregation an die Austenitkorn Grenze durch Gleichgewichts- und Ungleichgewichtssegregation.

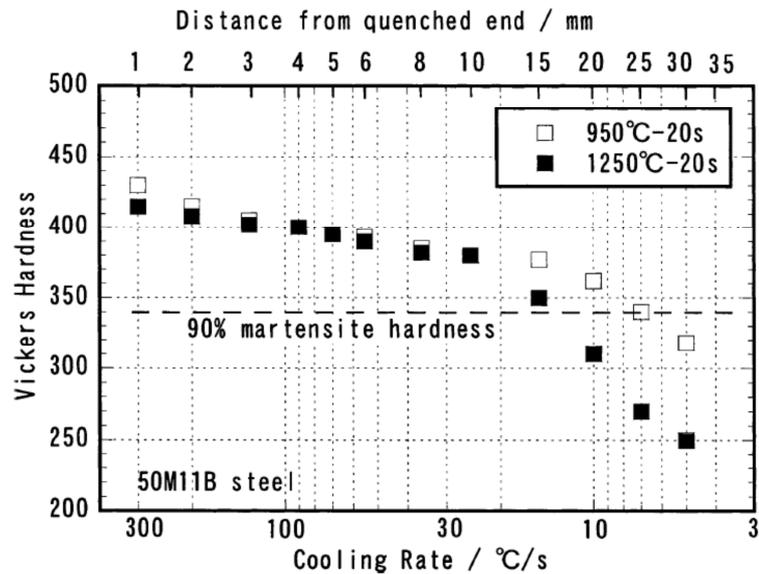


Abbildung 4.5 Härteverlauf bei unterschiedlichen Abkühlraten gemessen mittels Jominytest [11]

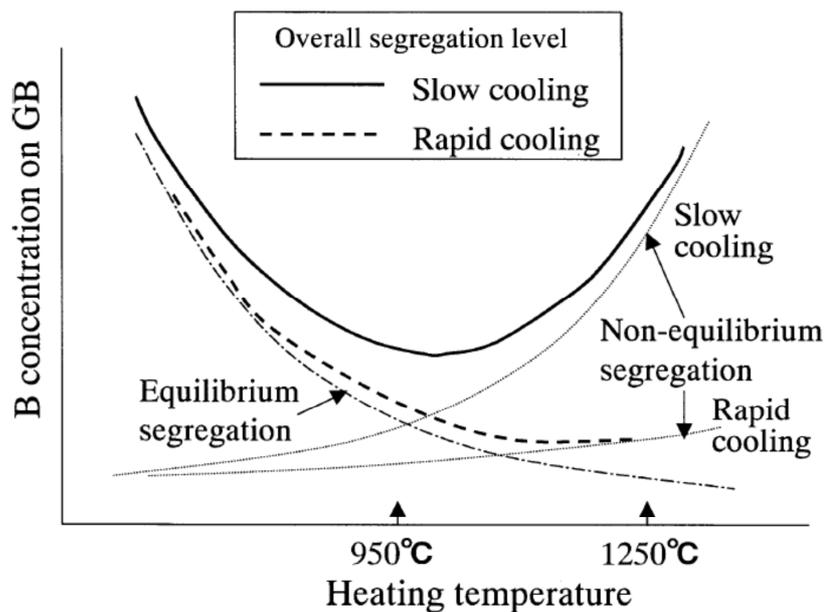


Abbildung 4.6 Schematische Darstellung der Gesamtsegregation durch Gleichgewichts- und Ungleichgewichtssegregation bei langsamer und schneller Abkühlung [11]

Dong Jun Mun et al. [13] verglichen in ihrer Arbeit zwei Stähle mit und ohne 20 ppm Bor bei zwei Austenitisierungstemperaturen von 900°C und 1200°C sowie unterschiedlichen Abkühlraten. Außerdem bewerteten sie den Einfluss einer Austenitdeformation. Die Borverteilung wurde in dieser Studie unter anderem mittels Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) gemessen (siehe Abbildung 4.7). Besonders die Variation der Kühlrate beeinflusst die Menge an Bor, die zur Korngrenze segregiert, wobei eine mittelschnelle Geschwindigkeit von 10-20°C/s die höchste Konzentration liefert. Als Grund hierfür wird die

UGGWS angegeben. Beim Vergleich des borfreien mit der legierten Variante bei höherer Austenitisierungstemperatur sind kaum Unterschiede in der Mikrostruktur zu sehen, jedoch konnten vermehrt Borausscheidungen gemessen werden, da durch das gröbere Korn und die stärkere UGGWS die Borkonzentration größer ist. Eine Verformung des Gefüges unterhalb der Rekristallisationstemperatur (ReXX-Temperatur) führt hingegen zu einer Kornfeinung und damit zur Senkung und Stabilisierung des Bor entlang der Korngrenze.

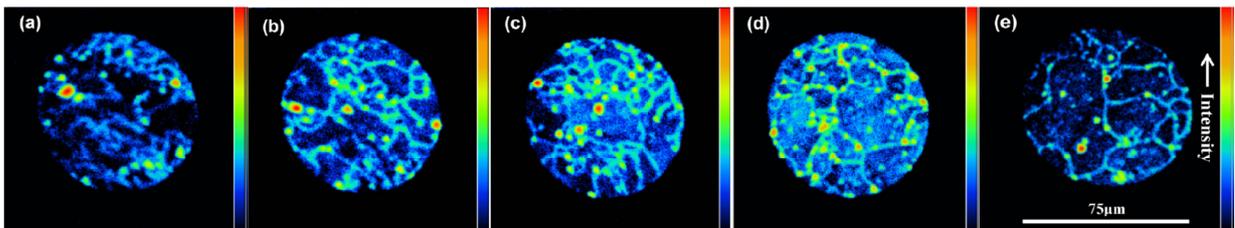


Abbildung 4.7 SIMS-Messung an borlegiertem Stahl nach verschiedenen Abkühlraten von 900°C: (a) 1°C/s, (b) 5°C/s, (c) 10°C/s, (d) 20°C/s, (e) 60°C/s [13]

Suski und Oliveira [6] studierten den Effekt der Austenitisierungstemperatur auf die Bildung von Karbiden und Borokarbiden. Hierfür wurden 0,2 % C-Stähle mit 27 ppm Bor bei 870°C, 1050°C und 1200°C für 30 min austenitisiert und anschließend in Öl abgeschreckt. In allen drei Zuständen konnte ein Gefüge aus Lattenmartensit und Bainit nachgewiesen werden, jedoch auch Borokarbide ($\text{Fe}_{23}(\text{BC})_6$) unterschiedlicher Größe und Menge. Die größten Ausscheidungen konnten nach der Glühung bei 870°C gefunden werden (~55 nm), da sich die Temperatur unterhalb der Löslichkeit befindet und daher bereits vorhandene Borokarbide zusammenwachsen. Ab 1050°C ist die Löslichkeitsgrenze erreicht und die Borokarbide bilden sich während der Abkühlung neu, sind diesmal aber deutlich kleiner (~15 nm). Die Anzahl an Ausscheidungen ist bei 1200°C aufgrund der höheren Borkonzentration erhöht.

4.7. Der optimale B-Gehalt

Über den optimalen Gehalt an gelöstem Bor zur Verbesserung der Härtebarkeit gibt es unterschiedliche Meinungen. Zur Bewertung des Effekts dient jedoch häufig der Borfaktor, der sich aus den Durchmesser von Jominyproben mit und ohne Bor ergibt, bei denen noch 50% Martensit vorzufinden sind (siehe Formel 4.3 [12]).

$$f_B = \frac{D_{I,mit\ Bor}}{D_{I,ohne\ Bor}} \quad (4.3)$$

In älteren Publikationen ist von einem Borgehalt zwischen 15-25 ppm (Borfaktor >3) als idealer Gehalt zu lesen, da danach eine Absinken bzw. Abflachen des Effekts auftritt (Abbildung 4.8 und 4.9) [12]. Spätere Untersuchungen gehen jedoch von einem geringen Gehalt aus. Lin und Cheng [5] sehen den optimalen Effekt bereits mit 4-5 ppm Bor erreicht und folgern daraus, dass höhere Gehalte daher nur die Gefahr von Ausscheidungen erhöhen (siehe Abbildung 4.10). Ähnliche Ergebnisse liefern die Untersuchungen von Asahi [11], der, abhängig vom Mo-Gehalt, eine gelöste Menge Bor von 6-13 ppm als den idealen Wert beschreibt.

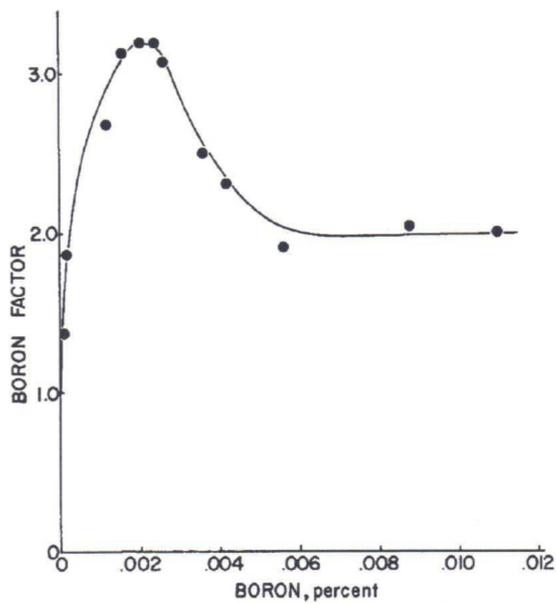


Abbildung 4.8 Borfaktor in Abhängigkeit des Borgehalts [12]

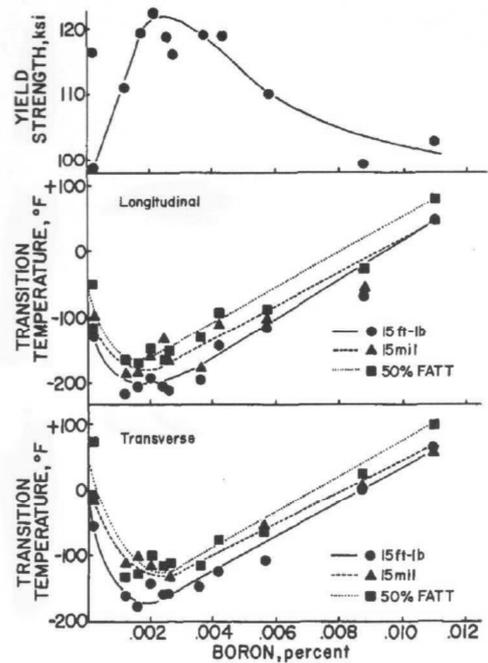


Abbildung 4.9 Streckgrenze sowie Spröd-Duktil-Übergangstemperatur in Abhängigkeit des Bors [12]

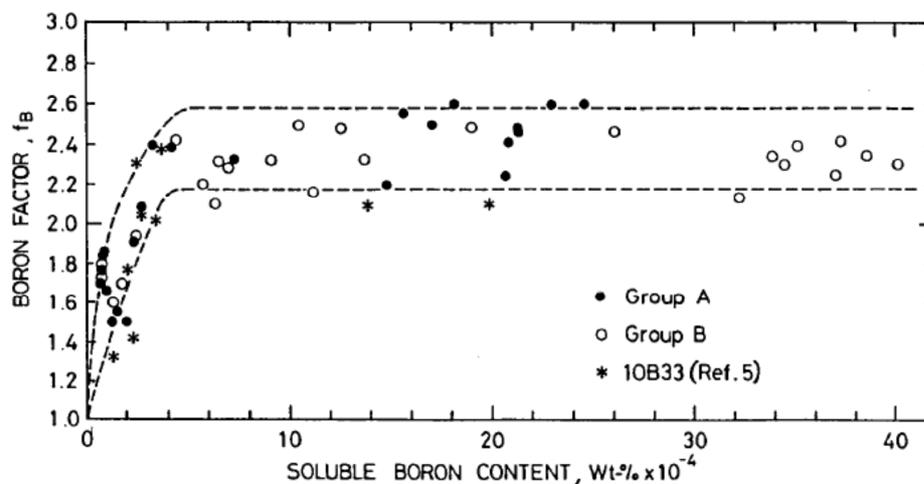


Abbildung 4.10 Borfaktor in Abhängigkeit des Borgehalts nach Lin und Cheng [5]

5. Experimentelle Durchführung

5.1. Ausgangsmaterial mit schlechter Zähigkeit

Zum Vergleich des ursprünglichen borlegierten 42CrMo4 Ausgangsmaterials mit neu durchgeführten optimierten Wärmebehandlungen, dienten Proben die aus Versuchskurbelwellen gefertigt wurden. Diese Kurbelwellen wurden durch einen Kurbelwellenhersteller über ein Gesenk- und Hub für Hub-Schmiedeverfahren gefertigt, mit dessen üblichen Wärmebehandlungsparametern behandelt, um danach Proben in unterschiedlichen Lagen herauszuarbeiten. Die genauen Wärmebehandlungsdaten können Tabelle 5.1 entnommen werden.

Tabelle 5.1 Wärmebehandlungsdaten des Vergleichsmaterials mit schlechter Zähigkeit; die Wärmebehandlung wurde an Versuchskurbelwellen durchgeführt

Probe	Normalisieren	Austenitisieren	Abschrecken	Anlassen
702 K	925°C; 100°C/h; 3h	870°C; 100°C/h; 3h	In Öl (60°C)	625°C; 100°C/h; 12h
704 K	Keine genauen Daten vorhanden / Es handelt sich um eine Öl-abgeschreckte Variante			
705 K	925°C; 100°C/h; 3h	870°C; 100°C/h; 3h	In Wasser /Polymer -Mischung	625°C; 100°C/h; 12h

5.2. Probenmaterial für die optimierte Wärmebehandlung

Alle Untersuchungen wurden an einem mit 40 ppm Bor legierten 42CrMo4 Vergütungsstahl mit der Bezeichnung EVO III durchgeführt. Die genaue chemische Zusammensetzung der Schmelze ist in Tabelle 5.2 angeführt.

Tabelle 5.2 Chemische Zusammensetzung des Probenmaterials EVO III in m.% und at.%

Element	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Cu	Ti	Nb	B	N ₂
m.%	0,43	0,24	0,87	1,14	0,48	0,29	0,11	0,12	0,021	0,004	0,004	0,006
at.%	1,97	0,51	0,87	1,20	0,45	0,17	0,12	0,10	0,024	0,002	0,020	0,024

Der Schmiedestab mit $\varnothing 300$ mm wurde in 60 mm breite Scheiben geschnitten, um daraus aus dem halben Scheibenradius Würfel mit einer Kantenlänge von 60 mm zu fertigen. Das Material befindet sich dabei im vorvergüteten Zustand.

In weiterer Folge wurden aus diesen Würfeln alle Proben für die weiteren Untersuchungen hergestellt.

5.3. Thermo-Calc Berechnungen

Die Simulationssoftware Thermo-Calc dient zur Berechnung von thermodynamischen Gleichgewichten sowie zur Bestimmung vorhandener Phasen und deren Zusammensetzung. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Software zudem genutzt, um eine nach der Theorie optimale Wärmebehandlung zu finden. Außerdem wurde sie genutzt, um den möglichen Aufenthaltsort des Bors in der Legierung zu bestimmen.

Als Datenbank diente dabei TCFE6 mit dem Berechnungsmodul POLY-3. Für die Berechnung wurde die chemische Zusammensetzung aus Tabelle 5.2 verwendet.

5.4. Optimierte Wärmebehandlung

Auf Basis der Berechnungen der Thermo-Calc Simulation wurden drei Wärmebehandlungen (Härten und Anlassen) an den gefertigten 60x60x60 mm³ Würfeln durchgeführt (siehe Tabelle 5.3). Die Abkühlung nach dem Normalisierung- bzw. der Anlassglühung wurde an Luft durchgeführt; als Abschreckmedium aller drei Wärmebehandlungen nach dem Austenitisieren diente Wasser bei Raumtemperatur. Ziel der ersten Variante war eine vollständige Auflösung der schädlichen Ausscheidungen. Die beiden anderen Varianten waren gedacht eine Umkörnung im Gefüge herbeizuführen. Dabei wurde die Existenz der Ausscheidungen als gegeben hingenommen. Deren Lage innerhalb eines Kornes, anstelle entlang einer Korngrenze, sollte jedoch ihren negativen Einfluss verringern.

Um eine erste Aussage über die Zähigkeit dieser neu durchgeführten Wärmebehandlungen zu erhalten, wurden aus den Würfeln je drei Kerbschlagproben nach DIN EN ISO 148-1:2011-01 (10x10x55 mm³; V-Kerbe mit 2 mm Kerbtiefe; 0,25 mm Kerbradius) aus der Mitte und aus dem Rand der Würfel hergestellt.

