TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Werkstoffmechanik mit Materialprüfamt für den Maschinenbau

Entwicklung neuer Legierungskonzepte mit niedrigem Kohlenstoffgehalt zur Herstellung von kontinuierlich schmelztauchverzinkten hochfesten Mehrphasenstählen

Dipl.-Ing. Kurt Leopold Satzinger

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:	UnivProf. DrIng. W. Volk
Prüfer der Dissertation:	1. UnivProf. Dr. mont. habil. Dr. h. c. E. Werner
	2. o. UnivProf. Dr. techn. HP. Degischer,
	Technische Universität Wien/Österreich

Die Dissertation wurde am 22. Juni 2011 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 4. Oktober 2011 angenommen.

Nicht das Ziel macht uns zu dem, was wir sind, sondern der Weg! (unbekannt)

Danksagung

Ich bedanke mich sehr herzlich bei jenen Personen, die mir diese Arbeit ermöglicht bzw. mich auf meinem Weg unterstützt haben.

Speziell gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Ewald Werner, Leiter des Lehrstuhls für Werkstoffkunde und Werkstoffmechanik an der Technischen Universität München, Herrn Prof. Dr. Hans-Peter Degischer, Leiter des Lehrstuhls für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie an der Technischen Universität Wien und Herrn Dr. Andreas Pichler, Fachverantwortlicher des Forschungsbereichs "Werkstofftechnik Kaltband" bei voestalpine Stahl Linz, für die Realisierung dieser Forschungsarbeit.

Weiters nimmt bei der Umsetzung dieser Dissertation mein Betreuer Herr Dr. Thomas Hebesberger eine tragende Rolle ein. Er stand mir mit Fachwissen, Menschenkenntnis und Begeisterung zur Seite und bereicherte meine wissenschaftliche Denkweise dadurch maßgeblich.

Lobend sind auch jene Personen zu erwähnen, die durch ihr Spezialwissen ihren Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben. Für die Klärung der auftretenden Mechanismen waren dabei die Ergebnisse von Herrn Dipl.-Ing. Karl Hauzenberger (Dilatometrie), Herrn Mario Panholzer (Metallografie), Herrn Dipl.-Ing. Christian Commenda (EBSD) und Frau Dr. Krystina Spiradek-Hahn (TEM) unumgänglich.

Kurzfassung

Der steigende Kundenwunsch nach der Verfügbarkeit von hochfesten, schmelztauchverzinkten Dualphasenstählen mit besten Schweißeigenschaften macht die Entwicklung von Stählen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt unumgänglich. Da durch eine Senkung der zulegierten Menge an Kohlenstoff das erreichbare Festigkeitsniveau abnimmt, müssen alternative Vorgehensweisen entwickelt werden, um dieses Ziel realisieren zu können. Dabei ist jedoch die Herstellbarkeit mit der verfügbaren Anlage weiterhin zu gewährleisten. Aus diesen Zielvereinbarungen wurde durch eine schrittweise Anpassung der chemischen Zusammensetzung, welche bei der voestalpine Stahl GmbH aktuell verwendetet wird, die benötigte Menge an Kohlenstoff verringert. Somit steht ein breites Feld unterschiedlicher Legierungsvarianten zur Verfügung, aus welchem nach Bedarf ausgewählt werden kann. Zusätzlich werden die Charakteristiken bzw. die Einflüsse der Prozessparameter diskutiert, um die wesentlichen Steuergrößen der Materialeigenschaften erkennbar zu machen.

Bei der Entwicklung spielten vor allem die Erhöhung der Festigkeit der Matrix und ein effizienter Einsatz des zulegierten Kohlenstoffs zur Festigkeitssteigerung eine wesentliche Rolle. Dazu wurde die aktuell bei der voestalpine Stahl verwendete chemische Zusammensetzung durch die Zugabe von Bor bzw. durch eine Erhöhung der Siliziummenge und durch eine Kombination aus diesen Maßnahmen modifiziert. Diese Vorgehensweise ermöglicht bereits eine deutliche Reduktion des benötigten Kohlenstoffs auf 0.10 Masse-%. Eine weitere Senkung des Kohlenstoffs ist durch die Nutzung eines Festigkeitsbeitrages aus der Kaltverformung möglich, welche bei der Kaltwalzung in das Material eingebracht wird. Dazu muss die auftretende Rekristallisation während der Glühbehandlung bei der Schmelztauchverzinkung verzögert werden. Die Substitution von Chrom durch Molybdän und eine angepasste Glühbehandlung erlauben eine Senkung auf 0.08 Masse-% Kohlenstoff. Da aus dieser Maßnahme eine deutliche Erhöhung der Legierungskosten resultiert, wurde das Potential einer Kostenoptimierung durch eine teilweise Substitution von Molybdän durch Titan analysiert.

1	MOTIVATION UND EINLEITUNG	1
2	LITERATUR	4
2.1 2.1.1 2.1.2 2.1.3	Advanced High Strength Steels (AHSS) Dualphasenstähle (DP-Stähle) Komplexphasenstähle (CP-Stähle) Wesentliche Merkmale zur Unterscheidung von DP-/CP-Stählen	4 5 7 7
2.2 2.2.1 2.2.2	Grundlagen zur Phaseneinstellung in Multiphasenstählen Phasenumwandlung bei der Erwärmung von kaltgewalztem Warmbandgefüge Phasenumwandlung bei kontinuierlicher Abkühlung von austenitisierten	9 9
2.2.3	Gefügen Phasenumwandlung während isothermer Haltephasen	11 14
2.3	Wirkung ausgewählter Legierungselemente auf die Phasenumwandlung beim Erwärmen und Abkühlen	16
2.4	Mechanismen zur Streckgrenzenerhöhung der Matrix in DP-Stählen	22
2.5	Kristallerholung und Rekristallisation	26
3	EXPERIMENTELLES	30
3.1 3.1.1 3.1.2 3.1.2.1 3.1.2.2 3.1.3	Materialherstellung und Probenanfertigung Großtechnische Herstellung Kleintechnische Herstellung Warmwalzsimulator Kaltwalzsimulator Drahterodiermaschine	30 30 30 30 31 31
3.2 3.2.1 3.2.2	Glühaggregate zur Probenherstellung Dilatometer MULTIPAS (Multipurpose Annealing Simulator)	31 31 32
3.3 3.3.1 3.3.1.1 3.3.1.2 3.3.1.3 3.3.2 3.3.2.1 3.3.2.2 3.3.3 3.3.3.1 3.3.3.1 3.3.3.2	Analyse Charakterisierung der Mikrostruktur Metallographische Untersuchungen Rasterelektronenmikroskopie (REM) und EBSD Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) Methoden zur Charakterisierung des Restaustenits Magnetjochmethode Röntgendiffraktometrie (XRD) Mechanische Prüfung und Bestimmung der Mikrohärte Zugprüfung Mikrohärteprüfung nach VICKERS	33 33 34 34 35 35 35 36 36 37

3.4 3.4.1 3.4.2	Durchgeführte Glühzyklen Untersuchungen zum Rekristallisations- und Austenitisierungsverhalten Untersuchungen der Phasenumwandlung bei kontinuierlicher Abkühlung	38 38 39
3.4.3	Untersuchungen der isothermen Phasenumwandlungen	39
3.4.4	Untersuchungen zum Schmelztauchverzinkungsprozess	40
3.5 3.5.1	Auswertung der Dilatometeruntersuchungen Ermittlung des Austenitisierungsgrades Ermittlung der Austenitmenge und des Kohlenstoffgehalte im Austenit wöhrend	42 42
5.5.2	der Austenitisierung	44
3.5.3 3.5.4	Ermittlung des Umwandlungsverhaltens bei kontinuierlicher Abkühlung Ermittlung der isothermen Umwandlungskinetik	45 46
4	ERGEBNISSE	48
4.1	Chemische Zusammensetzungen der untersuchten Stähle	48
4.2 4.2.1 4.2.2 4.2.3	Bor-Konzept Charakterisierung des Umwandlungsverhaltens bei kontinuierlicher Abkühlung Charakterisierung des isothermen Umwandlungsverhaltens Einfluss der Glüh- und Überalterungstemperatur beim Schmelztauch-	49 49 51
	verzinkungsprozess auf die Mikrostruktur und die mechanischen Kennwerte	52
4.3 4.3.1 4.3.2 4.3.3	Silizium-Konzept Charakterisierung des isothermen Umwandlungsverhaltens Ermittlung der Restaustenitmenge und des Kohlenstoffgehalts im Restaustenit Einfluss der Überalterungstemperatur beim Schmelztauchverzinkungsprozess auf die Mikrostruktur und die mechanischen Kennwerte	56 56 60 60
4.4 4.4.1 4.4.2 4.4.3	Silizium-Bor-Konzept Charakterisierung des Umwandlungsverhaltens bei kontinuierlicher Abkühlung Charakterisierung des isothermen Umwandlungsverhaltens Einfluss der Glüh- und Überalterungstemperatur beim Schmelztauchverzinkungsprozess auf die mechanischen Kennwerte	62 63 64 65
45	Molybdän-Konzent	68
4.5 4.5.1 4.5.2 4.5.2.1 4.5.2.2	Charakterisierung des Umwandlungsverhaltens bei kontinuierlicher Abkühlung Charakterisierung des isothermen Umwandlungsverhaltens Einfluss von Niob auf die Phasenumwandlung Einfluss der Substitution von Chrom durch Molvbdän auf die	68 70 72
152	Phasenumwandlung	73
4.3.3	Härte	76
4.5.4	Mechanische Kennwerte nach Anpassung der Wärmebehandlung des Schmelztauchverzinkungsprozesses	77
4.3.3	Kennwerte beim Schmelztauchverzinkungsprozess	78

4.6 4.6.1 4.6.2	Molybdän-Titan-Konzept Charakterisierung des Umwandlungsverhaltens bei kontinuierlicher Abkühlung Einfluss der Glüh- und Überalterungstemperatur beim Schmelztauchverzinkungsprozess auf die mechanischen Kennwerte	80 80 82
4.7	Spezielle Untersuchungen an ausgewählten Stählen	83
4.7.1	Untersuchungen zum Rekristallisationsverhalten mit REM und EBSD	83
4.7.2 4.7.3	Restaustenitstabilisierung während der Überalterungstemperatur Mikrostrukturuntersuchungen mittels TEM	88 92
5	DISKUSSION	97
5.1	Allgemeine Lösungsansätze der Problemstellung	97
5.2	Bor-Konzept	98
5.2.1	Phasenumwandlungsverhalten bei kontinuierlicher Abkühlung	98
5.2.2 5.2.3	Isothermes Phasenumwandlungsverhalten Einfluss der Prozessparameter des Schmelztauchverzinkungsprozesses auf die Mikrostruktur und die mechanischen Kennwerte	98 99
5.3	Silizium-Konzept	101
5.3.1	Phasenumwandlungsverhalten bei kontinuierlicher Abkühlung	102
5.3.2 5.3.3	Isothermes Phasenumwandlungsverhalten Einfluss der Prozessparameter der Schmelztauchverzinkung auf die	102
	Mikrostruktur und die mechanischen Kennwerte	104
5.4	Silizium-Bor-Konzept	106
5.4.1	Phasenumwandlungsverhalten bei kontinuierlicher Abkühlung	106
5.4.2	Isothermes Phasenumwandlungsverhalten	107
5.4.3	Mikrostruktur und die mechanischen Kennwerte	108
5.5	Molybdän-Konzept	110
5.5.1	Phasenumwandlungsverhalten bei kontinuierlicher Abkühlung	111
5.5.2	Isothermes Phasenumwandlungsverhalten	111
5.5.3	Einfluss der Prozessparameter der Schmelztauchverzinkung auf die	
	mechanischen Kennwerte	114
5.5.4	Einfluss der Substitution von Cr durch Mo auf die mechanischen Kennwerte	115
5.6	Molybdän-Titan-Konzept	116
5.6.1	Phasenumwandlungsverhalten bei kontinuierlicher Abkühlung	116
5.6.2	Einfluss der Prozessparameter der Schmelztauchverzinkung auf die mechanischen Kennwerte	117
5.7	Spezielle Analysen an ausgewählten Konzepten	118

5.7.1	Zugfestigkeitsabschätzung von kaltverfestigten ferritisch-martensitischen	
	Gefügen nach unterschiedlichen Glühbehandlungen	118
5.7.1.1	Einfluss der Glühbehandlung auf die kaltverfestigte ferritische Matrix	126
5.7.1.2	Einfluss ausgewählter Legierungselemente (Mo, Cr, Nb, Ti) auf die	
	Rekristallisation	131
5.7.2	Restaustenitstabilisierung während der Überalterung	134
5.7.3	TEM-Untersuchungen zur Klärung des Einflusses ausgewählter	
	Prozessparameter (HAT, T_{AN} , T_{OA})	137
6	ZUSAMMENFASSUNG	140
	LITERATURVERZEICHNIS	146
	ABBILDUNGSNACHWEIS	154

a	Kristallgitterparameter	f_{T}	Volumenanteil der
$A_1; A_2$	Konstante	EVZ	Fouerverzinlangeenlage
A_{35}	Bruchdehnung bei 35 mm	ΓVΖ	reuerverzinkungsanlage
	Messlänge	f^{-}	Volumenanteil Ferrit
A_{80}	Bruchdehnung bei 80 mm	G	Schubmodul
, theo	Messlange	HAT	Haspeltemperatur
A_{80}^{theo}	berechnete Bruchdehnung für 80 mm Messlänge bei	HR	Heizrate
	verkürzter Messlänge	HRTEM	hochauflösendes Trans-
$A_{ m g}$	Gleichmaßdehnung		("High Resolution")
AHSS	Advanced High Strength Steels	HSIF	High Strength Interstitial Free
b	Burgersvektor	HSLA	High Strength Low Alloy
BH	Bake Hardening	HT	Haltetemperatur
Ci	Massenkonzentration des Elemtents i	HV1	Vickershärte mit 10 N Prüfmasse
CCT	Continuous Cooling Trans-	$HV^{\alpha'}$	Vickershärte von Martensit
	formation	$HV^{\alpha'}_{\rm GHP}$	Vickershärte von Martensit
$c_{\rm C}^{\gamma}$	Massenkonzentration von Kohlenstoff in Austenit		nach Grange, Hribal und Porter
Ci	Massenkonzentration des	InLens	InLens-Detektor bei REM- Untersuchungen
	Elements 1	k	Konstante
C-Mn	Kohle-Mangan	K(T)	temperaturabhängige
СР	Complex Phase		Konstante
d	"mittlere" Korngröße	$k_{\rm i}$	Verfestigungsfaktor von
D	Diffusionskoeffizient	VD	Viihlroto
DP	Dualphase		Kulliate
EBSD	Electron Backscattered		Hall-Petch-Koeffizient
EDY	Electron Dispersive X Pay		Low Cardon
LDA	Diffraction		Messiange beim Zugversuch
Fe ₃ C	Zementit	M _f	Martensitinnsntemperatur
$f_{ m hPh}$	Volumenanteile der harten	Ms	Martensitstarttemperatur
·	Phase	n	Avrami-Exponent
$f_{ m i}$	Volumenanteile der Phase i	n.p.	nicht publiziert
f_{M}	Volumenanteile der Matrix	Nb(C,N)	Niobkarbonitride
		NbC	Niobkarbide

Symbolverzeichnis

Р	Phase	TiC	Titankarbide			
PD	Packungsdichte	TiN	Titannitride			
PM	Partiell martensitisch	T_{OA}	Überalterungstemperatur			
q	Zeitexponent der R _{xx}		(OA overaging)			
RA	Restaustenit	$t_{\rm OA}$	Uberalterungszeit (OA overaging)			
r _c	maximaler Kornradius	$T_{\rm O}$ Ouench-Temperatur				
$R_{\rm eH}$	obere Streckgrenze	× t _{rekr}	Zeitkonstante			
$R_{\rm eL}$	untere Streckgrenze	TRIP	Transformation Induced			
REM	Rasterelektronenmikroskop		Plasticity			
<i>R</i> _m	Zugfestigkeit	$T_{\rm Zn}$	Zinkbadtemperatur			
$R_{\rm m}^{\rm DP}$	Zugfestigkeit des unverformten DP-Gefüges	$t^{\alpha \rightarrow \gamma}$	Ferrit-zu-Austenit- umwandlungszeit (Beginn der			
$R_{\rm m}^{\rm DP}{}_{\rm KV}$	Zugfestigkeit des		ersten Austenitbildung = 0 s			
	martensitischen Gefüges	ULC	Ultra Low Carbon			
R_m^{α}	Zugfestigkeit von Ferrit	V	Bandgeschwindigkeit			
$R_{\rm m}^{\alpha'}$	Zugfestigkeit von Martensit	V(t)	umgewandelter Anteil des Gefüges zum Zeitpunkt t			
$R_{\rm m}^{\alpha'}{}_{\rm BDY}$	Zugfestigkeit von Martensit nach Bayram, Durmus und Yazici	$W_{ m i}$	Wirkung des Elements i pro Masse-% auf die Mischkristall verfestigung			
$R_{\rm m}^{\alpha}{}_{\rm KV}$	Zugfestigkeit des	X	Diffusionsweg			
	kaltverfestigten Ferrits	X	rekristallisierter Mengenanteil			
$R_{\rm p0.2}/R_{\rm m}$	Streckgrenzenverhältnis	Xi	Massenanteil des Elements i			
$R_{\rm p0.2}$	0.2 % Dehngrenze	XRD	Röntgendiffraktometrie (X-Ray			
r_{T}	Teilchenradius (Ausscheidung)		Diffraction)			
$R_{\rm xx}$	Rekristallisation	ZTU	Zeit Temperatur Umwandlung			
SE	Sekundärelektronen	$\Delta R_{\rm m}({\rm t}_{\rm i})$	Kaltverfestigung zum			
t	Zeit					
$T_{\rm AN}$	Glühtemperatur	$\Delta \sigma_{ m KG}$	Festigkeitsbeitrag aus der Korngröße			
$t_{\rm AN}$	Glühzeit	$\Delta \sigma_{-}$	Festigkeitsbeitrag aus			
TEM	Transmissionselektronen-		Mischkristallverfestigung			
T _{Halte}	isotherme Haltetemperatur	$\Delta \sigma_{ m T}$	Festigkeitsbeitrag aus Ausscheidungsverfestigung			
<i>t</i> _{Halte}	isotherme Haltezeit	$\Delta \sigma_{ m o}$	Festigkeitsbeitrag aus der			
Ti(C,N)	Titankarbonitride	,	Versetzungsdichte			

Symbolverzeichnis

Γ	Linienenergie		
α'	Martensit	$\theta_{im\alpha}$	Karbidbildung im Innern der
α ^{an}	angelassener Martensit		ferritischen Bereiche
$\alpha_{\rm B}$	Bainit	$\theta_{zw. \alpha}$	Karbidbildung an den Rändern des bainitischen Ferrits
$\alpha_b^{n\ddot{u}}$	nicht übersättigter bainitischer Ferrit	ρ	Versetzungsdichte
$\alpha_{b}^{\ddot{u}}$	an Kohlenstoff übersättigter	$\sigma_{\! m DP}$	Zugfestigkeit DP-Gefüge
	bainitischer Ferrit	σ_0	Peierls-Nabarro-Spannung
α	Ferrit; Werkstoffkonstante	$\sigma_{\rm i}$	Zugfestigkeit der Phase i
γ	Austenit	$ au_{ m inc}$	Inkubationszeit
$\gamma^{\rm a}$	an Kohlenstoff angereicherter Austenit		

1 Motivation und Einleitung

Aktuelle Entwicklungen in der Automobilindustrie weisen darauf hin, dass Forschung und Entwicklung zu Beginn des angebrochenen Jahrtausends das Ziel der Ressourcen- und Energieschonung haben. Die Optimierung der Antriebsaggregate und der Aerodynamik, in Kombination mit dem Einsatz von alternativen Antriebssystemen, gelten dabei als innovative Maßnahmen, um konservative Fortbewegungskonzepte anzupassen. Diskussionen zu diesem Thema berücksichtigen jedoch vielfach nur solche Aspekte und ignorieren bzw. unterschätzen die Wichtigkeit der verwendeten Materialien. Wurde Stahl im Karosseriebau ursprünglich jahrzehntelang nur eingesetzt, weil für die Bewältigung von höheren Geschwindigkeiten eine gewisse Mindestmasse zweckmäßig ist und dieses Metall kostengünstig im Vergleich zu vorhandenen Alternativen war, hat sich das Bild in den letzten Jahren grundlegend verändert.

Hohe Ölpreise und der zunehmende Einsatz von Aluminium haben zur Entwicklung von hochfesten Stählen ("Advanced High Strength Steels" [AHSS]) für die Automobilindustrie geführt. Die Erhöhung der Festigkeit erlaubt eine Verringerung der erforderlichen Bauteildicken, wodurch eine Reduktion der Rohkarosseriemasse möglich wird, welche zur Verringerung des Treibstoffverbrauchs herangezogen werden kann. Erscheint der Werkstoff Stahl vorerst durch seine hohe Dichte (7.9 g/cm³) als grundsätzlich ungeeignet für Leichtbauanwendungen, kann durch die hohe Festigkeit ein marktfähiges Produkt zu klassischen Leichtbaumaterialen hergestellt werden.

Für die Anwendungen im Automobilbereich hat sich aus den AHSS vor allem die Werkstoffklasse der Dualphasen-Stähle etabliert, welche aufgrund ihres hervorragenden Festigkeits-Dehnungs-Potentials von namhaften Automobilherstellern zur Realisierung ihrer Modelle verwendet wird.

Der Anspruch an ein ergonomisches Modelldesign hinsichtlich Erreichbarkeit und Bedienbarkeit der Armaturen, aber auch der Wunsch nach einer Rundumsicht erfordert den Bau von kompakten, hochfesten Fahrgastzellen, welche eine Reduktion von massiv ausgeführten Verstrebungen (A-, B-, C-Säule) erfordern und trotzdem höchsten Insassenschutz gewährleisten müssen.

Diese Wünsche können nur durch die Entwicklung von geeigneten Materialen erfüllt werden, welche zu komplizierten Strukturen umgeformt werden können und die

1 Einleitung

erforderlichen Festigkeiten aufweisen. Die aktuell produzierten Festigkeitsklassen bis 800 MPa werden zukünftig auf 1000 MPa erweitert, wodurch eine unweigerliche Absenkung der erreichbaren Dehnungen auftritt. Entwicklungsziel ist dabei nicht die Herstellung des ultimativen Werkstoffs für jegliche Art der Anwendung, sondern eine gezielte Optimierung der Eigenschaften für gegebene Anforderungen und Wünsche der Kunden. Die Realisierung von Stählen mit hohen Festigkeiten und passablen Dehnungen setzt die Kenntnis der auftretenden Phasenumwandlungen voraus.

Zusätzlich zu den mechanischen Eigenschaften des Endprodukts ist die Verarbeitbarkeit des Werkstoffs entscheidend für dessen Vermarktbarkeit. Ein wesentlicher Faktor ist dabei die Schweißeignung des Werkstoffs, da Schweißen eine rasche sowie kostengünstige Fügetechnik zur Herstellung der geforderten Leichtbaukonstruktionen ist. Da sich die Schweißeignung bei der Senkung der zulegierten Mengen an Kohlenstoff verbessert, wird in der Werkstoffentwicklung ein möglichst geringer Mengenanteil angestrebt. Diese Maßnahme senkt jedoch die erreichbare Festigkeit, wodurch die Entwicklung von kohlenstoffreduzierten, hochfesten Stählen einen herausfordernden Prozess darstellt.

Neben der Erreichung der geforderten Festigkeit und der Verarbeitbarkeit spielt auch der Korrosionsschutz des Grundmaterials eine wesentliche Rolle. Eine etablierte Methode ist dafür die Verwendung eines kathodischen Korrosionsschutzes in Form einer Verzinkung des Materials. Die kostengünstigste Möglichkeit zur Aufbringung dieser Korrosionsschutzschicht ist dabei eine Schmelztauchverzinkung, bei der das Bandmaterial durch eine Wanne mit flüssigem Zink gezogen und anschließend das überschüssige Zink mit Luft abgeblasen wird. Da dazu das Zink flüssig bleiben muss, sind die Herstellparameter eingeschränkt.

Für die einwandfreie Produktion von verzinktem Stahlband mit der geforderten Festigkeit sind die technischen Möglichkeiten der Anlage, hinsichtlich maximaler Heizraten, Kühlraten und sonstiger Prozessparameter, oftmals nicht ausreichend. Eine Anpassung des Legierungsdesigns ist ein möglicher Weg, um das Material dennoch herstellen zu können. Selbst wenn alle diese Herausforderungen gelöst sind, muss das Material für den Kunden leistbar bleiben. Daraus folgt eine deutliche Einschränkung der verwendbaren Legierungselemente, weswegen man versucht, teure Elemente zu reduzieren oder ganz bzw. teilweise durch billigere zu substituieren.

Im Zuge dieser Dissertation werden alternative Legierungskonzepte zur Erreichung von hochfesten, kohlenstoffreduzierten, schmelztauchverzinkten DP-Stählen unter

Berücksichtigung der diskutierten Faktoren entwickelt. Dazu wird von einer aktuell verwendeten Legierung der voestalpine Stahl ausgegangen. Eine schrittweise Modifikation der chemischen Zusammensetzung erlaubt die Festigkeitssteigerung bei gleichzeitiger Senkung des Kohlenstoffs. Die Nutzung unterschiedlicher Verfestigungsmechanismen bei den entwickelten Stählen ermöglicht die Klärung auftretender Effekte und macht ein Sortiment von Legierungskonzepten mit Festigkeitsniveaus bis 1000 MPa bei 10 % Bruchdehnung verfügbar. Für die dafür notwendigen Analysen wurden Glühversuche durchgeführt, welche mit den Ergebnissen aus Härtemessungen und mechanischen Kennwerten kombiniert wurden, um das Umwandlungsverhalten der Stähle zu untersuchen. Daran anschließend wurde an ausgewählten Stählen eine detaillierte Analyse auftretender Mechanismen mit Hilfe von erweiterten Glühversuchen, Licht-, Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskopuntersuchungen sowie durch Röntgendiffraktometrie und EBSD-Messungen durchgeführt.

2 Literatur

2.1 Advanced High Strength Steels (AHSS)

Wie einleitend diskutiert, werden Stähle mit Festigkeiten im Bereich zwischen 500 – 1200 MPa und guten Umformeigenschaften benötigt. Diese Produktgruppe wird unter dem Begriff "Advanced High Strength Steels" (AHSS) zusammengefasst (Abbildung 2.1). Entsprechend der eingestellten Phasen in der Mikrostrukur unterscheidet man zwischen Dualphasenstähle (DP-Stähle), Komplexphasenstähle (CP-Stähle) und TRIP-Stähle (TRansformation Induced Plasticity-Stähle). Durch die Einstellung der Phasen hinsichtlich Menge und Eigenschaften in der Mikrostruktur kann eine Anpassung der Materialeigenschaften an die gewünschten Anforderungen ermöglicht werden.





Durch die Koexistenz verschiedener Phasen können Mehrphasenstähle als "metallurgische Verbundwerkstoffe" verstanden werden, die im Vergleich zu konventionellen Stählen hohe Festigkeiten und hohe Bruchdehnungen im Bereich zwischen 10 - 30 % verfügbar machen [1].

2.1.1 Dualphasenstähle (DP-Stähle)

DP-Stähle gehören zu den AHSS und bestehen aus einer weichen, ferritischen Matrix, in welche eine zweite, härtere Phase (Martensit) eingebettet ist. Durch diese Phasenkombination resultiert ein Eigenschaftsprofil, das durch eine niedrige Streckgrenze, eine hohe Verfestigung, eine hohe Zugfestigkeit und eine gute Gleichmaß- und Gesamtdehnung charakterisierbar ist. In Abbildung 2.2 sind eine schematische Darstellung der Mikrostruktur und die Phaseneinstellung während eines Schmelztauchverzinkungsprozesses dargestellt.



Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Gefüges von DP-Stählen inkl. der Phaseneinstellung während des Schmelztauchvezinkungsprozesses

Fischmeister und Karlsson [2] erklären die Eigenschaften von DP-Stählen mit der plastischen Verformung der ferritischen Matrix, während die martensitischen Bereiche beinahe unverformt bleiben. Ashby [3] beschreibt die starke Verfestigung einer zweiphasigen Mikrostruktur durch das Auftreten von geometrisch notwendigen Versetzungen. Diese werden bei der plastischen Deformation gebildet, um den Zusammenhalt der Phasengrenzen zwischen der verformten weichen Matrix und den unverformten martensitischen Bereichen zu ermöglichen. Mit zunehmender Verformung steigt die Versetzungsdichte, wodurch ein Anstieg der Streckgrenze erfolgt. Eine gebräuchliche Abschätzung der Zugfestigkeit von Dualphasenstählen ist durch die lineare Mischungsregel gegeben [4,5]:

$$\sigma_{\rm DP} = \sigma_{\rm F} * f_{\rm F} + \sigma_{\rm MA} * f_{\rm MA} \tag{1}$$

 $f_{\rm F}, f_{\rm MA}$ Volumenanteil (F... Ferrit, MA... Martensit) $\sigma_{\rm F}, \sigma_{\rm MA}$ Zugfestigkeit (F... Ferrit, MA... Martensit)

In Abbildung 2.2 (rechts) ist der schematische Glühverlauf für die Herstellung eines DP-Gefüges mittels eines Schmelztauchverzinkungsprozesses dargestellt. Dabei wird das Ausgangsmaterial im Zweiphasengebiet (Ferrit + Austenit) geglüht. Im Anschluss an die Glühphase erfolgt eine langsame Abkühlung, bei der das Ferritwachstum gezielt gesteuert werden kann. Bei der weiteren raschen Abkühlung kommt es zur Umwandlung des Austenits in Martensit. Die Perlit- bzw. Bainitbildung wird in beiden Fällen durch die Kombination der verwendeten Kühlraten und des Legierungskonzepts gezielt unterdrückt. Bei höherfesten DP-Stählen erfolgt die Glühbehandlung auch bei höheren Temperaturen, wodurch es zu einer vollständigen Austenitisierung kommt. Wesentlich dabei ist, dass die Einstellung der Ferritmenge bei der Abkühlung erfolgt. [6,7,8,9]. In Tabelle 2.1 sind die chemischen Zusammensetzungen von schmelztauchverzinkten DP-Stählen einiger Stahlhersteller und einer ausgewählten Anwendung mit einer Festigkeit von 1000 MPa zusammengefasst. Nr. 00 entspricht der chemischen Zusammensetzung der Serienproduktion bei voestalpine Stahl. Die publizierte chemische Zusammensetzung Nr. *4 niedrigem zeigt, dass erste schmelztauchverzinkte, hochfeste DP-Stähle mit Kohlenstoffgehalt am Markt angeboten werden.

Nr.		С	Si	Mn	Cr	Mo	Nb	В	Ti
00	voestalpine Stahl [10]	< 0.16	///Σ	Si, Mn, Cr, M	₄₀ < 3.1	0/////	0.020	0.000	0.00
*1	ArcelorMittal [11]	< 0.18	< 0.60	< 2.40	n.p.	n.p.	n.p.	n.p.	n.p.
*2	SSAB [12]	0.13	0.20	1.00	n.p.	n.p.	0.015	n.p.	n.p.
*3	ThyssenKrupp AG [13]	< 0.20	< 0.60	< 2.50	n.p.	n.p.	n.p.	n.p.	n.p.
*4	NISSAN Bauteil [14] (Arcelor/Nippon Steel)	0.07	0.60	2.20	n.p.	n.p.	n.p.	n.p.	n.p.

Tabelle 2.1:Chemische Zusammensetzung (Angaben in Masse-%) von DP-Stählen ausge-
wählter Stahlhersteller; (n.p. ... nicht publiziert)

2.1.2 Komplexphasenstähle (CP-Stähle)

Komplexphasenstähle bestehen aus einer mehrphasigen Mikrostruktur, welche aus Ferrit, Bainit, Martensit und angelassenem Martensit gebildet wird. Ein wesentlicher Unterschied zu den DP-Stählen ist, dass in CP-Stählen die Phasen mit mittlerer Festigkeit (Bainit, angelassener Martensit) dominant sind [6,7,9,15] und somit keine einzelne Phase als Matrix festgelegt werden kann [6]. In Abbildung 2.3 sind schematisch eine typische Mikrostruktur und die Phaseneinstellung bei einem Schmelztauchverzinkungsprozess abgebildet. Das Festigkeitsniveau wird primär durch die Einstellung der Festigkeiten und Mengenanteile der harten Phasen bestimmt. Die Phasenfestigkeiten können dabei durch Mikrolegierung und Kornfeinung gesteigert werden. [6,7,8,15].



Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Gefüges von CP-Stählen inkl. der Phaseneinstellung während des Schmelztauchvezinkungsprozesses

Die Bildung der CP-Mikrostruktur erfordert eine gezielte Unterdrückung der Ferritbildung während des Glühens bzw. des Abkühlens. Dies macht eine Glühung im Austenitgebiet erforderlich, woraus eine vollständige Ferrit-zu-Austenitumwandlung resultiert. Durch die Anwendung von hohen Abkühlraten, in Kombination mit einem erhöhten Legierungsanteil, wird die Ferritbildung erschwert [6,7,16]. Dies führt zur Bildung von Bainit und Martensit während der Abkühlung.

2.1.3 Wesentliche Merkmale zur Unterscheidung von DP-/CP-Stählen

CP-Stähle weisen im Vergleich zu DP-Stählen mit gleicher Festigkeit eine signifikant höhere Streckgrenze auf. Dadurch ist eine Unterscheidung dieser beiden Werkstoffgruppen in erster Näherung durch den Vergleich des Streckgrenzenverhältnisses möglich, wie in Abbildung 2.4 dargestellt ist. Die niedrige Streckgrenze der DP-Stähle resultiert aus Restspannungen und beweglichen Versetzungen an den Phasengrenzen zwischen Martensit und Ferrit. Diese werden bei der Umwandlung von Austenit in Martensit, aufgrund der Volumenzunahme von Martensit, im angrenzenden Ferrit gebildet [17]. Die Modellierung der auftretenden Spannungen in der Mikrostruktur mit dreidimensionalen Finite Elemente-Berechnungen zeigt, dass die auftretendende Kaltverfestigung durch die Phasenumwandlung an der Phasengrenzfläche mit steigender Martensitmenge zunimmt [18]. Bei einer Zugfestigkeitssteigerung durch die Erhöhung des Martensitanteils geht die Matrixfunktion des Ferrits zunehmend verloren, woraus ein Anstieg des Streckgrenzenverhältnisses resultiert [7].

Durch den höheren Anteil an harten Phasen und den geringeren Festigkeitsunterschied zwischen diesen sind in CP-Stählen weniger geometrisch notwendige Versetzungen erforderlich, um die Kohäsion der Phasengrenzen zu ermöglichen. Aus der homogeneren Aufnahme der plastischen Verformungen durch die geringen Festigkeitsunterschiede der Phasen zeigen CP-Stähle einen hohen Widerstand gegen Porenbildung. Dadurch zeigen CP-Stähle bei gleicher Zugfestigkeit deutlich bessere Biege- und Lochaufweitungsergebnisse [16].



Abbildung 2.4: Schematischer Vergleich der Streckgrenzenverhältnisse von DP-und CP-Stählen in Abhängigkeit der Zugfestigkeit

Da die Festigkeitssteigerung in DP-Stählen primär durch die Erhöhung der Martensitfestigkeit bzw. –menge geschieht, kommt es bei hohen Belastungen durch den hohen Festigkeitsunterschied zwischen der ferritischen Matrix und den eingebetteten Martensitinseln zu einer Schädigung an den Phasengrenzen. Mikromechanische Modellierungen konnten zeigen, dass die Senkung der Festigkeit der harten Phase dem Aufreißen der Phasengrenzen entgegenwirkt [19]. Geringe Mengen an Bainit reduzieren diesen Festigkeitsunterschied, wodurch die Materialeigenschaften bzw. das Schädigungsverhalten drastisch verbessert werden. Dieses Wissen spielt bei der Herstellung von modernen DP-Stählen eine wichtige Rolle. Aufgrund des fließenden Übergangs dieser beiden Werkstoffgruppen scheint die Unterscheidung zwischen DP- und CP-Stählen anhand der auftretenden Phasen nicht ausreichend zu sein. Ein zweckmäßigeres Kriterium zur Separation stellt demgegenüber die Neigung zur Matrixbildung dar, weshalb diese in den weiteren Betrachtungen Anwendung findet. Die entsprechende Klassifizierung von kontinuierlich schmelztauchveredelten Mehrphasenstählen ist in DIN EN 10336: 2007 geregelt.

2.2 Grundlagen zur Phaseneinstellung in Multiphasenstählen

2.2.1 Phasenumwandlung bei der Erwärmung von kaltgewalztem Warmbandgefüge

Für die Herstellung von CP- bzw. DP-Stählen wird ferritisch-perlitisches Warmband verwendet, um die Walzkräfte bei der anschließenden Kaltwalzung zu reduzieren. Zusätzlich befinden sich geringe Mengen an Bainit und Martensit in der Mikrostruktur, da deren Bildung bei der Produktion nicht vermeidbar ist. Durch die Kaltwalzung kommt es zur Streckung der Ferritkörner und der Perlitinseln in Walzrichtung bzw. zu einer Stauchung normal zu dieser [20]. Die Verformung ist proportional zur Abnahme der Blechdicke. Bei der Erwärmung dieses kaltgewalzten Ausgangsgefüges treten Erholung und Rekristallisation auf, bei welcher die Defektdichte der deformierten Ferritkörner reduziert wird und diese im Anschluss daran durch polygonale Körner ersetzt werden (vgl. 2.5). Sobald die A_{c1} -Temperatur erreicht wird, kommt es zur Bildung von Austenit, unabhängig vom Ausgangszustand des Gefüges vor der Erwärmung [21]. Die Umwandlung von metastabilen Phasen (Martensit) findet jedoch im Vergleich zu den Gleichgewichtsphasen (Ferrit, Perlit) aufgrund des stärkeren Ungleichgewichts rascher statt [22]. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Menge an umgewandeltem Austenit zu, bis bei der A_{c3} -Temperatur die Umwandlung abgeschlossen ist.

Die stattfindende Umwandlungsreaktion kann folgendermaßen beschrieben werden:

$$\begin{array}{c} \alpha + Fe_{3}C \longrightarrow \gamma \end{array} \tag{2}$$

$$\begin{array}{c} \alpha & \dots \text{ Ferrit} \\ \gamma & \dots \text{ Austenit} \\ Fe_{3}C & \dots \text{ Zementit} \end{array}$$

Eine Unterscheidung zwischen der Austenitbildung im Temperaturbereich des Einphasenbzw. Zweiphasenbereichs ist dabei notwendig. Bei Temperaturen über A_{c3} sind sowohl Ferrit als auch Zementit instabil. Die gebildeten Austenitkörner im Zweiphasengebiet wachsen dabei rasch in ihre Umgebung. Der über A_{c1} erwärmte, instabile Zementit wandelt im Vergleich zu Ferrit nicht spontan in Austenit um. Wie in Abbildung 2.5 gezeigt ist, umschließen die Austenitbereiche bei weiterem Wachstum die Zementitteilchen und lösen diese auf.



Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Austenitbildung im $\alpha + \gamma$ -Zweiphasengebiet

Durch den um zwei Größenordnungen geringeren Diffusionkoeffizienten von Kohlenstoff in Austenit ist die Diffusion des Kohlenstoffs vom Zementit in den Austenit und vom Austenit an den Austenitrand des umzuwandelnden Ferrits geschwindigkeitsbestimmend für die Umwandlung [23]. Da die Austenitbildung eine diffusionsgesteuerte Umwandlung ist, resultiert ein Aufheizrateneffekt [24]. Aufgrund der geringen Löslichkeit von Kohlenstoff im Ferrit bzw. der hohen Kohlenstoffkonzentration im Zementit erfolgt bei der Austenitisierung eine Homogenisierung des Kohlenstoffs durch Diffusion. Bei der Austenitbildung zwischen der A_{c1} - und A_{c3} -Temperatur stellt sich bei einer bestimmten Temperatur die entsprechende Kohlenstoffkonzentration ein. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Menge des gebildeten Austenits bei gleichzeitiger Reduktion des Kohlenstoffgehalts in dieser Phase zu, bis sich bei vollständiger Austenitisierung der Kohlenstoffgehalt im Austenit der Durchschnittskonzentration der Legierung nähert [25].

2.2.2 Phasenumwandlung bei kontinuierlicher Abkühlung von austenitisierten Gefügen

Bei der Abkühlung von Austenit nach einer Austenitisierung scheidet sich bei der Gleichgewichtsabkühlung von Eisen-Kohlenstofflegierungen knapp unter der A_{e3} -Temperatur voreutektoider Ferrit aus [26]. Dabei handelt es sich um eine Phase mit kubisch raumzentriertem Kristallsystem, die sich durch eine geringe Kohlenstoff-löslichkeit auszeichnet. Mit zunehmender Bildung von Ferrit reichert sich der benachbarte Austenit mit Kohlenstoff an, bis dieser bei der eutektoiden Temperatur und einem Kohlenstoffgehalt von 0.8 Masse-% in Perlit zerfällt. Die Keimbildung dieser Phase findet bevorzugt an den Austenitkorngrenzen statt. Bei einer rascheren Abkühlung von Austenit entstehen nadelförmige Kristalle, die als Widmanstättenferrit bezeichnet werden [27].

Bei tieferen Temperaturen bildet sich Bainit. Obwohl Bainit bereits lange bekannt ist, sind in der Literatur unterschiedliche Bildungsmechanismen zu finden [28,29,30,31]. Meist wird Bainitbildung mit "kohärentem Wachstum" erklärt, welches durch eine Gitterverzerrung erleichtert wird. Durch die Bildung einer kubisch-raumzentrierten Phase, mit geringer Löslichkeit für Kohlenstoff aus dem Austenit, muss die Menge an gelöstem Kohlenstoff in diesen Bereichen verringert werden. Mechanismen, die dafür in Frage kommen, sind Kohlenstoffumverteilung durch Diffusion in den Austenit und die Bildung von Karbidausscheidungen. Eine Kombination aus diesen Mechanismen ist ebenfalls vorstellbar.

