
Skalenübergreifende Charakterisierung
des Ausscheidungs- und Auflösungsverhaltens
in mikrolegierten Stählen

Dissertation

zur Erlangung des Grades
des Doktors der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität des Saarlandes

Von
Johannes Webel

Saarbrücken
2022

Tag des Kolloquiums: 5. Dezember 2022
Dekan: Prof. Dr. Ludger Santen
Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Frank Mücklich
Prof. Dr. Christian Motz
Akad. Mitglied: Dr.-Ing. Frank Aubertin
Vorsitz: Prof. Dr. Tobias Kraus

Zusammenfassung

Eine geringe Zugabe von sogenannten Mikrolegierungselementen wie Niob, Titan oder Vanadium verbessert die mechanischen Eigenschaften von niedriglegierten Stählen deutlich. Thermomechanische Umformung, z.B. Walzen, vereinigt die mechanische Formgebung mit kontrollierten Wärmebehandlungen und ermöglicht dadurch die gezielte Einstellung der Stahlmikrostruktur. Die verbesserten mechanischen Eigenschaften können vielfach zur Reduktion der benötigten Stahlmenge eingesetzt werden, wodurch ökonomisch und ökologisch große Einsparpotentiale entstehen.

Hinsichtlich der maßgeschneiderten Entwicklung immer neuer Stahlsorten mit optimierten Eigenschaften und einem immer wichtiger werdenden nachhaltigen Ressourceneinsatz ist es in der Forschung und Industrie von großer Bedeutung, zu jedem Zeitpunkt im Herstellungsprozess den Zustand der Legierungselemente und deren Wirkung auf die Mikrostruktur quantifizierbar zu machen.

Die vorliegende Arbeit fokussiert sich auf die Entwicklung einer Methodik zur präzisen Quantifizierung von Niob und dessen Ausscheidungen während der thermomechanischen Umformung. Die elektrische Widerstandsmessung erlaubt dabei die schnelle und gleichzeitig hoch sensitive Messung des gelösten bzw. ausgeschiedenen Niobgehalts in einer Vielzahl von Stadien des thermomechanischen Umformprozesses und bei variierten Umformparametern.

Durch die Korrelation mit anderen hochauflösenden Charakterisierungsverfahren werden die Grenzen und Annahmen des elektrischen Widerstandes als Maß für die Quantifizierung von Niob diskutiert. Modellrechnungen nutzen die experimentellen Realdaten und beschreiben die Niob-Löslichkeit und seine Ausscheidungskinetik. Dadurch werden valide Aussagen über die werkstoffphysikalischen Prozesse in industriell relevanten Stahlsorten getroffen.

Abstract

A small addition of so-called microalloying elements such as niobium, titanium or vanadium significantly improves the mechanical properties of low-alloy steels. Thermo-mechanical forming, e.g. rolling, combines mechanical shaping and heat treatment and thus enables tailoring of the steel microstructure. This results in major potential savings because the amount of steel required can be reduced through improved mechanical properties.

With regard to the customized development of ever new steel grades with optimized properties and the increasingly important sustainable use of resources, it is very important in research and industry to be able to quantify the state of the alloying elements and their effect on the microstructure at any point in the manufacturing process.

The present work focuses on the development of a methodology to precisely quantify niobium and its precipitates during thermomechanical rolling. In this context, electrical resistivity measurement allows the quick and highly sensitive measurement of the dissolved or precipitated niobium on the macro-scale and at a variety of stages of the thermomechanical process and varied deformation parameters.

By correlation with other high-resolution characterization techniques, the limitations and assumptions of electrical resistivity as a measure for niobium quantification are discussed. Model calculations employ the experimental real data and describe the niobium solubility and its precipitation kinetics. By this, valid conclusions are drawn about the material physics in industrially relevant steel grades.

Danksagungen

Ich danke besonders Prof. Dr.-Ing. Frank Mücklich. Er hat mich seit Beginn meines Studiums begleitet und in allen Fragen immer unterstützt. Letztendlich hat er auch die Aufsicht zum Verfassen meiner Dissertation übernommen. Die Zeiten am Lehrstuhl und am MECS waren sehr angenehm und für mich sowohl fachlich als auch persönlich eine Bereicherung.

Professor Dr. mont. Christian Motz danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens. Ich danke allen, die es mir ermöglicht haben, meine Promotion in einem industriellen Umfeld anzufertigen. Ich möchte besonders meinen Dank an Paul Lalley von CBMM aussprechen. Weiterhin danke ich herzlichst Prof. Dr.-Ing. Hardy Mohrbacher und Dr.-Ing. habil. Volker Flaxa für ihr starkes Engagement während der gemeinsamen Projektarbeit. Prof. Mohrbacher danke ich für die zahllosen Korrespondenzen und gemeinsamen Veröffentlichungen. In ihm habe ich einen unschätzbar wertvollen Lehrmeister über mikrolegierte Stähle gefunden. Ich danke den Mitarbeitern der F&E der Dillinger Hüttenwerke AG unter der Leitung von Volker Schwinn. Besonders danke ich Dr.-Ing. Thorsten Staudt und Dr.-Ing. Eric Detemple, die mich neben der Diskussion zahlreicher methodischer und experimenteller Detailfragen auch in vielerlei organisatorischen Punkten unterstützt haben. Eric Detemple danke ich besonders für viele Stunden angenehmer Diskussionen und für die fachliche Unterstützung.

Ich möchte von ganzem Herzen Dr.-Ing. Dominik Britz danken. Er war von Anfang meiner Zeit am Lehrstuhl mein Mentor und später am MECS auch mein Vorgesetzter. Bereits seit meiner Bachelorabschlussarbeit hat er mir extrem großes Vertrauen entgegengebracht. Darüber hinaus hat er mir immer wieder tolle Gelegenheiten gegeben, mich auf allen Ebenen weiterzuentwickeln.

Ohne meine guten Kollegen am Lehrstuhl wäre die Arbeit nur halb so viel Freude ge-

wesen. In unzähligen Stahlgruppentreffen und Kaffeerunden haben sich auch so einige gute Ideen entwickelt, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Besonderer Dank gilt den Kollegen der Stahlgruppe: Pranav, Martin, Lucía, Leandro, Agustina, Dominik. Vielen Dank an Dr.-Ing. Jeni Barrreiro und der Atomsondengruppe für ihren ständigen Einsatz um „unsere LEAP“. Ich danke außerdem Dr.-Ing. Sebastian Suarez für die Bereitstellung der elektrischen Messapparaturen und wertvollen Diskussionen. Einen großen Dank an Leandro Nakamura für die Messungen am Röntgendiffraktometer. Dr.-Ing. Christoph Pauly und Sebastian Slawik danke ich für stets offene Ohren bei allerlei fachlichen und organisatorischen Fragen und Sorgen.

Prof. Dr. Tobias Kraus und Louis Weber vom Leibniz-Institut für Neue Materialien danke ich herzlichst für die fachlich sehr interessante Zusammenarbeit in der Partikelanalyse und die gemeinsamen Veröffentlichungen.

Ich danke weiterhin Marc Laub vom Lehrstuhl Werkstoffwissenschaften und Methodik für die Fertigung eines Messaufbaus für die elektrische Widerstandsmessung.

Besonderer Dank gilt meinen Masteranden und Praktikanten Adrian Herges, Emina Vardo, Manuel Escaray und Francisco Almeida für die wertvolle Zusammenarbeit, viele gute Ideen und die tatkräftige Unterstützung bei meinen Experimenten.

Wolfgang Ott und Sascha Schneider stellvertretend für die zentrale Werkstatt danke ich vielmals für die Hilfe bei der Herstellung von experimentellen Aufbauten.

Daneben sei allen Korrekturlesern herzlichst gedankt: Jeni, Christoph, Dominik, Anja und Carina.

Zuletzt danke ich von Herzen meiner Familie und meinen Eltern, die mich bis hierher immer vollends unterstützt haben. Aus der Familie meiner Frau danke ich von Herzen meiner 장모님 für einen ganzen Monat wertvoller Unterstützung, um mir den Rücken für das Verfassen meiner Dissertation freizuhalten.

Ganz besonders und nicht zuletzt danke ich von Herzen meiner Frau Sen, die mich in all den Jahren stets unterstützt hat und mir daneben grenzenloses Verständnis und Geduld entgegengebracht hat. Ohne deine tatkräftige Motivation und Liebe hätte ich diese Arbeit niemals geschafft!

Liste der Abkürzungen

Symbole

a	chemische Aktivität
a_{NbC}	Gitterkonstante von NbC
A	stromdurchflossene Querschnittsfläche
\mathcal{A}	Parameter des Löslichkeitsprodukts
b	Burgersvektor von Austenit
\mathcal{B}	Parameter des Löslichkeitsprodukts
β	Aktivitätskonstante
β^*	modifizierte Aktivitätskonstante
c_0, C_i	Bulk-Konzentrationen
c_s	Oberflächenkonzentration
$c_{x,t}$	Konzentration in Tiefe x nach Zeit t
D_0	Arrhenius-Vorfaktor des Diffusionskoeffizienten
D	Diffusionskoeffizient
δ	mittlere Weglänge von Elektronen
$\Delta G_{\text{ppt}}^\gamma$	Erhöhung der Gibbsschen Energie durch den Kapillar- bzw. Thompson-Effekt
ΔG_{int}	aufzubringende Grenzflächenenergie eines Ausscheidungskeims
ΔG_\perp	Energiebeitrag der Versetzungen zur Bildung eines Ausscheidungskeims
$\Delta U, \Delta I, \Delta R, \Delta l,$ $\Delta d, \Delta A$	statistische Unsicherheiten von elektrischer Spannung, Stromstärke, Widerstand, Kontaktabstand, Zylinderdurchmesser, Querschnittsfläche

ΔG_{chem}	freiwerdende chemische Energie eines Ausscheidungskeims
ΔG_{ppt}^0	Gibbssche freie Energie der Ausscheidungsbildung und Auflösung
ΔS_{ppt}^m	Ideale Mischungsentropie von Karbonitridausscheidung
ΔH_{ppt}^m	Mischungs- bzw. Exzessenthalpie
e	Elementarladung
F_P	<i>pinning</i> -Kraft einer Ausscheidung auf eine Austenitkorngrenze
F_R	Triebkraft für Rekristallisation der Austenitmikrostruktur
g_v	volumetrische chemische Energie eines Ausscheidungskeims
γ	chemischer Aktivitätskoeffizient
Γ	Gibbsscher Grenzflächenexzess
h	Avrami-Konstante
I	elektrische Stromstärke
k	Avrami-Konstante
k_s	Löslichkeitsprodukt
K	Beugungsvektor
K^{eq}	Gleichgewichtskonstante im Massenwirkungsgesetz
l	Abstand von Messkontakten für die Spannungsmessung
λ	Wellenlänge
m_e	Elektronenmasse
M_{Nb}	molare Masse von Nb
M, X	Metallatom, interstitielles Atom
MX_{ppt}	Karbonitrid- bzw. interstitielle Ausscheidung
μ	chemisches Potential
μ_{Aust}	Schermodul in Austenit
n	volumetrische Teilchendichte
n_e	Ladungsträgerdichte
N_{Fe}	volumetrische Fe-Atomdichte
ν_F	Geschwindigkeit der Fermifläche
ξ	Volumenbruch gebildeter Ausscheidungen in Avrami-Gleichung

P	Menge der thermomechanischen Umformparameter
φ	Umformgrad
$\dot{\varphi}$	Dehnrade
Φ	elektrisches Potential
Q	Aktivierungsenergie
r	Ausscheidungsradius
r^*	kritischer Radius eines Ausscheidungskeims
R	elektrischer Widerstand
R_g	universelle Gaskonstante
\mathcal{R}^2	Bestimmtheitsmaß
$\langle r \rangle$	mittlerer Teilchenabstand
ρ	spezifischer elektrischer Widerstand
ρ_C	spezifischer elektrischer Widerstand durch C in Stahl
$\rho_{p,e}$	spezifischer elektrischer Widerstand durch Streuung an Phononen und Elektronen
ρ_i	spezifischer elektrischer Widerstandsanteil von Defekten
ρ_{\perp}	spezifischer elektrischer Widerstand von Versetzungen
ρ_{GB}	spezifischer elektrischer Widerstand von Korngrenzen
ρ_{γ}	spezifischer elektrischer Grenzflächenwiderstand
ϱ_{\perp}	Versetzungsdichte
$\varrho_{\alpha}, \varrho_{Aust}, \varrho_{TiN}$	Massendichte von Ferrit, Austenit und TiN
S_{Fe}, S_{Cu}	Seebeck-Koeffizienten von Fe und Cu
S_V	volumetrische Korngrenzenfläche
σ	Standardabweichung des Messmittelwerts
σ_{ppt}^{γ}	Grenzflächenenergie zwischen Austenit und Karbonitridausscheidung
σ_{GB}^{γ}	Grenzflächenenergie der Austenitkorngrenze
t	Prozesszeit, Reaktionszeit
T_{Aust}	Austenitisierungstemperatur oder Brammenwiedererwärmungstemperatur

T	Temperatur
T_{Umf}	Umformtemperatur
T_{Total}	Gesamtzahl aller detektierten Atome
τ	mittlere Stoßzeit von Elektronen
U	elektrische Spannung
U_T	Thermospannung
V_m	molares Volumen
V_V	Volumenfraktion
$w_{\text{Nb}}, w_{\text{Ti}}, w_{\text{C}}, w_{\text{N}}$	Massenbrüche von Nb, Ti, C, N in Karbonitridausscheidung
Ω	Regulärer Mischungsparameter
x, y, z	Molenbruchverhältnisse von Metall- und Nichtmetallatomen in Karbonitridausscheidung
X_M, X_X	Molenbruchverhältnisse von Metallatom und Nichtmetallatom in Lösung
$\chi_{\text{Nb}}, \chi_{\text{Ti}}, \chi_{\text{C}}, \chi_{\text{N}}$	Molenbrüche von Nb, Ti, C, N in Karbonitridausscheidung
$[\text{Nb}], [\text{Ti}], [\text{C}], [\text{N}]$	im Mischkristall gelöste Elemente in gew.-%
$[\text{Nb}]^{\text{eq}}$	Nb in Lösung im Gleichgewicht in gew.-%

Abkürzungen

AC	luftabgekühlt, von engl. <i>air-cooled</i>
APT	Atomsondentomographie, von engl. <i>atom probe tomography</i>
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie, von engl. <i>energy dispersive x-ray spectroscopy</i>
FIB	fokussierter Ionenstrahl, von engl. <i>focused ion beam</i>
HSLA	Mikrolegierter niedrigkohliger Stahl, von engl. <i>high-strength low-alloy</i>
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma von engl. <i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i>
krz	kubisch-raumzentriert
LEAP	engl. <i>local electrode atom probe</i>
OES	Optische Emissionsspektroskopie
PAGB	ehemalige Austenitkorngrenze(n), von engl. <i>prior austenite grain boundaries</i>
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
RRR	elektrisches Restwiderstandsverhältnis, von engl. <i>residual resistivity ratio</i>
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop(ie), von engl. <i>scanning transmission electron microscopy</i>
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
TMCP	Thermomechanischer Prozess, von engl. <i>thermo-mechanical control process</i>
XRD	Röntgenbeugung, von engl. <i>x-ray diffraction</i>
ZTU	Zeit-Temperatur-Umwandlung

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Rolle der Mikrolegierungselemente	1
1.2	Methoden zur Quantifizierung von Mikrolegierungselementen in Stählen mit Fokus auf Niob	6
1.3	Erweiterte Aufgabenstellung	9
2	Materialauswahl und Probenherstellung	13
2.1	Probenschmelzen	13
2.2	Simulation des Thermomechanischen Prozesses	16
2.2.1	Brammenwiedererwärmung	17
2.2.2	Warmumformung	18
3	Entwicklung der Methodik zur Charakterisierung der Ausscheidung und Auflösung von Mikrolegierungselementen in Stählen	20
3.1	Elektrische Widerstandsmessung zur Quantifizierung von Mikrolegie- rungselementen	20
3.1.1	Einfluss von Fremdatomen	22
3.1.2	Versetzungseinfluss	27
3.1.3	Korngrenzeinfluss	28
3.1.4	Segregationseinfluss	29

3.1.5	Einfluss von Ausscheidungen	30
3.1.6	Fazit der Mikrostrukturdefekte beim elektrischen Widerstand	32
3.1.7	Messaufbau	33
3.1.8	Größeneffekte bei kleinen Proben	37
3.2	Atomsondentomographische (APT) Charakterisierung von Mikrolegierungselementen in Ausscheidungen und im Mischkristall	40
3.2.1	APT-Quantifizierung gelöster Mikrolegierungselemente	42
3.2.2	APT-Quantifizierung von Karbonitriden	46
3.2.3	Verbesserte Quantifizierung von Karbonitriden durch chemische Extraktion und Wiedereinbettung	53
4	Auflösung von Karbonitriden während der Brammenwiedererwärmung	61
4.1	Widerstandsmessung nach der Brammenwiedererwärmung	63
4.1.1	Einfluss von Segregationen auf den elektrischen Widerstand	65
4.1.2	Einfluss der Mikrostrukturdefekte auf den elektrischen Widerstand	71
4.1.3	Zusammenfassung der Einflüsse der Mikrostruktur auf den gemessenen elektrischen Widerstand	73
4.2	Löslichkeitsberechnung von (Nb,Ti)(C,N)-Ausscheidungen	76
4.2.1	Thermodynamisches Modell	78
4.2.2	Atomsondentomographische Quantifizierung der Zusammensetzung von (Nb,Ti)(C,N)	81
4.2.3	Massenbilanz für die Berechnung der gelösten Konzentration von Ti, C und N	82
4.2.4	Korrigierte Massenbilanzen unter Berücksichtigung von großen, unlöslichen TiN-Ausscheidungen	83
4.2.5	Löslichkeitsprodukt von (Nb,Ti)(C,N) und Vergleich mit Literaturwerten von simplen binären Karbiden/Nitriden	87

4.2.6	Vergleich des experimentellen Löslichkeitsprodukts mit theoretischen Modellen	90
4.3	Zusammenfassung Brammenwiedererwärmung	92
5	Ausscheidung von Karbonitriden während der Warmumformung	94
5.1	Mikroskopische Charakterisierung von dehnungsinduzierten Nb(C,N)-Ausscheidungen	95
5.2	Charakterisierung der Ausscheidungskinetik von dehnungsinduzierten Niob-Karbonitriden mittels elektrischer Widerstandsmessung	100
5.3	Modellrechnungen der Ausscheidungskinetik	112
5.4	Zusammenfassung Warmumformung	123
6	Ausblick und Zusammenfassung	125
6.1	Prozesse nach der Warmumformung	125
6.2	Erhöhung der Messgenauigkeit der Widerstandsmessung	129
6.3	Zusammenfassung der vorliegenden Arbeit	135
A	Bestimmung der Messunsicherheiten in der elektrischen Widerstandsmessung	138
B	Röntgenographische Bestimmung der Defektdichte	142
C	Metallographische Präparation	146
C.1	Metallographisches Ätzen	146
C.2	C-Replika-Herstellung	147
	Literaturverzeichnis	165

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Rolle der Mikrolegierungselemente

Mikrolegierte niedrigkohlige Stähle („*high-strength low-alloy*“, HSLA) sind ein zentraler Baustein für die Bewältigung der klimapolitischen Herausforderungen unserer Zeit. Ein ausgewogener Mix aus erneuerbaren Energien ist angewiesen auf Windkraft, für deren Anlagen, besonders offshore, eine große Stahlmenge benötigt wird. Maßgeschneiderte Stähle im Automobil dienen dem gezielten Leichtbau und der Erhöhung der Crashesicherheit. Für Strukturbauten wie Brücken oder Gebäude entsteht ein großes Einsparpotential hinsichtlich Kosten und Gewicht bei Verwendung fester und zäher Stahlwerkstoffe, weil diese kleiner dimensioniert werden können. Die ökonomischen Vorteile multiplizieren sich außerdem, da kleinere und leichtere Bauteile effizienter transportiert und verschweißt werden können.

Traditionell wurde die Zugfestigkeit von Stahl maßgeblich durch den Gehalt von Kohlenstoff (C) in dem hauptsächlich aus Eisen (Fe) bestehenden Mischkristall gesteuert [1]. Mit steigendem C-Gehalt neigen Schweißnähte jedoch zur Rissbildung, weil die Schweißnaht gegenüber dem Grundgefüge beim Erstarren stark durchhärtet. Da sich Mitte des 20. Jahrhunderts aber das Schweißen von Stählen gegenüber anderen Verfahren wie z. B. dem Nieten durchgesetzt hatte, wurden Alternativen gesucht, um auch bei geringen C-Gehalten eine adäquate Stahlfestigkeit zu gewährleisten. Der Fokus wurde auf die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch die Kontrolle der Stahlmikrostruktur gelegt. Dies führte zur Entwicklung des thermomechanischen Prozesses („*thermo-mechanical controlled process*“, TMCP) [1]. In Abbildung 1.1a sind die

verschiedenen typischen Stadien des TMCP schematisch dargestellt. Nach dem Gießen, z. B. im Stranggussverfahren, wird der Stahl auf Temperaturen im oberen Austenitphasengebiet, also bei niedrigkohligen Stählen oberhalb 1 000 °C, isotherm gehalten, um das inhomogene Gussgefüge in eine homogene Austenitstruktur zu überführen. Die Korngröße wächst dabei im Falle von rein mit C legierten Stählen ungehindert (Abbildung 1.1b). Bei der Warmumformung (800 bis 950 °C) wird die grobkörnige Austenitstruktur verformt. Die eingebrachte Verformungsenergie führt zu einer hohen Dichte an Defekten, die wiederum die Triebkraft für die Austenitrekristallisation erhöhen. Bei der Abkühlung nukleiert an den Austenitkorn Grenzen Ferrit. Abhängig von der Abkühltemperatur und dem Legierungsgehalt transformiert das Austenitgefüge zu verschiedenen ferritischen Phasengemischen (Abbildung 1.1a). Es reicht von Martensit bei besonders schneller Abkühlung und höherem Legierungsgehalt über bainitische Zwischenstufengefüge hin zu gleichgewichtsnahem Ferrit bzw. Ferrit/Perlit nach einer langsamen Abkühlung [2]. Da Ferrit nur eine sehr geringe C-Löslichkeit gegenüber dem Austenit aufweist, sind im Falle der Abschreckgefüge eine beträchtliche Menge an C zwangsgelöst, was zu einer erhöhten Sprödigkeit führt. Ein optionaler Anlassschritt nach der Abschreckung erlaubt die gezielte Ausscheidung von C, wodurch die Zähigkeit unter Einbußen der Festigkeit wieder erhöht wird. Im finalen Stahlprodukt ist die Korngröße maßgeblich für die mechanischen Eigenschaften. Eine „feinkörnige“ Austenitmikrostruktur vererbt im Allgemeinen eine feinkörnige Ferritmikrostruktur. Ein feinkörniges Gefüge erhöht sowohl die Festigkeit als auch die Zähigkeit von Metallen, sodass es für niedriglegierte Stähle der wichtigste Mechanismus zur Einstellung der mechanischen Eigenschaften ist. Jedoch ist die Kornfeinung stark limitiert durch den TMPC-Prozess, da das Gefüge temperaturbedingt stets der eigenen Vergrößerung entgegenstrebt. Von technischer Seite müssen im Falle niedriglegierter Stähle auch sehr enge Zeitfenster bei den TMCP-Stadien, insbesondere während der Austenitisierung, eingehalten werden, weil ansonsten ein sehr breites Spektrum an Korngrößen und damit Materialeigenschaften erzielt wird.

Ein besonders wirksames Mittel zur deutlichen Steigerung sowohl der Festigkeit und Zähigkeit durch Kornfeinung in HSLA-Stählen ist die Zugabe der Metalle Niob (Nb), Ti-

tan (Ti) und Vanadium (V) in geringen Mengen ($< 0,1$ gew.-%), was oft als Mikrolegieren bezeichnet wird [1]. Diesen Elementen ist eine starke Affinität zu den nichtmetallischen Elementen Kohlenstoff (C) und Stickstoff (N) und eine relativ geringe Löslichkeit im Fe-Gitter, auch bei hohen Austenittemperaturen, gemein. Neben der Wirksamkeit der Mikrolegierungselemente im gelösten Zustand, vor allem Nb [3], sind Ausscheidungen der Metallatome mit den nichtmetallischen Elementen C und N besonders effektiv für die Kornfeinung. Im Weiteren wird der Fokus auf die Wirkung von Nb gelegt.

Die Abbildung 1.1b verdeutlicht, welche Rollen Nb-haltige Ausscheidungen über den Verlauf des TMCP besitzen. Damit geht eine unterschiedliche Ausscheidungsgröße einher, die im Allgemeinen zu niedrigeren Entstehungstemperaturen hin absinkt [4]. Während der Austenitisierung hindern diese das Austenitkornwachstum und während der Warmumformung verzögert Nb die Rekristallisation verformter Austenitkörner. Es erhöht im Vergleich zu den anderen Mikrolegierungselementen besonders stark die Rekristallisations-Stop-Temperatur, oberhalb derer der Großteil des Austenitgefüges rekristallisiert (Abbildung 1.2a) [5]. Stattdessen wird eine Langstreckung der Austenitkörner in Walzrichtung beobachtet (engl. *pancaking*), nach der die Defektstruktur bis zur Austenit-Ferrit-Transformation erhalten bleibt. Dies geschieht einerseits durch die Schleppwirkung, die bestimmte Legierungselemente, vor allem Nb, auf die Austenitkorngrenze ausüben (engl. *solute drag*) [6–9]. Andererseits induziert die Verformung die Bildung von Nb-Ausscheidungen innerhalb versetzungsreicher Strukturen, die besonders effektiv die Rekristallisation verzögern [5]. Das Schaubild von Eisenhut [10] in Abbildung 1.2b verdeutlicht die beiden getrennten Effekte besonders gut. Speer *et al.* [11] ermittelten experimentell eine deutlich stärkere Wirkung von dehnungsinduzierter Ausscheidung auf die Rekristallisationsbehinderung verglichen mit dem *solute drag*. Die ermöglichten höheren Walztemperaturen erfordern geringere Umformkräfte. Das nicht rekristallisierte Austenitgefüge vererbt ein bereits feines Gefüge mit einer hohen Dichte an Defekten. Diese ermöglichen die Nukleation noch feinerer Ferritkörner.

Zum anderen wirkt Nb besonders ausgeprägt bei der Phasentransformation vom Austenit zum Ferrit, bzw. Martensit, weil die Nukleation von Ferrit im Austenit behindert wird [13, 14]. Dies äußert sich in der Absenkung der sog. Martensit-Start-Temperatur,

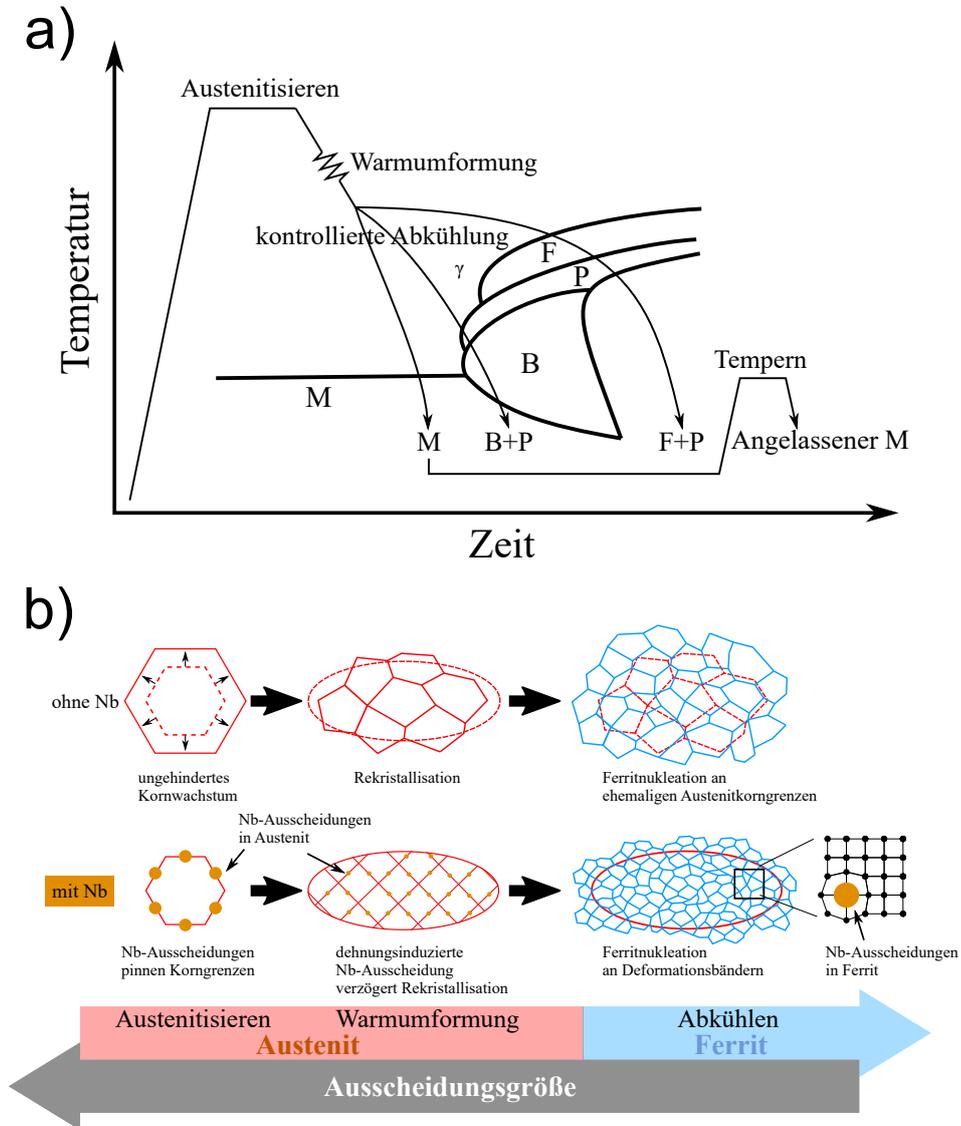


Abbildung 1.1: Schema des TMCP und des Effekts des Mikrolegierungselements Nb auf die Stahlmikrostruktur. a) Verschiedene TMCP-Stadien und resultierende Gefüge (M: Martensit, B: Bainit, P: Perlit, F: Ferrit). b) Schematischer Vergleich der Mikrostrukturentwicklung während des TMCP von Stahl ohne Mikrolegierung und am Beispiel der Mikrolegierung mittels Nb. Gestrichelte Linien stellen das jeweils ehemalige Gefüge dar, durchgezogene das vererbte Gefüge (adaptiert an [4]).

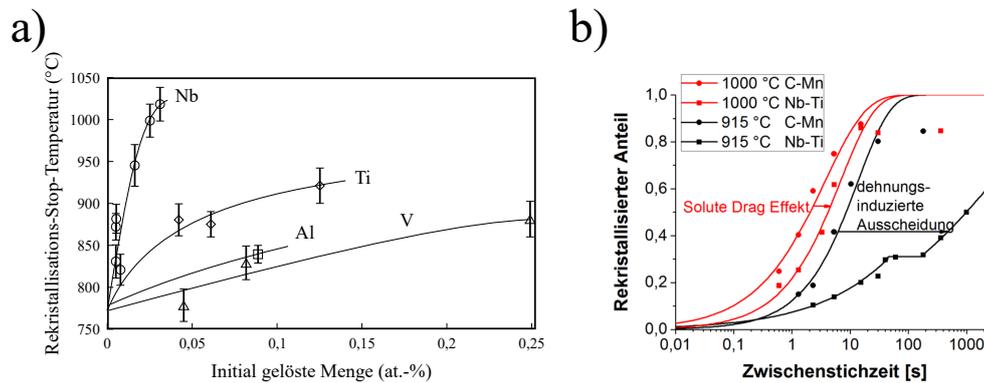


Abbildung 1.2: Wirkung von Mikrolegierungselementen auf das Rekristallisationsverhalten. a) Veränderung der Rekristallisations-Stop-Temperatur, oberhalb derer das verformte Austenitgefüge größtenteils rekristallisiert, in Abhängigkeit von den Mikrolegierungsgehalten von Nb, Ti, V sowie Aluminium (Al). Besonders wirksam ist Nb (adaptiert an [12], used with permission of The Minerals, Metals & Materials Society). b) Wirkung von Nb auf die Rekristallisationskinetik durch *solute drag* und dehnungsinduzierte Nb-Ausscheidung in Abhängigkeit von der Verformungstemperatur [10].

also der Temperatur, unterhalb derer sich Martensit bildet. Damit beeinflusst die gelöste Nb-Menge die Morphologie des Transformationsgefüges (bainitisch oder martensitisch) und damit direkt die mechanischen Eigenschaften des Stahlprodukts.

Moderne Stähle enthalten, wie oben angedeutet, meist mehrere Mikrolegierungselemente. Zu den klassischen zählen die Metalle Nb, Ti und V, die mit den Nichtmetallen C und N jeweils unterschiedlich temperaturlösliche Verbindungen bilden. Diese sind dadurch oft komplex. Neben einfachen Karbiden (NbC, TiC, VC) und Nitriden (NbN, TiN, VN) werden in der Literatur auch Mischungen aus Atomen der Metalle und Nichtmetalle erwähnt [1, 15, 16]. Ein Nb(C,N) besitzt beispielsweise wie ein NbC ein kubisch-flächenzentriertes NaCl-Gitter, bei dem teilweise C durch N ersetzt ist. In diesem Fall bezeichnet man die Ausscheidungen als Karbonitride. Die einfache Darstellung als NbC bedeutet strenggenommen, dass im Gitter die Nb- und C-Atome in gleichem Verhältnis auftreten. In vielen Arbeiten wurde die Zusammensetzung von NbC_{0,87} angenommen [17–19], was bedeutet, dass auf ein Nb-Atom 0,87 C-Atome kommen, bzw. Leerstellen im Gitter vorhanden sind. Auch Metallatome können gemischt vorkommen, z. B. als (Ti,Nb)(N,C) oder (Nb,Ti)(C,N). Konventionell wird das häufigere Metall- und

Nichtmetallelement an die vordere Stelle gestellt¹. Eine umfangreiche Zusammenfassung ist durch Baker gegeben [20]. Zusätzlich zu der Ausscheidung von scheinbar ideal gemischten Karbonitriden gibt es zahlreiche experimentelle Befunde von heterogenen Ausscheidungen, bei denen z. B. eine Nb-reiche Karbonitridphase auf Ti-reichen Kern, meist ein TiN, aufgewachsen ist. Das wurde mit der Prozessführung in Verbindung gebracht [15, 16, 20, 21].

Daneben beeinflussen Nb und deren Ausscheidungen auch die Wirkmechanismen anderer Legierungselemente oder Verunreinigungen im Stahl. So beschreiben Wang *et al.* [22] die Erhöhung der Bruchzähigkeit von Stählen mit Chrom (Cr) und Molybdän (Mo), wenn diese Nb enthielten. Interessanterweise war die Verbesserung nicht auf die direkte oben beschriebene Wirkung von Nb auf die Gefügestruktur zurückzuführen, sondern auf die Bindung von Mo innerhalb von NbC in einem Prozessfenster, wo sich ansonsten grobe Mo-Karbide auf Korngrenzen bildeten. Weiterhin ist es Gegenstand derzeitiger Forschung, H-induzierte Materialversprödung in Strukturstählen zu verringern [23, 24]. Atomsondentomographische (APT) Untersuchungen wiesen hochaufgelöst die Bindung von Deuterium an NbC-Ausscheidungen bzw. in deren Umfeld nach [24].

1.2 Methoden zur Quantifizierung von Mikrolegierungselementen in Stählen mit Fokus auf Niob

Die präzise Quantifizierung der Ausscheidung von Mikrolegierungselementen, hier mit Fokus auf Nb, bzw. von deren Auflösung über den gesamten TMCP-Verlauf erlaubt einerseits ein noch besseres Verständnis von dessen Rollenvielfalt beim Maßschneiden der Mikrostruktur. Andererseits kann der Rohstoff Nb effizienter eingesetzt werden, um optimale Stahleigenschaften zu erzielen.

Die Nb-Menge kann über den ausgeschiedenen oder aufgelösten Anteil definiert werden. Die Methoden, Nb in Lösung zu messen, können ganz allgemein in direkte und

¹Die Formulierung in Form von (Ti,Nb)(C,N) mit Indizes, z. B. mit $(\text{Ti}_{0,7}, \text{Nb}_{0,3})(\text{N}_{0,9}, \text{C}_{0,1})$ bedeutet, dass das Verhältnis von Ti und Nb 7:3 beträgt. In der vorliegenden Arbeit wurde die Zusammensetzung bestimmter Ausscheidungen ermittelt. Wo diese Werte Eingang in weitere Berechnungen und Diskussionen fanden, wurde die Zusammensetzung in der oben genannten Form angegeben. Ansonsten wurde auf die exakte Zusammensetzung hinsichtlich einer besseren Lesbarkeit verzichtet.

indirekte Methoden unterteilt werden. Dabei entspricht die direkte Messung der gelösten Nb-Menge und die indirekte Messung der Erfassung des Volumenanteils der ausgeschiedenen Partikel, aus dem der gelöste Nb-Anteil berechnet werden kann. Bei den gängigen Zugaben in HSLA-Stählen mit maximal 0,1 gew.-% Nb ergibt sich unter Annahme von stöchiometrischem NbC (NaCl-Gitter) mit einer Gitterkonstante von $a_{\text{NbC}} = 0,447 \text{ nm}$ innerhalb von Ferrit ($a_{\alpha} = 0,286 \text{ nm}$) bei kompletter Ausscheidung ein Volumenanteil $V_{\text{NbC}} = 0,115 \text{ vol.-%}$. Nur hochauflösende röntgenographische Phasenanalysen im Synchrotron können NbC-Beugungsmaxima qualitativ auflösen [25], wobei selbst dort eine hohe Messunsicherheit verbleibt.

Mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) können Ausscheidungen und deren Größenverteilungen auch direkt abgebildet werden, entweder in dünnen Proben oder in dünnen Filmen aus C, auf denen aus dem Stahl herausgelöste Ausscheidungen für die TEM-Analyse fixiert wurden (sog. C-Replika) [26]. In Dünnschichten aus Bulk-Stahl stört der Abbildungscontrast aufgrund der mikrostrukturellen Defekte, sodass eine Ermittlung der Volumenfraktion der Ausscheidungen vor allem bei kleinen Ausscheidungen mit großen Unsicherheiten behaftet ist. Der Contrast von Ausscheidungen ist besser in C-Replika, jedoch können auch dort kleinste Ausscheidungen nicht einfach von anderen Defekten, die sich topographisch in den C-Film übertragen haben, unterschieden werden. Außerdem werden generell nicht alle Ausscheidungen aus dem ursprünglichen Stahlvolumen auf einem C-Replika fixiert und kleinste Ausscheidungen werden potenziell chemisch aufgelöst [27]. Eine Berechnung der Volumenfraktion der Ausscheidungen ist dadurch nicht repräsentativ für den untersuchten Stahl. Auch wurde aus der Abwesenheit von Ausscheidungen im C-Replika auf z. B. den Zustand der totalen Auflösung aller Ausscheidungen während einer Temperaturbehandlung im hohen Austenittemperaturgebiet geschlossen [28]. Dadurch kann es zu Fehlinterpretationen der Löslichkeit von Ausscheidungen kommen.

Wenn der Stahl komplett chemisch oder elektrochemisch aufgelöst wird, können die elektrochemisch edleren Ausscheidungen aus dem Überstand herausgefiltert oder zentrifugiert werden, um mittels TEM oder elementar-analytisch im Kolloid auf ihre Menge, Partikelgröße und Zusammensetzung analysiert zu werden [29,30]. Die Problematik

der Auflösung der Ausscheidungspartikel tritt auch hier auf [27].

Als weitere Methode wurde einer Steigerung der Härte als Maß für die fortgeschrittene Auflösung bzw. Ausscheidung von NbC genannt [18]. Dabei wurden jedoch die eingangs beschriebenen vielschichtigen Wechselwirkungen von gelöstem Nb auf die Materialgefüge, die wiederum die Härte beeinflussen, unterschlagen. Auch wird die Härte durch gelöstes Nb und C selbst erhöht.

Sehr weit verbreitet ist die Untersuchung der Ausscheidungsbildung auf Basis von mechanischen Prüfverfahren, bei denen der Verlauf der Rekristallisation bei warmumgeformten Proben aus der zeitabhängigen Spannungsrelaxation [31], gestuften Torsionsversuchen [5,32] oder Doppelschlag-Versuchen [5,33] berechnet wurde.

Die direkten Methoden messen den im Stahl gelösten Nb-Gehalt für den jeweiligen Zustand. Auch zu diesem Zweck wird die (elektro-)chemische Extraktionsmethode häufig verwendet, indem in dem zentrifugierten bzw. gefilterten Überstand der gelöste Nb-Gehalt mittels spektroskopischer Methoden, z. B. Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. *inductively coupled plasma mass spectrometry*, ICP-MS) bestimmt wird [27,34,35]. Durch das große Volumen des aufgelösten Stahls im mm³-Bereich ist die Messgenauigkeit sehr hoch. Jedoch ist, ebenso wie bei der Partikelanalyse, eine Verfälschung des Ergebnisses durch teilweises Auf- oder Anlösen von Ausscheidungen nicht auszuschließen [27].

Die APT hat die für alle Quantifizierungsmethoden einzigartige Fähigkeit, sowohl die Menge an Elementen in Lösung direkt als auch in Form von Ausscheidungen indirekt quantifizieren zu können. Dies verdankt die Technik der 3D-Darstellung des atomaren Aufbaus der Mikrostruktur mit einer räumlichen Auflösungsfähigkeit im sub-nm-Bereich. Gekoppelt mit einem Massenspektrometer kann die chemische Identität von Atomen ebenfalls ermittelt werden. Die APT ist für die Quantifizierung der im Stahl gelösten Nb-Gehalte sehr gut geeignet [34,35]. Insbesondere können, im Gegensatz zu anderen Techniken, auch kleinste Ausscheidungen < 1 nm räumlich von der umgebenden Stahlmatrix getrennt analysiert werden und verfälschen somit nicht das Ergebnis der Zusammensetzung der Matrix. Die hohe Auflösungsfähigkeit ist gekoppelt

mit einem extrem kleinen untersuchten Volumen im Bereich von $100\,000\text{ nm}^3$, wodurch sich die Frage nach der statistischen Verwertbarkeit der Zusammensetzungsanalysen stellt, insbesondere im Hinblick auf lokale chemische und strukturelle Inhomogenitäten. Graux *et al.* [34] haben kürzlich experimentell bei Ti-reichen Ti-Nb-Karbiden gezeigt, dass aus der gelösten Menge aus APT-Messungen umgekehrt auch die Volumenfraktion der Ausscheidung berechnet werden kann. Die Werte stimmten gut mit ICP-MS-Messungen des gelösten Nb-Anteils überein und deckten sich mit thermodynamischen Simulationen.

Weder als direkt noch indirekt kann die Messung des elektrischen Widerstands zur Quantifizierung von Ausscheidungsprozessen bezeichnet werden. Die Technik ist höchst sensitiv auf alle mikrostrukturellen Defekte und eine eher selten verwendete Methode für die Charakterisierung von Ausscheidungsprozessen in Metallen. Im Falle von Stahlwerkstoffen wurden dadurch die Ausscheidung bzw. Auflösung von Nb [36–38], Kupfer (Cu) [39] oder C [40] gemessen. Dies geschah auf Basis der Annahme, dass gelöste Elemente, im Gegensatz zu in Ausscheidung gebundenen, den elektrischen Widerstand einer Legierung viel stärker erhöhen. Tatsächlich nutzte man die elektrische Widerstandsmessung gezielt zur Detektion feinsten Cluster, also der Anhäufung weniger Fremdatome in ausgelagerten Aluminiumlegierungen [41, 42]. In diesen speziellen Fällen war die Fremdatomkonzentration und damit die Menge der Cluster so hoch, dass ein messbarer Widerstandsanstieg zu einem Maximum (und damit Festigkeitsoptimum) bei kleinsten Clustern messbar war, bevor der Widerstand getrieben durch die fortschreitende Ausscheidung kontinuierlich absank.

1.3 Erweiterte Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Charakterisierung der Niobausscheidung in Nb-Ti-mikrolegierten niedrigkohligen HSLA-Stählen. Besonderer Fokus liegt auf der Quantifizierung der Menge an Nb, die im Stahl gelöst vorliegt. Dazu werden Atomsondentomographie und Elektronenmikroskopie mit elektrischer Widerstandsmessung kombiniert eingesetzt. Während die mikroskopischen Methoden sehr lokalisiert

sind, erlaubt die Widerstandsmessung eine makroskopische Aussage über die gelöste Nb-Menge im Festkörper.

Das Methodenkapitel beschreibt die elektrische Widerstandsmessung in Metallen und die mikrostrukturellen Effekte, die den spezifischen elektrischen Widerstand beeinflussen. Es wird begründet, warum der spezifische elektrische Widerstand als Maß für die Menge an im Fe-Mischkristall gelösten Nb herangezogen werden kann. Ein Messaufbau wird entwickelt, um elektrische Widerstände mit einer Genauigkeit zu messen, die erlaubt, Unterschiede in der gelösten Nb-Menge zu quantifizieren.

Den zweiten methodischen Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bildet die Ausscheidungscharakterisierung mittels APT. Detailliert wird darauf eingegangen, welche Besonderheiten bei der Quantifizierung von Nb und seinen Ausscheidungspartnern sowohl in gelöster Form als auch in Ausscheidungen vorliegen. Eine methodische Weiterentwicklung, die auf die verbesserte Quantifizierung von Ausscheidungen mittels APT abzielt, wird vorgestellt.