Tabelle 5.3 Wärmebehandlungen an 60x60x60 mm³ Würfeln. Angegeben sind Zieltemperatur, Heizrate und Haltedauer bei Zieltemperatur

Variante	Nr.1	Nr. 2	Nr.3
Normalisieren	860°C; 30°C/h; 2h	830°C; 30°C/h; 2h	830°C; 30°C/h; 2h
Austenitisieren	940°C; 30°C/h; 2h	840°C; 30°C/h; 2h	840°C; 30°C/h; 2h
Abschrecken	Wasser	Wasser	Wasser
Austenitisieren	---	---	840°C; 30°C/h; 2h
Abschrecken	---	---	Wasser
Anlassen	625°C; 30°C/h; 2h	625°C; 30°C/h; 2h	625°C; 30°C/h; 2h

In weiterer Folge wurde auf Basis dieser Ergebnisse und der erstellten Schliffbilder eine der durchgeführten Wärmebehandlungen (Nr.1) systematisch in Dilatometerversuchen weiter untersucht.

5.5. Dilatometerversuche / Erstellen eines ZTU-Diagramms

Um eine genaue Aussage über die Veränderung des Gefüges sowie den Einfluss der Abschreckgeschwindigkeit auf das Eigenschaftsprofil des EVO III-Vergütungsstahls zu erhalten, wurden mit Hilfe eines Dilatometers mehrere Wärmebehandlungen mit unterschiedlichen Abschreckbedingungen durchgeführt. Diese Abschreckversuche wurden sowohl an zuvor normalisierten Dilatometerproben, zur Erstellung eines Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubildes (ZTU-Diagramm), als auch an Kerbschlagproben nach den Parametern der optimierten Wärmebehandlung Nr.1 (siehe Tabelle 5.3) durchgeführt. Um die Versuchsdauer etwas einzuschränken, wurde jedoch die Aufheizzeit der Proben bei der Austenitisierungsglühung bis 700°C auf 5 min verkürzt und erst im Bereich von 700-940°C mit 30°C/h weiter erwärmt. Ein ähnliches Vorgehen fand bei der Anlassglüfung der Kerbschlagproben statt, bei der innerhalb von 2 h auf 625°C geheizt wurde. Die Abkühlung fand im Dilatometer in Vakuumatmosphäre ($5,0 \times 10^{-5}$ bar) über einen Zeitraum von mehreren Stunden statt, um eine mögliche Verzunderung der Proben zu verhindern.

Als Dilatometer diente ein Gerät vom Typ DIL805A von TA Instruments mit Schubstangen aus Quarz sowie Stickstoff als Abschreckmedium. Die Erwärmung der Proben fand mittels Kupferinduktionsspulen statt (Spulendurchmesser $\varnothing 15$ mm und Spulenlänge 25 mm für die Dilatometerproben bzw. $\varnothing 20$ mm und 60 mm für die Kerbschlagproben). Zur Temperaturaufnahme wurde ein Thermoelement vom Typ S (Platin/Platin-Rhodium) verwendet, das auf der Probenoberfläche mittels Punktschweißungen befestigt wurde.

Die Dilatometerproben wurden für den Versuchsaufbau längs der Schmiedeachse auf $\varnothing 5$ mm gedreht und anschließend auf eine Länge von 15 mm getrennt sowie planparallel geschliffen. Die Kerbschlagproben mit den Maßen $10 \times 10 \times 55$ mm³, ebenfalls längs der Schmiedeachse ausgearbeitet, wurden mittels 3 mm tiefer Bohrungen mit $\varnothing 4,2$ mm an den Stirnflächen im Dilatometer befestigt. Nach den Wärmebehandlungen wurden die Kerben mittels Fräsen in die Proben eingearbeitet.

Die Abkühlrate wurde mithilfe eines Abschreckparameters λ bestimmt. Dieser berechnet sich nach Formel 5.1 aus der Abkühlzeit $t_{8/5}$ zwischen 800 und 500°C (in Sekunden).

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

Zur Auswertung der aufgenommenen Kurven (rel. Längenänderung über Temperatur) diente die zu Dilatometer passende Software DIL805 V10.0 der Firma TA Instruments, bei der die Umwandlungspunkte mittels der Tangentenmethode bestimmt wurden [14].

5.6. Kerbschlagbiegeversuche

Alle Kerbschlagbiegeversuche wurden an einem Pendelschlagwerk der Firma Zwick/Roell vom Typ RKP300 bei Raumtemperatur (21°C) nach Charpy durchgeführt. Wie bereits erwähnt, wurden Proben mit den Maßen 10x10x55 mm³, einer V-Kerbe mit 2 mm Kerbtiefe und 0,25 mm Kerbradius verwendet.

5.7. Härtemessung

Die Messungen der Makrohärte wurden an einer universalen Härteprüfmaschine vom Typ EMCO Test M4C 025 G3M nach Vickers durchgeführt. Die Belastung betrug 98,10 N bei einer Belastungszeit von 15 Sekunden (HV10 Standard). Pro Schliff wurden drei Messungen durchgeführt.

5.8. Schliffpräparation und Schliffbilderstellung

Für die Herstellung metallographischer Schlitte wurden die Proben mittels einer ATM Brillant 221 und einer dazugehörigen Al₂O₃-Trennscheibe getrennt. Die Einbettung wurde mit einer CitoPress 20 der Firma Struers mit Hilfe des elektrisch leitfähigen Einbettmittels Polyfast vorgenommen.

Das darauffolgende Schleifen wurde ebenfalls an einer Schleifmaschine der Firma Struers des Typs TegraPol 31 unter Verwendung von SiC-Schleifpapier in mehreren Schritten (Körnungen von 320 bis 1200) durchgeführt. Für das Polieren der Schlitte diente Diamantsuspension mit einer Korngröße von 3 µm bzw. 1 µm.

Der Ätzvorgang zur Bestimmung der Gefügebestandteile wurde mit 3%-iger HNO₃ (Nitalätzung) realisiert. Die Ätzdauer betrug dabei nur wenige Sekunden, die anschließende Reinigung der Schliffflächen wurde mit Ethanol durchgeführt.

Alle Lichtmikroskopischen Aufnahmen wurden an einem Zeiss Axio Imager M1m Mikroskop mit einer AxioCam MRc5 Kamera vorgenommen. Die Bildauswertung fand mit der von Zeiss dazu passenden Software AxioVision statt.

5.9. Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop

Für die Untersuchungen der Bruchflächen geschlagener Kerbschlagproben, als auch die Untersuchung der Mikrostruktur ausgewählter Schriffe, wurde ein Rasterelektronenmikroskop (REM) vom Typ Zeiss EVO 50 verwendet. Zudem wurde versucht, die chemische Zusammensetzung der Korngrenzenausscheidung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) zu messen.

5.10. Lift-out einer Ausscheidung für Atomsondemessungen

Über mögliche Strategien zur Fertigung von Atomsondespitzen mittels Focused Ion Beam (FIB) Lift-out haben Miller et al. [15] und Saxey et al. [16] berichtet.

Alle Arbeitsschritte zum Lift-out einer Ausscheidung wurden an einem FIB/REM vom Typ FEI Versa 3D DualBeam durchgeführt. Hierbei wurde ein leicht mit 3%-iger HNO_3 geätzter Schliff auf einen Arbeitsabstand von 10mm gebracht und durch Kippen der Bühne auf 10° und 52° auf ihre euzentrische Höhe eingestellt. Nach der Auswahl einer geeigneten Ausscheidung, die an einer Korngrenze liegt (Abbildung 5.1), wurde auf diese eine Platinschutzschicht mittels einer organischen Platinverbindung und Elektronen bzw. Ionenbeschuss abgeschieden (Abbildung 5.2).

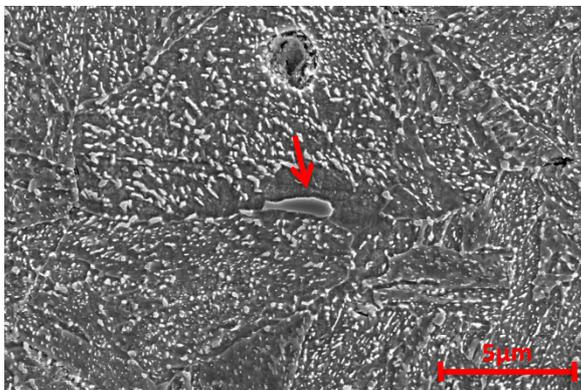


Abbildung 5.1 Gewählte Ausscheidung entlang einer Korngrenze (mit rotem Pfeil markiert)

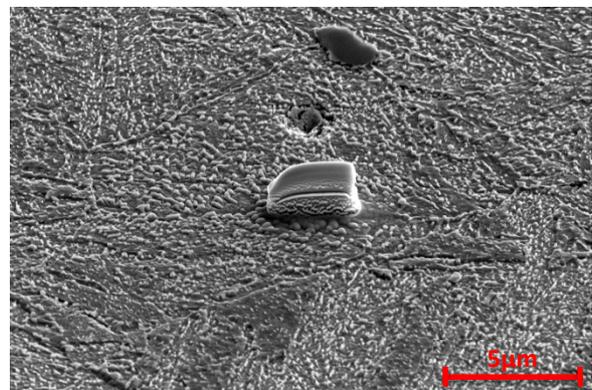


Abbildung 5.2 Ausscheidung nach Aufbringung der Pt-Schutzschicht

Anschließend wurde die so geschützte Ausscheidung mit Hilfe von Ionenbeschuss an drei Seiten, sowie unterhalb der Ausscheidung, freigeschnitten (Abbildung 5.3). Um sie nun aus der Oberfläche herauszuheben, wurde ein Mikromanipulator an einer Seite, wieder mit Hilfe einer Platinabscheidung, festgeklebt (Abbildung 5.4). Nach Lösen der letzten Verbindung konnte die zu untersuchende Ausscheidung durch ein Herausfahren des Mikromanipulators schlussendlich herausgehoben werden.

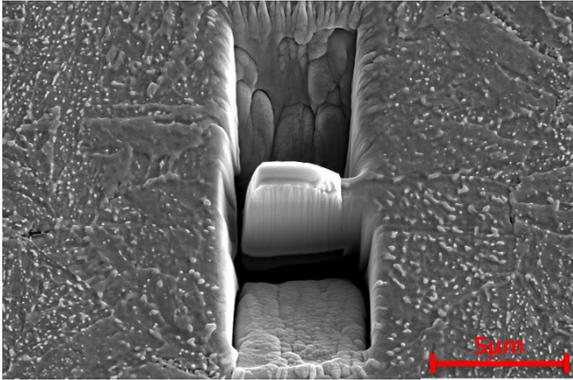


Abbildung 5.3 Von drei Seiten sowie unterhalb freigeschnittene Ausscheidung

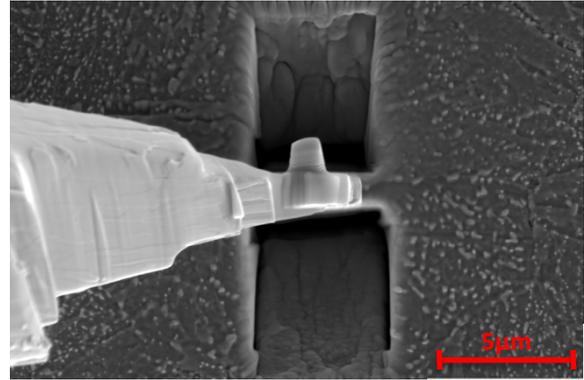


Abbildung 5.4 An einer Seite festgeklebter Mikromanipulator zum Herausheben der Ausscheidung

Um aus dem so gefertigten Quader Messspitzen für die Atomsondenmessung zu erzeugen, wurde ein Ende des Quaders auf die Spitze eines Nadelbettes (engl. Microtip array) angebracht. Wiederum durch Ionenbeschuss wurde dann vom Quader ein Stift abgetrennt. Dieser Stift wird anschließend mit Hilfe unterschiedlicher Kreispattern (kreisförmige Abtragsmuster) und Ionenabtrag „zugespitzt“, um einen Spitzenradius $<100\text{ nm}$ und einen Flankenwinkel $<15^\circ$ zu erzeugen, sowie die komplette Pt-Schutzschicht am vorderen Ende der Spitze zu entfernen. Ein Beispiel für eine auf diesem Weg gefertigte Messspitze ist in Abbildung 5.5 zu sehen.

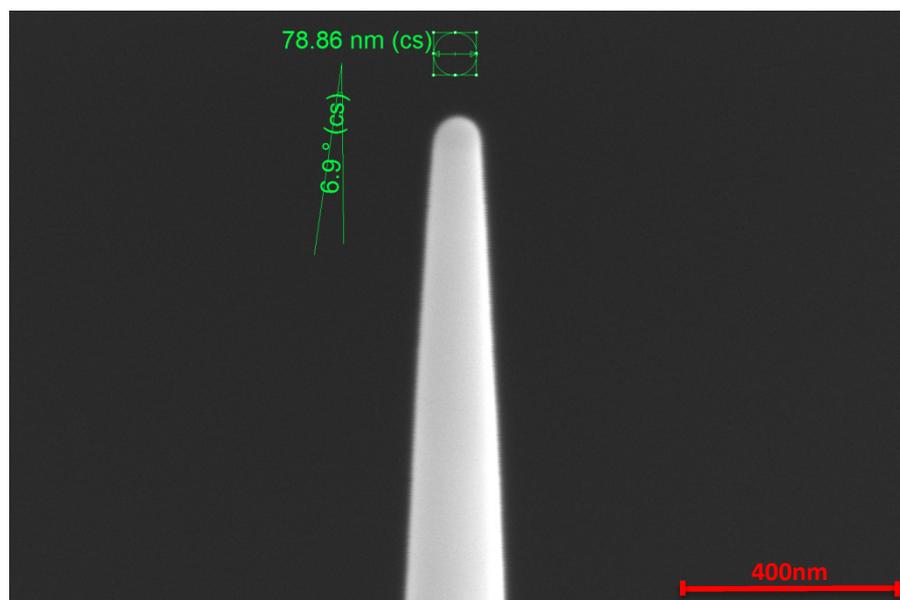


Abbildung 5.5 Eine durch Lift-out-Methode gefertigte Atomsondenspitze einer Ausscheidung mit eingefügten Abmessungen

5.11. Atomsondemessung

Die am FIB/REM gefertigten Spitzen der zu untersuchenden Ausscheidungen wurden mit Hilfe einer Atomsondenmessung (APT) auf ihre genauen Bestandteile in einer LEAP 3000X HR dreidimensionalen Atomsonde der Firma Cameca untersucht. Dabei wurde der Spannungsmodus (Volltagemodus) als Messmethode verwendet. Die Pulsrate lag bei 200 kHz, die Target Pulse Fraction (Spannungsunterschied zwischen Probengrundspannung und Spannungsimpuls) wurde auf 20 %, sowie die Target Evaporation Rate (Anzahl der Atome die pro Sekunde evaporieren) auf 0,5 % eingestellt. Alle Messungen wurden zudem bei einer Temperatur von 60 K in einem Vakuum mit einem Druck $<2 \times 10^{-8}$ Pa durchgeführt.

Die anschließende Auswertung der Messdaten wurde an der zur Atomsonde passenden Software IVAS 3.6.6 von Cameca durchgeführt. Das Augenmerk lag dabei auf der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Ausscheidungen, sowie der Rückkonstruktion der Messspitze. Die im Massenspektrum entstandenen Peaks (Masse/Ladung aufgetragen gegen Anzahl der Ionen) werden hierbei chemischen Elementen und deren Isotopen zugewiesen. Da es aufgrund gleicher Masse/Ladungsverhältnissen verschiedener Elemente zu Überlagerungen kommen kann, pro Peak jedoch nur ein Element zugewiesen werden kann, wurde darauf geachtet jenes Element zu wählen, dessen Wahrscheinlichkeit am größten ist.

Genauere physikalische und technische Hintergründe zum Thema APT und deren Auswertemöglichkeiten können bei Miller und Forbes [17], Kelly und Miller [18] bzw. Gault et. al [19] nachgelesen werden.

6. Ergebnisse

6.1. Thermo-Calc Berechnungen

Eine Berechnung mit der Simulationssoftware Thermo-Calc gibt die Phasenanteile einer Legierung bezogen auf 1 Mol in Abhängigkeit der Temperatur an. Abbildungen 6.1 und 6.2 zeigen einerseits einen groben Überblick aller vorhandenen Phasen sowie herausvergrößerte Details im Temperaturbereich bis 1000°C. Für diese Berechnungen wurde die chemische Zusammensetzung des Schmelzberichtes (Tabelle 5.2) verwendet.