Aufgrund des großen Temperaturbereichs, in dem Bainitbildung stattfindet, treten unterschiedliche Morphologien auf. Diese werden als "oberer" und "unterer" Bainit bezeichnet. Beide Morphologien bilden Untereinheiten (engl. *sub units*) aus. Durch einen autokatalytischen Effekt geschieht die Keimbildung von neuen Untereinheiten im Bereich der Spitze der bereits umgewandelten, keilförmigen Bereiche, weshalb sich nadelförmige Bainitstrukturen (engl. *sheaves*) ausbilden. Das dickere Ende der keilförmigen Bainitnadel weist demnach auf eine ehemalige Austenitkorngrenze hin. Die Dicke der nadelförmigen Bainitstrukturen hängt stark von der Bildungstemperatur ab, wobei niedrige Temperaturen zur Bildung von feinen Subkornstrukturen führen. Aus der Bildung der nadelförmigen Bainitstrukturen im Austenit resultieren Scherspannungen, welche zu einer Erhöhung der

Versetzungsdichte im Vergleich zu Ferrit führen. Die Bildung von oberem Bainit kann somit folgendermaßen zusammengefasst werden [32]:

Die Ausscheidung von Karbiden (θ) an den Korngrenzen des bainitischen Ferrits (α_b) bewirkt im umliegenden Austenit (γ) eine Verarmung im Kohlenstoffgehalt, wodurch eine weitere Ferritbildung (α) begünstigt wird.

$$\begin{array}{l} \gamma & \longrightarrow \gamma + \alpha_{b}{}^{\ddot{u}} \\ & \longrightarrow \alpha_{b}{}^{\ddot{n}\ddot{u}} + \gamma^{a} \\ & \longrightarrow \alpha_{b}{}^{\ddot{n}\ddot{u}} + \alpha + \theta \end{array}$$

$\alpha_{b}{}^{u}$	mit Kohlenstoff übersättigter bainitischer Ferrit
$lpha_{b}^{n\ddot{u}}$	nicht übersättigter bainitischer Ferrit
γ ^a	mit Kohlenstoff angereicherter Austenit

Unterer Bainit bildet sich dagegen bei niedrigeren Temperaturen, bei denen die geringe Diffusionsrate bei der Umwandlung von Austenit (γ), neben der Karbidbildung an den Rändern des bainitischen Ferrits ($\theta_{zw. \alpha}$), zu einer zusätzlichen Karbidbildung im Innern der ferritischen Bereiche ($\theta_{im \alpha}$) führt.

$$\begin{array}{l} \gamma & \longrightarrow \gamma + \alpha_{b}{}^{\ddot{u}} \\ & \longrightarrow \theta_{\,\mathrm{im}\,\alpha} + \alpha_{b}{}^{n\ddot{u}} + \gamma^{a} \\ & \longrightarrow \alpha_{b}{}^{n\ddot{u}} + \alpha + \theta_{\,\mathrm{zw.}\,\alpha} + \theta_{\,\mathrm{im}\,\alpha} \end{array}$$

Bainitbildung findet statt, solange die freien Energien von Ferrit und Austenit, bei identischer chemischer Zusammensetzung, gleich sind [32]. Mit zunehmender Umwandlung von bainitischem Ferrit wird der umliegende Austenit mit Kohlenstoff angereichert, bis dieser einen kritischen Kohlenstoffgehalt erreicht, der eine weitere Austenitumwandlung verhindert (engl. *incomplete reaction phenomenon*). Durch das Auftreten von Karbidausscheidungen wird die Kohlenstoffkonzentration im Austenit soweit reduziert, dass eine weitere Bainitumwandlung bei konstanter Temperatur möglich ist. Dieser Mechanismus weist eine geringere Umwandlungsrate auf [25].

Bei tieferen Temperaturen nimmt die Mobilität der Atome ab, wodurch diffusionsgesteuerte Phasenumwandlungen erschwert werden. Die Martensitbildung ist ein diffusionsloser Umklappprozess von Austenit, welcher zu einer Änderung des Kristallgitters führt. Diese Bildung wird durch eine plastische Verformung der umliegenden weicheren Phasen abgebaut. Die Konzentration der Legierungsatome wird während der Umwandlung nicht verändert [32]. Durch die notwendige tetragonale Verzerrung des Martensitgitters bei Einlagerung von interstitiell gelösten Atomen wird die Martensitbildung erschwert, weshalb mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt im Austenit der Beginn (M_s) bzw. das Ende (M_f) der Martensitbildung zu immer niedrigeren Temperaturen sinkt [22,23]. Diese Gitterverzerrung führt zu einem Festigkeits- bzw. Härteanstieg sowie verringerten Verformungsvermögen [22]. Mechanismus einem Der der zu Martensitbildung unterscheidet zwischen der thermoelastischen Martensitbildung und der verformungs- bzw. spannungsinduzierten Martensitbildung. Bei der thermoelastischen Martensitbildung ist die Unterkühlung unter die Martensitstarttemperatur (M_s) die treibende Kraft, während diese bei der verformungs- bzw. spannungsinduzierten Martensitbildung durch mechanische Spannungen bzw. Deformationen hervorgerufen wird.

Bei thermoelastischer Martensitbildung erhöht sich die Triebkraft durch eine Temperatursenkung, bis diese die Martensitfinishtemperatur (M_f) erreicht. M_f ist dabei als jene Temperatur definiert, bei der mehr als 99 % martensitische Umwandlung stattgefunden hat. Eine konstante Temperatur zwischen M_s und M_f bewirkt keine weitere Triebkrafterhöhung, wodurch die martensitische Umwandlung stoppt. Der Transformationsstopp wird auf lokale Verformungen an der Umwandlungsfront zurückgeführt, welche den Austenit verfestigen.

Wird das Material von außen belastet, können Schubspannungen zur Martensitbildung führen, obwohl die thermoelastische Triebkraft alleine dafür zu gering ist. Das bedeutet, dass auch knapp über der Martensitstarttemperatur bereits die Bildung von Martensit möglich ist. Unterhalb von M_s ist die Phasenbildung eine Kombination der thermoelastischen und der deformationsinduzierten bzw. spannunginduzierten Martensit-bildung.

Verformungsinduzierte Martensitbildung tritt durch die Überschreitung der Fließspannung infolge einer plastischen Deformation auf. Dieser Mechanismus wirkt in metastabilen austenitischen Stählen bei der Bildung von Martensit. Bei einer spannungsinduzierten Martensitbildung sind dagegen die erforderlichen Spannungen für Martensitbildung geringer als die Fließspannung, weshalb Martensitbildung auch ohne plastische Deformationen erfolgen kann [21].

Liegt die M_f unter der Raumtemperatur, wandelt Austenit bei der Abkühlung nicht um. Aus der Menge des gebildeten Austenits kann auf die Stabilität des Restaustenits hinsichtlich einer martensitischen Umwandlung geschlossen werden. Unter der Annahme eines fixen Kohlenstoffgehalts für die Restaustenitstabilisierung folgt, dass beim Auftreten größerer Mengen an Restaustenit der Kohlenstoffgehalt in dieser Phase niedriger ist als bei geringen Restaustenitphasenmengen. Neben der Stabilisierung des Restaustenits durch Kohlenstoffatome kann auch eine mechanische Stabilisierung aufgrund der benachbarten Phasen erfolgen. Dies ist auf die Zunahme des hydrostatischen Drucks zurückzuführen [33].

2.2.3 Phasenumwandlung während isothermer Haltephasen

Neben der kontinuierlichen Abkühlung erfolgt durch eine isotherme Haltephase eine weitere Phasenbildung bzw. Modifikation bereits gebildeter Phasen. Für die nachfolgenden Betrachtungen werden dabei Temperaturen oberhalb und unterhalb von M_s unterschieden. Bei Temperaturen oberhalb von M_s tritt während einer isothermen Haltephase Perlit- und Bainitbildung auf. Die diffusionsgesteuerte Perlitbildung findet bei höheren Temperaturen und langen Haltezeiten statt, während sich Bainit bei tieferen Temperaturen entsprechend der temperaturabhängigen Erscheinungsformen ausbildet. Die Kinetiken von isotherm umgewandelten Phasen können durch die empirische Beschreibung nach Avrami abgeschätzt werden [21]:

$$V(t,T) = 1 - \exp(-K(T) * t^{n})$$
(3)

Der sigmoidale ("s-förmige") Verlauf ist in drei wesentliche Bereiche unterteilbar, von denen jedem ein Stadium der Phasenbildung zugeschrieben werden kann. Die erste, langsame Mengenzunahme zu Beginn der Umwandlung entspricht der Keimbildung. Diesem Stadium folgt nach der Bildung von wachstumsfähigen Keimen ein rasches Keimwachstum, bis sich die Körner im letzten Umwandlungsstadium gegenseitig berühren und im Wachstum behindern, wodurch die Umwandlungsgeschwindigkeit abnimmt.

Auftretende Stabilisierungsmechanismen bei der Phasenbildung während der isothermen Umwandlung modifizieren den Kurvenverlauf. Eine Ergänzung von (3) um eine Inkubationszeit (τ_{inc}) ermöglicht die dafür erforderliche Beschreibung [34]:

$$V(t,T) = 1 - \exp(-K(T)^* (t - \tau_{inc})^n)$$
(4)

Die isotherme Umwandlungskinetik kann durch eine kombinierte Beschreibung aus (3) und (4) erfolgen, wenn diese zwei, um eine Inkubationszeit verschobene, Umwandlungen aufweist [35]:

$$V(t,T) = A_1 * (1 - \exp(-(K_1(T) * (t))^{n_1})) + A_2 * (1 - \exp(-(K_2(T) * (t - \tau_{inc}))^{n_2}))$$
(5)

umgewandelter Anteil des Gefüges zum Zeitpunkt t bei einer
isothermen Temperatur T
Konstante (temperaturabhängig)
Konstante $(0 \le A_1, A_2 \le 100 \%)$
Zeit
Inkubationszeit
Avrami-Exponent (abhängig von der Art der Phasenumwandlung)

V(t,T) wird von folgenden Faktoren beeinflusst [34]:

- Keimbildungsrate (Funktion der Unterkühlung)
- Wachstumsrate (temperaturabhängig bei diffusionsgesteuerten Umwandlungen)
- Anzahl und Verteilung der Keimplätze

Bei der Abkühlung auf isotherme Haltephasen unterhalb der M_s -Temperatur bildet sich Martensit, wobei wegen der konstanten Temperatur während der Haltephase keine weitere Martensitbildung mehr stattfindet und somit ein martensitisch-austenitsches Gefüge vorliegt. Der Kohlenstoff im Martensit wird während der isothermen Haltephase durch die Ausscheidung von feinsten Eisenkarbiden kontinuierlich abgebaut. Folglich nimmt die Verzerrung des Gitters ab, wodurch eine Reduktion der Festigkeit mit einem gleichzeitigen Anstieg der Zähigkeit auftritt [21]. Unterdrückt das Legierungskonzept diese Eisenkarbidausscheidung, erfolgt bei der isothermen Haltephase die Anreicherung des Kohlenstoffs in den Austenitbereichen zwischen den Martensitnadeln. Diese Kohlenstoffanreicherung stabilisiert das Austenitgitter bis zur Raumtemperatur und verbessert so die Duktilität bei höchsten Festigkeiten [36,37,38]. Der Mechanismus einer raschen Abkühlung (engl. *quench*) mit anschließender Kohlenstoffumverteilung (engl. *partitioning*) wird als Q&P-Prozess bezeichnet.

2.3 Wirkung ausgewählter Legierungselemente auf die Phasenumwandlung beim Erwärmen und Abkühlen

Der Einsatz von Legierungselementen erlaubt durch die Steuerung der auftretenden Phasenumwandlungen beim Abkühlen die gezielte Einstellung der Eigenschaften des Fertigprodukts. Dabei stellt das Legierungskonzept einen wichtigen Kostenfaktor bei der Produktion dar, weshalb eine teilweise bzw. vollständige Substitution von teuren Legierungselementen durch günstigere Alternativen anzustreben ist, um ein marktfähiges Produkt herstellen zu können. Gleichzeitig müssen Kundenwünsche, wie die Optimierung der Schweißeigenschaften, in der Konzeptentwicklung berücksichtigt werden.

Wegen der negativen Wirkung von Kohlenstoff auf die Schweißeignung sind Stähle mit niedrigem Kohlenstoffgehalt von besonderem Interesse. Dadurch erhöht sich die A_{3} -Temperatur, was eine vollständige Austenitisierung bei der Glühbehandlung erschwert. Bei der Abkühlung führt der im Austenit gelöste Kohlenstoff bei der Martensitbildung zu einer tetragonalen Verzerrung des Kristallgitters. Mischkristallverfestigung durch Kohlenstoff, die erhöhte Versetzungsdichte und Zwillingsgrenzen führen zur hohen Härte von Martensit. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt wird die Starttemperatur für die Martensitbildung erniedrigt und die Festigkeit des gebildeten Martensits erhöht [39]. Ab ca. 0.5 – 0.6 Masse-% Kohlenstoff im Austenit liegt die Finishtemperatur für die Martensitbildung unter der Raumtemperatur. Diese Bereiche bleiben in Form von weicherem Austenit im Gefüge vorhanden [22]. Bei niedrigeren Kohlenstoffgehalten im Martensit ergeben sich aufgrund der geringen Gitterverspannung trotz hoher Zugfestigkeiten zufriedenstellende Dehnungen, Einschnürungen und Kerbschlagzähigkeiten [39].

Neben Kohlenstoff werden in modernen Legierungskonzepten weitere Legierungselemente zugegeben, welche in gelöster und/oder ausgeschiedener Form wirksam sind. Für die gezielte Einstellung der Phasen bzw. Phasenmengen eignen sich vor allem phasenumwandlungsverzögernde Legierungselemente wie Mn, Cr, Mo, Si und B, welche im gelösten Zustand wirken.

Durch die Zugabe des mischkristallverfestigenden Siliziums wird die A_3 -Temperatur erhöht. Demgegenüber senken Mangan und Chrom die A_3 -Temperatur [39], wodurch eine vollständige Austenitisierung bei niedrigeren Temperaturen möglich ist. Molybdän erhöht die Rekristallisationstemperatur nach einer Kaltumformung [40,41,42].

Bei der Abkühlung wirkt Molybdän bei der Phasenbildung stark verzögernd auf die voreutektoide Ferrit- und Perlitbildung [43] und beschleunigt gleichzeitig die Bainitbildung. Molybdän schützt gelöstes Niob vor der Ausscheidung von Nb(CN) [44,45,46].



Abbildung 2.6: Verzögernder Einfluss des Molybdäns auf die isotherme Umwandlung von Stählen (0.77 – 0.79 Masse-% C; 0.70 – 0.76 Masse-% Mn), ausgedrückt durch das Verhältnis der zum vollständigen Umwandlungsablauf erforderlichen Zeiten bei molybdänlegierten und unlegierten eutektoidischen Stählen

Mangan, Chrom und Silizium wirken verzögernd auf die Perlit- und Bainitbildung. Während die Verzögerung von Perlit zur Einstellung von Restaustenit oft erwünscht ist, kann die langsame Bainitbildung für die Einstellung von bainitischen Gefügen hinderlich sein [39,47,48]. Bei Silizium ist der Verzögerungseffekt auf eine starke Hemmung der Karbidbildung zurückzuführen. Da Siliziumatome eine geringe Löslichkeit im Zementit aufweisen, müssen diese erst von der Umwandlungsfront wegdiffundieren, um die Ausscheidung von Karbiden zu ermöglichen [16,49,50,51]. Mittels Atomsondenuntersuchungen konnte gezeigt werden, dass Zementitlamellen mit dünnen (im Nanometerbereich), siliziumreichen Schichten bedeckt sind [52]. Durch die Zugabe von Silizium ist der Festigkeitsabfall aufgrund einer Karbidbildung während isothermer Haltezeiten reduzierbar [53,54]. Chrom hingegen ist ein starker Karbid- und Nitridbilder [55,56,57]. Im ZTU-Schaubild führt Chrom zum Auftrennen von Umwandlungsbereichen.

2 Literatur

Mangan vermindert die Martensitstarttemperatur und ist somit ein wichtiges Element für die Stabilisierung von Restaustenit. Die Wirkung von Chrom auf die Härtbarkeit ist geringer als jene von Molybdän [58]. Der Härteabfall nach Anlassbehandlungen bei höheren Temperaturen wird durch Molybdän verzögert [59,60]. Die Anlassbeständigkeit beginnt ab ca. 0.2 Masse-% Molybdän [61].

Im Vergleich zu Chrom, Mangan, Molybdän und Silizium wirkt Bor schon bei geringeren Legierungsgehalten auf die Phasenumwandlungskinetik. Durch die verwendeten Mengen werden die A₁- und A₃-Temperatur nicht beeinflusst. Die Ermittlung der Atomverteilung ist schwierig, obwohl spezielle Ätztechniken [62] die Detektion von Bor ermöglichen. Über die Lage der Boratome im Austenitgitter können unterschiedliche Aussagen gefunden werden, da sowohl ein interstitieller [63,64] als auch substitutioneller [65] Einbau der Boratome im y-Eisengitter vorstellbar ist. Die Wirkung von Bor nimmt durch eine Segregation der Atome zu den Austenitkorngrenzen ab, wenn dabei borhältige Ausscheidungen gebildet werden. Somit ist die Definition einer verzögerungswirksamen Menge an Bor zweckmäßig. Diese wird als "effektive" Bormenge bezeichnet und ermöglicht die Abschätzung des Verlustes durch Ausscheidungen. Abbildung 2.7 (rechts) zeigt schematisch den Verlauf des effektiven Borgehalts bei zunehmendem Borgehalt an der Austenitkorngrenze, ohne (abc) und mit (abde) Ausscheidungen. Das Optimum für eine Härtbarkeitssteigerung ist zwischen 3 – 20 ppm gelöstem Bor, wobei das Maximum zwischen 5 – 10 ppm liegt [66]. Höhere Gehalte an Bor führen zu einer Abnahme der verzögernden Wirkung, da Bornitrid und Borkarbid an den Korngrenzen als mögliche Keime für die Austenit-zu-Ferrit-Umwandlung wirksam sind. Bornitride wirken als Keimstellen für die Bildung von Zementit, wenn diese bereits im Warmband gebildet werden.

Durch die Zugabe von Bor wird bei der Abkühlung die Keimbildung von Ferrit, Perlit und Bainit verzögert, während die Martensitstarttemperatur beinahe unverändert bleibt. Durch die Bildung von feinen borhältigen Ausscheidungen tritt eine Kornfeinung auf [67]. Es ist bekannt, dass Stickstoff die Härtbarkeit in borlegierten Stählen herabsetzt [68,69,70]. Abbildung 2.7 (links) zeigt die beschleunigte Umwandlung von Ferrit und Bainit durch die Zugabe von Stickstoff aufgrund gebildeter Bornitride. Dies wird damit begründet, dass die kritische Temperatur für das anfängliche Aufkommen der Ausscheidungen sehr gut mit den Löslichkeitsprodukten von Stickstoff und Bor zusammenpasst und die Ausscheidungsmenge mit der Zunahme von Stickstoff oder Bor zunimmt [71].



Abbildung 2.7: **links:** Vergleich von CCT-Diagrammen der Stähle 3Mn5B und 3Mn5B 100N; **rechts:** Schematische Darstellung der Beziehung zwischen der Gesamtmenge von Bor an den Austenitkorngrenzen und dem effektiven Gehalt an Bor

Im Vergleich zu den umwandlungsverzögernden Elementen Mn, Cr, Mo, Si und B zeigen die Mikrolegierungselemente Nb und Ti eine hohe Affinität zu anderen Begleitelementen wie Stickstoff und Kohlenstoff. Durch die Ausscheidung von sekundären Phasen in der Matrix werden die Festigkeit und die Zähigkeit beeinflusst. Typischerweise bewegen sich die dazu erforderlichen Konzentrationen bei $10^{-3} - 10^{-1}$ Masse-% [72].

Bei der Verwendung von Niob ist eine geeignete Temperaturführung während der Warmbandherstellung wichtig. Die Einstellung des gelösten und ausgeschiedenen Niobs erfolgt über die gewählten Walzbedingungen, die Kühlung und die Haspeltemperatur. Mit niedrigeren Haspeltemperaturen (< 600 °C) sinkt die Neigung zur Vergröberung von Niobausscheidungen. Bei Haspeltemperaturen unter 450 °C werden diese unterdrückt [73].

TiN bildet sich vielfach bereits in der flüssigen Phase [74], während TiC erst unterhalb der Verfestigungstemperatur bei ca. 1050 °C auftritt. Eine Wiedererwärmung der Brammen beim Warmwalzen (ca. 1200 °C) führt demnach zu einer teilweisen Auflösung von TiC, während TiN unbeeinflusst bleibt. Aufgrund der Größe (ca. 1 μ m) ist der Beitrag für eine Festigkeitssteigerung von TiN gering, während die kleineren Ti(C,N) (50 – 250 nm) festigkeitswirksam und rekristallisationsverzögernd sind [75]. Die Erhöhung der Streckgrenze durch TiC resultiert aus Schneid- bzw. Umgehungsprozessen der Versetzungen mit den Teilchen [76].

Leicht überstöchiometrische Mengen an Titan werden in borhältigen Stählen zur Abbindung des Stickstoffs verwendet, um die Wirksamkeit von gelöstem Bor aufrecht zu erhalten. Wegen der hohen Affinität zu Kohlenstoff kann ein Titan-Kohlenstoffverhältnis von 4:1 zu einer vollständigen Abbindung des Titans und des Kohlenstoffs führen. Bei einer Glühtemperatur von 800 °C findet eine Auflösung dieser Ausscheidungen kaum statt, wodurch bei einer raschen Abkühlung weniger Kohlenstoff zur Martensitbildung zur Verfügung steht [39]. Niob hat beim Erwärmen, sowohl gelöst im Mischkristall [77,78], als auch in Form von Ausscheidungen [79,72] eine verzögernde Wirkung auf die Rekristallisation und Kornvergröberung.



Abbildung 2.8: **links:** Einfluss von Nb, Ti und V auf die kritische Austenitrekristallisationstemperatur; **rechts:** Einfluss der Verformung des Austenits auf die Ausscheidungszeit

Der Effekt der Verzögerung wird auf die unmittelbar bei der Verformung auftretende Ausscheidung von extrem feinen Niobkarbiden oder Niob-Karbonitriden zurückgeführt (Abbildung 2.8). Diese Ausscheidungen werden durch eine Verformung des Austenits Kristallographische beschleunigt [80]. Untersuchungen zeigen. dass bei verformungsinduzierten Ausscheidungen von NbC im Austenit eine geometrische Beziehung zwischen den Kristallgittern der Ausscheidungen und dem Austenit vorliegt [81,82]. Aus der Orientierungsbeziehung zwischen den Kristallgittern der Ausscheidungen mit der Matrix kann abgeleitet werden, wo die Ausscheidung gebildet wurde. Nb(C,N)-Ausscheidungen sind im Austenit und Ferrit meist heterogen verteilt, da diese bei kristallographischen Defekten wie Korngrenzen, inkohärenten Zwillingsgrenzen, Stapelfehlergrenzen, Subkorngrenzen oder Versetzungen auftreten. Der Grund für die Bildung an diesen exponierten Stellen ist, dass so die großen Fehlpassungen zwischen dem Gitter von Nb(C,N) und der Matrix abgebaut werden können. Ausscheidungen, welche bei hohen Temperaturen im Austenit gebildet werden, wirken aufgrund ihrer Größe nicht festigkeitssteigernd, beeinflussen jedoch die Austenitkornstruktur [83,84].



Abbildung 2.9: Übersicht der Wirkungsweisen von Niob während der Warmwalzung im Ferrit und Austenit

Allgemein wirkt Niob bei der Phasenbildung während einer Abkühlung kornfeinend und ausscheidungshärtend [72]. Zusätzlich verzögert es die isotherme Bainitbildung. Dies wird mit der Blockierung der Keimstellen durch fein verteilte Karbonitride begründet, wobei dieser verzögernde Effekt bei niedrigen Umwandlungstemperaturen besonders ausgeprägt ist. Die verzögerte Kinetik der Bainitbildung kann jedoch auch auf die verbesserte Ferritbildung aufgrund der vermehrten Keimbildungsplätze in der feinkörnigen Mikrostruktur zurückgeführt werden [85]. Eine Zusammenfassung der Wirkungsweise von Niob ist in Abbildung 2.9 dargestellt.

2.4 Mechanismen zur Streckgrenzenerhöhung der Matrix in DP-Stählen

Die Festigkeitssteigerung der martensitischen Phase in DP-Stählen korreliert mit einer Erhöhung der gelösten Kohlenstoffmenge [22], während diese auf die Festigkeit der ferritischen Matrix keinen Einfluss zeigt. Dies kann mit der geringen Löslichkeit von Kohlenstoff im Ferrit begründet werden, obwohl das Element stark mischkristallverfestigend wirkt. Durch die Behinderung der Versetzungsbewegung in der ferritischen Matrix wird die Festigkeit dieser erhöht, wobei Festigkeitsbeiträge aus der Mischkristallverfestigung, der Versetzungsdichte, der Ausscheidungsverfestigung und der Feinkornverfestigung auftreten [34,86]. Beim gleichzeitigen Auftreten von mehreren Mechanismen ist eine einfache Summation dieser Festigkeitsbeiträge für eine Abschätzung zweckmäßig [34,87]. Die Genauigkeit dieses Ansatzes wurde jedoch vielfach infrage gestellt [88,89], da der lineare Additionsansatz die beobachtete Streckgrenze überschätzt. Wegen der einfachen Anwendbarkeit und unter der Voraussetzung der Unabhängigkeit der einzelnen Komponenten ist für technologische Abschätzungen diese Superposition durchaus geeignet, obwohl diese aus metallkundlicher Sicht fragwürdig erscheint. Teilweise wird der Ansatz auch für die Abschätzung der Zugfestigkeit angewendet. Typischerweise gilt für eine ferritische Matrix für die untere Streckgrenze (σ_v):

$$\sigma_{\rm v} = \sigma_0 + \Delta \sigma_{\rm ss} + \Delta \sigma_{\rm \rho} + \Delta \sigma_{\rm T} + \Delta \sigma_{\rm KG} \tag{6}$$

- σ_0 ... Peierls-Nabarro-Spannung
- $\Delta \sigma_{ss}$... Festigkeitsbeitrag aus Mischkristallverfestigung
- $\Delta \sigma_{\rho}$... Festigkeitsbeitrag aus Versetzungsdichte
- $\Delta \sigma_{\rm T}$... Festigkeitsbeitrag aus Ausscheidungsverfestigung
- $\Delta \sigma_{\rm KG}$... Festigkeitsbeitrag aus Feinkornverfestigung

Dabei gibt die Peierls-Nabarro-Spannung (σ_0) die intrinsische Festigkeit des Werkstoffs an. Sie setzt sich aus einem thermischen und einem athermischen Beitrag zusammen.

Der Anteil an Mischkristallverfestigung ($\Delta \sigma_{ss}$) wird hauptsächlich durch die mischkristallverfestigenden Elemente Phosphor, Silizium, Kohlenstoff, Stickstoff und Mangan hervorgerufen. Bei geringen Konzentrationen dieser Elemente ist eine einfache lineare Summation der Festigkeitsbeiträge für technologische Anwendungen meist ausreichend. Die Festigkeitsbeiträge setzen sich aus einem Verfestigungsfaktor (k_i) und der Massenkonzentration (c_i) des jeweiligen Elements (i) zusammen:

$$\Delta \sigma_{\rm ss} \sim \sum k_{\rm i} * c_{\rm i} \tag{7}$$

*k*_i ... Verfestigungsfaktor des Elements i

*c*_i ... Massenkonzentration des Elements i

Die Behinderung der Versetzungsbewegung kann auf den Atomgrößenunterschied zurückgeführt werden, welcher zum Auftreten von Gitterverzerrungen und folglich zur Ausbildung von Spannungsfeldern in der Kristallstruktur führt. Zusätzlich treten Wechselwirkungen zwischen den Versetzungen und den Fremdatomen auf, welche eine Veränderung des Schubmoduls (G) berücksichtigen. Die verfestigende Wirkung durch Fremdatome ist nach Fleischer [90] die Summe der Veränderung der Kristallgitterparameter (a) in Abhängigkeit der Konzentration der Fremdatome (c) und des Effekts der Fremdatome auf den Schubmodul (G):

$$\Delta\sigma_{\rm ss} \propto k^* \left| 3^* \frac{1}{a} \frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}c} - \frac{1}{G} \frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}c} * (1 + \frac{1}{2G} \left| \frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}c} \right|)^{-1} \right|^{\frac{3}{2}} * \sqrt{c} \tag{8}$$

k ... Konstante

G ... Schubmodul

- *a* ... Kristallgitterparameter
- *c* ... Konzentration der Fremdatome

Während bei Phosphor der Effekt hauptsächlich auf den Schubmoduleffekt zurückzuführen ist, resultiert die Festigkeitssteigerung durch Silizium und Mangan hauptsächlich aus dem Atomgrößeneffekt [87].

Der Festigkeitsbeitrag aus der Versetzungsdichte ($\Delta \sigma_p$) resultiert aus der Wechselwirkung von Versetzungen, die sich in ihrer Bewegung behindern. Eine plastische Verformung des Materials erhöht die Versetzungsdichte. Da Stähle mit zweiphasigem Gefüge durch die ungleichmäßige plastische Verformung der einzelnen Phasen viel schneller verfestigen als einphasige, nimmt dieser Verfestigungsmechanismus eine zentrale Rolle bei der Festigkeitssteigerung in DP-Stählen ein. Für den Festigkeitsbeitrag aus der Versetzungsdichte gilt nach Taylor:

$$\Delta \sigma_{\rho} \sim \alpha * G * b * \sqrt{\rho} \tag{9}$$

 α ... Werkstoffkonstante (Metalle 0.1 - 1, meistens 0.5)

G ... Schubmodul

b ... Burgersvektor

 ρ ... Versetzungsdichte

Der Anteil zur Streckgrenzenerhöhung durch Ausscheidungsverfestigung ($\Delta \sigma_{\rm T}$) wird durch die Wechselwirkung zwischen Versetzungen und feinen Ausscheidungen herbeigeführt. In Abhängigkeit der Ausscheidungsgröße entsteht diese Wechselwirkung entweder beim Schneiden von kohärenten, schneidbaren Teilchen durch die Versetzung [91] oder aus einem Umgehungsmechansimus nach Ashby-Orowan [92] von inkohärenten bzw. undurchdringbaren Teilchen. Da die auftretenden Ausscheidungen bei den untersuchten Stählen größer als der optimale Teilchendurchmesser für den Schneidmechanismus sind, ist die Ausscheidungsverfestigung auf den Umgehungsmechanismus zurückzuführen. Versetzungen die Ausscheidungen Dabei umwandern die und hinterlassen Versetzungsringe an diesen, wodurch die wechselwirkungsfreie Länge der nachfolgenden Versetzungen zu den Hindernissen verkleinert wird. Da Versetzungen bei moderaten Temperaturen ihre Gleitebene nicht verlassen können, sind Korngrenzen aufgrund ihrer Gitterfehlpassung unüberwindbare Hindernisse für die Versetzungsbewegung. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Versetzungen wegen der fehlenden Versetzungsbewegung nicht mit den Ausscheidungen an Korngrenzen wechselwirken und somit kein Beitrag einer Festigkeitssteigerung generiert wird. Für die Ausscheidungsverfestigung nach Orowan gilt in Abhängigkeit des Teilchenradius der Ausscheidung (r) und des Abstands zwischen den Ausscheidungen (λ):

$$\Delta \sigma_{\rm T} \sim \frac{G^* b}{\lambda - 2r} \tag{10}$$

G ... Schubmodul

b ... Burgersvektor

- λ ... Abstand zwischen den Teilchen
- *r* ... Teilchenradius

Die Verringerung der Korngröße der ferritischen Matrix ist eine wirksame Möglichkeit, um die Festigkeit bei gleichzeitiger Zähigkeitszunahme zu erhöhen. Der Beitrag durch Feinkornverfestigung ($\Delta \sigma_{\rm KG}$) kann durch einen Versetzungsaufstau an Korngrenzen erklärt werden. Korngrenzen bilden sich durch eine vorhandene Gitterfehlpassung zwischen benachbarten Körnern aus, welche aus der unterschiedlichen Orientierung der Körner resultiert. Da die Versetzungsbewegung an eine Gleitebene gebunden ist und diese bei niedrigen und mittleren Temperaturen nicht verlassen werden kann, kommt es im Bereich der Korngrenzen zu einer Erhöhung der Versetzungsdichte. Wegen der abstoßenden Wechselwirkung nachkommender Versetzungen mit gleichem Vorzeichen resultiert ein Versetzungsaufstau, der ein Spannungsfeld generiert. Dadurch werden zusätzlich Versetzungen und Versetzungsbewegungen im benachbarten Korn initiiert. Dieser Ansatz ist nur dann gültig, wenn die Korngröße mindestens die Aufnahme von einem Versetzungsring erlaubt. Geringere Korngrößen führen dagegen einer zu Festigkeitsabnahme. Dieser Zusammenhang zwischen einer "mittleren" Korngröße (d) und der Festigkeit wurde unabhängig voneinander von Hall [93] und Petch [94] publiziert, die diesen mit dem nach ihnen benannten Hall-Petch-Koeffizienten [95] kombinierten. Die Bestimmung der "mittleren Korngröße" ist aufgrund der auftretenden Größenverteilung und der Dreidimensionalität jedoch nicht einfach durch die Analyse von zweidimensionalen Schliffen bestimmbar. Der Beitrag durch Feinkornverfestigung ($\Delta \sigma_{\rm KG}$) ist:

$$\Delta \sigma_{\rm KG} \sim \frac{k_y}{\sqrt{d}} \tag{11}$$

 k_y ... Hall-Petch-Koeffizient

d ... "mittlere" Korngröße

2.5 Kristallerholung und Rekristallisation

Eine plastische Verformung von metallischen Werkstoffen erhöht die Defektdichte der Mikrostruktur, wodurch ihre innere Energie zunimmt. Diese Erhöhung kann durch thermisch aktivierte Prozesse bei einer Temperaturerhöhung in Form von Kristallerholung, Rekristallisation und Kornwachstum wieder abgebaut werden [96].

Während der Kristallerholung heilen nulldimensionale Gitterfehler (Leerstellen) bei Temperaturerhöhung aus. Durch die verbesserte Mobilität der Zwischengitteratome nehmen diese Leerstellenplätze leichter ein und senken so die innere Energie des Kristallgitters. Zusätzlich erfolgt eine Verringerung der Versetzungsdichte aufgrund der gegenseitigen Auslöschung ungleichsinniger Versetzungen (Annihilation). Weiters tritt eine Umordnung von Versetzungen (Polygonisation) durch thermisch aktiviertes Quergleiten von Schraubenversetzungen und Klettern von Stufenversetzungen senkrecht zur Gleitebene auf. Diese Prozesse werden als nichtkonservative Versetzungsbewegungen bezeichnet und führen ebenfalls zu einer Reduktion der inneren Energie. Aus dem Abbau der Versetzungsaufstauungen resultiert eine deutliche Gitterentspannung, welche die Streckgrenze verringert. Durch die verbleibende hohe Versetzungsdichte ist der Zugfestigkeitsabfall gering.

Die Neubildung und das Wachstum von versetzungsärmeren Körnern bei der Rekristallisation führt im Anschluss an die Polygonisation zu einer deutlichen Abnahme der Versetzungsdichte. Die treibende Kraft (p) für die Rekristallisation ist der Unterschied zwischen den Versetzungsdichten des erholten und des rekristallisierten Gefüges. In Abhängigkeit der Linienenergie (Γ) der Versetzung gilt somit:

$$p = \Delta \rho * \Gamma = \Delta \rho * G * b^2 \tag{12}$$

 Γ ... Linienenergie

- ρ ... Versetzungsdichte
- G ... Schubmodul
- *b* ... Burgersvektor
Rekristallisation ist ein Keimbildungs- und Keimwachstumsvorgang. Sie tritt auf, wenn der Zuwachs an Korngrenzenenergie bei diesem Prozess geringer ist, als durch eine Reduktion der Versetzungsdichte gewonnen wird. Keime können jedoch nur wachsen, wenn diese eine kritische Größe und Orientierungsdifferenz zu ihrer Umgebung aufweisen. Dies kann durch die Auflösung von einzelnen Kleinwinkelkorngrenzen mittels thermisch aktiviertem Klettern passieren, bis aufgrund der Aufnahme von Versetzungen in Kleinwinkelkorngrenzen in benachbarten Körnern die erforderliche Orientierungsdifferenz zur Bildung von Großwinkelkorngrenzen eintritt ("Theorie der Kleinwinkelkoaleszenz"). Dieser Rekristallisationsvorgang wird als primäre Rekristallisation bezeichnet.

Die Kinetik der Rekristallisation resultiert aus der Keimbildung und dem anschließenden Wachstum durch Bewegungen der Großwinkelkorngrenzen. Dieser Prozess ist durch die Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov-Gleichung (JMAK-Gleichung) beschreibbar, die den rekristallisierten Mengenanteil (*X*) in Abhängigkeit der Rekristallisationszeit (*t*) abschätzbar macht [87,97,98]:

$$X = 1 - \exp\left(\frac{t}{t_{\text{rekr}}}\right)^q \tag{13}$$

*t*_{rekr} ... Zeitkonstante (gibt den Zeitraum an, in dem ein exponentiell ansteigender Prozess auf 63.2 % des Endwertes wächst)

q ... Zeitexponent

Das bei der Rekristallisation entstandene Gefüge wird durch den Verformungsgrad, die Glühtemperatur und die Glühdauer beeinflusst. Eine zunehmende Verformung führt zu einer steigenden Versetzungsdichte, wodurch die Subkorngröße nach der Polygonalisation abnimmt und die Orientierungsdifferenz erhöht wird. Stellen hoher Verformung begünstigen die Keimbildung und senken die erforderliche Rekristallisationstemperatur bzw. -zeit. Für hochverformte, reine Metalle entspricht die untere Grenze der Rekristallisationstemperatur ca. 40 % der Schmelztemperatur in Kelvin [99]. Da Keimbildung bevorzugt an Korngrenzen stattfindet [91], beschleunigt eine geringere Ausgangskorngröße die Rekristallisation. Im Anschluss an primäre Rekristallisation senkt normales (kontinuierliches) Kornwachstum die Grenzflächenenergie. Durch die geringeren Triebkräfte findet diese langsamer und bei höheren Temperaturen statt.

Bei der zweidimensionalen Betrachtung einer Mikrostruktur, welche aus sich berührenden polygonalen Körnern aufgebaut ist, bildet sich an der gemeinsamen Kornkante ein Gleichgewicht der Korngrenzenenergien aus. Für den Fall gleicher Korngrenzenenergien entsteht dadurch eine "Bienenwabenstruktur" aus sechseckigen Körnern mit geraden Korngrenzen, wobei jegliche Unterschiede zwischen den Korn- und Phasengrenzflächenenergien zu Abweichungen dieses Gleichgewichtszustandes führen. Flächen mit konvex gekrümmten Grenzflächen werden folglich verkleinert, während jene mit konkaven Flächen anwachsen [99]. Tritt Kornwachstum bei einzelnen Körnern unproportional stark auf, spricht man von anormalem Kornwachstum. Das kann beispielsweise auf eine inhomogene Verteilung von gelösten Fremdatomen und Ausscheidungen bzw. auf Vorzugsorientierungen im Gefüge zurückgeführt werden.

Rekristallisation kann durch das Legierungskonzept in ihrer Keimbildung bzw. dem daran anschließenden Wachstum beeinflusst werden. Gelöste Fremdatome zeigen keine Wirkung auf die Keimbildung für Rekristallisation, haben jedoch einen starken Effekt auf die Wachstumskinetik. Das kann damit begründet werden, dass Fremdatome wegen ihres Größenunterschiedes zum Eisenatom bevorzugt Plätze an Großwinkelkorngrenzen einnehmen, wo die Gitterspannung in der Eisenmatrix am geringsten ist. Da die Rekristallisation durch eine Bewegung der Großwinkelkorngrenzen gekennzeichnet ist, müssen diese der Korngrenzenbewegung folgen. Dieser geschwindigkeitsverzögernde Mechanismus wird als "Solute Drag" bezeichnet [100]. Der verzögernde Effekt nimmt beim Überschreiten der kritischen Geschwindigkeit der Korngrenzenbewegung ab, da die Fremdatome der Bewegung nicht mehr folgen können. Demgegenüber beeinflussen Ausscheidungen sowohl die Keimbildung als auch das Keimwachstum [101], da bei der Entfernung einer bestehenden Ausscheidung die Korngrenzenfläche erneut gebildet werden muss. Diese rücktreibende Kraft durch statistisch verteilte, kugelförmige Ausscheidungen verhindert die Bewegung der Korngrenzen, wenn diese unterhalb eines kritischen Ausscheidungsradius liegen [101].

$$r_{\rm c} = (\frac{4}{3})^* (\frac{r_{\rm T}}{f_{\rm T}})$$
 (14)

r _c	maximaler Radius der Körner
r_{T}	Radius der Ausscheidungen
f_{T}	Volumenanteil der Ausscheidungen

Große Ausscheidungen beschleunigen bei einer Kaltumformung die Rekristallisation durch eine Zunahme der Versetzungsdichte um diese Teilchen. Zusätzlich wirken die Grenzflächen der Karbide als Keimstellen für die Rekristallisation, wenn diese eine bestimmte Größe haben [102]. Die kritische Keimgröße nimmt mit zunehmender Kaltverformung ab, weshalb sehr feine Ausscheidungen (< 50 nm) verzögernd auf die Rekristallisation wirken. Einerseits können diese Teilchen die Korngrenzenbewegung hemmen ("Pinning"-Effekt) und andererseits direkt die Bildung der Subkörner verzögern, da die Zellbildung während der Erholung durch das Festhalten der Versetzungen verhindert wird. Ausscheidungen haben keinen nennenswerten Einfluss auf die Rekristallisation, wenn sie für einen Beschleunigungseffekt zu klein bzw. für eine Verzögerung der Rekristallisation zu groß sind [103].

3 Experimentelles

3.1 Materialherstellung und Probenanfertigung

3.1.1 Großtechnische Herstellung

Das Material des Bor- bzw. Silizium-Konzepts wurde großtechnisch hergestellt. Die Anfertigung der Schmelzen und des Abgusses erfolgte am LD-Konverter und der Stranggießanlage. Das Material wurde im Stoßofen auf 1200 °C wiedererwärmt, im Anschluss an einem reversierenden Stauchgerüst mit vier Walzen (Quarto) vorgewalzt, entlang der Fertigstraße mit sieben Walzgerüsten auf die Warmbandenddicke fertiggewalzt und entsprechend der vorgegebenen Kühlstrategie auf die entsprechende Haspeltemperatur abgekühlt. Die Walztemperatur lag dabei über A_{r3} . Die verwendeten Haspeltemperaturen können mit 600 °C bzw. 670 °C angegeben werden. Im Anschluss an eine Beizbehandlung in Salzsäure erfolgte die Walzung des Materials bei Raumtemperatur auf die vorgegebene Dicke an einer fünfgerüstigen Tandem-Walzstraße. Dieses kaltgewalzte Material wurde für die weiteren Untersuchungen mit den verfügbaren Simulatoren im Labor verwendet.