Die unterschiedlichen Stationen und mikrostrukturellen Aspekte während des TMCP, bei denen die Charakterisierung des Nb-Zustands von Bedeutung ist, ist in einem einfachen Schema in Abbildung 1.3 verdeutlicht. Die Rollen von Nb und den anderen Ausscheidungspartnern sind sehr komplex und die Prozessschritte bedingen sich durch ihren kompetitiven Charakter mit Hinblick auf die Freistellung oder Bindung an gelöstem Nb in Form von Ausscheidungen untereinander.

Im Kapitel Brammenwiedererwärmung wird die temperaturabhängige Auflösung der (Nb,Ti)(C,N)-Karbonitride, die nach dem Gießen im Stahl vorliegen, untersucht. In diesem Prozessschritt ist in technologischer Hinsicht von Bedeutung, die temperaturabhängige Auflösung von Nb vorherzusagen, sodass dieses im weiteren Prozessverlauf optimal ausgenutzt wird. Von ökologischer und ökonomischer Seite ist die Untersuchung wichtig, da die notwendigen Lösungstemperaturen in industriellen Öfen einen maßgeblichen Faktor beim Gesamtenergieverbrauch während der Herstellung darstellen.

Im Kapitel Warmumformung wird die Kinetik der dehnungsinduzierten Nb-

Ausscheidung in Form von Nb(C,N) nach einer Umformung bei niedrigen Austemittemperaturen zwischen 800-1 000 °C aufgenommen. Es werden neben der Umformtemperatur auch die Zeiten nach der Umformung untersucht. Die Ergebnisse aus der elektrischen Widerstandsmessung werden durch Vergleiche mit einfachen Modellrechnungen und mit anderen Mikroskopieaufnahmen verifiziert.

Im Kapitel Ausblick und Zusammenfassung wird ein Ausblick auf weitere Untersuchungen insbesondere während oder nach der Austenit-Ferrit-Transformation und der Nb-Ausscheidung im Ferrit gegeben.

Die vorliegende Arbeit ist zu großen Teilen in Fachzeitschriften mit Peer-Review veröffentlicht worden [43–45]:

- Journal of Materials Research and Technology, 2022: J. Webel, H. Mohrbacher, E. Detemple, D. Britz und F. Mücklich, „*Quantitative analysis of mixed niobium-titanium carbonitride solubility in HSLA steels based on atom probe tomography and electrical resistivity measurements*“ [43].
- Ultramicroscopy, 2021: J. Webel, L. Weber, E. Vardo, D. Britz, T. Kraus und F. Mücklich, „*Particle encapsulation techniques for atom probe tomography of precipitates in microalloyed steels*“ [44].
- Metals, 2020: J. Webel, A. Herges, D. Britz, E. Detemple, V. Flaxa, H. Mohrbacher und F. Mücklich, „*Tracing microalloy precipitation in Nb-Ti HSLA steel during austenite conditioning*“ [45].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden außerdem die Masterarbeiten von Adrian Herges, Emina Vardo und Manuel Escaray betreut.

1.3 Erweiterte Aufgabenstellung

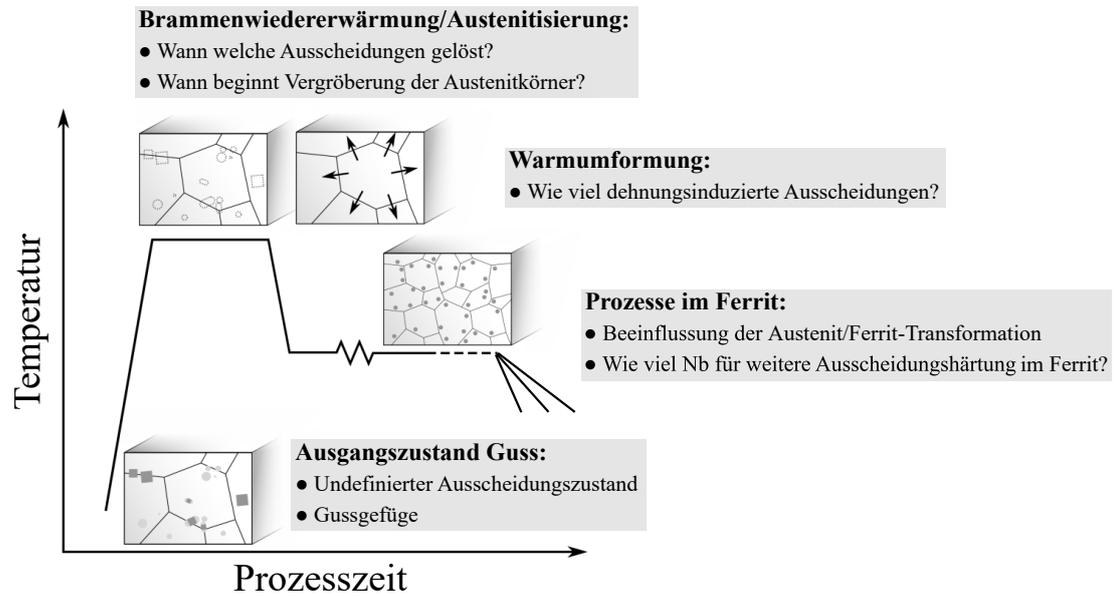


Abbildung 1.3: Prozessschema des TMCP ausgerichtet auf die Fragestellung nach dem Zustand von Nb während der einzelnen Prozessstadien. Die vorliegende Arbeit umfasst die Beschreibung der Stadien vom Gussausgangszustand, der Brammenwiedererwärmung bzw. Austenitisierung und der Warmumformung und gibt einen Ausblick auf die Prozesse bei der Phasentransformation von Austenit zu Ferrit und innerhalb des Ferritphasengebiets.

Kapitel 2

Materialauswahl und Probenherstellung

2.1 Probenschmelzen

In der vorliegenden Arbeit wurde die Ausscheidung von Nb während des TMCP von HSLA-Stählen untersucht. Die Stahlzusammensetzung und die untersuchten thermo-mechanischen Behandlungen lagen nahe an typischen Industrieprodukten, mit sehr geringen C-Gehalten von etwa 0,05 gew.-%. Der im Weiteren verwendete Begriff „Simulation“ beschreibt die Nachbildung des industriellen Stahlprozesses im Labormaßstab.

Die Zusammensetzung der Proben spiegelt die von kommerziell verwendeten Linepipe-Stählen wider. Lediglich der Nb-Gehalt wurde als Versuchsparameter variiert. Das Unternehmen Comtes FHT, Dobřany, CZ, stellte auf Basis von Stahlschrott durch Vakuum-schmelzen und -gießen Probenschmelzen je 500 kg mit vier Nb-Gehalten von 0,002 gew.-% | 0,022 gew.-% | 0,043 gew.-% | 0,085 gew.-% her, wobei der geringste Wert einer praktisch Nb-freien Schmelze entspricht.

In Tabelle 2.1 sind neben Nb nur die für die Ergebnisdiskussion wesentlichen Gehalte aufgeführt. Alle Schmelzen enthalten daneben noch Cr, Cu und Al in gleicher Menge. Alle angegebenen Werte entsprechen den durchschnittlich ermittelten Ist-Werten aus 24 Messpunkten mittels optischer Emissionsspektroskopie (OES) über den gesamten Gussblock.

Die vier Legierungen werden abgekürzt als Nb₀+Ti, Nb₂+Ti, Nb₄+Ti und Nb₈+Ti bezeichnet. Eine Ti-freie Vergleichsschmelze zu Nb₀+Ti wird mit Nb₀ bezeichnet.

Die Zusammensetzung variierte für alle Elemente um wenige Prozent um den jeweiligen

Tabelle 2.1: Schmelzenzusammensetzung der Nb-Ti-Stahlschmelzen^a (gew.-%).

Probenschmelze	C	Si	Mn	P	Mo	Ni	N	Nb	Ti	V
Nb0	0,043	0,31	1,63	0,012	0,020	0,21	0,005	-	0,001	-
Nb0+Ti	0,044	0,33	1,65	0,012	0,020	0,20	0,005	0,002	0,012	0,004
Nb2+Ti	0,047	0,33	1,65	0,013	0,020	0,20	0,005	0,022	0,015	0,002
Nb4+Ti	0,047	0,38	1,65	0,013	0,020	0,22	0,005	0,043	0,019	0,001
Nb8+Ti	0,042	0,33	1,70	0,013	0,021	0,20	0,006	0,085	0,018	0,002

^aIst-Wert aus je 24 Messwerten über den Gussblock gemittelt.

Mittelwert. Das ist beispielhaft anhand einer Analyse verschiedener Elemente in der Schmelze Nb8+Ti gezeigt (Abbildung 2.1). Lokale Anreicherungen und Verarmungen der verschiedenen Elemente traten korreliert auf.

Mit etwa 0,04–0,05 gew.-% C waren die Stähle niedrigkohlig. Die neben den Mikrolegierungselementen Nb und Ti hinzulegierten Elemente in den untersuchten Stahllegierungen haben verschiedene Rollen und die folgende Kurzzusammenfassung der jeweiligen Effekte hat keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Die Elemente Mn und Si besitzen die Eigenschaft, die Stahlschmelze zu desoxidieren. Eine starke Affinität von Mn zu Schwefel (S) verhindert die sog. Rotbrüchigkeit durch niedrigschmelzende FeS auf Korngrenzen. Die Durchhärbarkeit wird ebenfalls erhöht, auch durch Cr. Zulegieren mit Si und Cr verbessert die Zugfestigkeit des Stahls [2]. Phosphor (P) ist ein Begleitelement, dessen Gehalt in qualitativem HSLA-Stahl reduziert wird, da das Element unter anderem durch Korngrenzensegregationen zwischen 300 und 500 °C an ehemalige Austenit- als auch Ferritkorngrenzen zu Versprödung führt [2].

In der verwendeten Konzentration wird von Ni eine positive Auswirkung auf die Bruchzähigkeit des Stahls berichtet, vor allem die Verbesserung des Übergangs vom Duktil- zum Sprödbbruch, aber nur in Verbindung mit Mo [46]. Legieren mit Cu und Ni erhöht außerdem die Härte durch Förderung der Bainitbildung [47].

Die Mikrolegierungselemente Nb, Ti und V haben, wie in der Einleitung beschrieben, hauptsächlich die Funktion, feine Ausscheidungen mit C und N zu bilden. Die Konzentration von interstitiellen Elementen in Stahl muss für optimale mechanische

2.1 Probenschmelzen

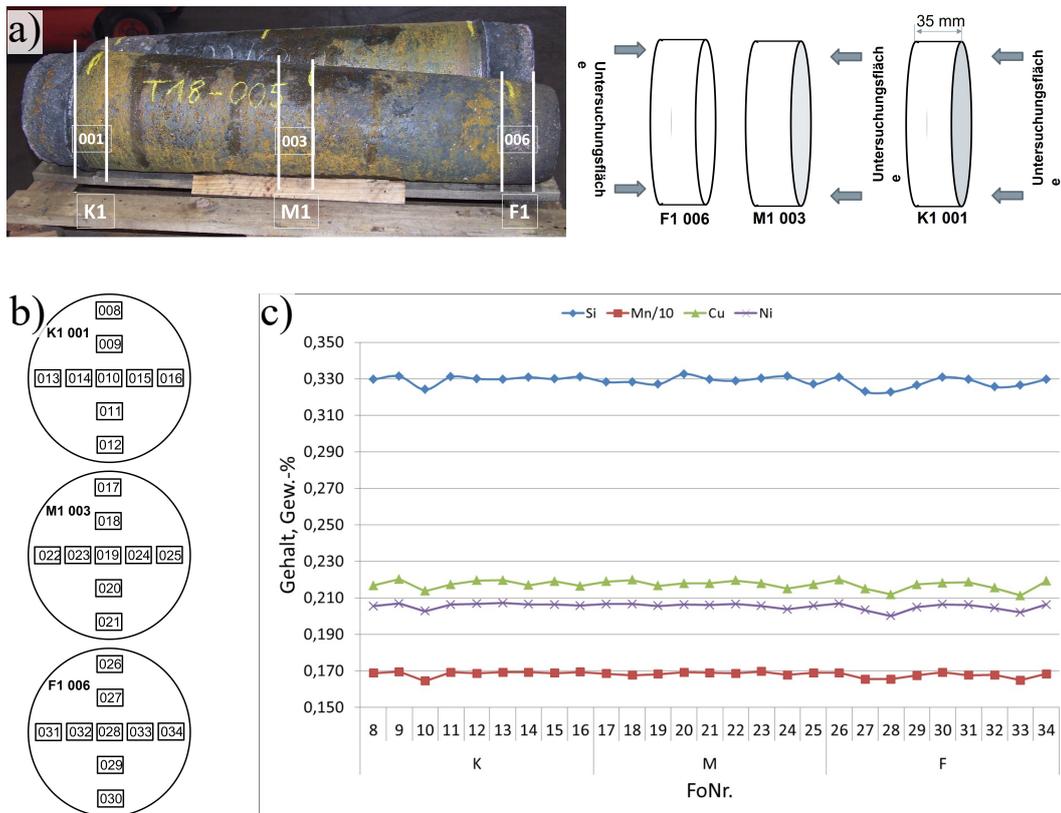


Abbildung 2.1: Messungen der Schmelzenzusammensetzung. a) Gussblock mit Andeutung der Bereiche, wo mittels OES die Zusammensetzung gemessen wurde. b) Pro Scheibe wurden je neun Stellen über den Blockquerschnitt verteilt untersucht. c) Beispiel: Lokale Variationen der Konzentrationen der Elemente Si, Mn, Cu und Ni im gegossenen Block der Schmelze Nb8+Ti korrelierten mit der Messstelle.

Eigenschaften kontrolliert werden. Für N bildet Ti als starker Nitridbildner einen idealen Bindungspartner [48]. Über die Stöchiometrie der gebildeten TiN-Teilchen errechnet sich eine ideale Zugabe von Ti zu N (in gew.-%) im Verhältnis $Ti/N \approx 3,4$. TiN hat noch den Nebeneffekt, auch bei höheren Austenitisingstemperaturen, wo NbC oder Nb(C,N) bereits aufgelöst sind, das Vergrößern des Gefüges zu verhindern. In der vorliegenden Arbeit hatte dies den Vorteil, dass Effekte durch stark unterschiedliche Austenitkorngrößen auf die Messgrößen der verwendeten Methoden vermieden werden konnten. Das Element V ist in diesem Stahl nicht absichtlich hinzulegiert worden, sondern befand sich in kleiner Menge im zur Schmelzenherstellung verwendeten Schrott. Mittels APT wurde V in verschiedenen Ausscheidungen nachgewiesen.

2.2 Simulation des Thermomechanischen Prozesses

Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt auf der Untersuchung des Ausscheidungs-zustands von Nb unter der Beeinflussung modellhafter TMCP-Parameter während verschiedener TMCP-Stadien (Abbildung 1.1a). Die Brammenwiedererwärmung bzw. die Austenitisierung sowie die Warmumformung wurden systematisch untersucht. Die Parameter

- Wiedererwärmungstemperatur bzw. Austenitisierungstemperatur T_{Aust} ,
- Umformtemperatur während der Warmumformung T_{Umf} ,
- Umformgrad φ ,
- und die isotherme Haltezeit t nach einer Umformung

sind im TMCP-Schema in Abbildung 2.2 dargestellt.

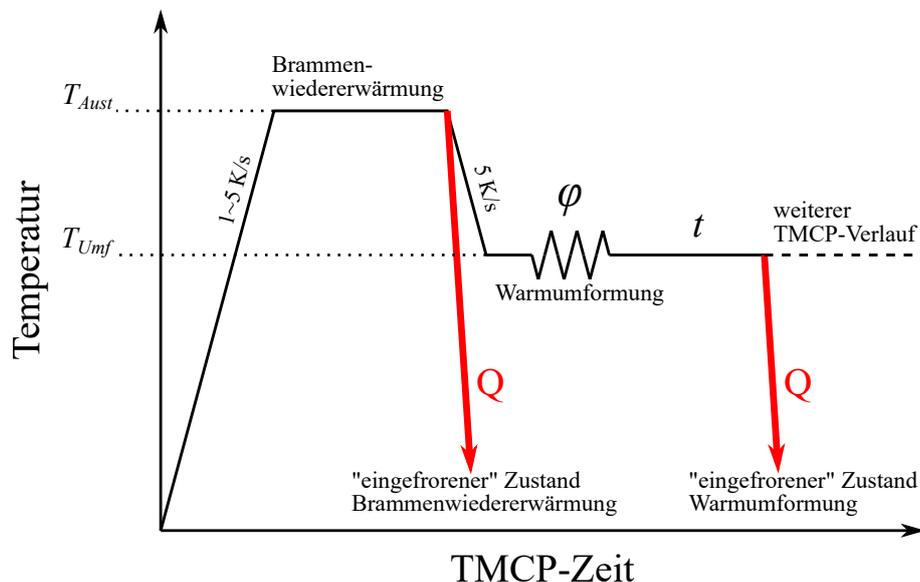


Abbildung 2.2: Schema der untersuchten TMCP-Stadien. Q bezeichnet das Abschrecken (von engl. *quenching*) von dem jeweiligen TMCP-Stadium, sodass bei Raumtemperatur „eingefrorene“ Ausscheidungszustände untersucht werden konnten. Die T_{Aust} wurde variiert zwischen 950 und 1250 °C für die Untersuchung der temperaturabhängigen Auflösung von Ausscheidungen. T_{Umf} , φ und t wurden variiert für die Kinetik dehnungsinduzierter Nb(C,N)-Ausscheidungen.

Die Herstellung der durch Abschrecken eingefrorenen TMCP-Stadien wurde nicht im Walzwerk durchgeführt, da dort nicht beliebig der Prozess unterbrochen werden kann. Die notwendigen großen Materialmengen sind außerdem zu kostspielig. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen sind überdies sehr sensitiv für die chemische Zusammensetzung und um diese für alle möglichst konstant zu halten - mit Ausnahme der Nb-Menge - wurden einzelne Proben, an denen verschiedene TMCP-Szenarien simuliert wurden, vom selben Gussblock entnommen. Die Anzahl P von Kombinationen von verschiedenen Prozessparametern ergibt sich aus der Permutation aller verwendeten Werte für die Parameter in der obigen Auflistung:

$$P = [T_{\text{Aust}}] \cdot [T_{\text{Umf}}] \cdot [\varphi] \cdot [t]. \quad (1)$$

Die Zahl für P wurde durch die Variation einzelner Parameter entsprechend groß.

Zur Umgehung dieser Problematik wurden viele kleine Proben mit cm-Dimensionen aus einem Gussblock einer Probenschmelze gefertigt. An Einzelproben wurden dann definierte TMCP-Parametersätze simuliert.

2.2.1 Brammenwiedererwärmung

Für die Wiedererwärmung von abgekühlten Gussbrammen, also der Simulation des Brammenerwärmens, konnte dies an einem einfachen Kammerofen realisiert werden. Dafür wurden aus den Brammen Würfel mit den Dimensionen $30 \times 30 \times 30 \text{ mm}^3$ gefertigt und in einem atmosphärischen Kammerofen auf die jeweilige Austenitisierungstemperatur gebracht und für 30 min isotherm gehalten. Mittels Abschreckung der Proben in Wasser konnte für eine gesonderte Untersuchung des Nb-Zustands während der Wiedererwärmungsphase dieser Zustand „eingefroren“ werden, da die Diffusion von Nb unterbunden wurde. Folglich wurde der Ausscheidungszustand bei einer jeweiligen Austenitisierungstemperatur auch bei Raumtemperatur konserviert. Die Proben wurden zu Balken mit den ungefähren Dimensionen $28 \times 4,5 \times 4,5 \text{ mm}^3$ verarbeitet. Die Querschnittsreduzierung diente erstens der Messung ausreichend hoher elektrischer Widerstände mit dem Ziel einer ausreichend hohen Messgenauigkeit. Zweitens wurden

oxidierte und entkohlte Randbereiche entfernt, die bei 1 250 °C ca. 2 mm tief reichen gemäß der Formel:

$$\frac{c_{x,t} - c_0}{c_s - c_0} = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad (2)$$

wobei die Konzentration $c_{x,t}$ in der Tiefe x nach isothermer Haltezeit t nur 2 % geringer ist als die nominelle Stahlkonzentration c_0 . Die Oberflächenkonzentration c_s an der Luftatmosphäre wurde auf 0 gesetzt. Der Diffusionskoeffizient von C bei 1 250 °C in Austenit wurde als $D = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^2/\text{s}$ errechnet durch Einsetzen in eine empirische Formel von Lee *et al.* [49], die auch die Beeinflussung der C-Diffusion durch die anderen Legierungselemente miteinbezieht.

2.2.2 Warmumformung

Die Umformung im austenitischen Phasenfeld, die sog. Warmumformung, wurde in einem thermomechanischen Umformsimulator (Gleeble 3800, DSI, USA [50]) an Miniaturproben der zu untersuchenden Stahlschmelzen durchgeführt.

Die Stempel für die Umformung dienten gleichzeitig als elektrischer Kontaktwerkstoff, um durch einen Stromfluss die Stahlprobe durch Joulesche Verlustwärme (James Prescott Joule 1818–1889) aufzuheizen. Der Stromfluss wurde durch an die Probenoberfläche angelötete Thermoelemente geregelt. Die gemessene Randtemperatur wurde als die Kerntemperatur angenommen, begründet durch die geringe Probengröße und ausgeprägte Haltezeiten bei den simulierten Temperaturen.

Zylindrisch gefertigte Proben mit einem Durchmesser von etwa 8 mm und einer Länge von etwa 16 mm wurden in Längsrichtung bei Warmumformtemperaturen $T_{\text{Umf}} = 800\text{--}1\,000 \text{ °C}$ gestaucht (Abbildung 2.3a,b). Damit Oxidation und Randentkohlung auf ein Minimum reduziert werden konnten, wurde die gesamte Umformsimulation im Vakuum bei ca. 10^{-5} mbar in der Probenkammer durchgeführt.

Die Proben wurden mit einem Umformgrad von $\varphi = -0,3$ und $-0,6$ gestaucht. Der Umformgrad zwischen der Ausgangslänge x_0 und dem Endmaß x_1 berechnet sich dabei als

$$\varphi = \int_{x_0}^{x_1} \frac{1}{x} dx = \ln \left(\frac{x_1}{x_0} \right). \quad (3)$$

Für $\varphi = -0,3$ ergibt sich bei $x_0 = 16$ mm ein Endmaß $x_1 = 11,8$ mm, bzw. eine Stauchung von 4,2 mm. Bei $\varphi = -0,6$ ist $x_1 = 8,8$ mm, bzw. die Stauchung 7,2 mm. Die kontrollierte Dehnrates betrug $\dot{\varphi} = 1/s$ und wurde im Zuge der vorliegenden Arbeit konstant gehalten.



Abbildung 2.3: Walzsimulationen im Warmumformsimulator Gleeble. a) Beispiel einer Warmumformung einer zylindrischen Probe (nicht in vorliegender Arbeit verwendeter Aufbau). b) Weiterbearbeitung der Proben nach der Warmumformung zu zylindrischen Proben für die elektrische Widerstandsmessung, hier zur Verbildlichung durch Funkenerosionsdrahtschneiden dargestellt. Proben wurden durch Zerspansen in der Drehmaschine auf Endmaß gebracht.

Wie schematisch anhand von Funkendrahterosion in Abbildung 2.3b zu sehen ist, wurden die Zylinderproben nach der Stauchung weiterbearbeitet, um erneut eine zylindrische Form zu erhalten. Dadurch konnte der spezifische elektrische Widerstand berechnet werden, um verschiedene Probenzustände zu vergleichen. Durch Zerspansen in der Drehmaschine betrug der Enddurchmesser der Proben für die elektrische Widerstandsmessung etwa 5,6 mm, wobei spätere Reinigungsschritte mittels Schleifen den Durchmesser nochmals leicht verminderten. Die finale Probenlänge richtete sich nach dem Grad der Umformung. Proben mit $\varphi = -0,3$ wurden auf eine Länge von etwa 10 mm gefertigt und Proben mit $\varphi = -0,6$ auf etwa 8 mm Länge.

Kapitel 3

Entwicklung der Methodik zur Charakterisierung der Ausscheidung und Auflösung von Mikrolegierungselementen in Stählen

In diesem Kapitel wird die Weiterentwicklung der Methodik beleuchtet, die für die Charakterisierung der Mikrolegierungsausscheidung und deren Auflösung während des TMCP von niedriglegierten HSLA Stählen verwendet wurde. Das Kapitel gliedert sich in die (i) elektrische Widerstandsmessung, (ii) APT von gelösten Elementen und Ausscheidung und (iii) der Entwicklung einer verbesserten Methode für die Ausscheidungscharakterisierung mittels APT. Große Teile des letzten Abschnitts werden in einer eigenen Veröffentlichung beschrieben [44].

3.1 Elektrische Widerstandsmessung zur Quantifizierung von Mikrolegierungselementen

Der elektrische Widerstand ist die physikalische Größe für den Widerstand, den ein elektrischer Stromfluss in einem Festkörpermedium erfährt. In einem stromdurchflossenen Körper ergibt sich ein materialabhängiger spezifischer elektrischer Widerstand $\rho(T)$, der wie keine andere physikalische Größe ein so großes Spektrum an Größenordnungen abdeckt [51]². So leitet der beste Leiter, Silber (Ag), bei Raumtemperatur mit einem

²Zur verbesserten Lesbarkeit wird der elektrische Widerstand im weiteren Text mit „Widerstand“ und der spezifische elektrische Widerstand mit „spezifischer Widerstand“ abgekürzt bezeichnet, sofern nicht anders vermerkt.

spezifischen Widerstand von etwa $16 \text{ n}\Omega\text{m}$ den Strom um mehr als 30 Größenordnungen besser als Teflon. Normalerweise leiten alle Metalle den Strom besonders gut. Reines Fe besitzt bei Raumtemperatur einen spezifischen Widerstand von ca. $96 \text{ n}\Omega\text{m}$.

Wenn Elektronen beim Durchfließen gestreut werden, äußert sich das in einer Erhöhung des Widerstandes. Die Streuung zeigt sich durch eine Änderung der Periodizität des Kristallgitters, d.h. durch Störung der Blochwellen. Streuprozesse erfolgen an Phononen, das heißt temperaturaktivierter Gitterschwingungen, und an Elektronen selbst, sowie an Defekten im Kristallgitter, also Leerstellen oder Fremdatomen, Versetzungen, Korn- oder Phasengrenzen sowie Volumendefekten (Ausscheidungen, Einschlüsse, Fremdphasen, Poren). Daneben beeinflusst bei Ferromagneten auch das äußere Magnetfeld den spezifischen Widerstand. Dieser Effekt ist anisotrop bezüglich magnetischer Feld- und elektrischer Stromrichtung und der Kristallorientierung. In polykristallinem Fe wurden Widerstandsänderungen von $0,1\text{--}0,2\%$ vom Grundwiderstand in einem hohen magnetischen Feld ($> 10\,000 \text{ A/m}$) ermittelt [52–54]. Im nahezu feldfreien Gleichstromexperiment wurde dieser Anteil vernachlässigt und wird im Folgenden nicht mehr betrachtet.

Die Matthiessensche Regel (Augustus Matthiessen, 1831–1870) besagt, dass die einzelnen Effekte der Phononen- und Elektronenstreuung $\rho_{p,e}(T)$ und des sogenannten defektabhängigen Restwiderstands ρ_i additiv sind, d.h. für den Gesamtwiderstand $\rho(T)$ gilt:

$$\rho(T) = \rho_{p,e}(T) + \rho_i. \quad (4)$$

Bei Temperaturen um 300 K ist die Phononenstreuung dominant, sodass die Temperatur den größten Anteil an der Widerstandsänderung besitzt. Erst bei kryogenen Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt tritt Phononenstreuung kaum auf, sodass die temperaturunabhängige Streuung an Defekten den Widerstand dominiert.

Unter den Defekten führen Fremdatome im Kristallgitter zur stärksten Widerstandserhöhung, daneben werden Versetzungen, Korngrenzen und Segregationen ebenfalls diskutiert. Temperaturabhängige Leerstellenkonzentrationen sowie Stöße von Elektro-

nen an Elektronen sind in Metallen wie Fe nicht von Bedeutung [55].

3.1.1 Einfluss von Fremdatomen

Bei Metallen ist das Verhältnis vom spezifischen Widerstand bei Flüssig-Helium-Temperatur (4,2 K) zum Wert bei 273 K (engl. *residual resistance ratio*, $RRR = \rho(273 \text{ K}) / \rho(4,2 \text{ K})$) ein äußerst empfindliches Maß für die Reinheit von Metallen. In hochreinem elektrolytischem Cu wird von $RRR = 30\,000$ berichtet [56], d.h. der spezifische Widerstand ist nahe dem absoluten Nullpunkt 30 000 mal geringer als bei 273 K. In den Abbildungen 3.1a,b sind die temperaturabhängigen spezifischen Widerstände von verschieden reinen Cu-Legierungen dargestellt. Die Legierung mit $RRR \approx 1\,200$ enthält, bezogen auf die Masse, nur 10 ppm Fremdatome [57], während der Cu-Legierung mit dem Wert $RRR \approx 1,9$ etwa 0,17 gew.-% Ti hinzulegiert wurden [58]. Für viele Metalle kann eine Erhöhung des spezifischen Widerstands in der Größenordnung von $10 \text{ n}\Omega\text{m}$ je at.-% Fremdatomgehalt im Metallgitter abgeschätzt werden [59].

3.1 Elektrische Widerstandsmessung zur Quantifizierung von Mikrolegierungselementen

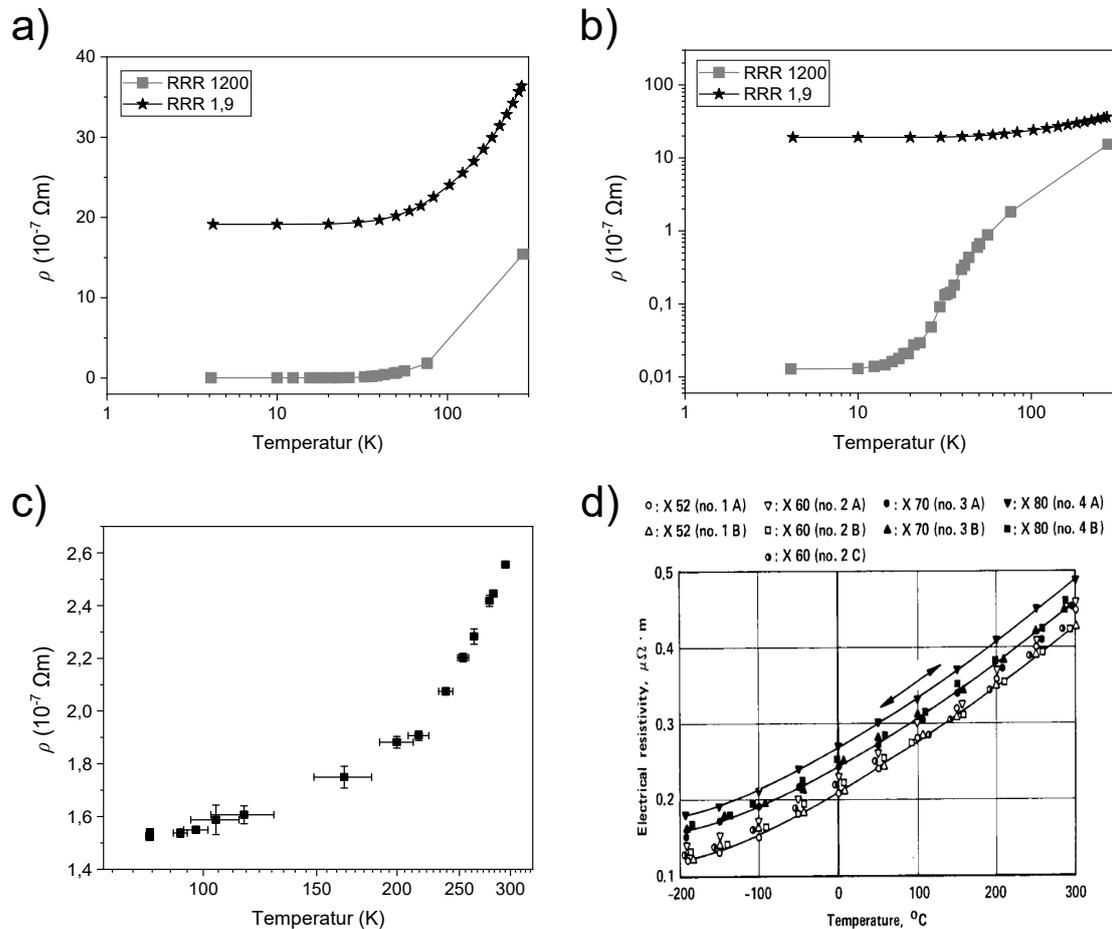


Abbildung 3.1: Temperaturabhängiger spezifischer elektrischer Widerstand von Metallen. a,b) Cu mit verschiedenen Reinheitsgehalten ($RRR \approx 1200$ mit Daten aus [57] und $RRR \approx 1,9$ mit Daten aus [58]). c) In der vorliegenden Arbeit untersuchte Schmelze Nb8+Ti. d) Verschiedene Festigkeitsklassen von HSLA-Stählen zwischen $-180-300^{\circ}\text{C}$ (adaptiert an [60]).

Für technische Legierungen sind die Legierungszugaben im Allgemeinen deutlich höher. Im Falle der in der vorliegenden Arbeit untersuchten niedriglegierten Stähle war die „Verunreinigung“ durch die Summe aller Legierungselemente größer als 2 gew.-%. Arajs *et al.* [61] untersuchten die spezifischen Widerstände von verschiedenen binären Fe-Legierungen mit einem anderen Legierungselement. Die Widerstandserhöhung war je nach Fremdelement unterschiedlich stark ausgeprägt. Es wurde ein Zusammenhang zwischen der Differenz der Ordnungszahlen von Fe und dem Fremdatom relativ zur Veränderung der Gitterkonstante vermutet [61]. Das Element Si erhöht den spezifi-

schen elektrischen Widerstand von Fe besonders stark. Fe-Si-Bleche haben eine große technische Bedeutung erlangt, da Transformatorbleche auf Basis von Fe mit einem hohen spezifischen Widerstand die Wirbelstromverluste bei der Ummagnetisierung reduzieren [62].

Addiert man die Widerstandserhöhung pro Legierungskonzentration für die in [61] angegebenen Werte, dann ergibt sich eine Erhöhung des Restwiderstands in Fe auf etwa $150 \text{ n}\Omega\text{m}$, bei Raumtemperatur dementsprechend $\rho(298 \text{ K}) \approx 250 \text{ n}\Omega\text{m}$ und damit ein $RRR \approx 1,7$. Diese theoretischen Berechnungen von $\rho(298 \text{ K})$ decken sich gut mit den Ergebnissen von Richter [60], in denen die spezifischen Widerstände von verschiedenen technischen Stählen einen Widerstandsverlauf besaßen, der ein $RRR \approx 1,6$ abschätzen lässt. Ändert man die Zusammensetzung des Stahls nur geringfügig, also z. B. durch geringere Mengen der gelösten Nb-Menge, ist keine signifikante Änderung des RRR im Vergleich zu Widerstandsmessungen bei anderen Temperaturen zu erwarten, weil die anderen Legierungselemente den absoluten Widerstand dominieren. Es ist stattdessen zu erwarten, dass die Änderung des spezifischen Widerstandes im kryogenen Temperaturfeld ähnlich ausgeprägt ist wie z. B. bei Raumtemperatur. Es deutet sich bei reinem Cu als auch im Falle der technischen Stähle an, dass der Übergang zum Restwiderstand sich zu höheren Temperaturen verschiebt, wenn die Konzentration der Verunreinigungen zunimmt (Abbildung 3.1). Für technische Stähle liegt der Wert in Bereichen um $-200 \text{ }^\circ\text{C}/73 \text{ K}$, also auf dem Niveau von flüssigem Stickstoff (Abbildung 3.1d). Eigene Messungen der Schmelze Nb₈+Ti bei unterschiedlichen Temperaturen bis hinunter auf 77 K sehen ebenfalls eine Tendenz zu einem Restwiderstand im Temperaturbereich von flüssigem Stickstoff (Abbildung 3.1c). Die gemessenen spezifischen Widerstände bei Raumtemperatur und der Tieftemperaturwert, der in Sättigung zu gehen scheint, sind außerdem fast identisch mit den oben berechneten theoretischen Summen der Einzelbeiträge der binären Mischungen aus [61]. Die Daten von Richter demonstrieren außerdem, dass für unterschiedliche Stahlsorten (d.h. auch unterschiedliche Zusammensetzungen) die Differenzen der spezifischen Widerstände konstant über ein breites Temperaturspektrum sind [60]. In einem solchen Fall, wo verschiedene unreine Legierungen sich nur unerheblich im Restwiderstand und damit RRR unterscheiden, liefert die Messung

bei Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt keinen Mehrwert zur Messung des Widerstands z. B. bei einer konstanten Raumtemperatur.

Interessanterweise wurde in anderen Literaturquellen dem Eisenmischkristall eine Anomalie der Matthiessenschen Regel zugeschrieben, bei der die Summe der hinzugefügten Legierungselemente eine andere Widerstandsänderung hervorruft als die Einzelelemente [63,64]. Mott [64] führte dies auf die unterschiedlichen legierungs- und temperaturabhängigen Anteile der Spin-Orientierungen in ferromagnetischen Legierungen zurück. Später bestätigte Campbell in einer Art Parallel-Widerstandsmodell diesen Effekt experimentell [63]. Da die experimentellen Werte für die Stähle in der vorliegenden Arbeit keine solche Anomalie erkennen ließen, ist es denkbar, dass die Legierungskonzentrationen zu gering waren, um die Anomalie zutage treten zu lassen und gewissermaßen eine „verdünnte Lösung“ vorlag. Das ist insofern plausibel, als dass abgesehen von Mn mit etwa 1,7 gew.-% die Konzentrationen der anderen Elemente jeweils $\ll 1$ gew.-% lagen, während die experimentellen Daten in [63] stets aus Eisenlegierungen mit zwei höher konzentrierten Fremdelementen generiert wurden.

Bohnenkamp *et al.* [65,66] fassen die existierenden Daten der Literatur bezüglich des legierungsabhängigen spezifischen Widerstands von Stahl zusammen. Ein Auszug für verschiedene Elemente ist in Tabelle 3.1 angegeben.

Tabelle 3.1: Beispielhafte Literaturwerte für die Änderung des spezifischen elektrischen Widerstands $\Delta\rho$ von binären Fe-Legierungen durch ein Fremdelement. Daten aus [65,66].

Element gelöst in Fe	$\Delta\rho$ [n Ω m/gew.-%] ^a
C	33 [65], 277 [67], 300 [61], 250 [40]
N	277 [67]
Ti	48 [63], 64 [61]
Mn	53 [63], 46 [61]
Si	130 [68], 140 [61]

^abei Raumtemperatur.

Trotz der Temperatur- und Legierungsabhängigkeit der Widerstandsänderung pro zugegebener Fremdatomkonzentration wird der spezifische Widerstand eines Stahls $\rho(T)$ ungefähr proportional zur Konzentration eines Legierungselements, C_j (gleichwertig in

Ferrit oder Zementit), angenähert, wenn alle anderen Elemente gleich verteilt bleiben, also [65]:

$$\rho(T) \propto C_j. \quad (5)$$

Für rein binäre Fe-Nb-Legierungen existieren nach bestem Wissen keine Literaturwerte, sodass keine elementabhängige Widerstandssteigerung durch Nb genannt wird. Frühere Arbeiten von Simoneau [36], Park [37] und Jung *et al.* [38] arbeiteten mit der Hypothese, dass bei der Ausscheidung von Nb als NbC die Verminderung der im Stahl gelösten Nb- und C-Konzentrationen den spezifischen Widerstand absenkten. Die Widerstandsänderungen durch Nb und C wurden nicht separiert. Stattdessen wurden Proben vor der Widerstandsmessung bei niedrigen Temperaturen angelassen. Es wurde angenommen, dass sämtliches C zu Defekten diffundierte oder als Zementit ausschied, ohne mit dem verbliebenen gelösten Nb weitere Ausscheidungen zu bilden. Jung *et al.* [38] erweiterten diese Idee auf Nb-Ti-V mikrolegierte Stähle, die auch N enthielten. Jedoch wurde in diesen Arbeiten unterschlagen, dass ein Anlassen in den untersuchten Temperaturbereichen um die 300 °C auch zu Versetzungsumordnung führt. Alle Autoren untersuchten mittels Röntgenbeugung die Peakverbreiterung des (200)-Peaks in Ferrit und korrigierten die ermittelten spezifischen Widerstände durch einen empirisch ermittelten Wert für den Einfluss von Versetzungen (1 nΩm/rad). Es wurden jedoch keine Versetzungsdichten ermittelt. Auch die Methodik der röntgenographischen Auswertung hat bestenfalls qualitativen Charakter, da weder die Instrumentenfunktion der Diffraktogramme berücksichtigt wurde, noch mehr als ein Peak ausgewertet worden ist.

Die methodischen Unzulänglichkeiten dieser Studien sind womöglich auch der Grund, warum die inkrementelle spezifische Widerstandsänderung durch Nb [nΩm/gew.-%] rechnerisch je nach Veröffentlichung stark schwankt: 35 bzw. 54 [36], zwischen > 125 und 197 [37,69] oder zwischen 178 und 194 [38,70]. In letzterem Fall wurden die Einzelwiderstandserhöhungen durch Ti und V entsprechend der Daten von [65] subtrahiert. Um aus dem Widerstandsinkrement den ausgeschiedenen Nb-Anteil zu berechnen,

3.1 Elektrische Widerstandsmessung zur Quantifizierung von Mikrolegierungselementen

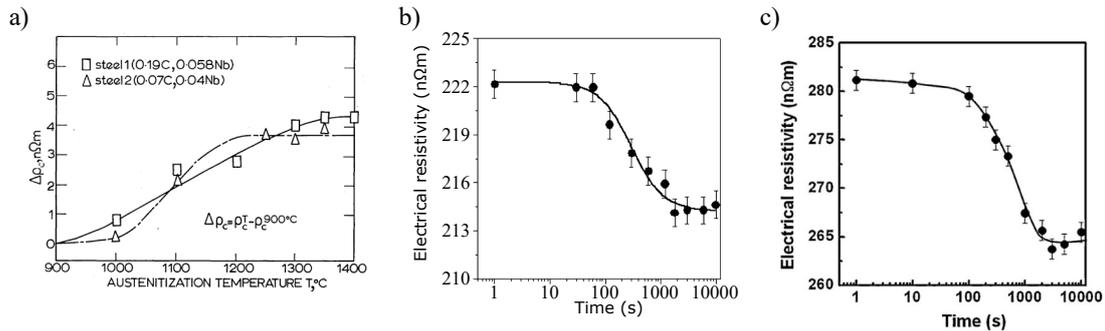


Abbildung 3.2: Spezifische elektrische Widerstandsänderung durch Nb-Ausscheidung oder Auflösung in Arbeiten verschiedener Autoren. a) Simoneau *et al.* für Fe-C-0,04Nb und Fe-C-0,058Nb [36] (used with permission of Taylor & Francis, www.tandfonline.com), b) adaptiert an Park *et al.* [69] für Fe-C-0,038Nb und c) Jung *et al.* für Fe-C-0,067Nb-0,02Ti-0,056V [38].

gehen die Autoren jeweils beim Widerstandsmaximum und -minimum von vollständiger Auflösung bzw. Ausscheidung von Nb (Ti, V) aus. Dabei wird zumindest im Falle Ti-haltiger Legierungen unterschlagen, dass Nb auch in schwerlöslichen Ti-reichen Karbonitriden enthalten und je nach Behandlung dauerhaft gebunden gewesen sein könnte [20]. Dadurch existierten Abweichungen zu den nominellen Mikrolegierungsgehalten.

3.1.2 Versetzungseinfluss

Die Betrachtung der Widerstandsänderung durch eine hohe Dichte an Versetzungen ist relevant, weil in der vorliegenden Arbeit die untersuchten TMCP-Stadien immer durch Abschrecken konserviert wurden. Das heißt, sie waren vollständig martensitisch oder bainitisch. Durch die Martensit- oder Bainittransformation müssen viele Versetzungen eingebracht werden, um die großen Gitterverspannungen durch die Volumenänderung zu akkommodieren. Die Anzahl an Versetzungen ist ähnlich wie in stark kaltverformten Legierungen, im Bereich von $\rho_{\perp} = 10^{15}$ bis $10^{16} / \text{m}^2$ [71].

Brown [72] und Karolik *et al.* [73] haben die elektrische Widerstandsänderung durch Versetzungen in vielen Metallen und auch in Fe berechnet. Je nach Berechnung liegt der Anteil des spezifischen elektrischen Widerstands, ρ_{\perp} , der durch Elektronenstreuung an Versetzungskernen mit der Dichte ρ_{\perp} (gemessen in TEM) hervorgerufen wird, zwischen

$$\rho_{\perp} = 1,9 - 10 \cdot 10^{-25} \Omega\text{m}^3 \cdot \varrho_{\perp}. \quad (6)$$

Das hieße, selbst bei denkbar höchsten $\varrho_{\perp} \approx 10^{16}/\text{m}^2$ läge die spezifische Widerstandsänderung im Vergleich zum versetzungsfreien Fe-Kristall bei maximal $10 \text{ n}\Omega\text{m}$.