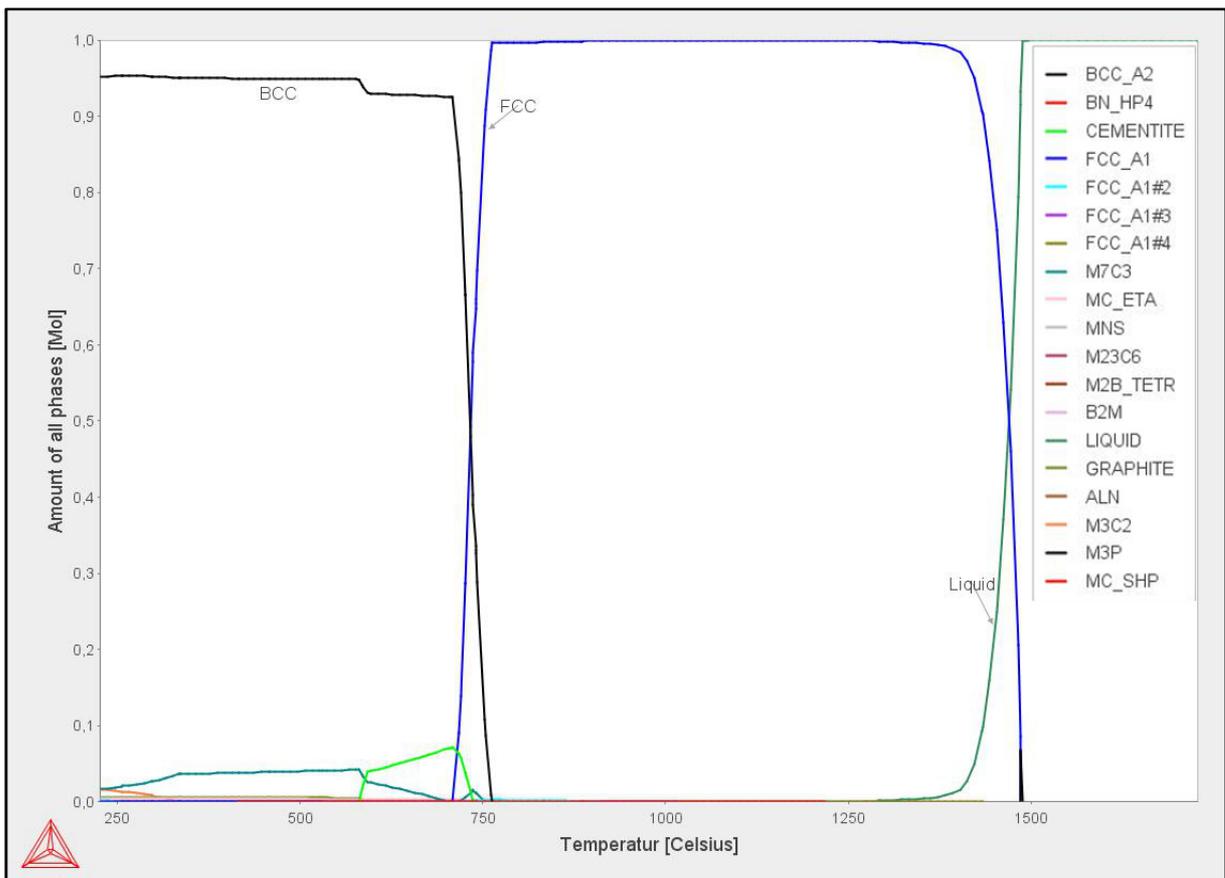


Abbildung 6.1 Thermo-Calc Berechnungen des borlegierten EVO III. Angegeben ist der Phasenanteil bezogen auf 1 Mol, aufgetragen über die Temperatur in °C

Betrachtet man Abbildung 6.2, fällt im Temperaturbereich bis 580°C bzw. zwischen 740°C-890°C die Existenz der Phase M_2B_TETR auf, die, nach ersten Vermutungen, mutmaßlich für den Zähigkeitsverlust des EVO III Stahls verantwortlich ist, da ihre Bildung genau in den üblichen Wärmebehandlungsbereich während des Austenitisierens fällt.

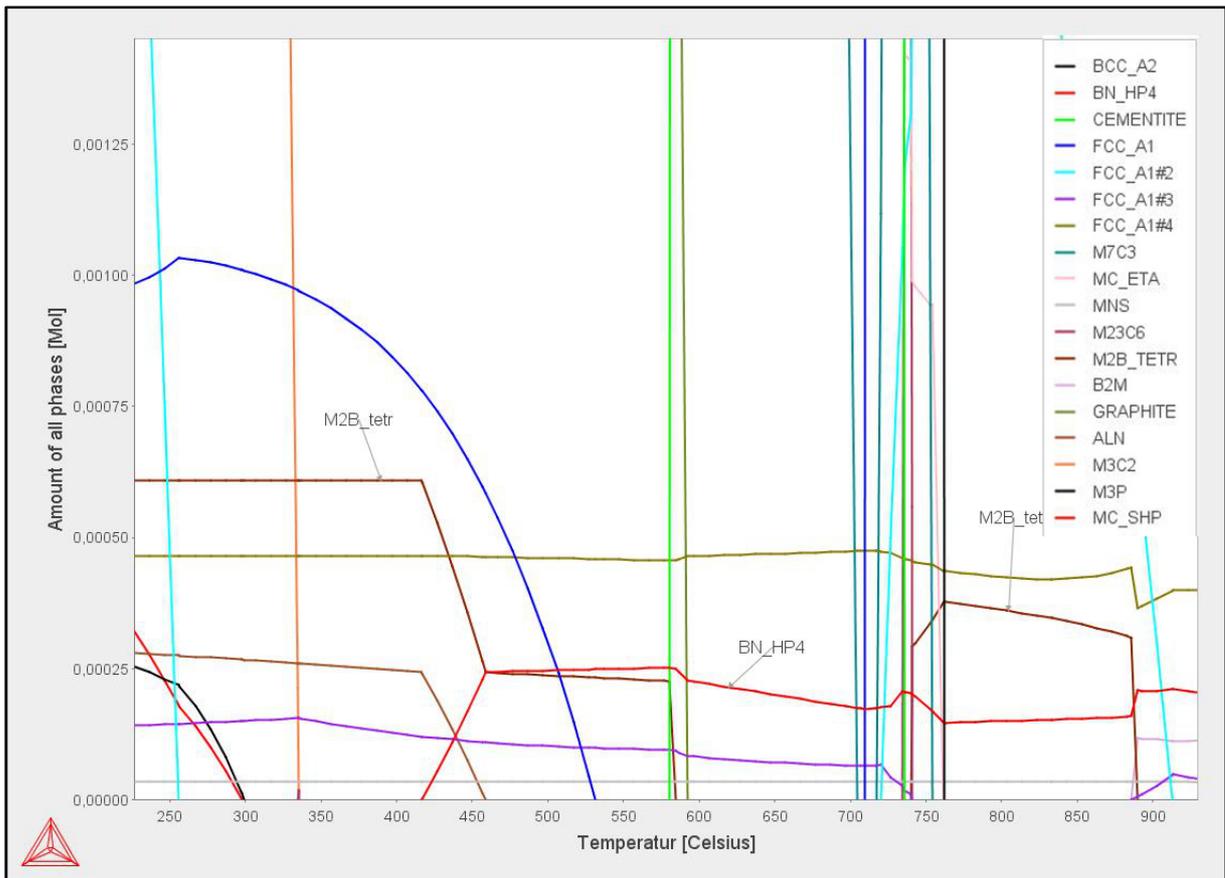


Abbildung 6.2 Vergrößertes Detail für den Temperaturbereich bis 1000°C und Phasenanteile bis 0,00125 Mol

Diese borreiche Phase besteht hauptsächlich aus Molybdän, Bor, Eisen und Chrom. Die Berechnung konnte das vorhandene Bor der Legierung jedoch auch in anderen Phasen nachweisen. So sind Teile davon sowohl in Zementit, Bornitrid als auch im Austenit gelöst. Eine genaue Verteilung der Mengen an Bor in den Phasen ist in Abbildung 6.3 zu sehen. In dieser Abbildung ist auch zu sehen, dass der Anteil des freien Bor im Austenit im Bereich der üblichen Austenitisierungstemperatur relativ gering ist und das Bor zum größten Teil fest gebunden vorliegt, was einer nützlichen Wirkung in Bezug auf die Erhöhung der Härte entgegen wirkt.

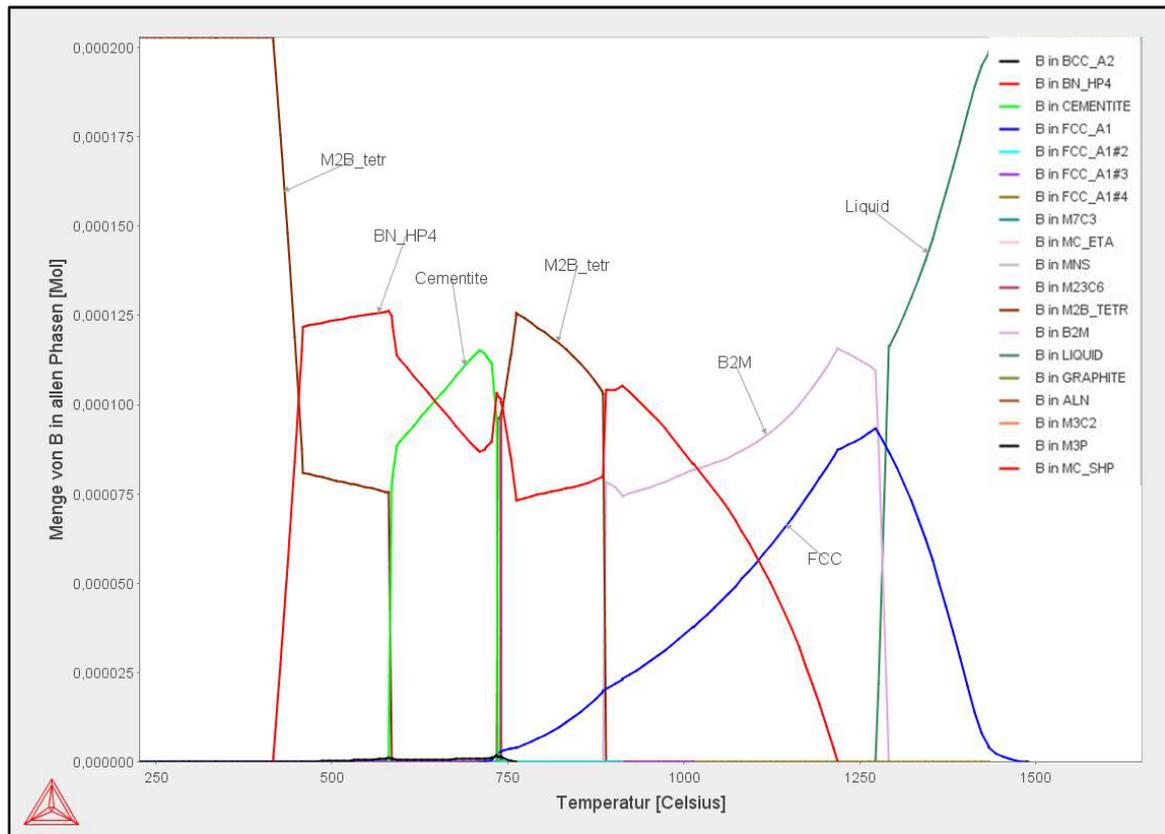


Abbildung 6.3 Menge von Bor in allen Phasen in Mol der EVO III-Legierung, aufgetragen über die Temperatur in °C

6.2. Gefügeuntersuchungen

6.2.1. Ausgangsmaterial mit schlechter Zähigkeit

Für die Gefügeuntersuchungen in dieser Arbeit dienten die geschlagenen Kerbschlagproben mit den Wärmebehandlungen aus Tabelle 5.1, die aus der Stirnseite der Kurbelwellen entnommen wurden.

Diese Kerbschlagproben wiesen Kerbschlagarbeiten im Mittel von 10 J für die Proben 702K und 705K auf sowie 12 J für die Proben aus 704K, was eine für die Anwendung deutlich zu geringe Zähigkeit ist.

Betrachtet man die Gefügebilder der Proben (Abbildungen 6.4 und 6.5) weisen alle ein Mischgefüge aus Bainit und einzelnen Bereichen angelassenen Martensits auf. Unterschiede zwischen Öl- und Wasser/Polymerabschreckung sind dabei kaum zu erkennen. Bei den Aufnahmen mit der größten Vergrößerung sind vorhandene Ausscheidungen im Gefüge gut zu erkennen, wobei in den Proben 704K, als auch 705K sich diese teilweise entlang einer Korngrenze aufreihen und so eine Korngrenzenphase bilden. Die Größe dieser Ausscheidungen befindet sich im Bereich von ca. 3-4 μm . Die Ausscheidungen in 702K sind etwas kleiner und wurden nur gleichmäßig verteilt im Gefüge gefunden.

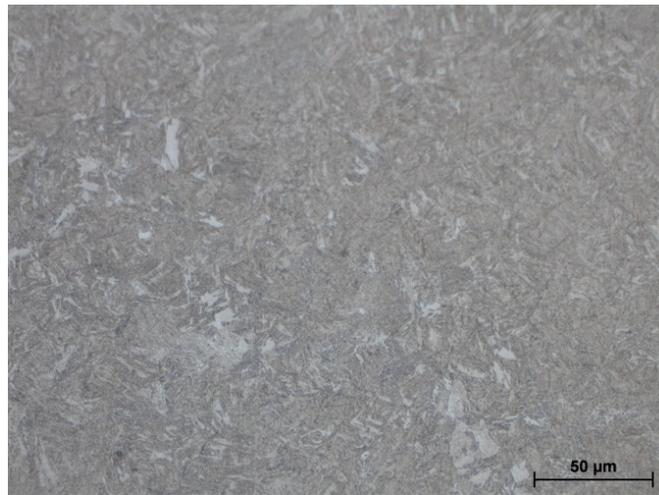


Abbildung 6.4 Schliffbild der Probe 702K; Nitalätzung. Das Gefüge besteht aus Bainit (dunkle Bereiche) und angelassenem Martensit (helle Bereiche)

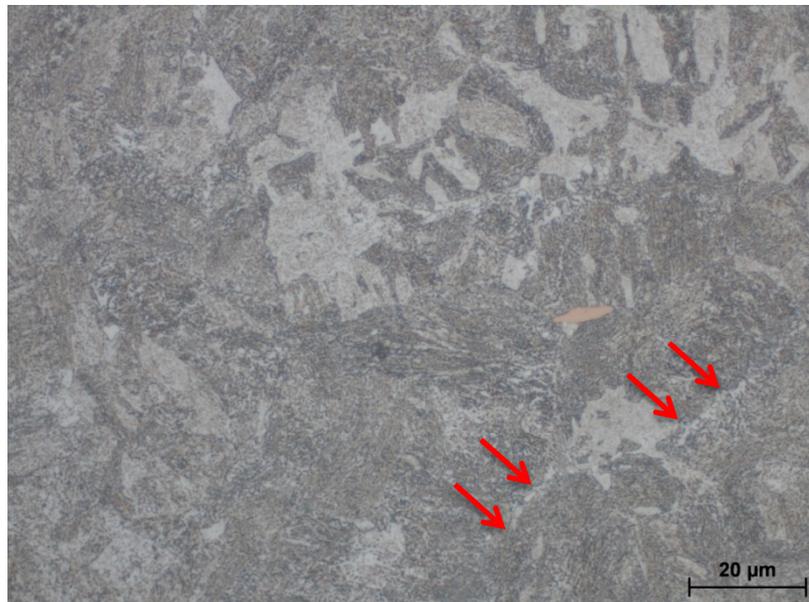


Abbildung 6.5 Schliffbild der Probe 705K; Nitalätzung. Es liegt bainitisch-martensitisches Gefüge vor. Die roten Pfeile zeigen Ausscheidungen entlang einer Korngrenze mit einer Größe von etwa 3-4 µm

6.2.2. Optimierte Wärmebehandlungen

Wie bei den Gefügeuntersuchungen in Kapitel 6.2.1 wurden auch bei den optimierten Wärmebehandlungen 1-3 (siehe Tabelle 5.3, Kapitel 5.4) bereits geschlagene Kerbschlagproben verwendet. Dabei wurde zwischen Proben aus dem Zentrum (Bezeichnung „Mitte“) und Proben direkt unter der Oberfläche (Bezeichnung „Rand“) der 60x60x60 mm³ Würfel unterschieden.

Durch die deutlich schnellere Wasserabkühlung konnte bei allen Proben ein feineres Gefüge im Vergleich zu dem Öl- bzw. Wasser/Polymer abgeschreckten Material gefunden werden, wobei die Proben der Wärmebehandlung 1 das feinste Gefüge aufweisen. Auch ist hier ein rein martensitisches Gefüge vorhanden, eine zweite Phase in Form von Bainit liegt sowohl in

den Rand- als auch in den Zentrumsproben nicht vor. Vergleicht man die Aufnahmen der Rand- und Zentrumsschliffe ist kein Unterschied zwischen den beiden Probenlagen auszumachen.

Ausscheidungen bzw. mutmaßliche Boride, die sich im Vergleichsmaterial (Varianten 704K und 705K) entlang von Korngrenzen angelagert haben, konnten in dieser Form in keinem der Schliffbilder gefunden werden. Vorhandene Ausscheidungen lagern sich hier gleichmäßig verteilt im gesamten Gefüge ab. Auch deren Größe liegt oftmals unter denen der „Korngrenzenphase“.