3.1.2 Kleintechnische Herstellung

Die Herstellung des Probenmaterials für das Silizium-Bor-, Molybdän- und Molybdän-Titan-Konzept erfolgte in einem kleintechnischen Schmelzaggregat. Die vergossenen 90 kg schweren Blöcke mussten im Anschluss für die Warmwalzung am Warmwalzsimulator vorbereitet werden.

3.1.2.1 Warmwalzsimulator

Die Proben wurden in Anlehnung an die großtechnische Herstellung auf 1200 °C wiedererwärmt und reversierend auf eine Dicke von 40 mm bei einer Walzendtemperatur von 900 °C gewalzt, anschließend mittels Wasserabkühlung (bei ca. 200 bar Wasserdruck) auf Raumtemperatur abgekühlt und in vier gleiche Probenstücke geteilt. In einem zweiten, separaten Arbeitsschritt fand eine erneute Erwärmung dieser Probenstücke auf 1200 °C statt. Diese wurden anschließend reversierend, bei einer Walzendtemperatur von 900 °C, auf Fertigdicke (7 Walzstiche) gewalzt und mittels Laminarwasserkühlung auf ca. 650 °C abgekühlt. Die Enddicke der Warmbänder betrug dabei 4 mm.

Da die Einstellung der unterschiedlichen Haspeltemperaturen mittels Wasserabkühlung prozesstechnisch schwierig ist, erfolgte die weitere Abkühlung auf die geforderte Haspeltemperatur an der Luft. Dadurch konnten unterschiedliche Haspeltemperaturen simuliert werden, bevor die Warmbänder bei kontrollierten Abkühlbedingungen in einer beheizbaren Abkühlkammer mit 15 °C/h, entsprechend der großtechnischen Herstellung, auf Raumtemperatur abgekühlt wurden.

3.1.2.2 Kaltwalzsimulator

Der bei der Warmwalzung entstandene Oberflächenzunder konnte durch Sandstrahlen entfernt werden. Im Anschluss daran fand eine reversierende Walzung mit 5 Stichen bei Raumtemperatur statt, um die angestrebte Fertigdicke von 1 mm einzustellen. Abschließend wurden die notwendigen Proben für die weiteren Untersuchungen angefertigt.

3.1.3 Drahterodiermaschine

Die Anfertigung der Dilatometer-, Restaustenit- und Zugproben erfolgte mittels einer Drahterodiermaschine der Marke ONA (Typ: ONA ARICUT, Serie "U"). Der Draht und das leitende Werkstück bilden dabei die Elektroden. Elektrische Entladungen zwischen Draht und Werkstück tragen das Material ab, ohne das Material zu verformen. Weiters ist die thermische Beeinflussung der restlichen Probe trotz der hohen Temperaturen bei der elektrischen Entladung wegen der kurzen Entladungszeit gering [104].

3.2 Glühaggregate zur Probenherstellung

3.2.1 Dilatometer

Für den Nachweis von auftretenden Phasenumwandlungen wurde ein Abschreck- und Umformdilatometer des Typs DIL805 A/D der Firma Bähr verwendet. Die Positionierung der Flachprobe (10 x 3.5 x Blechdicke) erfolgt in einer Probenkammer zwischen zwei keramischen Messstiften, die mit einem Wegaufnehmer verbunden sind. Bei einer Wärmebehandlung treten Änderungen im Probenvolumen durch Temperaturänderungen und unterschiedliche Packungsdichten der Kristallgitter bei der α/γ -Phasenumwandlung auf. Diese Änderungen werden während einer induktiven Erwärmung bzw. Abkühlung durch Aufblasen eines Gases (He, N₂) über die Induktionsspule an der Probe gemessen. Die gewünschte Temperaturbehandlung wird durch eine Zeit- und Temperaturmessung gesteuert. Die Temperatur wird mit Hilfe eines Platin-Platin/Rhodium Thermoelements

ermittelt. Das bei der gesamten Messung aufgezeichnete Temperatur-Längenänderungsdiagramm, in weiterer Folge kurz als Dilatometerkurve bezeichnet, ist Ergebnis der Untersuchung. Dabei geben Änderungen in der Längenausdehnung, die die temperaturabhängige Ermittlung der umgewandelten Phasenmenge ermöglichen, einen Hinweis auf stattfindende Phasenumwandlungen.

Nach dem Abschleifen der Grate an Stirn- und Seitenflächen der Proben wurden die Thermoelemente an die von Staub und Fett gereinigte (96 % Ethanol) Probenoberfläche geschweißt. Nach dem Einbau der Probe zwischen die keramischen Messstifte erfolgte die entsprechende Wärmebehandlung. Für Abkühlraten im Bereich zwischen 170 – 200 K/s konnte Stickstoff als Kühlgas verwendet werden, während für größere Abkühlraten der Einsatz von Helium erforderlich war [105].

3.2.2 MULTIPAS (Multipurpose Annealing Simulator)

Mit Hilfe des von der Fa. VATRON entwickelten Simulators wurden Proben mit ausgewählten Wärmebehandlungen angefertigt. Wesentlicher Vorteil dieses Simulators ist, dass aus der größeren Probengeometrie (450 x 20 x Banddicke), verglichen zum Dilatometer, auch Zugproben aus dem wärmebehandelten Materialien angefertigt werden können. Somit sind mechanische Kennwerte (R_m , $R_{p0.2}$, A_g , A_{80}) in einem großen Variationsbereich der Prozessparameter ermittelbar. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, die Proben rasch mit Wasser abzuschrecken. Dadurch ist das, bis zu einem bestimmten Zeitpunkt entstandene Gefüge, ohne eine weitere diffusionsgesteuerte Umwandlung auf Raumtemperatur abkühlbar. Dies ermöglicht eine schrittweise Beobachtung der auftretenden Gefügeentwicklung, wenn diese Abschreckungen nach unterschiedlichen Zeitpunkten der entsprechenden Wärmebehandlung gemacht werden.

Bei der Messung wird die Probe an den Schmalseiten in den Einspannbacken befestigt und anschließend durch direkten Stromdurchgang erhitzt. Der Temperaturverlauf der Wärmebehandlung wird mit Hilfe von Thermoelementen ermittelt, wobei die verwendete Anzahl von der Probengeometrie abhängt. Die bei der Dissertation verwendete Probengeometrie (450 x 20 x 1 mm) erforderte den Einsatz von drei Thermoelementen, welche am linken bzw. rechten Probenrand und im Probenzentrum angeschweißt waren. Für die weiteren Untersuchungen konnten aus dem geglühten Material zwei Zugproben (F07), ein Mikroschliff und eine Restaustenitprobe angefertigt werden.

Im Anschluss an die Messung wurden die Proben je nach Wärmebehandlung entweder aus der Einspannung oder dem Wasserbecken entnommen und die Thermoelemente entfernt. Mit einer Beizbehandlung bei erhöhten Temperaturen (< 70 °C) war der auftretende Zunder entfernbar [106].

3.3 Analyse

3.3.1 Charakterisierung der Mikrostruktur

3.3.1.1 Metallographische Untersuchungen

Durch die feinkörnige und komplexe Multiphasenmikrostruktur der untersuchten Stähle ist die Anwendung von Standardätzmethoden nicht möglich. Dies kann damit begründet werden, dass diese meist nur auf die Korngrenzen wirken. Die Möglichkeiten zur Kontrastentwicklung zwischen Ferrit und Martensit durch gezieltes Überaltern der Mikrostruktur bzw. durch eine Überätzung hat den Nachteil, dass Bainit nicht mehr von den Korngrenzen unterscheidbar ist. Für die untersuchten Materialien konnten beste Ergebnisse mit der LePera-Ätzung erreicht werden, welche eine Kombination mehrerer Ätzmittel ist. Bei dieser Ätzmethode erscheint Martensit weiß, Bainit schwarz und Ferrit bläulich. Meist sind die Korngrenzen dabei nicht sehr stark angeätzt. Es ist darauf hinzuweisen, dass Restaustenit aufgrund des hohen Gehalts an Kohlenstoff gleich wie Martensit dargestellt wird. Beim Auftreten von Restaustenit kann dies zu fehlerhaften Interpretationen führen.

Ätzdauer:	20 - 30 s		
	Stammlösung A: 11 destilliertes H ₂ O + 10 g Natriummetabisulfit		
Ätzmittel:	Stammlösung B: 11 Ethanol + 40 g Pikrinsäure		
	Mischverhältnis von A und B: 1:1		
Säubern:	Ethanol		

Tabelle 3.1: Ätzparameter bei der LePera-Ätzung

Für die metallographischen Untersuchungen wurden Schliffbilder mit zwei unterschiedlichen Vergrößerungen (1880x, 500x) mittels eines Lichtmikroskops der Fa. LEICA, des Typs MEF 4, angefertigt.

3.3.1.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und EBSD

Die Untersuchungen bei höheren Vergrößerungen der Mikrostruktur erfolgte an ausgewählten Proben am Rasterelektronenmikroskop (Fa. Zeiss; Typ: SUPRA 35) mittels InLens- und Sekundärelektronendetektor. Beste Kontraste konnten bei elektropolierten Proben erzielt werden. Die erforderlichen EBSD-Messungen (Electron Backscattered Diffraction) zur Bestimmung der Orientierung des Kristallsystems wurden an einem Nordlys II-Detektor der Fa. HKL-Technology durchgeführt, welcher mit dem Rasterelektronenmikroskop kombiniert ist. Die rückgestreuten und detektierten Elektronen der mit einem Elektronenstrahl in einem bestimmten Bereich abgerasterten Probe erzeugen ein orientierungsspezifisches Beugungsbild ("Kikuchi Pattern"). Durch den Vergleich dieser Beugungsbilder mit einer Datenbank werden die Beugungsbilder einer Orientierung zugeordnet. In bestimmten Fällen ist eine solche Zuordnung wegen der geringen Schärfe der Beugungsbilder jedoch nicht möglich, weshalb keine Lösung für den gegebenen Messbereich verfügbar ist. Besonders bei stark verformten Strukturen tritt dieses Phänomen bevorzugt auf. Bei den durchgeführten Untersuchungen wurde ein Bereich von 600 x 600 µm mit einer Schrittweite von 0.1 µm analysiert. Die Zuordnung des Kristallsystems bzw. der Kristallorientierungen erfolgte mit der Software Channel 5 von HKL-Technology.

3.3.1.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die erforderlichen TEM-Untersuchungen für eine detaillierte Analyse der Mikrostruktur erfolgte am AIT (Austrian Institute of Technology GmbH, Seibersdorf) im Bereich AMAT (Advanced Materials & Aerospace Technologies). Mit dem Durchstrahlungselektronenmikroskop Modell CM20STEM und dem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop Modell Tecnai F20 wurde eine Ausscheidungs- und Versetzungsanalyse durchgeführt. Beide Geräte nutzen eine Beschleunigungsspannung von 200 kV. Die Abbildung der Oberflächen geschieht über einen Sekundärelektronendetektor (SE) bzw. InLens-Detektor (InLens), während die Ausscheidungen mit Hilfe von Elektronenbeugung und die chemische Zusammensetzung mit EDX identifiziert werden. Die Herstellung der erforderlichen Folien für die Messung geschah durch Schleifen bzw. durch anschließendes Elektropolieren unter der Verwendung von 5 - 10% Perchloressigsäure als Elektrolyt.

3.3.2 Methoden zur Charakterisierung des Restaustenits

3.3.2.1 Magnetjochmethode

Die Ermittlung der Restaustenitmengen mittels Röntgendiffraktometrie ist aufgrund ihrer geringen Reproduzierbarkeit und aufwendigen Messmethodik für die Ermittlung von geringen Restaustenitmengen, wie sie in DP-Stählen auftreten, meist unbrauchbar. Da diese für die Interpretation der auftretenden Phasenumwandlungen und der beobachteten Eigenschaften unbedingt erforderlich sind, wurden die Restaustenitgehalte mit einer magnetischen Messung bestimmt. Das Prinzip der von der Fa. VATRON entwickelten Methode ist, dass kubisch-raumzentrierte (krz) und kubisch-flächenzentrierte (kfz) Gitter ein unterschiedliches magnetisches Verhalten zeigen. Beim Messvorgang induziert die magnetisierte Probe (magnet. Feldstärke: 20000 A/cm) bei der Bewegung durch die Messspule eine Spannung in der Spule, die proportional zur Magnetisierung ist. Dadurch werden in Proben mit höherem Austenitgehalt geringere Spannungen induziert. Bei Kenntnis der Sättigungsspannung eines vollferritischen Materials kann so der Restaustenitgehalt einer Probe mit der gleichen chemischen Zusammensetzung ermittelt werden. Änderungen in der Legierungszusammensetzung sind in Form von Korrekturfaktoren berücksichtigbar, weshalb vollferritische Referenzproben entfallen. Die Vorteile dieses Messprinzips sind die einfache Auswertung und die Formunabhängigkeit der Proben und die gute Reproduzierbarkeit (0.5 %). Die Messung kann an Proben mit einer Länge bis 25 mm und einem maximalen Durchmesser bis 7 mm bei zylindrischen Proben, bzw. einer Seitenlänge bis 4.9 mm bei quadratischem Querschnitt durchgeführt werden. Die Messmethodik erlaubt die Bestimmung von Ferrit in Austenit bzw. Austenit in Ferrit in einem Mengenbereich von 1 - 30 % [107].

3.3.2.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Für Interpretationen bezüglich der Stabilisierung des Restaustenits wurden XRD-Messungen durchgeführt. Bei dieser Methode kommt es durch die Streuung der Röntgenstrahlen an den Elektronen des Kristallgitters zu Interferenzbeugungsmaxima, wobei aus deren Lage der Gittertyp und die Gitterparameter des untersuchten Kristalls bestimmbar sind. Aufgrund des unterschiedlichen Kristallgitters von Austenit und Ferrit kann die Austenitmenge ermittelt werden. Aus der Veränderung des Gitterparameters durch die interstitielle Einlagerung von Kohlenstoff ist die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts im Restaustenit möglich. Die Messungen erfolgten an einem Diffraktometer des Typs "PANANALYTICA X'Pert Pro", im Winkelbereich von $10^{\circ} < 2\theta$ $< 140^{\circ}$ mit Co-K_{α}-Strahlung (Wellenlänge: $\lambda = 1.7890$ Å) bei einem Kathodenstrom von 40 mA und einer Beschleunigungsspannung von 40 kV.

3.3.3 Mechanische Prüfung und Bestimmung der Mikrohärte

3.3.3.1 Zugprüfung

Der Zugversuch wurde entsprechend der europäischen Norm EN 10002 Teil 1 durchgeführt. Für die Untersuchungen wurden zwei verschiedene Probengeometrien (F01, F07) verwendet. Die Geometrien der Flachzugproben sind in Tabelle 3.2 angegeben. Die F07-Zugprobe entspricht der ASTM E 517, Specimen A, "Alternative" mit $L_c = 35$ mm. Die Prüfung der Zugproben mit der F01-Geometrie erfolgte an der Zugprüfmaschine der Firma Messphysik (Modell BETA 100-6/6x13). Die Analyse der kleineren F07-Proben fand an der Zugprüfmaschine der Firma ZWICK/Roell (Modell BTC-FR020TN.A50) statt. Während der Prüfung wurde die Prüfgeschwindigkeit in Anlehnung an EN 100002 von 10 MPa/s im elastischen bzw. 3 %/min im Lüdersbereich und 25 %/min bis zum Bruch variiert.

Probenart:	F01	F07
Probenbreite [mm]	20 ± 0.1	12.5 ± 0.025
Kopfbreite [mm]	30 ± 0.5	20 ± 0.05
Versuchslänge [mm]	80 ± 0.1	35 ± 0.05
Gesamtlänge [mm]	250 ± 0.1	100 ± 0.025
Parallelitätstoleranz [mm]	0	.05

Tabelle 3.2: Vergleich der Zugprobengeometrien von F01- und F07-Proben

Die automatische Auswertung der Messungen von Proben mit der Längsachse parallel zur Walzrichtung erfolgte entsprechend der EN 10002-Anhang A. Die Benennung der Formelzeichen entspricht der europäischen Norm für den Zugversuch (EN 10002, Teil 1). Die in der DIN EN 10336 angegebene Mindestbruchdehnung für ein kontinuierlich schmelztauchverzinktes Blech aus Mehrphasenstahl gilt für eine Messlänge von 80 mm. Wegen der beschränkten Materialmenge bei der kleintechnischen Herstellung von Material im Labormaßstab war oftmals eine Reduktion der Probengröße auf die F07-Geometrie erforderlich, um den Umfang der erforderlichen Untersuchungen realisieren zu können. Bei der F07-Probe werden durch die geringere Messlänge von 35 mm keine Normwerte für die Bruchdehnung ermittelt. Während die Bruchdehnung durch eine Verringerung der Messlänge steigt, ist die Gleichmaßdehnung (A_g) von der veränderten Messlänge

unabhängig. Der Bruchdehnungsunterschied ($\Delta_{35/80}$) bei unterschiedlichen Messlängen bildet sich demnach nur im Einschnürbereich ($A_{35} - A_g$) aus und entspricht dem Verhältnis der Messlängen:

$$\Delta_{35/80} = (A_{35} - A_{g}) * (\frac{35}{80})$$
(15)

Die Umrechnung der gemessenen Bruchdehnung aus einer Messlänge von 35 mm auf die in der Norm angegebene Messlänge von 80 mm entspricht der Summe der messlängenunabhänigen Gleichmaßdehnung und dem berechneten Unterschied, der aus den differierenden Messlängen resultiert. Mit der Formel (16) kann eine Abschätzung des erreichten Dehnungsniveaus erfolgen, wenn eine verkürzte Messlänge von 35 mm verwendet wird.

$$A_{80}^{\text{theo}} = ((A_{35} - A_g) * (\frac{35}{80})) + A_g$$
(16)

3.3.3.2 Mikrohärteprüfung nach VICKERS

Die Härtemessung ermöglicht eine schnelle, zerstörungsfreie Abschätzung der statischen Festigkeit von Proben mit geringen Abmessungen, wodurch diese Methodik prädestiniert für die Beurteilung von Dilatometerproben ist. Für die Mikrohärteprüfung nach VICKERS gilt die DIN EN ISO 6407 Teile 1, 2 und 3. Die Untersuchungen erfolgten an einem Gerät der Marke LECO (Modell LM300AT). Der Wert der Mikrohärte nach VICKERS HV1 ist der arithmetische Mittelwert aus fünf Mikrohärteeindrücken mit einer maximalen Prüfdauer von 10 s unter Berücksichtigung des Mindestabstands zwischen den Eindrücken und zu den Probenrändern. Um einen guten Kontrast zwischen Eindruck und Gefüge zu erhalten, geschieht die Prüfung an metallisch blank polierten, nicht geätzten Proben.

3.4 Durchgeführte Glühzyklen

3.4.1 Untersuchungen zum Rekristallisations- und Austenitisierungsverhalten

Die entwickelten Legierungskonzepte wurden entsprechend der schematisch dargestellten Glühbehandlungen in Abbildung 3.1 (links) analysiert. Die Erwärmung des Materials auf unterschiedliche Glühtemperaturen erfolgte am Dilatometer mit einer Aufheizrate (HR) von 20 K/s. Der untersuchte Temperaturbereich (750 – 850 °C) wurde dabei in 50 °C Schritten analysiert, wobei das Material 0, 20, 40 und 80 s auf der entsprechenden Temperatur verblieb, bevor eine rasche Abkühlung mit Helium auf Raumtemperatur erfolgte. Wegen der höheren Abkühlrate von Helium, verglichen mit Stickstoff, kann das bei der Glühbehandlung entstandene Gefüge ohne eine diffusionsgesteuerte Umwandlung bis auf Raumtemperatur abgekühlt werden, wodurch der vorhandene Austenit in Martensit umwandelt. Diese Untersuchungen ermöglichen bei der Bewertung und Interpretation der Schliffbilder bzw. der Mikrohärtemessungen eine Analyse der vorhandenen Phasenmengen und geben Hinweise auf stattfindende Rekristallisationsprozesse in Abhängigkeit der Glühparameter.



Abbildung 3.1: **links:** schematische Darstellung der Variation in den Glühbehandlungen mit anschließender Abkühlung mit Helium; **rechts:** schematische Darstellung der Glühbehandlungen mit anschließender kontinuierlicher Abkühlrate

3.4.2 Untersuchungen der Phasenumwandlung bei kontinuierlicher Abkühlung

Die allgemeine Charakterisierung der Phasenumwandlungen erfolgte mit Dilatometeruntersuchungen. Wie in Abbildung 3.1 (rechts) schematisch dargestellt ist, wurden Proben mit einer Aufheizrate (HR) von 20 K/s auf 800, 825 bzw. 850 °C erwärmt und für 60 s auf der entsprechenden Temperatur isotherm gehalten. Bei der maximalen Glühtemperatur von 850 °C und 60 s ist bei den untersuchten Legierungskonzepten eine vollständige Austenitisierung zu erwarten, während bei 800 °C bzw. 825 °C diese nur unvollständig stattfindet. Im Anschluss an diese Glühbehandlungen wurden die Proben bei unterschiedlichen konstanten Abkühlraten (KR) auf Raumtemperatur mit Stickstoff (N₂) abgekühlt. Um den Einfluss der Abkühlraten auf die Phasenumwandlungen detektieren zu können, fand eine Variation der Kühlraten im Bereich zwischen 0.6 - 80 K/s statt. Die untersuchten Abkühlraten ergeben sich dabei jeweils aus der Verdopplung des vorangegangen Wertes bis zur maximal am Dilatometer möglichen Abkühlrate bei N2-Kühlung (max K/s) bis zur Raumtemperatur. Diese entspricht bei der verwendeten Probengeometrie (10 x 3.5 x Blechdicke) ca. 170 – 190 K/s.

3.4.3 Untersuchungen der isothermen Phasenumwandlungen

Die in Abbildung 3.2 (links) schematisch dargestellten Glühzyklen berücksichtigen die Überlegungen aus 3.4.2 zur Einstellung eines vergleichbaren Ausgangsgefüges zu Beginn der Abkühlung. Im Anschluss an die Glühbehandlung fanden zwei unterschiedliche Abkühlraten bis zum Erreichen der isothermen Haltephasen Anwendung. Bei der schnelleren Abkühlrate (50 K/s) ist die bis zum Erreichen der Haltetemperatur umgewandelte Menge gering, wobei die Einschwingeffekte der Temperaturregelung des Dilatometers noch akzeptabel sind. Demgegenüber führt die langsamere Abkühlrate (5 K/s) zu Ergebnissen, welche einer Kombination aus isothermen und kontinuierlichen Untersuchungen entsprechen. Wegen der unterschiedlichen Mengen des gebildeten Ferrit bis zum Errreichen der isothermen Haltephase und der geringen Löslichkeit von Kohlenstoff in diesem, werden durch die variierten Abkühlraten unterschiedliche Kohlenstoffgehalte im Austenit eingestellt. Somit sind auftretende Trends vorhersagbar, welche aus einer Veränderung der Kohlenstoffkonzentration resultieren würden.

Die isothermen Haltetemperaturen (T_{OA}) analysieren in 50 °C Schritten den Temperaturbereich zwischen 250 – 750 °C. Die Haltezeit von 1800 s ist bei den untersuchten Legierungskonzepten meist für eine vollständige isotherme Umwandlung ausreichend. Am Ende der isothermen Haltephase wird rasch abgekühlt, um das bei der Abkühlung bzw. während der isothermen Haltephase gebildete Gefüge bis zur Raumtemperatur nicht mehr zu verändern.



Abbildung 3.2: **links:** schematische Darstellung der Glühbehandlungen mit anschließender isothermer Haltephase; **rechts:** schematische Darstellung der Glühbehandlungen mit anschließender isothermer Haltephase und Abschreckkühlung nach unterschiedlichen Überalterungszeiten

Zusätzlich wurden an ausgewählten Legierungsvarianten ergänzende Untersuchungen am MULTIPAS durchgeführt. Die in Abbildung 3.2 (rechts) gezeigte Abschreckkühlung mit Wasser nach unterschiedlichen Haltezeiten ermöglicht die Analyse der zeitlichen Gefügeentwicklung durch den Vergleich der Mikrostrukturen.

3.4.4 Untersuchungen zum Schmelztauchverzinkungsprozess

Die Entwicklung von Stählen mit definiertem Eigenschaftsprofil erfordert Untersuchungen der Materialen entsprechend der großtechnischen Aggregate. In Abbildung 3.3 ist schematisch der Zeit-Temperaturverlauf der Schmelztauchverzinkungsanlage dargestellt, welche für die Herstellung des Materials genutzt wurde. Die Potentialanalyse der Legierungsvarianten erfolgte am Dilatometer, aus der im Anschluss ausgewählte Glühzyklen am MULTIPAS wiederholt wurden, um ausreichend Material für die Ermittlung der mechansichen Kennwerte herstellen zu können. Beim Schmelztauchverzinkungsprozess wird das Material auf die Glühtemperatur (T_{AN}) erwärmt und isotherm gehalten. Im Anschluss daran findet eine langsame Luftabkühlung bis zur Abschrecktemperatur (T_Q) statt, der eine raschere Abkühlung bis auf die Überalterungstemperatur (T_{OA}) folgt. Dabei wird das Material bis zum Erreichen der Temperatur des flüssigen Zinkbads (T_{Zn}) isotherm gehalten. Bei der kleintechnischen Simulation des Schmelztauchverzinkungsprozesses wird dieses Eintauchen in das Zinkbad durch das Einstellen der entsprechenden Zeit und Temperatur auf 460 °C nachgeahmt. Im Anschluss daran folgt, entsprechend der bestehenden Anlagen, eine Abkühlung des Materials auf Raumtemperatur. Wie in Abbildung 3.3 dargestellt ist, wurden die Einflussparameter im möglichen Bereich der Anlage variiert, um das Potential der untersuchten Legierungen analysieren zu können.



Abbildung 3.3: **links:** schematische Darstellung der Glühbehandlungen des Schmelztauchverzinkungsprozesses; **rechts:** schematische Darstellung der Glühbehandlungen des Schmelztauchverzinkungsprozesses mit anschließender Schnellabkühlung mit Helium nach unterschiedlichen Zeiten

Die Simulation des gesamten Schmelztauchverzinkungsprozesses ermöglicht keine Aussagen über die zeitliche Entwicklung der gebildeten Phasen, weshalb an ausgewählten Legierungskonzepten eine detaillierte Analyse mittels Dilatometrie durchgeführt wurde. Wie in Abbildung 3.3 (rechts) schematisch dargestellt ist, ermöglicht eine rasche Abkühlung an exponierten Stellen die Bestimmung des aktuellen Gefügezustandes zur jeweiligen Prozesszeit. Durch die Verwendung von Helium als Kühlmittel können diffusionsgesteuerte Prozesse aufgrund der maximalen Kühlrate von ca. 300 K/s verhindert werden. Die Kombination der Schliffbilder mit Mikrohärte- und Restaustenitmessungen erlaubt die Analyse der zeitlichen Entwicklung der Mikrostruktur bzw. der Restaustenitstabilisierung.

3.5 Auswertung der Dilatometeruntersuchungen

3.5.1 Ermittlung des Austenitisierungsgrades

Bei der Erwärmung findet zwischen der A_1 - und der A_3 -Temperatur die Ferrit-zu-Austenitumwandlung statt. Das Austenit-zu-Ferrit-Verhältnis gibt dabei den Austenitisierungsgrad an, wobei eine komplette Umwandlung von Ferrit in Austenit als vollständige Austenitisierung bezeichnet wird. Bei einer beschleunigten Erwärmung verschiebt sich die erforderliche Temperatur für eine vollständige Austenitisierung zu höheren Temperaturen. Bei Glühungen im Zweiphasengebiet bzw. bei kurzen Haltezeiten wandelt der Ferrit nicht vollständig in Austenit um. Da das Kristallgitter von Ferrit aufgrund der geringeren Packungsdichte (PD = 68 %) größer als das von Austenit (PD = 74 %) ist, kommt es bei Erwärmung aufgrund der allotropen Phasenumwandlung zur beobachteten Längenabnahme. Bei Koexistenz von Ferrit und Austenit entspricht eine Annäherung des Abkühlbereichs der Messkurve durch eine Gerade einer Mischung aus den beiden Kristallgittern. Da die thermische Längenänderung von Ferrit geringer ist als jene von Austenit, zeigen die angepassten Geraden geringere Steigungen als bei einer vollständigen Austenitisierung. Die Gesamtumwandlung bei einer bestimmten Temperatur entspricht dem Vertikalabstand zwischen dem Polynom bei der Erwärmung (α-Fit) und der Geraden zu Beginn der Abkühlkurve (γ -Fit). Das vertikale Teilstück zwischen der Geraden zu Beginn der Abkühlkurve (γ -Fit) und der Messkurve bei der entsprechenden Temperatur entspricht der Umwandlungsmenge bei der Abkühlung. Wird diese Berechnung auf die Messkurve einer unvollständig austenitisierten Probe angewendet, resultieren zu Beginn der Abkühlkurve ($\alpha + \gamma$ -Fit) veränderte Umwandlungsmengen.

Durch eine alleinige Betrachtung der Messkurve aus interkritischen Glühbehandlungen kann keine Aussage über die Gesamtferritmenge zu Beginn der Abkühlung getroffen werden, wodurch die Ermittlung der Gesamtphasenmengen der Mikrostruktur unmöglich ist. Erst die Summierung der gebildeten Ferritmenge während der Abkühlung und der Ferritmenge zu Beginn der Abkühlung (100 [%] - Austenitisierungsgrad [%]) ermöglicht die Ermittlung der absoluten, im Gefüge vorliegenden Phasenmengen aus der Dilatometermesskurve.

Zur Ermittlung des Austenitisierungsgrades wird die Messkurve einer vollständig austenitisierten Probe (Abbildung 3.4, rechts) mit der Messkurve einer unvollständig austenitisierten Probe der jeweiligen Legierungsvarianten überlagert.



Abbildung 3.4: **links:** Bildanalyse zur Bestimmung des Austenitisierungsgrades; **rechts:** überlagerte Messkuven unterschiedlicher Glühtemperaturen aus Dilatometeruntersuchungen zur Bestimmung des Austenitisierungsgrades

Der eingezeichnete Vertikalabstand in der Messkurve der vollständig austenitisierten Probe entspricht der vollständigen Ferrit-zu-Austenitumwandlung bei der entsprechenden Glühtemperatur. Die Differenz zum Vertikalabstand der unvollständig austenitisierten Probe bei der gleichen Temperatur stimmt mit der Ferritmenge am Ende der Glühbehandlung überein, woraus der Austenitisierungsgrad berechenbar ist. Da es bei der Überlagerung der Messkurven teilweise zu erheblichen Abweichungen kommt, wird das arithmetische Mittel von mehreren Auswertungen zur Bestimmung des Austenitisierungsgrades herangezogen.

Zusätzlich erfolgten Untersuchungen zur Bestimmung des Austenitisierungsgrades am Dilatometer, bei denen am Ende der Austenitisierung die Proben rasch mit Helium als Kühlmedium auf Raumtemperatur gekühlt wurden. Dadurch werden diffusionsgesteuerte Prozesse bei der Abkühlung minimiert, weshalb lediglich der vorhandene Austenit in Martensit umwandelt und so eine ferritisch-martensitische Mikrostruktur bildet. Mittels Bildbearbeitungssoftware ist der Austenitisierungsgrad aus der Trennung (Segmentation) der ferritischen und martensitischen Phasen bestimmbar (Abbildung 3.4, links). Da Korngrenzen durch die LePera-Ätzung dunkel erscheinen, werden diese bei der Segmentierung den martensitischen Bereichen zugeordnet. Daraus folgt, dass bei hohen Austenitisierungsgraden bzw. kleinen Korngrößen diese Methode den Austenitisierungsgrad überschätzt bzw. keine Segmentation mehr möglich ist. Wegen der beschränkten Einsetzbarkeit dieser Methode und dem zusätzlichen Messaufwand wurde diese Methode nur an ausgewählten Proben angewendet, um die ermittelten Austenitisierungsgrade aus den Messkurven der Dilatometermessungen zu überprüfen.

3.5.2 Ermittlung der Austenitmenge und des Kohlenstoffgehalts im Austenit während der Austenitisierung

Aus der Messkurve (Δl vs. *T*) der entsprechend 3.4.1 wärmebehandelten Dilatometerproben ist die zeitliche Entwicklung der Ferrit-zu-Austenitumwandlung ermittelbar (Abbildung 3.5, rechts). Dazu wird die Längenänderung der Probe beim Aufheizen mit einem Polynom zweiten Grades (α -Fit) und die Längenänderung der Probe beim Abkühlen mit einer Geraden (γ -Fit) angenähert. Die Differenz der Probenlängen zwischen α - und γ -Fit entspricht der maximal möglichen Umwandlungsmenge. Unter Anwendung des metallurgischen Hebelgesetzes wird die mit zunehmender Temperatur stattfindende Ferritzu-Austenitumwandlung ermittelt. Da jedem Temperaturwert eine Messzeit zugeordnet werden kann, ist die zeitliche Ermittlung der Austenitmenge möglich (Abbildung 3.5, " γ "). Der Zeitpunkt der ersten Austenitbildung wird als Ausgangspunkt ($t^{\alpha \rightarrow \gamma} = 0$ s) für die durchgeführten Betrachtungen in 5.7.1 herangezogen. Bei Kenntnis der Kohlenstoffmenge der Legierung und unter der Annahme, dass keine Eisenkarbide am Ende der Glühbehandlung im Gefüge vorhanden sind bzw. Ferrit keinen Kohlenstoff lösen kann, ist eine Berechnung der Kohlenstoffmenge im Austenit möglich (Abbildung 3.5, " $c_{\rm C}$ im Austenit [Masse-%]").



Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der gebildeten γ-Menge während der Ferrit-zu-Austenitumwandlung inkl. des zugehörigen Kohlenstoffgehalts im Austenit

3.5.3 Ermittlung des Umwandlungsverhaltens bei kontinuierlicher Abkühlung

Die bei der Untersuchung am Dilatometer aufgezeichnete Messkurve wurde durch eine bei der voestalpine Stahl GmbH entwickelten Software ausgewertet. Diese in Visual Basic programmierte, semiautomatische Auswerteroutine ermöglicht die temperaturabhängige Ermittlung der Umwandlungsmengen. Wie Abbildung 3.6 (links) zeigt, wird dazu ein Polynom zweiten Grades an die Messlinie der Aufheizung (α -Fit) und eine Gerade an die Messlinie der Abkühlung (γ-Fit) im Bereich, wo Austenit vorherrschend ist, angenähert. Da zu Beginn und am Ende des Temperaturzyklus jeweils die Probe bei Raumtemperatur vorliegt, müssten diese Messpunkte deckungsgleich sein. Durch eine Vergrößerung des Kristallgitters bei der Martensitbildung, der Stabilisierung von Restaustenit bzw. der Verschiebungen der Probe zwischen den Messaufnehmern beim Aufheizen bzw. Abkühlen können jedoch Abweichungen auftreten. Aufgrund der alleinigen Analyse der Phasenumwandlungen bei der Abkühlung ist eine Verschiebung des Polynoms der Aufheizung auf den Endpunkt der Messung zweckmäßig, um diese Effekte ihrem Betrag nach berücksichtigen zu können. Für die Ermittlung der Gesamtmengen der einzelnen Phasen muss zusätzlich eine Korrektur der Umwandlungsmengen beim Vorhandensein von Restaustenit bzw. bei unvollständiger Austenitisierung erfolgen, da diese Mengen nicht aus der Messkurve ermittelbar sind. Diese Vorgehensweise ermöglicht den Vergleich der Phasenmengen nach unterschiedlicher Austenitisierung.

Die Auswertesoftware identifiziert die Phasenumwandlungen, da die Wendepunkte von y = f(x) die Extremwerte von y' = f'(x) sind. Die Phasenmengen können durch geeignete Gauß'sche Glockenkurven aus der Summenkurve separiert werden, da die Integration dieser Fläche der gesamten stattgefundenen Phasenumwandlung entspricht. Eine exemplarische Darstellung dieser Kalkulation ist in der Abbildung 3.6 (rechts) dargestellt.



Abbildung 3.6: **links:** Dilatometermesskurve bei kontinuierlicher Abkühlung inkl. der Polynome zur Anwendung des metallurgischen Hebelgesetzes; **rechts:** Ableitung der Messkurve (dx/dT) inkl. der Separation der Summenkurve durch geeignete Gauß'sche Glockenkurven

3.5.4 Ermittlung der isothermen Umwandlungskinetik

Glühzyklen, die eine isotherme Haltephase enthalten, werden zur Analyse der Umwandlungskinetik bei der Phasenbildung bei konstanter Temperatur herangezogen. Analysiert wird dabei die umgewandelte Phasenmenge vor, bei und nach der isothermen Haltephase. Diese Informationen können aus der am Dilatometer mitprotokollierten Messkurve (Δl vs. *T*) ermittelt werden. Die Vorgangsweise ist in der Abbildung 3.7 (links) dargestellt. Die Länge der eingezeichneten blauen Linie entspricht der Gesamtmenge aller gebildeten Phasen im Material bei der isothermen Haltephase (Ferritmenge nach Ende der Glühbehandlung [nur bei interkritischer Glühbehandlung] + Umwandlung vor der Haltephase + Umwandlung während der Haltephase + Umwandlung nach der Haltephase + Restaustenit bei Raumtemperatur).

3 Experimentelles

Durch die Aufteilung dieser Gesamtmenge in die eingezeichneten Teilabschnitte ist der prozentuelle Anteil der Phasenmengen den entsprechenden Bildungszeitpunkten zuordenbar. Im Anschluss an die Ermittlung der gebildeten Phasenmengen (inkl. Restaustenit und Ferrit bei Umwandlungsstart) kann aus den gemessenen Daten die Kinetik der Phasenumwandlung während der isothermen Haltephase ermittelt werden. Dazu erfolgt eine Korrektur der mitprotokollierten Messzeit durch eine Rückstellung dieser Zeit auf 0 s zu Beginn der Haltephase. Die Auftragung der Phasenumwandlung während der isothermen Haltephase in Abhängigkeit der korrigierten Messzeit führt zu der in Abbildung 3.7 (rechts) schematisch dargestellten Umwandlungskurve.



Abbildung 3.7: **links:** Dilatometermesskurve bei Glühbehandlung mit Haltephase inkl. der Polynome für die Anwendung des metallurgischen Hebelgesetzes; **rechts:** Umwandlungskurve während der Haltephase

4 Ergebnisse

4.1 Chemische Zusammensetzungen der untersuchten Stähle

In Tabelle 4.1 sind die chemischen Zusammensetzungen der entwickelten Materialen zusammengefasst. Die Stähle Nr. 01 – Nr. 04 wurden nach 3.1.1 großtechnisch, die Stähle Nr. 05 – Nr. 12 demgegenüber kleintechnisch entsprechend 3.1.2 hergestellt. Das 1 mm dicke, kaltgewalzte Ausgangsmaterial für die Untersuchungen weist aufgrund der Kaltwalzung eine Dickenreduktion von 76.1 % auf.

Bor-Konzept										
Nr.		С	Si + Mn + Cr	Nb	В	Ti				
01	Mn-Cr-B	0.16	< 2.30 / Si niedrig	0.00	< 0.005	0.02				
Silizi	ium-Konzept									
Nr.	Bez. der Varianten	С	Si + Mn + Cr	Nb	В	Ti				
02	Mn-Cr-Si-Nb_I	0.16	< 3.20 / Si hoch	0.02	0.000	0.00				
03	Mn-Cr-Si-Nb_II	0.14	Π	Π	Π	Π				
04	Mn-Cr-Si-Nb_III	0.10	<u>ب</u>			. <u>.</u>				
Silizium-Bor-Konzept										
Nr.	Bez. der Varianten	С	Si + Mn + Cr	Nb	В	Ti				
05	Mn-Cr-Si-Nb-B_I	0.08	< 3.20 / Si hoch	0.02	< 0.005	0.02				
06	Mn-Cr-Si-Nb-B_II	0.10	<u></u>	$\overline{\mathbf{v}}$	<u>.</u>	<u>.</u>				
Molybdän-Konzept										
Nr.	Bez. der Varianten	С	Si + Mn + Cr + Mo	Nb	В	Ti				
07	Mn-Mo-Si-Nb-B_I	0.08	< 3.20 / Si hoch, Mo hoch	0.00	< 0.005	0.02				
08	Mn-Mo-Si-Nb-B_II	ΙΠ	Π	0.02	Π	Π				
09	Mn-Mo-Si-Nb-B_III		<u>र</u> ु	0.04		<u>.</u>				
Molybdän-Titan-Konzept										
Nr.	Bez. der Varianten	С	Si + Mn + Cr + Mo	Nb	В	Ti				
10	Mn-Mo-Si-Nb-B-Ti_I	0.08	< 3.00 / Si hoch, Mo niedrig	0.04	< 0.005	0.02				
11	Mn-Mo-Si-Nb-B-Ti_II	ΙΠ	< 3.00 / Si hoch, Mo niedrig	Π	Π	0.07				
12	Mn-Mo-Si-Nb-B-Ti_III		< 3.20 / Si hoch, Mo hoch	₹.	- √-	0.07				

Tabelle 4.1: Chemische Zusammensetzungen der untersuchten Stähle

4.2 Bor-Konzept

In Anlehnung an die chemische Zusammensetzung der großtechnischen Serienproduktion für die Herstellung eines DP-Stahls der geforderten Festigkeitsklasse bei voestalpine Stahl GmbH (Tabelle 2.1, Nr.: 00), wurde das Bor-Konzept mit gleichem Kohlenstoffgehalt entwickelt. Nach Abbildung 2.7 kann durch die Zugabe von Bor und die leicht überstöchiometrische Menge an Titan für die Stickstoffabbindung eine deutliche Verzögerung der stattfindenden Phasenumwandlungen erwartet werden. Zusätzlich wurden die zulegierten Mengen der restlichen Legierungselemente (Si, Mn, Cr, Nb) reduziert.

4.2.1 Charakterisierung des Umwandlungsverhaltens bei kontinuierlicher Abkühlung

Bei Abkühlung aus dem homogenen Austenitbereich (Abbildung 4.1) ist durch die Zugabe von Bor die Phasenumwandlung bei den untersuchten Abkühlraten deutlich verzögert. Kühlraten über 10 K/s verhindern die Bildung von Ferrit, während Kühlraten über 40 K/s die Bainitbildung unterdrücken, woraus ein vollmartensitisches Gefüge resultiert. Die Mikrostruktur zeigt unterschiedliche Ausprägungen von Martensit, die wegen ihrer Färbung bei der LePera-Ätzung als "weißer Martensit" und "brauner Martensit" bezeichnet werden. Die Umwandlungscharakteristik ändert sich durch eine Austenitisierung im interkritischen Temperaturbereich. Abbildung 4.2 zeigt, dass nach der Austenitisierung von 800 °C und 60 s ca. 8 % Ferrit in der Mikrostruktur existiert. Bei der nachfolgenden Abkühlung tritt im untersuchten Kühlratenbereich Ferrit- und Bainitbildung auf.