Asano *et al.* [39] haben bei hochverformten Cu-legierten Stählen zwischen ϱ_{\perp} und dem spezifischen Widerstandsanteil durch Versetzungen ρ_{\perp} den Zusammenhang

$$\rho_{\perp} = 1,7 \cdot 10^{-24} \Omega\text{m}^3 \cdot \varrho_{\perp} \quad (7)$$

erarbeitet, jedoch im Bereich zwischen $10^{13} < \varrho_{\perp} < 10^{15}/\text{m}^2$. Damit liegt Gleichung 7 etwa eine Größenordnung über Gleichung 6. Indes wurde ein Effekt durch C in gelöstem Zustand, [C], nach verschiedenen Anlassverfahren nicht im Detail diskutiert, sodass in [39] ein überlagernder Widerstandsbetrag mitgemessen worden sein könnte.

3.1.3 Korngrenzeneinfluss

Die Widerstandserhöhung durch Korngrenzen ist in der Größenordnung des Widerstands ähnlich wie Versetzungen. Brown [74] beschreibt die Streuwirkung von Elektronen an Korngrenzen durch die Versetzungen, die diese aufbauen. Im makroskopischen Polykristall wurde ein von der Korngrenzfläche abhängiger Widerstandsterm $\rho_{\gamma} = \rho_{\text{GB}}/S_V$ mit dem spezifischen Widerstand von Korngrenzen ρ_{GB} und der volumetrischen Korngrenzfläche S_V definiert. In der Literatur wird die Größe des Effektes durch Korngrenzen in unterschiedlichem Ausmaß berichtet. Theoretische Berechnungen ergaben $\rho_{\gamma} = 6,2 - 33 \cdot 10^{-7} \text{ n}\Omega\text{m}^2$ [74], wohingegen experimentelle Werte höher ausfielen ($\rho_{\gamma} = 80 - 400 \cdot 10^{-7} \text{ n}\Omega\text{m}^2$ [75, 76]). Bei den experimentellen Daten wird jedoch darauf hingewiesen, dass insbesondere bei Stählen Effekte wie Erholung, diffusionskontrollierte Segregationen und Korngrenzenumstrukturierung mit den Messwerten überlagern, sodass eine Trennung der Effekte schwierig war [73].

Insgesamt scheint der Korngrenzenwiderstand nur bei ultrafeinkörnigen, z. B. hochverformten Werkstoffen zum Tragen zu kommen [76–78] und bei Arbeiten mit Korngrößen,

die in mindestens einer Dimension in der μm -Skala lagen, nur wenige Prozent des Gesamtwiderstands auszumachen [73].

3.1.4 Segregationseinfluss

Neben der Verarmung gelöster Atome durch Ausscheidung führen Segregationen von Legierungselementen an Defekten wie Korngrenzen und Versetzungen ebenfalls zu einer Verringerung der gelösten Konzentration im Korninneren. Der Effekt auf den elektrischen Widerstand ist dabei ambivalent. Einerseits wird die Streuwirkung auf Elektronen im Korninneren verringert, auf der anderen Seite können gelöste Atome an Defekten zu einer Erhöhung des elektrischen Widerstandes führen [40,75,79]. Antonov *et al.* [79] fanden eine starke Erhöhung des elektrischen Widerstands nach dem Anlassen einer kaltgezogenen NiCoCr-Legierung, was mittels APT auf eine starke Segregation von Cr entlang von $\Sigma 3$ oder Zwillingsgrenzen zurückgeführt wurde. Im ultrafeinkörnigen Gefüge mit Zwillingslamellen im Abstand von 50 nm musste der Strom zwangsweise durch jede Cr-reiche Zone passieren. Eine Cr-Konzentration zwischen 2 und 4 at.-% wurde nachgewiesen, was in etwa einer Erhöhung des Widerstands um 100 bis 200 n Ωm entsprach. Die Zwillingsgrenzen, die man als Serienwiderstand im Ersatzschaltbild beschreiben kann, waren dadurch der effektive Widerstand für den Stromfluss [80].

Im Gegensatz dazu ordneten Masumura *et al.* [40] den Effekt von C-Segregationen an Martensitlamellengrenzen und transformationsinduzierten Versetzungen in Stahl als reduzierend für den elektrischen Widerstand ein. Sie subtrahieren diesen Anteil von der nominellen C-Konzentration, um den zufällig verteilten gelösten C-Gehalt zu ermitteln. Dieser Wert korrelierte über einen sehr großen Bereich von nominellen C-Gehalten (zwischen 0,1 und 0,6 gew.-% C) sehr gut mit dem ermittelten elektrischen Widerstand. Die APT-Auswertung stellt deutlich dar, dass die eindeutige Trennung von C in Lösung von C, das zu der Vielzahl an teilweise nur nm-großen Defekten segregierte, eine Herausforderung ist [40,81].

3.1.5 Einfluss von Ausscheidungen

Die Abnahme der gelösten Mikrolegierungselemente sowie C und N ist direkt umgekehrt proportional zur Bildung von Ausscheidungen. Als Fremdphase in der Wirtsmatrix des Stahls bewirken sie eine Widerstandserhöhung durch die Streuung an der Partikelgrenzfläche [80,82]. Dieses Phänomen der sogenannten Widerstands anomalie wurde intensiv bei Aluminiumlegierungen untersucht, deren mechanische Eigenschaften maßgeblich durch Feinausscheidung von z. B. Mg, Si und Cu verbessert werden [41,42,80,83]. Esmaeili *et al.* [42] konnten sehr präzise durch APT-Untersuchungen der Nahordnung von Atomen verschieden ausgelagerter Aluminiumlegierungen einen Widerstandsanstieg bei frühen Auslagerungszuständen zeigen, wo nur wenige Atome sogenannte Cluster bildeten (Abbildung 3.3). Der maximale Wert der Widerstandserhöhung war ein Produkt aus der Streuamplitude und der Teilchenanzahldichte von Clustern. Nach Erreichen eines Maximalwertes sank der spezifische Widerstand mit dem Wachstum der Cluster und der Abnahme der Teilchenanzahldichte mit zunehmenden Auslagerungszeiten wieder ab. Bei Aluminiumlegierungen machte der Anstieg des Widerstands durch solche Cluster mit etwa $1-2 \text{ n}\Omega\text{m}$ im Vergleich zu dem unausgelagerten übersättigten Mischkristall ($\approx 20 \text{ n}\Omega\text{m}$) einen beträchtlichen Anteil aus und war ein effektiver Marker für die optimale Festigkeitssteigerung durch Cluster [42].

Gemäß der Theorie von Elektronenstreuung [80,82] wird ein Elektron nur dann gestreut, wenn die Periodizität des Kristallgitters durch einen Defekt gestört wird, deren mittlerer Abstand kleiner ist als die mittlere freie Elektronenweglänge δ . Im Fall einer messbaren Widerstands anomalie in Al in Esmaeili *et al.* [42] betragen die Teilchenanzahldichten etwa $n = 5 \cdot 10^{24} / \text{m}^3$. Das entspricht bei zufälliger Verteilung sphärischer Teilchen einem mittleren Abstand $\langle r \rangle$

$$\langle r \rangle = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3} \approx 3 \text{ nm.} \quad (8)$$

In einem Metall kann δ aus dem spezifischen Widerstand bei einer Temperatur $\rho(T)$ mit der Ladungsträgerdichte n_e und der Geschwindigkeit der Fermi-Fläche ν_F (Enrico Fermi, 1901-1954) berechnet werden. Die mittlere Stoßzeit eines Elektrons (Masse m_e)

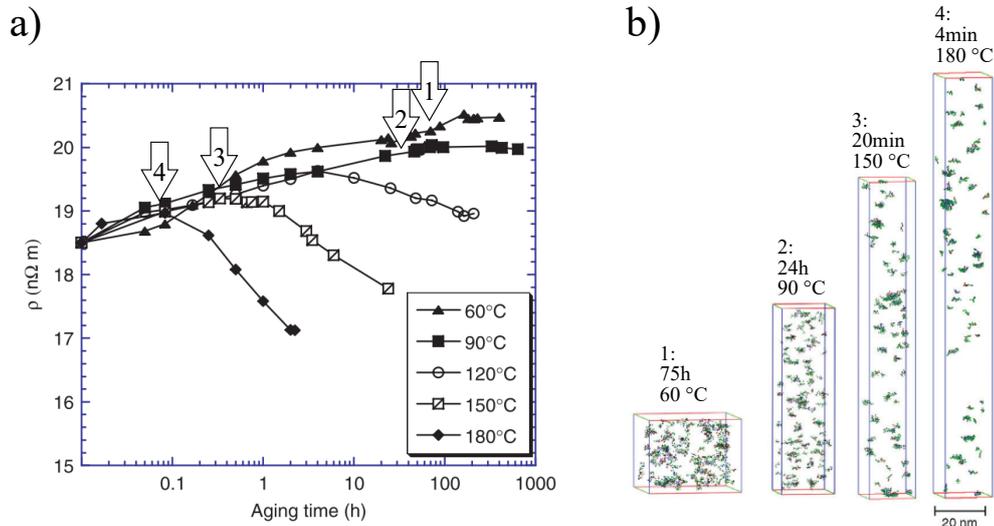


Abbildung 3.3: Änderung des spezifischen elektrischen Widerstands ρ durch Nahordnung bzw. die Bildung von Clustern. a) Spezifischer elektrischer Widerstand verschiedener ausgelagerter Al-Mg-Si-Cu-Legierungen. Die Pfeile 1–4 bezeichnen die isotherme Haltezeit für den jeweiligen Zustand in b). b) Cluster einer APT-Rekonstruktion bei verschiedenen isothermen Haltezeiten zwischen 60 und 180 °C (adaptiert an [42], used with permission of Taylor & Francis, www.tandfonline.com).

mit einem Streuzentrum im Kristall, τ , beträgt

$$\tau = \frac{m_e}{\rho(T)n_e e^2} \quad (9)$$

und für δ gilt:

$$\delta = \tau v_F. \quad (10)$$

Werte wie von Kittel [59] angegeben ergeben z. B. für Al oder Fe die in Tabelle 3.2 angegebenen Werte. Es zeigt sich, dass für die Auslagerungszustände, wo elektrische Widerstandsanomalien erkennbar sind [42], die mittleren Partikelabstände kleiner sind als l . Eine Streuung der Elektronen ist damit möglich.

In Fe liegt gemäß den Gleichungen 9 und 10 der Wert $\delta \approx 4 \text{ nm}$ deutlich niedriger als in Al, sodass auch die Streuzentren enger beisammen liegen müssen, um eine Widerstandserhöhung zu erzeugen. Für NbC-Ausscheidungen haben Xie *et al.* [84] bei Nb-Gehalten

von 0,084 gew.-% (im Rahmen der Toleranz identisch mit der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Schmelze Nb8+Ti) eine maximale Teilchenanzahldichte von etwa $1,4 \cdot 10^{23} / \text{m}^3$ ermittelt, nachdem durch Auslagern im Ferritphasengebiet feine Cluster produziert worden waren. Nach Gleichung 8 sind demnach zwei Partikel im Mittel $\langle r \rangle = 12 \text{ nm}$ voneinander getrennt. Natürlich ist in vielen Fällen, insbesondere bei der dehnungsinduzierten Ausscheidung, nicht von einer homogen verteilten Teilchenkolonie auszugehen, da auch die Defekte nicht homogen verteilt sind [85]. Jedoch liegen in diesen Stadien die Teilchenanzahldichten viele Größenordnungen unterhalb des oben beschriebenen Maximalwertes [45]. Demnach sind Änderungen des elektrischen Widerstandes durch die direkte Streuung an Nb-Ausscheidungen in HSLA-Stählen rechnerisch vernachlässigbar klein.

Tabelle 3.2: Fermi-Parameter von Al und Fe (berechnet mit Werten aus [59]).

Element	$n_e [10^{29} \text{ m}^{-3}]$	$\rho(22^\circ\text{C}) [\text{n}\Omega\text{m}]$	$\tau [10^{-15} \text{ s}]$	$\nu_F [10^6 \text{ m/s}]$	$\delta [10^{-9} \text{ m}]$
Al	1,8	27	7,3	2,03	14
Fe	1,7	98	3	1,98	4,2

3.1.6 Fazit der Mikrostrukturdefekte beim elektrischen Widerstand

Zusammenfassend hält die Arbeitshypothese stand: die gelöste Nb-Menge kann durch die Änderung des elektrischen Widerstands detektiert werden, wodurch umgekehrt die Ausscheidung von Nb in Form von verschiedenen Karbonitriden mengenmäßig quantifizierbar ist. In den Arbeiten, die konkret die Nb-Ausscheidung mittels elektrischer Widerstandsmessung untersuchten [36, 38, 69], ist die inkrementelle Widerstandssteigerung durch Nb unterschiedlich hoch. Das ist überraschend, da die Legierungszusammensetzung der Stähle relativ ähnlich war, das heißt, dass andere mikrostrukturelle Mechanismen eine ähnliche Wirkung auf den Widerstandsmesswert besessen haben mussten. Diese Arbeiten berücksichtigten potenzielle Einflüsse der Defektdichte und diejenigen von freiem C, jedoch kann der beschriebenen Methodik der Untersuchungen nicht genau entnommen werden, wie groß die jeweiligen Effekte waren. Als besonders kritisch ist zu sehen, dass Korrekturfaktoren für die röntgenographische Defektdichte

ohne Berücksichtigung der instrumentellen Einflüsse verwendet wurden, und dass die Methoden dazu nicht mehr dem Stand der Technik entsprachen.

Die Erhöhung des elektrischen Widerstands durch die Streuung an Nb-Ausscheidungen selbst ist theoretisch vernachlässigbar, weil der Volumenanteil der Mikrolegierungsausscheidungen zu gering war, um einen messbaren Effekt zu erzeugen. Je nach Literaturquelle spielt auch die Versetzungsdichte im betrachteten Auswertefall nur eine untergeordnete Rolle [40,72]. Letzterer Einfluss wurde in der vorliegenden Arbeit im Detail durch den Vergleich von jeweiligen Extremfällen evaluiert. Segregationen von gelösten Atomen an Korngrenzen oder anderen Defekten werden in der vorliegenden Arbeit anhand der Messergebnisse mittels APT diskutiert. Ein wichtiger Aspekt ist auch die Messtechnik selbst, auf die im Folgenden eingegangen wird.

3.1.7 Messaufbau

Der in der vorliegenden Arbeit verwendete Messaufbau zur elektrischen Widerstandsmessung bediente sich der klassischen 4-Punkt-Messung (oder *Kelvin probe*, nach Lord Kelvin, 1824-1907), die für kleine elektrische Widerstände bevorzugt verwendet wird. Dabei schließt die Messprobe aus Stahl einen Gleichstromkreis mit der Stromstärke I . Über die stromdurchflossene Probe fällt eine Spannung U_{mess} ab³. Diese wird zwischen zwei Kontaktpunkten mit dem Abstand l parallel zum Stromkreislauf gemessen (Abbildung 3.4). Der Spannungsmesskreislauf hat dabei so hohe Widerstände, dass er praktisch stromfrei bleibt, der gesamte Strom fließt mit nahezu der Stärke I über den Stromkreislauf. Daher kann U_{mess} als Produkt von I und elektrischem Widerstand R im Ohmschen Gesetz (Georg Simon Ohm, 1789–1854) beschrieben werden:

$$U_{\text{mess}} = RI. \quad (11)$$

Der spezifische elektrische Probenwiderstand ρ bezieht sich auf das stromdurchflossene Probenvolumen, also der Querschnitt A über l , sodass gilt:

³Im Weiteren ist U_{mess} hier als rein durch den Widerstand der Probe bestimmter Spannungsabfall zu betrachten, ohne Einflüsse des Messaufbaus oder der Umwelt.

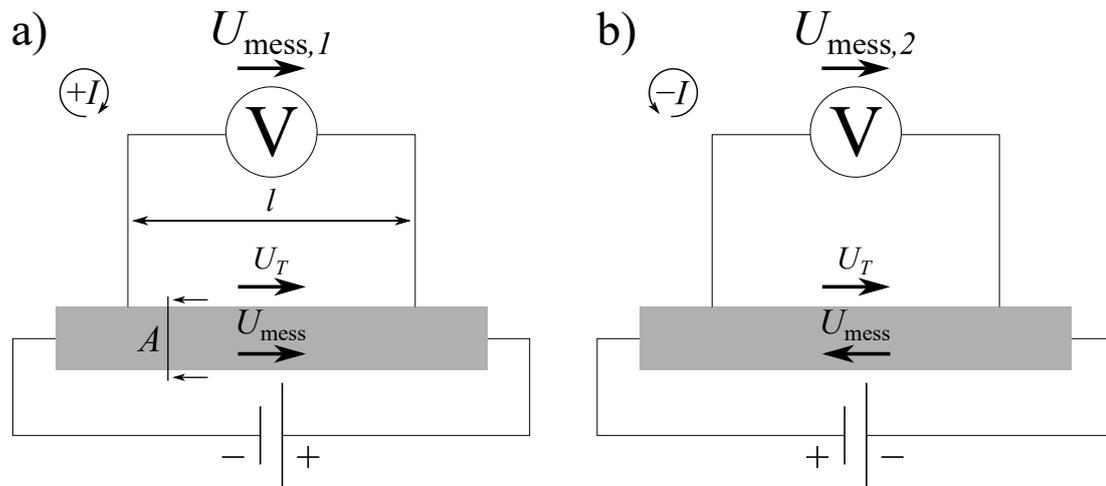


Abbildung 3.4: Spannungsmessung mit zwei Polaritäten zur Eliminierung von Offset-Spannungen im Messaufbau. Die Probe ist grau eingezeichnet. Eingezeichnet sind die Thermospannung U_T und die über der Länge l und Querschnitt A abfallende Spannung U_{mess} . a) Messung von $U_{\text{mess},1}$ mit $+I$ und b) Messung von $U_{\text{mess},2}$ mit umgekehrter Stromrichtung $-I$.

$$\rho = R \frac{A}{l}. \quad (12)$$

Umwelteffekte führen zu Offsetspannungen wie dem thermoelektrischen Effekt, der aus Temperaturdifferenzen zwischen den Messkontakten für U_{mess} resultiert. Die Stahlproben wurden durch Kontaktfedern aus einer Kupferlegierung kontaktiert. Die unterschiedlichen Seebeck-Koeffizienten S_{Cu} und S_{Fe} und Temperaturgradienten zwischen den Kontaktpunkten führen zu einer Thermospannung U_T . Für S_{Cu} und S_{Fe} von 1,8 und 15 $\mu\text{V}/\text{K}$ und einer Temperaturdifferenz ΔT von 0,1 K ergibt sich:

$$U_T = (S_{\text{Fe}} - S_{\text{Cu}}) \Delta T = 1,3 \mu\text{V}. \quad (13)$$

Im Vergleich zur Messspannung (bei den Warmumformproben etwa 50 μV) ist U_T also eine signifikante Störgröße. Diese lässt sich jedoch eliminieren, da sich U_T einseitig auf U_{mess} der Messprobe addiert. Wenn man die Messspannungen $U_{\text{mess},1}$ in $+I$ -Richtung und $U_{\text{mess},2}$ in $-I$ -Richtung misst, dann kann der tatsächlich durch den Stahlwiderstand bedingte Spannungsabfall U_{mess} durch die Differenz

$$\frac{U_{\text{mess},1} - U_{\text{mess},2}}{2} = \frac{(U_{\text{mess}} + U_T) - (-U_{\text{mess}} + U_T)}{2} = \frac{2U_{\text{mess}}}{2} = U_{\text{mess}} \quad (14)$$

berechnet werden. Auch andere Offset-Spannungen werden analog eliminiert.

Für die Spannungsmessung wurde ein *Keithley 2000* Mikrovoltmeter (Tektronix Inc., USA) verwendet, das bei hinreichend vielen Einzelmessungen (> 10) eine Ungenauigkeit des Mittelwerts von etwa $\Delta U = 400 \text{ nV}$ besaß. Als Stromquelle diente ein *Keithley 2400* (Tektronix Inc., USA), bei dem das Betriebshandbuch eine Unsicherheit bei $I = 1 \text{ A}$ von $\Delta I = 3,6 \text{ mA}$ angibt. Die Messung des elektrischen Widerstands wurde semi-automatisiert mittels der Software *LabView 2011* (National Instruments, USA), sodass nur noch der Ein- und Ausbau der Proben manuell erfolgte.

Der Spannungsabfall in einer Probe wurde bei sechs verschiedenen Stromstärken zwischen 0 und 1 A gemessen. Für jede Stromstärke wurden je 25 Messwerte in jeweils beide Stromrichtungen aufgezeichnet und gemittelt und der zur jeweiligen Stromstärke zugehörige Wert nach Gleichung 14 berechnet. Alle sechs Wertepaare (I/U) wurden linear angepasst. Dies hatte den Vorteil, dass am Bestimmtheitsmaß \mathcal{R}^2 sichtbar wurde, ob der Spannungsabfall dem linearen Ohmschen Gesetz folgte (ein wichtiger Indikator für eine korrekte und dadurch leitfähige Kontaktierung). Die Steigung der Anpassungsgeraden entsprach dabei R . Eine Unsicherheit von $\Delta R \approx 10^{-8} - 10^{-7} \Omega$ wurde erreicht. Eine ausführliche Berechnung der Messunsicherheiten ist im Anhang A zu finden.

Für jeden Messwert für den Widerstand wurden mindestens drei Messungen durchgeführt, wobei die Probe für jede Messung erneut in den Messaufbau eingebaut wurde. Dies entsprang der Erfahrung in der Masterarbeit von Herges [86], dass die größte Schwankung des Probenwiderstands aus deren wiederholtem Ein- und Ausbau resultierte.

Proben für die Untersuchung der Ausscheidungskinetik während der simulierten Warmumformung besaßen nach dem Umformen und erneuten Zerspanen in Zylinderform 10 mm Länge bzw. 8 mm im Falle höher verformter Proben. Der Durchmesser betrug etwa 5 mm und wurde bei jeder Probe zur spezifischen Widerstandsberechnung individuell mittels Mikrometerschraube (Mitutoyo, Japan) mit der Unsicherheit $\Delta d = 1 \mu\text{m}$

ermittelt. Die Messkontakte für die Spannungsmessung wurden 5 mm voneinander entfernt mittig und längs entlang der Zylindermantelfläche platziert. Dadurch war der Abstand der Kontakte zu den jeweiligen Stirnflächen etwa 2,5 mm. Es wurde angenommen, dass dadurch ein homogenes elektrisches Feld eine reproduzierbare Spannungsmessung ermöglichte, worauf weiter unten noch eingegangen wird. Der durch die Probengröße vorgegebene geringe Kontaktabstand und das fertigungsbedingte mechanische Spiel der Kontakte in den Halterungen machten die direkte Abstandsmessung mittels Mikrometerschraube unzuverlässig. Die Messung des Abstands von Kratzern, die durch die Kontaktstifte auf einer polierten Kupferoberfläche hinterlassen wurden, war ebenfalls nur im Bereich von mehreren 10 μm genau, weil die Kontaktstifte eine runde Spitze mit Radius etwa 100 μm besaßen. Diese Stifte platteten im Laufe der häufigen Nutzung außerdem ab, sodass die bereits komplexe Kontaktgeometrie und damit der effektive Abstand sich ändern konnten.

Als Lösung wurde stattdessen der Kontaktabstand aus einer „Kalibrierprobe“ berechnet. Deren spezifischer Widerstand war mit großer Genauigkeit bekannt und daraus wurde umgekehrt der Potentialabstand im Messaufbau gemessen. Dafür wurde reines Ti (Alfa Aesar, USA, 99,8 % Reinheit) in Stabform mit Durchmesser 3 mm genutzt. Dessen spezifischer Widerstand wurde mit einem sehr großen Abstand der Potentialkontakte ($l = 200 \text{ mm}$) präzise ermittelt zu $443 \pm 0,2 \text{ n}\Omega\text{m}$. Ein 20 mm langes Stück des Ti-Stabs wurden vor jeder Tagesmessung zur Berechnung von l im Messaufbau verwendet. Die Unsicherheit von l als Berechnung aus dem ermittelten Widerstand betrug $\Delta l \approx 10 \mu\text{m}$, was zwar weniger genau ist als die Mikrometerschraube ($\Delta l = 1 \mu\text{m}$), jedoch ausreichend für eine errechnete fortgepflanzte Unsicherheit von $0,5 \text{ n}\Omega\text{m}$. Die empirische Standardunsicherheit war in der Mehrheit aller Messungen mit etwa $0,2 \text{ n}\Omega\text{m}$ geringer als dieser Wert. Erläuterungen zur Messunsicherheit der Widerstandsmessung sind in Anhang A gegeben.

Analog dazu wurden Proben für die Brammenwiedererwärmung in einem gesonderten Messaufbau gemessen. Deren Länge ermöglichten die Vergrößerung von l auf etwa 12 mm (der genaue Wert wurde analog zu den Zylinderproben ebenfalls mittels Ti-Referenz ermittelt). Anstelle von Zylindern wurden Stabproben mit rechteckigem

Profil hergestellt, weil die ursprünglichen Proben für die Behandlung im Kammerofen ebenfalls eine Würfelform besaßen.

Die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Messwerte wurden bei einer Temperatur von $22 \pm 0,2 \text{ °C}$ ermittelt. Zur Temperaturmessung wurde ein handelsübliches digitales Raumthermometer (Pearl, Deutschland) verwendet.

3.1.8 Größeneffekte bei kleinen Proben

Bedingt durch die kleinen Dimensionen, insbesondere der warmumgeformten Zylinderproben, können inhomogene Potentialfelder zwischen den Punkten der Stromeinkopplung in die Messprobe die Spannungsmessung beeinflussen, wenn die Kontakte für die Potentialmessung innerhalb solcher inhomogenen Bereiche liegen. Es wurde experimentell an verschiedenen langen Ti-Proben bestätigt, dass insbesondere unterhalb der Länge von 15 mm der scheinbar gemessene spezifische Widerstand um 20 % absank (Abbildung 3.5). Die höhere Standardunsicherheit der Messung von kleinen Probenlängen gibt außerdem Hinweise darauf, dass insbesondere die Messwerte von kleinen Proben sensibel auf die exakte Probenpositionierung innerhalb des Aufbaus bzw. relativ zu den Messkontakten reagierten. Das ist insofern plausibel, als dass bei solch kleinen Geometrien der gemessene spezifische Widerstand sich je nach Positionierung der Probe stärker ändert als bei langen Proben.

Das elektrische Feld in der stromdurchflossenen Messprobe wurde in Abhängigkeit ihres Aspektverhältnisses in einem einfachen zweidimensionalen Fall simuliert, d.h. die Fläche ist ein Längsschnitt des rotationssymmetrischen Probenzylinders. Dafür wurde die Simulationssoftware FlexPDE 7 (PDE Solutions Inc, USA) verwendet. Die Laplace-Gleichung der Elektrostatik (stationärer Fall einer Verteilung der Ladung unter Stromfluss, negativ am Stromeintritts-, positiv am -austrittspunkt) wurde für jeden Ort zwischen dem Stromeintritts- (Potential Φ_E) und -austrittspunkt (Φ_A) gelöst:

$$\Delta\Phi = \text{div}(\text{grad}(\Phi)) = \nabla\nabla(\Phi) = 0. \quad (15)$$

Erst für Geometrien mit hohem Aspektverhältnis sind die Äquipotentiallinien über

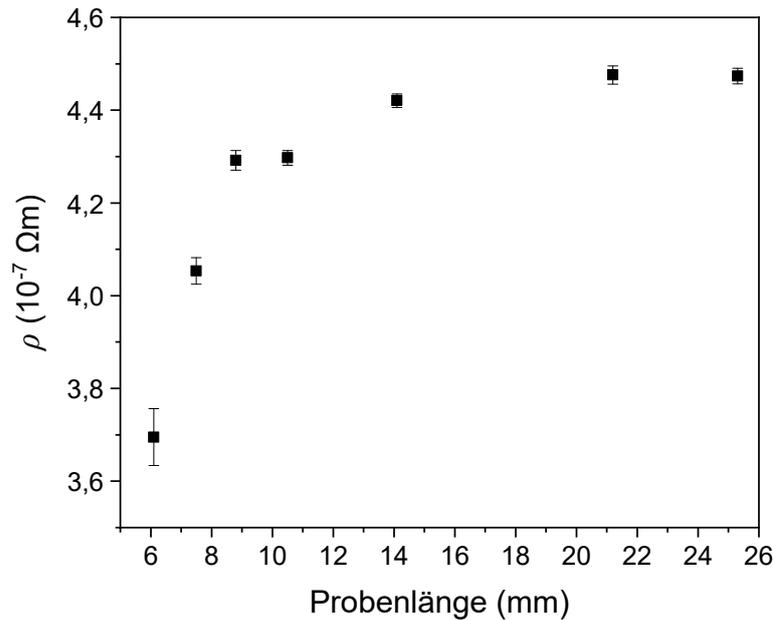


Abbildung 3.5: Abhängigkeit des berechneten spezifischen Widerstands ρ von der Länge von Ti-Zylinderproben mit konstantem Durchmesser.

einen langen Streckenbereich parallel (Abbildung 3.6). In diesem Bereich sind die Kontakte für die Potentialmessungen anzubringen und liefern reproduzierbare Ergebnisse. Bei besonders breiten und kurzen Proben, das heißt Proben mit niedrigem Aspektverhältnis, sind die Potentialfeldlinien stark gekrümmt.

Die unterschiedliche Länge der warmumgeformten Proben je nach Umformgrad verhindert einen direkten Vergleich der Messwerte. Tatsächlich wurden bei den Proben mit hoher Verformung ($\varphi = -0,6$) deutlich niedrigere spezifische Widerstandswerte gemessen, die durch reine Nb-Ausscheidung nicht erklärbar sind. Zudem wurde festgestellt, dass bei wiederholten Messungen solcher Proben der gemessene spezifische Widerstand über den Verlauf der Promotionszeit weiter abnahm. Die Erklärung lag in der zunehmenden Verkürzung der Proben durch parallellaufende metallographische Untersuchungen der Zylinderstirnflächen, sodass die Probenlänge weiter reduziert wurde.

Um dennoch Vergleiche dieser Proben zu ermöglichen, wurde eine Methode verwendet, die Geometrie und Strom aus der Berechnung des Widerstandes weitestgehend elimi-

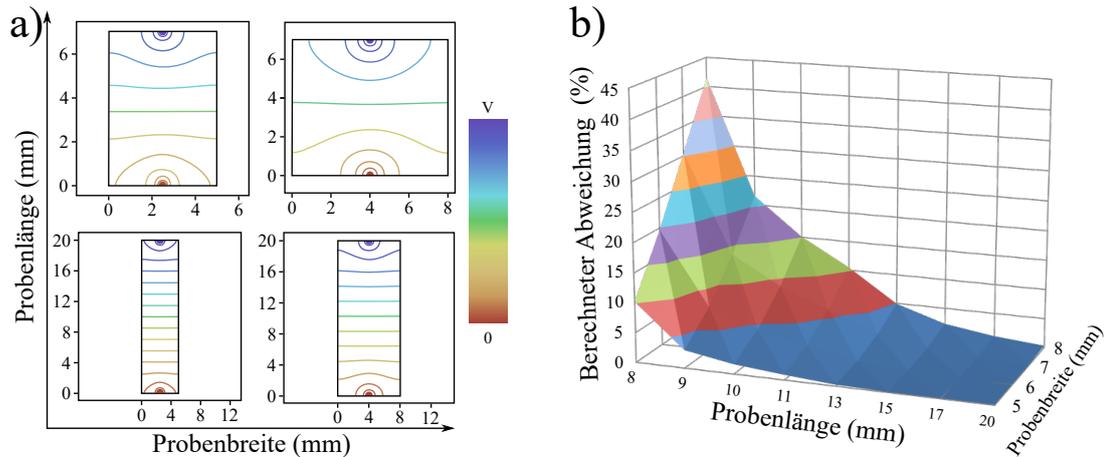


Abbildung 3.6: Simulation der Potentialverteilung in 2D in verschiedenen Probengeometrien. a) Verlauf der Äquipotentiallinien bei variiertem Aspektverhältnis zwischen etwa 1 und etwa 5. b) Berechnete Abweichung vom wahren Wert des Spannungsabfalls (bei bekannt angenommenem spezifischen elektrischen Widerstand ρ) je nach Probendimensionen.

niert. Wie oben beschrieben, ist die Differenz des Widerstands bei zwei verschiedenen Temperaturen für Metalle mit nahezu gleicher chemischer Zusammensetzung ungefähr konstant. Erst bei großen Legierungsunterschieden ist eine Abweichung von der Matthiessenschen Regel bei Fe deutlich messbar [65]. Dann kann der spezifische Widerstand (bei Raumtemperatur) auch als Quotient zweier Widerstandsmessungen, z. B. R_{-196} und R_{RT} , also Widerstände bei Flüssig-Stickstoff-Temperatur und bei Raumtemperatur, ausgedrückt werden [36] über

$$\rho_{RT} = \frac{R_{RT}}{R_{-196}} \cdot (\overline{\rho_{RT}} - \overline{\rho_{-196}}) \cdot \left(\frac{R_{RT}}{R_{-196}} - 1 \right)^{-1} = \frac{R_{RT}}{R_{RT} - R_{-196}} \cdot (\overline{\rho_{RT}} - \overline{\rho_{-196}}). \quad (16)$$

Der Term $\overline{\rho_{RT}} - \overline{\rho_{-196}}$ ist die mittlere Differenz aller spezifischen Widerstände bei den jeweiligen Temperaturen für die Proben der simulierten Brammenerwärmung. Aufgrund deren großer Länge war dort kein Einfluss der Probengeometrien auf die Widerstandsmessung zu sehen, sodass diese Proben als Standard angesehen wurden. Gleichzeitig wurde durch die Quotientenbildung der Widerstände neben I auch die Geometrie der Proben, nämlich A und l eliminiert.

Flüssiger Stickstoff wurde bei den Tieftemperaturmessungen über den Messaufbau,

der sich in einem Styroporbecher befand, gegossen, sodass Aufbau, Probe und ein Teil der Verkabelung auf Flüssigstickstofftemperatur herabgekühlt wurden. Ein Thermoelement (Votcraft, Deutschland) bestätigte die Temperatur, die 5 min vor dem Start der Messungen stabil sein musste.

3.2 Atomsondentomographische (APT) Charakterisierung von Mikrolegierungselementen in Ausscheidungen und im Mischkristall

Die Atomsondentomographie (APT) ist eine Technik, bei der einzelne Atome eines Festkörpers auf ihre chemische Identität hin charakterisiert und mit einer lokalen Auflösung von < 1 nm dreidimensional rekonstruiert werden können. Die Technik erlaubt sowohl die chemische und teilweise strukturelle Analyse von Ausscheidungen, Phasengrenzflächen, Segregationen an Grenzflächen oder Versetzungen, Entmischungen oder des Mischkristalls. Die APT-Technik ist im Detail z. B. in [87] beschrieben.

In der vorliegenden Arbeit wurde die LEAP3000XHR (engl. *local electrode atom probe*, LEAP) der Firma CAMECA Instruments Inc., USA, verwendet. Aus zu untersuchenden Probenbereichen wurden mittels fokussiertem Ionenstrahl (engl. *focused ion beam*) in einem Rasterelektronenmikroskop (FIB-REM, Helios NanoLab 600, FEI Company, USA) nadelförmige Proben mit einem Spitzenradius < 50 nm präpariert. Im Ultrahochvakuum ($< 1,33 \cdot 10^{-8}$ Pa) wird einer Probenspitze Hochspannung angelegt, wodurch wegen des kleinen Spitzenradius extrem hohe elektrische Felder (> 10 V/nm) im Bereich der Spitzenoberfläche auftreten. Exponierte Atome ionisieren sich und lösen sich aus dem Kristallgitter, woraufhin sie, geführt durch eine Lochelektrode, auf einen Detektor zufliegen. Durch sogenannte Post-Ionisation [88] können sowohl einfach als auch mehrfach positiv geladene Ionen eines Isotops gebildet werden.

Die Spitzentemperatur kann bis auf 20 K heruntergekühlt werden, um Atombewegungen auf ein Minimum zu reduzieren und die Ortsauflösung der Rekonstruktion zu optimieren. In der vorliegenden Arbeit wurde die Probe auf 50–60 K gekühlt, um einen Kompromiss hinsichtlich einer erhöhten mechanischen Stabilität bei kryoge-

nen Temperaturen zu erreichen. Durch Kontrolle der angelegten Spannung auf einem Schwellniveau und gepulsten Spannungsspitzen darüber (oder Laserpulsen) können die Atome einzeln „evaporiert“ werden, und ein Schaltmechanismus misst die Flugzeit bis zum Auftreffen auf den Detektor. Das gibt Aufschluss über die chemische Identität des ionisierten Atoms. Zur Evaporation wurde der Modus mit elektrischen Spannungspulsen verwendet. Zusammen mit dem verbauten Reflektron, das Flugzeiten höher- und niederenergetischer Ionen einer Spezies angleicht, wird so die höchstmögliche Massenauflösung angestrebt.

Die Koordinaten des ortssensitiven 2D-Detektors und die zeitliche Serie detektierter Ionen wird in geometrischen Modellen für die rückwärtige Rekonstruktion des evaporierten Materialvolumens verwendet. Zu diesem Zweck und der weiteren Datenauswertung wurde die Software-Umgebung IVAS 3.6.14 (CAMECA Instruments, Inc., USA) benutzt.

Die Flugzeit von Ionen ist proportional zu ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis. Alle detektierten Ionen werden in einem Massenspektrum zusammengefasst. Die detektierten Ereignisse stammen dabei nicht allein aus evaporierten Ionen der Probenspitze, sondern auch aus z. B. zufälligem Signalrauschen. Dieser sogenannte Hintergrund oder das Messrauschen muss vor der Quantifizierung der Peaks subtrahiert werden. Der Hintergrund kann auch die Intensität einzelner Peaks überschreiten, sodass diese nicht sichtbar sind, und daher wurden die Messparameter so gewählt, dass der Hintergrund so gering wie möglich war. Detektionen eines einzelnen Ions pro getriggertem Spannungs- bzw. Laserimpuls nennt man *singles*, und mehrere Ereignisse pro Impuls *multiples*. Da der Detektor eine Totzeit besitzt, können bei gleichzeitig am Detektor ankommende Ionen davon einige nicht detektiert werden. Elemente, die besonders häufig *multiples* erzeugen, sind dadurch anfällig für eine fehlerhafte Quantifizierung [89, 90]. Für bestimmte Elemente wie C, N oder Ti wurden Korrekturalgorithmen entwickelt [90–92], die zum Teil auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden.

Die Standardabweichung einer quantifizierten Konzentration von Element i , σ_i wird oft aus der Zählstatistik der detektierten Events hergeleitet [93]:

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{C_i(1 - C_i)}{T_{\text{Total}}}}, \quad (17)$$

mit C_i der atomaren Fraktion des Elements i und T_{Total} der Gesamtzahl an quantifizierten Atomen. In der vorliegenden Arbeit wurden nur APT-Messungen mit mehr als 3 Millionen detektierten Atomen berücksichtigt. Bei ca. 2 Millionen Zählereignissen nach einer Subtraktion des Hintergrundrauschens beträgt die erwartete Standardabweichung für vollständig gelöstes Nb bei zufälliger Verteilung (0,085 gew.-% entspricht etwa 0,005 at.-% Nb) $\sigma_i \approx 0,00002$ oder 0,002 gew.-%. Die Gleichung 17 setzt voraus, dass andere systematische Fehler nicht die Bildung des Massenspektrums beeinflussen [94]. Diese können von Unterschieden in den elektrostatischen Bedingungen in der Messkammer der APT stammen, beeinflusst durch die Probengeometrie oder Lage der Gegenelektrode. Für die Bestimmung der gelösten Nb-Menge, [Nb], der untersuchten Prozesszustände wurden jeweils mindestens fünf Probenspitzen an verschiedenen Orten mittels FIB-in-REM für die APT-Messungen hergestellt.

Im Folgenden wird diskutiert, welche Besonderheiten für die Mikrolegierungselemente und ihre Ausscheidungspartner bei APT-Messungen und der Quantifizierung in gelöstem und in ausgeschiedenem Zustand gelten.

3.2.1 APT-Quantifizierung gelöster Mikrolegierungselemente

Eine besondere Stärke und Alleinstellungsmerkmal der APT ist die Kopplung der strukturellen Darstellung der Mikrostruktur in 3D mit der hochsensitiven chemischen Analyse. Dadurch kann man die Zusammensetzung des Mischkristalls bestimmen, ohne dass man z. B. Ausscheidungen oder Defekte in die Analyse miteinbezieht.

Eine APT-Rekonstruktion der Nb-Atome eines defektfreien Mischkristalls der Probe Nb8+Ti und das zugehörige Massenspektrum, in diesem Falle ein als vollgelöst angenommener Zustand durch 30-minütiges isothermes Austenitisieren bei 1 250 °C, ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Betrachtet man die vorhandenen Elemente, die in den Schmelzen Ausscheidungen bilden, also Nb, Ti, C und N, dann ist die Genauigkeit, die jeweiligen Elemente zu quantifizieren für: Nb > N > C > Ti, wie im Weiteren begründet

3.2 Atomsondentomographische (APT) Charakterisierung von Mikrolegierungselementen in Ausscheidungen und im Mischkristall

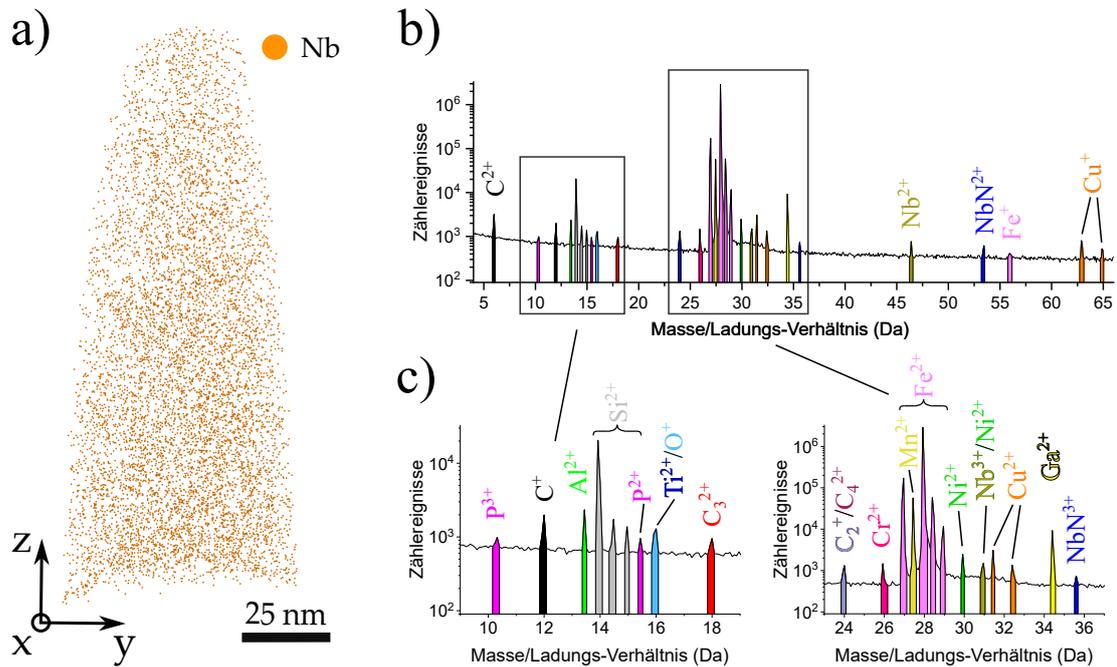


Abbildung 3.7: APT-Rekonstruktion der Stahlmatrix (Nb8+Ti bei 1250 °C gehalten für 30 min). a) Rekonstruktion der Nb-Atome zeigt zufällige Verteilung. b) Massenspektrum der Rekonstruktion aus a) mit c) Auszügen zur besseren Übersichtlichkeit.

wird.

Das Element Nb tritt in der Messung des Stahls, wofür theoretisch eine elektrische Feldstärke von 28 V/nm notwendig ist [87], als zweifach und dreifach geladenes Ion auf (Nb²⁺ und Nb³⁺ bei jeweils 31 und 46,5 Da). Die APT wurde im Modus mit Spannungspulsen betrieben, um sogenannte *thermal tails* zu vermeiden, die häufig beim Betrieb mit Laserpulsen im Massenspektrum auftreten. Dabei handelt es sich um Verbreiterungen der Peaks, weil die Erwärmung der Probenspitze durch den Laser zu einer „Verschmierung“ der Energien evaporierter Ionen führt.

Da nur Atommasse-zu-Ladungsverhältnisse (Einheit [Da]) detektiert wurden, existieren zahlreiche Werte, bei denen mehrere Elemente in Frage kommen. Für Nb²⁺ bei 31 Da existiert eine Überlagerung mit einem zweifach geladenen Ni-Isotop (Ni²⁺) und einem einfach geladenen P-Isotop P⁺. Isotope erlauben unter Kenntnis der natürlichen Isotopenverteilung, solche Überlagerungen mathematisch durch Peakdekonvolution aufzulösen [93]. Es müssen aber alle beteiligten Elemente bekannt sein. Ni überlagert

nämlich wiederum mit einem Isotop mit dem bei Weitem am häufigsten detektierten Ion, Fe^{2+} . Die Menge an Ni^{2+} in 31 Da ist daher durch Peakdekonvolution bestimmbar. P besitzt nur ein Isotop, so wie Nb, sodass eine Trennung der beiden Elemente bei 31 Da theoretisch nicht möglich ist. In den sog. Kingham-Diagrammen (nach Kingham [88], wo bei einem bestimmten vorherrschenden Evaporationsfeld (hier Fe: 28 V/nm) die Verteilung der Ladungen evaporierter Ionen abgeschätzt werden kann, sind keine Werte für P ermittelt worden. Durch Einbettungsversuche der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Karbonitridausscheidungen in chemisch abgeschiedenem metallischem Ni-P konnten dennoch Abschätzungen getroffen werden [44] (siehe weiter unten). Einerseits war die Häufigkeit von P in Massenspektren von reinem Ni-P (ähnliche Feldstärke für Evaporation notwendig wie für Fe) mit hohem P-Anteil (9 at.-%) besonders hoch für P^{2+} und Größenordnungen verringert bei P^+ . Andererseits zeigten Nb(C,N) in Ni-P, wie weiter unten dargelegt wird, bei der Analyse kaum P im Massenspektrum. Daher kann P^+ bei 31 Da als vernachlässigbar kleiner Anteil angenommen werden. In mündlichen Diskussionen bestätigte Gault [95], dass bei eigenen Modellierungen P^+ in Stahl kaum auftritt.