Die nachfolgenden Abbildungen 6.6 bis 6.8 zeigen Schliffbilder der optimierten Wärmebehandlungen 1, 2 und 3. In der Abbildung 6.8 wurden zudem Markierungen in Form roter Kreise eingefügt, um exemplarisch einige der gefundenen Ausscheidungen zu zeigen.



Abbildung 6.6 Wärmebehandlung 1; Probenlage Rand; Nitalätzung. Es liegt ein sehr feines martensitisches Gefüge vor

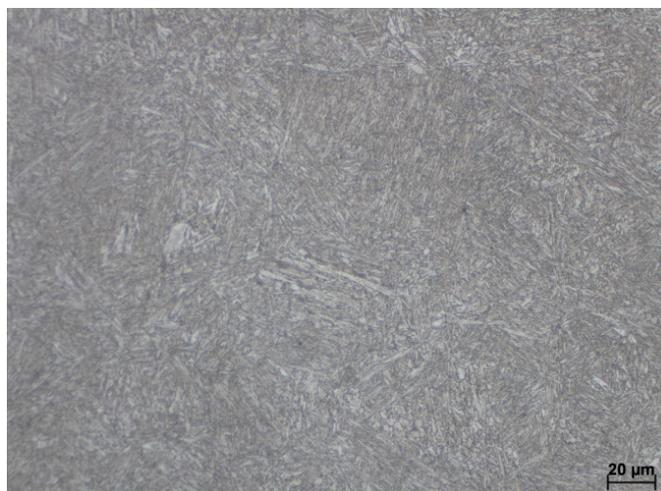


Abbildung 6.7 Wärmebehandlung 2; Probenlage Mitte; Nitalätzung. Martensitisches Gefüge

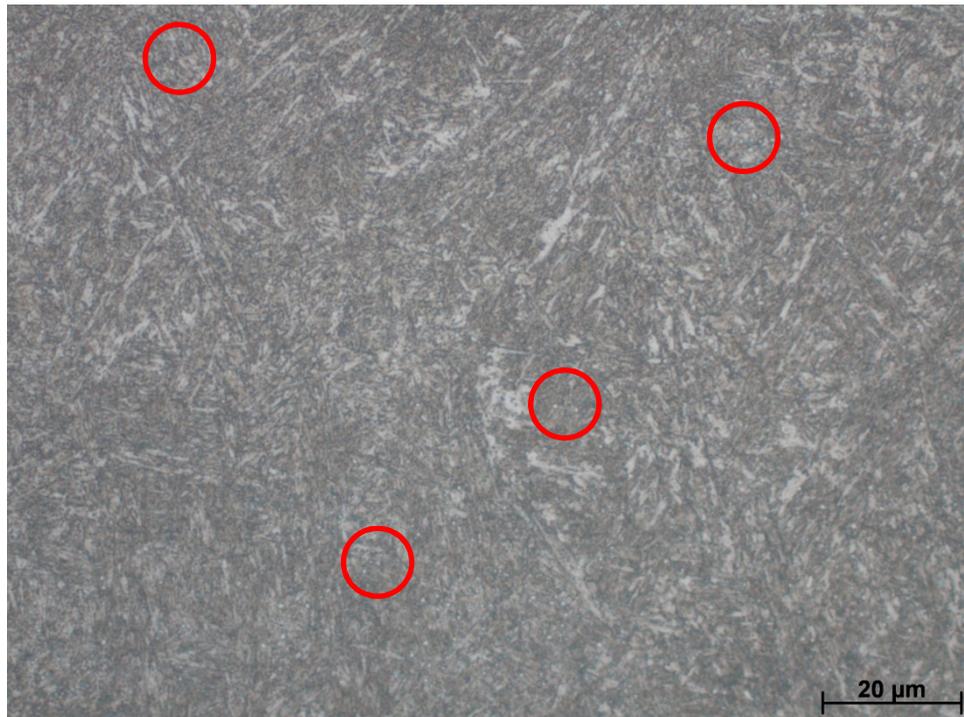


Abbildung 6.8 Wärmebehandlung 3; Probenlage Rand; Nitalätzung. Die roten Markierungen zeigen exemplarisch einige der gefunden Ausscheidungen

Abgesehen vom gleichmäßigeren und feineren Gefüge der ersten Versuche der optimierten Wärmebehandlung, konnte auch die Kerbschlagarbeit deutlich erhöht werden. Mit einem Maximalwert im Mittel von annähernden 90 J für die Proben der Wärmebehandlung 3 (Probenlage Mitte), konnte das Ergebnis beinahe um das Neunfache erhöht werden. Eine genaue Auflistung der Ergebnisse ist Tabelle 6.1 zu entnehmen.

Tabelle 6.1 Ergebnisse der Kerbschlagversuche nach Charpy an den Proben der Wärmebehandlungen 1-3; Probenlage Rand und Mitte; angegeben ist die Kerbschlagarbeit in J

Probenlage	Wärmebehandlung 1		Wärmebehandlung 2		Wärmebehandlung 3	
	Rand	Mitte	Rand	Mitte	Rand	Mitte
Nr.1	56	80	37	39	76	88
Nr.2	58	79	37	40	80	90
Nr.3	68	79	39	40	85	90
MW	61	79	38	40	80	89

Auf Basis dieser ersten Untersuchungen wurde der Beschluss gefasst, die optimierte Wärmebehandlung Nr. 1 noch weiter zu untersuchen, mit dem Ziel jene Abkühlbedingung zu finden, ab der Bor seine positiven Eigenschaften auf das Gefüge und die Zähigkeit verliert. Grund hierfür sind einerseits das feinste Gefüge im Vergleich der Schlibfbilder der optimierten Varianten und andererseits die guten Ergebnisse in den Kerbschlagbiegeversuchen. Obwohl die Variante 3 die besseren Kerbschlagarbeitswerte vorweisen kann, ist die höhere Austenitisierungstemperatur der Variante 1 ausschlaggebend, da die Vergleichsproben der Kurbelwellen bereits niedriger austenitisiert wurden. Es sollte so die Möglichkeit bestehen, auch den Einfluss der Glühtemperatur auf das Eigenschaftsprofil festzustellen. Außerdem wäre Variante 3 nur sehr schwer wirtschaftlich aufgrund der höheren Produktionskosten realisierbar.

6.2.3. Mikrostrukturuntersuchungen im REM

Für eine weitere Aussage über die Mikrostruktur des Vergleichsmaterials aus den Versuchskurbelwellen wurden Schliffe eben dieser im REM untersucht. Besonderes Augenmerk wurde dabei vor allem auf die Größe und Verteilung der schädlichen Ausscheidungen gelegt. In Abbildung 6.9 ist eine mittels Sekundärelektronen gemachte Aufnahme mehrerer Ausscheidungen im Gefüge der Probe 704K zu sehen. Wie bereits in den lichtmikroskopischen Aufnahmen zu erkennen, liegt deren Größe bei einigen μm . An einigen dieser Ausscheidungen wurde zudem versucht mittels EDX die chemische Zusammensetzung zu quantifizieren, um zu klären ob und in welcher Konzentration Bor vorliegt. Die EDX-Messung kann Abbildung 6.10 entnommen werden. Der Nachweis von Bor konnte jedoch nicht zweifelsfrei erbracht werden, da hierfür die Konzentration von Bor in der Ausscheidung wohl zu gering ist. Deshalb diente in weiterer Folge die Atomsonde zur Feststellung der chemischen Zusammensetzung der gefundenen Ausscheidungen.

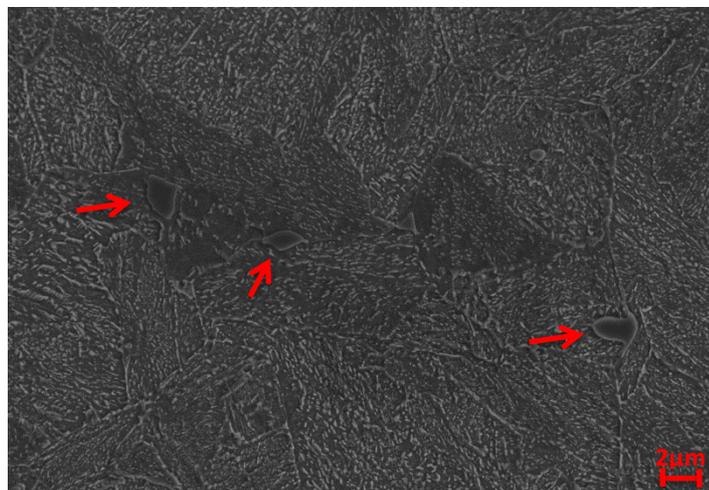


Abbildung 6.9 REM-Aufnahme der Probe 704K. Die roten Pfeile zeigen die möglicherweise borhaltigen Ausscheidungen

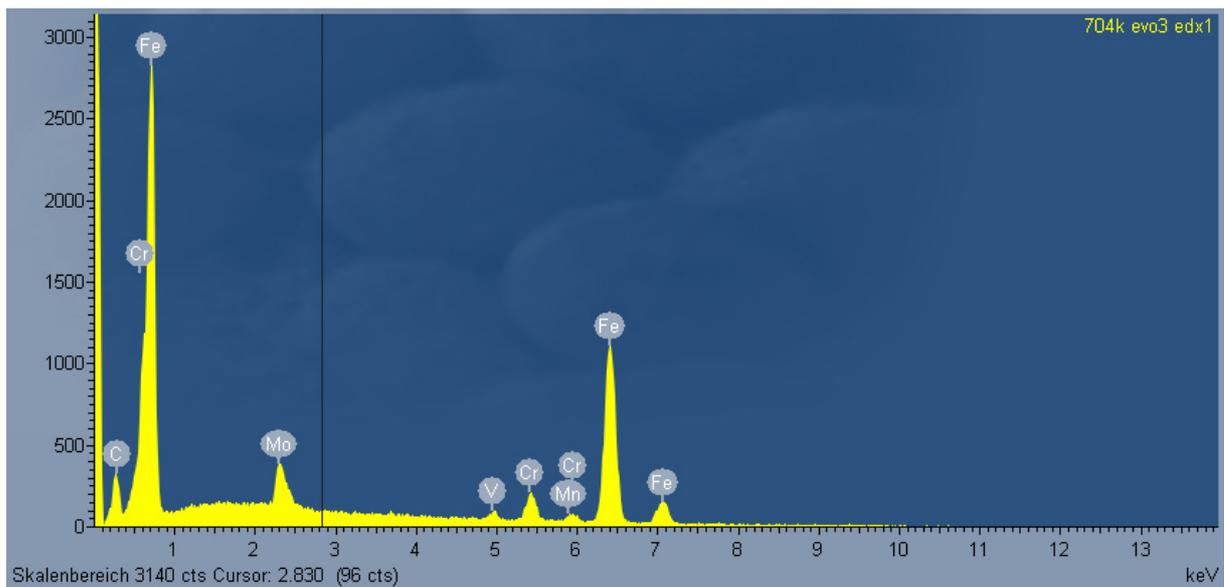


Abbildung 6.10 EDX-Messung an einer Ausscheidung in der Probe 704K. Ein zweifelsfreier Nachweis von Bor konnte wohl auf Grund der zu geringen Borkonzentration nicht erbracht werden

6.3. Dilatometerversuche

6.3.1. Erstellen eines ZTU-Diagramms

Die Aufnahme des ZTU-Diagramms fand mit Hilfe der Dilatometerproben mit den Abmessungen $\varnothing 5 \times 15$ mm statt. Es wurden acht Versuche mit steigenden Abschreckparametern (dh. längerer Abkühlzeit) im Bereich von $\lambda=0,5$ bis $30,0$ durchgeführt.

Die beiden schnellsten Abkühlvarianten $\lambda=0,5$ und $\lambda=1,0$ wandeln rein martensitisch um, mit einer Martensitstarttemperatur (Ms-Start) von rund 310°C . Ab dem Versuch mit $\lambda=1,5$ durchschreitet die Abkühlung erstmals das Bainitgebiet mit einem gleichzeitigen Abfallen von Ms-Start. In den darauffolgenden Abschreckungen ist zudem eine Aufspaltung der Bainitfinish und von Ms-Start zu erkennen. Diese nimmt durch den weiteren Abfall von Ms-Start weiter zu (188°C für $\lambda=30,0$). Die Bainitstarttemperatur bleibt ab dem Versuch $\lambda=5,0$ in etwa bei einer Temperatur von $490\text{-}500^\circ\text{C}$, ähnlich der Bainitfinishtemperatur, die in einem Temperaturbereich von $290\text{-}310^\circ\text{C}$ liegt.

Abbildung 6.11 zeigt eine der aufgenommenen Abkühlkurven (rel. Längenänderung über Temperatur) inklusive den mit der Tangentenmethode gemessenen Umwandlungspunkte. Abbildung 6.12 zeigt das erstellte ZTU-Diagramm mit den vorhandenen Phasengebieten.

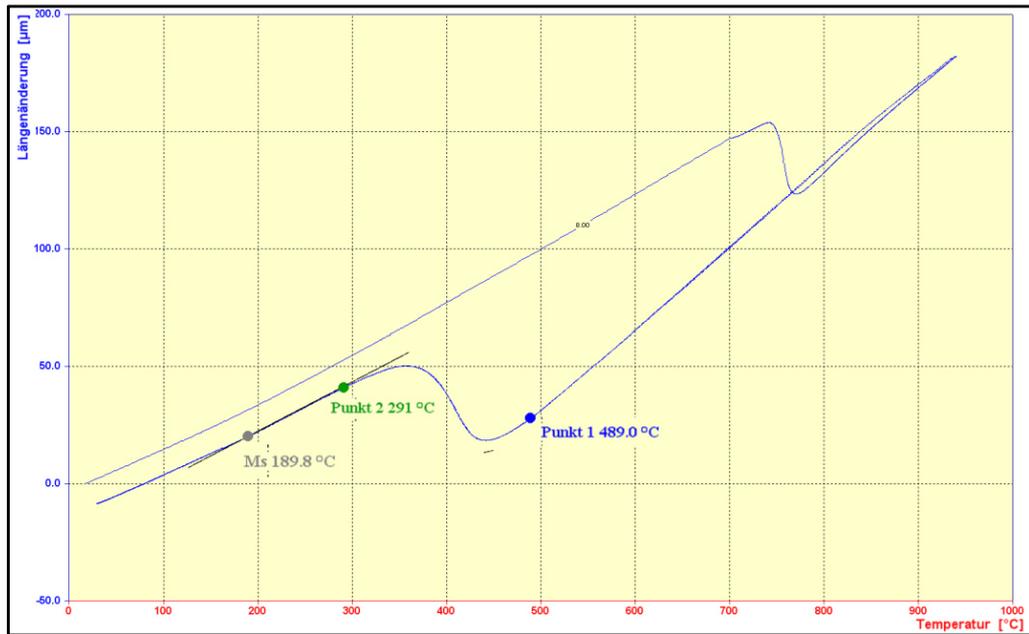


Abbildung 6.11 Rel.Längenänderung der Dilatomterprobe über Temperatur für $\lambda=8,0$ inkl. mittels Tangentenmethode bestimmten Umwandlungspunkte

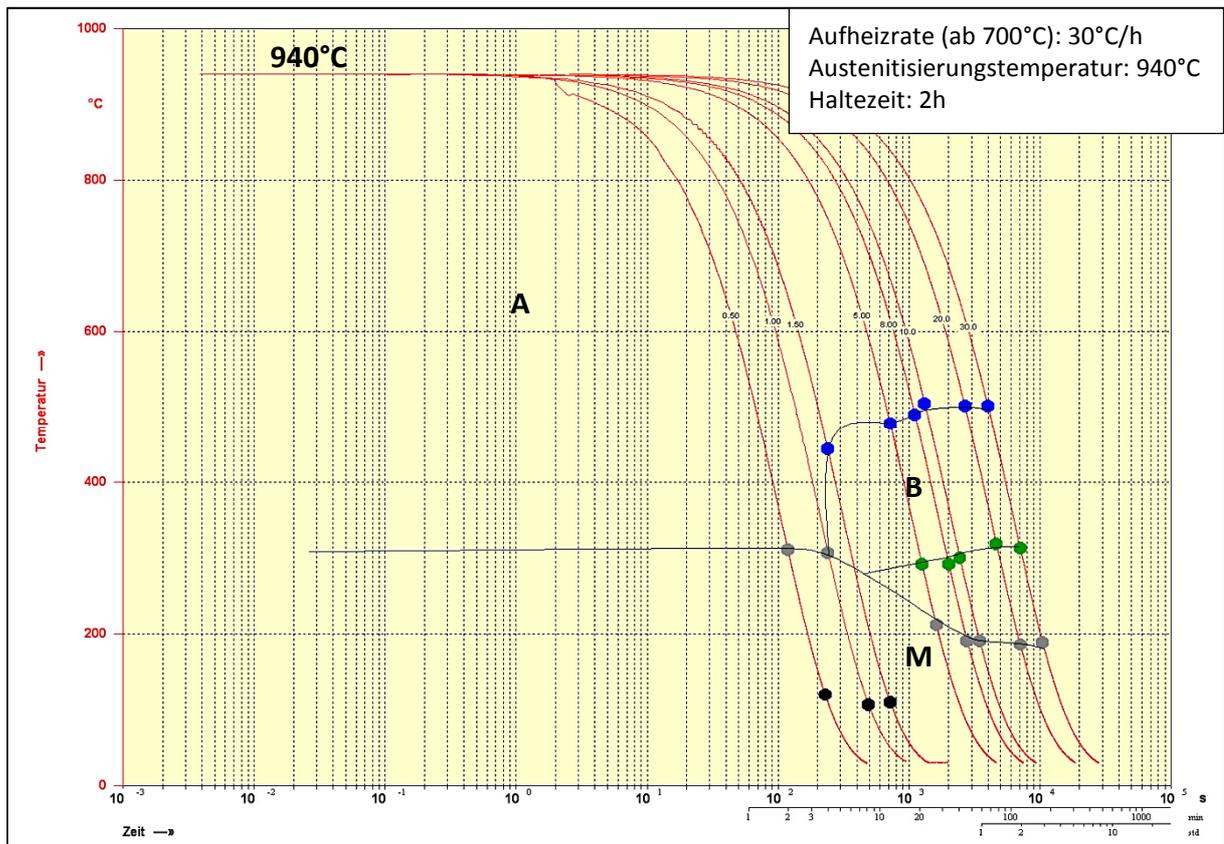


Abbildung 6.12 ZTU-Diagramm EVO III; Austenitisierungstemperatur 940°C; Heizrate (ab 700°C) 30°C/h; Haltezeit 2h; A: Austenit; B: Bainit; M: Martensit

6.3.2. Wärmebehandlung von Kerbschlagproben im Dilatometer

Durch den Einsatz einer größeren Kupferinduktionsspule war es im Rahmen dieser Diplomarbeit möglich, ungekerbte Kerbschlagproben im Dilatometer einer Wärmebehandlung mit kontrollierter Abkühlung zu unterziehen. Im Vergleich zu den normalen Dilatometerproben wurde zudem eine Anlassglühung direkt im Anschluss an den Härteprozess durchgeführt. Die für die Kerbschlagversuche notwendige Kerbe wurde, erst nach Beendigung der Wärmebehandlung eingearbeitet.