Abbildung 4.1: ZTU-Schaubild von Stahl Mn-Cr-B nach einer Austenitisierung bei $T_{AN} = 850$ °C $(t_{AN} = 60 \text{ s})$



Abbildung 4.2: ZTU-Schaubild von Stahl Mn-Cr-B nach einer Austenitisierung bei $T_{AN} = 800$ °C $(t_{AN} = 60 \text{ s})$

4.2.2 Charakterisierung des isothermen Umwandlungsverhaltens

In Abbildung 4.3 werden die stattfindenden Phasenumwandlungen entsprechend einer Wärmebehandlung nach 3.4.3 gezeigt. Bei Umwandlungen aus dem homogenen Austenitbereich ist eine deutliche Verzögerung der ersten Phasenumwandlung bei der Abkühlung bis zur Haltephase beobachtbar. Während der Haltephase tritt bei der vollaustenitisch geglühten Probe eine deutliche Phasenumwandlung auf, wodurch am Ende der Haltephase die umgewandelten Phasenmengen annähernd gleich sind wie bei einer vorangegangenen unvollständigen Austenitisierung. Zusätzlich führt eine Senkung der Glühtemperatur zu einer deutlichen Zunahme der stabilisierten Restaustenitmengen bei niedrigen Haltetemperaturen.



Abbildung 4.3: Umwandlungsmengen vor, bei und nach der Haltephase bei $T_{AN} = 800$ °C (links) bzw. 850 °C (rechts) und $t_{AN} = 60$ s für Stahl Mn-Cr-B (KR = 5 K/s)

In Abbildung 4.4 sind die Umwandlungskurven für die Haltephase im Bereich zwischen 450 - 700 °C nach einer interkritischen Glühbehandlung bei 800 °C (links) und einer Glühung im vollaustenitischen Bereich bei 850 °C (rechts) dargestellt. Die interkritisch geglühten Proben zeigen bei 550 °C und 600 °C eine geänderte Form der Umwandlungskurve. Diese Modifikation ist bei einer Haltetemperatur von 550 °C nach einer vollständigen Austenitisierung ebenfalls beobachtbar.



Abbildung 4.4: Isotherme Umwandlungskurven nach der Austenitisierung bei $T_{AN} = 800$ °C (links) bzw. 850 °C (rechts) und $t_{AN} = 60$ s für den Stahl Mn-Cr-B (KR = 5 K/s)

4.2.3 Einfluss der Glüh- und Überalterungstemperatur beim Schmelztauchverzinkungsprozess auf die Mikrostruktur und die mechanischen Kennwerte

Abbildung 4.5 zeigt, dass R_m und $R_{p0.2}$ mit zunehmender Glühtemperatur (T_{AN}) und schnelleren Bandgeschwindigkeiten (v) ansteigen, während die Dehnungen erwartungsgemäß geringer werden (Abbildung 2.1). Die Dehnungen liegen im Temperaturbereich von 800 – 860 °C zwischen 5 – 8 %. Bei der typischen Bandgeschwindigkeit für die Herstellung (v = 100 m/min) kann bei einer Glühtemperatur über 850 °C das Festigkeitsniveau von 1000 MPa erreicht werden. Die Variation der Überalterungstemperatur, nach einer Glühbehandlung von 840 °C und 100 m/min, führt zu einer stetigen Abnahme der Streckgrenze bei Erhöhung der Temperatur. Die Zugfestigkeit weist im Temperaturbereich der Zinkbadtemperatur ein Festigkeitsminimum auf. Tendenziell bewirkt eine Senkung der Überalterungstemperatur eine geringere Restaustenitstabilisierung. Der Einfluss der Bandgeschwindigkeit ist dabei gering.



Abbildung 4.5: Einfluss der Prozessparameter des Schmelztauchverzinkungsprozesses auf $R_{p0.2}$, R_{m} , A_{80} und den Restaustenit (RA) bei Stahl Mn-Cr-B (oben: $T_{Q} = 750 \text{ °C}$; $T_{OA} = 400 \text{ °C}$; unten: $T_{AN} = 840 \text{ °C}$; $T_{Q} = 750 \text{ °C}$)

In Abbildung 4.6 ist der Einfluss der Glühtemperatur und der Bandgeschwindigkeit auf die Gefügeentwicklung dargestellt. Mit zunehmender Erhöhung der Glühtemperatur nimmt der Austenitisierungsgrad zu, wodurch der Ferritanteil nach Beendigung der Glühbehandlung abnimmt. Bei $T_{AN} = 780$ °C existieren erhebliche Mengen an Ferrit, während bei 820 °C der Ferritanteil deutlich verringert ist. Eine Erhöhung der Glühtemperatur auf 860 °C führt zu einer Homogenisierung der Mikrostruktur. Aus einer Erhöhung der Bandgeschwindigkeit resultieren große Mengen an braunen Bereichen in der vollmartensitischen Mikrostruktur, die bei langsamerer Bandgeschwindigkeit nicht mehr beobachtbar sind. Gleichzeitig treten durch die Erhöhung der Bandgeschwindigkeit höhere Festigkeiten und Restaustenitmengen auf.



Abbildung 4.6: Entwicklung der Mikrostruktur von Stahl Mn-Cr-B bei Variation von T_{AN} (780/820/860 °C) und v (60/100/180 m/min) inkl. Restaustenit (RA) und R_m

In Abbildung 4.7 ist der Einfluss der Überalterungstemperatur auf die Gefügeentwicklung dargestellt. Die Proben wurden dazu bei einer Glühtemperatur (T_{AN}) von 840 °C geglüht und mittels langsamer Abkühlung bis auf die Abschrecktemperatur (T_Q) von 750 °C gekühlt. Im Anschluss daran erfolgte eine rasche Abkühlung auf die entsprechende Überalterungstemperatur (T_{OA}). Niedrige Werte von T_{OA} führen zu einer homogenen

4 Ergebnisse

Matrix mit dunklen Punkten, die als Ausscheidungen interpretiert werden können. Zusätzlich sind in diese Matrix weiße und hellbraune Bereiche eingebettet, die aufgrund ihrer Farbe in Anlehnung an 3.3.1.1 auf einen erhöhten Kohlenstoffgehalt hinweisen und somit Martensit entsprechen. Mit Erhöhung der Überalterungstemperatur kommt es zu einer deutlicheren Ausprägung von Korngrenzen und zu einer Größenzunahme der Eisenkarbidausscheidungen. Weiters ist eine intensivere Bräunung der eingebetteten Bereiche und das Auftreten von kleinen weißen Gebieten beobachtbar, die nach 3.3.1.1 als Restaustenit bzw. Martensit identifizierbar sind. Da eine rein optische Unterscheidung zwischen diesen Phasen nicht möglich ist, wurde die Restaustenitmenge entsprechend 3.3.2.1 bestimmt. Hohe Überalterungstemperaturen führen demnach zu einer Zunahme der gemessenen Restaustenitgehalte. Wie bereits in Abbildung 4.5 dargestellt, tritt bei Überalterungstemperaturen bei ca. 450 °C ein Festigkeitsminimum auf. Abbildung 4.7 zeigt, dass in diesem Temperaturbereich deutliche Eisenkarbidausscheidungen auftreten und gleichzeitig der Volumenanteil der zweiten, festen Phase gering ist.



RA: 0.3 %; *R*_m: 986.6 MPa RA: 2.2 %; *R*_m: 890.5 MPa RA: 4.1 %; *R*_m: 932.4 MPa

Abbildung 4.7: Entwicklung der Mikrostruktur von Stahl Mn-Cr-B bei Variation von T_{OA} (400/450/500 °C) und einer Bandgeschwindigkeit von 100 m/min inkl. Restaustenit (RA) und R_m

4.3 Silizium-Konzept

4.3.1 Charakterisierung des isothermen Umwandlungsverhaltens

In Anlehnung an das verwendete Legierungskonzept für die Serienherstellung von DP-Stählen dieser Festigkeitsklasse bei voestalpine Stahl GmbH (Tabelle 2.1; Nr.: 00) wurde, durch die Erhöhung des Siliziumgehalts bis zum technischen Grenzgehalt für die Schmelztauchverzinkbarkeit an der Anlage, das Silizium-Konzept entwickelt. Abbildung 4.8 fasst das Umwandlungsverhalten der Legierungsvariante mit gleichem Kohlenstoffgehalt wie jener in Abbildung 4.4 nach einer unvollständigen (links) und einer vollständigen (rechts) Austenitisierung zusammen. Durch die Erhöhung des verwendeten Siliziumgehalts der Serienherstellung für DP-Stähle dieser Festigkeitsklasse nimmt die Restaustenitmenge im isothermen Temperaturbereich von 250 – 450 °C stark zu. Die Phasenmenge bei der Abkühlung bis zum Erreichen der Haltephase zeigt nur geringe Unterschiede zwischen den bei 800 °C bzw. 850 °C austenitisierten Proben.



Abbildung 4.8: Umwandlungsmengen vor, bei und nach der Haltephase bei $T_{AN} = 800$ °C (links) bzw. 850 °C (rechts) und $t_{AN} = 60$ s für Stahl Mn-Cr-Si-Nb_I (KR = 5 K/s, C: 0.16 Masse-%)

Aus dem Vergleich der Umwandlungskurven in Abbildung 4.9 geht hervor, dass die Haltetemperaturen von 500 °C bzw. 550 °C eine veränderte Kinetik aufweisen. Zu Beginn der Umwandlung ist eine rasche Phasenumwandlung erkennbar, die sich mit zunehmender

Haltezeit verlangsamt und erst nach einer gewissen Haltezeit erneut stattfindet. Die Geschwindigkeit dieser zweiten Umwandlung ist im Vergleich zur ersten jedoch geringer. Mit abnehmender Haltetemperatur wird das Auftreten der erneut stattfindenden Phasenumwandlung zu längeren Haltezeiten verschoben.



Abbildung 4.9: Isotherme Umwandlungskurven nach der Austenitisierung bei $T_{AN} = 800$ °C (links) bzw. 850 °C (rechts) und $t_{AN} = 60$ s für Stahl Mn-Cr-Si-Nb_I (KR = 5 K/s, C: 0.16 Masse-%)

Der Einfluss des Kohlenstoffgehalts (0.10/0.14/0.16 Masse-%) auf die Umwandlungskinetik während der Haltephasen bei 450 °C (links) und 500 °C (rechts) ist für die interkritisch geglühten Proben in Abbildung 4.10 dargestellt. Aufgrund des erhöhten Kohlenstoffgehalts werden die isotherm umgewandelten Phasenmengen erhöht.



Abbildung 4.10: Isotherme Umwandlungskurven bei $T_{OA} = 450$ (links) und $T_{OA} = 500$ °C (rechts) nach der Austenitisierung bei $T_{AN} = 800$ °C und $t_{AN} = 60$ s (KR = 5 K/s) bei unterschiedlichen Kohlenstoffgehalten (C: 0.10/0.14/0.16 Masse-%)

4 Ergebnisse

Bei einer Haltetemperatur von 450 °C kann im Vergleich zu 500°C keine zweite Phasenumwandlung im untersuchten Zeitbereich gefunden werden. Höhere Kohlenstoffgehalte verschieben die zweite, erneute Phasenumwandlung zu kürzeren Zeiten und erhöhen gleichzeitig deren Umwandlungsmenge. Die resultierenden Mikrostrukturen sind in Abhängigkeit der Kohlenstoffgehalte in Abbildung 4.11 dargestellt. Niedrige Kohlenstoffgehalte führen bei einer Haltetemperatur von 450 °C in Anlehnung an 3.3.1.1 zu einer ferritischen Matrix, in die martensitische Bereiche mit hohem Kohlenstoffgehalt und Restaustenit eingebettet sind. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt steigen die Anteile der eingebetteten Phasen und des Restaustenits. Die Martensitbereiche mit hohem Kohlenstoffgehalt werden durch eine Temperaturerhöhung auf 500 °C verringert, wogegen mehr hellbraune/hellgraue Strukturen auftreten.

a) T_{OA}: 450 °C / C: 0.16 Masse-% b) T_{OA}: 450 °C / C: 0.14 Masse-% c) T_{OA}: 450 °C / C: 0.10 Masse-%



RA: 6.8 %; Härte: 266.8 HV1

RA: 6.9 %; Härte: 257.2 HV1

RA: 7.5 %; Härte: 262.2 HV1

d) T_{OA}: 500 °C / C: 0.16 Masse-% e) T_{OA}: 500 °C / C: 0.14 Masse-% f) T_{OA}: 500 °C / C: 0.10 Masse-%



Abbildung 4.11: Resultierende Mikrostrukturen aus Temperaturbehandlungen mit Haltephasen bei $T_{OA} = 450$ °C (oben) und $T_{OA} = 500$ °C (unten) ($T_{AN} = 800$ °C, $t_{AN} = 60$ s, KR = 5 K/s) für unterschiedliche Kohlenstoffgehalte (C: 0.10/0.14/0.16 Masse-%)

Der Vergleich der Gefügebilder aus Abbildung 4.11 mit den isothermen Umwandlungskurven zeigt, dass das Auftreten dieser hellbraun/hellgrau erscheinenden Phase mit der

4 Ergebnisse

Modifikation der Kinetik korreliert. Zusätzlich kann eine deutliche Abnahme des Restaustenits beobachtet werden. Die Mikrostrukturen bzw. Umwandlungskurven bei der Haltetemperatur von 550 °C ist in Abbildung 4.12 dargestellt. Dabei wird der Beginn der zweiten Phasenumwandlung zu immer kürzeren Zeiten verschoben, bis es zu einem simultanen Auftreten der beiden Umwandlungen kommt. Eine Separation und Zuordnung einer bestimmten Phase aus den Gefügebildern zu ihrer Umwandlungskinetik ist somit nicht mehr möglich. Die Gefügebilder zeigen eine ferritische Matrix, in die eine erhebliche Menge an hellbraun/hellgrau erscheinender Phase eingebettet ist. Gleichzeitig werden geringere Restaustenitwerte gemessen.





Abbildung 4.12: Isotherme Umwandlungskurven für die Haltetemperatur von $T_{OA} = 550$ °C ($T_{AN} = 800$ °C, $t_{AN} = 60$ s, KR = 5 K/s) bei unterschiedlichen Kohlenstoffgehalten (C: 0.10/0.14/0.16 Masse-%) inkl. der resultierenden Mikrostrukturen, Restaustenitund Härtewerte

4.3.2 Ermittlung der Restaustenitmenge und des Kohlenstoffgehalts im Restaustenit

Der Kohlenstoffgehalt und die Restaustenitmenge wurden, in Anlehnung an Punkt 3.3.2.2, mittels XRD für Stahl Mn-Cr-Si-Nb_I ermittelt. Zusätzlich erfolgte die Bestimmung der Restaustenitmengen mit Hilfe der Magnetjochmethode. Abbildung 4.13 zeigt, dass die mittels Magnetjoch gemessenen Restaustenitmengen über den mit Röntgenstrahlung gemessenen Mengen liegen. Die Haltetemperatur von 400 °C stabilisiert die maximale Restaustenitmenge, wobei mit abnehmenden Haltetemperaturen höhere Kohlenstoffgehalte im Restaustenit auftreten. Bei Haltetemperaturen unterhalb von 300 °C zeigen die Ergebnisse aus der Magnetjochmethode, dass es trotz einer Abnahme im Kohlenstoffgehalt des Restaustenits zu einem Anstieg der Restaustenitmengen kommt.



Abbildung 4.13: Vergleich der ermittelten Restaustenitmengen mittels XRD- bzw. Magnetjochmessungen und der Kohlenstoffkonzentration des Restaustenitgehalts für Stahl Mn-Cr-Si-Nb_I

4.3.3 Einfluss der Überalterungstemperatur beim Schmelztauchverzinkungsprozess auf die Mikrostruktur und die mechanischen Kennwerte

Abbildung 4.14 zeigt die finalen Mikrostrukturen des bei 850 °C austenitisierten Stahls Mn-Cr-Si-Nb_I nach einem Schmelztauchverzinkungsprozess für unterschiedliche Überalterungstemperaturen (T_{OA}). Die Mikrostruktur weist nach 3.3.1.1 bei einer Überalterungstemperatur von 500 °C eine ferritische Matrix auf, in welche ein hoher Anteil einer zweiten Phase eingebettet ist. Durch die Senkung der Überalterungstemperatur auf 450 °C nimmt der Anteil dieser zweiten Phase ab, wobei erhebliche Mengen an Restaustenit stabilisiert werden. Die Überalterungstemperatur von 400 °C führt zusätzlich zu einer starken Strukturierung der Matrix, während die Ausprägung der zweiten, harten Phase annähernd erhalten bleibt. Diese Strukturierung der Matrix tritt simultan mit einer Abnahme der Restaustenitmenge auf.



Abbildung 4.14: Resultierende Mikrostrukturen nach Temperaturbehandlungen entsprechend des Schmelztauchverzinkungsprozesses bei unterschiedlichen T_{OA} (400/450/500 °C) nach einer Austenitisierung bei $T_{AN} = 850$ °C und $t_{AN} = 60$ s für Stahl Mn-Cr-Si-Nb_I (C: 0.16 Masse-%) inkl. RA-Werte und R_{m}

Abbildung 4.15 zeigt, dass Stahl Mn-Cr-Si-Nb_I die Festigkeit von 1000 MPa bei einer Austenitisierung von 850 °C und einer Bandgeschwindigkeit von 100 m/min erreicht. Überalterungstemperaturen unter 425 °C bzw. über 475 °C erhöhen die Festigkeiten, während im Bereich der Zinkbadtemperatur ($T_{Zn} = 460$ °C) ein Festigkeitsminimum auftritt. Mit abnehmender Überalterungstemperatur nimmt die Streckgrenze ($R_{p0.2}$) zu. Geringere Kohlenstoffgehalte führen zu einer deutlichen Festigkeitsabnahme, wobei die Abhängigkeit der Festigkeit von der Überalterungstemperatur weiterhin erhalten bleibt. Die Bruchdehnungen liegen im untersuchten Temperaturbereich oberhalb der geforderten Grenzen und sind im Temperaturbereich zwischen 400 – 450 °C am höchsten. Die Restaustenitmenge ist dabei direkt proportional zum Kohlenstoffgehalt der Legierung. Geringere Überalterungstemperaturen stabilisieren höhere Restaustenitgehalte als höhere Temperaturen, während mit der Senkung der Glühparameter ($T_{AN} = 810$ °C, $T_Q = 680$ °C) die Festigkeiten tendenziell abnehmen.



Abbildung 4.15: Einfluss der Prozessparameter bei der Schmelztauchverzinkung in Abhängigkeit der zulegierten Kohlenstoffmenge auf $R_{p0.2}$, R_m , A_{80} und des Restaustenits (RA) bei Variation von T_{OA}

4.4 Silizium-Bor-Konzept

Die Ergebnisse der Bor- und Silizium-Konzepte zeigen interessante Potentiale, wobei durch die separate Nutzung der durchgeführten Maßnahmen das Festigkeitsziel, bei gleichzeitiger Reduktion des Kohlenstoffgehalts, mit der gegebenen Anlage nicht möglich ist. Eine logische Konsequenz aus diesen Untersuchungen ist die Kombination dieser beiden Legierungskonzepte. Der Einfluss von Kohlenstoff wird durch zwei Varianten analysiert. Aus prozesstechnischen Gründen wurde eine kleintechnische Materialherstellung entsprechend 3.1.2 durchgeführt. Diese erlaubt eine breitere und vor allem genauere Variation einzelner Prozessparameter, um eine lückenlose Klärung der Einflüsse
aus Prozessparametern und Legierungselementen auf die Materialherstellung bis zum Fertigprodukt ermöglichen zu können.

4.4.1 Charakterisierung des Umwandlungsverhaltens bei kontinuierlicher Abkühlung

Abbildung 4.16 stellt die auftretenden Phasenumwandlungen bei kontinuierlicher Abkühlung nach einer interkritischen Glühbehandlung ($T_{AN} = 800$ °C) und nach vollständiger Austenitbildung ($T_{AN} = 850$ °C) für Stahl Mn-Cr-Si-Nb_I dar. Bei der Phasenumwandlung nach einer vollständigen Austenitisierung tritt eine starke Verzögerung der Ferritbildung bei Abkühlraten über 5 K/s auf. Die Unterteilungen des Bainit- bzw. Martensitbereichs wurden durch die detektierten unterschiedlichen Bildungstemperaturen der Phasen und der optischen Beurteilung der Gefügebilder gemacht. Glühtemperaturen über 40 K/s führen zu einer vollmartensitischen Mikrostruktur.



Abbildung 4.16: ZTU-Schaubild von Stahl Mn-Cr-Si-Nb-B_I nach einer Austenitisierung bei $T_{AN} = 850 \text{ °C} (t_{AN} = 60 \text{ s})$

4.4.2 Charakterisierung des isothermen Umwandlungsverhaltens

Wie in Abbildung 4.17 abgebildet ist, sind am Ende der Glühbehandlung von 800 °C erhebliche Ferritmengen vorhanden. Gleichzeitig tritt bei der Abkühlung auf Haltetemperaturen zwischen 600 – 750 °C eine rasche Zunahme der Umwandlungsmengen auf. Diese nimmt bei tieferen Temperaturen nur mehr schwach zu. Die Umwandlungsmengen während der Haltephasen sind dabei annähernd konstant. Im Temperaturbereich zwischen 400 - 550 °C verringern sich die Umwandlungsmengen während der Haltephase. Bei niedrigeren Haltetemperaturen (< 450 °C) werden beträchtliche Restaustenitmengen stabilisiert, wobei das Maximum bei 400 °C zu finden ist.



Abbildung 4.17: Umwandlungsmengen vor, bei und nach der Haltephase bei $T_{AN} = 800$ °C (links) bzw. 850 °C (rechts) und $t_{AN} = 60$ s für Stahl Mn-Cr-Si-Nb-B_I (KR = 5 K/s, C = 0.08 Masse-%)

Eine vollständige Austenitisierung ($T_{AN} = 850 \text{ °C}$) führt zu einer deutlichen Verzögerung des Umwandlungsstarts bei der kontinuierlichen Abkühlung bis auf die Haltephase. Gleichzeitig nimmt die Gesamtumwandlungsmenge während der Haltephase zu, bis die Umwandlungsmengen am Ende der Haltephase in der gleichen Größenordnung liegen. Die umwandlungsträge Zone bei Haltetemperaturen zwischen 400 – 500 °C ist durch die höhere Glühtemperatur stärker ausgeprägt. Der Trend der zunehmenden Restaustenit-

4 Ergebnisse

stabilisierung bei niedrigen Überalterungstemperaturen bleibt trotz der Glühtemperaturerhöhung erhalten, wobei die gemessenen Mengen jedoch geringer sind.

Die Umwandlungskinetiken während der Haltephasen sind in Abbildung 4.18 für den Temperaturbereich von 450 – 700 °C und Glühbehandlungen bei 800 °C und 850 °C dargestellt. Die Form der Umwandlungskurve zeigt bei einer Haltetemperatur von 500 °C eine Modifakation zu jenen Umwandlungskurven, die bei 600 °C bzw. 650 °C auftreten. Wie bei den Silizium-Varianten tritt neben der spontan nach Erreichen der Haltephase auftretenden Phasenumwandlung eine zeitlich verzögerte, erneute Phasenumwandlung auf. Aus dem Vergleich der Zeiten zwischen den beiden Phasenumwandlungen ist ableitbar, dass höhere Glühtemperaturen zu einer stärkeren Verzögerung dieser zweiten Phasenumwandlung führen. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt bei einer Haltetemperatur von 550 °C nach einer vorangegangenen vollständigen Austenitisierung.



Abbildung 4.18: Isotherme Umwandlungskurven bei $T_{OA} = 500 - 700$ °C nach der Austenitisierung bei $T_{AN} = 800$ °C (links) bzw. 850 °C (rechts) und $t_{AN} = 60$ s für Stahl Mn-Cr-Si-Nb-B_I (KR = 5 K/s, C= 0.08 Masse-%)

4.4.3 Einfluss der Glüh- und Überalterungstemperatur beim Schmelztauchverzinkungsprozess auf die mechanischen Kennwerte

In Anlehnung an die ermittelte Umwandlungscharakteristik wurden ausgewählte Glühzyklen am MULTIPAS durchgeführt, um die erreichbaren mechanischen Kennwerte ermitteln zu können. Abbildung 4.19 bildet den Einfluss der Glühtemperatur, des Kohlenstoffgehalts und der Bandgeschwindigkeit auf die mechanischen Kennwerte ab. Aus der Analyse dieser Ergebnisse geht hervor, dass die Zugfestigkeit im Bereich zwischen 775 – 825 °C annähernd konstant ist und anschließend mit zunehmender

4 Ergebnisse

Glühtemperatur ansteigt. Die Streckgrenze weist demgegenüber ab 800 °C einen deutlichen Anstieg auf, wodurch das Streckgrenzenverhältnis zunimmt. Die untersuchten Stähle mit höherem Kohlenstoffgehalt zeigen höhere Festigkeiten. Im Gegensatz zu den Varianten mit geringeren Kohlenstoffgehalten erreicht Stahl Mn-Cr-Si-Nb-B_I das geforderte Festigkeitsniveau im gesamten untersuchten Glühtemperaturbereich. Eine Erhöhung der Bandgeschwindigkeit führt zu einer Festigkeitszunahme.



Abbildung 4.19: Einfluss der Glühtemperatur (T_{AN}) beim Schmelztauchverzinkungsprozess auf $R_{p0.2}$ bzw. R_m bei unterschiedlichen Kohlenstoffgehalten und Bandgeschwindigkeiten $(T_Q = 700 \text{ °C}, T_{OA} = 425 \text{ °C})$

Durch die Variation der Glühtemperatur (Abbildung 4.19) tritt im Temperaturbereich zwischen 775 – 825 °C nur ein geringer Festigkeitsverlust auf. Eine solche Verringerung der Glühtemperatur würde einerseits den erforderlichen Energieaufwand für die Materialherstellung reduzieren und andererseits müsste dadurch nicht an der Obergrenze der Herstellparameter der Anlagen produziert werden.

Darum wird die Beurteilung des Einflusses der Überalterungstemperatur für eine Austenitisierung bei 800 °C vorgenommen. Abbildung 4.20 zeigt, dass mit zunehmender Überalterungstemperatur eine Erhöhung der Zugfestigkeit und Streckgrenze auftritt. Das Streckgrenzenverhältnis bleibt dabei annähernd konstant. Eine Zunahme des Kohlenstoffgehalts führt zu einer Erhöhung des Festigkeitsniveaus, wobei lediglich der Stahl Mn-Cr-Si-Nb-B_II das geforderte Festigkeits- und Bruchdehnungsniveau erreicht.



Abbildung 4.20: Einfluss der Überalterungstemperatur (T_{OA}) beim Schmelztauchverzinkungsprozess auf $R_{p0.2}$, R_m , A_{80}^{theo} und A_{35} bei Variation des Kohlenstoffgehalts ($T_{AN} = 800 \text{ °C}$, $T_Q = 700 \text{ °C}$; HAT = 500 °C)

Wie aus der geringen Veränderung der Festigkeitswerte im betrachteten Temperaturbereich erwartet werden kann, kommt es zu keinen markanten Veränderungen in den Dehnungen. Die Abschätzung der A_{80}^{theo} weist darauf hin, dass das erforderliche Bruchdehnungsniveau mit dem entwickelten Legierungskonzept im gesamten untersuchten Bereich > 10 % ist. Abbildung 4.21 gibt einen Überblick der resultierenden Mikrostruktur von Stahl Mn-Cr-Si-Nb-B_I bei Variation der Überalterungstemperatur (400/450/500 °C). Bei der Temperaturerhöhung nimmt der Anteil und die bräunliche Schattierung der zweiten, harten Phase zu. Diese Beurteilung der Farbschattierungen ist nur bei der gemeinsamen Präparation und Ätzung der Proben zulässig. Mit abnehmender Überalterungstemperatur steigen die Restaustenitmengen.



Abbildung 4.21: Resultierende Mikrostrukturen nach Temperaturbehandlungen entsprechend des Schmelztauchverzinkungsprozesses bei unterschiedlichen Überalterungstemperaturen ($T_{OA} = 400/450/500$ °C) für Stahl Mn-Cr-Si-Nb-B_I inkl. Restaustenit (RA) und R_m (HAT: 500 °C, $T_{AN} = 800$ °C, $T_Q = 700$ °C)

4.5 Molybdän-Konzept

Aus den Ergebnissen der Stähle Mn-Cr-Si-Nb-B_I-II geht hervor, dass das angestrebte Festigkeitsniveau trotz einer Senkung des Kohlenstoffgehalts auf 0.10 Masse-% erreichbar ist. Eine weitere Senkung des Kohlenstoffs ist durch die Herstellparametergrenzen der Anlage nicht durchführbar. Es ist jedoch möglich, den auftretenden Festigkeitsverlust mit Hilfe von alternativen festigkeitssteigernden Mechanismen zu kompensieren. Dies ist durch die Erhöhung der Versetzungsdichte realisierbar, die bei der Kaltwalzung in das Material eingebracht und bei der Austenitisierung nicht vollständig abgebaut wird. Dazu ist eine Verdopplung des bisher verwendeten Niobgehalts und eine Substitution von Chrom durch Molybdän notwendig, um die Rekristallisation entsprechend zu hemmen. Wie die Ergebnisse der Mn-Cr-Si-Nb-B-Varianten zeigen, kann so der für die Serienherstellung verwendete Kohlenstoffgehalt (Tabelle 2.1; Nr.: 00) halbiert werden.

4.5.1 Charakterisierung des Umwandlungsverhaltens bei kontinuierlicher Abkühlung

Nach einer vollständigen Austenitisierung bei 850 °C für 60 s wird die Phasenumwandlung bei einer kontinuierlichen Abkühlung wegen der vollständigen Unterdrückung der Ferritund Perlitbildung stark verzögert (Abbildung 4.22). Der Temperaturbereich der Bainitbildung wird ebenfalls reduziert. Kühlraten über 40 K/s führen zur Bildung von vollmartensitischen Gefügen. Aus der starken Verzögerung der Phasenumwandlungen resultieren durch die Unterkühlung hohe Triebkräfte, weshalb ca. 80 % der Phasenumwandlung im Temperaturbereich zwischen 300 - 550 °C stattfinden.

Aus der Senkung der Glühtemperatur von 850 °C auf 800 °C resultiert eine unvollständige Austenitisierung mit einem Austenitisierungsgrad von ca. 69 % (Abbildung 4.23). Zu Beginn der Abkühlung wird wenig Ferrit gebildet. Bei der weiteren Abkühlung wird die Phasenumwandlung jedoch stark verzögert. Kühlraten über 5 K/s weisen im Temperaturbereich zwischen 650 – 380 °C eine umwandlungsträge Zone auf. Geringere Kühlraten führen zu größeren Umwandlungsmengen bei hohen Temperaturen.



Abbildung 4.22: ZTU-Schaubild von Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B_III nach einer Austenitisierung bei $T_{AN} = 850 \text{ °C} (t_{AN} = 60 \text{ s})$



Abbildung 4.23: ZTU-Schaubild von Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B_III nach einer Austenitisierung bei $T_{AN} = 800$ °C ($t_{AN} = 60$ s)

4.5.2 Charakterisierung des isothermen Umwandlungsverhaltens

In Abbildung 4.24 sind die ermittelten Umwandlungsmengen vor, während und nach den Haltephasen für unterschiedliche Haltetemperaturen nach unvollständiger (links) und vollständiger (rechts) Austenitisierung abgebildet. Nach einer Glühbehandlung bei 850 °C für 60 s ist bei der Abkühlung von der Glühtemperatur auf die isotherme Haltetemperatur durch die Substitution von Chrom durch Molybdän und die Erhöhung des Niobgehalts die Phasenumwandlung bis 550°C beinahe vollständig unterdrückt. Zusätzlich findet im Temperaturbereich zwischen 500 – 700 °C nur eine geringe Phasenumwandlung während der Haltephase statt. Die stärkste Verzögerung ist bei einer Haltetemperatur von 600 °C beobachtbar. Im Temperaturbereich zwischen 300 - 550 °C steigen die Umwandlungsmengen während der ersten Abkühlung nach der Austenitisierung stark an. Bei einer Glühtemperatur von 800 °C (Abbildung 4.24, links) ist durch die unvollständige Austenitisierung zu Beginn der Abkühlung von der Glühtemperatur auf die isotherme Haltetemperatur noch Ferrit (ca. 31 %) im Gefüge vorhanden. Dadurch wandelt bei der Abkühlung anfangs ein geringer Anteil an Ferrit um. Bei einer Haltetemperatur zwischen 400 – 600 °C können nur geringe isotherme Umwandlungsmengen beobachtet werden. Die

4 Ergebnisse

stärkste Umwandlungsverzögerung ist bei einer Haltetemperatur von 500 °C beobachtbar. Wegen der starken Umwandlungsverzögerung zwischen 400 – 700 °C findet bei der Abkühlung auf Raumtemperatur eine massive Umwandlung statt. Im Gegensatz zu den vollständig austenitisierten Proben stabilisieren die interkritisch geglühten Stähle bei Haltetemperaturen unter 400 °C erhebliche Mengen an Restaustenit.



Abbildung 4.24: Umwandlungsmengen vor, bei und nach der Haltephase bei $T_{AN} = 800$ °C (links) bzw. 850 °C (rechts) und $t_{AN} = 60$ s für Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B_III (KR = 5 K/s, C = 0.08 Masse-%)

Abbildung 4.25 ergänzt die in Abbildung 4.24 dargestellten Umwandlungsmengen um die Kinetik während der Haltephase nach unvollständiger (links) und vollständiger (rechts) Austenitisierung. Nach einer vollständigen Austenitisierung bei 850 °C tritt während einer Haltetemperatur von 650 °C eine kontinuierliche Umwandlungshemmung auf (Abbildung 4.25, grüne Linie).



Abbildung 4.25: Isotherme Umwandlungskurven bei unterschiedlichen Haltetemperaturen (T_{OA} = 450 – 700 °C) nach einer Austenitisierung bei T_{AN} = 800 °C (links) bzw. 850 °C (rechts) und t_{AN} = 60 s für Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B_III (KR = 5 K/s, C = 0.08 Masse-%)

4.5.2.1 Einfluss von Niob auf die Phasenumwandlung

Neben der kornfeinenden Wirkung von Niob wurde die Wirkungsweise auf die Phasenumwandlung bei einer Wärmebehandlung entsprechend 3.4.3 analysiert. Abbildung 4.26 zeigt die Kinetik der Umwandlungskurven (umgewandelte Menge vs. log *t*) der Stähle Mn-Mo-Si-Nb-B_I-III während der kontinuierlichen Abkühlungen (T_{AN} auf T_{OA} und T_{OA} auf Raumtemperatur) bzw. der isothermen Haltephasen bei 450, 500 und 550 °C.

Die Umwandlungsmengen werden bei Haltetemperaturen von 500 °C und 550 °C nach einer Glühung bei 800 °C aufgrund der Niobzugabe erhöht. Bei niedrigeren Haltetemperaturen verschwindet dieser Einfluss zusehends. Die Erhöhung der Glühtemperatur auf 850 °C führt zu einer Beschleunigung der Umwandlungskinetik. Der maximale Einfluss ist bei einer isothermen Haltetemperatur von 500 °C beobachtbar. Dieser Beschleunigungseffekt ist zwischen dem niobfreien Material und der Variante mit dem verwendeten Niobgehalt der Serienherstellung größer als zwischen der konventionell verwendeten Niobmenge der Serienproduktion und der Variante mit erhöhtem Niobgehalt.



Abbildung 4.26: Einfluss von Niob auf die Phasenumwandlung während der Abkühlung und der Haltephase bei 450, 500 bzw. 550 °C nach unvollständiger Austenitisierung (**oben:** $T_{AN} = 800$ °C und $t_{AN} = 60$ s) und vollständiger Austenitisierung (**unten:** $T_{AN} = 850$ °C und $t_{AN} = 60$ s) für die Stähle Mn-Mo-Si-Nb-B_I-III (KR = 5 K/s)

4.5.2.2 Einfluss der Substitution von Chrom durch Molybdän auf die Phasenumwandlung

Aufgrund der ähnlichen chemischen Zusammensetzungen von Stahl Mn-Cr-Si-Nb-B_I und Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B_II, ist eine Analyse der Substitution von Chrom durch Molybdän auf die Phasenumwandlung möglich. Der in Abbildung 4.27 gezeigte Vergleich der Umwandlungskurven nach einer interkritischen Glühbehandlung ($T_{AN} = 800$ °C, $t_{AN} = 60$ s) weist auf eine starke Umwandlungsverzögerung durch die Substitution hin. Diese Hemmung ist im Temperaturbereich von 500 – 550 °C am stärksten und schwächt sich bei tieferen isothermen Haltetemperaturen ab. Die Erhöhung der Glühtemperatur verschiebt die umwandlungsverzögernde Wirkung zu höheren Haltetemperaturen, wobei der maximale Effekt bei 550 °C auftritt.



Abbildung 4.27: Einfluss der Substitution von Chrom durch Molybdän auf die Phasenumwandlung bei der kontinuierlichen Abkühlung und der Haltephase auf 450, 500 bzw. 550 °C nach unvollständiger Austenitisierung (**links** und **Mitte links**: $T_{AN} = 800$ °C und $t_{AN} = 60$ s) und vollständiger Austenitisierung (**rechts** und **Mitte rechts**: $T_{AN} = 850$ °C und $t_{AN} = 60$ s) (*KR* = 5 K/s)

In Abbildung 4.28 ist die Projektion einer dreidimensionalen Darstellung der Phasenumwandlung während der isothermen Haltephase nach vollständiger (unten) und unvollständiger (oben) Austenitisierung aufgetragen. Der molybdänfreie Stahl Mn-Cr-Si-Nb-B_I bildet nach einer Glühbehandlung bei 800 °C eine gleichmäßige Phasenumwandlungsmenge im untersuchten Temperaturbereich. Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B_II weist demgegenüber bei hohen Temperaturen eine stark verzögerte und bei niedrigen Temperaturen eine rasch stattfindende Transformation auf, die durch eine umwandlungsträge Zone bei Haltetemperaturen von 500 – 600 °C getrennt ist.

Die Erhöhung der Glühtemperatur auf 850 °C führt zur vollständigen Auflösung des Ferrits bei der Glühbehandlung und beeinflusst so die Phasenumwandlung während der Haltephase. Stahl Mn-Cr-Si-Nb-B_I wandelt bei der Haltephase im Temperaturbereich von 600 - 650 °C stark um, bevor zwischen 500 – 600 °C eine Verzögerung der Phasenumwandlung auftritt.



Abbildung 4.28: Einfluss der Substitution von Chrom durch Molybdän auf die isotherme Phasenumwandlung im Temperaturbereich zwischen 250 – 750 °C im Anschluss an eine Abkühlung mit 5 K/s nach un- und vollständiger Austenitisierung

Haltetemperaturen unterhalb dieses umwandlungsträgen Bereichs zeigen erneut eine rasch stattfindende Umwandlungskinetik. Durch die Substitution von Chrom durch Molybdän tritt bei hohen Haltetemperaturen (ca. 700 °C) und langen Haltezeiten eine stark verzögerte Phasenumwandlung auf, die bei 550 °C maximal ist. Temperaturen unter 450 °C erhöhen die Umwandlungskinetik und -mengen.

4.5.3 Einfluss der Herstellparameter des Schmelztauchverzinkungprozesses auf die Härte

Zur Anpassung der Glüh-, Abschreck- und Überalterungstemperatur (T_{AN} , T_Q , T_{OA}) sowie der Bandgeschwindigkeit (v) des Schmelztauchverzinkungsprozesses an das Molybdän-Konzept wurden Dilatometeruntersuchungen entsprechend 3.4.4 durchgeführt. Die in Abbildung 4.29 dargestellten Ergebnisse zeigen im Glühtemperaturbereich zwischen 780 – 850 °C eine Härtezunahme bei zunehmender Glühtemperatur. Höhere Niobgehalte haben bei Glühtemperaturen über 820 °C keinen Einfluss auf die Härtewerte, während bei tieferen Temperaturen die Härte steigt.



Abbildung 4.29: Vergleich der Härtewerte (*HV*1) der Stähle Mn-Mo-Si-Nb-B_I-III nach der Wärmebehandlung entsprechend des Schmelztauchverzinkungsprozesses bei Variation von T_{AN} ($T_Q = 700$ °C, $T_{OA} = 400$ °C), T_Q ($T_{AN} = 840$ °C, $T_{OA} = 400$ °C), T_{OA} ($T_{AN} = 840$ °C, $T_Q = 700$ °C), der Bandgeschwindigkeit (**unten**) und des Niobgehalts (**oben**)

Die Variation der Abschrecktemperatur (T_Q) und der Überalterungstemperatur (T_{OA}) hat nur einen geringen Einfluss auf die Härtewerte der Legierungsvarianten. Zusätzlich weist das Konzept lediglich einen geringen Einfluss der Bandgeschwindigkeit auf. Tendenziell werden bei höheren Bandgeschwindigkeiten höhere Härtewerte ermittelt. Aus der Konstanz der Härtewerte nach einer Glühbehandlung bei 800 °C ist ableitbar, dass die bereits beim Mn-Cr-Si-Nb-B-Konzept beobachtete Möglichkeit der Energieeinsparung durch die Senkung der Glühtemperatur trotz der Substitution von Chrom durch Molybdän und der höheren Niobkonzentration erhalten bleibt. Zusätzlich entspricht dieses Härteplateau einem nutzbaren Prozessfenster, durch welches die Gefahr der Unterschreitung geforderter Festigkeitswerte minimiert wird.

4.5.4 Mechanische Kennwerte nach Anpassung der Wärmebehandlung des Schmelztauchverzinkungsprozesses

Bei der Nutzung des Festigkeitsplateaus (Abbildung 4.29) bei einer Glühtemperatur von 800 °C bzw. dem geringen Einfluss von T_Q und der Bandgeschwindigkeit ist die Einstellung des Festigkeitsniveaus durch die geeignete Wahl der Überalterungstemperatur zweckmäßig. Dazu wurden Proben für die Ermittlung der mechanischen Kennwerte am MULTIPAS hergestellt. Abbildung 4.30 zeigt, dass im Temperaturbereich zwischen 400 – 500 °C ein Anstieg der Streckgrenze bzw. der Zugfestigkeit mit zunehmender Überalterungstemperatur beobachtbar ist.