Weiterhin ist Nb in Form von sogenannten komplexen Ionen zu finden, nämlich NbN^{2+} und NbN^{3+} . Dabei evaporiert ein N-Atom nicht allein, sondern migriert auf der Spitzenoberfläche [89] bis das Feld hoch genug ist, um es zusammen mit Nb evaporieren zu lassen. Dies beeinflusst dann auch die Quantifizierung von N.

Die Zuordnung der Peaks (sog. *ranging*) in einem Massenspektrum erfolgte in der Software IVAS manuell. Die Sensitivität des *rangings* auf die quantifizierte Nb-Menge wurde durch Setzen von unrealistischen Grenzen für die Peakzuordnung getestet. Zwischen sehr engen und weiten Grenzen wurde eine Differenz des Nb-Gehalts um etwa 5 % (0,004 gew.-% Nb) der Gesamtmenge ermittelt. Wiederholtes Quantifizieren eines Massenspektrums mit subjektiv als angemessen angenommenem *ranging* der Peaks erzeugte einen stabilen Wert mit < 2 % Schwankung, was auf den Gesamtgehalt von 400 ppm Nb nur 8 ppm Unsicherheit entspricht. Auch kleine Mengen Nb können somit (bei Sichtbarkeit der Peaks über dem Hintergrundrauschen) zuverlässig quantifiziert werden.

Das Element N wurde nur sehr gering zulegiert, mit nur 0,005 gew.-%, wovon ein Teil mit unlöslichen TiN abgebunden ist, wie später diskutiert wird. Es überlagert als N^+ theoretisch mit dem deutlich höher konzentrierten Si^{2+} bei 14 Da, aber nicht identisch (Atommassen von Si und von N sind 28,042 und 14,006 u). Durch das Evaporieren mit elektrischen Spannungspulsen anstelle des Lasers und dank der hohen Masseauflösung des verwendeten Instruments trat praktisch kein N in Si-Peaks auf. Eine Dekonvolution bestätigte dies. Stattdessen wurde N in Verbindung mit Nb als komplexes Ion NbN^{2+} und NbN^{3+} detektiert, was andere Arbeiten bestätigen [3,35,96–101]. Maruyama *et al.* [3] quantifizierten einen großen Anteil von N auch in Gestalt von FeN-Ionen. Diese traten zufällig verteilt in Lösung auf, aber nur in einem mit hohem N-Gehalt legierten Stahl. Im Massenspektrum in Abbildung 3.7 sind diese Ionen nicht vorhanden oder ihr Peak hat ein zu geringes Signal-Rausch-Verhältnis. Es existiert eine weitere mögliche Überlagerung von N bei 28 Da mit Fe selbst (N_2^+ vs. Fe^{2+}). Es gibt gegensätzliche Ergebnisse, die ein Vorhandensein von N_2^+ belegen [102–104] oder ausschließen [105]. Ähnlich wie bei Si ist auch im Falle von Fe eine Peaktrennung möglich, aber die relative Häufigkeit von Fe überlagert einen potenziellen Peak von N_2^+ . Es wurde jedoch argumentiert, dass Laserpuls die Bildung von N_2^+ befördern könne [104]. Wie weiter unten in Abschnitt zur Löslichkeit der Ausscheidungen in Austenit gezeigt wird, wurde N im vollgelösten Zustand mit guter Übereinstimmung zum nominellen Gehalt quantifiziert. Es wird daher geschlossen, dass N vorrangig in NbN-Ionen auftrat.

Für die Quantifizierung von C und Ti gelten besondere Umstände. Der größte Teil von C ist in den Peaks bei 6 und 12 Da zu finden (C^{2+} und C^+). Daneben findet sich C in absteigender Häufigkeit bei 24 Da (C_2^+/C_4^{2+}) und bei 18 bzw. 36 Da (C_3^{2+} und C_3^+). Für C_2^+/C_4^{2+} existieren Korrekturberechnungen, die aber die Sichtbarkeit von kleineren Isotopen-Peaks benötigen [90, 103]. Zumindest wurde vermutet, dass bei kleinen elektrischen Feldern (wie im Falle des Stahls bzw. hauptsächlich Fe) die Bildung von molekularen Ionen weniger begünstigt ist. Molekulare Ionen waren vermehrt in Karbiden mit hoher Feldstärke sichtbar und bei Verwendung von Laserpuls [90].

Thuvander *et al.* [90] machten außerdem die Detektortotzeit für eine Fehlmenge an C verantwortlich. C als Element mit besonders hohem Evaporationsfeld evaporiert

simultan mit anderen Ionen, z. B. nach Wanderung auf der Spitze, und dadurch werden nicht alle C-Ionen am Detektor erfasst.

Im Hinblick auf das Massenspektrum betrachtet ließ sich C insgesamt zuverlässig quantifizieren, aber die Werte schwankten je APT-Messung stark. Das liegt daran, dass C sehr inhomogen im Material verteilt ist und an Defekten, die im Martensit überall vorhanden sind, segregiert. Die Segregationen um diese Defekte, oft Cottrell-Wolken an Versetzungen [106], sind nicht so deutlich von den Atomen im Mischkristall abgegrenzt. Es existiert also eine hohe Unsicherheit der tatsächlich gelösten C-Menge.

Wie bereits beschrieben, überlagert Ti im Massenspektrum mit C bei 24 Da. Eine Abgrenzung von C_2^+ / C_4^{2+} war im gelösten Zustand der Elemente nicht möglich, weil die zulegierte Ti-Menge in den untersuchten Proben so gering war. Daher lagen die vier kleinen Ti-Isotopenpeaks um den Hauptpeak bei 24 Da unter dem Hintergrundrauschen⁴. Ti^{3+} liegt bei 16 Da, wo auch O als O^+ liegt. Atome in diesem Peak waren bei fast jeder Rekonstruktion der Atome an der Spitze der APT-Nadel zu finden. Das lässt auf Oxidation der obersten paar nm einer Probenspitze schließen, die beim Transfer vom FIB-in-REM zu der Vakuumkammer der APT nicht zu vermeiden ist. Bei großen Datensätzen mit > 15 Millionen Atomen war der 16 Da-Peak aber auch dann prominent, wenn nur Atome weit entfernt von der Spitze und Randbereichen für das Massenspektrum berücksichtigt wurden. Diese waren auch zufällig verteilt. O ist in modernen Stählen nur in geringsten Mengen gelöst, < 3 ppm. Die geforderten Toleranzen der Laborschmelzen bei der Herstellung von ca. 0,002 gew.-% sind deutlich niedriger als die quantifizierte Menge für den Peak bei 16 Da. Bei den Schmelzanalysen ist außerdem anzunehmen, dass O hauptsächlich aus oxidischen, großen Einschlüssen stammt. Diese traten z. B. im Lichtmikroskop auf der Oberfläche polierter Proben deutlich hervor.

3.2.2 APT-Quantifizierung von Karbonitriden

Um Ausscheidungen in APT-Rekonstruktionen zu quantifizieren, musste die Menge der Atome in der Atomrekonstruktion, die der Ausscheidung scheinbar zugehört,

⁴Gemäß dem Massenspektrum in Abbildung 3.7 liegt der Peak bei 24 Da bei etwa 10^3 detektierten Ereignissen und der Hintergrund bei etwa 500. Jedes Nebenisotop von Ti besitzt etwa ein 1/10 der relativen Häufigkeit des Hauptpeaks bei 24 Da, sodass potenzielle Peaks unterhalb des Hintergrunds liegen.

3.2 Atomsondentomographische (APT) Charakterisierung von Mikrolegierungselementen in Ausscheidungen und im Mischkristall

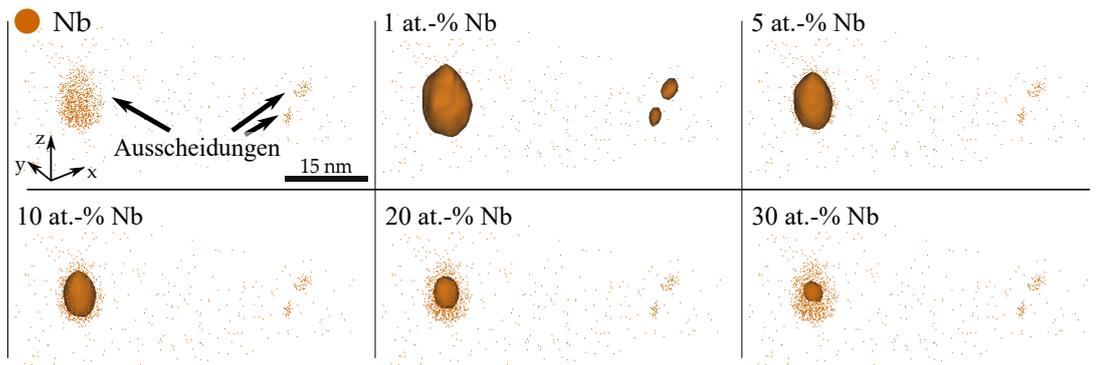


Abbildung 3.8: 3D-Darstellung von rekonstruierten Nb-Atomen im Ausgangszustand (Guss) von Nb8+Ti zeigt scheinbar drei verschieden große Ausscheidungen. Unterschiedliche Iso-Konzentrationswerte für Nb definieren die Ausscheidung dabei entsprechend größer oder kleiner (abgewandelt von [44]).

durch eine selbstgewählte Grenzfläche vom Rest der Atome abgetrennt werden. In Abbildung 3.8 ist ein Datensatz mit drei verschieden großen Ausscheidungen nur durch Nb-Atome dargestellt. Die Grenzfläche einer Ausscheidung wird in der Software IVAS durch sogenannte Iso-Konzentrationsflächen definiert. Dafür wurde das rekonstruierte Volumen in gleichgroße Elemente, sog. *Voxel*, mit einer Größe von jeweils $1 \times 1 \times 1 \text{ nm}^3$ unterteilt und in jedem die jeweilige Nb-Konzentration berechnet. Die Ausscheidungen enthielten neben Nb ebenfalls Ti, C und N, aber Nb eignet sich, wie oben beschrieben, am besten. Die Iso-Konzentrationsflächen bildeten sich aus den verbundenen Volumenelementen, in denen Nb die definierte Konzentration besaß. Die Nb-Atome waren, wie weiter unten genauer beschrieben, in ihrer Position mit einer Unsicherheit behaftet, sodass die Grenzflächen der Ausscheidungen nicht scharf waren. Bei den untersuchten Ausscheidungen ist generell zu sehen, dass nur mit der Wahl von sehr geringen Nb-Iso-Konzentrationen von 1 at.-% auch Ausscheidungen $< 5 \text{ nm}$ von Iso-Konzentrationsflächen erfasst wurden. Bei einer Wahl von 30 at.-% ist auch ein Karbonitrid von $> 10 \text{ nm}$ nur noch im Kern erfasst. Der Iso-Konzentrationswert von 1 at.-% Nb wurde für alle Ausscheidungen gewählt, weil dadurch alle sichtbaren Ausscheidungsatome eingeschlossen wurden mit dem Ergebnis einer statistisch repräsentativeren Ausscheidungszusammensetzung.

(Nb,Ti)(C,N)-Ausscheidungen benötigten in den durchgeführten Messungen besonders

hohe Feldstärken für die Evaporation. Zur Abschätzung wurden $< 10 \mu\text{m}$ NbC (Alfa Aesar, USA) mit Ni beschichtet, und eine Auswertung der Spannungskurve [107, 108] deutete eine notwendige Feldstärke von etwa $60\text{--}70 \text{ V/nm}$ an. Das ist deutlich höher als der Literaturwert für Fe (28 V/nm) [87]. Für TiC berichten Thuvander *et al.* [90] z. B. einen Wert von $37\text{--}38 \text{ V/nm}$. Solche unterschiedlichen Feldstärken führen laut Vurpillot *et al.* [109] dazu, dass die Ausscheidungen beim sukzessiven Evaporieren der Spitzenatome zurückgehalten werden und Atome der umgebenden Stahl-Matrix zuerst evaporieren, obwohl sie nicht an der exponiertesten Stelle der Spitze stehen. Die Spitzengeometrie und auch die Flugbahnen der ionisierten Atome beeinflussen den Auftreffort auf dem Detektor. Die verwendeten geometrischen Modelle für die Rekonstruktion der Atompositionen führen Artefakte ein, die die Ausscheidungen zu groß erscheinen lassen. Die Grenzflächen der Ausscheidungen ragen in die umgebende Stahl-Matrix hinein. Dies ist am Querschnitt einer Ausscheidung in Abbildung 3.9 gezeigt.

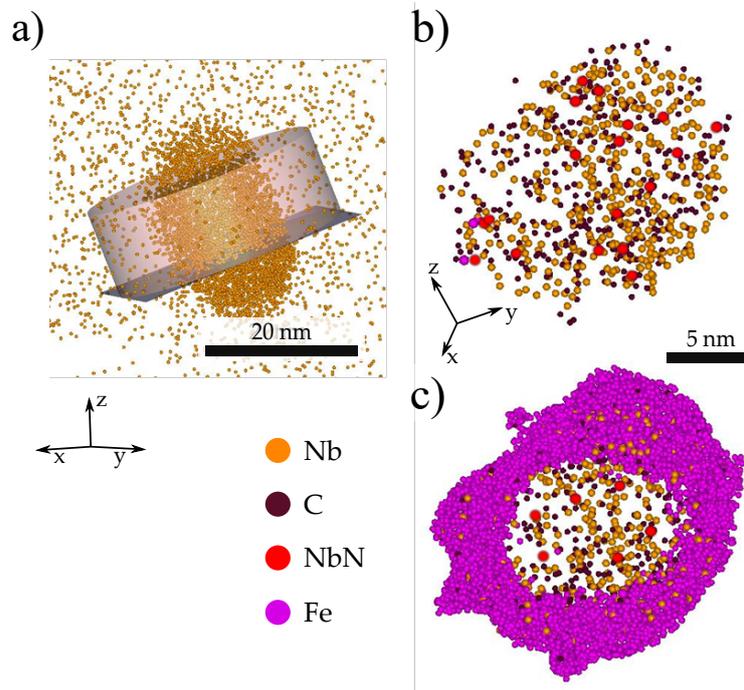


Abbildung 3.9: Einfluss der unterschiedlichen elektrischen Feldstärken auf die Evaporation von Ausscheidungsatomen auf die Rekonstruktion. a) Rekonstruierte Nb-Atome zeigt eine große Ausscheidung. Eine zylinderförmige Maske extrahiert die Atome innerhalb des Volumens in b) und c) (innerhalb einer 1 at.-%-igen Nb Iso-Konzentrationsfläche). b) Nb, C und N (als NbN) innerhalb der Ausscheidung. c) Atome aus b) mit breiter Überlagerung von Fe-Atomen aus der umgebenden Stahlmatrix bis tief in die Ausscheidung hinein. Adaptiert an [44].

Dieses der APT inhärente Artefakt führt dazu, dass auch Matrixelemente innerhalb des definierten Ausscheidungsvolumens miteinbezogen werden. Im Massenspektrum einer Ausscheidung (Abbildung 3.10) ist vor allem Fe sichtbar sowie Si, das, wie oben beschrieben, möglicherweise die N-Quantifizierung beeinflusst.

Mit besonderem Augenmerk auf den Peak bei 24 Da (Abbildung 3.10c) sind kleinere Peaks bei 23, 23,5, 24,5 und 25 Da ein typisches Merkmal für das Vorhandensein von Ti in den Ausscheidungen, die im Gegensatz zum vollaufgelösten Zustand bzw. im reinen Mischkristall in Abbildung 3.7 deutlich sichtbar sind. Dadurch können die Anteile von C und Ti aus dem Peak um 24 Da folglich entfaltet werden. Das Korrekturschema von Angseryd *et al.* [91] wurde zur Quantifizierung von Ti und C in den betreffenden Peaks verwendet. Dabei wurde von den Autoren davon ausgegangen, dass der Hauptpeak von

3.2 Atomsondentomographische (APT) Charakterisierung von Mikrolegierungselementen in Ausscheidungen und im Mischkristall

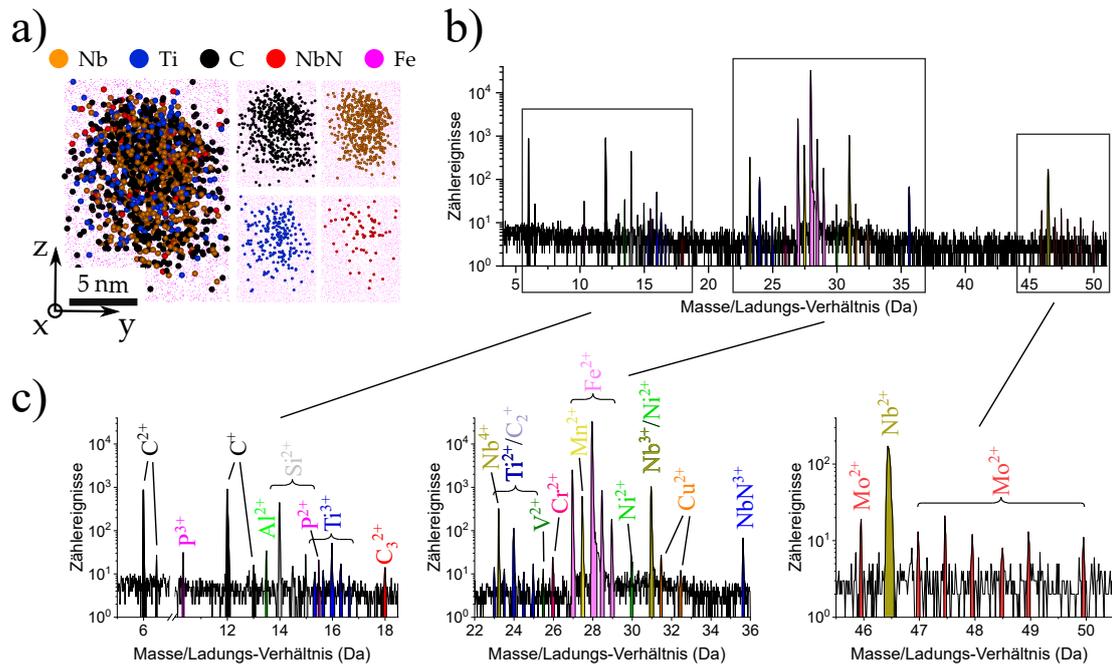


Abbildung 3.10: APT-Charakterisierung einer (Nb,Ti)(C,N)-Ausscheidung. a) Rekonstruktion von Nb, Ti, C und N-Atomen, die eine Ausscheidung bilden (N ist durch NbN-Ionen dargestellt). Die Fe-Atome sind verkleinert dargestellt. b) Massenspektrum der Ausscheidung in a). Dabei wurde eine Iso-Konzentrationsfläche für Nb von 1 at.-% gewählt. c) Vergrößerte Auszüge der umrahmten Bereiche des Massenspektrums in b).

Ti bzw. C bei 24 Da unter der Detektortotzeit einen Verlust erlitten hatte. Bei den Peaks bei 23 und 23,5 Da war keine Überlagerung mit anderen Elementen bzw. Komplexen zu erwarten. Da die Detektortotzeit sich besonders bei *multiples* auswirkt, wurden die *singles* gesondert betrachtet und das Verhältnis von 23 und 23,5 zu 24 Da auf die *multiples* übertragen. Für die letztendliche Quantifizierung wurde ein Anteil von C_4^{2+} ausgeschlossen. Die vier Peaks bei 15,3, 15,6, 16,3 und 16,6 Da gehören zum Hauptpeak von Ti^{3+} bei 16 Da. Mit demselben Argument wie oben wurde ein Anteil von von O (O^+ bei 16 Da) am Peak ausgeschlossen.

Die Ausscheidungen in der vorliegenden Arbeit konnten als Nb(C,N), (Nb,Ti)(C,N) oder (Ti,Nb)(N,C) charakterisiert werden. Das jeweils substitutionelle bzw. metallische (Nb, Ti...) und interstitielle bzw. nichtmetallische Element (C,N) mit dem größeren Molenbruch innerhalb eines Ausscheidungstyps steht dabei an vorderer Stelle. Wie in dem exemplarischen Massenspektrum einer Ausscheidung in Abbildung 3.10 gezeigt,

sind auch andere Elemente sichtbar. So befindet sich bei 25,5 Da ein weiterer Peak, der eindeutig V zuzuordnen ist. Diese wurde nicht absichtlich zulegiert, sondern war zu geringen Mengen im Stahlschrott vorhanden, der für die hergestellten Schmelzen als Basis diente (in Nb8+Ti 0,002 gew.-%). Die Ausscheidungen enthielten maximal einen Anteil von 0,5 at.-%, also deutlich weniger als die anderen Karbonitridelemente. Aufgrund seiner sehr geringen Menge kann V nicht in gelöster Form nachgewiesen werden. Für die weiteren Betrachtungen der Ausscheidungslöslichkeiten wird es daher nicht mehr berücksichtigt.

Auch Mo und P waren häufiger in Ausscheidungsnahe auffindbar. Interstitielle Atome wie P tendieren dazu, vor Evaporation auf der Spitzenoberfläche einem Feld- oder Temperaturgradienten zu folgen [89, 110]. Besonders hohe elektrische Felder finden sich an den exponierten Ecken und -kanten des Kristalls entlang der sphärisch geformten Probenspitze. Diese entsprechen kristallographischen Polen und Zonenachsen. In den untersuchten Proben wurden C und P auch in Mischkristallen mit zufälliger Atomverteilung entlang der Pole sichtbar. Die untersuchten Ausscheidungen, für deren Evaporation das elektrische Feld erhöht werden muss, können ebenfalls Gradienten zur umgebenden Matrix verursachen, sodass die gemessene P-Erhöhung aus einer Elektromigration resultieren könnte.

Molybdän hingegen ist ein großes und diffusionsträges Element, sodass es eher unwahrscheinlich ist, dass die Mo-Erhöhung aus Artefakten der Evaporation von Atomen resultiert. Legieren mit Mo wurde im Zusammenhang der Bildung von Nb-Ausscheidungen als fördernd für die Nukleationskinetik, aber hemmend auf die Vergrößerung beschrieben [111]. Wang *et al.* [22] beschrieben zudem mithilfe von TEM und APT, dass eine Mo-Zugabe im Stahl feine Nb-Mo-haltige Karbide produziert, die gleichzeitig grobe Mo-Karbide an Korngrenzen verhindern. Bei (Ti,M)-Karbonitriden (M = Nb, V, Mo, W) wurde beschrieben, dass Mo die Spannungen zwischen den unterschiedlichen Kristallgittern von Ferrit und der feinen Ausscheidung verringert [112]. In der vorliegenden Arbeit wurden leicht erhöhte Mengen an Mo in Ausscheidungen im Gusszustand, das heißt im ferritischem Phasengebiet ausgeschieden, detektiert, jedoch in einer Menge, die deutlich geringer war als die der anderen Karbonitridelemente. Zuvor wurde kein

Mo in Ausscheidungen detektiert [45]. Die hohe Löslichkeit von Mo in Austenit erlaubt die Annahme, dass Mo in Karbonitriden, die im Austenit stabil sind, nicht auftrat [112]. Daher wird Mo im Weiteren nicht mehr berücksichtigt.

Um einen geringeren Aufwand an Grenzflächenenergie aufbringen zu müssen, ist es für Ausscheidungen günstig, an mikrostrukturellen Defekten Keime zu bilden. Korngrenzen und Versetzungslinien sind Pfade für eine schnellere Nb-Diffusion [113]. In Abbildung 3.11 ist ein Fall dargestellt, bei dem sichtbar ist, wie Nb-Ausscheidungen an einer Martensit- oder Bainit-Lattengrenze deutlich größer gewachsen sind als in der Umgebung befindliche Ausscheidungen. Der Defekt ist sichtbar, weil er deutlich mit C belegt ist, das auch Teil der Nb-Ausscheidung bildet. Somit ist bei der Auswertung solcher Ausscheidungen die Möglichkeit des Überschätzens von C oder, im Allgemeinen, des fälschlichen Hinzuaddierens von segregierten Elementen zur Ausscheidungszusammensetzung gegeben.

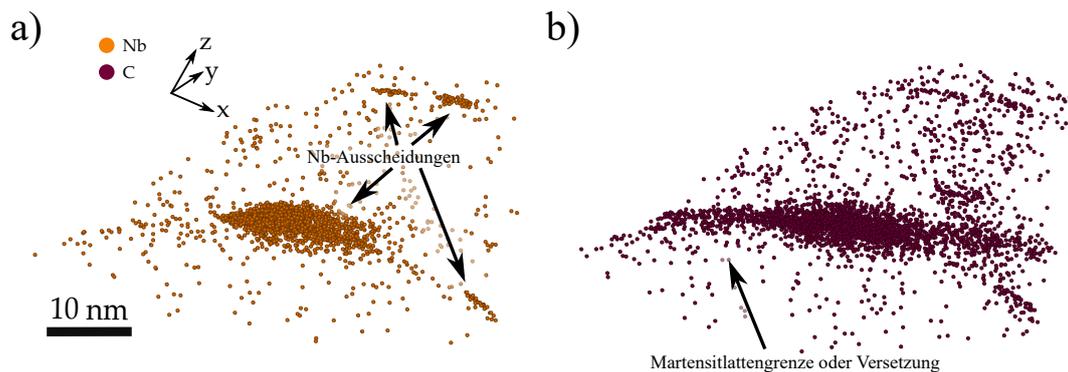


Abbildung 3.11: APT-Rekonstruktion von Nb(C,N)-Ausscheidungen in einer isotherm (690 °C für 60 min) gehaltenen Ti-freien Nb8-Schmelze. a) Rekonstruierte Nb-Atome. Die Pfeile markieren die Ausscheidungen, von denen eine besonders groß ist. b) Rekonstruktion der C-Atome zeigen neben den Ausscheidungen eine Segregation, die wahrscheinlich entlang einer Martensit- bzw. Bainitlattengrenze oder Versetzung läuft. Die große Ausscheidung liegt genau auf der segregierten Zone.

3.2.3 Verbesserte Quantifizierung von Karbonitriden durch chemische Extraktion und Wiedereinbettung

Fehlinterpretationen der Ausscheidungszusammensetzung und -größe/form in APT-Rekonstruktionen können minimiert werden, wenn es möglich ist, die Ausscheidungen in einer geeigneten Matrix eingebettet zu messen. Auch ist die Ausscheidungspartikel-dichte in mikrolegierten Stählen zu gering, um im kleinen analysierten Probenvolumen in der APT Ausscheidungen durch konventionelle Messung charakterisieren zu können. Zur Überwindung dieser Limitationen wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine Extraktions- und Wiedereinbettungsmethodik entwickelt, die die Trefferrate um das etwa 10-fache steigerte [44].

Die Methodik umfasst zwei Herangehensweisen, Methoden 1 und 2 genannt. Methode 1 legt Ausscheidungen durch chemisches Ätzen mit einer schwachsauren Pikrinsäurelösung an der Stahloberfläche frei oder teilweise frei. Daraufhin werden durch chemisches Abscheiden von metallischem Ni auf der Stahloberfläche Ausscheidungen wiederbeschichtet, nachdem sie zuvor für eine spätere Zielpräparation markiert wurden (Abbildung 3.12). Methode 2 bedient sich der vollständigen Extraktion der Ausscheidungen, die dann in einem Silikat in hoher Dichte eingeschlossen werden (Abbildung 3.13).

Die Methode 1 erlaubt eine orts aufgelöste Zielpräparation und dadurch die APT-Untersuchung von Ausscheidungen am gewünschten Mikrostrukturmerkmal, z. B. Korngrenzen wie den ehemaligen Austenitkorngrenzen (engl. *prior austenite grain boundary*, *PAGB*, siehe Abbildung 3.12b). Markierungen mittels FIB (Abbildung 3.12c) erlauben nach dem Beschichten mit metallischem Ni-P (Abbildung 3.12d), die ursprüngliche Lage von Ausscheidungen für die APT-Probenpräparation zu finden. Der Querschnitt der Schicht in Abbildung 3.12e zeigt, dass die Ausscheidungen nach dem Ätzen/Beschichten ähnlich angeordnet sind wie ursprünglich im Stahl.

Mittels Methode 1 gelang die APT-Analyse einer dehnungsinduzierten, etwa 5 nm großen Nb(C,N)-Ausscheidung (Abbildung 3.14a) in einem Stahlzustand, in dem durch konventionelle Spitzenpräparation keine Ausscheidungen messbar waren. Ohne den Einfluss von umgebender Stahl-Matrix konnte die Zusammensetzung der reinen

Ausscheidung quantifiziert werden (Abbildung 3.14b). Die Zusammensetzung entsprach dabei bereits in dem frühen Zustand einer nahezu 1:1-Stöchiometrie bezüglich Nb:(C+N). Das unterscheidet sich von der Charakterisierung im Stahl, wo der C-Gehalt solcher Ausscheidungen viel höher quantifiziert wurde [45]. Die Zusammensetzung von frühen Ausscheidungszuständen wurde in mehreren Fragestellungen bereits diskutiert [22,114,115]. Eine Anreicherung von C und Fe in NbC wurde mittels APT gemessen und mit metastabilen Übergangszuständen begründet [114]. Der Bildungsmechanismus von NbC in Ferrit wurde zuvor über einen Pfad von Nanozementit beschrieben, bei dem Fe-Atome beim Keimwachstum sukzessive durch hinzudiffundierendes Nb ausgelagert werden [115]. Wang *et al.* [22] beschreiben einen Mechanismus, bei dem Nb mit Mo wechselwirkt und schädliche grobe Mo-Karbide auf Korngrenzen verhindert, und gleichzeitig wurde Mo in feinen NbC-Ausscheidungen detektiert. Die Trennung von Ausscheidung und Matrix erlaubt es, in zukünftigen Messungen Licht auf diese Mechanismen zu werfen.

Die ortsselektive Methode 1 erlaubt auch die Charakterisierung von Ausscheidungen mit sehr geringer Teilchenanzahldichte. In diesem Fall sind Ausscheidungen durch konventionelle Probenpräparation und APT-Messungen nur selten zu finden. Methode 1 ermöglichte die Quantifizierung der Zusammensetzung einer kubischen TiN-Ausscheidung [43], die sich auf die Kinetik der weiteren Nb-Ausscheidung auswirkt. Darauf wird im Kapitel über die Brammenerwärmung im Detail eingegangen.

3.2 Atomsondentomographische (APT) Charakterisierung von Mikrolegierungselementen in Ausscheidungen und im Mischkristall

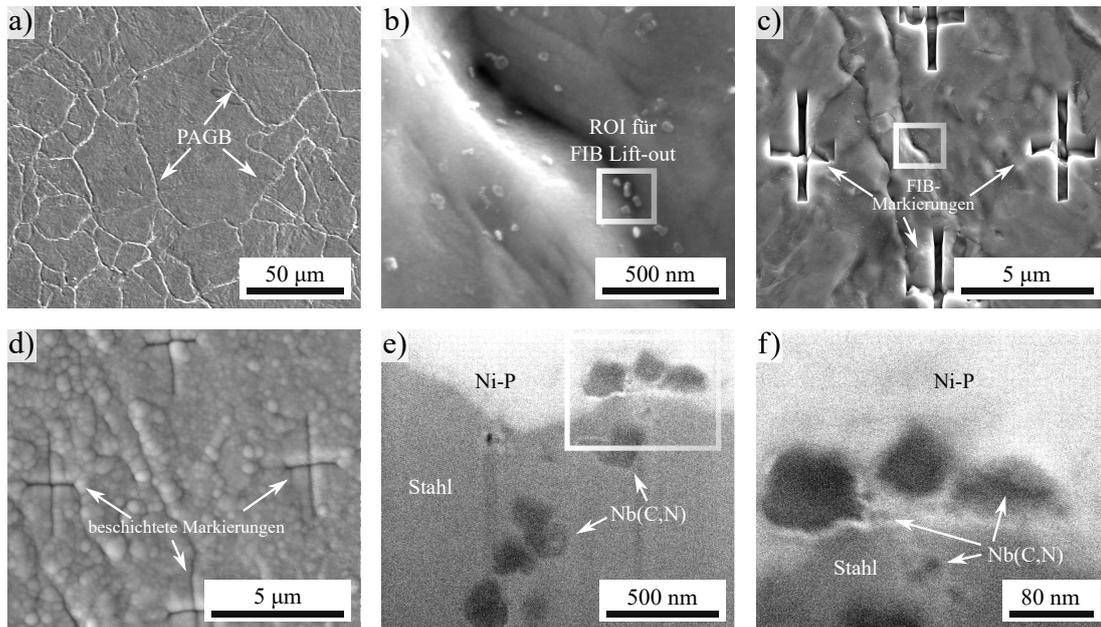


Abbildung 3.12: Methode 1: Chemisches Freiätzen von Ausscheidungen auf der Stahloberfläche und Wiedereinbetten durch stromlose Abscheidung von metallischem Ni-P. REM-Aufnahmen: a) Stahlmikrostruktur mit PAGB, die durch Ätzen mittels Pikrinsäure-Lösung freigelegt wurden. b) Hochvergrößerte Aufnahme von Ausscheidungen nahe einer PAGB. c) Markierung eines Gebiets mittels FIB. d) Markierungen nach Beschichtung mit metallischem Ni-P noch leicht sichtbar. e) FIB-Querschnitt zeigt Ausscheidungen gehäuft im Stahl sowie wiedereingebettet in metallischem Ni-P. f) Vergrößerte Aufnahme von e) zeigt auch kleine Ausscheidungen, die nicht durch Ätzung aufgelöst wurden (adaptiert an [44]).

Methode 2 bediente sich im Unterschied zu Methode 1 der vollständigen chemischen Extraktion der Ausscheidungen aus der Stahlmatrix. Dazu wurde die Methode von [27] verwendet, bei der Stahl in 6-molarer HCl-Säure aufgelöst wurde und die extrahierten Ausscheidungen in Lösung vorlagen. Ebenfalls zum Stahl legiertes Si bildete zusammen mit O eine Art SiO_2 - bzw. Silikatverbindung⁵, die die Ausscheidungen (Nb,Ti,V)(C,N) mit hoher Partikeldichte einschloss (Abbildung 3.13a). Zwar war die Ortsinformation der Ausscheidungen verloren, jedoch produzierte die hohe Dichte an Partikeln in der final präparierten Probenspitze (Abbildung 3.13c) auch eine große Volumendichte an Ausscheidungsatomen im rekonstruierten Probenvolumen (Abbildung 3.2.3a).

⁵Die Hauptzusammensetzung konnte als nahezu SiO_2 beschrieben werden, jedoch waren auch andere Elemente vorhanden, vor allem Cu.

3.2 Atomsondentomographische (APT) Charakterisierung von Mikrolegierungselementen in Ausscheidungen und im Mischkristall

In eingebetteten Ausscheidungen können niedrig konzentrierte Elemente wie V präziser quantifiziert werden, wie im Massenspektrum in Abbildung 3.2.3b sichtbar ist. Außerdem können Rekonstruktionsartefakte, die durch die Evaporation von Matrix und Ausscheidungen mit stark divergierendem Evaporationsfeld entstehen, verringert werden [109]. Dadurch profitiert die örtliche Auflösung der Rekonstruktion. Die Silikatmatrix benötigte ein elektrisches Feld von ~ 40 V/nm [44] bis 43 V/nm [108] für die Evaporation, während für Stahl (hauptsächlich Fe) nur ~ 28 V/nm notwendig sind. Die Differenz zu Nb-reichen Ausscheidungen mit geschätzten notwendigen Feldern von 55 bis 70 V/nm [44] wurde durch den Einsatz der Silikatmatrix verkleinert.

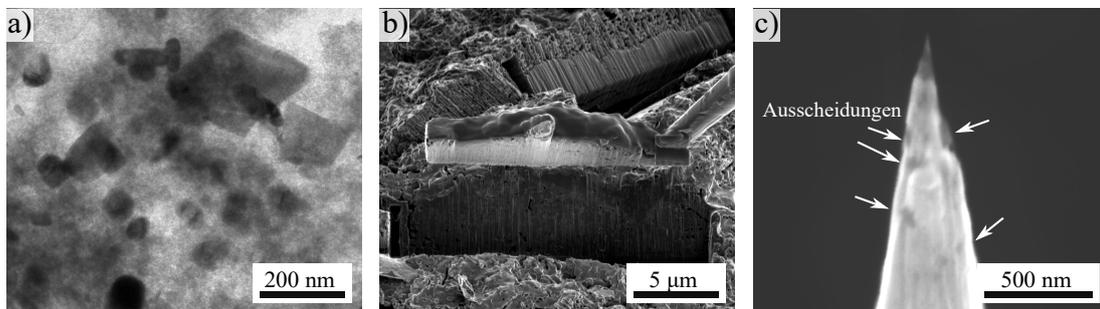


Abbildung 3.13: Methode 2: Vollständige chemische Extraktion von Ausscheidungen und hochangereicherte APT-Probenspitzen. a) TEM-Aufnahme von Ausscheidungen eingeschlossen in einer Silikatmatrix, die sich nach der chemischen Extraktion der Ausscheidungen gebildet hatte. b) FIB-in-REM-Präparation von Probenspitzen. c) REM-Aufnahme der finalen APT-Probenspitze mit hoher Dichte an Ausscheidungen (adaptiert an [44]).

Die Güte der Wiedereinbettung durch Methode 1 mittels stromloser Abscheidung von metallischem Ni-P hing davon ab, ob Matrixelemente (Ni und P) in der Ausscheidung enthalten waren, denn diese Elemente überlagern teilweise mit Nb-Ionen. Die Nb(C,N)-Ausscheidung in Abbildung 3.14a,b konnte innerhalb von metallischem Ni-P ohne störende Matrixelemente quantifiziert werden, weil kein Ni aus der Matrix im Spektrum enthalten war. Das ist dadurch belegt, dass das am häufigsten auftretende Isotop (im Falle von Ni^{2+} bei 29 Da) im Spektrum nicht vorhanden ist. Ebenfalls kann P ausgeschlossen werden. In großen Datensätzen der Messung von reinem Ni-P mit Gehalten von Ni und P konstant bei etwa 90:10 (in at.-%) war die Häufigkeit von P^{2+} viel höher als von P^+ . Durch die Abwesenheit des ersten Ions kann auch auf die Abwesenheit

3.2 Atomsondentomographische (APT) Charakterisierung von Mikrolegierungselementen in Ausscheidungen und im Mischkristall

von P^+ bei 31 Da und somit eine Überlagerung mit Nb^{3+} ausgeschlossen werden. Bei der Ti-reichen Ausscheidung (Abbildung 3.15a,b) hingegen liegen die Isotope von Ni^{2+} , P^+ und TiN^{2+} sehr ungünstig übereinander, sodass eine Trennung nicht möglich war. Die Analyse einer TiN-Ausscheidung im Kapitel über die Brammenerwärmung war dennoch möglich, da ein großes Volumen der Ausscheidung auch ohne Beschichtung mit Ni-P innerhalb einer Probenspitze gemessen und rekonstruiert werden konnte.

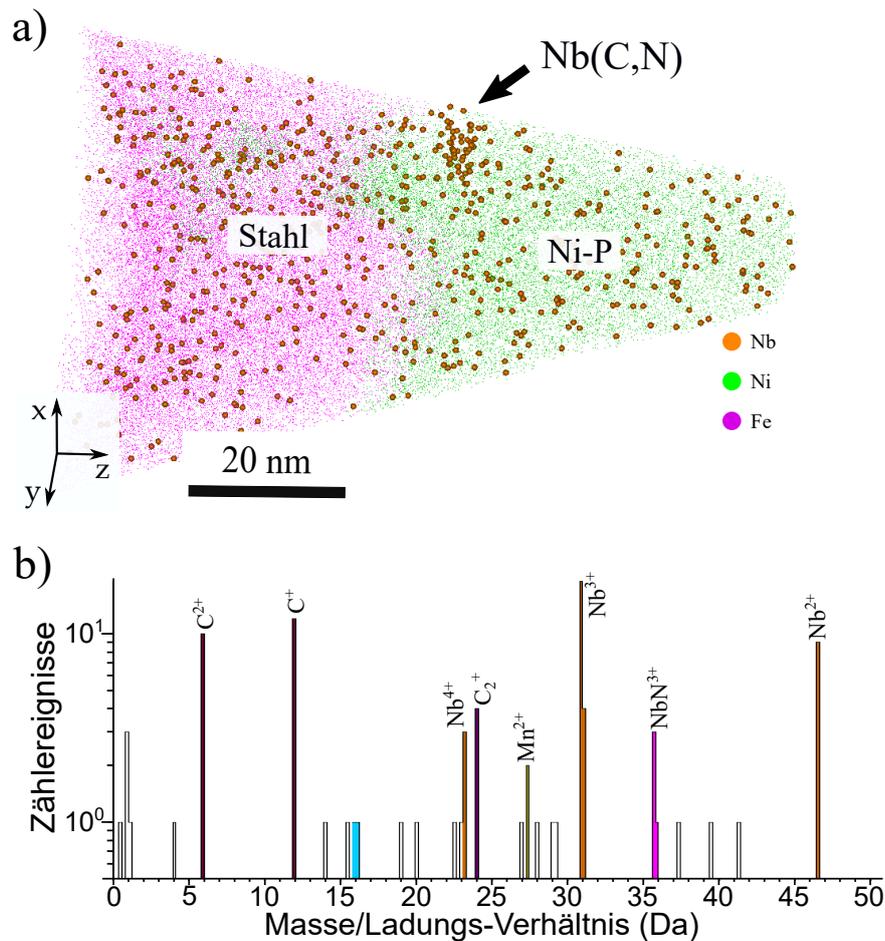


Abbildung 3.14: APT-Rekonstruktion von Nb(C,N)-Ausscheidungen in Nb8+Ti, die in metallisches Ni-P nach Methode 1 eingebettet wurden. a) Rekonstruktion von Nb-,Fe- und Ni-Atomen. Die ehemalige Stahlmatrix wird durch Fe-Atome repräsentiert, die neue, aufgewachsene Matrix durch Ni-Atome und die Nb(C,N)-Ausscheidung wird durch Nb-Atome gekennzeichnet. b) Massenspektrum (innerhalb 1 at.-% Nb Iso-Konzentrationsfläche). Adaptiert an [44].

Die vollständige Extraktion zeigte im Bereich der Partikelgrenzflächen deutliche Oxi-

3.2 Atomsondentomographische (APT) Charakterisierung von Mikrolegierungselementen in Ausscheidungen und im Mischkristall

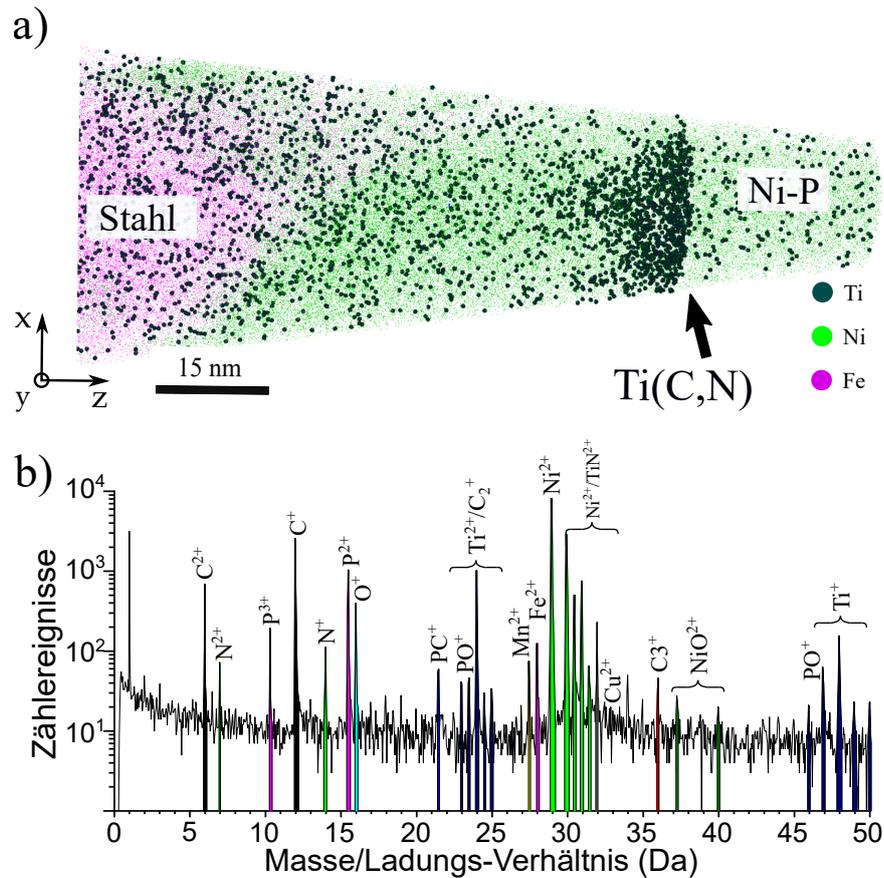


Abbildung 3.15: APT-Rekonstruktion eingebetteter Ti(C,N)-Ausscheidungen in Nb8+Ti eingebettet in Ni-P (Methode 1). a) Rekonstruktion von Ti-,Fe- und Ni-Atomen. Die ehemalige Stahlmatrix wird durch Fe-Atome repräsentiert, die neue, aufgewachsene Matrix durch Ni-Atome und die Ti(C,N)-Ausscheidung wird durch Ti-Atome gekennzeichnet. b) Massenspektrum (innerhalb 1 at.-% Ti Iso-Konzentrationsfläche). Adaptiert an [44].

ation [44], die im Massenspektrum auch an den NbO-Ionen bei 54,5 Da (NbO^{2+}) und 62,5 Da (NbO_2^{2+}) sichtbar ist (Abbildung 3.2.3b). Mit Silikat als Matrixwerkstoff war die Probenspitze elektrisch nicht leitfähig, sodass mittels Laser gepulst wurde. Weite *thermal tails* im resultierenden Massenspektrum machten die präzise Quantifizierung der Elemente noch komplizierter (Abbildung 3.2.3b). Eine eindeutige Quantifizierung der Zusammensetzung war vor allem für C nicht möglich.