In dem nachfolgenden Diagramm sind die Messergebnisse der Kerbschlagversuche zu sehen (Abbildung 6.13). Es sind sowohl die Schlagarbeit (A_v) in Joule, die Schlagzähigkeit (A_k) in Joule/cm^2 sowie zusätzlich die Makrohärte in HV10 über die Abschreckbedingungen der jeweiligen Probe angegeben.

Wie zu erwarten sind die Zähigkeitswerte für die schnellste Abkühlung mit $\lambda=1,0$ am höchsten, es kommt jedoch schon bei der nächst langsameren Variante ($\lambda=1,5$), d.h. beim ersten Auftreten von Bainit im ZTU-Diagramm, zu einem starken Abfall der Werte. Die weiteren Versuche mit $\lambda=5,0$; $10,0$; $20,0$ und $30,0$ unterscheiden sich nach einem weiteren Absinken nur noch sehr geringfügig und bleiben relativ konstant auf einem sehr niedrigen Niveau von rund 4 J bzw. 5 J/cm^2 .

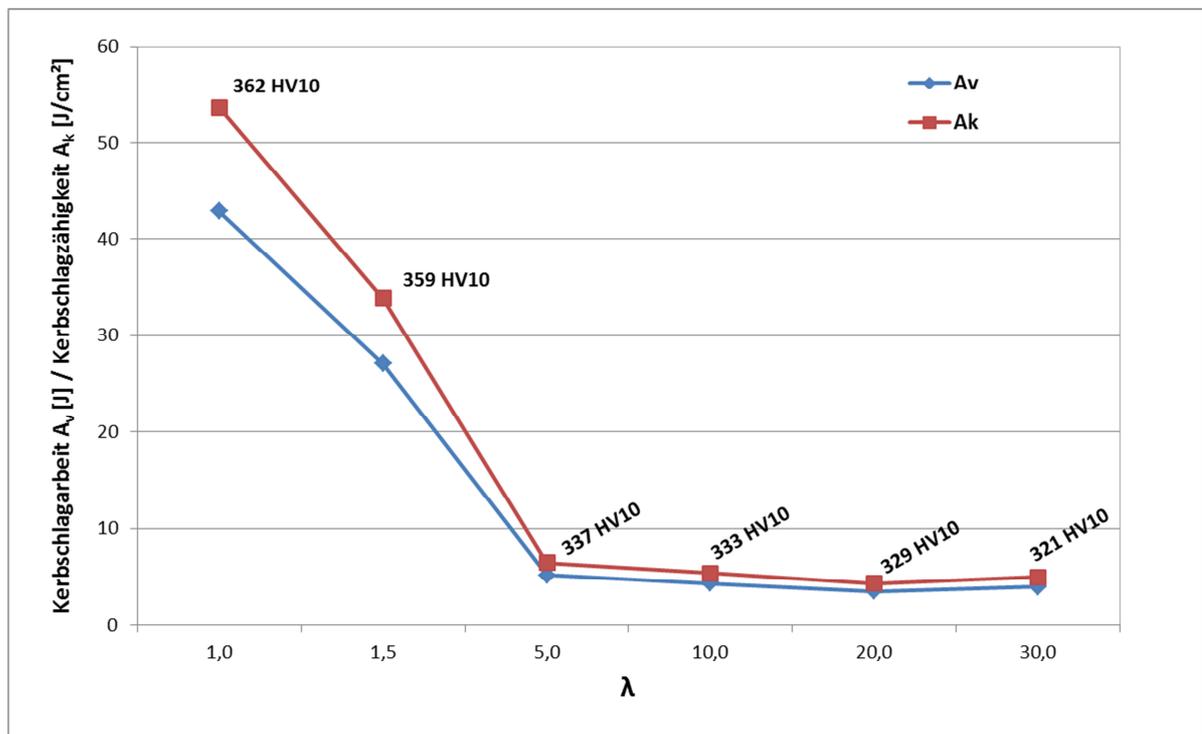


Abbildung 6.13 Kerbschlagarbeit A_v [J] und Kerbschlagzähigkeit A_k [J/cm^2] der im Dilatometer wärmebehandelten Kerbschlagproben inklusive der mittels Vickers HV10 gemessenen Makrohärte für verschiedene Abkühlbedingungen

Werden die Bruchflächen der geprüften Kerbschlagproben im REM betrachtet, ist nur für den Versuch $\lambda=1,0$ ein duktiler Bruch erkennbar (Abbildung 6.14). Es sind jedoch auch hier bereits einzelne spröde Bereiche erkennbar. Die Bruchfläche der Probe $\lambda=1,5$ weist im Randbereich einen duktilen Saum auf, im Zentrum zeigt die Bruchfläche hingegen einen vollkommen spröden Charakter (Abbildung 6.15). Bei allen anderen Varianten liegt ein reiner Sprödebruch vor, Unterschiede in den Aufnahmen der Bruchflächen sind kaum auszumachen (Abbildung 6.16).

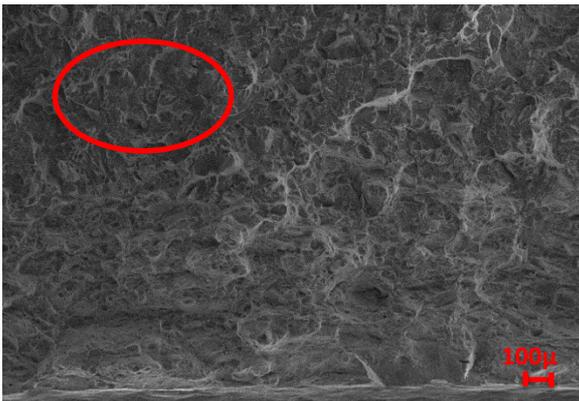


Abbildung 6.14 Bruchfläche der Kerbschlagprobe $\lambda=1,0$. Die rote Markierung zeigt einen Bereich mit sprödem Bruchaussehen

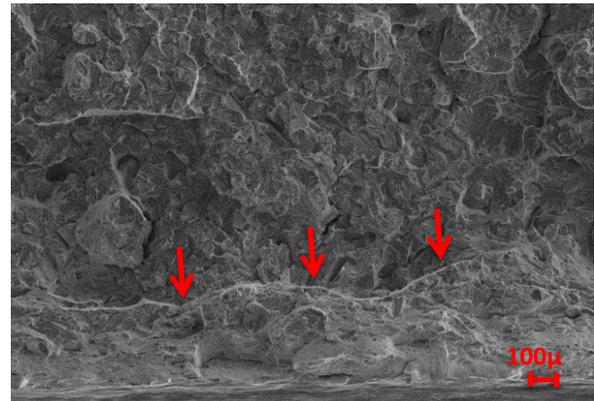


Abbildung 6.15 Bruchfläche der Kerbschlagprobe $\lambda=1,5$. Die roten Pfeile zeigen den Übergangsbereich zwischen dem randnahen duktilen und zentrumsnahen spröden Bruch

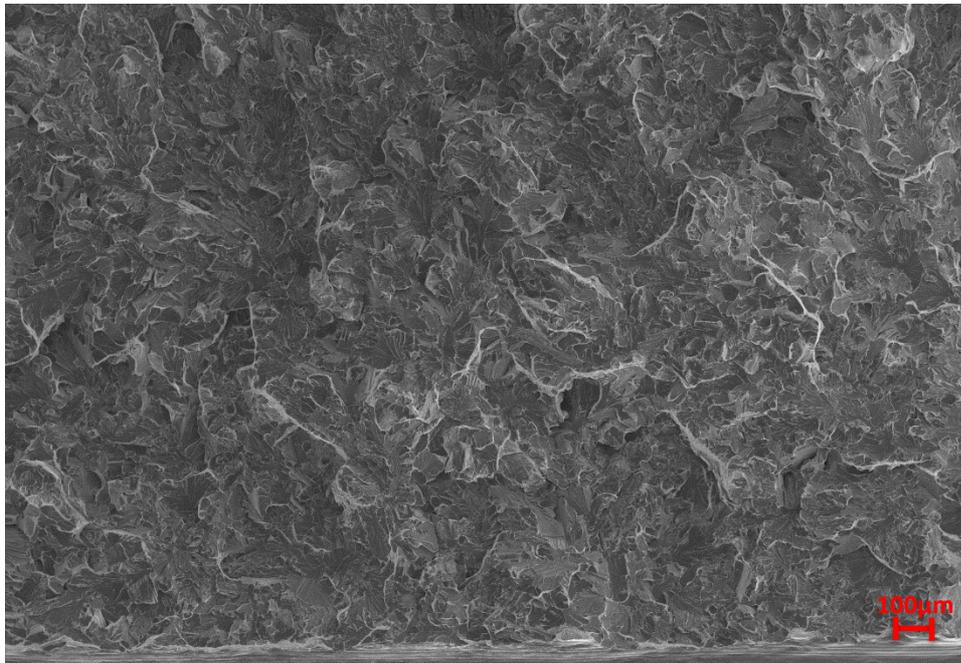


Abbildung 6.16 Bruchfläche der Kerbschlagprobe $\lambda=10,0$. Es liegt ein reiner Sprödebruch vor

6.3.3. Gefügeentwicklung der Dilatometer- und Kerbschlagproben

Die nachfolgenden Gefügebilder wurden einerseits zur Verifizierung der Gefügebestandteile und deren Veränderung mit abnehmender Kühlrate erstellt, andererseits dienen sie als Vergleich zwischen dem gehärtetem Gefüge (Dilatometerproben) und zusätzlich dem angelassenen Gefüge (Kerbschlagproben). Es sollte zudem festgestellt werden, ob und ab wann die schädliche Korngrenzenphase in Form von Ausscheidungen auftritt.

Die Aufnahmen in den Abbildungen 6.17 (a) bis (h) zeigen die Schlitze der Dilatometerproben bei mittlerer Vergrößerung. Wie bereits durch die Messungen im Dilatometer und deren Auswertung zu erwarten, besitzen die Proben mit einem $\lambda=0,5$ und $\lambda=1,0$ ein rein martensitisches Gefüge mit relativ stark ausgeprägten braunen martensitischen Nadeln unterschiedlicher Größe. Ab der Abkühlung mit $\lambda=1,5$ tritt Bainit in Form von dunklen, strukturierten Bereichen auf. Sieht man sich den Schliff dieser Abkühlung zudem mit geringer Vergrößerung an (siehe Abbildung 6.18), fällt eine Zeiligkeit des Gefüges auf. Dies ist vermutlich auf den Herstellungsweg des Materials über Guss mit anschließender Schmiedung zurückzuführen. Es kommt zu natürlichen Seigerungen von Elementen wie Cr, Mo und Si, die durch den Schmiedprozess in die Länge gestreckt werden.

Bei $\lambda=5,0$ und $\lambda=8,0$ sind nur noch sehr kleine martensitische Bereich erkennbar, es überwiegt der untere Bainit. Es sind jedoch auch schon einzelne Gebiete des oberen Bainits erkennbar (besonders bei $\lambda=8,0$). Bei allen weiteren Gefügaufnahmen kann man von einem rein bainitischen Gefüge sprechen. Es sind keinerlei martensitische Bereiche mehr erkennbar, was nach der Auswertung der Abkühlkurven durchaus noch zu erwarten gewesen wäre.

Ab $\lambda=10,0$ kann zudem von einem fast vollständigen oberen Bainit ausgegangen werden. Die vorhandenen Karbide sind sehr gut an den Flanken der Bainitnadeln erkennbar, während sich diese im Falle eines unteren Bainits fein verteilt in den Nadeln befinden [20]. Vereinzelt können bei größerer Vergrößerung in den langsameren Abkühlvarianten zudem rundliche Ausscheidungen gefunden werden. Ob es sich dabei jedoch um die gleiche Form von Ausscheidungen handelt wie bei der Korngrenzenphase im Vergleichsmaterial der Kurbelwellen, ist schwer zu beurteilen (siehe Abbildung 6.19 für ein Beispiel aus der Probe mit $\lambda=20,0$). Die Unterschiede zwischen Karbid und vermeintlicher Borausscheidung sind nicht voll ersichtlich.

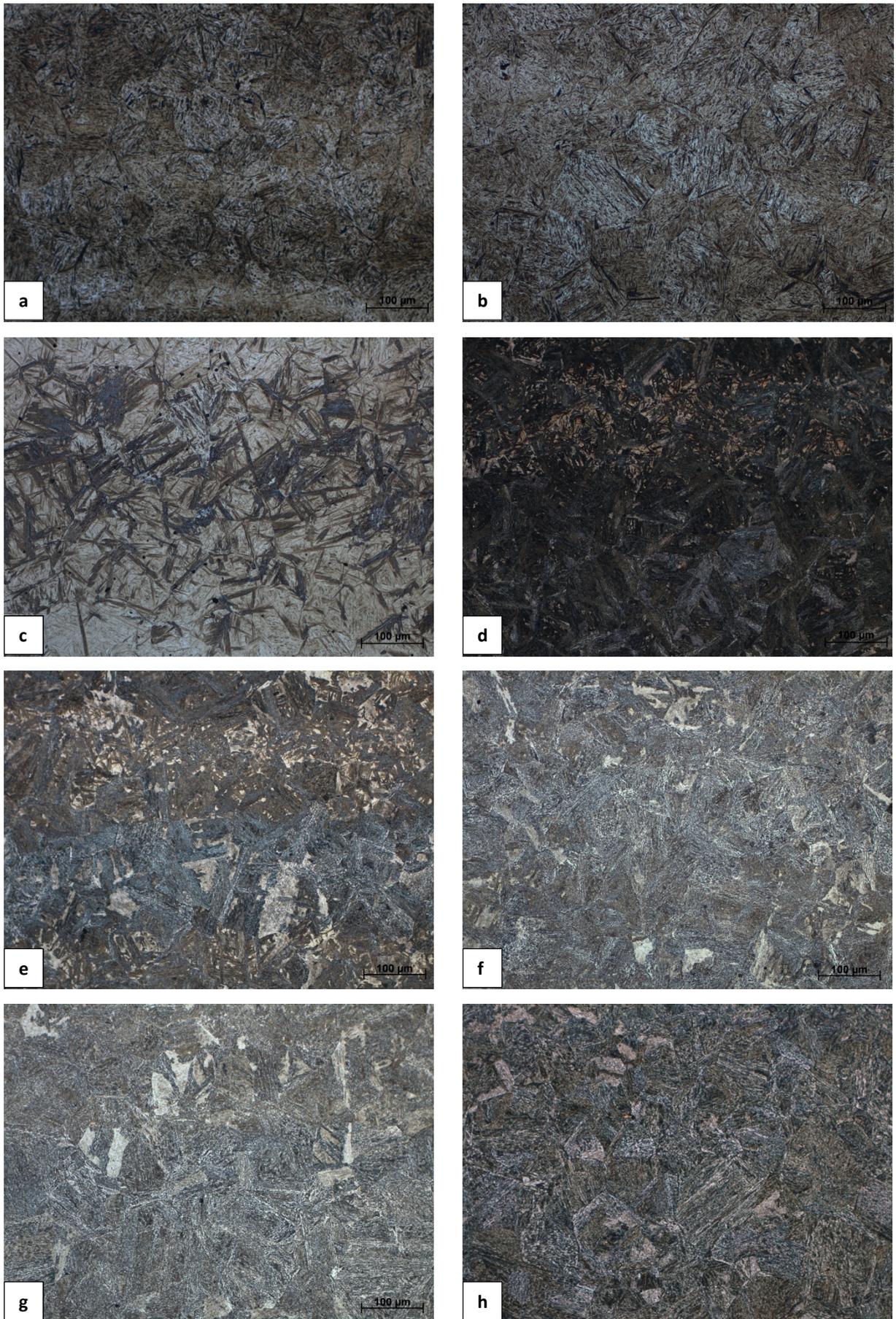


Abbildung 6.17 Schliffbilder der Dilatometerproben nach unterschiedlichen Abkühlbedingungen: **(a)** $\lambda=0,5$; Martensit **(b)** $\lambda=1,0$; Martensit **(c)** $\lambda=1,5$; Martensit/Bainit **(d)** $\lambda=5,0$; Bainit/Martensit **(e)** $\lambda=8,0$; Bainit/Martensit **(f)** $\lambda=10,0$; Bainit **(g)** $\lambda=20,0$; Bainit **(h)** $\lambda=30,0$; Bainit; Nitalätzung