Abbildung 4.30: Einfluss der Überalterungstemperatur (T_{OA}) während des Schmelztauchverzinkungsprozesses auf $R_{p0.2}$, R_m , A_{35} , A_{80}^{theo} , in Abhängigkeit der zulegierten Niobmenge ($T_{AN} = 800 \text{ °C}$, $T_Q = 700 \text{ °C}$, HAT = 600 °C)

Der Vergleich der niobfreien Variante mit den nioblegierten Varianten des Molybdän-Konzepts weist auf eine Zugfestigkeitssteigerung durch Niob hin. Eine Erhöhung des Niobgehalts von 0.02 Masse-% auf 0.04 Masse-% führt jedoch zu keiner maßgeblichen Veränderung der Zugfestigkeiten und Streckgrenzen. Die theoretisch abgeschätzte Bruchdehnung (A_{80}^{theo}) liegt bei den angestrebten Kennwerten ($R_{\text{m}} = 1000 \text{ MPa}$; $A_{80} > 10 \%$) innerhalb der geforderten Herstellgrenzen der Anlage ($T_{\text{OA}} > 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und $T_{\text{OA}} < 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

4.5.5 Einfluss der Substitution von Chrom durch Molybdän auf die mechanischen Kennwerte beim Schmelztauchverzinkungsprozess

Wie aus den Untersuchungen des Silizium-Bor-Konzepts hervorgeht, kann mit der vorhandenen Anlage die angestrebte Festigkeit von 1000 MPa bei einem Kohlenstoffgehalt von 0.08 Masse-% nicht erreicht werden. Gleichzeitig zeigt dieses Legierungskonzept eine starke Abhängigkeit von der Glühtemperatur, woraus sich Schwierigkeiten in der Herstellung ergeben.

Die Substitution von Chrom durch Molybdän führt zu einer deutlichen Erhöhung der erreichbaren Festigkeiten bzw. der Herstellstabilität. Da diese Substitution die Legierungskosten des Produktes erhöht, wird eine Analyse der Substitution auf die mechanischen Kennwerte durchgeführt. Abbildung 4.31 und Abbildung 4.32 zeigen, dass durch die Zugabe von Molybdän anstelle von Chrom und den gleichen Gehalten der anderen Legierungselemente höhere Festigkeitswerte bei identischen Wärmebehandlungen erreicht werden. Gleichzeitig vermindert sich der Einfluss der Haspeltemperatur auf die Festigkeit (links: HAT = 500 °C, rechts: HAT = 600 °C). Bei der Erhöhung der Haspeltemperatur werden die Unterschiede zwischen den Konzepten ausgeprägter.

Im Glühtemperaturbereich zwischen 775 – 800 °C sinkt bei Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B_II die Zugfestigkeit. Diese steigt im Glühtemperaturbereich zwischen 800 – 850 °C anschließend wieder an (Abbildung 4.31), weshalb sich bei einer Glühtemperatur von ca. 800 °C ein Zugfestigkeitsminimum ausbildet. Das ist bei der Haspeltemperatur von 500 °C besonders ausgeprägt. Das Silizium-Bor-Konzept weist demgegenüber einen kontinuierlich steigenden Festigkeitsverlauf mit zunehmender Glühtemperatur auf. Trotz der unterschiedlichen Ausprägungen der Zugfestigkeitsverläufe zeigen die Streckgrenzen ähnliche Trends. Bei beiden Konzepten steigen mit zunehmender Überalterungstemperatur die Zugfestigkeit und die Streckgrenze an, während die Restaustenitmengen geringer werden (Abbildung 4.32).



Abbildung 4.31: Vergleich von $R_{\rm m}$ und $R_{\rm p0.2}$ von Stahl Mn-Cr-Si-Nb-B_I mit Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B_II nach Glühbehandlungen entsprechend des Schmelztauchverzinkungsprozesses bei Variation der Glühtemperatur ($T_{\rm AN}$) und der Bandgeschwindigkeit (Haspeltemperaturen (HAT): **links**: HAT = 500 °C; **rechts**: HAT = 600 °C) ($T_{\rm Q}$ = 700 °C, $T_{\rm OA}$ = 425 °C)



Abbildung 4.32: Vergleich von $R_{\rm m}$, $R_{\rm p0.2}$ und RA-Werte von Stahl Mn-Cr-Si-Nb-B_I mit Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B_II nach Glühbehandlungen entsprechend des Schmelztauchverzinkungsprozesses bei Variation der Überalterungstemperatur ($T_{\rm OA}$) (links: HAT = 500 °C; rechts: HAT = 600 °C; $T_{\rm AN}$ = 800 °C; $T_{\rm Q}$ = 700 °C)

4.6 Molybdän-Titan-Konzept

Aus den Ergebnissen der Mn-Mo-Si-Nb-B_I-III Varianten folgt, dass die Herstellbarkeit eines DP-Stahls mit den geforderten mechanischen Eigenschaften und der vorhandenen Anlagenstruktur mit 0.08 Masse-% Kohlenstoff möglich ist. Als besonders wirksam hat sich dabei der Einsatz des stark rekristallisationsverzögernden Elements Molybdän erwiesen. Da die Legierungskosten von Molybdän im Vergleich zu Chrom hoch sind, resultiert aus dieser Substitution eine wesentliche Erhöhung der Legierungskosten, die durch ein Senkung des benötigten Molybdängehalts gesenkt werden sollen. Dabei steht nicht eine Optimierung der Molybdänmenge im Fokus, sondern die Potentialanalyse einer deutlichen Molybdänsubstitution mit kostengünstigeren Elementen.

Wie aus der Literatur hervorgeht, wirkt Titan stark rekristallisationsverzögernd. Während Titan bei den entwickelten Legierungskonzepten vorerst lediglich die Bildung von Bornitrid verhindert hat, soll durch einen erhöhten Titangehalt nun der erforderliche Molybdängehalt gesenkt werden. Auf Grundlage dieser Überlegungen wurde ein neues Legierungskonzept durch eine Erhöhung der zulegierten Titanmenge (0.07 Masse-%) und einer verringerten Molybdänmenge entwickelt.

4.6.1 Charakterisierung des Umwandlungsverhaltens bei kontinuierlicher Abkühlung

Die bisher gezeigten Ergebnisse weisen darauf hin, dass das umwandlungsverzögernde Potential der Legierungskonzepte nach einer Glühbehandlung bei hohen Temperaturen besonders ausgeprägt ist. Die Analyse der Umwandlungsschaubilder nach einer vollständigen Austenitisierung ist demnach zweckmäßig, um den Einfluss einer verringerten Molybdänmenge bzw. der Erhöhung der Titanmenge klären zu können. Bei niedrigem Molybdängehalt und einem Titangehalt von 0.02 Masse-% ist eine Ferrit- bzw. Bainitbildung beobachtbar (Abbildung 4.33). Die Erhöhung der zulegierten Titanmenge von 0.02 Masse-% auf 0.07 Masse-% (Stahl Mn-Mo-Si-Nb-Ti_II) führt zur verstärkten Bildung von Ferrit (Abbildung 4.34). Aufgrund der starken Umwandlung bei hohen Temperaturen ist die gebildete Martensitmenge gering, wobei sowohl weißer als auch brauner Martensit auftritt.



Abbildung 4.33: ZTU-Schaubild von Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B-Ti_I nach einer Austenitisierung bei $T_{AN} = 850$ °C ($t_{AN} = 60$ s)



Abbildung 4.34: ZTU-Schaubild von Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B-Ti_II nach einer Austenitisierung bei $T_{AN} = 850$ °C ($t_{AN} = 60$ s)

4.6.2 Einfluss der Glüh- und Überalterungstemperatur beim Schmelztauchverzinkungsprozess auf die mechanischen Kennwerte

Abbildung 4.35 zeigt die mechanischen Kennwerte der Stähle Mn-Mo-Si-Nb-B-Ti_I-III in Abhängigkeit der der Glüh- bzw. Überalterungstemperatur. Mit abnehmender Glühtemperatur sowie höheren Titangehalten steigen die Zugfestigkeiten. Die Erhöhung der Titanmenge beim Molybdängehalt des bereits diskutierten Molybdän-Konzepts führt zu einer weiteren Festigkeitssteigerung. Dabei nimmt die Differenz zwischen den gezeigten Varianten bei einer Temperaturerhöhung ab. Der exemplarische Vergleich der Bandgeschwindigkeiten bei der Glühtemperatur von 800 °C weist darauf hin, dass diese nur einen geringen Einfluss auf die ermittelten Werte haben. Die Analyse der Varianten zeigt, dass durch eine Erhöhung des Titangehalts das geforderte Festigkeitsniveau von 1000 MPa im untersuchten Bereich nicht realisierbar ist.



Abbildung 4.35: Vergleich von $R_{\rm m}$ und $R_{\rm p0.2}$ der Stähle Mn-Mo-Si-Nb-B-Ti_I-III nach Glühbehandlungen entsprechend des Schmelztauchverzinkungsprozesses bei Variation der Glühtemperatur ($T_{\rm AN}$) und der Bandgeschwindigkeit (v) (**links**) bzw. der Überalterungstemperatur ($T_{\rm OA}$) (**links**); HAT = 600 °C

Obwohl die Stähle Mn-Mo-Si-Nb-B_I-III die Festigkeit von 1000 MPa erreicht haben, ist dies mit dem Stahl Mn-Mo-Si-Nb-Ti-B_III mit erhöhtem Titangehalt nicht möglich,

obwohl dieser den gleichen Molybdängehalt aufweist. Die Streckgrenzen nehmen mit zunehmender Glühtemperatur ab, wobei das Streckgrenzenverhältnis annähernd konstant bleibt. Abbildung 4.35 (rechts) zeigt, dass mit zunehmender Überalterungstemperatur die Zugfestigkeit ansteigt, während die Streckgrenze beinahe nicht beeinflusst wird. Geringere Molybdän- bzw. Titangehalte senken die Festigkeiten.

4.7 Spezielle Untersuchungen an ausgewählten Stählen

4.7.1 Untersuchungen zum Rekristallisationsverhalten mit REM und EBSD

Der Einfluss unterschiedlicher Glühbehandlungen auf die Mikrostruktur wurde mit Hilfe von REM- und EBSD-Untersuchungen analysiert und dienen der Plausibilitätsprüfung der in 5.7.1 berechneten Festigkeitsverläufe des kaltverformten Ferrits. Das dazu verwendete Material muss einerseits eine hohe Rekristallisationsverzögerung bei niedrigeren Temperaturen und kurzen Haltezeiten und andererseits eine vollständige Rekristallisation bei höheren Temperaturen und längeren Haltezeiten aufweisen. Zusätzlich soll mit den ausgewählten Legierungen das geforderte Festigkeitsniveau beim Schmelztauchverzinkungsprozess möglich sein, um die gefundenen Erkenntnisse für die Entwicklung der Stähle nutzen zu können. Die brauchbarste Übereinstimmung mit diesen Anforderungen zeigt Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B_III, bei dem das Vormaterial bei einer Haspeltemperatur von 600 °C hergestellt wurde.

In Abbildung 4.36 ist die Änderung der Gefügestruktur bei unterschiedlichen Glühbehandlungen dargestellt. Die zeitliche Entwicklung der Gefügestruktur bei konstanter Glühtemperatur ist dabei zeilenweise aufgetragen, während der Temperatureinfluss durch den Vergleich der Spalten analysierbar ist. Die Proben wurden mit HNO3 geätzt. Bereiche mit geringen Kohlenstoffgehalten werden dabei stärker abgetragen, weshalb Ferrit, im Vergleich zu Martensit und Karbiden, dunkler bzw. etwas zurückversetzt erscheint. Die Mikroschliffe weisen eine stark verformte Gefügestruktur auf, wenn diese bei einer niedrigen Glühtemperatur und kurzen Haltezeiten austenitisiert werden. Eine Verlängerung der Glühzeit bzw. eine Erhöhung der Glühtemperatur verringert die Verformung der Mikrostruktur. Die Beurteilung der Zeiligkeit im Gefüge zeigt, dass die Gefügeveränderungen bei einer Glühtemperaturerhöhung ausgeprägter sind als bei einer Glühzeitverlängerung. Bei einer Glühtemperatur von 850 °C und einer Haltezeit ab 20 s ist mit REM-Untersuchungen keine Zeiligkeit mehr detektierbar.



Abbildung 4.36: Darstellung der Gefügeentwicklung von Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B_III mittels REM-Untersuchungen in Abhängigkeit der Glühbedingungen. Das Warmbandmaterial wurde bei einer Haspeltemperatur von 600 °C hergestellt.

Die detaillierte Betrachtung ausgewählter Gefügebereiche ermöglicht die Beurteilung der auftretenden Rekristallisationsstadien. Wird nach Erreichen der Glühtemperatur bei 800 °C die Probe unmittelbar auf Raumtemperatur abgekühlt, kann eine deutliche Substruktur in den gestreckten Ferritkörnern gefunden werden (Abbildung 4.37).

4 Ergebnisse

Die resultierende Mikrostruktur nach einer Verlängerung der Haltezeit um 40 s ist in Abbildung 4.38 dargestellt. Die Kaltverformung ist deutlich verringert, da sich aus dem stark verformten Gefüge eine feine, teilrekristallisierte Mikrostruktur mit einem großen Anteil an polygonalen Körnern bildet. Auch bei 800 °C und 40 s sind noch verformte Gefügebereiche beobachtbar, obwohl die Hinweise darauf mit REM-Untersuchungen schwerer detektierbar werden.



Abbildung 4.37: Detaillierte Darstellung eines verformten, teilrekristallisierten Ferritkorns mittels REM-Untersuchungen nach einer Glühung auf 800 °C und anschließender sofortiger Abkühlung (Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B_III, HAT: 600 °C)

Eine vielversprechende Methodik zur Beurteilung von kaltverfestigten, teilrekristallisierten Gefügen ist die EBSD-Messung. Anhand der Fehlorientierung benachbarter Messpunkte können Kleinwinkel- und Großwinkelkorngrenzen klassifiziert werden. Als Kriterium sind dafür die Grenzwinkel für Klein- (3 – 15 °) bzw. Großwinkelkorngrenzen (> 15 °) zweckmäßig [108]. In Abbildung 4.39 sind Kikuchi-Linien von verformtem und rekristallisiertem Ferrit dargestellt. Mit zunehmendem Verformungsgrad wird die Orientierungsbestimmung durch die Schärfeabnahme der Kikuchi-Linien erschwert, weshalb bei starker Gitterverformung keine eindeutige Orientierungszuordnung der ermittelten Beugungsbilder mehr möglich ist ("keine Lösung").



Abbildung 4.38: Detaillierte Darstellung eines verformten, teilrekristallisierten Ferritkorns mittels REM-Untersuchungen nach einer Erwärmung auf 800 °C für 40 s vor der Abkühlung (Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B_III, HAT: 600 °C)



Abbildung 4.39: Kikuchi-Linien von deformiertem und rekristallisiertem Ferrit

Die Methodik wurde auf die in Abbildung 5.7b markierten Behandlungszustände angewendet, um den Einfluss der Glühtemperatur bzw. der Haltezeit auf das Rekristallisationsverhalten beurteilen zu können. In Abbildung 4.40 ist der Einfluss der Glühtemperatur (750 °C, 800 °C und 850 °C) bei konstanter Glühdauer (40 s) auf die beschriebene Separation gezeigt. Die bei einer Glühtemperatur von 750 °C austenitisierte Probe weist einen erheblichen Anteil an nicht zuordenbaren Orientierungsbeziehungen und Kleinwinkelkorngrenzen auf. Gleichzeitig ist keine eindeutige Kornstruktur aus Großwinkelkorngrenzen vorhanden. Bei Erhöhung der Glühtemperatur auf 800 °C bzw. 850 °C nimmt der Anteil an nicht zuordenbaren Lösungen ab. Gleichzeitig ist die Bildung von Großwinkelkorngrenzen beobachtbar. Bei 850 °C wird innerhalb der Großwinkelkorngrenzen eine große Anzahl an Kleinwinkelkorngrenzen detektiert.



Abbildung 4.40: Gefügeentwicklung und Kaltverformungsabbau bei Variation der Glühtemperatur (750/800/850 °C) und konstanter Haltezeit (40 s) mittels EBSD-Messungen

Abbildung 4.41 stellt das Ergebnis der Untersuchungen bei der Variation der Haltezeit bei konstanter Glühtemperatur dar. Die Veränderung der Korngrenzenstrukturen zeigt, dass die beobachteten Unterschiede geringer sind. Mit zunehmender Haltezeit nimmt der Anteil an nicht zuordenbaren Lösungen und verformten Bereichen ab, wobei die stärksten Veränderungen bei kurzen Haltezeiten auftreten.



Abbildung 4.41: Gefügeentwicklung und Kaltverformungsabbau bei Variation der Haltezeit (0/20/40 s) und konstanter Glühtemperatur (800 °C) mittels EBSD-Messungen

4 Ergebnisse

4.7.2 Restaustenitstabilisierung während der Überalterungstemperatur

Für die Analyse der Restaustenitstabilisierung wurden Proben in Anlehnung an 3.4.3 nach unterschiedlich langen Überalterungszeiten rasch von der Überalterungstemperatur auf die Raumtemperatur abgekühlt und die Restaustenitmenge ermittelt. In Abbildung 4.42 sind exemplarisch die Ergebnisse der Stähle Mn-Cr-Si-Nb_I, Mn-Cr-Si-Nb_II und Mn_Mo_Si-Nb_II dargestellt, da diese Konzepte zur Herstellung eines DP-Stahls der geforderten Festigkeit von 1000 MPa einsetzbar sind.



Abbildung 4.42: Einfluss der Haspeltemperatur, des Kohlenstoffgehalts und der Substitution von Chrom durch Molybdän auf die zeitliche Entwicklung der Restaustenitstabilisierung während unterschiedlicher isothermer Überalterungstemperaturen beim Schmelztauchverzinkungsprozess



RA: 0.4 %; Härte: 295.2 HV1 RA: 2.1 %; Härte: 285.3 HV1 RA: 3.1 %; Härte: 266.0 HV1

Abbildung 4.43: Zeitliche Entwicklung der Mikrostruktur bei isothermen Überalterungstemperaturen von 400 °C und 450 °C beim Schmelztauchverzinkungsprozess für Stahl Mn-Cr-Si-Nb-B_II inkl. der stabilisierten Restaustenitmengen und der Mikrohärtewerte. (Haspeltemperatur des Warmbandes: 500 °C)

Bei hohen Überalterungstemperaturen und kurzen Haltezeiten wird wenig Restaustenit gebildet, während mit abnehmender Überalterungstemperatur und längeren Haltezeiten die stabilisierte Menge steigt. Der Vergleich von Abbildung 4.43 und Abbildung 4.44 zeigt, dass die Substitution von Chrom durch Molybdän zu einer feinen Mikrostruktur führt. Mit zunehmender Haltezeit werden die braun schattierten Regionen durch kleinere Bereiche mit geringerer Farbsättigung ersetzt. Gleichzeitig nimmt mit steigender Restaustenitmenge die Mikrohärte ab. Die Erhöhung der Überalterungstemperatur auf 450 °C verstärkt diesen Trend, wobei die Restaustenitmenge zusätzlich verringert wird. Durch die Temperatur-erhöhung tritt keine Verringerung der Mikrohärten auf.



RA: 0.1 %; Härte: 310.0 HV1 RA: 1.1 %; Härte: 306.2 HV1 RA: 2.2 %; Härte: 287.8 HV1

Abbildung 4.44: Zeitliche Entwicklung der Mikrostruktur bei einer isothermen Überalterungstemperatur von 400 °C und 450 °C beim Schmelztauchverzinkungsprozess für Mn-Mo-Si-Nb-B_II inkl. der stabilisierten Restaustenitmengen und der Mikrohärtewerte (Haspeltemperatur des Warmbandes: 500 °C)

Da die Restaustenitstabilität primär durch Kohlenstoff passiert, wird dieser entsprechend Punkt 3.3.2.2 ermittelt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Detektion des Kohlenstoffgehalts über die Verzerrung des Kristallgitters mit abnehmender Restaustenitmenge erschwert wird. Stahl Mn-Cr-Si-Nb-B_II wurde folglich untersucht, da dieser die höchste Restaustenitstabilisierung nach der Herstellung bei einer Haspeltemperatur von 600 °C aufwies. Abbildung 4.45 vergleicht die mit der Magnetjoch- und der XRD-Methode ermittelten Restaustenitmengen sowie die mit der XRD-Methode gemessenen Kohlenstoffkonzentrationen für die Überalterungstemperaturen von 400 °C (links) und 475 °C (rechts). Die ermittelten Restaustenitmengen der beiden Methoden stimmen in weiten Bereichen überein, wobei die Magnetjochmethode bei der Überalterungstemperatur von 475 °C tendenziell höhere Werte aufweist. Die Erhöhung der stabilisierten Menge mit zunehmender Haltezeit ist konform zur Abbildung 4.42. Die Kohlenstoffkonzentration im Restaustenit nimmt bei kurzen Überalterungszeiten ab und steigt anschließend wieder an. Die Kohlenstoffkonzentration wird dabei nur schwach von der Überalterungstemperatur beeinflusst.



Abbildung 4.45: Zeitliche Entwicklung des Restaustenitgehalts aus Magnetjoch und XRD-Messungen sowie der mittels XRD-Messung ermittelten Kohlenstoffkonzentration im Restaustenit während der isothermen Überalterungstemperaturen von 400 °C (links) und 450 °C (rechts) für Stahl Mn-Cr-Si-Nb-B_II (Haspeltemperatur des Warmbandes: 600 °C)

4.7.3 Mikrostrukturuntersuchungen mittels TEM

Die Versetzungsdichte und die Behinderung der Vesetzungsbewegung haben einen wesentlichen Einfluss auf die Streckgrenze der Matrix. Diese Informationen sind nur durch TEM-Untersuchungen zugänglich. Durch den erheblichen Zeit- und Kostenaufwand dieser Untersuchungen wurde aus den entwickelten Legierungskonzepten die Molybdänvariante Mn-Mo-Si-Nb-B_III für die Analyse herangezogen, da diese die geforderten Zielvereinbarungen am besten erfüllt. Aus den durchgeführten Untersuchungen wurden vier Behandlungszustände ausgewählt, welche zum geforderten Eigenschaftsniveau führten. Tabelle 4.2 fasst die wichtigsten Prozessparameter und die mechanischen Kennwerte zusammen. Diese Auswahl ermöglicht eine Charakterisierung der Mechanismen, die aus der Variation der Glühtemperatur (T_{AN}), der Überalterungstemperatur (T_{OA}) und der Haspeltemperatur (HAT) resultieren.

	T _{AN}	Tq	T _{OA}	v	HAT	R _m	R _{p0.2}	A ₈₀ ^{theo}	RA
	[°C]	[°C]	[°C]	[m/min]	[°C]	[MPa]	[MPa]	[%]	[%]
Probe 1	800	700	425	100	500	985.8	596.0	12.0	3.0
Probe 2	850	700	425	100	500	1052.5	711.5	7.6	2.9
Probe 3	800	700	425	100	600	987.9	599.5	10.2	3.0
Probe 4	800	700	400	100	500	981.3	573.5	12.0	3.9

 Tabelle 4.2:
 Probenbezeichnungen, Herstellparameter und mechanische Kennwerte für die TEM-Untersuchungen von Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B_III

Abbildung 4.46 zeigt eine TEM-Aufnahme der Probe 1 bei geringer Vergrößerung. Das Gefüge besteht dabei hauptsächlich aus feinkörnigem Ferrit und Martensit (kleine, inselartige Bereiche). Zusätzlich sind bereits bei dieser Vergrößerung gröbere Ausscheidungen erkennbar. Die detaillierte Betrachtung des Ferrits zeigt (Abbildung 2.1, Detail), dass die Versetzungsdichte im Ferrit stark variiert. Diese ist in der Nähe von Martensit am höchsten. Gleichzeitig sind in der Mikrostruktur Bereiche mit sehr geringer Versetzungsdichte im Ferrit beobachtbar.

Eine detaillierte Analyse der Ausscheidungen in der Mikrostruktur weist darauf hin, dass zwei Größenklassen vorliegen. Demnach können 20 - 70 nm große Ausscheidungen mit kantiger (Abbildung 4.47, links) bzw. runder (Abbildung 4.47, Mitte) Morphologie und sehr feine (< 10 nm) Ausscheidungen im Ferrit (Abbildung 4.47, rechts) charakterisiert werden.



Abbildung 4.46: TEM-Aufnahme der ferritisch-martensitischen Mikrostruktur mit Markierung der Ausscheidungen (weiße Pfeile) von Probe 1; **oben rechts:** Detail der Versetzungsstruktur im Ferrit (Markierung)



Abbildung 4.47: TEM-Aufnahme der Ausscheidungsmorphologie von Probe 1

Diese kettenartig angeordneten Ausscheidungen wurden mit Hilfe von EDX-Analysen als (Ti,Nb)-Mischkarbide mit Spuren von Molybdän identifiziert. Die gröberen Ausscheidungen sind reicher an Titan und haben oft eine eckige(re) Form, während jene mit rundlicher Form sowie die feinsten Ausscheidungen reicher an Niob sind. Die Ausscheidungen sind nicht kohärent und haben keine besondere Orientierungsbeziehung zur metallischen Matrix.

In Abbildung 4.48 ist die Mikrostruktur von Probe 2 dargestellt. In die kubisch raumzentrierte Phase mit geringer Löslichkeit für Kohlenstoff und einer hohen Versetzungsdichte sind martensitische Bereiche eingebettet. Die Probe 2 weist im Vergleich zu Probe 1 gröbere Ausscheidungen und eine deutliche Erhöhung der Korngröße auf. Die um eine Größenordung erhöhte Versetzungsdichte von Probe 2 ($(2.0 \pm 6.6) \times 10^{14}$ [1/m²]) ist im Vergleich zu Probe 1 ((8.0 ± 1.8) x 10^{13} [1/m²]) exemplarisch in Abbildung 4.48 (Detail) veranschaulicht.



Abbildung 4.48: TEM-Aufnahme der Mikrostruktur von Probe 2; **oben rechts:** Detail der Versetzungsstruktur in der kubisch-raumzentrierten Phase mit geringer Löslichkeit für Kohlenstoff

Ein Vergleich der mittleren Ausscheidungsgrößen von Probe 1 (72.7 \pm 19.6 nm) und Probe 2 (82.9 \pm 43.5) zeigt, dass diese bei der Haspeltemperaturerhöhung von 500 °C auf 600 °C innerhalb der ferritisch-martensitischen Mikrostruktur zunimmt. Dadurch sind die Ausscheidungen in Abbildung 4.49 deutlicher erkennbar. Gleichzeitig steigt die Anzahl dieser Ausscheidungen im Vergleich zu Probe 1 (Abbildung 4.49, Detail). Probe 3 weist eine ähnliche Größe bzw. Verteilung der Ferritkörner bzw. der Martensitbereiche wie Probe 1 auf. Zusätzlich kann eine unterschiedliche Verteilung der Versetzungsdichte im Ferrit beobachtet werden (Abbildung 4.50).



Abbildung 4.49: TEM-Aufnahme der ferritisch-martensitischen Mikrostruktur mit Markierung der Ausscheidungen (weiße Pfeile) von Probe 3; oben rechts: Detail der Ausscheidungen (weiße Pfeile)



Abbildung 4.50: TEM-Aufnahme der ferritisch-martensitischen Mikrostruktur mit unterschiedlichen Versetzungsdichten im Ferrit (weiße Pfeile) von Probe 3

Eine Überalterungsbehandlung bei 400 °C (Probe 4) führt zu einer ferritischmartensitischen Gefügestruktur mit gröberen Ausscheidungen (Abbildung 4.51). Im Detail der Abbildung sind die Zwillinge im Martensit gezeigt, welche durch den hohen Kohlenstoffgehalt in diesen Bereichen resultieren. Die fehlenden Eisenkarbide im

4 Ergebnisse

Martensit weisen darauf hin, dass dieser nicht angelassen ist. Wiederum sind sehr unterschiedliche Versetzungsdichten im Ferrit beobachtbar. Diese sind exemplarisch in Abbildung 4.52 angegeben.



Abbildung 4.51: TEM-Aufnahme der ferritisch-martensitischen Mikrostruktur von Probe 4; oben rechts: Detail der Zwillinge im Martensit



Abbildung 4.52: TEM-Aufnahme der ferritisch-martensitischen Mikrostruktur mit unterschiedlichen Versetzungsdichten im Ferrit von Probe 4

5 Diskussion

5.1 Allgemeine Lösungsansätze der Problemstellung

Die lineare Mischungsregel wird als Grundlage für die Konzeptentwicklung herangezogen. Diese entspricht einer Superposition der Zugfestigkeiten der Einzelphasen unter Berücksichtigung der Mengenverhältnisse. Folglich kann die Festigkeitssteigerung der Gesamtstruktur durch die Erhöhung der jeweiligen Einzelphasenfestigkeiten und durch die Zunahme des Mengenanteils der harten Phase geschehen. Plastische Verformungen werden bei Mehrphasenstählen hauptsächlich von der weicheren Matrix aufgenommen. Dazu müssen mit zunehmender Verformung zusätzliche, sogenannte geometrisch notwendige Versetzungen [3] an den Phasengrenzflächen generiert werden, um den Zusammenhalt zwischen der Matrix und der harten Phase weiterhin gewährleisten zu können. Aufgrund der unterschiedlichen Verformung der Phasen resultieren innere Spannungen im Gefüge, welche zur Schädigung führen. Diese Schädigung tritt umso früher auf, je größer die Festigkeitsunterschiede der Phasen an der jeweiligen Phasengrenzfläche sind [19]. Demnach ist die Strategie einer weiteren Erhöhung der Festigkeit der harten Phase unzweckmäßig. Die Erhöhung des Mengenanteils bzw. der Festigkeit der harten Phase korreliert stark mit der zulegierten Kohlenstoffmenge und ist somit konträr zur Veringerung des zulegierten Kohlenstoffs.

Die Steigerung der Matrixfestigkeit kann demgegenüber ohne eine Erhöhung der Kohlenstoffkonzentration erfolgen und ist so für die Konzeptentwicklung interessant. Die festigkeitssteigernden Mechanismen sind in Kapitel 2.4 zusammengefasst. Eine wirksame Möglichkeit zur Festigkeitssteigerung ist die Substitution der weichen ferritischen durch eine festere bainitische Matrix. Bei der Anpassung der chemischen Zusammensetzung des Legierungskonzepts der Serienproduktion soll vorerst keine drastische Erhöhung der Legierungskosten erfolgen. Dies ist entweder durch den Einsatz von kostengünstigen oder bei geringen Konzentrationen wirkenden Elementen gegeben. Da diese Anforderungen durch die Zugabe von geringen Mengen an Bor erreichbar sind (Abbildung 2.7), wird das aktuell bei voestalpine Stahl GmbH verwendete Legierungskonzept der Serienherstellung um Bor erweitert.

5.2 Bor-Konzept

5.2.1 Phasenumwandlungsverhalten bei kontinuierlicher Abkühlung

Wie der Vergleich von Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2 zeigt, wird das Umwandlungsverhalten bei kontinuierlicher Abkühlung von borlegierten Stählen stark von den Austenitisierungsbedingungen beeinflusst. Während nach einer vollständigen Austenitisierung eine deutliche Verzögerung der Ferrit- und Bainitbildung auftritt, nimmt dieser Verzögerungseffekt bei einer interkritischen Glühbehandlung ab. Demnach wirkt Bor sehr stark auf die Ferritkeimbildung, wogegen sein Einfluss auf das Ferritwachstum verhältnismäßig gering ist.

Durch den verbleibenden Ferrit am Ende einer interkritischen Glühung erhöhen sich die Restaustenitmengen bei niedrigen Überalterungstemperaturen (Abbildung 4.3). Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Phasenbildung beim Vorhandensein von wachstumsfähigen Ferritkeimen rascher stattfinden kann [34]. Somit ist bis zum Erreichen der Überalterungstemperatur die Bildung der kubisch-raumzentrierten Phase weiter fortgeschritten. Aufgrund der geringen Löslichkeit für Kohlenstoff in Ferrit existiert ein größerer Anteil an angrenzenden Austenitgebieten, welche eine Kohlenstoffanreicherung erfahren. Wegen der geringeren Mobilität der Kohlenstoffatome bei tiefen Haltetemperaturen kann die erhöhte Kohlenstoffkonzentration nicht vollständig abgebaut werden, weshalb mehr Austenit bis zur Raumtemperatur stabilisiert wird.

5.2.2 Isothermes Phasenumwandlungsverhalten

Einige isotherme Umwandlungskinetiken in Abbildung 4.4 zeigen das Auftreten der in 2.2.3 mit Formel (5) beschriebenen Kurvenform. Diese ist mit der Theorie der Bainitbildung von Bhadeshia erklärbar: Die gekennzeichneten Umwandlungskurven weisen einen geänderten Verlauf auf, welcher nachfolgend als "zweistufige Umwandlung" bezeichnet wird, da die Kurvenform einer Superposition von zwei Umwandlungskurven entspricht, die durch eine Inkubationszeit (τ_{inc}) verschoben sind [34].

Bei zweistufigen Umwandlungen wird unmittelbar nach dem Erreichen der Haltephase eine kubisch-raumzentrierte Phase mit geringer Löslichkeit für Kohlenstoff gebildet, wodurch eine lokale Kohlenstoffanreicherung in den benachbarten austenitischen Bereichen auftritt. Für die weitere Diskussion werden kubisch raumzentrierte Phasen mit
geringer Löslichkeit für Kohlenstoff als bainitischer Ferrit bezeichnet, wenn die Bildungstemperatur unterhalb der typischen Ferritbildungstemperatur (> 550 °C) liegt. Die Phasenbildung von bainitischem Ferrit findet bis zur Stabilisierung des Austenits durch Erreichen des Kohlenstoffgrenzgehalts im Austenit statt. Erst durch die Senkung der Kohlenstoffkonzentration unterhalb dieses kritischen Werts kann die Phasenumwandlung erneut starten. Da diese Kohlenstoffanreicherung bzw. die anschließende Eisenkarbidausscheidung diffusionsgesteuerte Prozesse sind, tritt eine Verschiebung der beiden Phasenumwandlungen auf.

Wie aus dem Vergleich der isothermen Umwandlungskurven in Abbildung 4.4 hervorgeht, nimmt die auftretende Inkubationszeit bei einer Glühbehandlung im interkritischen Temperaturbereich ab. Der Typus der zweistufigen Umwandlung bleibt jedoch weiterhin erhalten. Dies kann damit erklärt werden, dass im Umfeld der existierenden Ferritbereiche bereits höhere Kohlenstoffkonzentrationen vorhanden sind, welche die verbleibende Anreicherung bis zur Eisenkarbidausscheidung verringert.

5.2.3 Einfluss der Prozessparameter des Schmelztauchverzinkungsprozesses auf die Mikrostruktur und die mechanischen Kennwerte

Wie in Abbildung 4.5 dargestellt, sinkt bei niedrigerer Glühtemperatur die Festigkeit. Das Streckgrenzenverhältnis bleibt dabei annähernd konstant. In Anlehnung an die Gefügebilder aus Abbildung 4.6 lässt sich der Festigkeitsverlust bei niedrigen Glühtemperaturen damit erklären, dass aufgrund einer unvollständigen Austenitisierung Ferrit im Gefüge vorhanden ist, der die Gesamtfestigkeit des Gefüges reduziert. Mit zunehmender Glühtemperatur wird der Austenitisierungsgrad erhöht, wodurch die Festigkeit des Gefüges steigt. Bei Glühungen im vollaustenitischen Temperaturbereich kommt es zur Auflösung der Eisenkarbide bzw. zur Homogenisierung des Gefüges, bis der Kohlenstoffgehalt im Austenit die Legierungskonzentration erreicht [25]. Der Anstieg der Festigkeit ist darauf zurückzuführen, dass der zulegierte Kohlenstoff zur Gänze für Martensitbildung verfügbar ist.

Die Erhöhung der Bandgeschwindigkeit führt zu einer inhomogenen Kohlenstoffverteilung bei der Glühbehandlung, da die Zeit zum Erreichen der Legierungskonzentration durch die kürzere Glühzeit nicht ausreicht. Folglich sind unterschiedliche Martensitmorphologien beobachtbar (Abbildung 4.6: $T_{AN} = 860$ °C, v = 180 m/min). Demgegenüber resultiert aus einer niedrigeren Bandgeschwindigkeit eine deutliche Erhöhung der Ferritmenge nach einer interkritischen Glühbehandlung, da die Zeit für das Ferritwachstum deutlich verlängert wird (Abbildung 5.1).



Abbildung 5.1: Einfluss der Bandgeschwindigkeit auf die Ferritmenge beim Schmelztauchverzinkungsprozess

Wie aus Abbildung 4.5 hervorgeht, nimmt das Streckgrenzenverhältnis mit abnehmender Überalterungstemperatur zu, was auf die Bildung einer Mikrostruktur mit geringen Unterschieden in den Phasenfestigkeiten zurückzuführen ist [7]. Gleichzeitig weist die Abnahme der Restaustenitmengen auf einen Ausscheidungsprozess des Kohlenstoffs hin. Demnach kann auf die Bildung einer bainitischen, karbidausscheidenden Matrix geschlossen werden.

Unterstützt wird diese Interpretation durch die in Abbildung 4.7 gezeigten Gefügebilder. Bei hohen Überalterungstemperaturen reichern sich bei der Bildung von Phasen mit geringer Kohlenstofflöslichkeit die umliegenden Bereiche mit Kohlenstoff an, die bei der anschließenden Abkühlung angelassenen Martensit bilden. Dieser weist nach einer LePera-Ätzung wegen der auftretenden Eisenkarbidausscheidungen bräunliche Schattierungen auf. Eine Senkung der Überalterungstemperatur auf 450 °C führt zur weiteren Bildung von Phasen mit geringer Löslichkeit für Kohlenstoff, wodurch die umliegenden Austenitbereiche stärker angereichert werden. Solche Gebiete erscheinen bei der LePera-Ätzung weiß. Gleichzeitig treten verstärkt Eisenkarbidausscheidungen innerhalb der Matrix auf, welche den Anteil an gelöstem Kohlenstoff vermindern.

Eine Überalterungstemperatur von 400 °C zeigt schwächere diffusionsgesteuerte Umverteilungsprozesse. Somit kommt es zur Bildung einer karbidausscheidenden bainitischen Matrix, in welche angelassene martensitische Bereiche eingebettet sind. Diese Ausscheidungen reduzieren die Konzentration an gelöstem Kohlenstoff, weshalb dieser nicht mehr für die Stabilisierung des Austenitgitters verfügbar ist und weniger Restaustenit stabilisiert wird. Die Erhöhung der Bandgeschwindigkeit führt wegen der höheren Abkühlraten zur Bildung von festeren Ungleichgewichtsgefügen bzw. reduziert sie die Eisenkarbidbildung. Somit bleibt mehr Kohlenstoff für die Bildung von Martensit verfügbar.

Zur Erreichung des geforderten Festigkeitsniveaus mittels des Bor-Konzepts ist eine Glühtemperatur von mindestens 860 °C und eine Überalterungstemperatur von maximal 400 °C notwendig. Diese Herstellparameter liegen jedoch außerhalb der angestrebten Prozessparameter. Weiters ist zu berücksichtigen, dass die erreichte Bruchdehnung (A_{80}) deutlich unter dem geforderten Niveau von 10 % liegt. Bei der stattfindenden Wärmebehandlung des Schmelztauchverzinkungsprozesses tritt eine starke Abhängigkeit von der Glüh- und Überalterungstemperatur sowie der Bandgeschwindigkeit auf. Zusätzlich hat das Konzept im Temperaturbereich des flüssigen Zinkbades ein Festigkeitsminimum.

5.3 Silizium-Konzept

Alternativ zum Bor-Konzept sollen durch die Anpassung des Legierungskonzepts Eisenkarbidausscheidungen verhindert bzw. verzögert werden, da diese großen Karbide nicht zur Ausscheidungsverfestigung beitragen. Der in den Ausscheidungen gebundene Kohlenstoff ist dadurch ineffizient eingesetzt und steht nicht mehr für die Bildung von Martensit zur Verfügung. Wie aus 2.3 hervorgeht, scheint die Wirkung von Silizium für diese Anforderung geeignet. Da eine Erhöhung des Siliziumgehalts zu Problemen bei der Haftung der Zinkschicht auf dem Grundmaterial bei der Schmelztauchverzinkung führt, ist der zulegierte Siliziumgehalt so gewählt, dass eine einwandfreie Herstellbarkeit weiterhin gegeben ist. Durch die kornfeinende Wirkung von Niob [72], die sowohl die Festigkeit als auch die Zähigkeit erhöht, wird dieses Element dem Konzept zugefügt. Zusätzlich kann durch die unterschiedlichen Kohlenstoffkonzentrationen innerhalb des Silizium-Konzepts das Potential dieser Vorgehensweise abgeschätzt werden, wobei die Vergleichbarkeit mit dem Bor-Konzept erhalten bleibt.

5.3.1 Phasenumwandlungsverhalten bei kontinuierlicher Abkühlung

Wie aus Abbildung 4.8 für Stahl Mn-Cr-Si-Nb_I (C: 0.16 Masse-%) hervorgeht, wird die Phasenumwandlungsmenge bis zum Erreichen der isothermen Haltephase nur schwach von der vorangegangenen Glühbehandlung beeinflusst. Während das Material bei einer Temperatur von 850 °C vollständig austenitisiert ist, wird es bei einer Glühtemperatur von 800 °C nur interkritisch geglüht. Bei hohen Haltetemperaturen findet eine raschere Phasenbildung nach einer Glühtemperatur bei 800 °C statt. Dieser Effekt kann auf die bereits vorhandenen wachstumsfähigen Ferritkeime am Ende der Glühbehandlung zurückgeführt werden. Bei isothermen Haltetemperaturen zwischen 250 - 450 °C werden erhebliche Mengen an Restaustenit stabilisiert. Diese Beobachtung lässt sich mit der verzögernden Wirkung von Silizium auf die Eisenkarbidausscheidung und die geringere Mobilität der Kohlenstoffatome bei der kontinuierlichen Abkühlung auf niedrige Haltetemperaturen erklären, welche die Eisenkarbidausscheidungen verhindert. Gleichzeitig ist aufgrund der ausgeprägten Umwandlung bei hohen Haltetemperaturen (Abbildung 4.8) die Bildung von erheblichen Mengen der kubisch-raumzentrierten, kohlenstoffumverteilenden Phase zu erwarten. Damit erhalten die benachbarten Bereiche die zur Restaustenitstabilisierung erforderliche Kohlenstoffkonzentration.

5.3.2 Isothermes Phasenumwandlungsverhalten

Die in Abbildung 4.9 angegebenen Umwandlungskurven zeigen, dass die Umwandlung in der Haltephase bei 550 °C im Vergleich zu den Haltephasen bei 600 °C und 650 °C langsamer abläuft. Eine weitere Senkung der Haltetemperatur führt zu der bereits beim Bor-Konzept beobachteten Modifikation der Umwandlungskurve, welche als Superposition von zwei getrennten, durch die Inkubationszeit verschobenen Umwandlungskurven beschreibbar ist. Diese Verschiebung ist im Vergleich zum Bor-Konzept (Abbildung 4.4) deutlich ausgeprägter. Bei einer weiteren Senkung der Haltetemperatur auf 450 °C tritt nur eine Phasenumwandlung auf. Demnach wird im untersuchten Zeitbereich (1800 s) der Haltephase die zweite Phase vollständig unterdrückt.