Die verwendete Einbettungsmethodik erhöhte den Erfolg der Ausscheidungsdetektion in der APT, insbesondere konnten Ausscheidungen in Zuständen per APT untersucht

werden, die durch konventionelle APT-Probenpräparation nicht anzutreffen waren. Für die Untersuchung der Nb-Ausscheidung während der TMCP-Stadien in den folgenden Kapiteln lassen sich die Ergebnisse der Partikeleinbettung wie folgt zusammenfassen:

1. Die Zusammensetzung von TiN wurde anhand eines großen Teils einer Ausscheidung ermittelt. Durch die sehr geringe Partikeldichte ($< 10^{17} / \text{m}^3$)⁶ war dies durch konventionelle APT-Spitzenpräparation nicht möglich. Da diese als vollständig unlöslich angenommen werden können [116,117], konnte mit der Zielpräparation die dauerhafte Verringerung der in der Ausscheidung beteiligten Elemente, auch Nb, als Korrekturterm bei der Bestimmung der temperaturabhängigen Löslichkeit von (Nb,Ti)(C,N)-Ausscheidungen bestimmt werden (Kapitel Brammenerwärmung).
2. Die APT-Quantifizierung eines von der Stahlmatrix isolierten Partikels erlaubt eine sehr präzise Ausscheidungszusammensetzung, wodurch die Identität als dehnungsinduzierte Nb(C,N)-Ausscheidung bestätigt und dadurch die Ausscheidungskinetik genauer berechnet werden konnte (Kapitel Warmumformung).
3. Die Zielpräparation in Methode 1 ist sehr zeitaufwendig. Die Rekonstruktion und Messung der Zusammensetzung spezieller Ausscheidungen kann daher unter Umständen nicht auf alle Ausscheidungen dieses Typs übertragen werden. Die Methode 2 markiert durch die vollständige Extraktion und Anreicherung der Ausscheidungen in einer Silikatmatrix den Übergang zu einer Ausscheidungsquantifizierung mit hohem Durchsatz. Problematisch sind noch die Kontamination mit Elementen aus der Matrix, die eine eindeutige Zuordnung einiger Peaks der Karbonitridelemente im APT-Massenspektrum verhinderten. Eine Reinigung der Ausscheidungspartikel und folgende Wiedereinbettung in angemessenen Matrixmaterialien hat das Potential für eine hochpräzise und statistisch sehr repräsentative Partikelanalyse.

⁶Das ist etwa $10^5 - 10^6$ mal geringer als die Teilchenanzahldichte von Nb-Ausscheidungen im Ferrit, wo in APT-Rekonstruktionen reproduzierbar eine Menge von wenigen bis < 50 Ausscheidungen detektiert wurden.

3.2 Atomsondentomographische (APT) Charakterisierung von Mikrolegierungselementen in Ausscheidungen und im Mischkristall

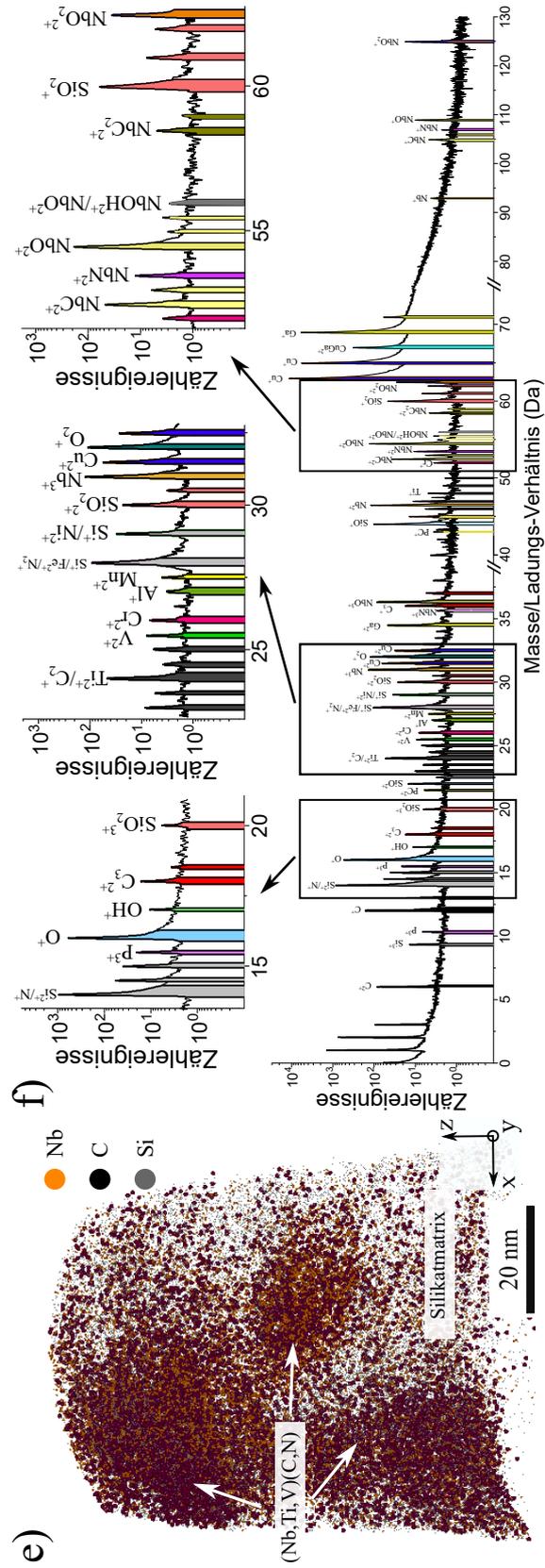


Abbildung 3.16: APT-Rekonstruktion vollständig chemisch extrahierter [27] und in Silikat wiedereingebetteter (Nb,Ti,V)(C,N)-Ausscheidungen in einem Nb-Ti-V-Stahl untersucht in [30]. a) Rekonstruktion von Nb-, C und Si-Atomen. Die Si-Atome gehören zur Silikatmatrix, die die Ausscheidungen (markiert durch Nb und C) umschließt. b) Massenspektrum (innerhalb 1 at.-% Nb-Iso-Konzentrationsfläche). Vergrößert sind Auszüge zur besseren Lesbarkeit. Adaptiert an [44].

Kapitel 4

Auflösung von Karbonitriden während der Brammenwiedererwärmung

Die finale Mikrostruktur von HSLA-Stählen wird bereits bei der Wiedererwärmung der Stahlbrammen, d.h. der gegossenen Produkte, beeinflusst. Gegossene Brammen besitzen ein inhomogenes Erstarrungsgefüge, weil die Erstarrungsfront die Legierungselemente, die in der Flüssigphase besser löslich sind, vor sich herschiebt [118]. Die chemischen Inhomogenitäten übertragen sich auf die Mikrostruktur, da lokale Variationen der chemischen Zusammensetzung auch Phasenumwandlungen sowie die Ausscheidung von Nb beeinflussen. Besonders wichtig ist daher die Brammenwiedererwärmung oder Austenitisierung von HSLA-Stählen, um Nb wieder möglichst vollständig in Lösung zu bringen. Zuvor gebildete Ausscheidungen sind aufgrund der langsamen Abkühlung der Bramme nach dem Guss zu grob, um im weiteren Prozess das Kornwachstum zu behindern [4]. Bei mikrolegierten Stählen ist die optimale Temperatur und Verweilzeit bei der Austenitisierung erreicht, wenn möglichst viel Nb aus unkontrollierter Ausscheidung während der Gusserstarrung wieder in Lösung geht, um im weiteren Prozess nutzbar zu sein, jedoch gleichzeitig die Austenitkornstruktur nicht vergrößert. In ökonomischer und ökologischer Hinsicht ist die Optimierung der Austenitisierungstemperatur und -zeit auch ein wichtiger Aspekt, weil die in der Industrie verwendeten Stoßöfen einen hohen Anteil am Gesamtenergieverbrauch der Stahlherstellung besitzen.

Reine Nb-mikrolegierte HSLA-Stähle können auch bei Temperaturen unterhalb der totalen Auflösung der Nb-Ausscheidungen das Grobkornwachstum einiger Austenitkörner nicht ganz verhindern, weil die Ausscheidungen durch teilweise Auflösung oder

Vergrößerung die Korngrenzenbewegung nicht mehr behindern [12, 119]. Dadurch liegt die Temperatur des Grobkornwachstums bereits bis zu 70 °C unterhalb der Temperatur der vollständigen Nb-Auflösung. Zulegieren von Ti zu Nb-mikrolegierten Stählen führt (bei angemessener N-Konzentration [117]) zur Ausscheidung sehr temperaturstabiler TiN. Diese gehen sogar bis 1 300 oder 1 400 °C nicht komplett in Lösung, sodass im kompletten Spektrum kommerziell sinnvoller Austenitisierungstemperaturen das Grobkornwachstum behindert wird [48]. Ti scheidet außerdem gemeinsam mit Nb aus und es entstehen je nach Prozesstemperatur komplexe Nb-Ti-Karbonitride unterschiedlicher Morphologie und Größe [15, 27, 38, 45, 120].

Im simplen Fall der binären Ausscheidung von NbC in „rein“ mit Nb mikrolegierten Stählen existieren in der Literatur zahlreiche Berechnungen für die Gleichgewichte mit dem Austenit. Vor allem geringste Gehalte von N ändern die Löslichkeit der Nb-Ausscheidungen stark. Dadurch schwanken die Temperaturen zur vollständigen Auflösung von 1 000 bis 1 200 °C [1, 85]. DeArdo [85] listete eine Vielzahl an experimentell ermittelten Löslichkeiten auf, und betonte, dass die verwendeten Messmethoden zu den teilweise sehr großen Unterschieden in der Berechnung der Löslichkeiten führten. Weiterhin ist in vielen Fällen unklar, welche anderen Legierungselemente vorhanden sind, bzw. wie rein die jeweilige Modellschmelze war. Für komplexe Nb-Ti-(V)-Stähle⁷ - wie die in der vorgelegten Arbeit untersuchten - existieren in der Literatur nur wenige experimentelle Daten über die Löslichkeiten. Jung *et al.* [38] hat die Ausscheidungskinetik in warmumgeformten Nb-Ti-V-Stählen untersucht. Die Anwendbarkeit der Ergebnisse beschränkt sich dabei jedoch auf das jeweils untersuchte Stahlkonzept. Weiter verbreitet sind Modellierungen, bei denen zum Teil zahlreiche Annahmen und Vereinfachungen getroffen wurden. Costa e Silva [121] hat kürzlich eine Zusammenfassung über die Entwicklung der Modellierung von Mikrolegierungsausscheidungen gegeben und betont, dass zu den Wechselwirkungen mit anderen Legierungselementen insbesondere die Teilchengröße der Ausscheidungen deren Löslichkeit stark beeinflussen kann und berücksichtigt werden müsse.

⁷Das Element V ist in Klammern angegeben, weil Restgehalte im zur Legierungsherstellung verwendeten Schrott auch in den gebildeten Ausscheidungen nachgewiesen wurde, jedoch nicht beabsichtigt hinzulegiert wurden.

Im folgenden Kapitel wird daher anhand der für die vorliegende Arbeit hergestellten Nb-Ti-Probenschmelzen eine Methodik dargestellt, die die Ausscheidungslöslichkeit von komplexen (Nb,Ti)(C,N)-Karbonitriden während der Brammenwiedererwärmung für eine Reihe von Austenitisierungstemperaturen quantifizierte. Dieses Kapitel wurde in [43] veröffentlicht.

Die Löslichkeit ist das Maß für die Menge an Mikrolegierungselementen, die abhängig von der Temperatur und der Ausscheidungszusammensetzung in Lösung gehen kann. Je nach Temperatur befindet sich im Gleichgewicht ein bestimmter Anteil der zulegierten Elemente in ausgeschiedenem und aufgelöstem Zustand.

Die für die Löslichkeitsberechnung der Ausscheidungen notwendigen experimentellen Daten wurden mittels kombinierter elektrischer Widerstandsmessung und APT ermittelt. Die elektrische Widerstandsmessung wurde eingesetzt, um in einem großen Probenvolumen die gelöste bzw. indirekt ausgeschiedene Nb-Menge zu ermitteln. Komplementär quantifizierte die APT hochpräzise und räumlich auf den sub- μm -Maßstab beschränkt ebenfalls die gelöste Menge von Nb und der anderen Legierungselemente. Sie analysierte außerdem die Größe und Zusammensetzung der Ausscheidungen, die beim Austenitisieren in Lösung gingen.

4.1 Widerstandsmessung nach der Brammenwiedererwärmung

Die Brammenwiedererwärmung bzw. Austenitisierung wurde an den vier verschiedenen Probenschmelzen Nb₀+Ti, Nb₂+Ti, Nb₄+Ti und Nb₈+Ti durch isothermes Halten in einem Kammerofen simuliert, wobei der Zustand der Mikrolegierungselemente durch Abschrecken in Wasser für die Widerstandsmessung bei Raumtemperatur konserviert wurde.

Die Kontaktspitzen für die Potentialmessung wurden entlang der Balkenlänge im Abstand von 12 mm gesetzt, sodass der Strom keine entkohlten oder oxidierten Randbereiche durchfloss.

Die absolute Lage der spezifischen elektrischen Widerstände der verschiedenen Nb-mikrolegierten Probenreihen unterscheidet sich. Im Vergleich dazu sind die Wider-

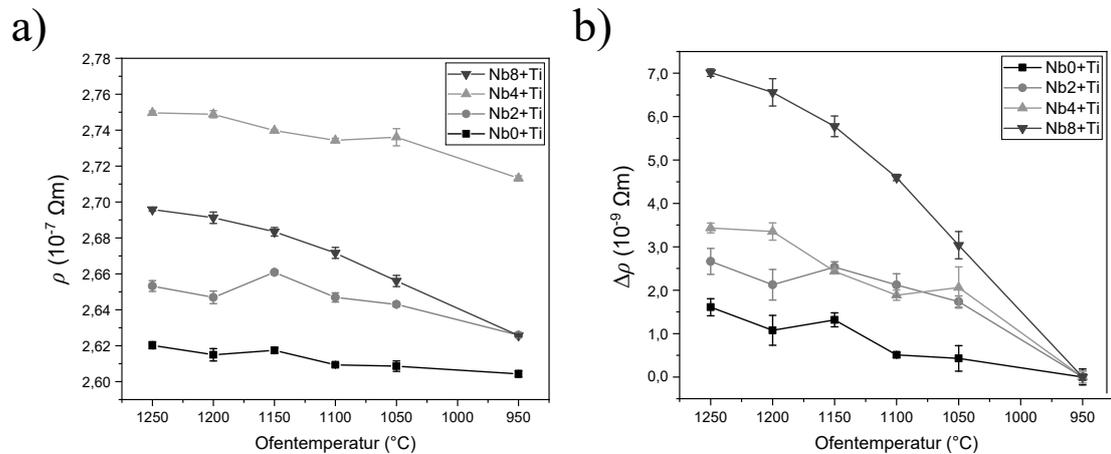


Abbildung 4.1: a) Spezifischer elektrischer Widerstand ρ und b) bezogen auf Referenzwert bei $950^{\circ}C$, $\Delta\rho$, der Probenreihen Nb+Ti für verschiedene 30-minütige Austenitisierungsbehandlungen im Kammerofen mit folgender Abschreckung (Adaptiert an [43]).

standsverläufe über die Austenitisierungstemperatur innerhalb einer Probenreihe deutlich kleiner (Abbildung 4.1a). Nb4+Ti sticht durch deutlich höhere Widerstände hervor. Die Ursache liegt in den Toleranzbereichen der zugegebenen Legierungselemente, die oft den gesamten Nb-Gehalt übersteigen. Die Probenschmelze Nb4+Ti unterscheidet sich von den anderen Reihen in der Basislegierung am stärksten im deutlich höheren Si-Gehalt, der um ca. 0,05 gew.-% über den Werten der anderen Reihen lag. Das Element Si nimmt im Bezug auf den elektrischen Widerstand bei der Herstellung von Fe-Si-Transformatorblechen eine Hauptrolle ein, da durch die starke Erhöhung des Widerstandes die Wirbelstromverluste beim Ummagnetisieren reduziert werden können [62].

Statt der Absolutwerte erlaubt die Auftragung der Widerstände einer Probenreihe bezogen auf einen Referenzwert eine bessere Vergleichbarkeit. In Abbildung 4.1b wurden die Widerstände relativ zum niedrigsten Wert bei $950^{\circ}C$ aufgetragen. Die Widerstandsänderungen zwischen 1250 und $950^{\circ}C$, d.h. dem jeweils höchsten und niedrigsten Widerstandswert, korrelierten eng mit dem Nb-Gehalt der jeweiligen Schmelze. Die Änderung ist für Nb8+Ti am stärksten ausgeprägt, für Nb4+Ti ungefähr auf halbem Niveau und für Nb2+Ti und Nb0+Ti ist praktisch keine Unterscheidung möglich.

Es fällt auf, dass die Nb0+Ti-Reihe von der niedrigsten zur höchsten untersuchten Aus-

tenitisationstemperatur ebenfalls einen Anstieg der Werte um maximal $1 \text{ n}\Omega\text{m}$ besitzt. Da nur geringste Mengen Nb in der Schmelze vorhanden sind (0,002 gew.-%, aus Stahlschrott), kann der Anstieg nicht über eine Auflösung von Nb-haltigen Ausscheidungen erklärt werden. Die Auflösung von Ti-Ausscheidungen muss ebenfalls in Betracht gezogen werden. Ti kann in der enthaltenen Schmelze vor der Wiedererwärmung in Form von TiN und TiC vorliegen. Erstere bilden sich bereits an übersättigten Grenzflächen von Dendriten mit der Schmelze [117] und vergrößern kaum im Bereich der untersuchten Temperaturen [48]. Es ist daher davon auszugehen, dass Ti in dieser Form bei allen untersuchten Austenitisationstemperaturen in ähnlicher Menge abgebunden ist. Im Vergleich zu TiN ist TiC um das 100–1 000-fache löslicher [122]. Bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$, also unterhalb des untersuchten Temperaturbereichs, können im Legierungskonzept von Nb+Ti gemäß dem Löslichkeitsprodukt von Narita [123] bereits 0,015 gew.-% Ti in Lösung gehen. Das übersteigt die zulegierte Ti-Menge (0,012 gew.-%) und ein gewisser Anteil Ti ist zusätzlich in TiN gebunden [117], sodass anzunehmen ist, dass innerhalb des gesamten untersuchten Temperaturbereichs keine reine TiC-Ausscheidung anzutreffen ist. Der Widerstandsanstieg ist somit nicht im Zusammenhang mit Ti-Ausscheidung erklärbar.

Abgesehen von Nb und Ti können außerdem noch Mo oder V ihrerseits Karbide im Stahl bilden, aber mit Hinblick auf die noch geringeren Konzentrationen und der erhöhten Löslichkeit gegenüber den Nb- oder Ti-haltigen Karbonitriden in Austenit können sie ebenfalls ausgeschlossen werden [1, 124].

4.1.1 Einfluss von Segregationen auf den elektrischen Widerstand

Neben Ausscheidung sind Unterschiede in der temperaturaktivierten Segregation von C eine mögliche Ursache für die absinkenden Widerstandswerte in Nb+Ti. Im Falle der vorliegenden Arbeit wurde eine sehr geringe C-Menge zum Stahl legiert (0,042–0,045 gew.-%, im Vergleich zu 0,1–0,6 gew.-% in [40]) und für alle Proben konstant gehalten. Dahingegen wurden die Abschrecktemperaturen variiert.

Korngrenzensegregationen unterscheiden sich in Gleichgewichts- [125] und Nicht-Gleichgewichtssegregationen [126]. Während erstere eine konzentrationsabhängige

Korngrenzenbelegung zur Reduzierung der Gibbsschen freien Energie (Josiah Willard Gibbs, 1839–1903) beschreibt, ist die letztere von kinetischer Natur durch die Bindung von Gitterleerstellen an Atome und deren gemeinsame Bewegung zu Orten mit niedrigerer Energie, d.h. Defekten. Während die Gibbssche freie Energie für höhere Temperaturen eine verringerte Neigung zu Segregation vorhersagt, ist es bei der Nicht-Gleichgewichtssegregation umgekehrt, weil höhere Temperaturen auch mehr Leerstellen im Gitter produzieren. Ob ein Element eher zum Gleichgewicht oder Nicht-Gleichgewicht segregiert, hängt von mehreren Faktoren ab, vor allem der Diffusion und der Bindungsstärke von Atom und Leerstelle. Li *et al.* [127] fanden durch APT-Rekonstruktionen der PAGB von Stahl, dass Bor (B) durch einen Nicht-Gleichgewichtsmechanismus segregiert, weil die Segregation ausschließlich bei hohen Temperaturen auftrat und nicht an später im Ferrit-Phasenfeld gebildeten Martensit-Martensit-Grenzflächen. Andere Elemente wie Nb, Mo und P neigen ebenfalls zu Segregationen zu PAGB und haben hohe Bindungsstärke mit Leerstellen, anders als Mn und Cr. Eine hohe Bindungsstärke ist jedoch nicht ausreichend, wenn die Diffusion stark eingeschränkt ist, wie z. B. bei Si der Fall [128].

Eine Segregation an PAGB wurde auch für C ermittelt, jedoch ist eine Segregation nach Nicht-Gleichgewichtsmechanismus unwahrscheinlich, da durch schnelle Rückdiffusion von C in den Austenit die Segregation rasch aufgelöst werden kann.

Kann die Segregation an Austenitkorngrenzen für die messbare Widerstandsänderung auch bei der Nb-freien Schmelze Nb₀+Ti (Abbildung 4.1b) verantwortlich sein? Wird für die Widerstandsänderung ρ_C durch [C] die Verhältnisformel von Masumura *et al.* [40],

$$\rho_C = 250 \frac{n\Omega m}{\text{gew.} - \%} [C] \quad (18)$$

angewendet, [C] in gew.-%, dann errechnet sich durch eine gesamte Änderung von ca. 1,5 nΩm über den untersuchten Temperaturbereich eine theoretische Änderung der gelösten Menge von C von 0,006 gew.-%, also ca. 14 % der zulegierten Gesamtmenge. Bei dem Zustand mit der niedrigsten Temperatur (950 °C) wurde über eine kombinierte metallographische Ätzung des ehemaligen Austenitgefüges nach Bechet-Beaujard [129]

(Anhang C) und FIB-in-REM-Zielpräparation eine APT-Rekonstruktion der PAGB unternommen (Abbildung 4.2). Nach Umformung bei einer mittleren Austenittemperatur (950 °C) und Abschreckung konnte eine flächige Segregation von verschiedenen Elementen rekonstruiert werden, was auf eine Korngrenze schließen lässt. Die Abbildung 4.2d zeigt die Projektion der vermeintlichen Korngrenze auf eine Linie zur besseren Sichtbarkeit. Insbesondere die C-Konzentration ist an der Grenze deutlich erhöht, aber auch Segregationen u.a. von Nb, Mn und Ni sind sichtbar (Abbildung 4.2d,e). Letztere Elemente sind substitutionell in den Fe-Mischkristall eingelagert und diffundieren daher langsam [2]. Daher ist davon auszugehen, dass es sich um eine PAGB handelt, in Abgrenzung zu den Bainit-/Martensitlattengrenzen, die nach einer Transformation des Austenits während der Abschreckung gebildet wurden. In Falle der Abschreckung verblieb kaum Zeit, damit Elemente an die neugebildeten Grenzflächen segregieren konnten, sodass nur das interstitielle und schnell diffundierende C an den Lattengrenzen segregierte (Abbildung 4.3) [127].

Offensichtlich lag in den untersuchten Proben nach dem Abschrecken die Grenzflächendichte der Bainit-/Martensitlatten deutlich über der der PAGB (vergleiche Abbildung 4.2a,b). Das Segregationsbestreben von C im ferritischen Phasengebiet ist sehr hoch, weil die Löslichkeit im Ferritmischkristall sehr niedrig ist ($< 0,002$ gew.-%). Die C-Konzentration kann im nahen Gleichgewicht um das 10^4 -fache höher liegen als im Bulk [131].

Im Vergleich zur Segregation an PAGB (Abbildung 4.2d,e) ist die C-Konzentration an der Bainit-/Martensitlattengrenze mit einer maximalen Konzentration von 4,5 at.-% (0,96 gew.-%, Abbildung 4.3a,b) etwa 1,5 Mal so hoch. Mittels der Methodik von Krakauer *et al.* [130] kann der sogenannte Grenzflächenexzess $\Gamma = N_{\text{Exzess}}/A$ errechnet werden. Dabei entspricht A der Querschnittsfläche des Zylinders, der die Grenzfläche überstreicht und innerhalb dessen die Atome gezählt werden (Abbildung 4.2d und 4.3a). Trägt man den kumulierten Verlauf der C-Atome gegenüber dem kumulierten Verlauf aller Atome im Messzylinder auf, so ist der Exzess der C-Atome, N_{Exzess} , gemäß der Methodik in [130] die Differenz der Tangenten an den Verlauf. Die Grenzfläche definiert sich mathematisch durch die Position, an dem die Dreiecke D_1 und D_2 flächengleich

4.1 Widerstandsmessung nach der Brammenwiedererwärmung

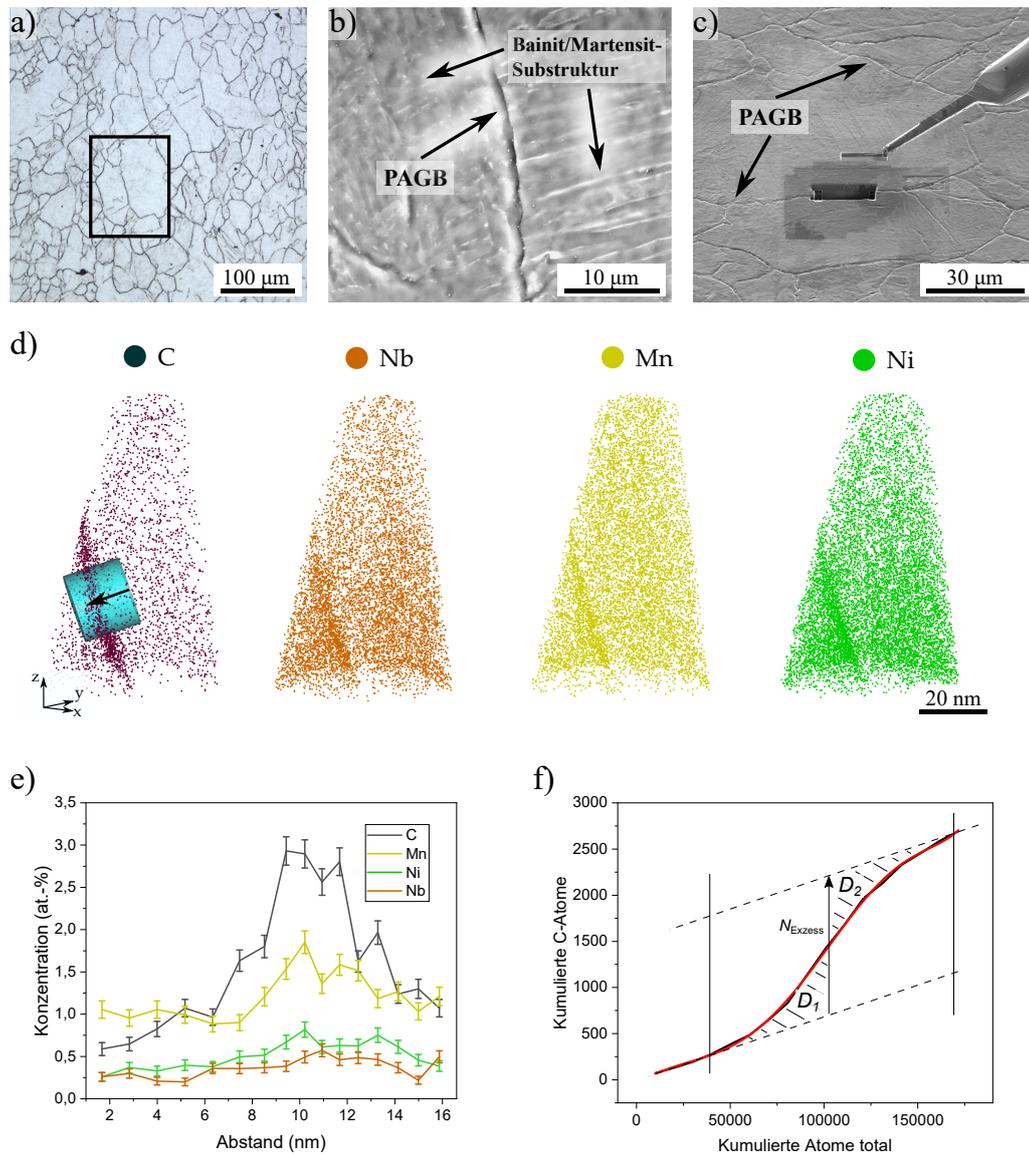


Abbildung 4.2: FIB-in-SEM-Zielpräparation einer PAGB der Probe Nb8+Ti, die 2 s nach einer 30-%igen Verformung bei 950 °C abgeschreckt wurde. a) Lichtoptische Aufnahme einer metallographischen Ätzung der PAGB nach Bechet-Beaujard [129], b) REM-Aufnahme von PAGB, die Bainit-/Martensit-Substruktur ist schwach erkennbar, c) FIB-in-REM-Lift-out eines PAGB-Segments zur weiteren APT-Analyse und d) APT-Rekonstruktion der Elemente C, Nb, Mn und Ni, die entlang einer vermeintlichen PAGB segregiert sind. Ein Zylindervolumen wird zur Konzentrationsanalyse in e) und f) verwendet. Die Messrichtung ist durch den Pfeil markiert. e) Konzentrationen von C, Nb, Mn und Ni entlang der zylindrischen Region in d). f) Kumulative Anzahl der C-Atome besitzt einen Exzess N_{Exzess} beim Überstreichen der Lattengrenze (Methode nach [130]). Der schwarze Kurvenverlauf sind die kumulierten C-Atome über alle Atome entlang des Zylinders in d). Die rote Linie ist ein Polynom sechsten Grades, das an den Verlauf angepasst wurde. N_{Exzess} wurde errechnet als die Differenz der zwei gestrichelten Tangenten. Die Grenzfläche liegt dort, wo die Dreiecke D_1 und D_2 flächengleich sind.

sind. Diese Dreiecke bilden sich durch die Grenzfläche, die Fit-Funktion an den Verlauf der kumulierten C-Atome (Polynom sechsten Grades) und die Tangenten an den oberen bzw. unteren Verlauf (Abbildung 4.3). Dadurch errechnet sich der Exzess von C entlang der Bainit-/Martensitlattengrenzen zu $\Gamma = 8 \text{ Atome/nm}^2$ und der der untersuchten PAGB zu $\Gamma = 5 \text{ Atome/nm}^2$.

Im Falle der PAGB erlaubt die Segmentierung von Abbildung 4.2a die quantitative Analyse der Korngrenzenfläche, die $0,102 \mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$ betrug. Dann errechnet sich durch den obigen Wert von Γ bei einer Dichte von Austenit mit ca. $85/\text{nm}^3$ Atomen ein C-Gehalt von etwa $7,2 \cdot 10^{-4} \text{ at.-%}$ ($1,5 \cdot 10^{-4} \text{ gew.-%}$) an den PAGB. Dieser Wert ist sehr gering und unterschreitet den durch Gleichung 18 errechneten Wert um den Faktor 40, sodass PAGB-Segregationen nicht für den Widerstandsanstieg in Abbildung 4.1b verantwortlich sein können. Die segregierten Konzentrationen der anderen Elemente liegen nochmals deutlich unterhalb von C und scheiden als Ursache ebenfalls aus. Insbesondere wird durch die PAGB-Analyse deutlich, dass eine Widerstandsänderung durch Nb, das einen *solute drag* auf die migrierenden Korngrenzen ausübt [132], vernachlässigbar klein war, sodass die Widerstandsänderung durch Nb-Ausscheidung dadurch nicht messbar überlagert wurde.

Im Falle der Bainit-/Martensitlattengrenzen kann die Grenzflächendichte nur abgeschätzt werden. Läge sie etwa 100-fach höher als die der PAGB, was beim Vergleich von Abbildung 4.2a,b eine denkbare Größenordnung ist, dann liegt die C-Konzentration beim oben errechneten Wert für Γ bei etwa $0,02 \text{ gew.-% C}$. Das ist ein signifikant hoher Anteil der Gesamtmenge dieses Elements.

Die Diffusion von C aus dem übersättigten Martensitmischkristall an die Lattengrenzen trotz der hohen Abschreckraten wird Autotempern genannt. Das interstitiell gelöste C kann selbst nach der Martensitumwandlung noch weitreichend diffundieren [71, 127]. Diese Segregation ist umso mehr unterdrückt, je tiefer die Martensit-Start-Temperatur liegt. Steigende Austenitisierungstemperaturen verringern diese Temperatur und dadurch könnte die zwangsgelöste C-Menge höher liegen als bei tiefen Abschrecktemperaturen und den Anstieg des elektrischen Widerstandes erklären. Für die Schmelze Nb8+Ti wurden bei den Temperaturen 950, 1 100, 1 200 und 1 250 °C die gelösten Konzentrationen

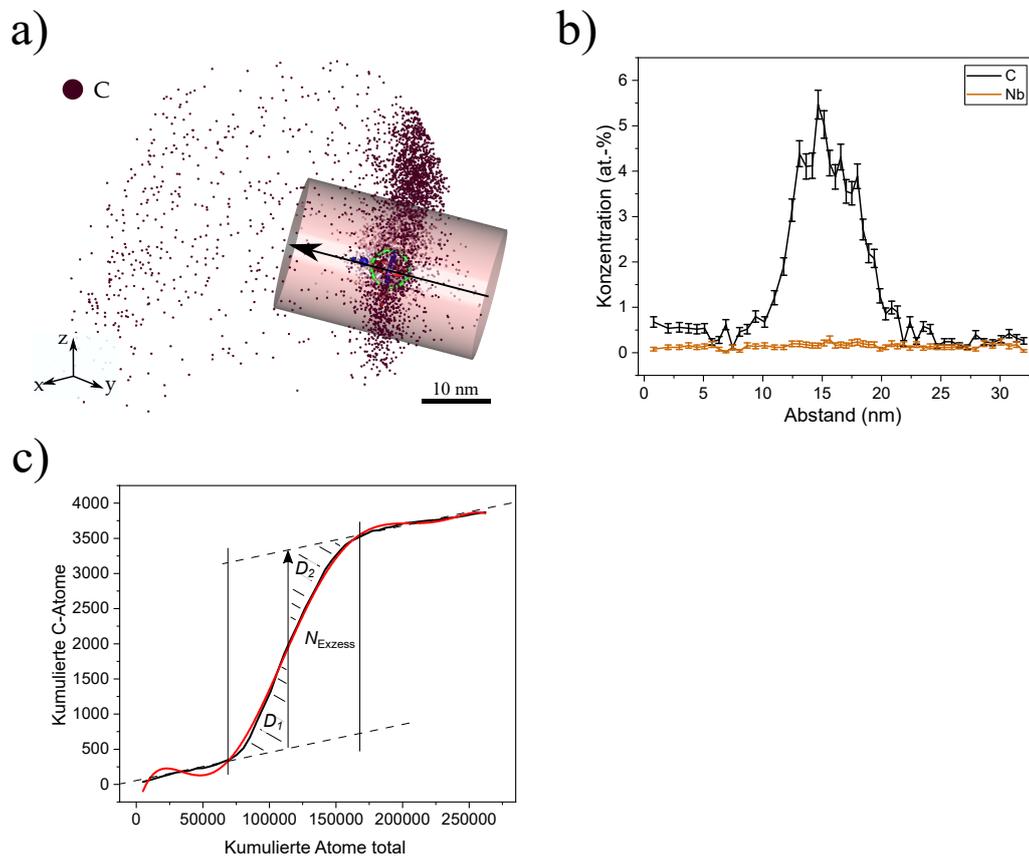


Abbildung 4.3: C-Segregation an einer Martensit- oder Bainitlattengrenze. a) APT-Rekonstruktion von C mit deutlicher Segregation an Bainit-/Martensitlattengrenze. Ein Zylindervolumen wird zur Konzentrationsanalyse in b) und c) verwendet. Die Messrichtung ist durch den Pfeil markiert. b) C-Konzentration bei maximal 4,5 at.-% (0,96 gew.-%), andere Elemente, wie exemplarisch für Nb gezeigt, sind nicht angereichert. c) Kumulative Anzahl der C-Atome besitzt einen Exzess N_{Exzess} beim Überstreichen der Lattengrenze (Methode nach [130]). Der schwarze Kurvenverlauf sind die kumulierten C-Atome über alle Atome entlang des Zylinders in a). Die rote Linie ist ein Polynom sechsten Grades, das an den Verlauf angepasst wurde. N_{Exzess} wurde errechnet als die Differenz der zwei gestrichelten Tangenten. Die Grenzfläche liegt dort, wo die Dreiecke D_1 und D_2 flächengleich sind.

nen der Legierungselemente bestimmt. Der gemessene C-Gehalt in Lösung stieg tendenziell von $0,015 \pm 0,011$ nach Abschrecken von $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $0,042 \pm 0,019$ gew.-% nach Abschrecken von $1\ 250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bei den intermediären Temperaturen $1\ 100$ und $1\ 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ lag der C-Gehalt auf ähnlichem Niveau wie bei $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($0,017 \pm 0,015$ und $0,016 \pm 0,007$ gew.-%). Insgesamt bewegt sich die C-Menge in Lösung bei allen Zuständen nah an der maximalen Löslichkeit in Ferrit bei theoretisch $723\text{ }^{\circ}\text{C}$ und damit deutlich über der Löslichkeit bei Raumtemperatur. Trotz Korngrenzensegregation ist der Fe-Mischkristall also noch deutlich an C übersättigt. Die Verteilung von C ist auf der nm-Skala sehr inhomogen und es wurde in APT-Rekonstruktionen in [40, 81] deutlich gezeigt, dass C besonders an Versetzungen anreichert, was in Einzelfällen die deutliche Trennung von C in Lösung verhinderte. Außerdem stellten Gault *et al.* [89] fest, dass C-Atome in APT-Rekonstruktionen oft durch die präferierte Evaporation an kristallographischen Zonen und zuvorige Migration auf der Probenspitze nicht überall gleich verteilt vorliegen. Die Konzentrationswerte sind daher mit hohen Unsicherheiten behaftet.

Die in APT gemessenen gelösten C-Konzentrationen komplementieren die anhand der C-Segregation an Lattengrenzen berechneten Mengen. Diese Mengen liegen in der Größenordnung, die unter Berücksichtigung von Gleichung 18 für die leichte Widerstandsänderung bei Variation der Austenitisationstemperatur in Abbildung 4.1 gemessen wurde. Eine Variation der segregierten C-Menge durch Autotempern verschieden austenitisierter Proben ist damit eine plausible Ursache für die gemessene Änderung des spezifischen Widerstands in Abhängigkeit von der Austenitisationstemperatur.

4.1.2 Einfluss der Mikrostrukturdefekte auf den elektrischen Widerstand

Neben Segregationen, die die gelösten Mengen in der Fe-Matrix verändern, übt die Defektstruktur des Stahls ebenfalls einen Einfluss auf den elektrischen Widerstand aus. Da in der vorliegenden Arbeit die Probenzustände durch Abschrecken „eingefroren“ wurden, wurde auch ein Effekt der Versetzungsdichte in Bainit bzw. Martensit untersucht.

Das Element Ti bildet zusammen mit N große kubische TiN-Ausscheidungen bereits

beim Erstarren. Diese hemmen insbesondere bei hohen Austenittemperaturen oberhalb 1 100 °C die Austenitkornvergrößerung. Je größer die Austenitkörner, umso geringer ist die Korngrenzflächendichte. Die Nukleation von Martensit/Bainit wird daher während des Abschreckens zu geringeren Temperaturen verschoben [71]. Große Austenitkörner vererben daher tendenziell ein martensitisches Gefüge, während feine Körner tendenziell ein bainitisches Gefüge produzieren. Abbildung 4.4 demonstriert den Einfluss von Ti auf die Mikrostruktur mittels lichtoptischer Aufnahmen vom Gefüge von Ti-freiem (Nb0) und Ti-haltigem (Nb0+Ti) Stahl nach dem Abschrecken von verschiedenen Austenitisierungstemperaturen. Ohne den hemmenden Effekt der TiN (Abbildung 4.4a) vergrößerte das ehemalige Austenitgefüge (markiert durch gestrichelte Linien) besonders oberhalb von 1 150 °C sichtbar. Gleichzeitig ist die Substruktur in ehemals groben Austenitkörnern ein feinelattiger Martensit, hingegen bei feinen ehemaligen Austenitgefügen zunehmend bainitisch. Im Gegensatz dazu stabilisierte Ti das Austenitgefüge bei allen untersuchten Temperaturen, sodass es gleichbleibend fein blieb (Abbildung 4.4b). Das transformierte Gefüge von Nb0+Ti war daher für alle Austenitisierungstemperaturen bainitisch.

Interessanterweise zeigen die relativen elektrischen Widerstandsverläufe sowohl von Nb0+Ti als auch Nb0 im Rahmen der Messunsicherheit einen fast identischen Verlauf (Abbildung 4.5a). Das weist darauf hin, dass die Ti-Ausscheidung selbst, also die oben bereits diskutierte Aufzehrung von Ti im betrachteten Temperaturbereich, als Ursache für den gemessenen Verlauf ausgeschlossen werden kann. Da in Nb0 kein Ti enthalten ist, kann N mit Al geringer lösliche Ausscheidungen vom Typ AlN bilden. Es ist aber davon auszugehen, dass gemäß der etablierten Löslichkeiten von AlN⁸ oberhalb von 1 100 °C keine Ausscheidungen mehr auftreten und der weitere Widerstandsanstieg zu noch höheren Temperaturen somit nicht dadurch erklärbar ist.

Die Versetzungsdichte ρ_{\perp} der Gefüge wurde mittels Röntgenbeugung (engl. *x-ray diffraction*, XRD) untersucht. Ein Maß für die Defektdichte ist die Verbreiterung der Röntgenreflexe (siehe Anhang B). Mittels der von Ungár *et al.* [133] modifizierten Williamson-Hall-Gleichung, die den Versetzungscontrast für verschiedene Netzebenen

⁸Gemäß Gladman [1] löst sich in Stahl mit 0,004 gew.-% N ab 1 100 °C mehr als 0,03 gew.-% Al darin auf.

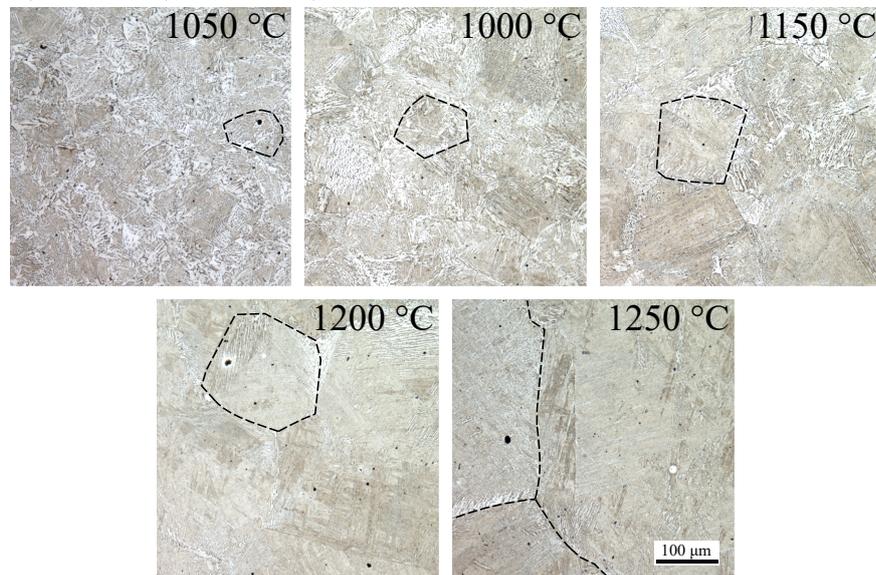
miteinbezieht, wurden deutliche Unterschiede in den Versetzungsdichten zwischen Nb0 und Nb0+Ti ermittelt (Abbildung 4.5b). Im Falle von Nb0 vervierfachte sich ρ_{\perp} von ca. 10^{15} auf $4 \cdot 10^{15}/\text{m}^2$ zwischen 1 150 und 1 250 °C, während ρ_{\perp} bei Nb0+Ti relativ konstant bei ca. $10^{15}/\text{m}^2$ verharrte. Entsprechend vergrößerte das ehemalige Austenitgefüge bei der Ti-freien Variante Nb0 ab 1 150 °C besonders stark und erzeugte beim Abschrecken feinlätigen Martensit (Abbildung 4.4a). Setzt man die Werte für ρ_{\perp} von Nb0 in Gleichung 7 aus [39] ein, ergeben sich Widerstandsänderungen von etwa $5 \text{ n}\Omega\text{m}$ über den gesamten Temperaturbereich. Das ist deutlich höher als die in Abbildung 4.5a dargestellte tatsächliche Steigerung.