Abbildung 6.18 Schliff Dilatometerprobe; $\lambda=1,5$; Nitalätzung. Die Zeiligkeit des Gefüges entsteht durch Seigerungen während des Gusses, die durch das Schmieden verstreckt werden

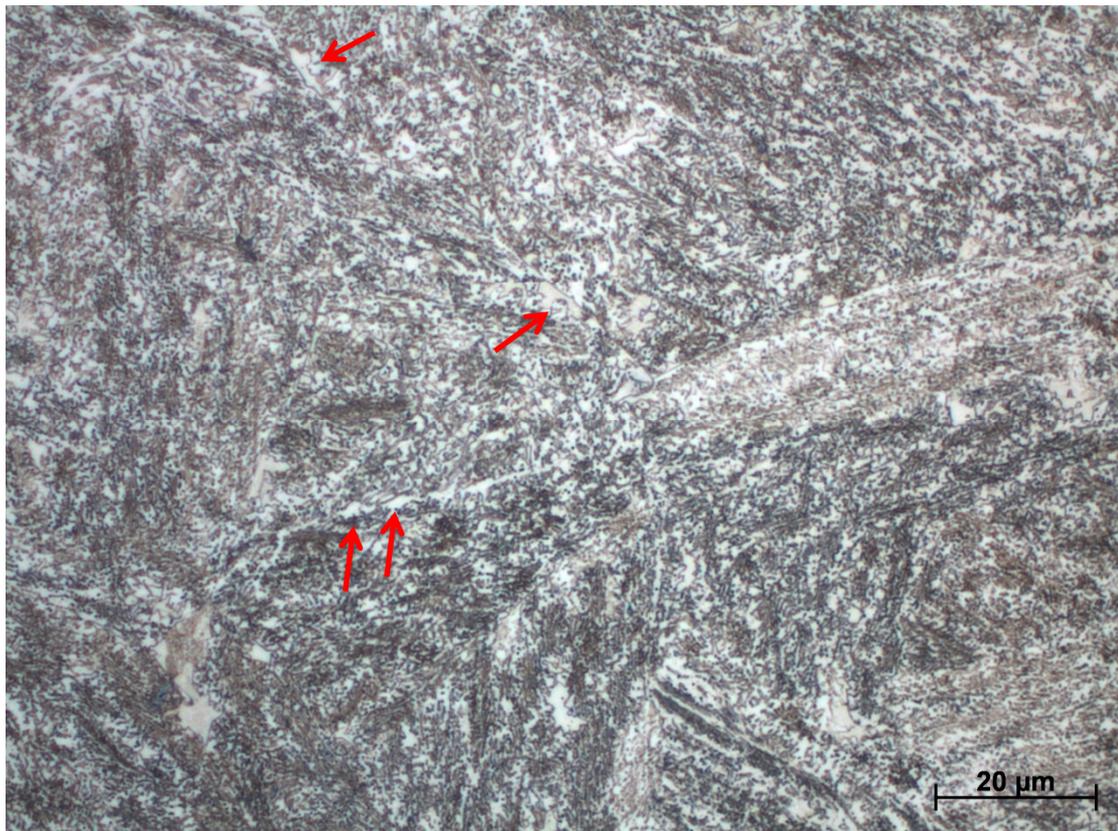


Abbildung 6.19 Schliff Dilatometerprobe; $\lambda=20,0$; Nitalätzung. Die roten Pfeile zeigen mögliche Ausscheidungen, ähnlich der Korngrenzenphase des Ausgangsmaterials

Wie im Ausgangsmaterial mit schlechter Zähigkeit treten auch in den Kerbschlagproben (sowohl bei der schnellsten als auch bei der langsamsten Abkühlung) einzelne Ausscheidungen mit einer Größe im Bereich einiger μm auf. Eine Anordnung entlang einer Linie konnte jedoch nur in den Varianten mit größerem Abkühlparameter gefunden werden. Besonders deutlich sind diese in den Varianten $\lambda=5,0$ und $\lambda=20,0$ zu sehen (siehe Abbildung 6.20). In den anderen Varianten waren die Ausscheidungen tendenziell weiter voneinander entfernt.



Abbildung 6.20 Schliff der angelassenen Kerbschlagprobe; $\lambda=20,0$; Nitalätzung. Die roten Pfeile zeigen die in einer Linie angeordneten Ausscheidungen, ähnlich der Ausscheidungen in den Schlifften der Versuchskurbelwellen

Betrachtet man die Schlifffbilder der Kerbschlagproben (Abbildung 6.21 (a) bis (f)), fällt im Vergleich zu den Dilatometerproben eine starke Veränderung des Martensitgefüges nach der Anlassglühung (625°C) auf. Die teilweise sehr stark ausgeprägten Martensitnadeln in den schnellen Abkühlvarianten formten sich durch das Anlassen ein und bilden nun ein sehr feines Gefüge aus. Es besteht dabei eine sehr große Ähnlichkeit zu den Gefügen der ersten Versuche der optimierten Wärmebehandlungen (vergleiche Abbildung 6.6 mit Abbildung 6.21 (a)).

Das bainitische Gefüge verändert sich im Vergleich zum Martensit kaum. Sowohl deren Größe als auch Mengenverteilung sind mit denen der nicht angelassenen Dilatometerproben vergleichbar.

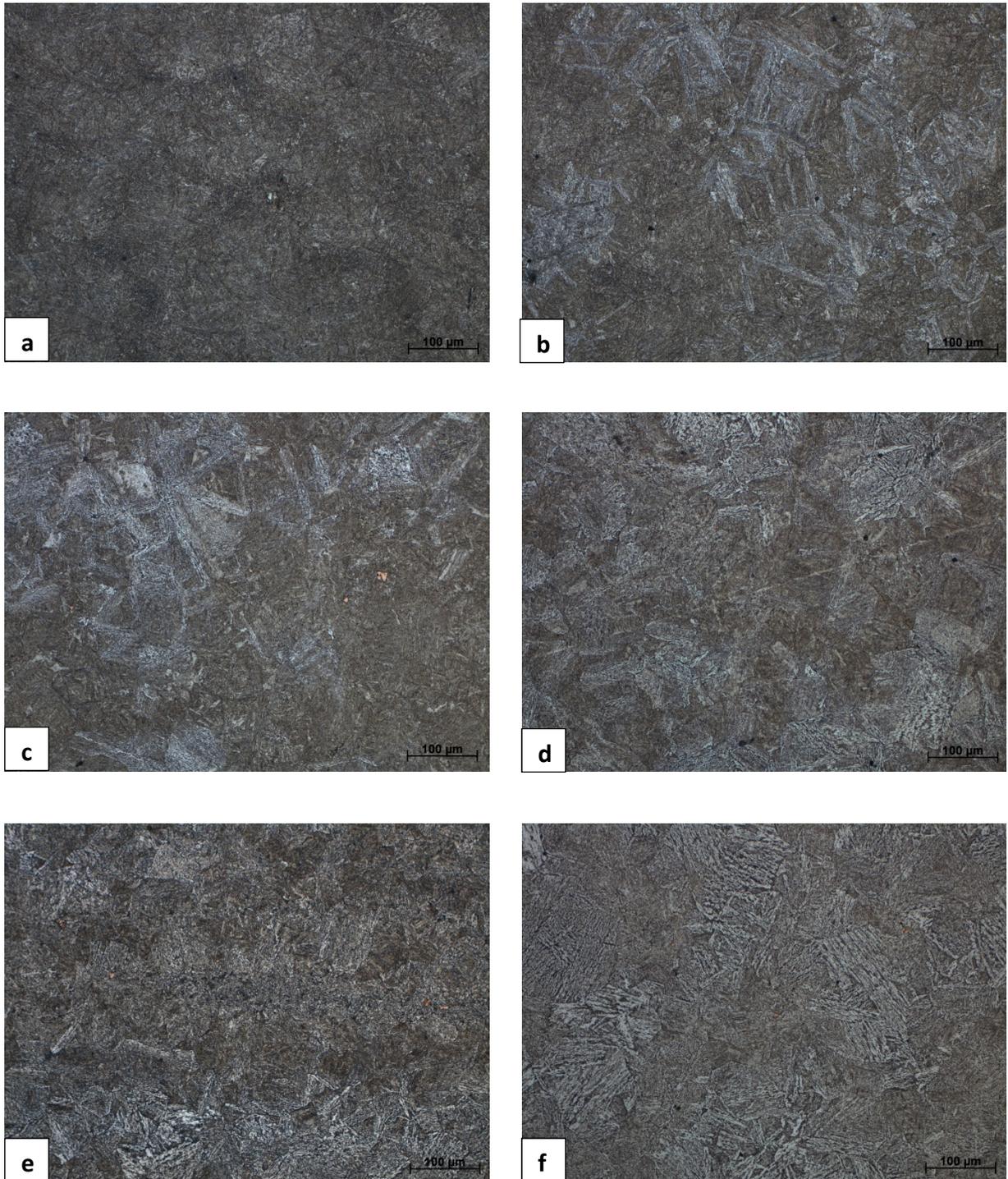


Abbildung 6.21 Schliffbilder der angelassenen Kerbschlagproben mit unterschiedlichen Abkühlbedingungen: (a) $\lambda=1,0$; Martensit (b) $\lambda=1,5$; Martensit/Bainit (c) $\lambda=5,0$; Bainit/Martensit (d) $\lambda=10,0$; Bainit (e) $\lambda=20,0$; Bainit (f) $\lambda=30,0$; Bainit. Nitalätzung

6.4. APT-Messung

6.4.1. APT-Messung am Ausgangsmaterial

Für diese Messungen wurde die Polymer/Wasservergütete Variante der Kurbelwelle 705K verwendet. Die zwei mittels FIB/REM ausgearbeiteten Ausscheidungen wurden zu fünf Messspitzen verarbeitet. Zwei dieser APT-Messungen (jeweils von einer Ausscheidung) lieferten sinnvolle Ergebnisse mit einer entsprechend großen Anzahl detektierter Atome (2,5 bzw. 8,5 Mio).

Die erste Messung durchlief teilweise das bainitisch/martensitische Grundgefüge, als auch einen Teil einer Ausscheidung. Diese Ausscheidung besteht im Wesentlichen aus Kohlenstoff und typisch karbidbildenden Elementen wie Chrom, Molybdän, Mangan sowie Vanadium. In der Rückkonstruktion in Abbildung 6.22 sind die Positionen aller gefundenen Elemente zu sehen. Es sind in dieser Messung auch Boratome vorhanden, deren Anzahl sich in der Ausscheidung etwas häufen. Ihre Konzentration ist jedoch deutlich zu gering, um von einer Borausscheidung zu sprechen. Sie liegt, über die komplette Messung (in der Softwareauswertung „Bulk composition“ genannt) gesehen, bei 0,025 at. %, was sich nur knapp über dem Grundlegierungsgehalt von 0,024 at. % befindet.

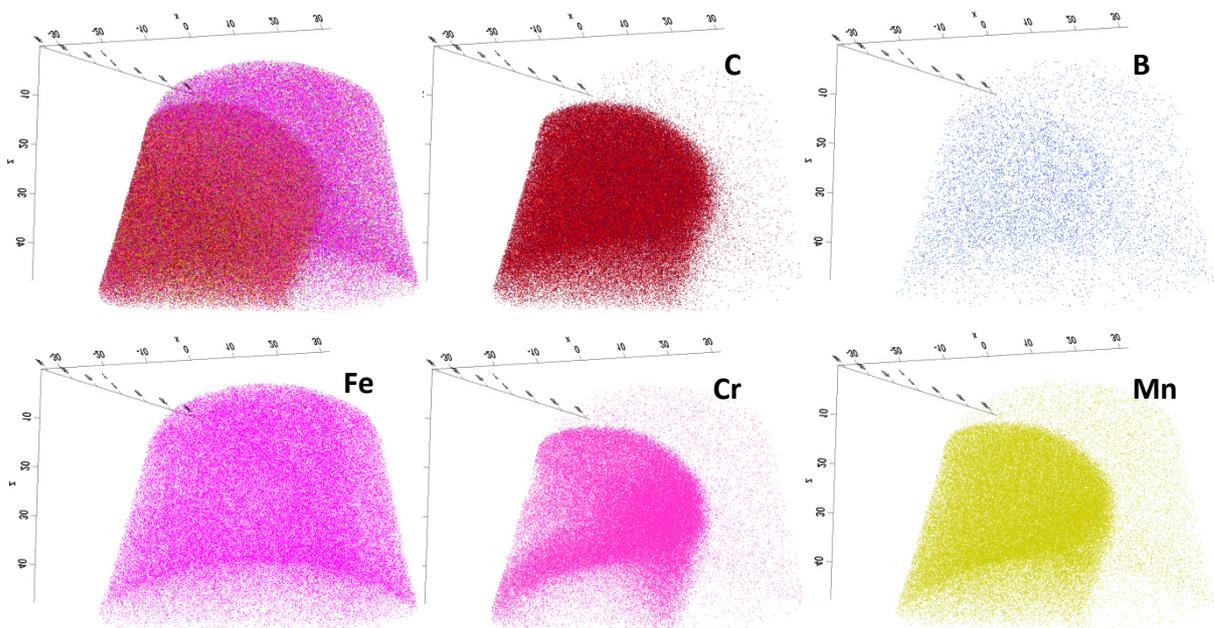


Abbildung 6.22 Rückkonstruktion der ersten Messung an Variante 705K. Alle Elemente (oben links) sowie die Positionen von Kohlenstoff, Bor, Eisen, Chrom und Mangan sind hervorgehoben

Um zusätzlich die Zusammensetzung der Karbidausscheidung zu quantifizieren, wurde eine „Region of Interest“ in Form eines Zylinders in die Ausscheidung gelegt und mit dessen Hilfe ein eindimensionales (1D) Konzentrationsprofil erstellt. Die Ergebnisse sind der Abbildung 6.23 zu entnehmen.

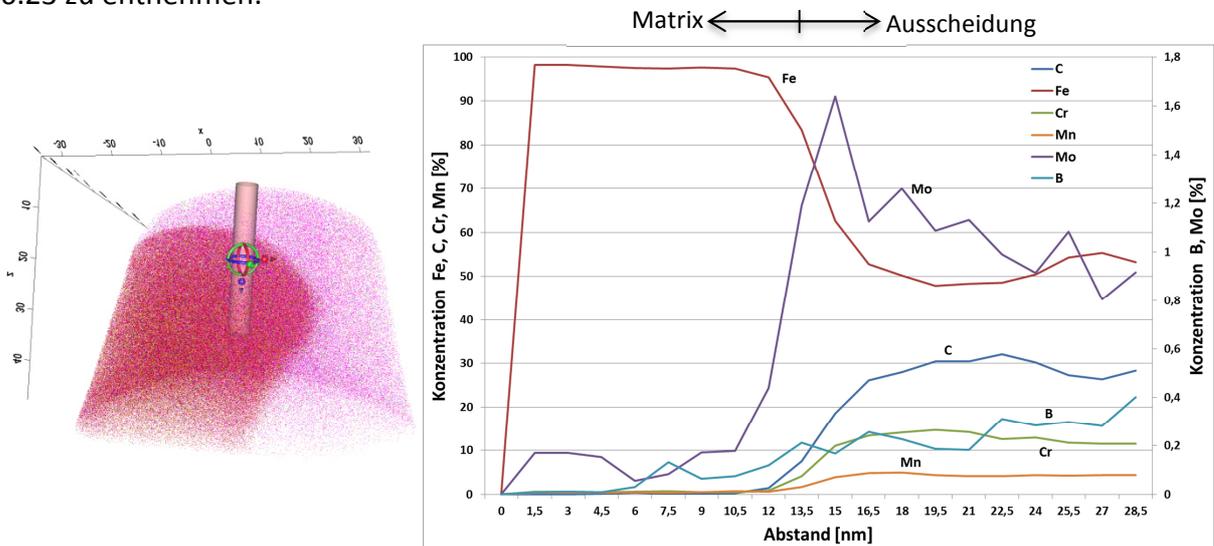


Abbildung 6.23 Eingefügte "Region of Interest" (li.). Konzentrationsverläufe unterschiedlicher Elemente über die Z-Achse des eingefügten Zylinders (re.)