In Anlehnung an Abbildung 4.10 verringern geringere Kohlenstoffkonzentrationen die Umwandlungsmengen während der Haltephase bei identischer Glühbehandlung. Diese lassen sich darauf zurückführen, dass sich beim Abkühlen von der Glühtemperatur auf die

5 Diskussion

isotherme Haltetemperatur größere Mengen an bainitischem Ferrit bilden können, bis in den benachbarten Austenitbereichen der Grenzgehalt für die Stabilisierung erreicht wird. Zusätzlich verringert sich das Potential für eine Eisenkarbidausscheidung mit abnehmender Kohlenstoffkonzentration. Damit ist die längere Inkubationszeit erklärbar.

Die in Abbildung 4.11 angegebenen Mikrostrukturen zeigen, dass der Mengenanteil der Matrix mit zunehmender Menge des zulegierten Kohlenstoffs abnimmt. Gleichzeitig verringert sich die Korngröße der Matrix bzw. der Anteil der Martensitinseln. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei höherem Kohlenstoffgehalt in der Legierung die maximale Menge der bis zum Erreichen des Grenzgehalts für die Austenitstabilisierung gebildeten kubisch-raumzentrierten, kohlenstoffumverteilenden Phase geringer ist.

Die Erhöhung der Haltetemperatur auf 500 °C zeigt eine deutliche Mengenzunahme der braunen bzw. grauen Bereiche in den Mikrostrukturen. Diese sind der karbidausscheidenden Phase aus den Umwandlungskurven zuordenbar. Die höhere Menge der karbidausscheidenden Phase bei zunehmendem Kohlenstoffgehalt in der Legierung stimmt mit den abgebildeten Mikrostrukturen überein. Aus der Diskussion des Umwandlungsverhaltens bei einer Haltephase von 450 °C und 500 °C ist der Mechanismus bei höheren Haltetemperaturen ableitbar. Der Anteil der karbidausscheidende Phase steigt bei einer isothermen Haltephase von 600 °C. Demgegenüber nimmt die unmittelbar nach dem Erreichen der Haltephase stattfindende Phasenumwandlung eine untergeordnete Rolle ein. Die Abnahme der gemessenen Restaustenitmengen im Temperaturbereich der Haltephasen (Abbildung 4.8) bestätigt den Abbau der Kohlenstoffanreicherung durch Eisenkarbidbildung. Da die Geschwindigkeit diffusionsgesteuerter Mechanismen mit steigender Temperatur zunimmt, wird die beobachtete Inkubationszeit der karbidbildenden Phase zu kürzeren Zeiten verschoben, bis diese gleichzeitig mit der unmittelbar auftretenden Phasenumwandlung stattfindet (Abbildung 4.12).

Die Diskussion der Ergebnisse zeigt, dass die Erhöhung der zulegierten Siliziummenge zu einer erheblichen Verzögerung bei der Eisenkarbidbildung führt. Diese unterstützt bei niedrigen isothermen Glühtemperaturen eine ausgeprägte Restaustenitstabilisierung. Neben der Menge ist die Stabilität bzw. der Stabilisierungsmechanismus von wesentlicher Bedeutung. Wie in Abbildung 4.13 zusammengefasst ist, werden mit der Magnetjochmethode im Vergleich zur XRD-Messung im gesamten Untersuchungsbereich der Haltephasen höhere Restaustenitgehalte gemessen. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass bei der Mengenermittlung aus den XRD-Messungen nur die stärksten Intensitätspeaks berücksichtigt wurden und bei der Probenpräparation durch Schleifen und Polieren mechanische Belastungen auf die Oberfläche aufgebracht werden, die eine Austenit-zu-Martensitumwandlung herbeiführen können. Durch das Fehlen des stabilisierenden Halbraums an der Oberfläche klappt Austenit auch ohne eine äußere Lasteinwirkung in Martensit um [109].

Die mit der Magnetjochmessung ermittelten höheren Restaustenitmengen bei Haltetemperaturen unter 300 °C sind mit der mechanischen Stabilisierung des Restaustenits durch benachbarte Phasen erklärbar, da der niedrige Kohlenstoffgehalt nur bedingt die gemessenen Restaustenitgehalte stabilisieren könnte. Diese Vorstellung wird dadurch bestätigt, dass mit der oberflächensensitiven Röntgenmessung geringere Mengen an Restaustenitmengen gemessen werden. Bei einer Erhöhung der Haltetemperatur auf 300 – 400 °C steigt der Kohlenstoffgehalt des Restaustenits. Dies kann auf die schnellere Mobilität des Kohlenstoffs und den erhöhten Kohlenstoffgehalt im Austenit zurückgeführt werden, der durch die vorangegangenen Phasenumwandlungen einer kohlenstoffumverteilenden, kubisch-raumzentrierten Phase auftritt. Der Vergleich der Restaustenitmengen und des Kohlenstoffgehalts zeigt, dass in diesem Temperaturbereich der Restaustenit sehr stabil ist. Bei höheren Haltetemperaturen (400 – 500 °C) nimmt zwar die Mobilität des Kohlenstoffs zu, jedoch ist die Phasenmenge des bainitischen Ferrits zu gering, um im umliegenden Austenit den erforderlichen Kohlenstoffgehalt für die Stabilisierung [22] einstellen zu können. Durch die hohe Mobilität von Kohlenstoff bei hohen Haltetemperaturen kann Eisenkarbidbildung erwartet werden.

5.3.3 Einfluss der Prozessparameter der Schmelztauchverzinkung auf die Mikrostruktur und die mechanischen Kennwerte

Aus Abbildung 4.15 folgt, dass das geforderte Festigkeitsniveau mit dem konventionell verwendeten Kohlenstoffgehalt der Serienproduktion (Tabelle 2.1; Nr.: 00), nach der Glühung bei 840 °C und einer Überalterungstemperatur zwischen 400 – 500 °C, erreichbar ist. Bei der Überalterungstemperatur von 450 °C tritt eine erhebliche Stabilisierung des Restaustenits, simultan mit einer Reduktion der Festigkeit, auf. Gleichzeitig führt die bessere Mobilität der Kohlenstoffatome bei höheren Überalterungstemperaturen zu einer ausgeprägteren Kohlenstoffumverteilung, wodurch der Kohlenstoffgehalt der Martensit-

5 Diskussion

inseln zunimmt. Da Bereiche mit hohem Kohlenstoffgehalt bei der LePera-Ätzung weiß erscheinen, kann dies aus der Analyse der Schliffbilder abgeleitet werden (Abbildung 4.14). Zusätzlich ist keine Strukturierung der Matrix beobachtbar, welche auf eine Eisenkarbidausscheidung hinweisen würde.

Mit abnehmender Überalterungstemperatur nimmt die Umverteilung des Kohlenstoffs ab. Auftretende Eisenkarbidausscheidungen senken die Kohlenstoffkonzentration, woraus in Anlehnung an 3.3.1.1 eine Intensitätszunahme der bräunlichen Bereiche in der Mikrostruktur resultiert. Dadurch wird der Festigkeitsunterschied zwischen der Matrix und der eingebetteten Phase reduziert. Verringerte Kohlenstoffgehalte senken die Festigkeitswerte unter das geforderte Zielniveau, wobei die beobachteten Trends weiterhin erhalten bleiben. Aus Abbildung 2.1 ist ableitbar, dass niedrigere Festigkeiten tendenziell zu höheren Dehnungen führen.

Bei Überalterungsbehandlungen im Temperaturbereich zwischen 425 – 450 °C kann eine deutliche Verbesserung der Dehnungen beobachtet werden, die simultan mit einer Restaustenitstabilisierung auftritt. Der stabilisierte Restaustenit wandelt infolge der mechanischen Belastung im Zugversuch dehnungsinduziert in Martensit um. Aus dieser Umwandlung resultiert eine Volumenzunahme der umwandelnden Gefügeregion, welche Versetzungen und Druckspannungen im angrenzenden Ferrit induziert.

Eine Erhöhung der Überalterungstemperatur führt zu einer Anreicherung von Kohlenstoff im Austenit. Durch die verzögerte Eisenkarbidausscheidung wird bei der Abkühlung mehr Martensit gebildet. Die notwendige Kohlenstoffkonzentration für die Restaustenitstabilisierung kann in diesen Bereichen jedoch nicht erreicht werden.

Niedrige Überalterungstemperaturen führen zu Eisenkarbidausscheidungen, weshalb weniger Restaustenit stabilisiert wird. Der Verlauf der stabilisierten Restaustenitmengen in Abhängigkeit der Überalterungstemperaturen in Abbildung 4.15 resultiert aus der unterschiedlich hohen Mobilität der Kohlenstoffatome.

Wie bereits in Abbildung 4.8 gezeigt, spielt die Glühtemperatur auf stattfindende Phasenumwandlungen nur eine untergeordnete Rolle. Abbildung 4.15 bestätigt, dass bei geringeren Glühtemperaturen nur ein geringer Festigkeitsverlust auftritt. Zusätzlich ist bei einer Überalterungstemperatur im Bereich der Zinkbadtemperatur das geforderte Festigkeitsniveau mit dem bei der Serienproduktion verwendeten Kohlenstoffgehalt (Tabelle 2.1, Nr.: 00) herstellbar. Da bei der Glühtemperatursenkung nur unvollständig austenitisiert wird, ist durch den vorhandenen Ferrit zu Beginn der Abkühlung und dessen geringer Löslichkeit für Kohlenstoff die Kohlenstoffkonzentration im umliegenden Austenit höher als nach vollständiger Austenitisierung. Die ferritischen Bereiche wirken als Keimstellen für die Ferritbildung, weshalb das Ferritwachstum rascher stattfindet [34]. Folglich werden größere Phasenmengen mit geringer Löslichkeit für Kohlenstoff gebildet, welche zu einer deutlichen Kohlenstoffanreicherung der umliegenden Gebiete führen. Bei hohen Überalterungstemperaturen werden viele Martensitinseln gebildet, wogegen bei niedrigen Überalterungstemperaturen mehr Restaustenit stabilisiert wird. Die Restaustenitstabilisierung ist durch die geringe Mobilität der Kohlenstoffatome und die weiter fortgeschrittene Bildung von bainitischem Ferrit erklärbar.

5.4 Silizium-Bor-Konzept

Die Untersuchungen des Bor- und Silizium-Konzepts zeigen, dass bei der separaten Anwendung der durchgeführten Maßnahmen die angestrebten Zielgrößen, bei gleichzeitiger Senkung des benötigten Kohlenstoffs, nicht erreichbar sind. Eine logische Vorgehensweise ist die Kombination des Bor- und Silizium-Konzepts. Um eine detaillierte Analyse der Einflussparameter zu ermöglichen, wurde eine Untersuchung an kleintechnisch hergestelltem Material (entspr. 3.1.2) durchgeführt. Bei der Kombination des Bor- und Silizium-Konzepts ist eine diametrale Wirkung von Bor und Silizium zu erwarten, wie aus der bereits geführten Diskussion in 5.2 und 5.3 hervorgeht.

5.4.1 Phasenumwandlungsverhalten bei kontinuierlicher Abkühlung

Der Silizium und Bor legierte Stahl Mn-Cr-Si-Nb-B_I weist eine ausgeprägte Veränderung in der Phasenbildung bei kontinuierlicher Abkühlung auf, obwohl er nach dem Schmelztauchverzinkungsprozess vergleichbare Festigkeiten erreicht. Abbildung 4.16 zeigt, dass nach einer vollständigen Austenitisierung eine starke Umwandlung im Temperaturbereich der Bainitbildung auftritt, während Ferrit nur bei sehr langsamen Kühlraten detektierbar ist. Dieser Effekt kann beim Vergleich mit dem Bor-Konzept auf die verzögernde Wirkung von Bor zurückgeführt werden. Aufgrund des geringen Austenitisierungsgrades bei einer Glühtemperatur von 800 °C sind zu Beginn der kontinuierlichen Abkühlung erhebliche Mengen an Ferrit vorhanden, weshalb die mögliche Umwandlungsmenge geringer ist. Der Verlust der Umwandlungsverzögerung durch Bor bei vorhandenen Ferritkeimen wird durch dieses Konzept bestätigt.

Abbildung 4.17 weist darauf hin, dass nach einer unvollständigen Austenitisierung bei niedrigen Haltetemperaturen hohe Restaustenitgehalte auftreten. Diese sind auf die Erhöhung der Kohlenstoffkonzentration in den Austenitbereichen rückführbar, welche durch die Bildung der kubisch-raumzentrierten Phase mit geringer Löslichkeit für Kohlenstoff bei der Abkühlung bis zur isothermen Haltephase auftritt.

Aufgrund der Umwandlungsverzögerung beim Abkühlen bis zur Haltephase im Anschluss an eine vollständige Austenitisierung tritt eine starke Phasenumwandlung während der Haltephase auf. Demgegenüber ist diese Umwandlungsmenge nach einer interkritischen Glühbehandlung bei 800 °C geringer, da bereits erhebliche Umwandlungsmengen bis zum Erreichen der Haltetemperatur transformiert wurden.

5.4.2 Isothermes Phasenumwandlungsverhalten

Die Umwandlungskinetik weist nach einer interkritischen Glühbehandlung bei 800 °C und einer Haltetemperatur bei 550 °C die bereits beim Bor- bzw. Silizium-Konzept beobachtete zweistufige Umwandlung auf (Abbildung 4.18). Der Vergleich der Umwandlungskinetik mit jener des Bor-Konzepts aus Abbildung 4.4 zeigt, dass durch die Kombination der Konzepte eine Verlängerung der Inkubationszeit bei 550 °C und 600 °C auftritt, obwohl die Umwandlungsmengen am Ende der isothermen Haltephase vergleichbar sind. Die verzögernde Wirkung auf die Eisenkarbidbildung resultiert aus dem höheren Siliziumgehalt, da die Wirkung von Bor nach einer interkritischen Glühbehandlung gering ist. Höhere Haltetemperaturen verkürzen die Inkubationszeit erwartungsgemäß, während bei niedrigeren Haltetemperaturen die Eisenkarbide unmittelbar ausgeschieden werden und somit keine Zweistufigkeit mehr beobachtbar ist.

Der Vergleich der interkritisch geglühten und vollständig austenitisierten Proben verdeutlicht, dass bei einer Erhöhung der Glühtemperatur die Wirkung von Bor zunimmt. Zusätzlich erfolgt eine Veränderung der Umwandlungskinetik bei einer Haltetemperatur von 550 °C. Dabei wandeln die kohlenstoffumverteilende und kohlenstoffausscheidende Phase simultan um, wobei die zweite Umwandlungskurve eine annähernd lineare Mengenzunahme hat. Dieser Verlauf ist durch eine kontinuierliche Ausscheidungs-

verzögerung der Eisenkarbide durch Silizium erklärbar. Der Mechanismus der Phasenbildung durch Kohlenstoffumverteilung und einer anschließenden karbidausscheidungskontrollierten Phasenbildung kann nicht gefunden werden. Wie aus der Diskussion des Bor-Konzepts in 5.2 hervorgeht, ist bei der Zugabe von Bor eine ausgeprägte Bildung von karbidbildendem Bainit beobachtbar, die unmittelbar zu Beginn der Haltephase zur Karbidbildung führt.

5.4.3 Einfluss der Prozessparameter der Schmelztauchverzinkung auf die Mikrostruktur und die mechanischen Kennwerte

Das Umwandlungsverhalten des Bor-Silizium-Konzepts ist durch die Superposition des Bor- und Silizium-Konzepts erklärbar. Die starke Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Glühtemperatur kann auf die unterschiedlich stark wirkende Umwandlungsverzögerung von Bor zurückgeführt werden. Demgegenüber ist die gehemmte Ausscheidungsbildung mit der Erhöhung des Siliziumgehalts erklärbar. Mit zunehmender Glühtemperatur steigt der Austenitisierungsgrad, weshalb bei der anschließenden Kühlbehandlung mehr Austenit in eine harte Phase transformiert wird. Folglich steigt mit zunehmender Glühtemperatur die Zugfestigkeit (Abbildung 4.19). Der Kohlenstoffgehalt der Legierung legt dabei die Höhe des Festigkeitsniveaus fest. Dies kann mit der negativen Steigung der A3-Linie bei zunehmendem Kohlenstoffgehalt im Fe-C-Phasendiagramm erklärt werden, wodurch bei der gleichen Glühtemperatur größere Mengen an Austenit zur Verfügung stehen. Wie aus der Literatur hervorgeht, hat der Kohlenstoffgehalt einen direkten Einfluss auf die Menge bzw. Festigkeit einzelner Phasen Bandgeschwindigkeiten [21]. Schnellere führen durch die höheren Abkühlgeschwindigkeiten und die kürzeren Überalterungszeiten beim Herstellprozess zu höheren Festigkeiten.

Der Vergleich der Streckgrenzen zeigt eine Zunahme der gemessenen Werte bei einer Erhöhung der Glühtemperatur. Das kann darauf zurückgeführt werden, dass durch eine unvollständige Austenitisierung zu Beginn der Abkühlung bereits Ferritkeimstellen vorhanden sind, welche die weitere Ferritbildung beschleunigen [34]. Folglich sind durch den gebildeten Ferrit und seiner geringen Löslichkeit für Kohlenstoff die Kohlenstoffkonzentrationen in den umliegenden Austenitbereichen hoch. Diese Bereiche wandeln bei der Abkühlung in Martensit um und bilden eine zweiphasige Mikrostruktur. Mit der Erhöhung der Glühtemperaturen nimmt der Anteil an Ferrit am Ende der Glühbehandlung ab. Daraus resultiert ein homogeneres Ausgangsgefüge zu Beginn der ersten Abkühlung. Die fehlenden Ferritkeime und die starke Verzögerung der Ferritbildung durch Bor führen zur Bildung eines bainitischen Gefüges. Aufgrund von Eisenkarbidausscheidungen im Bainit ist die Kohlenstoffkonzentration in den angrenzenden Gebieten geringer und somit der gebildete Martensit weicher. Die Festigkeitszunahme der Matrix führt zum beobachteten Streckgrenzenanstieg.

Die Erhöhung der Haspeltemperatur (Abbildung 4.31) führt wegen der gröberen Karbidstruktur tendenziell zur Abnahme der Festigkeiten, da die Karbide bei der Glühbehandlung schwerer auflösbar bzw. homogenisierbar sind. Solche Inhomogenitäten wirken festigkeitsmindernd, da die gebildeten Martensitbereiche zwar teilweise hohe Kohlenstoffkonzentrationen aufweisen, jedoch die gebildete Martensitmenge reduziert wird.

Aus Abbildung 4.20 folgt, dass das Silizium-Bor-Konzept mit steigender Überalterungstemperatur höhere Festigkeiten aufweist. Abbildung 4.21 zeigt, dass die stabilisierten Restaustenitmengen mit zunehmender Überalterungstemperatur reduziert werden und der Anteil an braun schattierten Phasen zunimmt. Diese Aussage kann jedoch ausschließlich dann getroffen werden, wenn die Proben gemeinsam präpariert und geätzt werden, da die Färbung sehr sensibel auf die Ätzparameter reagiert. Wie aus 3.3.1.1 hervorgeht, kann aufgrund der Schattierung ein Rückschluss auf den Kohlenstoffgehalt einzelner Phasen erfolgen. Gebiete mit geringen Kohlenstoffgehalten erscheinen braun, während Bereiche mit sehr hohen Gehalten an gelöstem Kohlenstoff (z.B. Restaustenit) weiß sind. Die Verringerung der braunen Bereiche mit abnehmender Überalterungstemperatur weist auf eine Kohlenstoffanreicherung hin. Somit erhöht sich der Gehalt an Kohlenstoff zusehends, wodurch nach und nach der kritische Kohlenstoffgehalt für eine Restaustenitstabilisierung erreicht wird.

Der Vergleich der erreichten Festigkeitsniveaus und der absoluten Kohlenstoffmengen zeigt, dass durch die Kombination des Bor- und Silizium-Konzepts der Kohlenstoffgehalt um ca. 37% verringert werden kann. Bei einer weiteren Senkung des Kohlenstoffgehalts bzw. einer Erhöhung der Haspeltemperatur kann das angestrebe Zielniveau der Zugfestigkeit nicht mehr erreicht werden. Wegen der geringen Veränderungen der Festigkeit im betrachteten Überalterungstemperaturbereich treten keine markanten Veränderungen bei den Dehnungen auf. Die Abschätzung der A_{80}^{theo} zeigt, dass das

erforderliche Bruchdehnungsniveau mit dem entwickelten Legierungskonzept erreicht werden kann.

5.5 Molybdän-Konzept

Mit dem Silizium-Bor-Konzept ist die Zugfestigkeit von 1000 MPa, bei einer Haspeltemperatur von 500 °C, einer Glühtemperatur von 850 °C und einer Überalterungstemperatur von 425 °C, bei einem Kohlenstoffgehalt von mindestens 0.10 Masse-% erreichbar. Durch die starke Abhängigkeit der mechanischen Kennwerte von der Glühtemperatur ist das Prozessfenster für die Materialherstellung jedoch weiterhin relativ klein. Die Betrachtung der Festigkeitswerte in Abhängigkeit der Glühtemperatur zeigt (Abbildung 4.19), dass diese Abhängigkeit unterhalb von 825 °C abnimmt und sich ein Festigkeitsplateau abzeichnet. Für die Nutzung dieses Plateaus ist jedoch eine weitere Festigkeitssteigerung um ca. 100 – 200 MPa notwendig, um das Festigkeitsziel von 1000 MPa erreichen zu können. Eine Möglichkeit zur Erreichung dieses Ziels ist, einen Teil der Kaltverfestigung aus der Kaltwalzung für diese Festigkeitssteigerung heranzuziehen. Dazu müssen Erholungs- und Rekristallisationsprozesse verzögert werden, da diese die Kaltverfestigung abbauen würden [96]. Zur Nutzung der Kaltverfestigung müssen folgende Maßnahmen ergriffen werden:

- 1. Senkung der Glühtemperatur (T_{AN}) [96]
- Anpassung des Legierungskonzepts zur Verzögerung der Erholung bzw. Rekristallisation (→ Substitution von Chrom durch Molybdän [42,58-61])
- 3. Anpassung des Legierungskonzepts, um einem zeiligen Gefüge entgegenzuwirken (Kornfeinung durch die Erhöhung des Niobgehalts [72,77,78])

Unter Berücksichtigung dieser Punkte wurde das Molybdän-Konzept aus dem Silizium-Bor-Konzepte entwickelt. Die Verringerung des Kohlenstoffs auf ca. 50 % der konventionell zur Serienfertigung verwendeten Menge an Kohlenstoff eines DP-Stahls der geforderten Festigkeitsklasse (Tabelle 2.1; Nr.: 00) lässt sich aus den Untersuchungen des Silizium-Bor-Konzepts und der zu erwartenden Festigkeitszunahme aufgrund der Kaltverfestigung ableiten.

5.5.1 Phasenumwandlungsverhalten bei kontinuierlicher Abkühlung

Der Vergleich von Abbildung 4.16 mit Abbildung 4.22 verdeutlicht, dass durch die Substitution von Chrom durch Molybdän eine starke Unterdrückung der Ferritbildung bei kontinuierlicher Abkühlung stattfindet. Demgegenüber tritt eine ausgeprägte Bainitbildung auf. Die gebildeten Martensitmengen sind gering. Diese Beobachtung ist damit erklärbar, dass während der Bainitbildung ein Großteil des vorhandenen, gelösten Kohlenstoffs ausgeschieden wird und dieser nicht mehr für die Martensitbildung nutzbar ist. Eine unvollständige Austenitisierung (Abbildung 4.23) führt zur Bildung von geringen Mengen an Ferrit zu Beginn der Abkühlung. Die weitere Ferritbildung wird jedoch durch die starke Umwandlungsverzögerung von Molybdän unterdrückt (Abbildung 4.24). Die Umwandlungsverzögerung kann als wesentliche Neuerung von borlegierten, interkritisch geglühten Stählen gesehen werden (vgl. 5.2 - 5.4).

Aufgrund der geringen Löslichkeit von Kohlenstoff im Ferrit werden die Kohlenstoffatome in die umliegenden austenitischen Bereiche umverteilt. Wegen der höheren Kohlenstoffkonzentration in den austenitischen Bereichen und dem Verzögerungseffekt von Silizium auf die Karbidausscheidung ist für die Phasenumwandlung eine stärkere Triebkraft in Form einer tieferen Unterkühlung erforderlich. Liegt die dafür erforderliche Temperatur unterhalb von M_s , wird bei der Senkung der Glühtemperatur anstelle von Bainit Martensit gebildet. Aus diesem Umwandlungsverhalten ist ableitbar, dass bei der Einstellung eines zweiphasigen Gefüges die Bildung einer ferritischen Matrix durch eine Glühbehandlung im interkritischen Temperaturbereich erfolgen muss. Mit diesem Konzept kann somit bei der kontinuierlichen Abkühlung nach einer vollständigen Austenitisierung keine zweiphasige Mikrostruktur realisiert werden.

5.5.2 Isothermes Phasenumwandlungsverhalten

Die Analyse der isothermen Umwandlungskinetik zeigt eine Umwandlungsverzögerung im Temperaturbereich zwischen 550 – 700 °C, welche ähnlich jener in Abbildung 2.6 ist. Wegen der geringen Umwandlungsmengen während der Haltephasen im Temperaturbereich zwischen 450 – 600 °C im Anschluss an eine Glühbehandlung bei 800 °C sind diese Umwandlungskurven für die Diskussion der Umwandlungskinetiken unzweckmäßig. Demgegenüber erlauben die größeren isothermen Umwandlungsmengen nach einer vollständigen Austenitisierung die Analyse der stattfindenden Mechanismen. Bei Haltetemperaturen von 450 °C und 500 °C ist eine einstufige Phasenumwandlung beobachtbar. Die Umwandlungsmenge nimmt bei einer Haltetemperatur von 550 °C ohne merkliche Änderung der Kinetik markant ab (Abbildung 4.25) und ist bei einer Haltetemperatur von 600 °C am geringsten.

Im Vergleich zu den bereits diskutierten Konzepten sind in den Umwandlungskinetiken keine zweistufigen Phasenumwandlungen identifizierbar. Die Haltephase bei 650 °C zeigt eine kontinuierliche Verzögerung der Phasenumwandlung, welche mit der bei 550 °C Phasenumwandlung des ermittelten Silizium-Bor-Konzepts nach vollständiger Austenitisierung vergleichbar ist. Die Kurvenform kann dabei mit einer unmittelbar beim Erreichen der isothermen Haltephase auftretenden Phase mit kontinuierlich verzögerter Eisenkarbidausscheidung erklärt werden, wie aus der Superposition der Umwandlungseffekte von Bor und Silizium abgeleitet wurde (vgl. 5.4.1). Der Vergleich der isothermen Umwandlungskurven bei einer Haltetemperatur bei 650 °C in Abbildung 4.25 (grüne Linie) verdeutlicht, dass nach einer vollständigen Austenitisierung eine stärkere Verzögerung der Phasenumwandlung bei der Abkühlung resultiert als nach einer interkritischen Glühbehandlung. Dies kann damit begründet werden, dass bei einer vollständigen Austenitisierung sowohl Bor als auch Molybdän umwandlungsverzögernd wirken. Bei einer interkritischen Glühung nimmt die umwandlungsverzögernde Wirkung von Bor rasch ab (vgl. 5.2.2), wodurch sich so die superponierte Wirkung reduziert.

Die Gegenüberstellung des Umwandlungsverhaltens der Legierungsvarianten Mn-Mo-Si-Nb-B_I-III ermöglicht die Charakterisierung der Wirkung einer Niobzugabe bzw. einer Erhöhung der zulegierten Menge bei einer Wärmebehandlung entsprechend 3.4.3. Die Änderungen der Umwandlungsmengen und der Umwandlungskinetik können bevorzugt bei isothermen Haltetemperaturen im Bereich zwischen 450 – 550 °C beobachtet werden. Durch die Zugabe von Niob steigen die umgewandelten Mengen bei der Abkühlung von der Glühtemperatur bis zu den isothermen Haltephasen (Abbildung 4.26). Bei den Haltephasen wandeln große Mengen der vollaustenitisierten Proben rasch um. Die Phasenumwandlung ist nach einer interkritischen Glühbehandlung im Vergleich dazu langsamer. Folglich beeinflusst Niob die Keimbildung. Dies kann damit begründet werden, dass bei einer interkritischen Glühung bereits wachstumsfähige Keime verfügbar sind und so die Keimbildung durch Niob nur eine untergeordnete Rolle spielt. Demgegenüber existieren nach einer vollständigen Austenitisierung keine Keimstellen aus unaufgelöstem Ferrit im Gefüge, weshalb Niob für die Keimstellenbildung eine wichtige Rolle einnimmt. Daraus resultiert eine deutliche Beeinflussung der Umwandlungsmenge und der Umwandlungskinetik.

Die Substitution von Chrom durch Molybdän führt zu einer deutlichen Modifikation des Umwandlungsverhaltens, da sowohl die Kinetik als auch die Umwandlungsmenge maßgeblich verändert werden (Abbildung 4.27). Im Vergleich zu der molybdänfreien Variante steigt der Austenitisierungsgrad bei einer Glühtemperatur von 800 °C. Zusätzlich wird die Phasenumwandlung während der Haltephase im Temperaturbereich zwischen 450 – 550 °C verzögert. Eine Erhöhung der Glühtemperatur führt zu einer stärkeren isothermen Umwandlungsverzögerung. Die Haltetemperatur von 550 °C unterdrückt die zweistufige Umwandlung bei Stahl Mn-Cr-Si-Nb-B_I vollständig. Während bei der isothermen Umwandlung nach einer unvollständigen Austenitisierung beim molybdänfreien Konzept eine unmittelbar auftretende Umwandlung im Temperaturbereich zwischen 650 – 750 °C und eine unmittelbar auftretende Umwandlung unterhalb von 450 °C statt (Abbildung 4.28). Diese beiden Umwandlungsbereiche sind durch eine umwandlungsträge Zone getrennt.

Umwandlungen bei höheren isothermen Temperaturen werden durch eine vorangegangene, vollständige Austenitisierung zu längeren Zeiten verschoben. Demgegenüber bleiben Umwandlungen bei tiefen Haltetemperaturen nahezu unverändert. Da die Wirkung bei vollständiger Austenitisierung ausgeprägter ist und in diesem Fall keine wachstumsfähigen Keime im Gefüge vorhanden sind, wirkt Molybdän scheinbar keimbildungsverzögernd im Temperaturbereich von 600 - 700 °C. Eine Erhöhung der Glühtemperatur führt bei der molybdänfreien Variante zur Bildung einer umwandlungsträgen Zone im Temperaturbereich zwischen 500 – 600 °C.

Zusammenfassend kann aus dem Vergleich abgeleitet werden, dass Chrom und Molybdän einen gleichartigen, verzögernden Effekt im Temperaturbereich zwischen 500 – 600 °C haben. Dieser ist bei Molybdän ausgeprägter [58]. Gleichzeitig kann die Ferritbildung durch Molybdän verzögert werden, selbst wenn bereits wachstumsfähige Keime im Gefüge existieren. Dieses Phänomen ist bei Chrom nicht identifizierbar.

5.5.3 Einfluss der Prozessparameter der Schmelztauchverzinkung auf die mechanischen Kennwerte

Für die Anpassung der Prozessparameter (T_{AN} , T_Q , T_{OA} und v) bei der Schmelztauchverzinkung auf das Molybdän-Konzept wurden Dilatometeruntersuchungen durchgeführt. Mit zunehmender Glühtemperatur tritt eine Härtesteigerung auf (Abbildung 4.29). Diese stimmt mit den bereits diskutierten Ergebnissen aus 5.2 – 5.4 überein. Die Zugabe von Niob bzw. die Erhöhung der zulegierten Menge führt ebenfalls zu einer höheren Härte im Temperaturbereich zwischen 780 - 825 °C. Der Anstieg kann auf einen höheren Kaltverfestigungsanteil durch die rekristallisationsverzögernde Wirkung von Niob und auf die Härtesteigerung durch Feinkornhärtung zurückgeführt werden [72]. Daraus resultiert ein deutlich geringerer Einfluss der Glühtemperatur im Vergleich zu den bereits diskutierten Konzepten. Zusätzlich wird die Härte der Stähle Mn-Mo-Si-Nb-B I-III nur schwach von der Bandgeschwindigkeit beeinflusst. Dies ist mit der starken Verzögerung der Ferritbildung begründbar. Die Variation der Abschrecktemperatur (T_0) zeigt im untersuchten Bereich keinen erheblichen Effekt auf die Härtewerte. Aus 5.4.1 ist ableitbar, dass dies mit der Umwandlungsverzögerung bis zu niedrigen Temperaturen erklärt werden kann, wodurch beinahe keine Phasenumwandlung bis zum Erreichen der Abschrecktemperatur (T_0) stattfindet.

Die Härtewerte sind bei den untersuchten Überalterungstemperaturen erwartungsgemäß ähnlich, da die nach Meyer [72] vorhergesagte Wirkung von Niob (rekristallisations-verzögernd, kornfeinend, ausscheidungshärtend) in diesem Temperaturbereich nur bedingt wirksam ist.

Ergänzend zu den Untersuchungen am Dilatometer wurden ausgewählte Glühbehandlungen am MULTIPAS mit einer Anpassung der Glühtemperatur auf 800 °C simuliert. In Abbildung 4.30 ist der Einfluss der Überalterungstemperatur im Bereich zwischen 400 – 500 °C dargestellt. Der Anstieg der Streckgrenze bzw. der Zugfestigkeit mit zunehmender Überalterungstemperatur ist auf die Bildung von kohlenstoffreichen Gebieten zurückzuführen, die bei hohen Überalterungstemperaturen wegen der hohen Mobilität der Kohlenstoffatome gebildet werden und bei der anschließenden Abkühlung in Martensit umwandeln. Der Abbau dieser erhöhten Kohlenstoffkonzentration mittels gebildeter Eisenkarbide wird dabei durch das zulegierte Silizium zumindest teilweise unterdrückt (vgl. 5.3).

Der Vergleich der Legierungsvarianten des Molybdän-Konzepts zeigt eine deutliche Steigerung der Zugfestigkeit durch eine Niobzugabe. Die Erhöhung des Niobgehalts von 0.02 Masse-% auf 0.04 Masse-% führt demgegenüber nur zu einer schwachen Veränderung der Zugfestigkeiten und Streckgrenzen. Demnach ist die Erhöhung der Zugfestigkeit primär auf die kornfeinende Wirkung von Niob zurückzuführen, welche bereits bei geringen Niobgehalten auftritt. Die auftretende Ausscheidungsverfestigung der Matrix bei Erhöhung des Niobgehalts auf 0.04 Masse-% ist dagegen geringer.

5.5.4 Einfluss der Substitution von Cr durch Mo auf die mechanischen Kennwerte

Der Vergleich von Abbildung 4.31 und Abbildung 4.32 demonstriert, dass die Substitution von Chrom durch Molybdän zu höheren Festigkeiten und Streckgrenzen führt. Diese Festigkeitssteigerungen können mit der ausgeprägten verzögernden Wirkung von Molybdän auf die Phasenumwandlung bei Temperaturen über 550 °C und der Rekristallisationsverzögerung begründet werden. Dadurch kommt es einerseits zur Bildung von festeren Phasen und andererseits bleibt ein Anteil der Kaltverfestigung auch nach der Austenitisierung im Gefüge vorhanden. Die stabilisierten Restaustenitmengen werden nur schwach von der Substitution beeinflusst. Das bestätigt, dass die Festigkeitserhöhung nicht auf einen Umverteilungs- bzw. Ausscheidungsmechanismus von Kohlenstoff rückführbar ist.

Der Vergleich der Ergebnisse in Abbildung 4.31 zeigt, dass die Erhöhung der Haspeltemperatur von 500 °C auf 600 °C zu einer stärkeren Festigkeitsdifferenz zwischen Stahl Mn-Cr-Si-Nb-B_I und Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B_II führt. Während der molybdänlegierte Stahl durch diese Maßnahme nur einen geringeren Festigkeitsverlust aufweist, ist dieser beim Silizium-Bor-Konzept deutlich stärker. Folglich ist die erreichte Festigkeit von Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B_II nur schwach von der Auflösung der im Warmband gebildeten Eisenkarbide abhängig, was mit der Interpretation der Festigkeitserhöhung korreliert.

5.6 Molybdän-Titan-Konzept

Die Diskussion in 5.5 bestätigt, dass die geforderte Festigkeit trotz einer geringeren Menge an Kohlenstoff erreichbar ist. Der auftretende Festigkeitsverlust kann durch die Kaltverfestigung der Matrix kompensiert werden, welche bei der Kaltwalzung in das Material eingebracht wird. Dieses Potential kann jedoch nur dann genutzt werden, wenn bei der Austenitisierung die Rekristallisation der verformten Mikrostruktur soweit verzögert ist, dass ein Anteil der Kaltverfestigung erhalten bleibt. Durch die Zugabe von Molybdän und die Verdopplung des Niobgehalts der Serienproduktion wird die Rekristallisation soweit verzögert, dass die benötigte Kohlenstoffmenge auf 0.08 Masse-% gesenkt werden kann. Die Erhöhung der Legierungskosten durch die Molybdänzugabe soll mit einer Mengenverringerung dieses Elements gesenkt werden.

Eine teilweise Substitution von Molybdän durch Titan scheint durch die analoge Wirkung dieser Elemente auf die Rekristallisationsverzögerung möglich zu sein. Während Titan wegen der hohen Affinität zu Stickstoff in borhältigen Stählen bei der bisherigen Konzeptentwicklung lediglich die Bildung von Bornitriden verhindert und so die umwandlungsverzögernde Wirkung von Bor gewährleistet hat, soll durch eine Erhöhung des Titanghalts nun zusätzlich die rekristallisationsverzögernde Wirkung von Titan ausgenützt werden. Um das Potential dieser Vorgehensweise abschätzen zu können, wurde die in den Stählen Mn-Mo-Si-Nb-B_I-III verwendete Molybdänmenge halbiert, ohne die Legierungsgehalte der anderen Elemente zu verändern.

5.6.1 Phasenumwandlungsverhalten bei kontinuierlicher Abkühlung

Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B-Ti_I weist bei kontinuierlicher Abkühlung mit verschiedenen Abkühlraten nach einer vollständigen Austenitisierung Ferrit und Bainit auf (Abbildung 4.33). Wie bereits beim Molybdän-Konzept diskutiert, vermindert die Bainitbildung die Menge an gelösten Kohlenstoffatomen durch Eisenkarbidausscheidungen, woraus eine Senkung der gebildeten Martensitmenge resultiert. Bei der Erhöhung des Titangehalts der Legierung wird die Ferritbildung verbessert (Abbildung 4.34), wodurch weder Bainit noch Martensit gebildet wird. Da Martensitbildung primär von der Abkühlrate und der Kohlenstoffkonzentration im Austenitgitter abhängt, weist diese fehlende Martensitbildung auf einen zu geringen Kohlenstoffgehalt bei den betrachteten Abkühlraten hin. Wegen der Konstanz des zulegierten Kohlenstoffs beim Molybdän-Titan-Konzept ist dieses Umwandlungsverhalten auf die erhöhte Titanmenge rückführbar.

Es ist vorstellbar, dass aufgrund der hohen Affinität von Titan zu Kohlenstoff Titankarbid (TiC) gebildet wird und sich so der Anteil an gelösten Kohlenstoffatomen im Austenitgitter reduziert [75]. Folglich wird die Stabilisierung des Austenitgitters bis zu M_s erschwert und die gebildete Martensitmenge reduziert [39].

5.6.2 Einfluss der Prozessparameter der Schmelztauchverzinkung auf die mechanischen Kennwerte

In Abbildung 4.35 ist der Einfluss der Glüh- (T_{AN}) und Überalterungstemperatur (T_{OA}) bei einer Wärmebehandlung entsprechend des Schmelztauchverzinkungsprozesses auf die mechanischen Kennwerte des Molybdän-Titan-Konzepts dargestellt. Im Gegensatz zu den diskutierten Ergebnissen in 5.2 - 5.5 zeigen alle Legierungsvarianten des Molybdän-Titan-Konzepts einen deutlichen Zugfestigkeitsverlust mit zunehmender Glühtemperatur.

Folglich bleibt bei niedrigen Glühtemperaturen wegen der rekristallisationsverzögernden Wirkung von Titan die aufgebrachte Kaltverfestigung teilweise erhalten. Mit einer Erhöhung der Glühtemperatur findet jedoch zunehmend Rekristallisation statt, welche zum Abbau dieses Festigkeitsbeitrages und folglich zur Reduktion der Zugfestigkeit führt. Gleichzeitig wird durch die Glühtemperaturerhöhung der Austenitisierungsgrad erhöht. Bei den bereits diskutierten Konzepten in 5.2 - 5.5 wird so bei der anschließenden Abkühlung mehr Martensit gebildet, welcher den Festigkeitsverlust durch die Verringerung der Kaltverfestigung kompensiert. Beim Molybdän-Titan-Konzept findet diese Erhöhung der Martensitmenge aufgrund des geringen Anteils an gelöstem Kohlenstoff im Austenit wegen der Titankarbidbildung jedoch nicht statt. Zusätzlich tritt mit zunehmender Glühtemperatur eine konstante Abnahme der Streckgrenzenwerte auf. Da die Streckgrenze ein Maß für den Kraftaufwand für eine beginnende Versetzungsbewegung durch die Matrix ist, kann diese Beobachtung auf die Rekristallisation zurückgeführt werden. Die Erhöhung der zulegierten Menge an Titan verstärkt den Effekt der Kaltverfestigung bei niedrigen Glühtemperaturen, während bei höheren Temperaturen beinahe keine Festigkeitssteigerung erkennbar ist. Erhöhte Titangehalte zeigen beim Molybdängehalt des Molybdän-Konzepts eine Verstärkung des rekristallisationsverzögernden Effektes bei niedrigen Glühtemperaturen. Das Festigkeitsniveau bei Glühtemperaturen über 800 °C liegt jedoch weit unterhalb des ursprünglichen Molybdän-Konzepts. Dies ist ebenfalls mit der fehlenden Martensitbildung als Folge der geringeren Mengen an gelöstem Kohlenstoff durch die Titankarbidbildung erklärbar.

Die Abnahme der gemessenen Festigkeitswerte mit sinkender Überalterungstemperatur kann auf die zunehmende Umwandlung von kubisch-raumzentrierten Phasen mit geringer Löslichkeit für Kohlenstoff zurückgeführt werden. Dabei findet eine Kohlenstoffanreicherung im umliegenden Austenit statt. Bei der Abkühlung nimmt die Martensithärte auf Kosten der Martensitmenge zu, weshalb sich die Festigkeit reduziert. Analog zu den Stählen Mn-Mo-Si-Nb-B_I-III wird bei sehr niedrigen Überalterungstemperaturen mehr Restaustenit stabilisiert.