Die Unterschiede der untersuchten Versetzungsdichten zwischen Nb0 und Nb0+Ti überschreitet die der anderen Schmelzen Nb+Ti deutlich. Im ausgeprägtesten Fall stieg ρ_{\perp} bei der Schmelze Nb8+Ti bis auf $3 \cdot 10^{15}/\text{m}^2$ nach Abschrecken von 1 250 °C an, also nur moderat über dem Wert bei 1 050 °C. Ein Versetzungseinfluss für die untersuchten Widerstandswerte der Reihen Nb+Ti (Abbildung 4.1) kann daher ausgeschlossen werden. Die Befunde der vorliegenden Arbeit grenzen sich zum Teil deutlich von anderen Arbeiten ab [36–38]. Dort wurden die XRD-Peakbreiten mit veralteten Techniken untersucht und es wird aus der experimentellen Beschreibung nicht klar, ob Peakverbreiterungen durch die Instrumentenfunktion berücksichtigt wurden.

4.1.3 Zusammenfassung der Einflüsse der Mikrostruktur auf den gemessenen elektrischen Widerstand

Die Gleichung 7 ist in [39] ohne Berücksichtigung der Ausscheidung von C aufgestellt worden, von daher ist es möglich, dass die Autoren den Einfluss von Versetzungen überschätzt haben. Im Falle der vorgelegten Arbeit zeigt sich selbst bei einem besonders krassen Vergleich von abgeschrecktem und luftabgekühltem Materialgefüge (Abbildung 4.6) ein Absinken des Widerstandes um lediglich ca. $10 \text{ n}\Omega\text{m}$ bei gleichzeitiger Verringerung von ρ_{\perp} um mehrere Größenordnungen. In diesem Beispiel wurde wahrscheinlich die gesamte gelöste Kohlenstoffmenge in Perlit ausgeschieden, was bei 0,042 gew.-% zulegiertem C im Falle von Nb0+Ti gemäß Gleichung 18 in etwa $10 \text{ n}\Omega\text{m}$, also der tatsächlichen Messwertdifferenz, entspricht. Dies kann als weiteres Indiz gewer-

a) Nb0 (ohne Ti)



b) Nb0+Ti

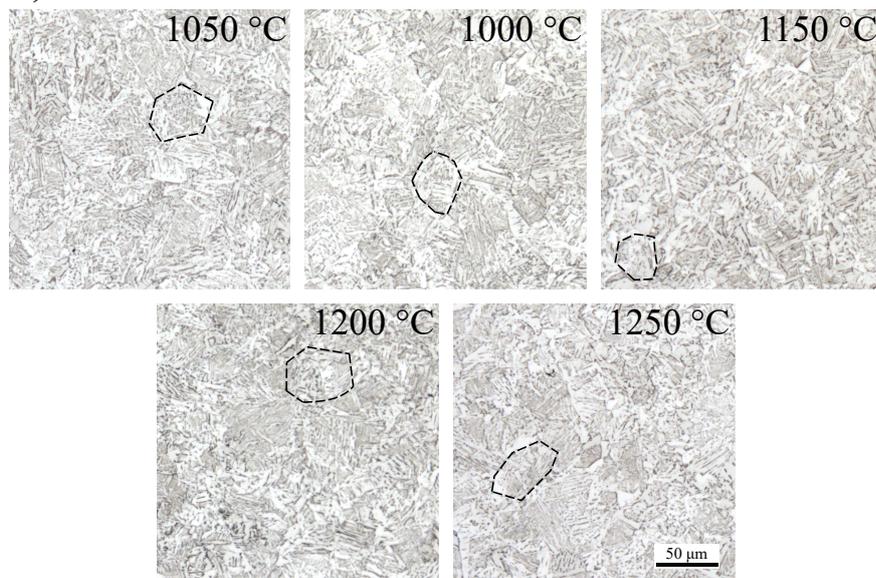


Abbildung 4.4: Vergleich der PAGB (mit schwarz gestrichelten Linien angedeutet) und der Martensit/Bainit-Gefügemorphologie in Abhängigkeit von der Austenitisierungstemperatur und Ti-Zugabe. a) In der Ti-freien Legierung vergrößerte die Austenitkornstruktur sichtbar. Zudem wandelte sich die Morphologie des Transformationsgefüges mit steigender PAG-Größe von Bainit zu Martensit. b) Ti-Zugabe stabilisierte das Austenitgefüge bis 1250 °C und die Morphologie des Transformationsgefüges ist immer bainitisch. Adaptiert an [43].

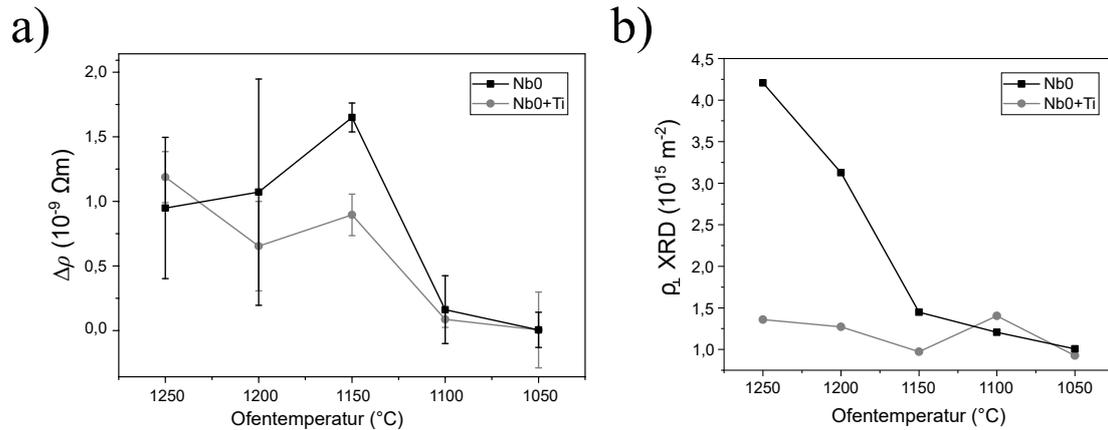


Abbildung 4.5: Vergleich von spezifischem elektrischem Widerstand ρ und Versetzungsdichte ρ_{\perp} (aus XRD) in Abhängigkeit von der Austenitisierungstemperatur. a) Spezifische elektrische Widerstandsänderung $\Delta\rho$ von Nb0 und Nb0+Ti je nach Austenitisierungstemperatur bezogen auf den Wert bei 1050 $^{\circ}\text{C}$ sowie b) röntgenographische Auswertung der Versetzungsdichte ρ_{\perp} nach der von [133] modifizierten Williamson-Hall-Methode (siehe Anhang B). Adaptiert an [43].

tet werden, dass der schwach ansteigende Widerstandsverlauf der Probenreihe Nb0 und Nb0+Ti sich auf geringe Unterschiede in der gelösten C-Menge in Abhängigkeit von der jeweiligen Temperatur bzw. der damit verbundenen Ausprägung des Autotemprens zurückführt.

Selbst bei Nb8+Ti mit dem höchsten Nb-Gehalt kann von der Gesamtmenge an zulegiertem C nur ca. 25 % der Masse für die totale Ausscheidung von Nb(C,N) aufgebraucht werden⁹. Es ist daher auch zu erwarten, dass die Effekte, die bei Nb0+Ti in Abbildung 4.1b bzw. 4.5a auftreten, bei den anderen Nb-Reihen ebenfalls auftreten. Als Korrekturterm wird der linear angepasste Widerstandsverlauf von Nb0+Ti angewendet. Die Anpassungsgerade, die als Korrekturterm des spezifischen Widerstandsanstiegs in Abhängigkeit von der Temperatur (in $^{\circ}\text{C}$), $\Delta\rho_{\text{C}}(T)$, verwendet wurde, lautet dann:

$$\Delta\rho_{\text{C}} = (-5,1 \pm 1,0) \cdot 10^{-9} \text{ n}\Omega\text{m} + (5,3 \pm 0,9) \cdot 10^{-12} \frac{\text{n}\Omega\text{m}}{^{\circ}\text{C}} \cdot T. \quad (19)$$

⁹Es wurde hier angenommen, dass der C-Gehalt deutlich dominiert, was auch, wie weiter unten gezeigt wird, den Tatsachen in der untersuchten Legierung entspricht.

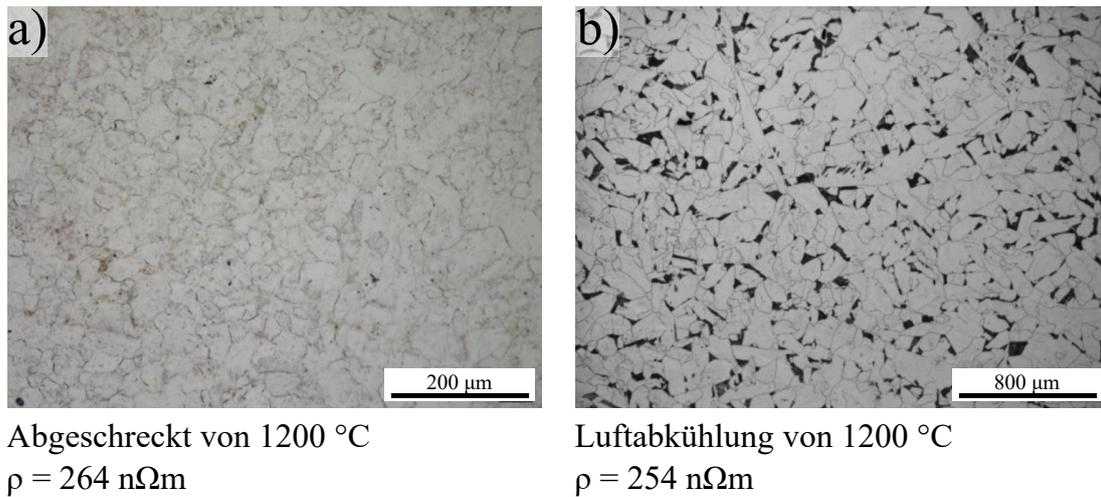


Abbildung 4.6: Unterschiedliche Mikrostrukturen und spezifische elektrische Widerstände ρ der Schmelze Nb0+Ti nach Austenitisierung für 10 min bei 1200 °C und dann a) in Wasser abgeschreckt, um Martensit/Bainit zu erhalten und b) an der Luft abgekühlt, um ein ferritisch-perlitisches Gefüge zu erhalten.

4.2 Löslichkeitsberechnung von (Nb,Ti)(C,N)-Ausscheidungen

Die durch Gleichung 19 angepassten elektrischen Widerstände für alle Nb+Ti-Reihen ergeben ein Verhältnis, bei dem die relativen Spannweiten zwischen 950 und 1250 °C gut den nominellen Nb-Gehalten der jeweiligen Reihen entsprechen, d.h. der Verlauf von Nb8+Ti fällt etwa doppelt so stark ab wie der von Nb4+Ti und wiederum viermal so stark wie Nb2+Ti (Abbildung 4.7a). Für Nb8+Ti wurden zusätzlich bei ausgewählten Temperaturen die tatsächlich gelösten Nb-Gehalte, [Nb], mittels APT bestimmt (Abbildung 4.7b). Wenn der Verlauf von [Nb] auf die korrigierten relativen elektrischen Widerstände skaliert wird, zeigt sich eine gute Korrelation der Verläufe. Der mittels APT ermittelte gelöste Nb-Gehalt bei vermutlich vollständiger Auflösung aller Nb-Ausscheidungen (1250 °C) liegt außerdem fast identisch mit dem nominellen Legierungsgehalt. Bei 1100 °C ist die größte Abweichung zu erkennen. Dies kann mehrere Gründe haben, z. B. chemische Inhomogenitäten der Proben, jedoch festigte sich die Abweichung auch nach mehreren Wiederholungsmessungen. Schmelzanalysen der gegossenen Bramme zeigten bei Nb geringe Schwankungen im Gehalt und nur in Ausnahmefällen bis zu 10 % der Gesamtmenge. Eine weitere Ursache können chemische

4.2 Löslichkeitsberechnung von (Nb,Ti)(C,N)-Ausscheidungen

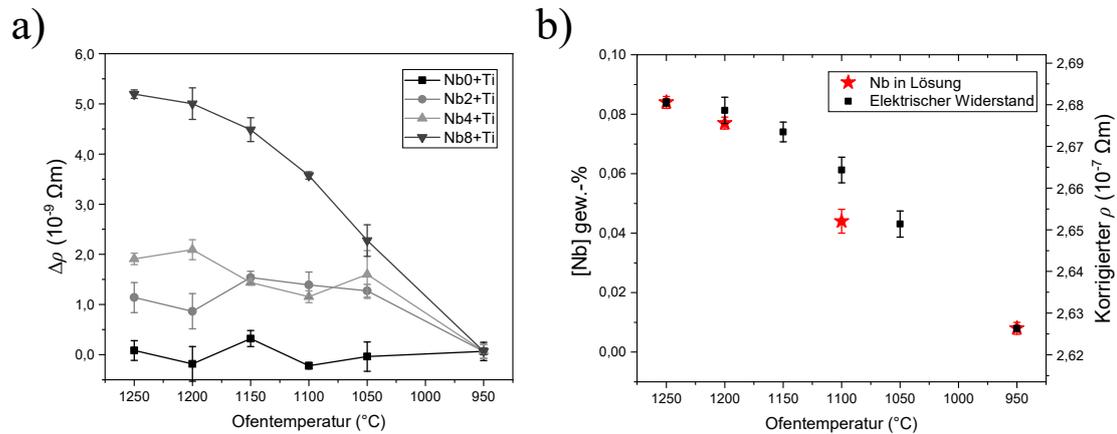


Abbildung 4.7: a) Differenz des spezifischen elektrischen Widerstands $\Delta\rho$ mit Referenzwert bei 950°C nach dem Abzug der Anpassungsgerade an Nb0+Ti und b) die Überlagerung des spezifischen elektrischen Widerstands ρ von Nb8+Ti mit der durch APT ermittelten gelösten Nb-Menge. Adaptiert an [43].

Inhomogenitäten auf der Mikro/Nano-Skala sein, die durch das geringe untersuchte Volumen in APT (im Bereich $10^5 - 10^6 \text{ nm}^3$) statistisch nicht ausreichend erfasst wurden. Jedoch streute die Unsicherheit des Messmittelwerts trotz Präparation mittels FIB-in-REM an drei über mehrere mm getrennten Stellen nicht so stark, dass eine inhomogene Nb-Verteilung sichtbar wurde. Kurokawa *et al.* [134] haben mittels radioaktiver Tracer in reinem Fe und Fe-Mn-Si-Legierungen die Diffusionskoeffizienten von Nb im austenitischen Phasenfeld errechnet. Unter Annahme einer Aktivierungsenergie $Q = 271,7 \text{ kJ/mol}$ und dem Diffusionskoeffizienten $D_0 = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ im Falle von Fe-Mn-Si ergibt sich für die Diffusion von Nb in Austenit bei 1100°C nach $t = 30 \text{ min}$ in Proportionalität zu \sqrt{Dt} ein Diffusionsweg von etwa $5 \mu\text{m}$. Von der Gussmikrostruktur vererbte ortsabhängige Schwankungen von [Nb] wurden demnach evtl. nicht so weit ausgeglichen, dass APT ohne eine noch größere Stichprobenzahl ein statistisch verwertbares Ergebnis liefern könnte.

Ein weiterer möglicher Grund sind - analog zu der Betrachtung unterschiedlicher absoluter Widerstände in Abbildung 4.1a - Konzentrationsschwankungen anderer Legierungselemente zwischen den über der gegossenen Bramme hinweg verteilt entnommenen Proben.

4.2.1 Thermodynamisches Modell

Im Weiteren wird gezeigt, wie die experimentellen Daten genutzt werden können, um die temperaturabhängige Löslichkeit von Karbonitriden zu bestimmen. Im simplen Fall einer binären Ausscheidung bilden ein Metallatom M (z. B. Nb, Ti, V) und ein interstitielles Element X (C, N) zusammen eine Ausscheidung MX_{ppt} gemäß der Reaktionsgleichung:



In den folgenden Betrachtungen wurde angenommen, dass [Nb] nach 30-minütigem Halten bei den untersuchten Austenitisierungstemperaturen im Gleichgewicht zu den ungelösten Nb-Ausscheidungen stand. Dann kann eine Gleichgewichtsbeziehung zwischen den chemischen Potentialen der Ausscheidungselemente in Lösung und in Ausscheidung, also μ_{M} , μ_{X} und respektive $\mu_{\text{M,ppt}}$ und $\mu_{\text{X,ppt}}$, aufgestellt werden:

$$\mu_{\text{M}} = \mu_{\text{M,ppt}} \quad \mu_{\text{X}} = \mu_{\text{X,ppt}}. \quad (21, 22)$$

Es gilt außerdem für das chemische Potential der Ausscheidung μ_{ppt} die Summe aus den einzelnen Elementen:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{ppt}} &= \mu_{\text{M,ppt}} + \mu_{\text{X,ppt}} \\ &= \mu_{\text{M}} + \mu_{\text{X}}. \end{aligned} \quad (23)$$

Aus der Verknüpfung von chemischem Potential mit Standardpotential μ^0 und der chemischen Aktivität a ,

$$\mu = \mu^0 + R_g T \ln a \quad (24)$$

folgt dann über Einsetzen und Umordnen in Gleichung 23

$$\begin{aligned} -\Delta G_{\text{ppt}}^0 &= \mu_{\text{ppt}}^0 - \mu_{\text{M}}^0 - \mu_{\text{X}}^0 \\ &= R_g T (\ln a_{\text{M}} + \ln a_{\text{X}} - \ln a_{\text{ppt}}), \end{aligned} \quad (25)$$

wobei $-\Delta G_{\text{ppt}}^0$ die Gibbsche freie Energie der Auflösung/Bildung einer Ausscheidung ist. Man definiert auch aus dem Massenwirkungsgesetz eine Gleichgewichtskonstante K^{eq} aus den Aktivitäten der jeweiligen Reaktionspartner:

$$K^{\text{eq}} = \frac{a_{\text{M}}a_{\text{X}}}{a_{\text{ppt}}} \quad (26)$$

Dann gilt auch nach Einsetzen in Gleichung 25:

$$R_g T \ln K^{\text{eq}} = -\Delta G_{\text{ppt}}^0 \quad (27)$$

Für eine verdünnte Lösung von M und X in Fe kann Henrys Gesetz angewendet werden, sodass die Aktivitätskoeffizienten γ_{M} und γ_{X} als Proportionalitätskonstanten der Mengen X_{M} und X_{X} (in at.-%) angenommen werden [135]:

$$\gamma_{\text{M}} = \frac{a_{\text{M}}}{X_{\text{M}}} \approx \text{const.} \quad \text{und} \quad \gamma_{\text{X}} = \frac{a_{\text{X}}}{X_{\text{X}}} \approx \text{const.} \quad (28, 29)$$

Durch Umformung folgt dann:

$$X_{\text{M}}X_{\text{X}} = \beta \exp \frac{-\Delta G_{\text{ppt}}^0}{R_g T} \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{a_{\text{MX}}}{\gamma_{\text{M}}\gamma_{\text{X}}} \quad (30, 31)$$

Weitere Umformungen erlauben dann die Definition des sogenannten Löslichkeitsprodukts k_s , das aus Konvention die Massenprozentanteile [M] und [X] verwendet und die Umrechnung von Atom- zu Gewichtsprozenten β zu β^* transformiert:

$$k_s = [\text{M}][\text{X}] = \beta^* \exp \frac{-\Delta G_{\text{ppt}}^0}{R_g T} \quad (32)$$

Man kann durch Logarithmenbildung von k_s eine Arrhenius-Auftragung erreichen mittels der Konstanten $\mathcal{A} = \lg \beta^*$ und $\mathcal{B} = \Delta G_{\text{ppt}}^0 / R_g \ln 10$:

$$\lg k_s = \mathcal{A} - \frac{\mathcal{B}}{T} \quad (33)$$

die in der Literatur hauptsächlich verwendet wird [85]. Beispielsweise sind in einer Übersicht in Abbildung 4.8 die von Narita [123] verfassten Löslichkeiten von Karbiden

und Nitriden innerhalb von Austenit und Ferrit aufgetragen. Dieses Schaubild liest sich derart, dass eine entsprechende Verbindung oberhalb ihrer Linie im thermodynamischen Gleichgewicht in Lösung vorliegt und darunter als Ausscheidung. Neben einer höheren Löslichkeit in Austenit als in Ferrit steigt die Löslichkeit mit der Temperatur, wobei Nitride um Größenordnung schlechter löslich sind als Karbide.

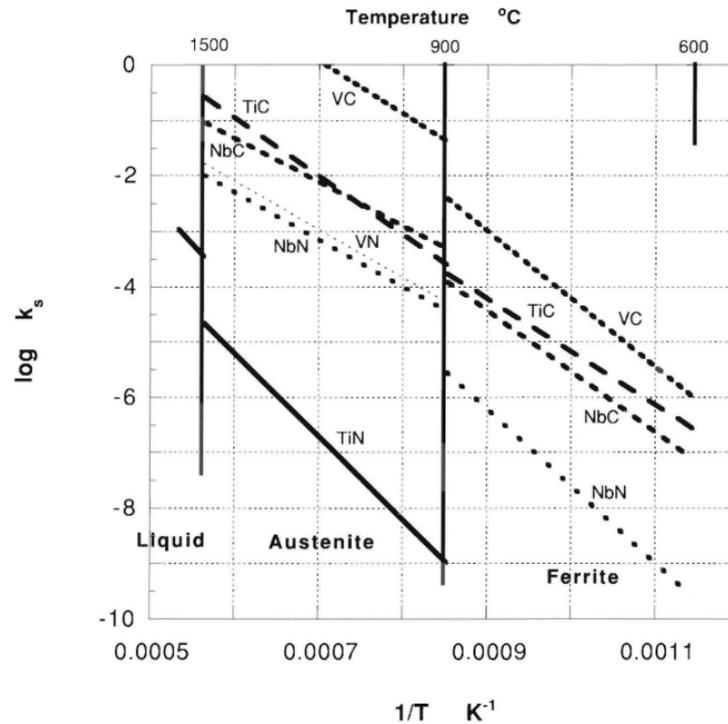


Abbildung 4.8: Temperaturabhängige Löslichkeiten verschiedener binärer Karbide und Nitride in Austenit und Ferrit gebildet aus den Elementen Nb, Ti und V zusammen mit C oder N [1], used with permission of the Institute of Materials, Minerals and Mining.

Neben der stöchiometrischen MX-Zusammensetzung von NbC [123, 136, 137] wurden auch substöchiometrische Zusammensetzungen für die Löslichkeitsberechnung herangezogen [17–19]. Mori *et al.* [19] entwickelten die Methode der chemischen Extraktion von Ausscheidungen aus der Stahlmatrix heraus. Die Autoren ermittelten röntgenographisch aus einer Pulvermenge den Gitterparameter der NbC-Ausscheidungen. Aus Vergleichen mit Bulkphasen verschiedener Zusammensetzungen wurde auf eine Zusammensetzung vom Typ $NbC_{0,87}$ geschlossen. Nordberg und Aronsson [18] begründeten diese Substöchiometrie durch interstitielle Leerstellen. In der Literatur wurde diese

Zusammensetzung häufig verwendet [85]. Moderne HSLA-Stähle sind neben Nb auch noch mit Ti, V... mikrolegiert, sodass die Strukturformel komplizierter wird. Ein Karbonitrid mit Nb und Ti kann z. B. durch die Strukturformel $(\text{Nb}_x, \text{Ti}_{1-x})(\text{C}_y, \text{N}_{1-y})_z$ beschrieben werden [18], mit x und y den Molenbrüchen von M und X, $0 \leq x, y \leq 1$ und $z \leq 1$. Dann ändert sich das Massenwirkungsgesetz in Gleichung 26 zu

$$K = \frac{a_{[\text{Nb}]}^x a_{[\text{Ti}]}^{1-x} a_{[\text{C}]}^{yz} a_{[\text{N}]}^{(1-y)z}}{a_{(\text{Nb}_x, \text{Ti}_{1-x})(\text{C}_y, \text{N}_{1-y})_z}} \quad (34)$$

und analog nach den Gleichungen 27-32 formuliert sich dann das Löslichkeitsprodukt der komplexen $(\text{Nb}_x, \text{Ti}_{1-x})(\text{C}_y, \text{N}_{1-y})_z$ zu

$$k_{s, (\text{Nb}_x, \text{Ti}_{1-x})(\text{C}_y, \text{N}_{1-y})_z} = [\text{Nb}]^x [\text{Ti}]^{1-x} [\text{C}]^{yz} [\text{N}]^{(1-y)z}. \quad (35)$$

4.2.2 Atomsondentomographische Quantifizierung der Zusammensetzung von (Nb,Ti)(C,N)

Für die vorliegende Arbeit wurden die Gussproben der Schmelze Nb8+Ti mittels APT untersucht. Die darin befindlichen Ausscheidungspopulationen werden beim Austenitieren in Abhängigkeit von der Temperatur entsprechend der experimentellen Daten in Abbildung 4.7 wieder aufgelöst. Durch die moderate bis langsame Abkühlung des Gussblocks ist anzunehmen, dass die gesamte zulegierte Nb-Menge in Ausscheidung ging, weil die Löslichkeit im Ferrit sehr gering ist [1]. APT bestätigte diese Annahme, denn in Regionen außerhalb von Ausscheidungen wurde die gelöste Nb-Menge zu ca. 0,002 gew.-% bestimmt, was einer Ausscheidung von ca. 98 % entspricht.

Dunkelfeld (engl. *high angle annular dark field*, HAADF)-STEM-in-REM-Aufnahmen (Helios NanoLab 600, FEI Company, USA) fixiert auf C-Replika (Abbildung 4.9a, Herstellung siehe Anhang C) zeigen kleine Ausscheidungen von ca. 5–10 nm, wobei die Untergrenze noch deutlich aufzulösender Ausscheidungen im Mikroskop bei ca. 5 nm lag. Mittels APT wird die Größenskala nach unten erweitert und es werden auch Ausscheidungen im Bereich von 1 nm sichtbar (Abbildung 4.9b). Hierbei muss, wie im Methodenteil für APT genauer beschrieben, beachtet werden, dass Karbonitride in Stahl

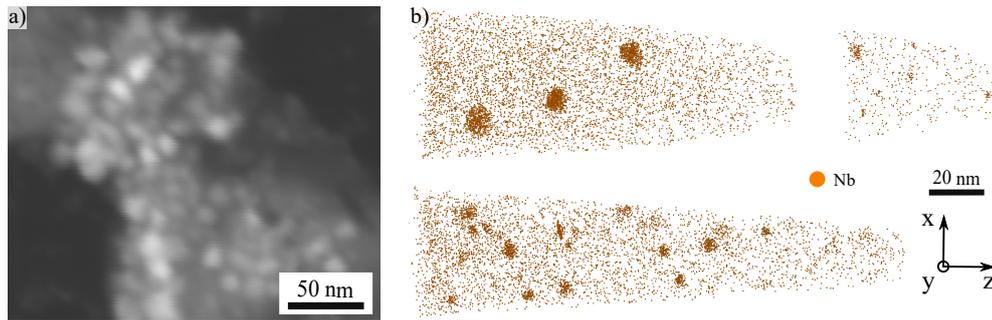


Abbildung 4.9: Karbonitridausscheidungen im Gusszustand der Schmelze Nb8+Ti in a) HAADF-STEM-in-REM-Aufnahmen fixiert auf C-Replika und b) APT (nur Nb-Atome dargestellt). Adaptiert an [43].

mittels APT tendenziell zu groß rekonstruiert werden [109]. Die Ausscheidungen waren vom Typ (Nb,Ti)(C,N). Sie waren homogen zusammengesetzt. Solche Ausscheidungen wurden auch zuvor bereits beschrieben [101]. In der vorliegenden Arbeit waren Mo sowie V im Massenspektrum der Ausscheidungen sichtbar. Sie hatten eine sehr geringe Konzentration $< 1\%$ und wurden nicht weiter berücksichtigt. Insbesondere V wurde nicht absichtlich hinzulegiert, sondern stammte aus dem Schrott, der die Basis für die Stahllegierungen darstellte und die mittels OES ermittelte Menge war geringer als $0,002\text{ gew-\%}$.

Etwa 100 Ausscheidungen wurden mittels APT auf ihre chemische Zusammensetzung hin untersucht. Das Verhältnis von $(\text{Nb}+\text{Ti})/(\text{C}+\text{N})$ betrug etwa $z \approx 1$, sodass z im Weiteren aus den Berechnungen eliminiert wurde. Ausgedrückt in Molbrüchen χ der berücksichtigten Karbonitridelemente innerhalb der Ausscheidung $\chi_{\text{Nb}} = 0,39 \pm 0,1$, $\chi_{\text{Ti}} = 0,12 \pm 0,1$, $\chi_{\text{C}} = 0,43 \pm 0,1$ und $\chi_{\text{N}} = 0,06 \pm 0,1$ bzw. die Strukturformel $(\text{Nb}_{0,76}, \text{Ti}_{0,24})(\text{C}_{0,89}, \text{N}_{0,11})$.

4.2.3 Massenbilanz für die Berechnung der gelösten Konzentration von Ti, C und N

Die durch den elektrischen Widerstand bestimmte Menge [Nb] bei den jeweils untersuchten Temperaturen und Kenntnis der Ausscheidungszusammensetzung ermöglichen die Berechnung der anderen Karbonitridelemente Ti, C und N aus einer Massenbilanz.

Die ausgeschiedene Nb-Menge ist die Differenz aus dem nominellen Nb-Gehalt der Legierung, d.h. der Bulk-Zusammensetzung (Index N) und der tatsächlichen Menge Nb in Lösung, $[Nb]$, also $[Nb]_N - [Nb]$. Wenn man annimmt, dass Ti, C und N proportional zur Menge von Nb gebunden wurden, wie durch die Ausscheidungszusammensetzung mittels APT bestimmt wurde, dann gilt für deren gelöste Mengen:

$$[Ti] = \left([Ti]_N - \frac{48}{93} ([Nb]_N - [Nb]) \right) \frac{\chi_{Ti}}{\chi_{Nb}}, \quad (36a)$$

$$[C] = \left([C]_N - \frac{12}{93} ([Nb]_N - [Nb]) \right) \frac{\chi_C}{\chi_{Nb}}, \quad (36b)$$

$$[N] = \left([N]_N - \frac{14}{93} ([Nb]_N - [Nb]) \right) \frac{\chi_N}{\chi_{Nb}}. \quad (36c)$$

Die Faktoren 93, 48, 12 und 14 berücksichtigen die jeweiligen Atomgewichte von Nb, Ti, C und N (z. B. bräuchte man für die Bildung von NbC je Atom Nb ein Atom C und dadurch massenanteilig je gew.-% Nb also 12/93 gew.-% C).

4.2.4 Korrigierte Massenbilanzen unter Berücksichtigung von großen, unlöslichen TiN-Ausscheidungen

Die durch die Gleichungen 36a–36c gelösten Mengen überschätzen die Löslichkeit der betrachteten Karbonitridausscheidungen. Es ist nämlich *a priori* unbekannt, um welchen Betrag die gelösten Mengen von Ti und N durch unlösliche TiN-Ausscheidungen verringert wurden. Zuvor wurde festgestellt, dass diese TiN ebenfalls Nb und C enthalten [45]. TiN sind fast 1 000-fach weniger löslich als entsprechende Karbide [1]. Die Löslichkeit von (Nb,Ti)(C,N) wird *de facto* nicht durch die Präsenz von TiN verändert [116]. Daher können die in TiN abgebundenen Elemente einfach von der Bilanz in aus Gleichungen 36a–36c subtrahiert werden. TiN bilden sich bei besonders hohen Temperaturen bereits beim Erstarren der Stahlschmelze entlang stark übersättigter Flüssig/Fest-Phasengrenzen [117]. Die langsame Abkühlung der Gussbramme fördert die Bildung großer TiN mit Durchmessern ca. 100 nm [138], wie sie auch in eigenen Experimenten im STEM-in-REM abgebildet wurden [45]. Obwohl in C-Replika zum Teil

auch kleinere Ti-reiche, kubische Partikel abgebildet wurden, ist doch davon auszugehen, dass mengenmäßig praktisch der gesamte TiN-Volumenanteil durch Erfassung der großen TiN ermittelt werden kann.

Um den Volumenanteil von Ausscheidungen zu bestimmen, eignen sich C-Replikafilme nicht, denn es ist nicht gesichert, dass alle Ausscheidungen, die freigeätzt wurden, auch im Film fixiert wurden. Die Dicke der chemisch aufgelösten Stahloberfläche ist unbekannt, daher kann das Volumen nicht bestimmt werden. Die traditionelle quantitative Gefügeanalyse in 2D ermöglicht die Berechnung des Volumenanteils, da dieser dem Flächenanteil gleichgesetzt werden kann. Auf polierten Oberflächen der Probe, die bei 1 250 °C austenitisiert und abgeschreckt wurde, konnten mittels Rückstreuelektronenkontrast bis zu 50 nm kleine Ausscheidungen vom Typ TiN sichtbar gemacht werden, weil ihr Elementkontrast durch den hohen Anteil an Ti und N sehr dunkel im Vergleich zur Stahlmatrix war. Sie grenzten sich zudem durch ihre charakteristische kubische Form von anderen Ausscheidungen und Einschlüssen ab. In Abbildung 4.10a,b sind exemplarisch eine Rückstreuelektronenaufnahme und die entsprechende Segmentierung der TiN dargestellt. Es wurden 25 Aufnahmen mit Bildbreite 8,5 µm von Hand in der kommerziellen Software Amira (Thermo Fisher Inc., USA) segmentiert sowie mit dem Trainable Weka Segmentation-Modul [139], das in der nicht-kommerziellen Bildverarbeitungssoftware ImageJ/Fiji implementiert ist.

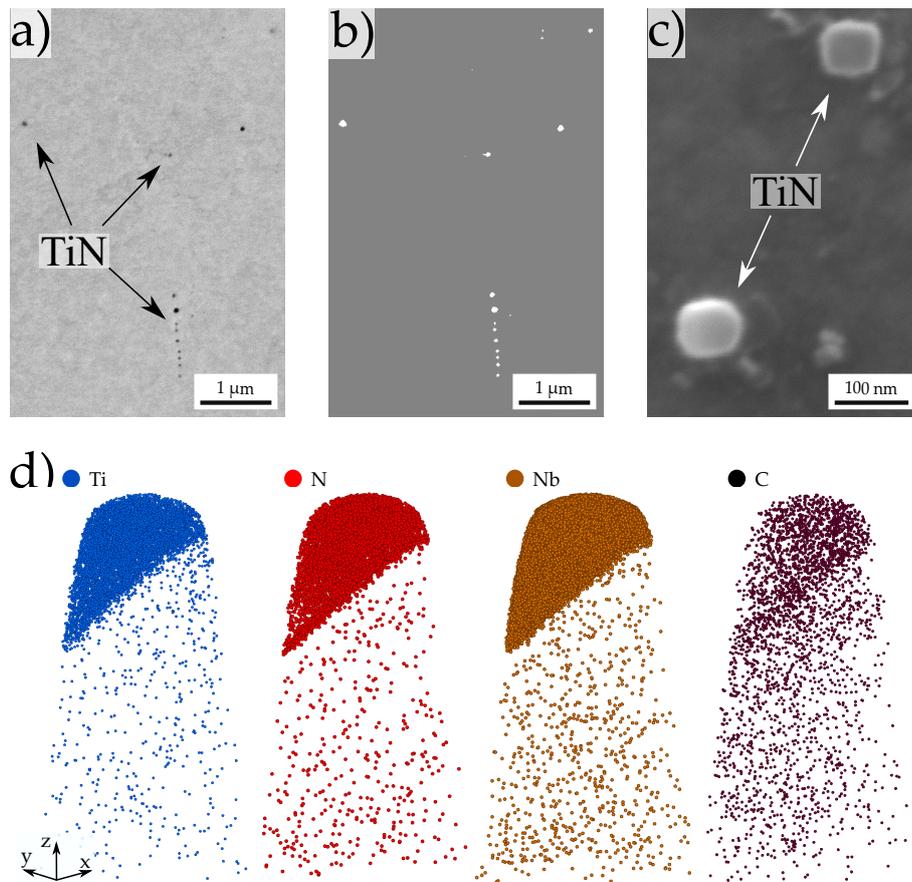


Abbildung 4.10: TiN-Charakterisierung in SEM und APT. a) Ausschnitt einer Rückstreuelektronenaufnahme in Nb8+Ti nach Abschrecken von 1250 °C und b) Ergebnisbild der von Hand segmentierten TiN. c) Eine FIB-Zielpräparation von TiN nach Ätzung erlaubte eine d) APT-Analyse eines Teilausschnitts. Die kubische Struktur ist angedeutet durch die flache Grenzfläche. Die Elemente Nb und C sind ebenfalls im TiN vorhanden. Adaptiert an [43].

Der Volumenanteil V_V von TiN als Mittelwert aller Bilder betrug respektive $0,017 \pm 0,002 \%$ und $0,02 \pm 0,003 \%$. Daneben wurde die Zusammensetzung einer TiN-Ausscheidung mittels APT bestimmt. In Analogie zur Einbettung von Partikeln für die zielgerichtete APT-Analyse [44] wurde die Stahloberfläche chemisch angeätzt, und in REM sichtbare TiN-Ausscheidungen (Abbildung 4.10 c) wurden mit FIB für die APT-Untersuchung zielpräpariert (Abbildung 4.10 d). Aufgrund der Größe der TiN-Ausscheidungen wurde nur ein Teil durch eine APT-Messung rekonstruiert. Da die Verteilung aller Elemente homogen und die Anzahl der Atome mit rund 300 000 Atome

men hoch war, wurde angenommen, dass die Zusammensetzung repräsentativ für TiN war. Neben Ti und N waren auch Nb und C in der Ausscheidung ebenso homogen verteilt. Die Konzentration von C war gering. Die Molenbrüche betragen $\chi_{\text{Ti}} = 0,48$, $\chi_{\text{N}} = 0,42$, $\chi_{\text{Nb}} = 0,07$ und $\chi_{\text{C}} = 0,03$. Das heißt, die Nb- und C-Gehalte sind gemessen an der Teilchenzahl nur gering. Die Massengehalte w in gew.-% und errechnen sich für alle Elemente analog durch die Formel:

$$w_{\text{Nb}} = \frac{93 \chi_{\text{Nb}}}{93 \chi_{\text{Nb}} + 48 \chi_{\text{Ti}} + 12 \chi_{\text{C}} + 14 \chi_{\text{N}}}, \quad (37)$$

und die korrigierten gelösten Mengen

$$[\text{Nb}]_{\text{N,c}} = [\text{Nb}]_{\text{N}} - V_V \frac{\rho_{\text{TiN}}}{\rho_{\alpha}} w_{\text{Nb}}. \quad (38)$$

Die Massendichte von Ferrit ist $\rho_{\alpha} = 7,8 \text{ g/cm}^3$ und für TiN wurde der Wert der Reinverbindung $\rho_{\text{TiN}} = 5,4 \text{ g/cm}^3$ angenommen, weil die Ausscheidung nur geringe Anteile an Nb und C enthält. Die korrigierten gelösten Mengen sind in Abbildung 4.11 für alle Austenitisierungstemperaturen aufgetragen. In Tabelle 4.1 sind die korrigierten maximal bei 1 250 °C gelösten Mengen der einzelnen Karbonitridelemente dargestellt.

Tabelle 4.1: Gelöste Mengen Karbonitrid-Elemente (gew.-%).

	Nominell ^a	APT (1 250 °C)
Nb	0,083	0,084
Ti	0,0115	0,007
C	0,042	0,049
N	0,0035	0,003

^akorrigiert durch TiN.

Die Werte in Tabelle 4.1 stimmen generell sehr gut überein. Die deutlich geringere Menge [Ti] in APT wurde bereits oben diskutiert und wird hier durch die um den TiN-Anteil korrigierten nominellen Werte bestätigt. Die Ergebnisse der Korrektur belegen die mengenmäßig geringe Beteiligung von Nb an der Bildung der TiN. Adrian und Pickering [140] berichten bei Ti-reichen Nb-Ti-mikrolegierten Stählen von einem generell deutlich höheren Anteil von Ti-reichen Karbonitriden (Ti-Gehalte nominell

max. 0,039 gew.-%), der jedoch mit steigendem Nb-Gehalt in der Legierung deutlich abnahm. Dort wird eine potenziell erhöhte Löslichkeit von TiN mit erhöhtem Anteil an Nb gemutmaßt. In der vorliegenden Arbeit wurden TiN hauptsächlich mit einer Größe von 100 nm und kleiner vorgefunden. Daher ist es auch möglich, dass in [140] aufgrund begrenzter Auflösungsfähigkeit der verwendeten Mikroskope solche Ausscheidungen nicht erfasst wurden.

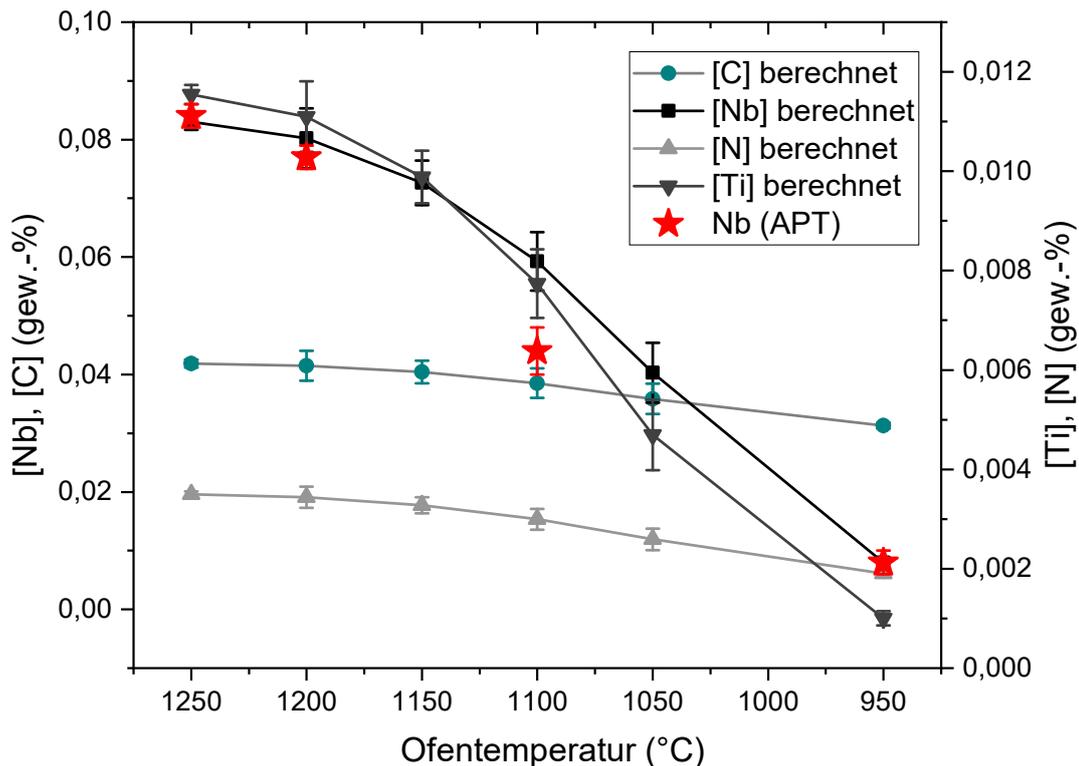


Abbildung 4.11: Karbonitridelemente in Lösung für jede Austenitisierungstemperatur, berechnet unter Einbezug der durch TiN abgebundenen Mengen. Adaptiert an [43].

4.2.5 Löslichkeitsprodukt von (Nb,Ti)(C,N) und Vergleich mit Literaturwerten von simplen binären Karbiden/Nitriden

Damit sind sowohl die Zusammensetzung der Ausscheidungen als auch die bei jeder Austenittemperatur im Stahl gelösten Mengen bekannt. Dann können mit Gleichungen 32 bzw. 35 die Löslichkeitsprodukte für jede Temperatur formuliert werden. In Abbildung 4.12a sind die Werte eingetragen. Das errechnete Löslichkeitsprodukt steigt

ab ca. 1 200 °C nicht weiter an, weil bereits sämtliches zulegiertes Nb vor 1 250 °C in Lösung gegangen ist. Die Daten demonstrieren damit anschaulich die Eignung der Stahllegierung Nb8+Ti für die experimentelle Untersuchung der Karbonitridlöslichkeiten. Im Falle geringerer Nb-Gehalte (Nb4+Ti oder Nb2+Ti) ist Nb schon bei niedrigeren Temperaturen vollständig gelöst (Abbildung 4.7a), sodass nur wenige Datenpunkte für einen linearen Fit vorhanden sind.