Die zweite erfolgreiche Messung fand über die gesamte Messlänge innerhalb der Ausscheidung statt (dh., ohne umgebendes Grundgefüge). Dabei konnte eine beträchtliche Menge an Bor nachgewiesen werden, aber auch höhere Gehalte an Kohlenstoff lagen neben Eisen, Chrom, Molybdän und Mangan vor. Die Gehalte von Kohlenstoff und Bor liegen in dieser Ausscheidung etwa im gleichen Bereich mit rund 11,9 at. % bzw. 10,0 at. %. Eisen ist das am häufigsten vorkommende Element mit über 65 at. %. Chrom, Molybdän, Vanadium und Mangan folgen mit abnehmenden Gehalten zwischen 6,5 und 1,2 at. %. Alle vorkommenden Elemente liegen gleichmäßig verteilt in der Ausscheidung vor, wie der Rückkonstruktion in Abbildung 6.24 entnommen werden kann. Die genaue chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Es handelt sich bei dieser Ausscheidung eindeutig um ein Borid.

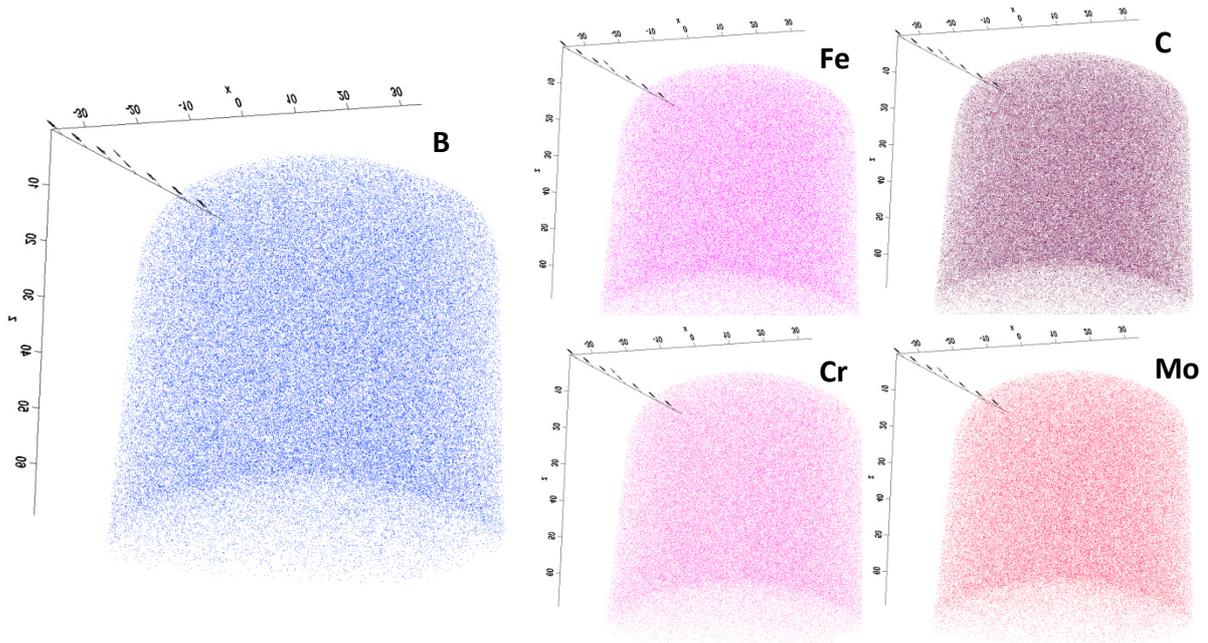


Abbildung 6.24 Rückkonstruktion der zweiten Messung aus Variante 705K. Die Elemente Bor, Eisen, Kohlenstoff, Chrom und Molybdän sind dargestellt

Tabelle 6.2 Chemische Analyse der Messung 2 einer Ausscheidung aus der Kurbelwellenvariante 705K; hervorgehoben sind die Messwerte von Bor

Element	Anzahl der Atome	Atomarer Anteil [%]	Atomarer Anteil Schwankungsbreite [%]
C	785106	11,710	1,40E-04
Fe	4403772	65,683	4,03E-04
Mo	220442	3,288	7,12E-05
Mn	80064	1,194	4,25E-05
Cr	439791	6,560	1,02E-04
V	106979	1,596	4,92E-05
Cu	1489	0,022	5,76E-06
Ni	5680	0,085	1,12E-05
B	660513	9,852	1,27E-04
O	155	0,002	1,86E-06
Al	174	0,003	1,97E-06
Si	321	0,005	2,67E-06
P	122	0,002	1,65E-06

6.4.2. APT-Messung an einer Kerbschlagprobe

Für die Atomsondenmessung an der im Dilatometer wärmebehandelten Kerbschlagprobe wurde die Variante mit dem Abkühlparameter $\lambda=20,0$ gewählt, da hier die Korngrenzenausscheidungen am deutlichsten in den lichtmikroskopischen Aufnahmen zu erkennen waren.

Es wurden wiederum zwei Ausscheidungen mittels der Lift-out Methode im FIB/REM herausgearbeitet und diese zu je zwei Atomsondenspitzen gefertigt. In beiden Ausscheidungen konnte Bor in entsprechender Konzentration nachgewiesen werden.

Die erste Messung, mit rund 7,7 Millionen detektierter Atome, konnte wieder vollständig innerhalb der Ausscheidung durchgeführt werden. Die chemische Analyse (Tabelle 6.3) weist im Vergleich zu den Ergebnisse der Ausscheidung aus Probe 705K (Tabelle 6.2) nur sehr geringe Unterschiede auf. Mit rund 10,8 at. % hat sich der Borgehalt ein wenig erhöht, während sich der Eisengehalt und der Chromgehalt auf 64,4 at. % bzw. 6,1 at. % gesenkt haben. Die Gehalte für Kohlenstoff, Molybdän und Mangan bleiben hingegen auf demselben Niveau. Auch bei Betrachtung der Rückkonstruktion zeigen sich keine Unterschiede (Abbildung 6.25). Die Verteilung der Elemente innerhalb der Ausscheidung ist durchweg gleichmäßig.

Tabelle 6.3 Chemische Analyse der ersten Messung einer Ausscheidung aus der Kerbschlagprobe $\lambda=20,0$; hervorgehoben sind die Messwerte von Bor

Element	Anzahl der Atome	Atomarer Anteil [%]	Atomarer Anteil Schwankungsbreite [%]
C	710436	11,695	1,47E-04
Fe	3911038	64,385	4,17E-04
Mo	205825	3,388	7,59E-05
Mn	70659	1,163	4,40E-05
Cr	368307	6,063	1,03E-04
V	91517	1,507	5,02E-05
Cu	1444	0,024	6,26E-06
Ni	5087	0,084	1,17E-05
B	658255	10,836	1,41E-04
O	3069	0,051	9,12E-06
Al	327	0,005	2,98E-06
Si	260	0,004	2,65E-06
N	6131	0,101	1,29E-05
Ti	42085	0,693	3,39E-05

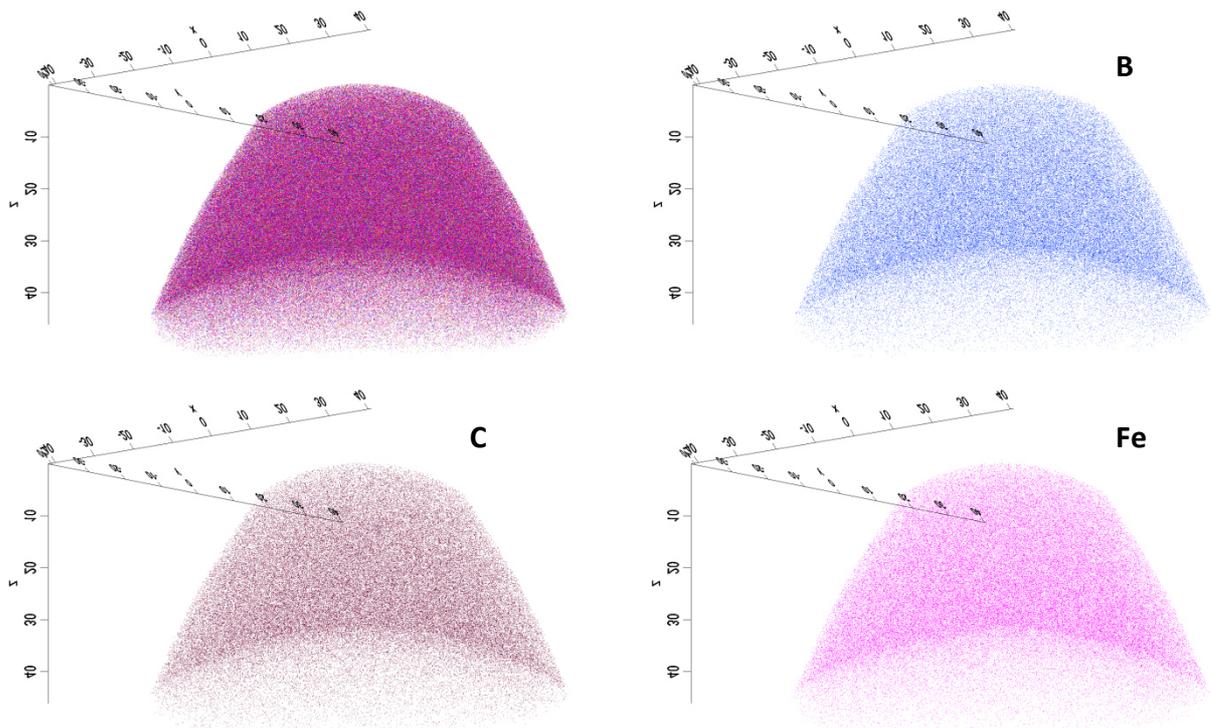


Abbildung 6.25 Rückkonstruktion der ersten Messung einer Ausscheidung aus der Kerbschlagprobe $\lambda=20,0$ für alle Elemente (oben links) sowie hervorgehoben der Elemente Bor, Kohlenstoff und Eisen

Die zweite Messung an der anderen Ausscheidung durchlief teilweise das Grundgefüge sowie die borhaltige Ausscheidung selbst. Um die chemische Zusammensetzung festzustellen, diente hier wiederum eine „Region of Interest“ in Form eines Zylinders, um entlang dessen Längsachse ein 1D-Konzentrationsprofil zu erstellen (Abbildung 6.26). Mit einem Maximalgehalt von rund 12 at. % ist der Borgehalt hier nochmals etwas erhöht, während der Gehalt von Chrom um ca. 2 at. % auf knapp 4 at. % sinkt und der Molybdängehalt in dieser Ausscheidung nur knapp 1 at. % beträgt. Dafür sind die Eisenwerte mit rund 72 at. % und die Manganwerte mit rund 2 at. % höher als in der ersten Messung (siehe Tabelle 6.3).

Betrachtet man zudem die Konzentrationsverläufe der eingezeichneten Elemente in Abbildung 6.26, fällt auf, dass diese im Bereich der Ausscheidung relativ konstant bleiben. Es liegt also auch hier eine gleichmäßige Verteilung aller Elemente vor und es kommt zu keinerlei Konzentrationsanhäufungen.

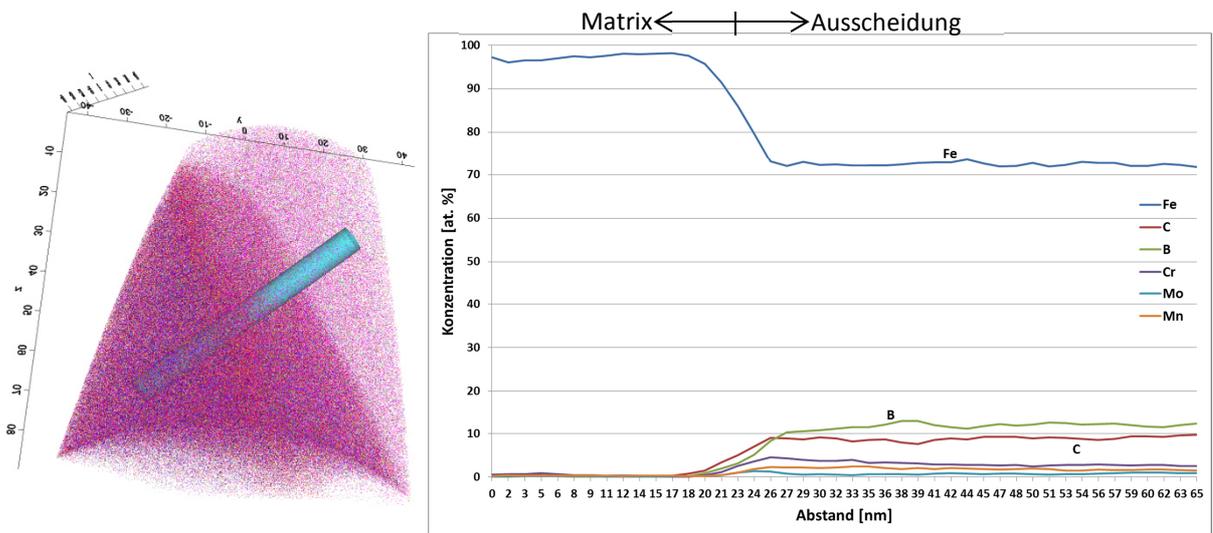


Abbildung 6.26 Eingefügte "Region of Interest" in Form eines Zylinders (li.); Konzentrationsverläufe verschiedener Elemente entlang der Längsachse des Zylinders für eine Ausscheidung aus der Kerbschlagprobe $\lambda=20,0$ (re.)

7. Diskussion

7.1. Einfluss der optimierten Wärmebehandlung

Bereits die ersten Versuche mit den optimierten Wärmebehandlungen Nr. 1-3 (siehe Tabelle 5.3) an den 60x60x60 mm³ großen Würfeln zeigten, dass sich eine Wasserabschreckung positiv auf das Eigenschaftsprofil des Werkstoffs auswirken kann. Das Gefüge ist im Vergleich mit den Kurbelwellenproben 702K-705K (siehe Tabelle 5.1) rein martensitisch und bedeutend feiner ausgebildet. Auch die Kerbschlagbiegeversuche zeigen einen deutlichen Anstieg der Zähigkeitswerte des Materials (Tabelle 6.1).

In den systematischen Untersuchungen mit Hilfe von Dilatometerproben und den Parametern der optimierten Wärmebehandlung Nr.1, konnte durch die zunehmende Abkühldauer aus dem Austenitisierungsgebiet ein ZTU-Schaubild aufgenommen werden (Abbildung 6.12). Es zeigte sich, dass bereits die Abkühlung mit $\lambda=1,5$ durch das Bainitgebiet des Materials führt und so ein zweiphasiges Gefüge aus Martensit und Bainit entsteht. Ab $\lambda=10,0$ liegt ausschließlich ein bainitisches Gefüge vor.

Die im Dilatometer wärmebehandelten Kerbschlagproben zeigten nur für die schnellsten Abkühlvarianten ($\lambda=1,0$ und $\lambda=1,5$) ein annehmbares Zähigkeitsverhalten im Kerbschlagbiegeversuch. Dauert die Abkühlung nur geringfügig länger, kann man von einem vollständig spröden Werkstoffverhalten sprechen.

Besonders auffallend waren Ausscheidungen im Kurbelwellenmaterial entlang ehemaliger Austenitkorngrenzen. Diese Ausbildung einer schädlichen „Korngrenzenphase“ war auch in den rein gehärteten Dilatometerproben und in den zusätzlich angelassenen Kerbschlagproben der optimierten Wärmebehandlung auffindbar. Hiervon waren besonders die längeren Abkühlvarianten mit $\lambda>10,0$ betroffen. Es ist grundsätzlich davon auszugehen, dass diese Ausscheidungen hauptverantwortlich für den Zähigkeitsverlust sind. Betrachtet man jedoch den Abfall der Kerbschlagarbeit für die im Dilatometer wärmebehandelten Kerbschlagproben (Abbildung 6.13), besonders für die Varianten $\lambda=1,5$ und $\lambda=5,0$, scheint, dass sich das früh gebildete Mischgefüge aus Martensit und Bainit negativ äußert.

Um auch im industriellen Maßstab gute Werkstoffeigenschaften zu garantieren, ist offensichtlich eine wasserbasierte Abschreckung des Materials von Nöten. Da es sich hierbei jedoch um sehr große Bauteile mit großem Durchmesser handelt, wirft sich die Frage auf in welchem Ausmaß sich schädliche borhaltige Ausscheidungen, sowie ein martensitisches-bainitische Mischgefüge, aufgrund der verzögerten Abkühlung im Zentrum der Bauteile bilden können.