5.7 Spezielle Analysen an ausgewählten Konzepten

5.7.1 Zugfestigkeitsabschätzung von kaltverfestigten ferritisch-martensitischen Gefügen nach unterschiedlichen Glühbehandlungen

Wie aus den Ergebnissen in 4.5 – 4.6 hervorgeht, weisen teilrekristallisierte Mikrostrukturen ein besonderes Potential für die Zugfestigkeitserhöhung, bei gleichzeitiger Senkung des Kohlenstoffgehalts, auf. Für die Entwicklung dieser Konzepte ist jedoch eine genaue Kenntnis der Verfestigung aus der Kaltwalzung, welche nach der Glühbehandlung im Material erhalten bleibt, erforderlich. Gleichzeitig ist der Einsatz von teuren Legierungselementen (z.B. Molybdän) zu überprüfen. Grundsätzlich ist eine Abschätzung der Kaltverfestigung durch Mikro- und Nanohärtemessungen einzelner Phasen realisierbar. Da ein solcher Messaufbau jedoch nicht zur Verfügung steht, wurde eine alternative Herangehensweise für diese Abschätzung entwickelt. Dazu wird die Zugfestigkeit des kaltverfestigten Ferrits nach unterschiedlichen Glühbehandlungen mit Hilfe von Mikrohärtemessungen und unter Berücksichtigung der Martensitmengen bzw. der Martensitfestigkeiten berechnet.

Grundlage für die Berechnung der Zugfestigkeit des kaltverformten Ferrits ist die in 3.4.1 beschriebene Wärmebehandlung der Proben im Dilatometer. Im Anschluss an diese Wärmebehandlung wurden Schliffbilder dieser Proben angefertigt und fünf Mikrohärtemessungen (*HV*1) durchgeführt, welche gemeinsam mit den Dilatometerkurven die Gefügeentwicklungen dokumentieren.

Wie in Abbildung 3.5 (links) dargestellt, kann der Kohlenstoffgehalt im Austenit ($c_{\rm C}^{\gamma}$) in Abhängigkeit der Austenitmenge bei der Ferrit-zu-Austenitumwandlung ermittelt werden. Der Zeitpunkt der ersten Austenitbildung wird dabei als Ausgangspunkt ($t^{\alpha \rightarrow \gamma} = 0$) verwendet. Es wird vorausgesetzt, dass bei der raschen Abkühlung am Ende der Glühbehandlung von der Glühtemperatur auf Raumtemperatur die Austenitmenge mit dem berechneten Kohlenstoffgehalt am Ende der Glühbehandlung vollständig in Martensit umklappt. Da die Martensithärte ($HV^{\alpha'}$) primär vom Kohlenstoffgehalt im Austenit ($c_{\rm C}^{\gamma}$) abhängt, kann diese abgeschätzt werden. Als besonders geeignet haben sich dafür die Arbeiten von Grange, Hribal und Porter [110] erwiesen (Abbildung 5.2). Um diesen Härte-Kohlenstoffgehalt-Zusammenhang für die Abschätzung nutzen zu können, wurde dieser empirisch gefundene Verlauf mit zwei Polynomen angenähert. Die beste Übereinstimmung mit den Messwerten tritt auf, wenn im Bereich zwischen 0 – 0.4 Masse-% Kohlenstoff eine Gerade und bei höheren Kohlenstoffgehalten ein Polynom zweiten Grades verwendet wird. Wie in der Abbildung 5.2 (links: strichlierte Linien) angegeben ist gilt:

$$HV^{\alpha'}_{GHP} = -658.36 * (c_{C}^{\gamma})^{2} + 1211.3 * (c_{C}^{\gamma}) + 329.5$$
(17)

für $c_{\rm C}^{\gamma} > 0.4$ Masse-%

$$HV^{\alpha'}_{\rm GHP} = 812.42*(c_{\rm C}^{\gamma}) + 322.27 \tag{18}$$

für $c_{\rm C}^{\gamma} < 0.4$ Masse-%

$HV^{\alpha'}_{GHP}$... Martensithärte nach Grange, Hribal und Porter



Abbildung 5.2: **links:** Härtewerte von Martensit in Abhängigkeit des Kohlenstoffgehalts nach Grange, Hribal und Porter und der verwendeten mathematischen Beschreibung; **rechts:** Festigkeit von Martensit in Abhängigkeit der Umwandlungszeit während der Ferrit-zu-Austenitumwandlung nach Grange, Hribal, Porter ($R_m^{\alpha'}_{GHP}$) und Bayram, Durmus, Yazici ($R_m^{\alpha'}_{BDY}$)

Da der Ansatz von Grange, Hribal und Porter [110] nur die Bestimmung der Martensithärte ermöglicht, für die weiteren Berechnungen jedoch die Ermittlung von Zugfestigkeitswerten erforderlich ist, wurde ein weiterer Ansatz aus der Literatur benötigt. Der verwendete Ansatz von Bayram, Durmus und Yazici [111] gibt die Zugfestigkeit von Martensit $(R_m^{\alpha'}_{BDY})$ in der folgenden Form an:

$$R_{\rm m}^{\ {\rm a}'}{}_{\rm BDY} = 541 + 2289 * (c_{\rm C}^{\ \gamma} [{\rm Masse \%}])^{\frac{1}{2}}$$
 (19)

 $R_{\rm m}^{\alpha'}{}_{\rm BDY}$... Zugfestigkeit von Martensit nach Bayram, Durmus und Yazici

Der Vergleich der Ergebnisse aus den beiden Ansätzen führt zu folgender Beziehung:

$$R_{\rm m}^{\alpha'}{}_{\rm BDY} \approx 3.2 * HV^{\alpha'}{}_{\rm GHP} \tag{20}$$

Nach (20) ist für die Abschätzung der Zugfestigkeit von Martensit der Mittelwert ($R_{\rm m}^{\alpha'}$) aus den Ergebnissen von Grange, Hribal, Porter (3.2 * $HV^{\alpha'}_{\rm GHP}$) und Bayram, Durmus,

Yazici $(R_m^{\alpha'}_{BDY})$ durchaus geeignet (Abbildung 5.2, rechts). Es ist darauf hinzuweisen, dass bei der Berechnung der Zugfestigkeit von Martensit nur der Einfluss von Kohlenstoff beachtet wurde, während weitere Legierungselemente unberücksichtigt blieben. Grundsätzlich führt eine rasche Abkühlung nach einer Glühung im Zweiphasengebiet zu zweiphasigen Mikrostrukturen (Ferrit + Martensit). Für die Berechnung der Zugfestigkeit solcher Gefüge ist neben der Abschätzung der Zugfestigkeit von Martensit auch die Bestimmung der Zugfestigkeit von Ferrit (R_m^{α}) notwendig. Diese wird aus der Superposition der intrinsischen Festigkeit mit Festigkeitsbeiträgen aus der Feinkornverfestigung und der Mischkristallverfestigung ermittelt:

$$R_{\rm m}^{\ \alpha} = \sigma_0 + \sigma_{\rm KG} + \sigma_{\rm Mxx} \tag{21}$$

 $R_{\rm m}^{\alpha}$... Zugfestigkeit von Ferrit σ_0 ... intrinsische Zugfestigkeit von Ferrit (213 MPa [34]) $\sigma_{\rm KG}$... Festigkeitsbeitrag aus der Feinkornverfestigung

$$\sigma_{\rm KG} = \frac{k_y}{\sqrt{d}} \tag{22}$$

 k_y ... Konstante (10.4 MPa mm^{1/2} [34])

d ... mittlere Korngröße von Ferrit

Die mittlere Korngröße für Ferrit (*d*) wurde mittels Computersoftware aus Schliffbildern ermittelt. Aufgrund der vergleichbaren Korngrößen der untersuchten Stähle wird diese für die Berechnung des Festigkeitsbeitrages konstant mit $3.2 \,\mu m$ berücksichtigt.

 σ_{Mxx} ... Festigkeitsbeitrag aus der Mischkristallverfestigung

$$\sigma_{Mxx} = \left(\frac{W_{P}}{Masse - \%}\right) * c_{P} + \left(\frac{W_{Si}}{Masse - \%}\right) * c_{Si} + \left(\frac{W_{Mn}}{Masse - \%}\right) * c_{Mn}$$
(23)

*W*_i ... Wirkung des Elements i pro Masse-%

*c*_i ... Massekonzentration des Elements i

Wie in 2.4 angegeben, ist die Berücksichtigung von Phosphor (P), Silizium (Si) und Mangan (Mn) für die Mischkristallverfestigung von Ferrit ausreichend, da die Festigkeitsbeiträge durch Kohlenstoff und Stickstoff aufgrund der geringen Löslichkeiten schwach sind. Die Wirkung (*W*) der berücksichtigten Legierungselemente auf die Mischkristallverfestigung sind aus der Literatur entnommen [34]:

$$\left(\frac{W_{\rm P}}{{\rm Masse} - \%}\right) = 800 \frac{{\rm MPa}}{{\rm Masse} - \%}$$
(24)

$$\left(\frac{W_{\rm Si}}{\rm Masse-\%}\right) = 80 \frac{\rm MPa}{\rm Masse-\%}$$
(25)

$$\left(\frac{W_{\rm Mn}}{\rm Masse-\%}\right) = 30 \frac{\rm MPa}{\rm Masse-\%} \tag{26}$$

Die ermittelten Zugfestigkeitswerte für Ferrit bzw. Martensit können durch Anwendung einer linearen Superposition zur Abschätzung der Zugfestigkeit der zweiphasigen Mikrostruktur herangezogen werden [2]:

$$R_{\rm m}^{\rm DP} = R_{\rm m}^{\ \alpha} * f^{\ \alpha} + R_{\rm m}^{\ \alpha'} * (1 - f^{\ \alpha})$$
(27)

 $R_{\rm m}^{\rm DP}$... Zugfestigkeit des unverformten DP-Gefüges

 $R_{\rm m}^{\alpha}$... Zugfestigkeit von Ferrit

 f^{α} ... Volumenanteil von Ferrit

 $R_{\rm m}^{\alpha'}$... Zugfestigkeit von Martensit

Diese Superposition ermöglicht die Abschätzung der Zugfestigkeit eines ferritischmartensitischen Gefüges in Abhängigkeit von der Ferritmenge. Dadurch kann die zeitliche Entwicklung der Zugfestigkeit eines unverformten, rasch auf Raumtemperatur abgekühlen DP-Stahls während der Ferrit-zu-Austenitumwandlung ermittelt werden (der Zeitpunkt der ersten Austenitbildung entspricht $t^{\alpha \rightarrow \gamma} = 0$ s). In Abbildung 5.3 sind die Zugfestigkeiten von Ferrit (R_m^{α}) bzw. Martensit ($R_m^{\alpha'}$) und des unverformten ferritisch-martensitischen Gefüges (R_m^{DP}) während der Ferrit-zu-Austenitumwandlung schematisch dargestellt.



Abbildung 5.3: **links:** Ermittlung der Zugfestigkeit von Martensit $(R_m^{\alpha'})$, Ferrit (R_m^{α}) und des ferritisch-martensitischen Gefüges (R_m^{DP}) während der Ferrit-zu-Austenitumwandlung

Die Herausforderung bei der Berechnung der Zugfestigkeit eines kaltverfestigten ferritisch-martensitischen Gefüges während der Ferrit-zu-Austenitumwandlung liegt in der Abschätzung der Kaltverfestigung. Die einzigen Daten, die neben den Dilatometermessungen dafür zur Verfügung stehen, sind die gemessenen Vickershärtewerte (HV1) sowie die Schliffbilder. Aus den Ergebnissen der berechneten Zugfestigkeit von Martensit, abhängig vom Kohlenstoffgehalt, kann abgeleitet werden, dass gemessene Vickershärtewerte durch eine Multiplikation mit dem Faktor 3.2 eine brauchbare Näherung für die Zugfestigkeit eines kaltverformten ferritisch-martensitischen Gefüges darstellen. Die bei langen Glühzeiten ($t_{AN} = 80$ s) und hohen Glühtemperaturen ($T_{AN} = 850$ °C) vollständig austenitisierten Proben bilden bei der anschließenden raschen Abkühlung ein vollmartensitisches Gefüge aus. Die berechnete Zugfestigkeit des unverformten Gefüges liegt jedoch unter den gemessenen, umgerechneten Härtewerten bei der Glühzeit von t_{AN} = 80 s. Dies kann damit erklärt werden, dass bei der Berechnung der Zugfestigkeit von Martensit nur Kohlenstoff in der Abschätzung berücksichtigt ist, während der Einfluss der anderen Legierungselemente vernachlässigt wird. Durch eine Multiplikation der berechneten Zugfestigkeit des unverformten Gefüges mit einem konstanten Faktor erfolgt eine pauschale Berücksichtigung der festigkeitssteigernden Wirkung der weiteren Legierungselemente, welche die Festigkeitsdifferenz zu den vollmartensitischen Proben beseitigt.

Berechnung der Zugfestigkeit eines kaltverfestigten ferritisch-martensitischen Gefüges:

- 1) Ermittlung der Zugfestigkeit (R_m^{DP}) des unverformten ferritisch-martensitischen Gefüges.
- 2) Die umgerechneten, gemessenen Härtewerte zum Zeitpunkt t_i (*HV*(t_i) * 3.2) entsprechen der Zugfestigkeit des kaltverfestigten ferritisch-martensitischen Gefüges zum Zeitpunkt t_i ($R_m^{DP}_{b}(t_i)$).
- 3) Die Kaltverfestigung zum Zeitpunkt t_i ($\Delta R_m(t_i)$) entspricht der Differenz zwischen den gemessenen, in Zugfestigkeiten umgerechneten Härtewerten zum Zeitpunkt t_i ($HV(t_i)^*3.2$) und der berechneten Zugfestigkeit des ferritisch-martesitischen Gefüges (R_m^{DP}).
- 4) Die Zugfestigkeit des kaltverfestigten Ferrits (R_m^α_{KV}) wird in Abhängigkeit der Zugfestigkeit des kaltverfestigten, ferritisch-martensitischen Gefüges (R_m^{DP}_{KV}), der Zugfestigkeit von Martensit (R_m^{α'}) und der Ferritmenge (f^α) ermittelt.



Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der Vorgangsweise zur Berechnung der Zugfestigkeit des kaltverfestigten Ferrits ($R_m^{\alpha}{}_{KV}$) während der Ferrit-zu-Austenitumwandlung

Gleiche Legierungsvarianten können mit einem einheitlichen Faktor multipliziert werden, während der Multiplikand bei unterschiedlichen Legierungsvarianten angepasst werden muss. Die Multiplikation erhöht die Festigkeit von Martensit dabei um 5 – 7 %. Nach der Anpassung der berechneten Zugfestigkeit des martensitischen Gefüges auf die gemessenen, umgerechneten Härtewerte des vollmartensitischen Gefüges entspricht die Kaltverfestigung aufgrund der Kaltwalzung (ΔR_m^{DP}) der Differenz dieser Zugfestigkeiten ($HV^*3.2 - R_m^{DP}$). Mit zunehmender Glühzeit rekristallisiert das Gefüge und reduziert so

die Kaltverfestigung. Während Rekristallisation mathematisch mit der JMAK-Gleichung beschreibbar ist, kann der Kaltverfestigungsabbau durch die Spiegelung dieser Gleichung an ihrem Wendepunkt abgeschätzt werden (Abbildung 5.4). Der Verlauf zur Annäherung der ermittelten Festigkeitsdifferenzen (ΔR_m) ist:

$$\Delta R_{\rm m} = A * (\exp(-K * (t^{\alpha \to \gamma})^q)$$
(28)

A; K... Konstante
$$t^{\alpha \rightarrow \gamma}$$
... Zeit der Ferrit-zu-Austenitumwandlung
(Zeitpunkt der ersten Austenitbildung $t^{\alpha \rightarrow \gamma} = 0$ s)q... Zeitexponent (q < 1)

Rekristallisation findet beim Aufheizen schon vor dem Erreichen der ersten Phasenumwandlung statt, wodurch eine sigmoidale Beschreibung aufgrund der fehlenden Keimbildung unzweckmäßig wäre. Durch die Anpassung des Zeitexponenten (q < 1) wird der Bereich dieser Kurvenform, der die Keimbildung beschreibt, entsprechend vermindert. Da die Kaltverfestigung beim Kaltwalzen die Versetzungsdichte im Ferrit erhöht, wird die ermittelte Zugfestigkeitsdifferenz dem Ferrit zugeordnet. Die Zugfestigkeit des kaltverformten Ferrits ($R_m^{\alpha}_{KV}$) kann bei Kenntnis der Zugfestigkeit des kaltverfestigten, ferritisch-martensitischen Gefüges ($R_m^{DP}_{KV}$), der Zugfestigkeit des Martensits ($R_m^{\alpha'}$) und der Ferritmenge (f^{α}) berechnet werden:

$$R_{\rm m}^{\ \alpha}{}_{\rm KV} = R_{\rm m}^{\ \rm DP}{}_{\rm KV} - \frac{((1 - f^{\ \alpha}) * R_{\rm m}^{\ \alpha})}{f^{\ \alpha}}$$
(29)

$R_{\rm m}^{\alpha}{}_{\rm KV}$	Zugfestigkeit des kaltverfestigten Ferrits zum Zeitpunkt $t^{\alpha \rightarrow \gamma}$
$R_{\rm m}^{\rm DP}{}_{\rm KV}$	Zugfestigkeit des kaltverfestigten, ferritisch-martensitischen Gefüges
	zum Zeitpunkt t
$R_{\rm m}^{\alpha'}$	Zugfestigkeit von Martensit zum Zeitpunkt $t^{\alpha \rightarrow \gamma}$
f^{α}	Ferritmenge zum Zeitpunkt $t^{\alpha \rightarrow \gamma}$

Um den Kaltverfestigungsabbau im Ferrit rasch abschätzen zu können, ist in der Abbildung 5.4 der Verlauf der Zugfestigkeit des Ferrits ohne Kaltverfestigung (R_m^{α})

eingetragen. Der Abbau des Kaltverfestigungsanteils des kaltverformten Ferrits bis zur Zugfestigkeit des unverformten Ferrits ist dabei ein Maß für den Rekristallisationsfortschritt.

5.7.1.1 Einfluss der Glühbehandlung auf die kaltverfestigte ferritische Matrix

Die untersuchten Stähle zeigen bei niedrigen Glühtemperaturen und kurzen Haltezeiten eine hohe Zugfestigkeit des kaltverfestigten Ferrits ($R_m^{\alpha}_{KV}$). Bei einer Temperaturerhöhung bzw. einer Verlängerung der Haltezeiten nimmt das berechnete Niveau bis auf die Zugfestigkeit des unverformten Ferrits (R_m^{α}) ab. Abbildung 5.5 zeigt den Einfluss der Haspeltemperatur (links: 500 °C; rechts: 600 °C) auf die Zugfestigkeit des kaltverfestigten Ferrits des Stahls Mn-Mo-Si-Nb-B_I bei identischen Glühbehandlungen. Unterschiedliche Haspeltemperaturen bewirken bei der niobfreien Mn-Mo-Si-Nb-B_I Variante nur geringe Unterschiede im Niveau und in der Form der berechneten Zugfestigkeitsverläufe.

In Abbildung 5.6 sind die entsprechenden Verläufe der Zugfestigkeit des kaltverformten Ferrits für Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B_II abgebildet, wodurch der Einfluss des in der Serienproduktion (0.02 Masse-%) verwendeten Niobgehalts analysierbar ist. Während bei der Haspeltemperatur von 600 °C beinahe keine Veränderung zur niobfreien Variante (Abbildung 5.6a)) in der Zugfestigkeit des kaltverfestigten Ferrits erkennbar ist, führt eine Haspeltemperatur von 500 °C (Abbildung 5.6b)) zu einem zusätzlichen Festigkeitsanteil im Temperaturbereich zwischen 780 – 840 °C. Diese Zunahme ist bis zu einer Glühdauer von ca. 20 s beobachtbar.

Der Einfluss einer Verdopplung des in der Serienproduktion verwendeten Niobgehalts bei unterschiedlichen Haspeltemperaturen ist in Abbildung 5.7 für 500 °C und 600 °C zusammengefasst. Diese Maßnahme führt im Vergleich zu Abbildung 5.6 zu einer Erhöhung der Zugfestigkeit des kaltverfestigten Ferrits bei beiden Haspeltemperaturen. Der Kaltverfestigungsabbau bis auf das Niveau des unverformten Ferrits geschieht bei der Haspeltemperatur von 500 °C erst bei höheren Glühtemperaturen und längeren Glühzeiten.



Abbildung 5.5: Zugfestigkeit des kaltverfestigten Ferrits ($R_{m}^{\alpha}_{KV}$) in Abhängigkeit von der Glühtemperatur (T_{AN}) und der Ferrit-zu-Austenit-Umwandlungzeit ($t^{\alpha \rightarrow \gamma}$) von Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B_I (**links:** Haspeltemperatur [HAT] = 500 °C; **rechts:** Haspeltemperatur [HAT] = 600 °C)



Abbildung 5.6: Zugfestigkeit des kaltverfestigten Ferrits ($R_{m}^{\alpha}_{KV}$) in Abhängigkeit von der Glühtemperatur (T_{AN}) und der Ferrit-zu-Austenit-Umwandlungszeit ($t^{\alpha \rightarrow \gamma}$) von Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B_II (**links:** Haspeltemperatur [HAT] = 500 °C; **rechts:** Haspeltemperatur [HAT] = 600 °C)



Nb: 0.04 Masse-%; HAT: 500℃

Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B_III: Nb: 0.04 Masse-%; HAT: 600 ℃

Abbildung 5.7: Zugfestigkeit des kaltverfestigten Ferrits ($R_{m \ KV}^{\alpha}$) in Abhängigkeit von der Glühtemperatur (T_{AN}) und der Ferrit-zu-Austenit-Umwandlungszeit $(t^{\alpha \rightarrow \gamma})$ von Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B III (links: Haspeltemperatur [HAT] = 500 °C; rechts: Haspeltemperatur [HAT] = 600 °C); rechts: Darstellung der Zustände für REM-(weiße + schraffierte Pfeile) und EBSD-Untersuchungen (schraffierte Pfeile)

Die in 4.5.5 gezeigten Ergebnisse weisen darauf hin, dass durch die Substitution von Chrom durch Molybdän die Festigkeit durch eine Verzögerung der Rekristallisation erhöht wird. Da die Konzeptanpassung eine deutliche Erhöhung der Legierungskosten zur Folge hat, wird die Wirksamkeit dieser Maßnahme überprüft. Abbildung 5.8 zeigt die berechnete Zugfestigkeit von Stahl Mn-Cr-Si-Nb-B_I, in Abhängigkeit von der Glühbehandlung und der Haspeltemperatur. Die höchsten Werte können bei niedrigen Glühtemperaturen und kurzen Haltezeiten beobachtet werden, wobei der Anteil der Kaltverfestigung im Ferrit mit zunehmender Glühtemperatur bzw. -zeit unverzögert abgebaut wird. Während bei der niedrigen Haspeltemperatur von 500 °C bis zu einer Glühtemperatur von 800 °C ein geringer rekristallisationsverzögernder Effekt beobachtbar ist, verschwindet dieser bei einer Haspeltemperatur von 600 °C beinahe vollständig.





Stahl Mn-Cr-Si-Nb-B_I: Nb: 0.02 Masse-%; HAT: 600 ℃

Abbildung 5.8: Zugfestigkeit des kaltverfestigten Ferrits $(R_{\rm m}^{\alpha}_{\rm KV})$ in Abhängigkeit von der Glühtemperatur $(T_{\rm AN})$ und der Ferrit-zu-Austenit-Umwandlungszeit $(t^{\alpha \to \gamma})$ von Stahl Mn-Cr-Si-Nb-B_I (**links:** Haspeltemperatur [HAT] = 500 °C; **rechts:** Haspeltemperatur [HAT] = 600 °C)



Abbildung 5.9: Zugfestigkeit des kaltverfestigten Ferrits $(R_{m \ KV}^{\alpha})$ in Abhängigkeit von der Glühtemperatur (T_{AN}) und der Ferrit-zu-Austenit-Umwandlungszeit $(t^{\alpha \rightarrow \gamma})$ von Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B-Ti_I (**links:** Haspeltemperatur [HAT] = 500 °C; **rechts:** Haspeltemperatur [HAT] = 600 °C)

5 Diskussion

In Abbildung 5.9 ist die Abschätzung der Zugfestigkeit von kaltverfestigtem Ferrit von Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B-Ti_I angegeben, der den halben Molybdängehalt der Stähle des Molybdän-Konzepts aufweist. Trotz der Halbierung ist bei den Haspeltemperaturen von 500 °C und 600 °C ein ausgeprägter Kaltverfestigungsanteil beobachtbar. Niedrigere Haspeltemperaturen führen zu einer stärkeren Rekristallisationsverzögerung.

Die Zugfestigkeit des kaltverfestigten Ferrits der Variante Mn-Mo-Si-Nb-B-Ti_II ist in Abbildung 5.10 (links) dargestellt. Nach der Herstellung des Warmbandmaterials mit einer Haspeltemperatur von 500 °C ist ein hoher Kaltverfestigungsanteil bis zu einer Glühtemperatur von ca. 800 °C erkennbar. Der Einfluss des hohen Molybdän- und Titangehalts auf das Rekristallisationsverhalten ist in Abbildung 5.10 (rechts) für die Haspeltemperatur von 500 °C abgebildet. Diese Variante zeigt einen zusätzlichen Anstieg der Zugfestigkeit des kaltverfestigten Ferrits, der bei einer Glühtemperatur unter 800 °C abnimmt.



Abbildung 5.10: Zugfestigkeit des kaltverfestigten Ferrits $(R_{\rm m}^{\alpha}{}_{\rm KV})$ in Abhängigkeit von der Glühtemperatur $(T_{\rm AN})$ und der Ferrit-zu-Austenit-Umwandlungszeit $(t^{\alpha \rightarrow \gamma})$ von Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B-Ti_II (**links**) und Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B-Ti_III (**rechts**) (Haspeltemperatur [HAT] = 500 °C)

5.7.1.2 Einfluss ausgewählter Legierungselemente (Mo, Cr, Nb, Ti) auf die Rekristallisation

Der Vergleich der abgeschätzten Zugfestigkeiten von kaltverfestigtem Ferrit in Abbildung 5.5 – Abbildung 5.10 ermöglicht die Beurteilung der rekristallisationsverzögernden Wirkung von Molybdän, Chrom, Niob und Titan. Die niobfreie Variante des Molybdän-Konzepts weist bei den untersuchten Haspeltemperaturen von 500 °C und 600 °C ähnliche Verläufe der Zugfestigkeiten des kaltverfestigten Ferrits in Abhängigkeit von der Glühtemperatur und der Ferrit-zu-Austenitumwandlungszeit auf (Abbildung 5.5). Der verzögernde Effekt, der somit unabhängig von der Haspeltemperatur ist, kann auf Molybdän zurückgeführt werden. Bei der Erhöhung der zulegierten Menge von Niob auf 0.02 Masse-% (Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B_II) folgt eine Modifikation des berechneten Verlaufs (Abbildung 5.6). Während bei der Haspeltemperatur von 600 °C beinahe keine Veränderung der Zugfestigkeit des kaltverfestigten Ferrits zur niobfreien Variante (Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B_I) beobachtbar ist, weist die Haspeltemperatur von 500 °C einen zusätzlichen Kaltverfestigungsanteil im Glühtemperaturbereich zwischen 760 – 840 °C auf. Dieser bleibt bis ca. 20 s erhalten.

In Anlehnung an Patel et al. [73] werden bei einer Haspeltemperatur von 500 °C wohl feinste Niobkarbide gebildet, ein erheblicher Anteil des Niobs bleibt jedoch in der Mikrostruktur gelöst. Durch die Vergröberung dieser Niobausscheidungen und einer vermehrten Ausscheidung von gelöstem Niob bei einer Erhöhung der Haspeltemperatur auf 600 °C nimmt die Verzögerungswirkung ab. Dieses Ergebnis entspricht jenem der niobfreien Varianten.

Eine Verdopplung der zulegierten Niobmenge von 0.02 Masse-% auf 0.04 Masse-% (Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B_III, Abbildung 5.7) führt zu einer stärkeren Rekristallisationsverzögerung. Der zusätzliche Kaltverfestigungsbeitrag ist sowohl bei einer Haspeltemperatur von 500 °C als auch bei 600 °C beobachtbar. Aus der Berechnung geht hervor, dass die Rekristallisationsverzögerung bei einer geringen Haspeltemperatur stärker ausgeprägt ist. Diese Beobachtung kann mit der Bildung einer höheren Anzahl von kleineren Niobausscheidungen bei niedrigen Haspeltemperaturen erklärt werden. Kleine Niobausscheidungen vergröbern bei der anschließenden Glühbehandlung langsamer, wodurch deren rekristallisationsverzögernde Wirkung bis zu höheren Glühtemperaturen bzw. längeren Glühzeiten erhalten bleibt [103]. Unter der Annahme, dass Niob auch im

5 Diskussion

gelösten Zustand auf die Rekristallisation wirkt [73], könnte die Verzögerung auch auf den höheren Anteil an gelöstem Niob bei niedrigeren Haspeltemperaturen zurückgeführt werden. Daraus folgt, dass die zulegierte Menge von 0.04 Masse-% Niob ausreichend ist, um selbst bei einer Haspeltemperatur von 600 °C nicht das gesamte Niob auszuscheiden, und so eine ausgeprägte Rekristallisationsverzögerung erhalten bleibt.

Der Vergleich des Silizium-Bor-Konzepts mit dem Molybdän-Konzept veranschaulicht, dass der bei 500 °C gehaspelte, molybdänfreie Stahl bis zu Glühtemperaturen von 800 °C einen geringeren Kaltverfestigungsanteil aufweist (Abbildung 5.8, links). Dieser verschwindet, wenn das Material bei 600 °C gehaspelt wird (Abbildung 5.8, rechts). In Anlehnung an das Ergebnis der niobfreien Variante des Molybdän-Konzepts kann diese Beobachtung auf die zulegierte Niobmenge von 0.02 Masse-% zurückgeführt werden. Die zulegierte Menge an Chrom verzögert die Rekristallisation nicht. Gleichzeitig wird mit dieser Beobachtung bestätigt, dass der rekristallisationsverzögernde Effekt durch 0.02 Masse-% Niob nur bei einer Haspeltemperatur von 500 °C auftritt. Bei einer Erhöhung auf 600 °C ist dagegen mehr Niob ausgeschieden bzw. soweit vergröbert, dass keine Hemmung stattfindet. Die beobachteten Zugfestigkeitsunterschiede des Silizium-Bor- bzw. Molybdän-Konzepts (Abbildung 4.31, Abbildung 4.32) können somit teilweise auf diese unterschiedliche Rekristallisationsverzögerung zurückgeführt werden.

Der Vergleich von Abbildung 5.9 und Abbildung 5.10 zeigt den Einfluss auf die Festigkeit des kaltverfestigten Ferrits, die durch die Halbierung der zulegierten Molybdänmenge auftritt. Ab einer Glühtemperatur von 800 °C bzw. einer Erhöhung der Haspeltemperatur findet Rekristallisation schnell statt. Abbildung 5.10 (links) bestätigt, dass die fehlende Rekristallisationsverzögerung aufgrund der geringeren Molybdänmenge durch die Erhöhung der zulegierten Titanmenge kompensierbar ist. Hinsichtlich Rekristallisation wirkt dieses Element ähnlich wie Molybdän, da das Niveau der Kaltverfestigung annähernd gleich ist. Im Bezug auf die Rekristallisationsverzögerung ist die Substitution von Molybdän durch Titan somit möglich. Diese Interpretation wird durch Abbildung 5.10 (rechts) unterstützt, da jener Stahl mit den höchsten Legierungsgehalten von Titan und Molybdän die Rekristallisation am stärksten verzögert. Da eine solche Variante jedoch die höchsten Legierungskosten aufweist, wird der Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B-Ti_III lediglich für die Überprüfung/Bestätigung der durchgeführten Argumentation herangezogen.

Die Plausibilität des vorhergesagten Rekristallisationsverhaltens wurde für Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B_III anhand einer Analyse der Mikrostruktur überprüft. Diese Variante zeigt einerseits eine ausgeprägte Rekristallisationsverzögerung und ermöglicht andererseits die Einstellung des geforderten Zugfestigkeitsniveaus nach der Schmelztauchverzinkung. Mit zunehmender Glühtemperatur und –zeit tritt durch die Neubildung von globularen Körnern eine Reduktion der zeiligen Struktur des Gefüges auf (Abbildung 4.36). Gleichzeitig nimmt mit zunehmender Glühtemperatur und -zeit der Anteil an Martensit durch die Erhöhung des Austenitisierungsgrades zu, da der gebildete Austenit bei der raschen Abkühlung in Martensit umwandelt. Bei einer Glühtemperatur von 800 °C kann eine Streckung der Körner beobachtet werden, welche auf eine Kaltverformung hinweist. Nach der Erhöhung der Glühtemperatur auf 850 °C ist eine solche Verformung der Körner nicht mehr erkennbar. Das Auftreten von gestreckten Körnern in den Gefügebildern stimmt mit der berechneten Kaltverfestigung bei analogen Glühzuständen überein. Der Vergleich der Glühparameter zeigt, dass der Einfluss der Glühtemperatur stärker ist als jener der Haltezeit. Die detaillierte Betrachtung von einzelnen ferritischen Bereichen (Abbildung 4.37 und Abbildung 4.38) zeigt den Kaltverfestigungsabbau durch Subkornbildung. Diese Bereiche sind unmittelbar nach dem Erreichen der Glühtemperatur stark gestreckt, polygonalisieren jedoch mit zunehmender Haltezeit. Die optische Beurteilung der Kaltverfestigung ist aufgrund der feinen Mikrostruktur und der schwierigen Detektion mit abnehmender Verformung eine Herausforderung. Eine Messung der Kornorientierung bzw. Analyse der Misorientierung benachbarter Messpunkte ermöglicht die Ermittlung von Klein- und Großwinkelkorngrenzen. Abbildung 4.39 zeigt, dass mit zunehmender Kaltverfestigung die Schärfe der Kikuchi-Linien abnimmt, wodurch die Zuordung der Beugungsbilder zu einem Kristallsystem erschwert wird. Folglich verringert sich die Anzahl der Lösungen für die Detektion der Klein- und Großwinkelkorngrenzen, weshalb die Kornstruktur nur mehr schematisch dargestellt wird. Beim Abbau der Verformung durch Rekristallisation erhöht sich die Anzahl der gefundenen Lösungen und der Verlauf der Korngrenzenstruktur wird klarer erkennbar.

Während das Auffinden von verformten Bereichen in der Mikrostruktur mittels REM-Untersuchungen bei einer Glühtemperatur von 800 °C und einer Haltezeit von 40 s (Abbildung 4.38) bereits schwierig ist, weisen die EBSD-Messungen auf eine vorliegende Kaltverfestigung hin (Abbildung 4.40). Nach Abbildung 4.40 nimmt der Anteil an verformten Gebieten mit zunehmender Glühtemperatur ab. Gleichzeitig wird die Struktur der Korngrenzen klarer. Im Inneren dieser Korngrenzen sind erhebliche Mengen an Kleinwinkelkorngrenzen vorhanden, obwohl höhere Glühtemperaturen die Rekristallisation begünstigen. Das kann damit begründet werden, dass mit zunehmender Glühtemperatur der Austenitisierungsgrad zunimmt und der Austenit bei der Abkühlung in Bainit umwandelt. Bainit weist im Korninneren ausgeprägte Orientierungsunterschiede auf, welche bei der durchgeführten Klassifizierung Kleinwinkelkorngrenzen entsprechen. Da bei einer interkritischen Glühbehandlung die Austenitmenge nur wenig zunimmt, sind die detektierten Veränderungen gering. Im Bereich der theoretischen A_3 -Temperatur werden die Unterschiede jedoch ausgeprägter. Somit treten bei Glühtemperaturen von 750 – 800 °C nach einer Haltezeit von 40 s nur geringe Unterschiede in den Mikrostrukturen auf, während sich diese bei 850 °C maßgeblich verändern. Die geringe Veränderung der Korngrenzenstruktur im Bereich zwischen 750 – 800 °C stimmt mit dem berechneten Trend in Abbildung 5.7 (rechts) überein.

Der Einfluss der Glühdauer bei konstanter Glühtemperatur ($T_{AN} = 800$ °C) ist in Abbildung 4.41 dargestellt. Wie bereits bei den REM-Untersuchungen gezeigt wurde (Abbildung 4.36), ist der beobachtete Einfluss geringer als bei der Variation der Glühtemperatur. Mit zunehmender Haltezeit erhöht sich die Anzahl der gefundenen, zuordenbaren Lösungen, weshalb die Korngrenzenstruktur klarer erkennbar wird. Diese Beobachtungen stimmen mit Abbildung 5.7 (rechts) überein.

5.7.2 Restaustenitstabilisierung während der Überalterung

Die Einstellung der mechanischen Eigenschaften während des Schmelztauchverzinkungsprozesses erfordert eine gezielte Analyse der einzelnen Prozessschritte. Die Glüh- und Überalterungsbehandlung nimmt eine wichtige Rolle bei der Gefügeeinstellung ein. Während eine detaillierte Analyse der Glühbehandlung in Kapitel 5.7.1.2 die Wirkung von Chrom, Molybdän, Bor, Niob und Titan auf das Rekristallisationsverhalten aufgezeigt hat, ist die Klärung der auftretenden Mechanismen während der Überalterungsbehandlung noch ausständig. Aus der Diskussion in 5.2 - 5.6 ist ableitbar, dass die erreichten Festigkeiten der Konzepte maßgeblich durch Kohlenstoffumverteilungs- bzw. Kohlenstoffausscheidungsprozesse beeinflusst werden. Eine zweckmäßige Beurteilung dieser Prozesse
kann durch eine Betrachtung der Restaustenitmengen erfolgen. Dazu werden das Silizium-Bor-Konzept und das Molybdän-Konzept herangezogen, da diese die geforderte Festigkeit trotz eines geringeren Kohlenstoffgehalts ermöglichen.

Die Legierungsvarianten bzw. -konzepte zeigen eine ähnliche Restaustenitstabilisierung (Abbildung 4.42). Hohe Überalterungstemperaturen führen zu geringen Mengen an Restaustenit, da bis zum Erreichen der Überalterungstemperatur die umgewandelte Menge der kubisch-raumzentrierten Phase mit geringer Löslichkeit für Kohlenstoff niedrig ist, und somit der umliegende Austenit nur eine verhältnismäßig geringe Kohlenstoffanreicherung erfährt. Liegt M_f über der Raumtemperatur, wird kein Restaustenit stabilisiert. Gleichzeitig ist die Eisenkarbidbildung wegen der besseren Beweglichkeit bei höheren Überalterungstemperaturen erleichtert. Demgegenüber bildet sich bei niedrigeren Überalterungstemperaturen bei der Abkühlung eine größere Menge an bainitischem Ferrit. Folglich werden die umliegenden Bereiche mit Kohlenstoff angereichert und der Austenit bis zur Raumtemperatur stabilisiert. Da bei einer vollständigen Austenitisierung bei hohen Glühtemperaturen eine homogene Kohlenstoffverteilung vorliegt, tritt erst bei der Abkühlung durch die Bildung einer kubisch-raumzentrierten Phase mit geringer Löslichkeit für Kohlenstoff eine Kohlenstoffumverteilung auf. Mit zunehmender Haltezeit auf der Überalterungstemperatur findet eine weitere Phasenumwandlung statt. Dadurch erreichen mehr Bereiche den kritischen Kohlenstoffgehalt für die Restaustenitstabilisierung. Bei einer Erhöhung der Haspeltemperatur sind die Restaustenitmengen ebenfalls höher (Abbildung 4.42a und Abbildung 4.42b). Dies kann auf die Bildung von gröberen Eisenkarbiden bzw. größeren Perlitbereichen zurückgeführt werden, welche bei einer nachfolgenden Glühbehandlung schwerer auflösbar sind und so Bereiche mit höheren Kohlenstoffkonzentrationen bilden. Die Festigkeitsabnahme beim Schmelztauchverzinkungsprozess stimmt mit der Interpretation der gröberen Eisenkarbidausscheidungen nach der Herstellung des Warmbandes bei einer Haspeltemperatur von 600 °C ebenfalls überein. Zusätzlich wird dieser Stabilisierungsmechanismus dadurch unterstützt, dass mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt die stabilisierten Restaustenitmengen steigen (Abbildung 4.42c). Die Stabilisierung des Restaustenits während der Überalterungsbehandlung beim Schmelztauchverzinkungsprozess ist demnach primär auf gelösten Kohlenstoff zurückzuführen. Die in Kapitel 4.3.2 beschriebene mechanische Stabilisierung des Restaustenits tritt dagegen nicht auf.

5 Diskussion

Die konstante stabilisierte Restaustenitmenge während der Haltetemperatur kann mit dem Erreichen des Gleichgewichtzustandes der Phasenumwandlung bei der entsprechenden Temperatur erklärt werden. Folglich wird die Kohlenstoffkonzentration im Austenit nicht weiter erhöht. Aus Abbildung 4.42d ist ableitbar, dass bei der Substitution von Chrom durch Molybdän die stabilisierten Restaustenitmengen deutlich abnehmen. Dies kann mit der starken Phasenumwandlungsverzögerung aufgrund von Molybdän bei der Abkühlung bis zur Überalterungstemperatur von 500 °C erklärt werden (Abbildung 4.24). Dadurch wird nur eine beschränkte Menge an kubisch-raumzentrierter Phase mit geringer Löslichkeit für Kohlenstoff gebildet, weshalb nur wenige Bereiche die erforderliche Kohlenstoffkonzentration für die Restaustenitstabilisierung erreichen.

Die Korrelation der beschriebenen Kohlenstoffanreicherung mit der Bildung von ferritischem Bainit stimmt mit den gezeigten Mikrostrukturen aus Abbildung 4.43 überein. Da die Färbung der LePera-Ätzung sensibel auf die Kohlenstoffkonzentration reagiert, kann diese anhand der Schliffbilder beurteilt werden. In Anlehnung an Kapitel 3.3.1.1 nimmt die bräunliche Schattierung mit zunehmender Kohlenstoffkonzentration ab, während eine kubisch-raumzentrierte Phase mit geringer Löslichkeit für Kohlenstoff eine bläuliche Färbung aufweist. Mit zunehmender Glühdauer und –temperatur nimmt der Anteil der braun-schattierten Flächen ab, während die Anteile an bläulichen Gebieten zunehmen (Abbildung 4.43). Das Molybdän-Konzept weist im Vergleich zum Silizium-Bor-Konzept ein deutlich feineres Gefüge (Abbildung 4.44) auf. Es ist denkbar, dass durch die kleineren bläulichen Bereiche die Kohlenstoffanreicherung in den umliegenden Bereichen geringer ist. Folglich führen geringere Menge an Restaustenit zur Bildung von mehr Martensit.