Der Wert bei 1 250 °C unterschätzt die maximale Löslichkeit der Karbonitride und kommt daher für eine Linearisierung der Werte gemäß der Gleichung 33 nicht in Betracht. Am unteren Ende der Temperaturskala, bei 950 °C, ist die fortgepflanzte Messunsicherheit viel größer als bei den anderen Wertepaaren, weil das Löslichkeitsprodukt für Nb-Konzentrationen gegen 0 exponentiell gegen negativ unendlich geht. Die Messwerte unterhalb von 1 250 °C wurden linear angepasst und die empirische Formel für ein Löslichkeitsprodukt wie in Gleichung 33 besitzt die Konstanten \mathcal{A} und \mathcal{B} :

$$\begin{aligned} \lg k_{s,(Nb_x,Ti_{(1-x)})(C_y,N_{(1-y)})} &= \mathcal{A} + \frac{\mathcal{B}}{T} = 0,33 - \frac{4\,577}{T} \\ \mathcal{A} &= 0,33 \\ \mathcal{B} &= -4\,577 \\ \mathcal{R}^2 &= 0,93. \end{aligned} \tag{39}$$

Interessanterweise liegen die mittels APT quantifizierten Nb-Gehalte bei den Haltetemperaturen 1 200 und 1 100 °C fast exakt auf der Fitgeraden. Der Vergleich zeigt, dass Nb gebunden in Form der untersuchten (Nb,Ti)(C,N) erst bei höheren Temperaturen in Lösung ging als es in Form von reinen NbC der Fall gewesen wäre. Gleichzeitig würden sich reine NbN-Ausscheidungen erst bei noch höherer Temperatur auflösen, falls N in stöchiometrischem MX-Verhältnis bezüglich Nb zulegiert würde (verwendete Löslichkeitsprodukte für NbC und NbN in [123]). Anschaulicher ist die Auftragung der temperaturabhängigen ausgeschiedenen Nb-Menge. Analog zur Darstellung in [1] verdeutlicht Abbildung 4.12b, dass die (Nb,Ti)(C,N) bei jeder Temperatur mehr Nb in Ausscheidungen binden als die reinen NbC oder NbN aus denselben gelösten Mengen (aus Tabelle 4.1). Das Diagramm liest sich derart, dass die Verbindung bei *negativen*

Werten für ausgeschiedenes Nb, $[Nb]_{ppt}$, komplett aufgelöst vorliegt. Die Beträge für negative Gehalte entsprechen der Nb-Menge, die zusätzlich zum nominellen Gehalt (0,085 gew.-%) in Lösung gehen können. Die in der vorgelegten Arbeit untersuchten komplexen Karbonitride lösen sich also bei einer um mehr als 75 bzw. 100 °C höheren Temperatur auf als theoretisch NbN bzw. NbC, wenn diese aus den gelösten Mengen (Tabelle 4.1) separat gebildet worden wären. Die in Lösung befindliche Menge von N ist nicht ausreichend, damit NbN stabiler sind als die vorhandenen (Nb,Ti)(C,N). Mittels des Löslichkeitsprodukts einer bestimmten Ausscheidung kann für jede Temperatur die gelöste bzw. ausgeschiedene Menge an Karbonitrid-Elementen berechnet werden. So zeigt die lineare Anpassung für (Nb,Ti)(C,N), dass beim untersuchten Legierungskonzept 1 250 °C etwa 0,11 gew.-% Nb in Lösung gehen könnten, aber nur 0,085 gew.-% Nb wurden hinzulegiert.

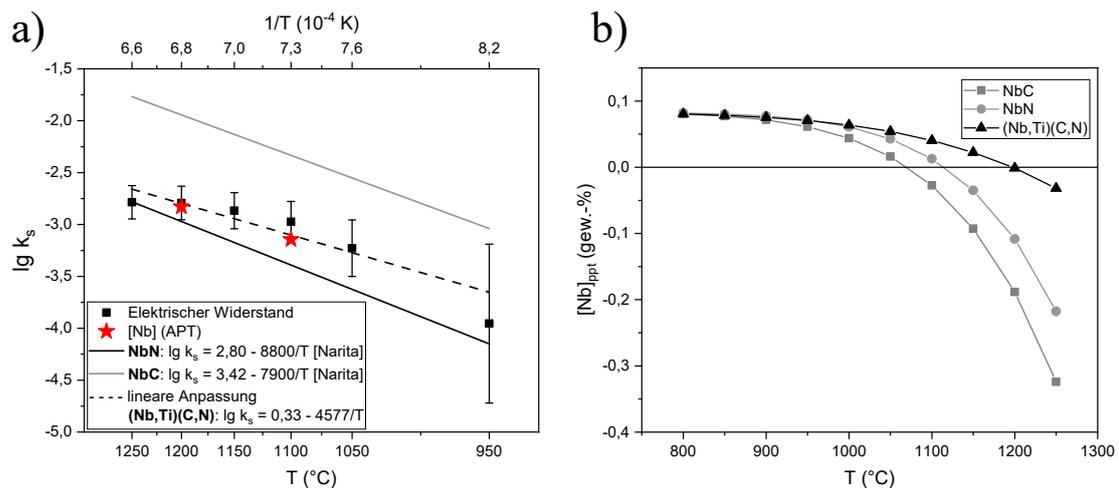


Abbildung 4.12: Experimentell berechnete Löslichkeit k_s von (Nb,Ti)(C,N) in der untersuchten Nb8+Ti-Legierung im Vergleich zu Literaturwerten von NbC und NbN nach Narita [123]. a) Die Berechnung der Löslichkeit auf Basis der elektrischen Widerstandsmessung (Quadrate) liefert Werte, die zwischen den Geraden von NbC und NbN liegen. Die Werte wurden linear an eine Fitgerade (gestrichelt) angepasst, ohne den Temperaturwert überschrittener totaler Löslichkeit bei 1 250 °C miteinzubeziehen. Bei 1 200 und 1 100 °C gelöste Mengen Nb (APT) stimmen gut mit der Fit-Geraden überein. Adaptiert an [43]. b) Vergleich der temperaturabhängigen ausgeschiedenen Nb-Menge, $[Nb]_{ppt}$, für (Nb,Ti)(C,N) in Nb8+Ti mit der Bildung von binären Karbiden oder Nitriden (gelösten Mengen aus Tabelle 4.1). Karbide (NbC) lösen sich bereits ab etwa 1 050 °C auf, Nitride (NbN) oberhalb von 1 100 °C und die in dieser Arbeit untersuchten Karbonitride (Nb,Ti)(C,N) lösen sich erst oberhalb von 1 200 °C vollständig auf.

4.2.6 Vergleich des experimentellen Löslichkeitsprodukts mit theoretischen Modellen

Hillert und Staffansson [141] entwickelten ein Modell einer regulären Lösung, bei dem ein komplexes Karbonitrid aus den Löslichkeiten der simplen, das heißt binären Karbide und Nitride beschrieben wird (im (Nb,Ti)(C,N) z. B. durch NbC-, TiC-, NbN- und TiN-Gitter). Darauf aufbauend wurden Löslichkeiten von komplexen Karbonitridausscheidungen in verschiedenen Arbeiten aus der gewichteten Summierung der Löslichkeiten der einfachen Karbide und Nitride formuliert [116,142–147]:

$$\begin{aligned} \ln k_{s,(Nb_x,Ti_{(1-x)})(C_y,N_{(1-y)})} &= xy \ln k_{NbC} + x(1-y) \ln k_{NbN} \\ &+ (1-x)y \ln k_{TiC} + (1-x)(1-y) \ln k_{TiN} \quad (40) \\ &+ \frac{\Delta S_{ppt}^m}{R_g} + \frac{\Delta H_{ppt}^m}{R_g T} + \frac{\Delta G_{ppt}^\gamma}{R_g T}. \end{aligned}$$

Der Term ΔS_{ppt}^m beschreibt die ideale Mischungsentropie der binären Karbide und Nitride:

$$\Delta S_{ppt}^m = -R_g (x \ln x + (1-x) \ln (1-x) + y \ln y + (1-y) \ln (1-y)). \quad (41)$$

Der Exzess ΔH_{ppt}^m , der die reale Mischung der Karbonitrid-Elemente in die Bilanz einträgt, wird durch die regulären Parameter Ω aller Elemente beschrieben, aber wie in [142] nachzulesen, sind die Werte generell unbekannt und für Nb und Ti in Wechselwirkung zu C und N wird derselbe Wert Ω angenommen ($\Omega = -4260 \text{ J/mol}$ [148]). In diesem Fall gilt für ΔH_{ppt}^m dann unter Vernachlässigung der Wechselwirkung von C und N in Nb und Ti:

$$\Delta H_{ppt}^m = y(1-y)\Omega. \quad (42)$$

Die Löslichkeit von sphärischen Ausscheidungen wird erhöht durch den Lösungsdruck auf die Partikelgrenzfläche, der bei kleinen Ausscheidungen aufgrund der starken Krümmung der Grenzfläche besonders hoch ist. Die Erhöhung der Energie durch ΔG_{ppt}^γ wird Gibbs-Thomson- oder Kapillareffekt genannt und lautet [135]:

$$\Delta G_{\text{ppt}}^{\gamma} = \frac{2\sigma_{\text{ppt}}^{\gamma} V_{\text{ppt}}^m}{r}, \quad (43)$$

mit $\sigma_{\text{ppt}}^{\gamma}$ der Grenzflächenenergie zwischen Ausscheidung und Austenit, die meist irgendwo zwischen 0,2–0,6 J/m² angenommen wird [121], V_{ppt}^m dem molaren Volumen der Ausscheidung und r dem Ausscheidungsradius. Das molare Volumen der untersuchten Ausscheidungen bildet sich aus den Molenbrüchen der einfachen Verbindungen, die die Ausscheidung aufbauen, also gilt für die Gitterkonstante $a_{(\text{Nb}_x, \text{Ti}_{(1-x)})(\text{C}_y, \text{N}_{(1-y)})}$:

$$\begin{aligned} a_{(\text{Nb}_x, \text{Ti}_{(1-x)})(\text{C}_y, \text{N}_{(1-y)})} &= xy a_{\text{NbC}} + x(1-y) a_{\text{NbN}} \\ &\quad + (1-x)y a_{\text{TiC}} + (1-x)(1-y) a_{\text{TiN}} \\ a_{\text{NbC}} &= 0,447 \text{ nm} \\ a_{\text{NbN}} &= 0,438 \text{ nm} \\ a_{\text{TiC}} &= 0,432 \text{ nm} \\ a_{\text{TiN}} &= 0,424 \text{ nm} \end{aligned} \quad (44)$$

Das ergibt $V_{\text{ppt}}^m = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$. Man muss bei der Umrechnung zwischen natürlichem und dekadischem Logarithmus auf den Faktor $\ln 10$ achten. Man erhält einen Term der Form $\lg k_s = \mathcal{A} - \mathcal{B}/T$ mit $\mathcal{A} = 3,4$ und $\mathcal{B} = -8\,694$ (für $\sigma_{\text{ppt}}^{\gamma} = 0,3 \text{ J/m}^2$ und $r = 10 \text{ nm}$). Tatsächlich liegt der Ausscheidungsradius gemäß den APT-Rekonstruktionen des Ausgangszustands der Nb8+Ti-Schmelze in Abbildung 4.9 für den Großteil aller Partikel im Bereich 1–2 nm. Für $r = 1 \text{ nm}$ erhöht sich die Löslichkeit durch Gleichung 43 deutlich und die Konstanten werden zu $\mathcal{A} = 3,4$ und $\mathcal{B} = -8\,327$. Wenn die Exzess- und Grenzflächenterme vernachlässigt werden [144, 146], ist das Ergebnis ziemlich unverändert ($\mathcal{A} = 3,4$ und $\mathcal{B} = -8\,713$) und liegt deutlich über der Geraden des durch elektrische Widerstandsmessung für Nb8+Ti experimentell ermittelten Löslichkeitsprodukts in Gleichung 39.

Die obigen Modellberechnungen haben keinerlei Wechselwirkungen der Legierungselemente auf die Karbonitridlöslichkeit berücksichtigt. Diese ist in den sogenannten Wagner-Wechselwirkungsparametern ausgedrückt [149], die je nach Element und de-

ren Konzentration den Term für das Löslichkeitsprodukt deutlich verändern können. Nach den Werten in Sharma *et al.* [150] kann z. B. allein die Interaktion von Mn in der Schmelze Nb8+Ti mit N den Term A um 0,2 reduzieren.

Die Berechnungen der Modellierungen fußen auf thermodynamischem Gleichgewicht. Eine Diskrepanz zu den experimentellen Berechnungen ist denkbar, falls die isotherme Haltezeit, die der Brammenerwärmung im TMCP nachempfunden war, mit 30 min so kurz war, dass bei den niedrigeren Austenitisierungstemperaturen ein thermodynamisches Gleichgewicht noch nicht erreicht wurde [121]. Ist dies der Fall, entspräche das auch einer niedrigeren Auflösungstemperatur der komplexen (Nb,Ti)(C,N)-Karbonitride als der hier ermittelten. Bei einer Verkürzung der Haltezeit von 30 auf 5 min im Falle der Temperatur 1 100 °C wurde ein spezifischer elektrischer Widerstand auf dem Niveau des Zustands bei 950 °C/30 min gemessen. Im Gegensatz dazu wurde in den Warmumformungsversuchen im Folgekapitel die Austenitisierungszeit vor der Umformung auf 10 min reduziert. Das genügte bei 1 200 und 1 250 °C für die praktisch vollständige Auflösung der (Nb,Ti)(C,N), da der mittels APT ermittelte Nb-Gehalt in Lösung im Rahmen der Standardunsicherheit identisch zum Wert nach 30-minütigem isothermen Halten war. Die Löslichkeit der Ausscheidungen für solch hohe Temperaturen wird daher durch die Gleichung 39 korrekt beschrieben und liegt deutlich unterhalb der Werte aus den modellhaften Berechnungen.

4.3 Zusammenfassung Brammenwiedererwärmung

Im TMCP-Prozessabschnitt der Brammenwiedererwärmung bzw. Austenitisierung wurde für verschiedene Nb-Gehalte die temperaturabhängige Auflösung der Nb-Ti-Karbonitride ermittelt. Dabei kamen die elektrische Widerstandsmessung und - für die Probe Nb8+Ti mit dem höchsten Nb-Gehalt - die APT zum Einsatz, die trotz der völlig unterschiedlichen Arbeitsprinzipien und untersuchten Probenvolumina komplementäre Ergebnisse lieferten.

Da die elektrischen Widerstandswerte nicht nur durch die gelöste Nb-Menge beeinflusst wurden, ist eine exakte Quantifizierung der anderen Einflüsseffekte nicht immer mit

vollständiger Sicherheit möglich. Es konnten einige Effekte, insbesondere die Versetzungsdichte, ausgeschlossen werden. Im Falle des untersuchten Prozessstadiums und der Mikrolegierungszusammensetzung kam als Konkurrenzausscheidung nur TiN in Frage, welches jedoch nicht zeitgleich mit den hauptsächlich für die Nb-Auflösung verantwortlichen $(\text{Nb,Ti})(\text{C,N})$ in Lösung ging. Auch die Größe der TiN erleichterte die Bestimmung von deren Menge und in Kombination mit APT eine Abschätzung der dauerhaften Abbindung von Legierungselementen im Stahl. In Ti-freien Stählen muss jedoch auch die Ausscheidung von AlN und in V-haltigen Stählen die Ausscheidung von VC und VN berücksichtigt werden, die im für die Nb-Ausscheidung relevanten Temperaturfenster stattfinden und die Interpretation des elektrischen Widerstandes kompliziert gestalten.

Die elektrische Widerstandsmessung ermöglicht durch die schnelle und kostengünstige Messung vieler Proben die Verfolgung der Kinetik der Ausscheidung bzw. deren Auflösung und ist daher Berechnungen überlegen, die immer vom chemischen Gleichgewicht ausgehen. Im Folgekapitel wird dies ausgenutzt, um die Kinetik der dehnungsinduzierten Ausscheidung von Nb während der Warmumformung, die der Brammenwiedererwärmung bzw. Austenitisierung angeschlossen ist, zu untersuchen.

Kapitel 5

Ausscheidung von Karbonitriden während der Warmumformung

Bei der Warmumformung, zu der z. B. das Warmwalzen zählt, wird Nb für die dehnungsinduzierte Ausscheidung von NbC bzw. Nb(C,N)¹⁰ aufgebraucht. Dutta *et al.* [151] haben das klassische Modell für die Keimbildung, aus der ein kritischer Keimradius aus der Bilanz von freiwerdender chemischer Volumenenergie und aufzubringender Grenzflächenenergie errechnet wird, durch einen Term erweitert, der die Energie von Versetzungen berücksichtigt. Dadurch sinkt der kritische Keimradius für ein stabiles Wachstum, sodass gefolgert werden kann, dass eine Austenitverformung die Nb(C,N)-Ausscheidung begünstigt (Abbildung 5.1).

Beim Abschätzen der dehnungsinduzierten Ausscheidungskinetik ist es wichtig, die Menge an gelöstem Nb vor der Umformung zu kennen. Daneben sind die Umformparameter von Interesse, wie sie im Methodenteil definiert wurden. Der Fokus des folgenden Kapitels liegt auf der Untersuchung, ob die elektrische Widerstandsmessung valide Aussagen über die Nb-Ausscheidungskinetik während der Warmumformung treffen kann. Dafür wurden Warmumformversuche durchgeführt, bei denen die Umformtemperatur T_{Umf} zwischen 800 bis 1 000 °C und die Haltezeit nach einem Umformschritt, t , zwischen 2 und 6 000 s variiert wurden. Der Effekt erhöhter Umformung wurde ebenfalls untersucht ($\varphi = -0,3$ und $\varphi = -0,6$). Teile dieses Kapitels wurden in [45] veröffentlicht.

¹⁰Im Sprachgebrauch und theoretischen Betrachtungen wird oft von NbC gesprochen, aber in der Praxis ist immer auch ein gewisser Teil N in den Ausscheidungen enthalten, auch in der vorliegenden Arbeit, sodass die Schreibweise des Karbonitrids Nb(C,N) verwendet wird.

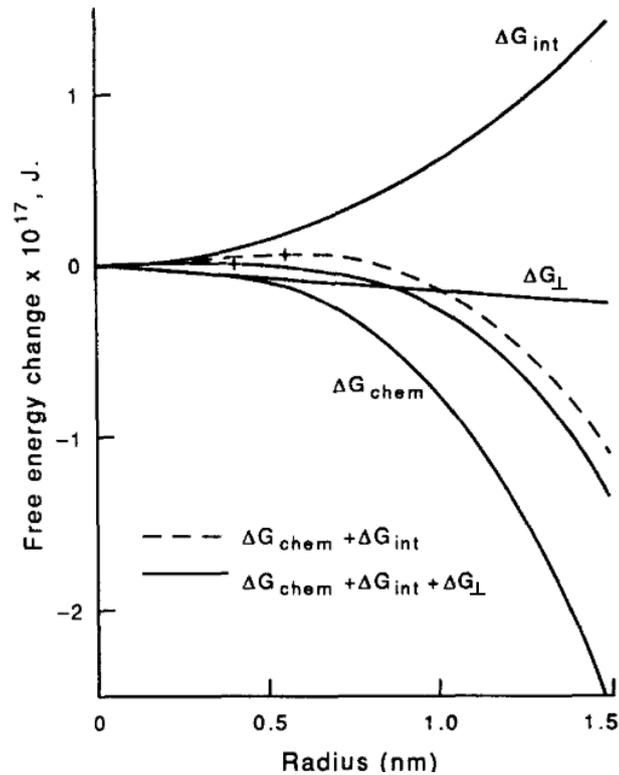


Abbildung 5.1: Vergleich von Energiebilanzen für homogene und heterogene (an Versetzungen) Keimbildung von Nb(C,N). ΔG_{chem} beschreibt den volumetrischen Anteil, der durch den Keim frei wird, ΔG_{int} die aufzubringende Grenzflächenenergie zwischen Keim und Austenit und ΔG_{\perp} ist der Anteil, der durch die heterogene Keimbildung an Versetzungslinien bereitgestellt wird. Abbildung adaptiert an [151].

5.1 Mikroskopische Charakterisierung von dehnungsinduzierten Nb(C,N)-Ausscheidungen

Die dehnungsinduzierte Ausscheidung von Nb lässt sich sehr deutlich in C-Replikafilmen im STEM-in-REM auswerten. So sieht man im Fall einer Umformung bei 950°C $\varphi = -0,3$ nach etwa 250 s Nb-Ausscheidungen in der Größenordnung von 5 nm, die nach 1 200 s auf 20 nm gewachsen sind (Abbildung 5.2). Im Gegensatz zu den im Gusszustand vorgefundenen (Nb,Ti)(C,N) wurde in den Ausscheidungen, die während der Warmumformung gebildet worden waren, kein oder kaum Ti mittels energiedispersiven Röntgenstrahlen (engl. *energy dispersive x-ray*, EDX) nachgewiesen.

5.1 Mikroskopische Charakterisierung von dehnungsinduzierten Nb(C,N)-Ausscheidungen

Im verwendeten REM ist die Aussagekraft von EDX jedoch nur begrenzt, da auch im Hintergrund des partikelfreien C-Films Photonen mit Energien des Ti-Atoms gemessen wurden. Röntgenstrahlen stammen zudem aus einem Volumen größerer Ausdehnung als die Ausscheidungen. Daher kann Ti auch von einer der TiN oder heterogenen TiN+Nb(C,N)-Ausscheidungen in der Umgebung stammen, die in geringem Ausmaß im STEM-in-REM zu sehen waren [45]. Ausscheidungen treten oft wie in Abbildung 5.2b angehäuft vor. Es ist außerdem sichtbar, dass Nb-Ausscheidungen bevorzugt an den PAGB auftreten (Abbildung 5.2c), wo sie deren Migration effektiv behindern [69].

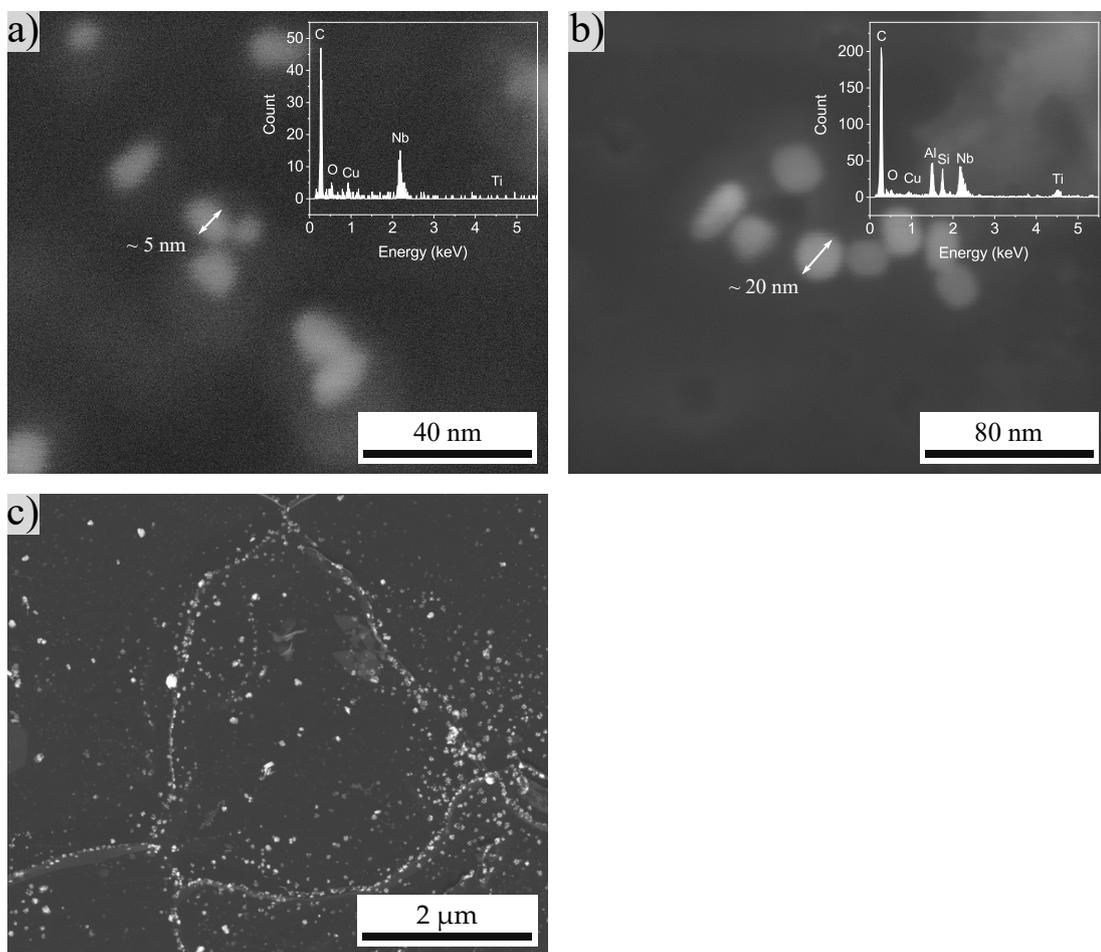


Abbildung 5.2: HAADF-STEM-in-REM-Aufnahmen von Nb-Ausscheidungen in C-Replikafilmen nach der Umformung von Nb₈+Ti bei 950 °C/ $\varphi = -0,3$. a) 250 s nach der Umformung wurden Ausscheidungen mit rund 5 nm Durchmesser gesehen, die laut EDX-Analyse kein Ti enthielten. b) Nach 1200 s sind die Ausscheidungsgrößen auf etwa 20 nm angestiegen. c) Die Ausscheidung dekorieren besonders stark PAGB. Adaptiert an [45].

Daher wurden warmumgeformte Proben mittels APT auf Ausscheidungen hin untersucht. Das kleine Volumen einer APT-Rekonstruktion stellt jedoch für die Charakterisierung von dehnungsinduzierten Ausscheidungen eine Herausforderung dar. Eine Berechnung mit der Software MatCalc zeigt in Abbildung 5.3, wie die Ausscheidungsdichte von etwa $10^{17}/\text{m}^3$ um mehr als das 1 000-fache erhöht wurde, wenn der Umformgrad von $\varphi = -0,3$ auf $\varphi = -0,6$ verdoppelt wurde¹¹. Es wird angemerkt, dass in Modellierungen zur dehnungsinduzierten Ausscheidung, z. B. von Dutta *et al.* [152], von einem beträchtlichen Vergrößern und damit einhergehenden Absenken der Ausscheidungsdichte ausgegangen wird. Hingegen betonen neuere Arbeiten von Medina *et al.* [153] zu V-mikrolegierten Stählen, dass bei den untersuchten Umformtemperaturen, der begrenzten Diffusion (bei V in ähnlicher Größenordnung wie Nb) und dem raschen Erholen der Versetzungsstruktur ein Vergrößern nicht bzw. kaum stattfindet und die Ausscheidung effektiv dann beendet ist, wenn durch Umformung gebildete Ausscheidungskeime unter Aufnahme aller gelösten Nb-Atome zu ihrer finalen Ausscheidungsgröße gewachsen sind.

Zum Vergleich: Im Gusszustand wie in Abbildung 4.9 betrug die mittlere Teilchenanzahl-dichte rund $10^{23}/\text{m}^3$. Umgerechnet auf das typische Volumen einer APT-Rekonstruktion (in der Größenordnung von $100\,000\text{ nm}^3$ in der vorliegenden Arbeit) lässt der Gusszustand (Ferrit) statistisch etwa 10 Ausscheidungen, der umgeformte Austenitzustand bei $850\text{ °C}/\varphi = -0,6$ eine Ausscheidung in jeder zehnten APT-Rekonstruktion und der umgeformte Zustand bei $950\text{ °C}/\varphi = -0,3$ nur eine Ausscheidung bei mehr als 1 000 APT-Messungen erwarten. Diese Werte decken sich gut mit den experimentellen Erfahrungen.

Dementsprechend konnten Ausscheidungen bei Proben mit dem Umformgrad $\varphi = -0,3$ auch nach einer Vielzahl an Messungen nicht charakterisiert werden, während nach doppeltem Umformgrad ($\varphi = -0,6$) in einigen Fällen Nb-Ausscheidungen vorgefunden wurden (Abbildung 5.4). Deren Zusammensetzung ist fast ausschließlich vom Typ Nb(C,N), wobei Ti in geringer Menge (Nb:Ti = 10:1) in einer großen Ausscheidung (20–25 nm) messbar war und bei kleinen (< 10 nm) Ausscheidungen kein Ti messbar war.

¹¹In MatCalc wurde mit der Ausscheidung von NbC gerechnet.

5.1 Mikroskopische Charakterisierung von dehnungsinduzierten Nb(C,N)-Ausscheidungen

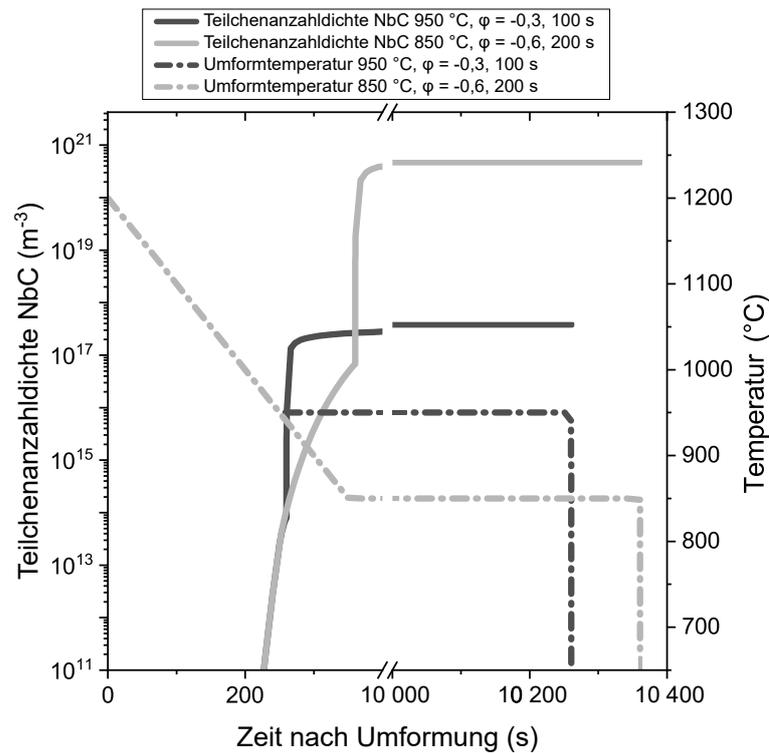


Abbildung 5.3: Temperatur-Zeit-Verlauf für die Austenitisierung bei 1200 $^{\circ}\text{C}$ und Umformung bei 850 bzw. 950 $^{\circ}\text{C}$ sowie Abschreckung nach etwa 10 000 s. Simulation der Teilchenanzahldichte von dehnungsinduzierten NbC-Ausscheidungen mittels MatCalc-Software. Adaptiert an [45].

In letzterem Fall ist aber auch nicht auszuschließen, dass die geringe Anzahl an Atomen nicht ausreichte, um im Massenspektrum Ti-Peaks oberhalb des Hintergrundrauschens zu identifizieren. Der Peak bei 24 Da, der sowohl C_2^+ und Ti^{2+} enthalten kann, steigt im extrahierten Massenspektrum der Nb(C,N)-Ausscheidungen bis etwa 10 Atome [45]. Der Hintergrund lag im extrahierten Massenspektrum der Nb(C,N)-Ausscheidungen bei 3 Atomen. Nimmt man an, dass der Peak vollständig durch Ti-Atome gebildet wurde, so hätten die kleineren Nebenpeaks von Ti (23 Da, 23,5 Da, 24,5 Da und 25 Da) mit ihren relativen Häufigkeiten (jeweils $< 1/10$ des Hauptpeaks bei 24 Da) so wenige Atome, dass sie unterhalb des Rauschens liegen. Im Methodenkapitel wurde bereits vorgestellt, dass eine Extraktions- und Wiedereinbettungsmethodik die Zielpräparation von Ausscheidungen erlaubt oder die Menge an Ausscheidungen in einer APT-Messung erhöht (Abbildung 3.12–3.14). Auch dort hat eine gezielte Analyse der PAGB die APT-

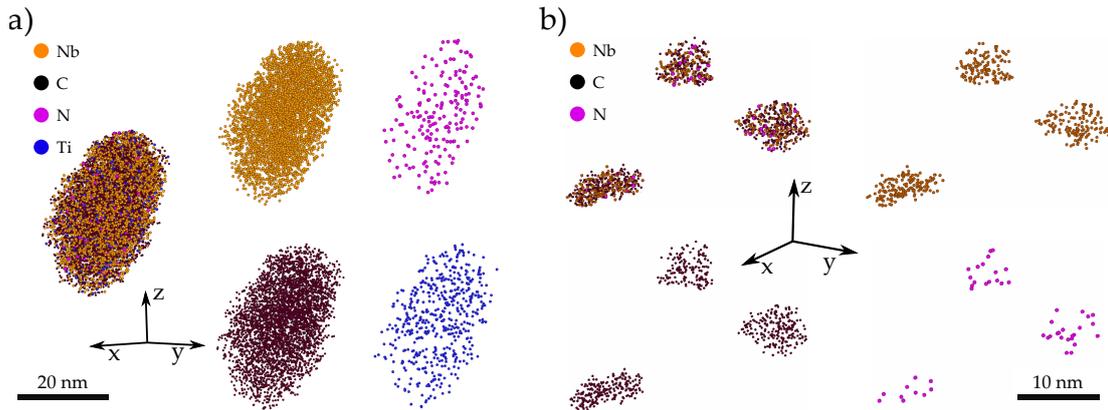


Abbildung 5.4: APT-Rekonstruktion der Elemente Nb, Ti, C und N für vermutlich dehnungsinduzierte Ausscheidungen, die in der Probe Nb8+Ti nach Umformung bei 850 °C, $\varphi = -0,6$ und isothermer Haltezeit 200 s detektiert wurden. a) Größere Ausscheidung (Nb,Ti)(C,N) mit geringem Anteil an Ti und b) Nb(C,N)-Ausscheidungen. Nur die Elemente Nb, C, Ti und N werden dargestellt. Adaptiert an [45].

Charakterisierung einer Nb-Ausscheidung ermöglicht (Abbildung 3.14a), deren Zusammensetzung als Nb(C,N) beschrieben wurde [44]. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass auch dort die totale Zahl an Ausscheidungsatomen nicht ausreichend war, um Ti in der Ausscheidung vollständig auszuschließen.

Die höhere Menge dehnungsinduzierter Ausscheidung in der Probe mit $\varphi = -0,6$ äußert sich auch in der Verteilung der Partikelgrößen, die im STEM-in-REM in C-Replika gemessen wurde. In Abbildung 5.5 sieht man, dass 200 bzw. 250 s nach der Umformung die Verteilung der Partikelgrößen bei der höher verformten Probe hin zu kleineren Ausscheidungen verschoben ist. Ursache ist die höhere Dichte an Keimbildungsstellen. Die feinen Ausscheidungen sind sehr gleichmäßig in der Mikrostruktur verteilt (Abbildung 5.5b).

Aufgrund des mehrheitlichen Nb(C,N)-Charakters und der Größe der nach der Warmumformung identifizierten Ausscheidungen kann auf dehnungsinduzierte Ausscheidungen geschlossen werden [16].

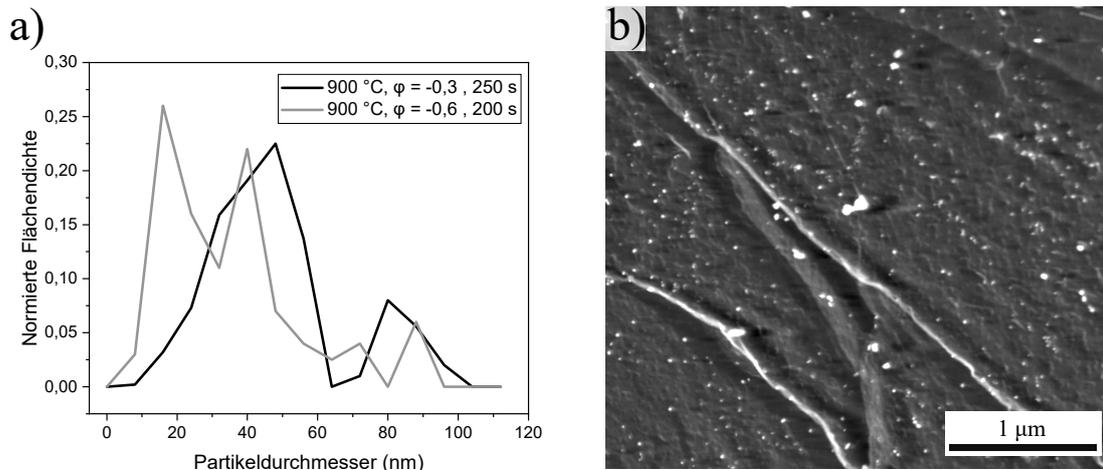


Abbildung 5.5: Vergleich der dehnungsinduzierten Ausscheidung von Nb nach Umformung mit einem Umformgrad von $\varphi = -0,3$ oder $\varphi = -0,6$, beide bei 900 °C umgeformt und 250 bzw. 200 s gehalten. a) Die Verteilung verschiebt sich für $\varphi = -0,6$ gegen kleinere Ausscheidungen. b) C-Replika zeigen bei der höher verformten Probe ($\varphi = -0,6$) besonders im Größenbereich $< 30 \text{ nm}$ eine gleichmäßig verteilte hohe Dichte an Ausscheidungen.

5.2 Charakterisierung der Ausscheidungskinetik von dehnungsinduzierten Niob-Karbonitriden mittels elektrischer Widerstandsmessung

Analog zur Brammenerwärmung wurde mittels elektrischer Widerstandsmessung die Nb-Ausscheidung bei verschiedenen Zuständen der Warmumformung untersucht. In Abbildung 5.6 ist für die Schmelze Nb8+Ti der spezifische Widerstandsverlauf und Nb-Gehalt in Lösung nach Abschrecken von verschiedenen Haltezeiten und nach einer Verformung bei 950 °C/ $\varphi = -0,3$ aufgetragen. Der abnehmende Nb-Gehalt in Lösung korreliert eng mit dem Widerstandsverlauf. Weiss und Jonas [154] haben mittels mechanischer Testungen festgestellt, dass der Start und der vollständige Abschluss der Nb-Ausscheidung bei einer bestimmten Temperatur in unverformtem Austenit mindestens die zehnfache Zeit im Vergleich zu verformtem Austenit benötigt. Bei der in Referenz [154] untersuchten Legierung (0,035 gew.-% Nb) war die Ausscheidung in unverformtem Austenit je nach Temperatur im Bereich zwischen $3 \cdot 10^4$ und 10^5 s beendet, wohingegen eine Verformung um 5 % die Ausscheidung derart beschleunigte,

dass bei maximaler Kinetik (bei etwa 900–950 °C) die komplette Ausscheidung nach weniger als 10^4 s beendet war. Da die Verformung und Dehnrate in der vorgelegten Arbeit deutlich höher waren, ist eine Erklärung des Verlaufs der Widerstandsabsenkung bzw. Nb-Ausscheidung in Abbildung 5.6 durch die dehnungsinduzierte Ausscheidung denkbar.

Interessanterweise betrug laut Abbildung 5.6 die gelöste Nb-Menge bereits 2 s nach Umformung nur noch etwa 75 % des nominell zulegierten Levels, nämlich etwa 0,06 gew.-%. Fast identische Mengen [Nb] wurden nach Abkühlung auf eine niedrigere Austenittemperatur (850 °C) und Abschreckung ohne Umformung gemessen. Die Nb(C,N)-Ausscheidung in unverformtem Austenit wurde in der Literatur als überaus träge beschrieben, mit Inkubationszeiten um Größenordnungen oberhalb der von verformtem Austenit [36,85,154]. Die bereits vor oder kurz nach der Umformung im Vergleich zum nominellen Gehalt verminderte Nb-Menge kann daher nicht mit Aufzehrung von Nb durch dehnungsinduzierte Ausscheidung erklärt werden. Ebenfalls wurde ein „Verlust“ von Nb an gemischte (Ti,Nb)(C,N)-Ausscheidungen im Kapitel über die Brammenerwärmung als deutlich niedriger (0,002 gew.-%) quantifiziert. Für eine Ausscheidung von Nb an bereits existierenden TiN-Ausscheidungen durch heterogene Nukleation von Nb(C,N) an der Grenzfläche zu TiN gibt es einige Nachweise in der Literatur [16,20,48] und auch in der vorliegenden Arbeit mittels STEM-in-REM-Aufnahmen von C-Replika nachgewiesen. Eine Abschätzung des Volumenanteils dieser komplexen Ausscheidungen (Abbildung 5.6b) wie bei den TiN (Abbildung 4.10 und Gleichungen 37 und 38) war aufgrund der geringen Größe nicht möglich.

Die Haltezeit der simulierten Brammenerwärmung bei 1 200 °C, d.h. Austenitisierung vor der Warmumformung, betrug 10 min. Im Warmumformsimulator wurden Proben der Schmelze Nb8+Ti bei 1 200 und 1 250 °C für jeweils 10 min gehalten und abgeschreckt. Mittels APT wurde für 1 200 °C ein gelöster Nb-Anteil von 0,075 gew.-% ermittelt, was im Rahmen der Unsicherheiten ($\pm 0,002$ gew.-%) exakt den Werten nach einer 30-minütigen Haltezeit entspricht (0,077 gew.-%). Eine Haltezeit von 10 min reichte demnach aus, damit Nb in der Schmelze Nb8+Ti die Gleichgewichtsmenge erreichte. Die Ausscheidungsichte während der Abkühlung von der Austenitisierungstempera-

5.2 Charakterisierung der Ausscheidungskinetik von dehnungsinduzierten Niob-Karbonitriden mittels elektrischer Widerstandsmessung

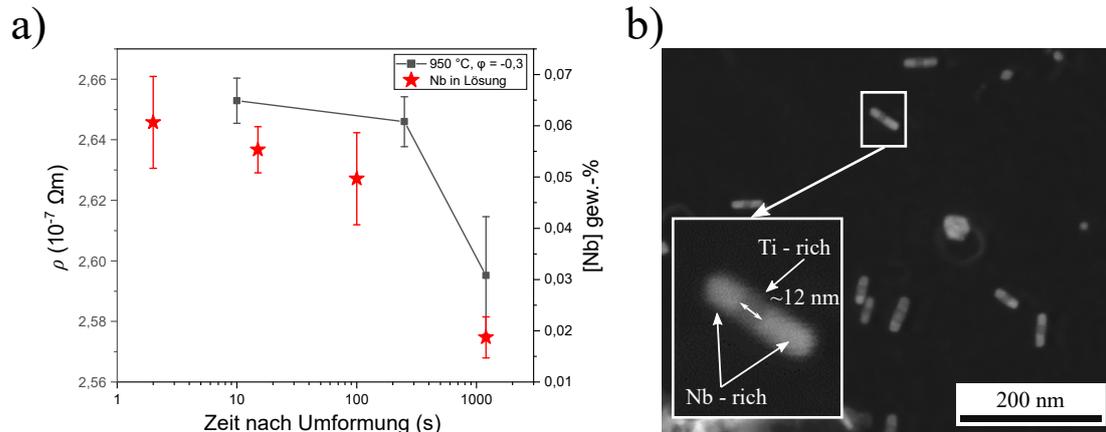


Abbildung 5.6: a) Spezifischer elektrischer Widerstand ρ und gelöster Nb-Gehalt, $[Nb]$, der Probenreihe Nb8+Ti in Abhängigkeit von der Haltezeit nach Umformung bei $950^\circ C$ und Umformgrad $\varphi = -0,3$. b) HAADF-STEM-in-REM-Aufnahme an einem C-Replikafilm von heterogenen Nb(C,N) an TiN bei $t = 2$ s nach der Umformung. Adaptiert an [45].

tur zur Temperatur, bei der der Stahl umgeformt und anschließend isotherm gehalten wurde, wurde entlang der Zeitachse mittels MatCalc berechnet (Abbildung 5.3). Sichtbar ist eine Nukleation von Partikeln bereits während der Abkühlung auf die Umformtemperatur, die jedoch mengenmäßig nicht die gemessene Aufzehrung von Nb bis zur Umformung bzw. kurz im Anschluss erklären kann.