7.2. Chemische Zusammensetzung der Ausscheidungen

Wie in Kapitel 4.5.2 bereits erwähnt, gibt es laut Keown und Pickering [3] vier Arten von Boriden und Borokarbidern, die in Eisenlegierungen bzw. Stählen nachzuweisen sind (Fe_2B , $\text{M}_{23}(\text{BC})_6$, M_3B_2 und $\text{Fe}_3(\text{BC})$). Vergleicht man die Mengen und Verteilungen der detektierten Elemente in Tabelle 6.2 und Tabelle 6.3, kann zuallererst davon ausgegangen werden, dass es sich hier um dieselbe Art von Ausscheidung handelt, sowohl im Material der Kurbelwelle, als auch in der wärmebehandelten Kerbschlagprobe.

Der relativ hohe Kohlenstoffgehalt und der vergleichsweise „niedrige“ Borgehalt in der chemischen Zusammensetzung der Ausscheidungen, lassen Verbindungen der Zusammensetzung M_2B und M_3B_2 ausschließen. Hierfür müssten Borkonzentrationen von rund 33 at. % für M_2B und 40 at. % für M_3B_2 vorliegen.

$\text{M}_{23}(\text{BC})_6$ besteht den chemischen Indizes nach aus rund 21 at. % (BC) und 79 at. % M. Vergleicht man nun die gemessenen Werte der Ausscheidung aus der Probe 705K und der Kerbschlagprobe $\lambda=20,0$, ist eine gute Näherung an die chemische Formel zu sehen. Der summierte Gehalt aus B+C ergibt für 705K 21,56 at. % und für $\lambda=20,0$ ergibt sich 22,52 at. %. M besteht nach Keown und Pickering [3] aus den Elementen Fe, Cr und Mo. Jenen Elementen also die in beiden Messungen neben Bor und Kohlenstoff die höchsten Gehalte besitzen. Somit ergibt die Summe $\Sigma\text{Fe}+\text{Cr}+\text{Mo}$ für 705K 75,53 at. % und für $\lambda=20,0$ einen Wert von 73,84 at. %. Zudem wird berichtet, dass diese Phase in unterschiedlichen Stählen, wie hochlegiertem Cr-Ni-Stahl sowie niederlegiertem Mo-Stahl mit 40 ppm Bor, gefunden wurde. Der übliche Borgehalt betrug dabei um die 10 at. %, wobei das Verhältnis B/C durchaus variabel ist [3].

Borozementit $\text{Fe}_3(\text{BC})$ könnte der chemischen Zusammensetzung nach auch eine mögliche Ausscheidungsform bilden. Hier steht ein (BC)-Gehalt von 25 at. % einem Fe-Gehalt von 75 at. % gegenüber. Gegen diese Phase spricht jedoch, dass der Fe-Gehalt in beiden Messungen rund 10 at. % niedriger ausfällt und von einem Austausch durch andere Elemente, wie Cr, Mo oder Mn, wird nicht berichtet. Außerdem wurde diese Phase bisher nicht in Stählen nachgewiesen, sondern nur in hoch geglühten Fe-B-C-Legierungen gefunden [3]. Es ist daher wahrscheinlicher, dass es sich bei den Ausscheidungen um $\text{M}_{23}(\text{BC})_6$ handelt.

Für eine endgültige Aussage um welche Phase es sich handelt, könnte eine röntgendiffraktographische Messung helfen, bei der die Gitterkonstante der vorhandenen Ausscheidung bestimmt wird. Jedoch ist der Gehalt an diesen Teilchen wahrscheinlich zu gering, um auswertbare Beugungsreflexe zu detektieren. Eine aufwendigere Möglichkeit zur Bestimmung der Kristallstruktur der Ausscheidungen könnte auch eine Untersuchung mit

Hilfe eines Transmissionselektronenmikroskops sein. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde auf die Durchführung dieser beiden Versuche aufgrund des zeitlichen Aufwandes verzichtet.

7.3. Messfehler aufgrund Multiple-Hits

In den mittels Lift-out Methode präparierten Ausscheidungen, die sich sowohl im Ausgangsmaterial in den Kurbelwellenproben und in den Kerbschlagproben der optimierten Wärmebehandlung befanden, konnte mit Hilfe der Atomsondenmessungen (APT) nachgewiesen werden, dass diese größere Mengen Bor enthalten. Zudem konnten noch ähnliche Mengen an Kohlenstoff von etwa 10 at. % in den Ausscheidungen nachgewiesen werden.

Bei einer weitergehenden Betrachtung der Literatur im Bereich APT berichten Yao et. al. [21] und Saxey [22], dass es besonders für interstitiell in Stahl gelöste Elemente wie Phosphor, Kohlenstoff und Bor zu so genannte „Multiple Hits“ während der Atomsondenmessung kommen kann. Dabei lösen sich während eines Spannungsimpulses anstelle eines einzelnen Atoms mehrere gleichzeitig von der Messspitze, wodurch es zu Messverlusten von z.B. Bor kommen kann. Das bedeutet also, dass die Konzentration von Bor und Kohlenstoff höher sein würde, würden diese „Multiple Hits“ nicht auftreten und die Ausscheidung besäße eine andere chemische Zusammensetzung.

Mit der Auswertesoftware IVAS 3.6.6 war es möglich, die Anzahl der „Single Hits“ und der „Multiple Hits“ im Massenspektrum getrennt voneinander darzustellen (Abbildung 7.1). Das obere Diagramm zeigt das Masse/Ladungsverhältnis über die logarithmische Anzahl der detektierten „Single Hits“, während das untere die gleichen Daten für die „Multiple Hits“ darstellt. Die Peaks für das Masse/Ladungsverhältnis von 6 und 12 sind das Ergebnis der gemessenen Kohlenstoffatome, die Peaks bei 5, 5,5, 10 und 11 die Ergebnisse für alle Boratome. Es fällt auf, dass es sowohl für die Boratome, wie auch für die Kohlenstoffatome, einen Unterschied im Bereich des Faktors 10 zwischen „Single-“ und „Multiple Hits“ gibt.

Es ist daher davon auszugehen, dass Bor und Kohlenstoff, das sich noch zusätzlich in der Ausscheidung befunden hat, aufgrund dieses Effekts messtechnisch verloren gegangen ist. Wie groß dabei die verlorene Menge an Elementen ist und inwieweit sich die chemische Analyse der Messungen dadurch verändert hat, kann dabei jedoch nur schwer beurteilt werden.

Um die Größe des Effekts besser beurteilen zu können, könnte eine weitere Atomsondenuntersuchung mit veränderten Parameter (Messtemperatur 40 K, Pulse Fraction 40%) an einer borreichen Ausscheidung hilfreich sein.

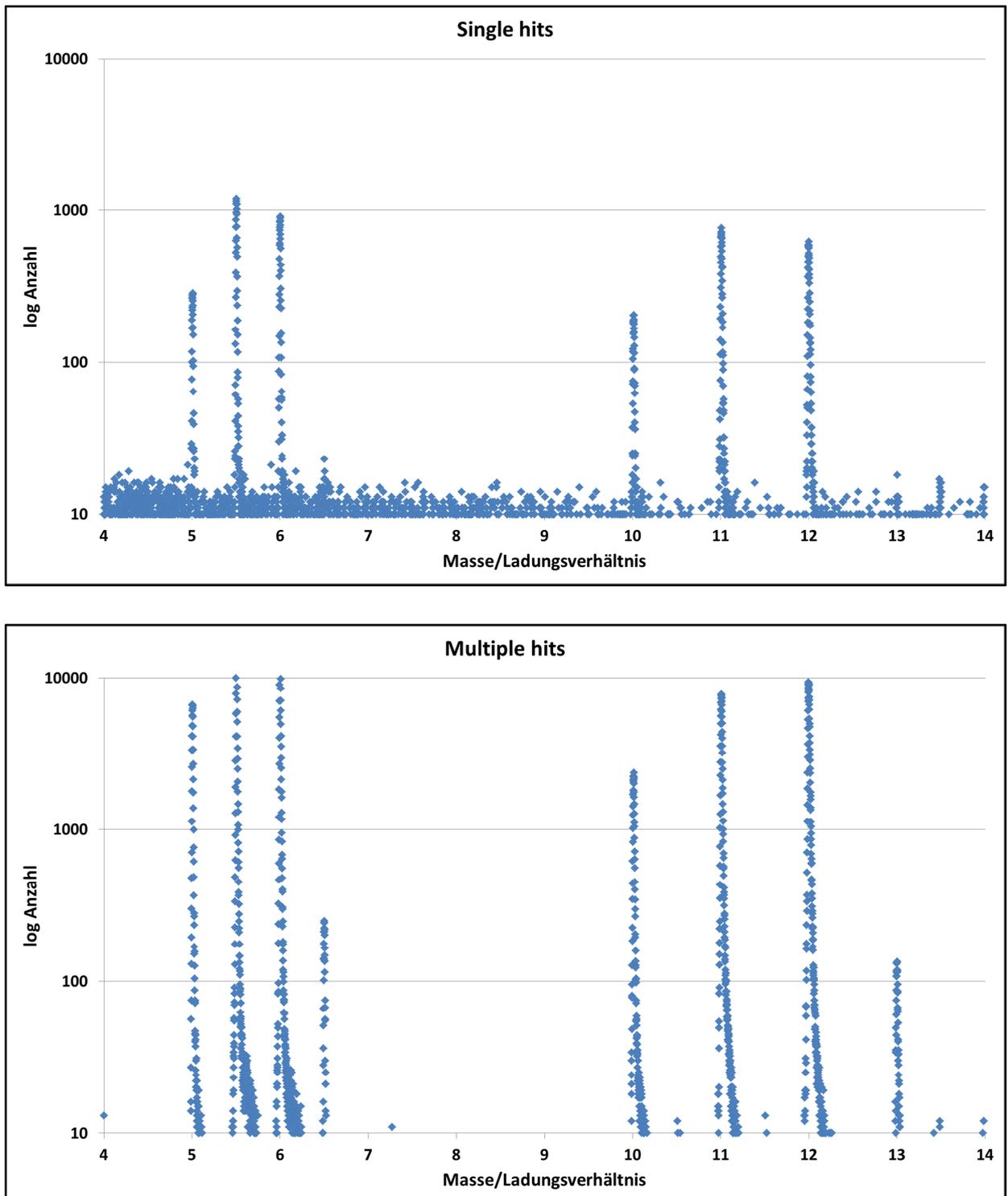


Abbildung 7.1 Darstellung des Masse/Ladungsverhältnis über die log. Anzahl der Atome, die als "Single Hit" (oben) und "Multiple Hit" (unten) gemessen wurden. Die Peaks bei 6 und 12 zeigen den detektierten Kohlenstoff, die Peaks bei 5, 5,5, 10 und 11 die detektierten Boratome. Die Anzahl der Atome die als „Multiple Hit“ gemessen wurden, ist um den Faktor 10 größer

8. Zusammenfassung

In dieser Diplomarbeit wurde das Ausscheidungsverhalten von Bor im Vergütungsstahl 42CrMo4 untersucht.

Bor, das sich grundsätzlich positiv auf die Durchhärbarkeit des Materials auswirken soll, um dadurch die Dauerfestigkeit großer, geschmiedeter Kurbelwellen zu erhöhen, scheidet sich, stark abhängig von den Abkühlbedingungen, entlang ehemaliger Austenitkorngrenzen ab. Dort bildet es eine Korngrenzenphase aus und verschlechtert so, in Kombination mit einem martensitisch/bainitischen Mischgefüge, die Zähigkeitseigenschaften des Stahls.

Anhand von im Dilatometer wärmebehandelten Proben konnte einerseits ein ZTU-Diagramm des vorliegenden Materials erstellt werden, andererseits die Eigenschaftsveränderung mit zunehmend verlangsamer Abkühlung in Form von abfallender Kerbschlagarbeit nachgewiesen werden. Bereits bei geringfügig verlangsamer Abkühlung kann, infolge der schädlichen Ausscheidungen und der vorhandenen Mikrostruktur, von einem spröden Werkstoffverhalten gesprochen werden.

Ausscheidungen aus einer ölvergüteten Kurbelwelle und einer Kerbschlagprobe aus den Dilatometerversuchen wurden mit Hilfe der Lift-out Methode am FIB/REM zu Atomsondenspitzen verarbeitet, um anschließend ihre chemische Zusammensetzung im Rahmen einer APT-Untersuchung zu bestimmen. Es ist davon auszugehen, dass es sich bei den gefundenen Teilchen die entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen vorliegen um Ausscheidungen der Zusammensetzung $M_{23}(BC)_6$ handelt.

Literaturverzeichnis

- [1] „Total Materia; Die weltweit umfangreichste Werkstoffdatenbank; Boron in Steel: Part One,“ November 2007. [Online]. Available:
<http://www.keytometals.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=kts&NM=212>. [Zugriff am 25 März 2014].
- [2] „AMG Vanadium, Inc.,“ 2011. [Online]. Available:
<http://www.metallurgvanadium.com/boronpage.html>. [Zugriff am 25 März 2014].
- [3] S. R. Keown und F. B. Pickering, „Some aspects of the occurrence of boron in alloy steels,“ *Metal Science*, pp. 225-234, July 1977.
- [4] C. R. Simcoe, A. R. Elesa und G. K. Manning, „Study of the effect of boron on the decomposition of austenite,“ *Journal of Metals*, pp. 193-200, January 1955.
- [5] H.-R. Lin und G.-H. Cheng, „Analysis of hardenability effect of boron,“ *Materials Science and Technology*, pp. 724-729, August 1990.
- [6] C. A. Suski und C. A. S. Oliveira, „Effect of austenitization temperature on the precipitation of carbides in quenched low carbon boron steel,“ *Metallogr. Microstruct. Anal.*, pp. 79-87, 2013.
- [7] G. Shigesato, T. Fujishiro und T. Hara, „Grain boundary segregation behaviour of boron in low-alloy steel,“ *Metallurgical and Materials Transactions A*, Januar 2014.
- [8] K. T. Aust, R. E. Hanneman, P. Niessen und J. H. Westbrook, „Solute induced hardening near grain boundaries in zone refined metals,“ *Acta Metallurgica*, pp. 291-302, März 1968.
- [9] „Total Materia; Die weltweit umfangreichste Werkstoffdatenbank; Boron in Steels: Part Two,“ Dezember 2007. [Online]. Available:
<http://www.keytometals.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=KTS&NM=214>. [Zugriff am 25 März 2014].
- [10] H.-R. Lin und G.-H. Cheng, „Hardenability effect of boron on carbon steels,“ *Materials Science and Technology*, pp. 855-859, Oktober 1987.

- [11] H. Asahi, „Effects of Mo addition and austenitizing temperature on hardenability of low alloy B-added steels,“ *ISIJ International*, Vol.42, Nr. Vol. 42, pp. 1150-1155, 2002.
- [12] G. F. Melloy, P. R. Slimmon und P. P. Podgursky, „Optimizing the boron effect,“ *Metallurgical Transactions*, pp. 2279-2289, Oktober 1973.
- [13] J. M. Dong, J. S. Eun, W. C. Young, S. L. Jae und M. K. Yang, „Effects of cooling rate, austenitizing temperature and austenite deformation on the transformation behaviour of high-strength boron steel,“ *Materials Science and Engineering A*, pp. 214-224, 2012.
- [14] SEP 1681:1998-06, „Richtlinien für Vorbereitung, Durchführung und Auswertung dilatometrischer Umwandlungsuntersuchungen an Eisenlegierungen,“ Juni 1998.
- [15] M. K. Miller, K. F. Russel und G. B. Thompson, „Strategies for fabricating atom probe specimens with a dual beam FIB,“ *Ultramicroscopy* 102, pp. 287-298, 2005.
- [16] D. W. Saxey, J. M. Cairney, D. McGrouther, T. Honma und S. P. Ringer, „Atom probe specimen fabrication methods using a dual FIB/SEM,“ *Ultramicroscopy* 107, pp. 756-760, 2007.
- [17] M. K. Miller und R. G. Forbes, „Atom probe tomography,“ *Material Characterization* 60, pp. 461-469, 2009.
- [18] T. F. Kelly und M. K. Miller, „Invited review article: Atom probe tomography,“ *Review of Science Instruments* 78, 2007.
- [19] B. Gault, M. P. Moody, J. M. Cairney und S. P. Ringer, *Atom probe microscopy*, New York: Springer Science+Business Media, 2012.
- [20] V. D. Eisenhüttenleute, *Werkstoffkunde Stahl Band 1: Grundlagen*, Düsseldorf: Springer Verlag, 1984.
- [21] L. Yao, B. Gault, J. M. Cairney und S. P. Ringer, „On the multiplicity of field evaporation events in atom probe: A new dimension to the analysis of mass spectra,“ *Philosophical Magazine Letter*, pp. 121-129, Februar 2010.
- [22] D. W. Saxey, „Correlated ion analysis and the interpretation of atom probe mass spectra,“ *Ultramicroscopy*, pp. 473-479, 2011.