Abbildung 4.45 zeigt die Kohlenstoffkonzentration im Restaustenit und die Restaustenitmengen für Stahl Mn-Cr-Si-Nb-B_II während der Überalterungsbehandlung bei 400 °C und 475 °C. Zu Beginn der Überalterungsbehandlung tritt eine erhöhte Kohlenstoffkonzentration im Restaustenit auf, wobei der Anteil des stabilisierten Restaustenits gering ist. Demzufolge sind nach der Glühbehandlung bzw. der anschließenden Abkühlung einige wenige Bereiche mit hohen Kohlenstoffkonzentrationen im Gefüge vorhanden. Möglicherweise werden diese hohen Kohlenstoffkonzentrationen zu Beginn der Überalterungsphase durch Eisenkarbidbildung verringert. Die Abnahme der Kohlenstoffkonzentration läuft bei niedrigen Überalterungstemperaturen langsamer ab, was auf einen diffusionsgesteuerten Prozess hinweist. Gleichzeitig tritt mit fortschreitender Überalterungszeit eine Zunahme der stabilisierten Restaustenitmengen auf, welche mit der Bildung von bainitischem Ferrit erklärbar ist. Die aus der Analyse der Gefügebilder abgeleitete Zunahme der Kohlenstoffkonzentration im Restaustenit wird durch die XRD-Messungen bestätigt. Die Abweichungen der ermittelten Restaustenitmengen bei den unterschiedlichen Messmethoden bei der Überalterungstemperatur von 475 °C sind auf die Probenvorbereitung für die XRD-Messungen zurückzuführen, da durch die Schleif- und Polierbehandlung geringe Mengen an Restaustenit verformungsinduziert in Martensit umklappen können.

5.7.3 TEM-Untersuchungen zur Klärung des Einflusses ausgewählter Prozessparameter (HAT, T_{AN} , T_{OA})

Die Untersuchung der Mikrostrukturen wurde an vier Proben mittels TEM für Stahl Mn-Mo-Si-Nb-B_III durchgeführt. Durch die Variation der Prozessparameter bei der Herstellung der Proben ist der Einfluss der Glühtemperatur (T_{AN}), der Überalterungstemperatur (T_{OA}) und der Haspeltemperatur (HAT) auf die ferritisch-martensitische Mikrostruktur analysierbar. Probe 1 (Abbildung 4.46) zeigt gröbere (20 – 70 nm) und feinere (< 10 nm) Ausscheidungen im Gefüge. Die Bildung der zweiphasigen Mikrostruktur wird durch die interkritische Glühbehandlung bei 800 °C ermöglicht, da so am Ende der Glühbehandlung noch erhebliche Mengen an Ferrit in der Mikrostruktur vorhanden sind. Aufgrund der stattfindenden Rekristallisation bei der Glühbehandlung bzw. der Neubildung von Ferrit bei der Abkühlung wird eine weiche, versetzungsarme Matrix geschaffen, welche der Grund für die niedrige Streckgrenze in Abbildung 4.31 ist. Bei der Martensitbildung während der Abkühlung auf Raumtemperatur wird an der Phasengrenzfläche die Versetzungsdichte von Ferrit erhöht (Abbildung 4.46, Detail).

Der Vergleich von Probe 1 (Abbildung 4.46) mit Probe 2 (Abbildung 4.48) zeigt den Einfluss einer Glühtemperaturerhöhung von 800 °C auf 850 °C. Dadurch tritt eine deutliche Erhöhung der Korngröße und eine Erhöhung der Versetzungsdichte im Ferrit auf (Abbildung 4.48, Detail). Dies ist damit erklärbar, dass bei einer Glühung von 850 °C eine vollständige Austenitisierung möglich ist. Die starke Phasenumwandlungsverzögerung durch Bor und Molybdän bei der Abkühlung unterdrückt die Ferritumwandlung vollständig (Abbildung 4.24). Demgegenüber wird bei der Bildung einer versetzungsreichen, kubisch-

5 Diskussion

raumzentrierten Phase mit geringer Löslichkeit für Kohlenstoff die Eisenkarbidausscheidung durch das zulegierte Silizum verhindert. Diese Erhöhung der Matrixfestigkeit führt zu einer deutlichen Erhöhung der Streckgrenze (Abbildung 4.31). Gleichzeitig tritt durch die erhöhte Versetzungsdichte eine Erhöhung der Misorientierung in dieser Phase auf. Diese Beobachtung stimmt mit den Rekristallisationsuntersuchungen aus Abbildung 4.40 überein, da die stark substrukturierte Matrix ebenfalls als Bainitbildung nach vollständiger Austenitisierung interpretiert wurde.

Der Einfluss der Haspeltemperaturerhöhung von 500 °C auf 600 °C kann durch den Vergleich von Probe 1 (Abbildung 4.46) mit Probe 3 (Abbildung 4.49) analysiert werden. Abbildung 4.49 veranschaulicht, dass der Anteil der gebildeten Ausscheidungen im Größenbereich von 20 – 70 nm bei einer höheren Haspeltemperatur zunimmt, da durch die erhöhte Temperatur das Ausscheidungswachstum verbessert wird. Wie aus den EDX-Untersuchungen hervorgeht, handelt es sich bei den Ausscheidungen um (Ti,Nb)-Mischkarbide mit Spuren von Molybdän. Demnach reduziert sich einerseits der Anteil von gelöstem Niob, andererseits haben größere Ausscheidungen in Anlehnung an [101, 102, 103] ein geringeres Potential für die Festigkeitssteigerung bzw. die Rekristallisationsverzögerung. Diese Beobachtungen bestätigen den Festigkeitsabfall in Abbildung 4.31 bzw. die Abschätzungen der rekristallisationsverzögernden Wirkung von Niob auf die Zugfestigkeit von Ferrit (Abbildung 5.6 und Abbildung 5.7).

Der Vergleich von Probe 1 und Probe 3 zeigt, dass die Korngröße und die Versetzungsdichte durch die Haspeltemperaturerhöhung nicht beeinflusst werden. Analog zu Probe 1 (Abbildung 4.46) können in Abbildung 4.50 unterschiedliche Versetzungsdichte in den ferritischen Phasen gefunden werden. Phasen mit höherer Versetzungsdichte im gesamten Kornbereich entsprechen demnach kaltverfestigtem, teilrekristallisiertem Ferrit, der am Ende der Glühbehandlung noch in der Mikrostruktur vorhanden ist, bzw. bainitischem Ferrit, der bei der Abkühlung gebildet wird. Die versetzungsarmen Bereiche entstehen demgegenüber aus der vollständigen Rekristallisation von Ferrit bei der Glühbehandlung bzw. durch eine stattfindende Ferritbildung bei der Abkühlung. Wie in Probe 1 kann an den Phasengrenzflächen der ferritischen Bereiche eine erhöhte Versetzungsdichte aufgrund der Martensitbildung beobachtet werden.

Der Effekt einer Senkung der Überalterungstemperatur von 425 °C auf 400 °C auf die Mikrostruktur ist mit Probe 4 (Abbildung 4.51) analysierbar. Die niedrigere Überalterungstemperatur führt zur Bildung einer ferritisch-martensitischen Mikrostruktur mit gröberen Ausscheidungen. Die martensitischen Bereiche bilden aufgrund des hohen Kohlenstoffgehalts in diesen Bereichen und der fehlenden Eisenkarbidausscheidungen Zwillinge aus (Abbildung 4.51, Detail). Wegen der bereits weit fortgeschrittenen Phasenumwandlung vor dem Erreichen der Überalterungstemperatur (Abbildung 4.24) wird bainitischer Ferrit gebildet. Der hohe Siliziumgehalt verzögert jedoch die Eisenkarbidausscheidung während der Abkühlung, wodurch sich der angrenzende Austenit mit Kohlenstoff anreichert. Beim Unterschreiten der Martensitstarttemperatur klappen die kohlenstoffangereicherten Bereiche in Martensit mit hohem Kohlenstoffgehalt um. Wegen der starken Verzögerung der Eisenkarbidbildung können im Martensit keine Anlasseffekte beobachtet werden. Abbildung 4.52 zeigt, dass die Bildung von Bereichen mit unterschiedlicher Versetzungsdichte bei geringeren Überalterungstemperaturen weiterhin erhalten bleibt.

DP-Stähle bestehen im Allgemeinen aus einer ferritischen Matrix, in die eine zweite harte Phase (meist Martensit) eingebettet ist. Die Zugfestigkeit dieser mehrphasigen Mikrostruktur entspricht näherungsweise der linearen Superposition der Festigkeiten der einzelnen Phasen. Demnach kann die Zugfestigkeit der DP-Struktur entweder durch die Erhöhung der Zugfestigkeit der Einzelphasen oder durch eine Vergrößerung des Volumenanteils der harten Phase gesteigert werden. Besonders die Steigerung der Zugfestigkeit der ferritischen Matrix stellt eine interessante Möglichkeit dar, da die Ferritfestigkeit beinahe unabhängig von der zulegierten Kohlenstoffmenge ist. Die Konzeptentwicklung der kontinuierlich schmelztauchverzinkten, hochfesten Mehrphasenstähle mit niedrigem Kohlenstoffgehalt ist in Abbildung 6.1 zusammengefasst.

Beim Bor-Konzept wurde die chemische Zusammensetzung des DP-Stahls der Serienproduktion bei voestalpine um Bor ergänzt. Aus dieser Maßnahme resultiert eine ausgeprägte Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von der Glühtemperatur (T_{AN}), der Überalterungstemperatur (T_{OA}) und der Bandgeschwindigkeit (v) beim Schmelztauchverzinkungsprozesses. Die Zugfestigkeit nimmt bei geringeren Glühtemperaturen erheblich ab, während die Streckgrenze erhöht wird. Weiters weist dieser Stahl im Bereich der flüssigen Zinkbadtemperatur (460 °C) einen Festigkeitsabfall auf. Wie aus den Umwandlungsuntersuchungen hervorgeht, kann die starke Abhängigkeit der Festigkeit von der Glühtemperatur auf die verzögerte Ferritkeimbildung durch Bor zurückgeführt werden. Das Ferritwachstum wird dabei jedoch nicht beeinflusst. Zusätzlich tritt eine starke Eisenkarbidausscheidung im Bainit auf. Diese Eisenkarbide bewirken aufgrund ihrer Größe keine bzw. nur eine geringe Ausscheidungsverfestigung. Die Ausscheidungen verringern aber den Anteil an gelöstem Kohlenstoff für die Martensitbildung. Diese ineffiziente Nutzung des Kohlenstoffs steht im Widerspruch zur Entwicklung von Stählen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt.

Das Silizium-Konzept entspricht der chemischen Zusammensetzung des Stahls der Serienproduktion, bei der der Siliziumgehalt erhöht wurde. Folglich wird die Ausscheidung von Eisenkarbiden verzögert, wie die Untersuchungen der Phasenumwandlungen bei unterschiedlichen isothermen Haltetemperaturen bestätigen. Aufgrund der effizienteren Nutzung des Kohlenstoffs können die geforderte Zugfestigkeit und die Bruchdehnung bei der Schmelztauchverzinkung mit der vorhandenen Anlage erreicht werden. Bei Überalterungsbehandlungen im Temperaturbereich zwischen 425 – 460 °C stabilisieren sich große Mengen an Restaustenit, welcher durch eine verformungsinduzierte Martensitumwandlung höhere Bruchdehnungen ermöglicht.



Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Konzeptentwicklung

Mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt sinkt die erreichbare Festigkeit unter den geforderten Wert von 1000 MPa, weshalb mit der vorhandenen Anlage die Herstellung des schmelztauchverzinkten DP-Stahls nicht mehr realisierbar ist.

Die Konsequenz aus diesen Ergebnissen ist die Kombination des Bor- und Silizium-Konzepts. Folglich wird die Festigkeit der Matrix durch die Zugabe von Bor erhöht und der Kohlenstoff, aufgrund der verzögerten Eisenkarbidausscheidung, effizient zur Martensitbildung genutzt. Unter Berücksichtigung der Herstellgrenzen der Anlage ist die geforderte Festigkeit von 1000 MPa mit 0.10 Masse-% Kohlenstoff erreichbar. Gleichzeitig werden die mechanischen Eigenschaften des Silizium-Bor-Konzepts nur schwach von der Überalterungstemperatur beeinflusst. Die Analyse des Umwandlungsverhaltens während der Abkühlung zeigt, dass die Ferritbildung nach einer vollständigen Austenitisierung stark verzögert ist. Die Verzögerung nimmt deutlich ab, wenn zu Beginn der Abkühlung bereits wachstumsfähige Ferritkeime in der Mikrostruktur vorhanden sind. Dieser starke Einfluss der Glühtemperatur auf die Ferritbildung ist mit der Wirkung von Bor erklärbar. Weiters wird die isotherme Phasenumwandlung bei einer Temperatur von 550 °C deutlich verzögert. Die Umwandlungskinetik resultiert aus der überlagerten Wirkung von Silizium und Bor bei der Phasenbildung. Die Ergebnisse des Silizium-Bor-Konzepts zeigen, dass bei einer Herstellung über die bestehende Anlage keine weitere Verringerung des Kohlestoffgehalts möglich ist.

Das Molybdän-Konzept kompensiert den durch eine weitere Senkung des Kohlenstoffgehalts auf 0.08 Masse-% auftretenden Festigkeitsverlust mit einem Festigkeitsbeitrag aus der Kaltverfestigung. Die Kaltverfestigung bleibt bei der konventionellen Herstellung von schmelztauchverzinkten Stählen für gewöhnlich ungenutzt und wird während der Austenitisierung durch Rekristallisation vollständig abgebaut. Durch die Substitution von Chrom durch Molybdän und die Verdopplung der zulegierten Niobmenge kann die Rekristallisation jedoch soweit verzögert werden, dass ein Festigkeitsbeitrag aus der Kaltverformung auch nach der Glühbehandlung noch erhalten bleibt.

Durch diese veränderte chemische Zusammensetzung wird die Phasenumwandlung bei der Abkühlung nach einer vollständigen und unvollständigen Austenitisierung stark verzögert. Die Untersuchungen zeigen, dass neben der Anpassung der chemischen Zusammensetzung die Glühtemperatur auf 800 °C gesenkt werden muss, damit bei einer Überalterungstemperatur bei 450 °C die gefordert Festigkeit von 1000 MPa produzierbar ist. Zusätzlich werden die mechanischen Kennwerte des entwickelten Molybdän-Konzepts nur wenig von der Haspeltemperatur beeinflusst.

Obwohl der Einsatz von Molybdän für die Erzeugung von schmelztauchverzinkten Stählen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt zweckmäßig ist, verursacht dieses Element jedoch im Vergleich zu Chrom deutlich höhere Legierungskosten. Beim Molybdän-Titan-Konzept wird eine teilweise Substitution von Molybdän durch Titan angestrebt. Wegen des halbierten Molybdängehalts und der Erhöhung des Titans auf 0.07 Masse-% nimmt die Festigkeit mit zunehmender Glühtemperatur ab, während der Einfluss der Überalterungstemperatur gering ist. Das Konzept weist beim Abkühlen eine starke Ferritbildung auf, wogegen die Phasenumwandlung bei tieferen Temperaturen gering ist. Gleichzeitig verzögert der erhöhte Titangehalt die Rekristallisation stark.



Abbildung 6.2: Zugfestigkeiten (R_m) und Streckgrenzen ($R_{p0.2}$) der entwickelten Stähle nach einer simulierten Schmelztauchverzinkung, bei Variation der Herstellparameter (T_{AN} , T_Q und T_{OA}) inkl. der geforderten mechanischen Eigenschaften nach DIN EN 10336:2007

Hinsichtlich der rekristallisationsverzögernden Wirkung ist somit Molybdän teilweise durch Titan substituierbar. Wegen der hohen Affinität von Titan zu Kohlenstoff wird jedoch ein großer Anteil des Kohlenstoffs in Form von TiC ausgeschieden und ist somit nicht mehr für die Martensitbildung verfügbar. Die daraus resultierende Festigkeitsabnahme zeigt, dass eine Erhöhung der Titanmenge bei gleichzeitiger Senkung des Kohlenstoffgehalts unzweckmäßig ist. Abbildung 6.2 fasst die Festigkeiten und Bruchdehnungen der entwickelten Stähle zusammen. Da bei der Herstellung von

schmelztauchverzinkten DP-Stählen die Glüh- und Überalterungsbehandlung eine wesentliche Rolle spielt, wurde im Anschluss an die Konzeptentwicklung eine genaue Analyse der auftretenden Mechanismen in diesen Bereichen durchgeführt.

Die Herstellung von teilrekristallisierten Mikrostrukturen erfordert die Kenntnis der rekristallisationsverzögernden Wirkung der zulegierten Elemente. Diese wird durch eine Abschätzung der Zugfestigkeit von kaltverfestigtem Ferrit während der Ferrit-zu-Austenitumwandlung ermöglicht. Die durchgeführten Berechnungen wurden mit Gefügeanalysen aus REM-Untersuchungen und EBSD-Messungen überprüft und stimmten ausgezeichnet überein. Aus den Untersuchungen können folgende Schlüsse gezogen werden:

- 1) Alle Varianten des Molybdän-Konzepts weisen eine deutliche Rekristallisationsverzögerung auf.
- 2) Die niobfreie Molybdänvariante zeigt bei den untersuchten Haspeltemperaturen von 500 °C bzw. 600 °C ein annähernd identisches Ergebnis der Zugfestigkeit von kaltverformtem Ferrit. Der Einfluss der Haspeltemperatur spielt demnach nur eine untergeordnete Rolle.
- 3) Bei der Zugabe von 0.02 Masse-% Niob kann ein zusätzlicher Kaltverfestigungsanteil beobachtet werden, wenn das Warmband bei 500 °C gehaspelt wird. Bei einer Erhöhung der Haspeltemperatur auf 600 °C entspricht das Ergebnis der niobfreien Molybdänvariante. Die Wirkung von Niob auf die Rekristallisation weist demnach eine starke Abhängigkeit von der Haspeltemperatur auf. Es ist vorstellbar, dass bei hohen Haspeltemperaturen der rekristallisationsverzögernde Effekt durch die Vergröberung der niobhältigen Ausscheidungen bzw. durch die Reduktion des gelösten Niobgehalts abnimmt.
- 4) Eine Verdopplung des in Punkt 3 angegebenen Niobgehalts führt bei beiden Haspeltemperaturen zu einem deutlichen Kaltverfestigungsbeitrag. Tendenziell ist die Wirkung bei einer Haspeltemperatur von 500 °C stärker.
- 5) Das Silizium-Bor-Konzept zeigt beinahe keine Rekristallisationsverzögerung bei der Glühbehandlung, wenn das Warmband bei 600 °C gehaspelt wird. Ein geringer Verzögerungseffekt ist bei einer Senkung der Haspeltemperatur auf 500 °C beobachtbar, wobei dieser Effekt aus der Zugabe von 0.02 Masse-% Niob resultiert. Demnach ist die Substitution von Chrom durch Molybdän für die Einstellung von teilrekristallisierten Mikrostrukturen unumgänglich.

- 6) Eine Halbierung des zulegierten Molybdäns vom Molybdän-Konzept führt zu einer schwächeren Verzögerung der Rekristallisation. Die verbleibende Kaltverfestigung ist dabei unabhängig von der Haspeltemperatur.
- 7) Die teilweise Substitution von Molybdän durch Titan zur Verzögerung der Rekristallisation ist im betrachteten Legierungsbereich möglich. Bei der gleichzeitigen Verwendung der Molybdänmenge vom Molybdän-Konzept und von 0.08 Masse-% Titan wird der Effekt stärker.

Die Analyse der Restaustenitstabilisierung während der Überalterungtemperatur und -zeit erlaubt Aussagen über die Kohlenstoffumverteilung, die bei der Bildung der kubischraumzentrierten Phase mit geringer Löslichkeit für Kohlenstoff hervorgerufen wird. Die größten Restaustenitmengen treten bei niedrigen Überalterungstemperaturen bzw. langen Haltezeiten auf. Diese Ergebnisse stimmen mit den Messungen des Kohlenstoffgehalts im Restaustenit überein.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Pichler, H. Spindler, K. Spiradek and P. Stiaszny. ULC Steels, A Basis for the Production of Thin Sheet Grades with Excellent Formability. *IF Steels 2000 Proceedings, ISS*, Warendale (2000) 69-84
- [2] H. Fischmeister und B. Karlsson. Plastizitätseigenschaften grob-zweiphasiger Werkstoffe. Z. Metallkde., 68 (1977) 311-312
- [3] M. F. Ashby. The deformation of plastically nonhomogeneous materials. *Phi. Mag.*, *21* (1969) 399-424
- [4] W. Voigt. Lehrbuch der Kristallphysik. *Teubner*, Berlin (1910)
- [5] A. Reuss, Z. Agnew. Calculation of flow limits of mixed crystals on the basis of plasticity of single crystal. *Math. Mech.*, *9* (1929) 49-52
- [6] A. Pichler, T. Hebesberger, E. Tragl, S. Traint, J. Faderl, G. Angeli, K. Kösters.
 Processing Hot-Dip Galvanized AHSS Grades: A Challenging Task. SCT, Wiesbaden (2005) 393-400
- [7] A. Pichler, S. Traint, E. Tragl, T. Hebesberger, C. Walch, G. Arnoldner, M. Blaimschein, E. A. Werner. Advandced High Strength Steel Grades, an opportunity for mass reduction, a challenge for processing. (2003) 1-17
- [8] J. G. Speer, B. Nelson. International Conference on New Developments in Advance High-Strength Sheet Steels. *AIST*, Warendale (2008)
- [9] P. Stiaszny, A. Pichler, E. Tragl, H. Spindler, J. Szinyur, M. Pimminger. Höherund höchstfeste Feinbleche Legierungsdesign, Herstellrouten, Eigenschaften. SLV, München (2001)
- [10] voestalpine Stahl GmbH. Intranet der voestalpine Stahl GmbH (2010)
- [11] ArcelorMittal. Europäischen Produktangebot: www.arcelormittal.com/automotive/ products/europe/sheets/A1_DE.pdf (2011)
- [12] SSAB. Datenblatt: www.ssab.com/Global/DOCOL/datasheets_docol/de/226_Docol %201000%20LCE.pdf (2011)
- ThyssenKrupp AG. Produktinformation Dualphasen-Stähle: www.thyssenkruppsteel-europe.com/upload/binarydata_tksteel05d4cms/39/88/78/02/00/00/2788839/ Dualphasen_Staehle_de.pdf (2011)

- [14] Y. Michiura, D. Moss, T. Pollock. Nissan Qashqai. *EuroCarBody*, Bad Nauheim/Frankfurt (2007)
- [15] J. Speer. International Conference on Advanced High Strength Sheet Steels for Automotive Applications Proceedings. AIST, Warendale (2004) 79-98
- [16] T. Hebesberger, A. Pichler, C. Walch, M. Blaimschein, K. Spiradek-Hahn. Cold-Rolled Complex-Phase Steels: AHSS Material with remarkable Properties. SCT, Düsseldorf (2005) 57-64
- [17] K. Mori. Springback behaviour in bending of ultra-high-strength-steel sheets using CNC servo press. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 47 (2007)
- [18] U. Liedl, S. Traint, E. A. Werner. An unexpected feature of the stress-strain diagram of dual-phase steel. *Comput. Mat. Sci.*, 25 (2002) 122-128
- [19] C. Krempaszky, J. Ocenasek, V. Espinoza, E. A. Werner, T. Hebesberger, A. Pichler. Micromechanical Modelling of the Formability of Dual-Phase Steels, *Materials Science and Technology*, Detroit (2007) 31-43
- [20] D. Z. Yang, E. L. Brown, D.K. Matlock, G. Krauss. Met. Trans. A, 16 A (1985) 1385-1392
- [21] H. Schumann, H. Oettel. Metallographie, 14. Auflage. (2005) 434-655
- [22] H.-J. Bargel, G. Schulze. Werkstoffkunde, 5. Auflage. Springer Verlag (1988) 26, 162, 166, 167
- [23] Verein Deutscher Eisenhüttenleute. Werkstoffkunde Stahl. *Düsseldorf* (1984) 115-118, 151-229
- [24] J. Huang, W. J. Poole, M. Militzer. Austenite Formation during Intercritical Annealing. *Met. Trans. A*, 35 A (2004)
- [25] S. Traint. Phase transformations and mechanical properties of low alloyed dualphase and TRIP-steels. *Fortschritts-Berichte VDI*, *Reihe 5, Nr. 656, VDI Verlag, ISBN 3-18-365605-1*, Düsseldorf (2002) 70-71
- [26] U. Lotter, B. Müsger, H. Pircher. Anwendung von Umwandlungsschaubildern bei der Entwicklung und Verarbeitung von Stählen. *Thyssen Technische Berichte*, Heft 1/84

- [27] G. A. Chadwick. Metallography of phase transformation. *Butterworth & Co Ltd* (1972)
- [28] E. S. Davenport, E. C. Bain. *Trans.Met. Soc. AIME*, 90 (1930) 117-154; ebenfalls publiziert in: *Met. Trans. A*, 1 (1970) 3501- 3530
- [29] A. B. Greninger, A. R. Troiano. Trans. AIME, 140 (1940) 307-336
- [30] E. P. Klier, T. Lyman. Trans. AIME, 158 (1944) 394-422
- [31] M. Hillert. Decomposition of Austenite by Diffusional Processes, eds. V. F. Zackay and H. I. Aaronson. *Interscience*, New York (1962) 387-546
- [32] H. K. D. H. Bhadeshia, Bainite in Steels, Second Edition, *ISBN 1-86125-112-2* (2001)
- [33] D. Krizan. TRIP- Steels; Advanced High Strength Multiphase Steels for automotive applications. *CO-MAT-TECH* (2006)
- [34] B. C. De Cooman, J. G. Speer, I. Y. Pyshmintsev, N. Yoshinaga. Materials Design, The Key to Modern Steel Products. *GRIPS media GmbH*, *ISBN 978-3-937057-13-*2, Deutschland (2007) 87-89, 286
- [35] K. Satzinger. Einfluss von Chrom und Mangan auf die Bainitbildung in Dualphasenstählen, Montanuniversität Leoben, Diplomarbeit (2008)
- [36] J. G. Speer, F. C. Rizzo Assuncao, D. K. Matlock, D. V. Edmonds. The "Quench and Partitioning" Process; Background and Recent Progress. *Materials Research*, 8, *No.* 4 (2005)
- [37] A. M. Streicher, J. G. Speer, D. K. Matlock, B. C. De Cooman. Quench and Partitioning Response of a Si-Added TRIP Sheet Steel. *AHSS Proceedings* (2004)
- [38] S. J. Kim, H. S. Kim, B. C. De Cooman. Dilatometric Study of the Quench and Partitioning (Q&P) Process. *Materials Science and Technology*, Detroit (2007)
- [39] E. Houdremont. Handbuch der Sonderstahlkunde, 3. Auflage. (1956) 123, 128, 167-169, 493-502, 617-631, 911-926, 1145-1152, 1430-1447
- [40] G. Tammann, V. Caglioti. Die Erholung des elektrischen Widerstandes und der Härte binärer Eisenmischkristalle von den Folgen der Kaltbearbeitung. Annalen der Physik, 16 (1933) 680-684

- [41] C. R. Austin, L. A. Luini, R. W. Lindsay. Untersuchungen über das Verhalten kaltgewalzten Weicheisens und binärer Eisen-Legierungen beim Glühen. *Trans.* ASM, 35 (1945) 446-484
- [42] M. M. Schteinberg. Verfestigung und Erholung binärer Eisen-Legierungen. *Stahl*, 7 (1947) 1107-1110
- [43] J. P. Shechan, C. A. Julien, A. R. Troiano. Über die Umwandlungen von zehn Nickelstählen. *Trans. ASM*, *41* (1949) 1165-1184
- [44] A. Zarei-Hanzaki, P. D. Hodgson, S. Yue. Hot deformation characteristics of Si-Mn TRIP steels with and without Nb microalloy additions, *ISIJ International*, 35, No. 3 (1995) 324-331
- [45] J. Ohlert, W. Bleck, K. Hulka. Control of microstructure in TRIP steels by niobium. *Int. Conf. On TRIP-Aided High Strength Ferrous Alloys,* Ghent (2002) 199-206
- [46] S. Jiao, F. Hassani, R.L. Donaberger, E. Essadiqi, S. Yue. The effect of processing history on a cold rolled and annealed Mo-Nb microalloyed TRIP steel. *ISIJ International*, 42, No. 3 (2002) 299-303
- [47] Y. Sakuma, O. Matsumura, H. Takechi. Mechanical properties and retained austenite in intercritically heat-treated bainite-transformed steels and their variation with Si and Mn additions. *Met. Trans. A*, 22 A (1991) 489-498
- [48] S. K. Liu, J. Zhang. The influence of the Si and Mn concentrations on the kinetics of the bainite transformation in Fe-C-Si-Mn alloys. *Met. Trans. A, 21 A* (1990) 1517-1525
- [49] J. Wang, S. van der Zwaag. Stabilization Mechanism of Retained Austenite in Transformation-Induced Plasticity Steels. *Met. Trans. A, 32 A* (2001)
- [50] V. F. Zackay, E.R. Parker, D. Fahr, R. Busch. The Enhancement of Ductility in High-Strength Steels. ASM Trans. Quart., 60 (1967) 252-260
- [51] A. Pichler, S. Traint, T. Hebesberger, P. Stiaszny, E. A. Werner. Processing of thin sheet multiphase steel grades. *Steel Research Int.*, 78 (2006) 216-223
- [52] H. Oki, H. Ibarakim, M. Kaiso, K. Makii, Q. Miyamoto. Current Advanced in Materials and Processes. *Trans. ISIJ*, 8 (1995) 633-637
- [53] M. Kaiso, H. Ibarakim, M. Kaiso, K. Makii. Current Advanced in Materials and Processes. *Trans. ISIJ*, 7 (1994) 1804-1809

- [54] Y. Yamaoka, K. Hamada, H. Tsubono, H. Kawakami, Y. Oki, Y. Kawaguchi. *Trans. ISIJ, 26* (1986) 1059-1064
- [55] P. Jacques, E. Girault, A. Mertens, B. Verlinden, J. van Humbeeck, F. Delannay. The developments of cold-rolled TRIP-assisted multiphase steels. Al-alloyed TRIPassisted multiphase steels. *ISIJ International*, *41*, *No.* 9 (2001) 1068-1074
- [56] R. W. K. Honeycombe, H. K. D. H. Bhadeshia. Steels, Microstructure and Properties. 2nd edition (1995)
- [57] S.-J. Kim, C. G. Lee, T.-H. Lee, C.-S. Oh. Effect of Cu, Cr and Ni on mechanical properties of 0.15 wt.% C TRIP-aided cold rolled steels. *Scripta Materialia*, 48 (2003) 539-544
- [58] Atlas of Isothermal Transformation Diagrams of B.S. Steels. *The Iron and Steel Institute, Special Report No. 40,* London (1949)
- [59] E. Houdremont, H. Bennek, H. Schrader. Härtbarkeit und Anlaßbeständigkeit von Stählen mit schwerlöslichen Sonderkarbiden. Archiv für das Eisenhüttenwesen, 6 (1932) 24-34
- [60] W. Crafts, J. L. Lamont. Sekundäre Härtung angelassener martensitischer legierter Stähle. *Trans. AIME, 180* (1949) 471-512
- [61] R. M. Parke, A. J. Herzig. Härtbarkeit von S.A.E. Molybdän-Stählen. *Metals and Alloys, 11* (1940) 6-13
- [62] R. A. Grange, T. M. Garvey. Trans. ASM, 37 (1946) 136
- [63] W. F. Jandeska, J. E. Morral. Met. Trans. (1972) 2933-2937
- [64] C. C. McBride, J. W. Spretnak, R. Speiser. Trans. ASM, 46 (1954) 499-524
- [65] R. M. Goldhoff, J. W. Spretnak. Trans. AIME, 209 (1957) 1278
- [66] D. H. Werner. Bor und borlegierte Stähle, 2. überarbeitete Auflage. Düsseldorf (1995)
- [67] C. R. Simcoe, A. E. Elsea, G. K. Manning. Trans. AIME, 203 (1955) 193, 984
- [68] J. C. Shyne, E. R. Morgan. J. Metals, 9 (1957) 116
- [69] B. M. Kapadia, R. M. Brown, W. J. Murphy. Trans. AIME, 242 (1968) 1689
- [70] T. G. Digges, F. M. Reinhart. Trans. ASM, 40 (1948) 1124
- [71] R. W. Fountain, J. Chipman. Trans. AIME, 224 (1962) 599

- [72] L. Meyer. History of Niobium As a Microalloying Element, Niobium, Science & Technology, *Proceedings of the International Symposium Niobium*, Orlando (2001) 360-369
- [73] J. Patel, Ch. Klinkenberg, K. Hulka. Hot Rolled HSLA Strip Steels for Automotive and Construction Applications, Niobium, Science & Technology, *Proceedings of the International Symposium Niobium*, Orlando (2001) 647-674
- [74] L. J. Cuddy, J. C. Raley. Met. Trans. A, 14 A (1983) 1989-1995
- [75] W. Saikaly, X. Bano, C. Issartel, G. Rigaut, L. Charrin, A. Charai. The Effects of Thermomechanical Processing on the Precipitation in an Industrial Dual-Phase Steel Microalloyed with Titanium. *Met. Trans. A*, 32 A (2010) 1939-1947
- [76] M. A. Meyers, K. K. Chawla. Mechanical Metallurgy. Prentice-Hall Publications, Englewood Cliffs, NJ (1984) 407-435
- [77] A. LeBon. Recrystallization and Precipitation During Hot Working of a Niob-Bearing HSLA Steel. *Metal Science*, *9*, *1* (1975) 36-40
- [78] J. J. Jonas, I. Weiss. Effect of Precipitation on Recrystallization in Microralloyed Steels. *Metal Science*, 13 (1979) 238-245
- [79] D. Webster, J.H. Woodhead. Effect of 0.03% Niobium on the Ferrite Grain Size of Mild Steel. J. Iron Steel Inst., 202 (1964) 987-994
- [80] W. Bleck, L. Meyer, R. Kaspar. Stahl u. Eisen 101 (1981) 721-725
- [81] A. T. Davenport et al. The Secondary Hardening of Tungsten Steels. *Metal Science*, 9, 5 (1975) 201-208
- [82] M. Tanino et al. Precipitation of Vanadium Carbide. Acta Met. 14, 5 (1966) 687-692
- [83] P. L. Mangonon, W. E. Heitmann. Subgrain and Precipitation Strengthening Effect in Hot-Rolled, Columbium Bearing Steels. *Microalloying 75, NY: Union Carbide Corporation*, New York (1977) 59-70
- [84] G. Gauthier, A. B. Le Bon. Discussion: On the Recrystallization of Austenite. Microalloying 75, Proceedings of an International Symposium on High-Strength, Low-Alloy Steels, NY: Union Carbide Corporation, New York (1977), 71-74

- [85] W. Bleck, A. Frehn, J. Ohlert, Niobium in Dual Phase and TRIP Steels, Niobium, Science & Technology, *Proceedings of the International Symposium Niobium*, Orlando (2001) 727-752
- [86] W. Jäniche, W. Dahl, H. F. Klärner, W. Pitsch, D. Schauwinhold, W. Schlüter, H. Schmitz. Werkstoffkunde STAHL. Verein Deutscher Eisenhüttenleute (1984)
- [87] W. Winkelhofer. Legierungsdesign für oberflächenveredelte Tiefziehstähle mit niedrigsten Festigkeiten und bester Umformbarkeit. Technische Universität München, Diss. (2009)
- [88] E. Hornbogen. The Yield Stress of Alloys with Complex Microstructure, Strength of Metals and Alloys. *eds.*, *P. Haasen, V. Gerold, G. Kostorz, 2* (1979) 1337-1342
- [89] J. Irvine, T. N. Baker. The Influence of Rolling Variables on the Strengthening Mechanisms Operating in Nb Steels. *Materials Science and Engineering*, 64 (1984) 123-134
- [90] R. L. Fleischer. Substitutional solution hardening. Acta Metal., 11 (1963) 203-209
- [91] T. Gladman. The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels, 1st ed. *The Institute* of Materials, GB (1997) 108
- [92] M. F. Ashby. Oxide Dispersion Strengthening. Gordon and Breach, New York, NY, USA (1958) 143
- [93] E. O. Hall. J. Proc. Phys. Sec., Ser. B, 64 (1951) 747-753
- [94] N. J. Petch. J. Iron and Steel Institute (1953) 25-28
- [95] D. J. Dingley, D. McLean. Components of the flow stress of iron. Acta Met., 15 (1967) 885-901
- [96] J. W. Christian. The Theory of Transformations in Metals and Alloys 3rd Edition. Elsvier Science Ltd, Oxford (2002) 1113
- [97] G. Gottstein. Rekristallisation metallischer Werkstoffe. *Deutsche Gesellschaft für Metallkunde* (1984) 276
- [98] G. Gottstein. Physikalische Grundlagen der Materialkunde 2. Auflage. Springer-Verlag, ISBN 3-540-41961-6, Berlin (2001) 315-316
- [99] W. Schatt, H. Worch. Werkstoffwissenschaft. *Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie*, *ISBN 3-342-00675-7*, Stuttgart (2001) 289-302

- [100] K. Detert, K. Lücke. A quantitative theory of grain-boundary motion and recrystallization in metals in the presence of impurities. *Acta Met.*, 5 (1957) 628-637
- [101] P. A. Manohar, M. Ferry, T. Chandra. Five Decades of the Zener Equation. ISIJ International, 38 Nr. 9 (1998) 913-924
- [102] R. W. Cahn. Recrystallization, grain growth and textures. 99, Cleveland, Ohio, ASM (1966)
- [103] T. Gladman, I. D. McIvor, F. B. Pickering. Effect of carbide and nitride particles on the recrystallization of ferrite. *J. Iron and Steel Institute* (1971)
- [104] Fa. ONA Electroerosion: www.Ona-electroerosion.com/deu/edm/prin_edm.html, (2007)
- [105] Fa. Bähr. Benutzerhandbuch des Typs DIL805 A/D
- [106] Fa. VATRON. Benutzerhandbuch und technisches Datenblatt "MULTIPAS"
- [107] Fa. VATRON. Benutzerhandbuch Magnetjoch zur Bestimmung des Restaustenitgehalts in Stählen (1999)
- [108] S. Wiese. Verformung und Schädigung von Werkstoffen der Aufbau- und Verbindungstechnik - Das Verhalten im Mikrobereich. Springer-Verlag, ISBN 978-3-642-05462-4, Berlin (2010) 89
- [109] G. N. Haidemenopolous, A. N. Vasilakos. Steel. Res. 67 (1996) 513-519
- [110] R. A. Grange, C. R. Hribal, L. F. Porter. Hardness of Tempered Martensite in Carbon and Low-Alloy Steels. *Met. Trans. A*, 8 A (1977) 1775-1795
- [111] A. Bayram, A. Durmus, M. Yazici. The empirical estimation of tensile strength of dual-phase steels depending on carbon content and austenitizing temperature. *Mat.-wiss. U. Werkstfftech. 33, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Weinheim, (2002) 679-682

Abbildungsnachweis

- Abbildung 2.1 Eigene Darstellung des Autors in Anlehnung an: A. Pichler, H. Spindler,
 K. Spiradek, P. Stiaszny. ULC Steels, A Basis for the Production of Thin
 Sheet Grades with Excellent Formability. IF Steels 2000 Proceedings,
 ISS, Warendale (2000) 2
- Abbildung 2.2 Eigene Darstellung des Autors in Anlehnung an: A. Pichler, T. Hebesberger, S. Traint. Advanced High Strength Thin Sheet Grades: Improvement of Properties by Microalloying Assisted Microstructure Control. Int. Symposium on Niobium Microalloyed sheet steels for Automotive Applications, Araxa-Mo, Brasilien (2005) 8
- Abbildung 2.3 Eigene Darstellung des Autors in Anlehnung an: E. Tragl, A. Pichler, S. Traint, T. Hebesberger. AHSS, eine Chance und Herausforderung für die Stahlindustrie. SLV, München (2004) und P. Stiaszny, A. Pichler, E. Tragl, H. Spindler, J. Szinyur, M. Pimminger. Höher- und höchstfeste Feinbleche: Legierungsdesign, Herstellrouten, Eigenschaften. SLV, München (2001)
- Abbildung 2.4 Eigene Darstellung des Autors in Anlehnung an: A. Pichler, S. Traint, E. Tragl, T. Hebesberger, C. Walch, G. Arnoldner, M. Blaimschein, E.A. Werner. Advanced High Strength Steel Grades, an opportunity for mass reduction, a challenge for processing (2003)
- Abbildung 2.5 Eigene Darstellung des Autors in Anlehnung an: S. Estay, Li Chengji, G.
 R. Purdy. Carbide Dissolution and austenite growth in the intercritical annealing of Fe-C-Mn Dual Phase Steels. Canadian Metallugical Quarterly, 23, No. 1 (1984) 127
- Abbildung 2.6 Eigene Darstellung des Autors in Anlehnung an: J.R. Blanchard, R.M.
 Parke und A.J. Herzig. Der Einfluss des Molybdäns auf die isotherme
 Austenitumwandlung bei Stählen mit niedrigem und mittlerem
 Kohlenstoffgehalt. Trans. ASM, 29 (1941)

Abbildung 2.7	Eigene Darstellung des Autors in Anlehnung an: M. Ueno, T. Inoue.
	Distribution of Boron at Austenite Grain Boundaries and Bainitic
	Transformation in Low Carbon Steels. Transactions ISIJ, 13 (1973) 215
	und M. Ueno, T. Inoue. Distribution of Boron at Austenite Grain
	Boundaries and Bainitic Transformation in Low Carbon Steels. Trans.
	<i>ISIJ, 13</i> (1973) 216

- Abbildung 2.8 Eigene Darstellung des Autors in Anlehnung an: L. Meyer. History of Niobium As a Microalloying Element, Niobium, Science & Technology, Proceedings of the International Symposium Niobium, Orlando (2001) 369
- Abbildung 2.9 Eigene Darstellung des Autors in Anlehnung an: J. Patel, Ch. Klinkenberg, K. Hulka. Hot Rolled HSLA Strip Steels for Automotive and Construction Applications, Niobium, Science & Technology. Proceedings of the International Symposium Niobium, Orlando (2001) 669
- Abbildung 3.1 Abbildung 3.7

Eigene Darstellungen des Autors

Abbildung 4.1 - Abbildung 4.52

Eigene Darstellungen des Autors

Abbildung 5.1 - Abbildung 5.10

Eigene Darstellungen des Autors

Abbildung 6.1, Abbildung 6.2 Eigene Darstellungen des Autors