Die Untersuchungen für die Ausscheidungskinetik bei variiertem Umformtemperatur wurden für Nb8+Ti im Rahmen der vorgelegten Arbeit bereits zuvor für die Temperaturen $850, 900$ und $950^\circ C$ mit $\varphi = -0,3$ und zusätzlich bei $850^\circ C$ mit $\varphi = -0,6$ in Referenz [45] dargestellt. Die Untersuchungen wurden ausgehend davon weitergeführt und weitere Umformtemperaturen 800 und $1000^\circ C$ untersucht. In Abbildung 5.7 sind die spezifischen Widerstände für den Umformgrad $\varphi = -0,3$ dargestellt. Die spezifischen Widerstände der wiederholten Reihen sind im absoluten Level niedriger als in [45], da zum dortigen Zeitpunkt der spezifische Widerstand noch mit einem konstanten Abstand der Potentialkontakte von 5 mm gerechnet wurde. Dieser Abstand wurde in der vorliegenden Arbeit durch Reintitan mit bekanntem spezifischem Widerstand berechnet und hielt in die Berechnung der in Abbildung 5.7 dargestellten spezifischen Widerstände Einzug. Die Kurvenverläufe decken sich im Rahmen der Fehlerbetrachtung sehr gut

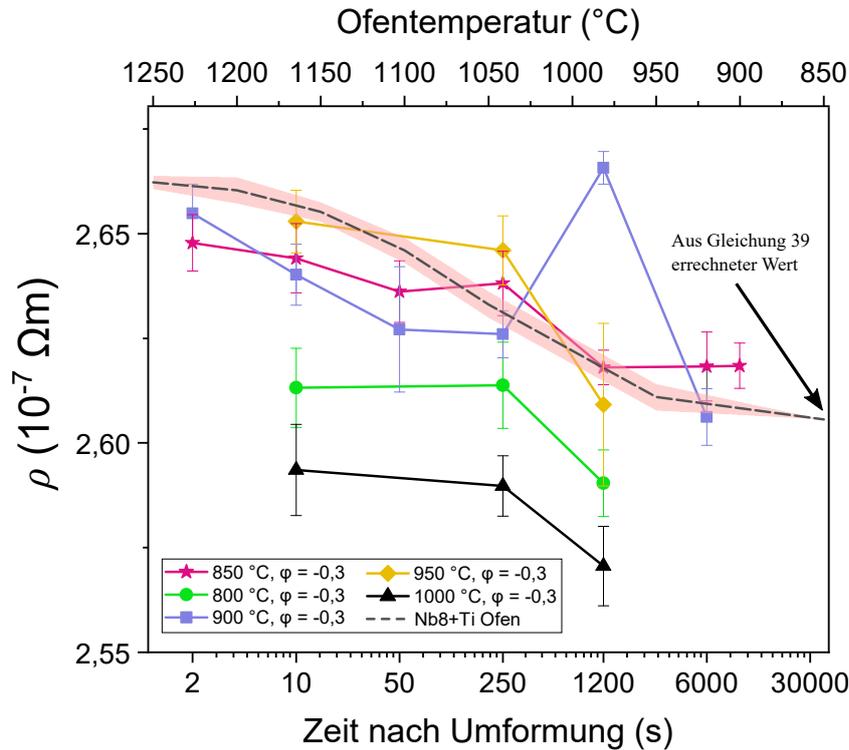


Abbildung 5.7: Spezifischer elektrischer Widerstand ρ der Schmelze Nb8+Ti für verschiedene Haltezeiten und Umformtemperaturen. Allen Umformtemperaturen führen zu einem tendenziellen Abfall von ρ . Überlagert ist in schwarz gestrichelter Linie mit einem roten Konfidenzband der Widerstandsverlauf durch unterschiedliche Austenitisierungstemperaturen während der Brammenerwärmung (Abbildung 4.7a). Dabei wurde der Wert von ρ für theoretisch maximale Ausscheidung unter Verwendung von Gleichung 39 eingezeichnet (durch Pfeil gekennzeichnet).

mit den Verläufen in [45] und der Masterarbeit von Herges [86] (Abbildung 5.8).

Alle Kurven besitzen einen tendenziell abfallenden spezifischen Widerstandsverlauf, der, wie in Abbildung 5.6, mit der Ausscheidung von Nb (und seinen Bindungspartnern) mit fortschreitender Zeit nach der Umformung erklärbar ist. Überlagert man die zeitliche Entwicklung der spezifischen Widerstände nach der Umformung mit dem Wertespektrum zwischen vollständiger Auflösung und Ausscheidung von Nb der Schmelze Nb8+Ti nach der Brammenwiedererwärmung (Abbildung 4.7a), so kann der Anteil an ausgeschiedenem Nb während der Warmumformung abgeschätzt werden. Für die volle Ausscheidung¹² wurde mittels Gleichung 39 die Gleichgewichtstemperatur von

¹²Vollständige Ausscheidung wurde bei dieser Berechnung bei einem Restgehalt an [Nb] von 1 % der Gesamtmenge, also 0,0008 gew.-%, angenommen.

5.2 Charakterisierung der Ausscheidungskinetik von dehnungsinduzierten Niob-Karbonitriden mittels elektrischer Widerstandsmessung

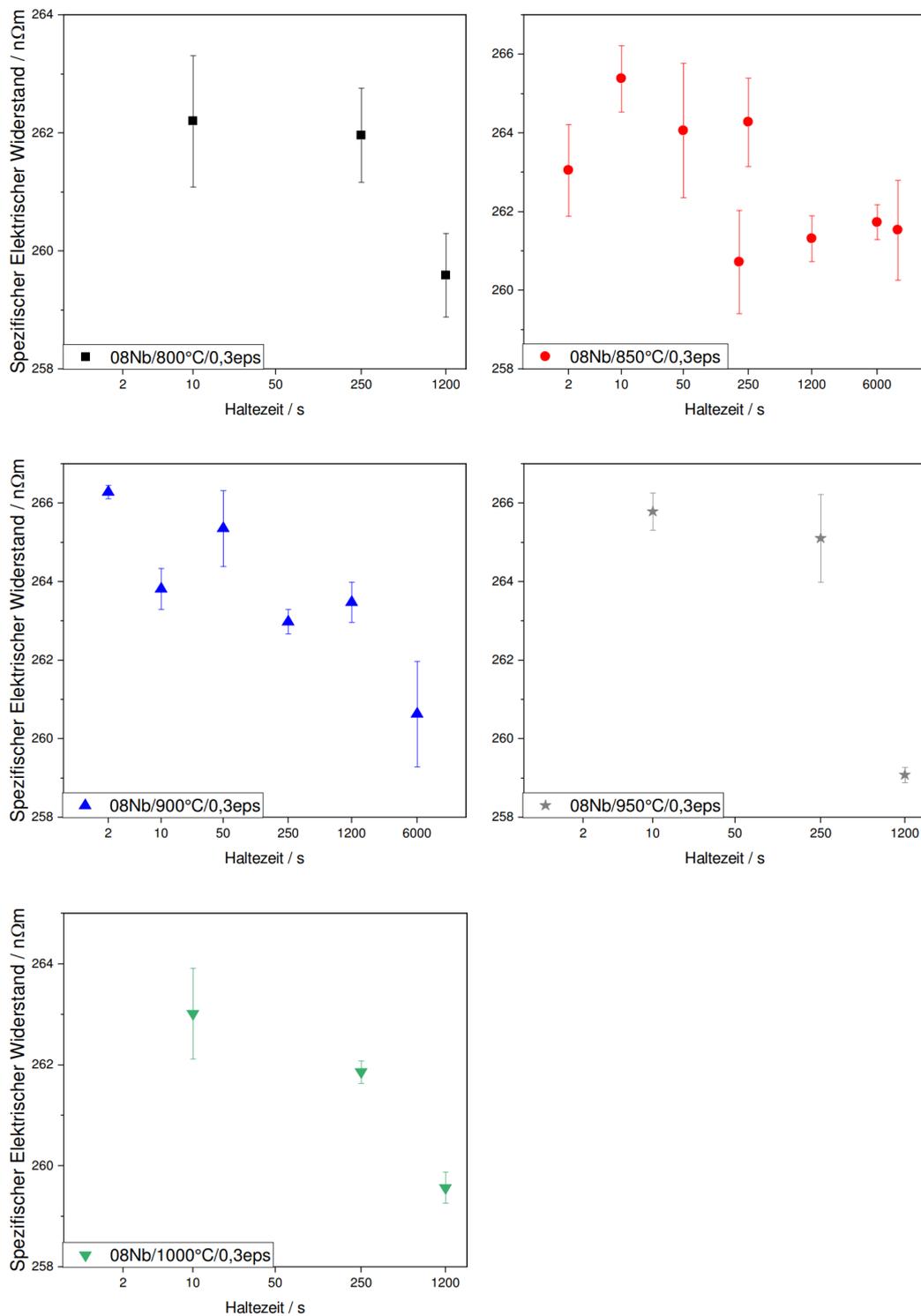


Abbildung 5.8: Spezifischer elektrischer Widerstand ρ der Schmelze Nb8+Ti (hier bezeichnet als 08Nb, $\varphi = -0,3$ bezeichnet mit 0,3eps) für verschiedene Haltezeiten und Umformtemperaturen aus der Masterarbeit von Herges [86].

etwa 850 °C errechnet. Der theoretische errechnete Widerstand bei dieser Temperatur ist in Abbildung 5.7 mit einem Pfeil dargestellt. Die Differenz zwischen Maximum und Minimum liegt bei etwa 5,7 nΩm.

Die maximale Spanne des spezifischen Widerstands war bei allen untersuchten Warmumformtemperaturen im Mittel geringer als der Maximalbetrag zwischen vollständiger Auflösung und Ausscheidung aller Ausscheidungen (Abbildung 5.7). Identisch zur Umformtemperatur 950 °C betrug der initiale Nb-Gehalt in Lösung bei 850 °C etwa 0,06 gew.-%, also etwa 25 % weniger als der nominelle Nb-Gehalt. Relativ zum nominellen Nb-Gehalt waren die gelösten Nb-Mengen in den Schmelzen Nb₂+Ti und Nb₄+Ti vor der Umformung noch drastischer reduziert. APT-Untersuchungen des zum Zeitpunkt der Umformung gelösten Nb zeigen jedoch auch im Falle der Proben Nb₂+Ti und Nb₄+Ti nicht die vollständig gelöste Nb-Menge. Waren im Falle von Nb₄+Ti bei 900 °C noch $0,022 \pm 0,002$ gew.-% Nb gelöst, so waren es bei Nb₂+Ti nur noch $0,006 \pm 0,001$ gew.-% Nb. Bei beiden Schmelzen entspricht das einer Differenz bzw. einem „Verlust“ von etwa 0,02 gew.-% Nb zum nominellen Wert, also fast identisch zur Differenz für Nb₈+Ti. Das spiegelt sich in den Widerstandswerten wider (Abbildung 5.9), wo der spezifische Widerstandsabfall mit der Haltezeit nach einer Umformung bei $900 \text{ °C} / \varphi = -0,3$ sowohl bei Nb₄+Ti als auch Nb₂+Ti nicht der jeweils zulegierten Nb-Menge entspricht. Im Falle der Nb₂+Ti-Schmelze ist gar kein Abfall zu sehen. Dies ist auch zum Teil durch die Messunsicherheit zu erklären. In jedem Fall ist - unabhängig von der Temperatur oder dem nominellen Nb-Gehalt - die gelöste Nb-Menge um etwa 0,02 gew.-% geringer beim Erreichen der Umformtemperatur. Folglich wird in weiteren Berechnungen für alle Widerstandsverläufe der Schmelze Nb₈+Ti in Abbildung 5.7 der initiale Nb-Gehalt beim Start der Warmumformung als 0,06 gew.-% verwendet. Das hat zur Folge, dass die dehnungsinduzierte Nb-Ausscheidungskinetik für alle Zeiten anhand korrekter gelöster Legierungsmengen berechnet werden kann.

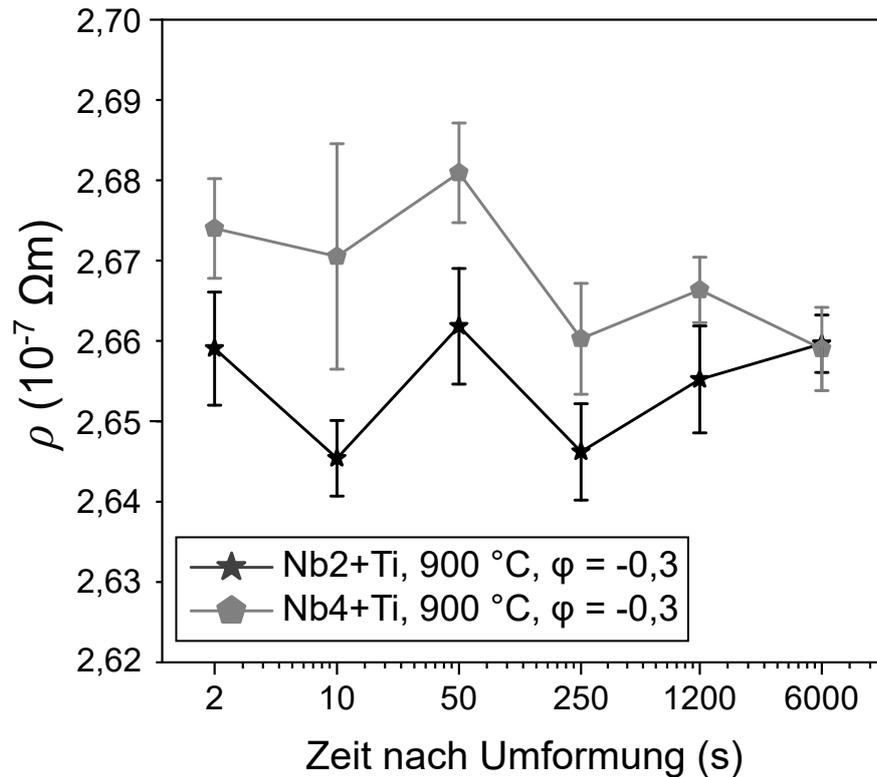


Abbildung 5.9: Spezifischer elektrischer Widerstand ρ der Schmelzen Nb2+Ti und Nb4+Ti für verschiedene Haltezeiten nach einer Warmumformung bei 900 °C/ $\varphi = -0,3$. Ein geringer Abfall ist im Fall von Nb4+Ti zu sehen, während Nb2+Ti keine abfallende Tendenz zeigt.

Vergleicht man bei der Legierung Nb8+Ti die verschiedenen Umformtemperaturen (Abbildung 5.7), so ist auffällig, dass alle spezifischen Widerstandskurven nicht denselben (scheinbaren) Ursprung besitzen, sondern in ihrer absoluten Lage voneinander abgesetzt liegen. Die einzelnen Proben für die Warmumformung stammten unabhängig von der Messreihe/Umformtemperatur aus derselben Menge an Zylinderrohlingen, die verteilt über die Probenschmelze entnommen wurden. Lokale chemische Inhomogenitäten können daher als Ursache ausgeschlossen werden. Eine zufällige Messabweichung ist ebenfalls nicht plausibel, da die mittleren spezifischen Widerstandswerte für alle Umformtemperaturen einen mit der Zeit systematisch abfallenden Verlauf besitzen. Dies bezieht sich auch auf falsch gemessene Werte für die Probengeometrie, oder der Ermittlung des Potentialabstands l im Messaufbau, der für jeden Messaufbau zu Beginn eines Messtages durch Reintitanproben mit bekanntem spezifischem Widerstand

ermittelt worden war.

Weiterhin kommen die Umgebungsbedingungen in Betracht. Die einzelnen Messreihen unterschiedlicher Umformtemperatur wurden teilweise an unterschiedlichen Tagen durchgeführt. Sie laufen 1 bis 2 nΩm voneinander abgesetzt. Klimabedingungen wurden in der Berechnung berücksichtigt. Gerätetechnische bzw. Netzschwankungen könnten einen Einfluss auf die Messgrößen ausgeübt haben. Jedoch zeigt ein Vergleich mit den Ergebnissen der Masterarbeit von Herges [86] (Abbildung 5.8), dass die Messreihen für die jeweiligen Umformtemperaturen in fast identischer Weise voneinander abgesetzt verlaufen, was gegen systematische Messabweichungen durch die Umgebungsbedingungen des Messaufbaus am jeweiligen Messtag spricht.

Eine leichte Schwankung des Aspektverhältnisses der zylindrischen Proben könnte zu einer systematischen Messabweichung der einzelnen Probenreihen geführt haben. Wie im Methodenkapitel beschrieben, wurde bei nahezu konstantem Zylinderdurchmesser eine mit kürzer werdenden Proben zunehmend stärkere Absenkung des scheinbaren spezifischen Widerstandes gemessen (Abbildung 3.5). Die umgeformten Proben der untersuchten Stahlschmelzen wurden für die Widerstandsmessung durch Zerspannen auf die Endgeometrie gefertigt und die Zylinderlänge unterlag fertigungsbedingt Schwankungen im Zehntelmillimeterbereich. Die geringen Widerstandsdifferenzen der jeweiligen Temperaturreihen resultieren gegebenenfalls aus diesem Größeneffekt der Widerstandsmessung. Am deutlichsten ist der Unterschied der Lage der spezifischen Widerstände bei der Reihe, die bei 900 °C mit Umformgrad $\varphi = -0,6$, also höher verformt wurde. Der gemessene spezifische Widerstand der Messreihe lag etwa 10 nΩm tiefer als die anderen Reihen (Abbildung 5.10). Die letztendlich für die Widerstandsmessung abgedrehten Probenzylinder sind rund 2 mm kürzer als die bei $\varphi = -0,3$ umgeformten.

Im Verlauf der Promotion wurden parallel metallographische Untersuchungen durchgeführt, die bestimmte Proben weiter verkürzten. Der mittlere spezifische Widerstand bei Wiederholungsmessungen verringerte sich um weitere 20 nΩm als noch in [45] (Abbildung 5.10b). Die Probenreihe 900 °C mit geringerer Verformung $\varphi = -0,3$ zeigte trotz einer Verkürzung der Länge durch metallographische Untersuchungen der Stirnflächen nicht denselben Effekt wie bei der höher verformten Probe. Eine kritische

5.2 Charakterisierung der Ausscheidungskinetik von dehnungsinduzierten Niob-Karbonitriden mittels elektrischer Widerstandsmessung

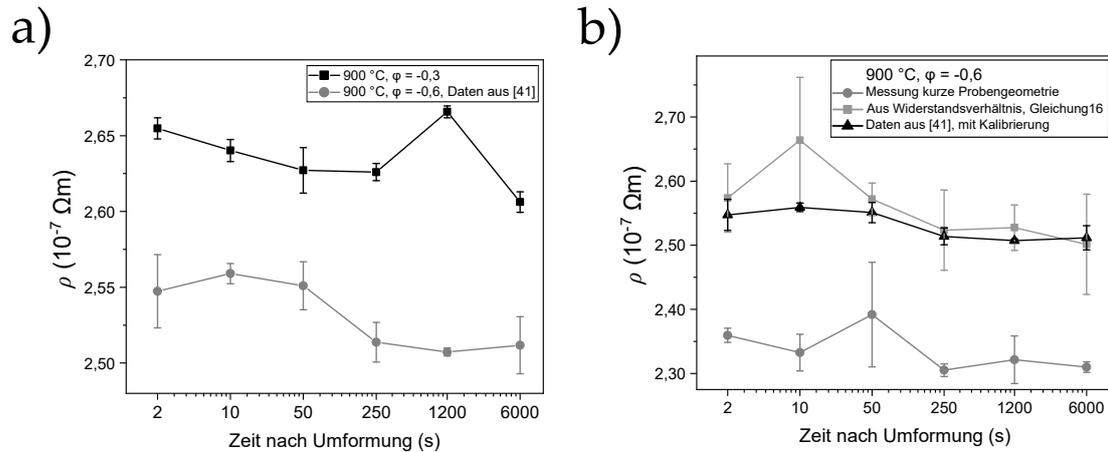


Abbildung 5.10: Spezifischer elektrischer Widerstand ρ nach Erhöhung des Umformgrades φ . a) Vergleich von Umformgrad $\varphi = -0,3$ und $-0,6$ bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (Daten für $\varphi = -0,6$ stammen aus [45]). b) Vergleich verschiedener Messungen der Probe mit hohem Umformgrad $\varphi = -0,6$: Messung aus [45], neue Messung bei verkürzter Probenlänge (wegen metallographischer Untersuchungen), Messung des Widerstandsverhältnisses derselben Probe bei Raum- und Flüssig-Stickstoff-Temperatur und berechnet nach Gleichung 16.

Länge, unterhalb derer ein widerstandsmindernder Größeneffekt deutlich hervortrat, lag demnach bei etwa 10 mm Länge im verwendeten Messaufbau, was sich ungefähr auch mit den Messungen des scheinbar längenabhängigen spezifischen Widerstands der untersuchten Reintitanproben deckt (Abbildung 3.5).

Das Widerstandsverhältnis zwischen Raum- und Tieftemperatur (flüssiger Stickstoff) erlaubt, die Geometrie aus der Berechnung des spezifischen Widerstandes zu eliminieren (Gleichung 16). Für die Probenreihen mit einer geringen Umformung ($\varphi = -0,3$, Abbildung 5.7) wurden die spezifischen Widerstände der jeweils kürzesten Haltezeit nach Umformung einer Reihe aus den Widerstandsverhältnissen berechnet und miteinander verglichen. Die Werte der Reihe 800 und $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ waren mit ~ 258 und $259 \text{ n}\Omega m$ niedriger als die Werte der Reihen 850 , 900 und $950 \text{ }^\circ\text{C}$ (jeweils ~ 260 bis $262 \text{ n}\Omega m$). Vertraut man darauf, dass die Widerstandswerte der längeren Zeiten in gleichem Verhältnis zueinander standen, ergibt sich ein ähnliches Bild wie in Abbildung 5.7. Der Messfehler war im Zuge der Stickstoffmessung mit etwa $2\text{-}5 \text{ n}\Omega m$ höher als der Abstand der einzelnen Messreihenwerte, sodass abschließend für die niedrig verformten Messreihen keine Erklärung für die unterschiedlichen Startwerte der Verläufe genannt werden kann. Für

die Reihe ($900\text{ °C}/\varphi = -0,6$) errechnen sich für die verkürzten Proben aus dem Widerstandsverhältnis Werte, die in etwa auf dem spezifischen Widerstandsniveau von der ursprünglichen Messung liegen (Abbildung 5.10b).

Während der APT-Untersuchungen zur Charakterisierung von Ausscheidungen und gelöstem Nb in den höher verformten Proben waren, sowohl bei 900 als auch 850 °C , häufig C-reiche Phasengebiete mit einer C-Konzentration von ~ 1 bis 2 gew.-% rekonstruiert worden (Abbildung 5.11b,c). Diese unterschieden sich durch ihre große Ausdehnung von den C-Segregationen an Bainit/Martensitlattengrenzen oder C-Anreicherungen um vermeintliche Versetzungen, wie sie auch in unverformten oder gering verformten Proben vorgefunden wurden. Elektronenoptische Aufnahmen nach metallographischer Ätzung mittels wässriger Kaliumdisulfit-Lösung bestätigten eine Phase, die als „erhabene“ Blöcke oder Filme in den Zwickeln und entlang der Martensit- oder Bainit-Lattengrenzen lagen und als stabilisierter Restaustenit charakterisiert wurden (Abbildung 5.11a).

5.2 Charakterisierung der Ausscheidungskinetik von dehnungsinduzierten Niob-Karbonitriden mittels elektrischer Widerstandsmessung

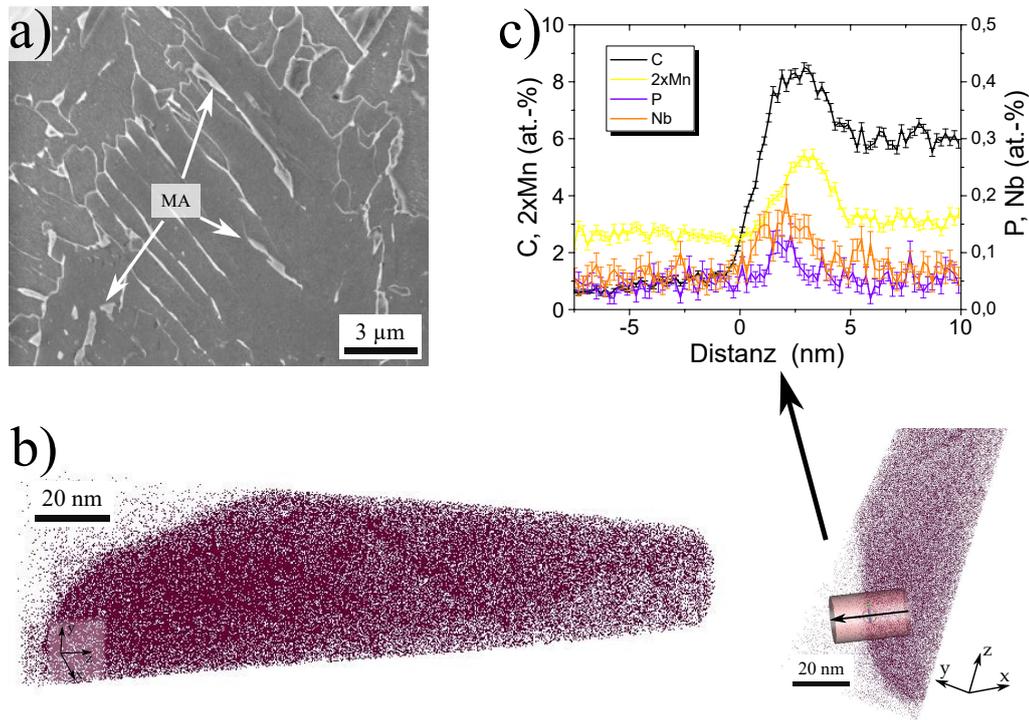


Abbildung 5.11: Charakterisierung von Restaustenit in abgeschreckten Proben, die bei 900 °C mit hohem Umformgrad ($\varphi = -0,6$) deformiert wurden. a) Elektronenoptische Aufnahme einer metallographisch geätzten Oberfläche mit glatt und erhabenen „Inseln“ von Restaustenit (beispielhaft mit Pfeilen markiert). Das liegt an ihrer höheren chemischen Beständigkeit gegenüber dem kohlenstoffarmen Ferrit. b) APT-Rekonstruktion von C-Atomen zeigt C-reiche Region. Entlang der Richtung des schwarzen Pfeils eines zylindrischen Gebiets wird die chemische Zusammensetzung in c) aufgetragen. c) Verlauf der Konzentrationen von C, Mn, P und Nb von dem C-reichen Gebiet in eine Bainit-/Martensitplatte hinein. Die Zusammensetzung der C-reichen Phase (6 at.-% bzw. etwa 1,3 gew.-% C) kennzeichnen sie als Restaustenit, weil der C-Gehalt in Zementit mit 25 at.-% viel höher ist.

Hochverformter und nicht-rekristallisierter Austenit besitzt eine hohe Dichte an Versetzungen und Korngrenzflächen, sodass die Ferritnukleation erleichtert wird. Ein Abschrecken begünstigt daher die Bildung von Bainit gegenüber der Martensittransformation [155]. Metallographische Untersuchungen der ehemaligen Austenitkornstruktur belegen, dass eine hohe Verformung nicht zu einer dynamischen Rekristallisation führte (Abbildung 5.12). Der Mechanismus der Bainittransformation, bei der sich C aus dem übersättigten bainitischen Ferrit in den untransformierten Austenit absetzt, ermöglicht dessen Stabilisierung bis zur Raumtemperatur in Form von Restaustenit [155].

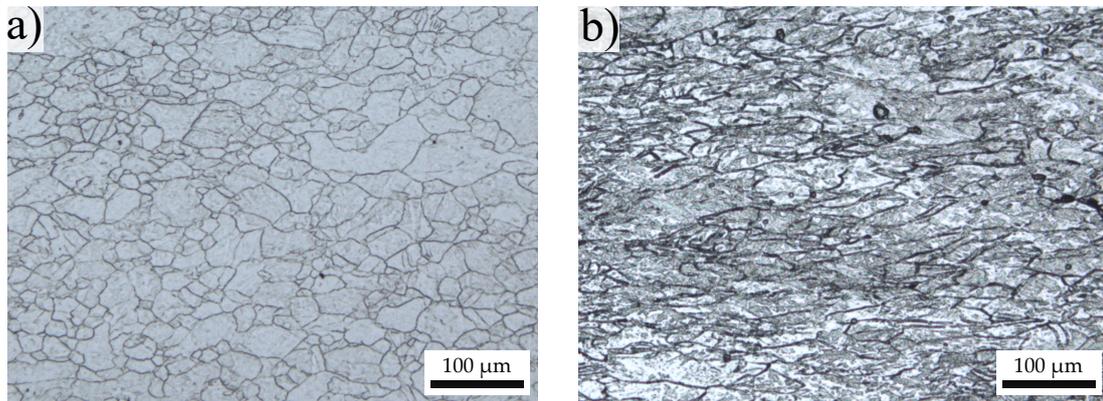


Abbildung 5.12: Lichtmikroskopische Aufnahme der ehemaligen Austenitkornstruktur anhand der PAGB von bei 900 °C umgeformten Proben Nb8+Ti mit a) $\varphi = -0,3$ und b) $\varphi = -0,6$. Deutlich zu sehen ist das *pancaking*, d.h. Langstrecken der Körner ohne Einsetzen von Rekristallisation. Die Proben wurden metallographisch in 3-vol.-%-iger wässriger Pikrinsäure geätzt.

Die gemessene Konzentration an C in verschiedenen Rekonstruktionen von Restaustenit und eine grobe Abschätzung des Phasenanteils von > 1 vol.-% ergeben ein Defizit von $> 0,01$ gew.-% C, das nicht zwangsgelöst in der Matrix vorliegt. Das entspricht einem knappen Viertel der Gesamtmenge, die an C zulegiert wurde, bzw. in etwa derselben Menge, die durch komplette Ausscheidung von Nb in Form von NbC gebunden wird ($0,083$ gew.-% Nb binden $0,083 \cdot 12/93 = 0,011$). Nach der empirischen Formel von Asano *et al.* [39] in Gleichung 7 entspricht das einer Absenkung des spezifischen Widerstandes um $2,5 \text{ n}\Omega\text{m}$. Der verminderte spezifische Widerstand der mit $\varphi = -0,6$ höher verformten Proben ist folglich durch die Stabilisierung von Restaustenit und der Abreicherung der bainitischen Matrix erklärbar. Die abgesetzten Verläufe der Reihen bei variiertem Umformtemperatur und gleichem Umformgrad sind eventuell ebenfalls auf leichte Unterschiede in der Umverteilung von C zurückzuführen. Im Weiteren wird jedoch angenommen, dass solche Einflüsse auf den gemessenen Widerstand in allen Proben einer Umformtemperatur bzw. eines Umformgrades gleich waren und die relativen Widerstandsänderungen zwischen den Proben einer Reihe nur durch die Ausscheidungsvorgänge, das heißt die Bildung von Nb(C,N), zustande kamen.

5.3 Modellrechnungen der Ausscheidungskinetik

Zusammenfassend lassen sich die Widerstandskurven aus den elektrischen Messungen so deuten, dass für alle Temperaturen dehnungsinduzierte Nb(C,N)-Ausscheidung stattfand. Aufgrund nicht genau eingrenzbarer Einflüsse besitzen die spezifischen Widerstandsverläufe nicht denselben Ursprung. Daher kann die Inkubationszeit der Nb-Ausscheidung für verschiedene Umformtemperaturen nicht genau ermittelt werden.

Wie oben beschrieben, liegt die Differenz des spezifischen Widerstands zwischen Maximum und Minimum bei etwa $5,7 \text{ n}\Omega\text{m}$, wenn man das aus der Brammenwiedererwärmung ermittelte Löslichkeitsgleichgewicht in Gleichung 39 zugrunde legt. Bei allen Umformtemperaturen in Abbildung 5.7 liegen die Maximaldifferenzen der spezifischen Widerstandsverläufe (den Ausreißer bei 900°C , 1 200 s, ausgenommen) prozentual innerhalb dieses Rahmens. Der Verlauf von 850°C hat die meisten Messpunkte und zeigt keine Verringerung des spezifischen Widerstandes ab 1 200 s, was auf eine vollständige Ausscheidung ab diesem Zeitpunkt hindeutet. Der maximale spezifische Widerstandsabfall von $2,9 \text{ n}\Omega\text{m}$ für die Mittelwerte entspricht dann relativ zu der Widerstandskurve für die Gleichgewichtskonzentrationen der Ausscheidung von 52 % der nominellen Konzentration von Nb. Dabei wies APT nach, dass vor der Umformung bei 850°C nur noch etwa 0,06 gew.-% Nb in Lösung waren. Rechnerisch verblieben also rund 75 % Nb, sodass die Widerstände im Mittel diese Menge um 20 % unterschätzen. Die spezifischen Widerstände von bei 900°C umgeformten Proben errechnen eine Ausscheidung von ~86 % der gesamten hinzulegierten Nb-Menge zwischen 2 und 6 000 s. Für die übrigen Temperaturen wurden Umformversuche für die Widerstandsmessung nur für Zustände bei 10, 250 und 1 200 s durchgeführt. Man sieht in diesem Fall einen trägen Abfall zwischen 10 und 250 und einen größeren Abfall zwischen 250 und 1 200 s mit unterschiedlichem Betrag. Insgesamt haben die Kurven ihren deutlichsten Abfall zwischen 250 und 1 200 s, wo die Ausscheidung demnach am ausgeprägtesten ist. Bei 900°C liegt der Wert bei 1 200 s deutlich abseits der anderen Punkte und wird als Ausreißer angenommen. Der Wert bei 6 000 s deutet auf eine nahezu vollständige Ausscheidung hin.

Aus den gemessenen Widerständen kann der Fortschritt der dehnungsinduzierten Nb(C,N)-Ausscheidung mit der Zeit verfolgt werden. Phasentransformationen folgen einem sigmoidalen Verlauf, der durch die JMAK (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov)-Gleichung beschrieben werden kann [156–158], oder kurz: Avrami-Gleichung. Die umgewandelte Menge von sphärischen Partikeln $0 \leq \xi \leq 1$, die mit konstanter Nukleations- und Wachstumsrate wachsen, ist vom Typ:

$$\xi = 1 - \exp(-kt^h), \quad (45)$$

wobei k und h Parameter sind und t die Reaktionszeit. Die Nb(C,N)-Ausscheidung ist ein guter Anwendungsfall für die Avrami-Gleichung, da sowohl die Teilchenanzahldichte gebildeter Ausscheidungen als auch die maximale Volumenfraktion bei Vollausscheidung von Nb(C,N) so gering ist, dass nukleierte Keime erst gelöstes Nb in der Umgebung zum Wachstum aufzehren, bevor Ausscheidungen miteinander in Wechselwirkung treten. Daher grenzen sich das Ausscheidungswachstum und die anschließende Vergrößerung zeitlich deutlich voneinander ab [153, 159]. Mit dieser Begründung wurden die Widerstandsverläufe aus Abbildung 5.7 und 5.10b durch Anpassung an den Avrami-Verlauf gemäß Gleichung 45 in die ausgeschiedene Nb(C,N)-Menge umgerechnet (Abbildung 5.13). Es wurde als Startwert von [Nb] von dem mittels APT gemessenen Gehalt bei Erreichen der Umformtemperatur bzw. zu Beginn der Umformung ausgegangen, der bei 850 und 950 °C bei 0,06 gew.-% lag. Für die anderen Temperaturen wurde derselbe Startwert angenommen. Die Einzelwerte folgen, im Rahmen der Messabweichungen, gut der Anpassung durch Gleichung 45. Für die Reihen 850 und 900 °C fällt auf, dass für die Zeiten nach Beginn der Umformung der Avrami-Fit die tatsächliche Verarmung der Matrix von Nb unterschätzt. Bereits vor der Umformung vorhandene Ti-reiche Keime, z. B. TiN, könnten trotz geringer Teilchenanzahldichte durch heterogene Keimbildung von Nb(C,N) an den eigenen Grenzflächen zu einer raschen Verarmung von gelöstem Nb geführt haben [16]. Derartige Ausscheidungen wurden in STEM-in-REM nachgewiesen (Abbildung 5.6).

Es wird deutlich, dass vor allem die höhere Umformung der Reihe bei 900 °C mit $\varphi = -0,6$ eine beschleunigte Nb(C,N)-Ausscheidung erfahren hat, sodass darauf geschlossen

werden kann, dass die in STEM-in-REM ermittelte höhere Dichte an feinen Nb(C,N) (Abbildung 5.5) auch zu einem schnelleren Abschluss der Nb-Ausscheidung führte.

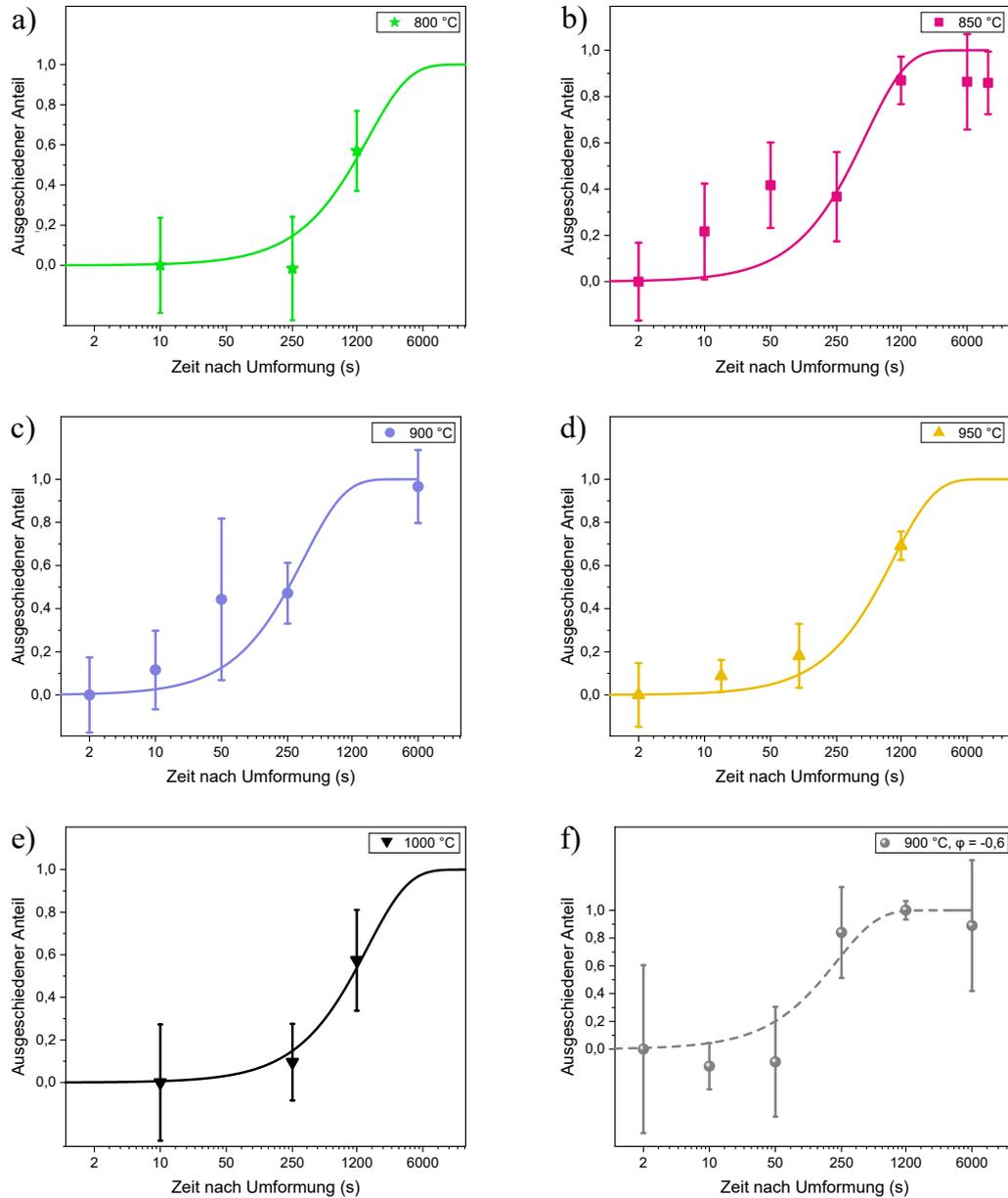


Abbildung 5.13: Mittels spezifischer Widerstandsverläufe in Abbildung 5.7 und 5.9 ermittelte ausgeschiedener Nb-Anteil, ausgehend von einem anfänglichen Nb-Gehalt von 0,06 gew.-% in Lösung, in Abhängigkeit von der Umformtemperatur von 800–1000 bei $\varphi = -0,3$ und f) zum Vergleich bei doppeltem Umformgrad $\varphi = -0,6$ und 900 °C. Die durchgezogenen bzw. gestrichelten Linien sind einem Avrami-Verlauf in Gleichung 45 angepasst.

In Abbildung 5.14 sind alle Avrami-Anpassungskurven zusammen dargestellt. Nimmt man aus diesen Kurven z. B. die Werte für 5%-ige und 95%-ige Ausscheidung der verfügbaren Nb-Menge, dann ergibt sich das in Abbildung 5.14b dargestellte Bild einer Zeit-Temperatur-Umwandlung, die die typische „Nasen“-Form besitzt.

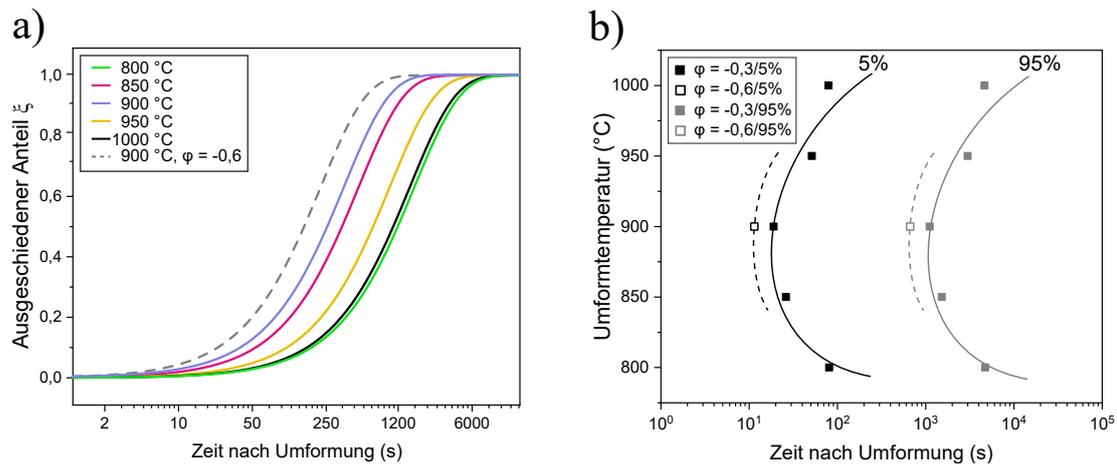


Abbildung 5.14: Dehnungsinduzierte Nb(C,N)-Ausscheidungskinetik. a) Ausgeschiedener Anteil von Nb, ξ , ausgedrückt durch eine Anpassung an Avrami-Kurvenverläufe für die verschiedenen Umformtemperaturen und im Falle von 900 °C einer höheren Umformung ($\varphi = -0,6$ statt $\varphi = -0,3$). b) Zeit-Temperatur-Umwandlung (ZTU)-Schaubild der dehnungsinduzierten Nb(C,N)-Ausscheidung. Die Zeiten sind errechnet mittels Gleichung 45 für die ausgeschiedenen Fraktionen 0,05 und 0,95, also 5 und 95 % Ausscheidung.

Die Geschwindigkeit der dehnungsinduzierten Nb(C,N)-Ausscheidung ist bei einer mittleren Temperatur maximal, laut Abbildung 5.14b im Bereich um 900 °C. Bei höheren Temperaturen, hier 1000 °C, ist zwar die Diffusion von Nb beschleunigt, die zu schnellerem Ausscheidungswachstum führt, jedoch ist die Keimbildungsrate verringert. Bei niedrigen Temperaturen wie 800 °C ist das Umgekehrte der Fall. In der Literatur wird die maximale Nb-Ausscheidungskinetik ebenfalls im Bereich von 900 °C angegeben [36, 38, 152, 154, 160].

Der ausgeschiedene Nb-Anteil kann durch Multiplikation mit dem molaren Volumen von Nb(C,N) in eine Volumenfraktion umgerechnet werden:

$$V_V = \frac{[\text{Nb}]_{\text{ppt}} \varrho_{\text{Aust}}}{M_{\text{Nb}}} V_{\text{ppt}}^m, \quad (46)$$

wobei ρ_{aust} die Massendichte von Austenit, M_{Nb} die molare Masse von Nb und V_{ppt}^m das molare Volumen von Nb(C,N) beschreibt, das mit den Werten aus Gleichung 44 für den vorliegenden Fall aus der mittels APT charakterisierten Zusammensetzung berechnet werden kann zu $V_{\text{ppt}}^m = 1,28 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$. Mittels APT wurde außerdem eine nahezu 50:50-Stöchiometrie von Nb:(C+N) in Nb(C,N) ermittelt, sodass die Stoffmengen von Nb ($[\text{Nb}]_{\text{ppt}}/M_{\text{Nb}}$) und Nb(C,N) näherungsweise gleichgesetzt werden können.

Die im vorangegangenen Kapitel aus experimentellen Daten ermittelte Löslichkeit von Nb in Austenit $[\text{Nb}]^{\text{eq}}$ (Hochstellung eq: im Gleichgewicht) und die während der Warmumformungssimulation ermittelten tatsächlichen Gehalte $[\text{Nb}]$ beschreiben zusammen die Übersättigung der Austenitmatrix, $[\text{Nb}]/[\text{Nb}]^{\text{eq}}$ [152].

Die Übersättigung des Austenits bildet die Triebkraft für die Keimbildung von Ausscheidungen. Aus der klassischen Keimbildungstheorie kann die Aktivierungsenergie für heterogene Keimbildung an Versetzungen aus der Summe der chemischen Volumenenergie ΔG_{chem} , der vom Keim aufzubringenden Grenzflächenenergie für eine inkohärente Grenzfläche ΔG_{int} und der Energie durch die Versetzungen ΔG_{\perp} [152]. Dabei ist

$$\Delta G_{\text{chem}} = -\frac{4}{3}\pi g_v r^3, \quad (47)$$

$$\Delta G_{\text{int}} = 4\pi\sigma_{\text{ppt}}^{\gamma} r^2 \quad (48)$$

und

$$\Delta G_{\perp} = -0,4\mu_{\text{Aust}} b^2 r, \quad (49)$$

mit r dem Keimradius, g_v der Volumenenergie, μ_{Aust} dem Schermodul von Austenit und b dem Burgersvektor von Austenit. Der kritische Radius für einen stabilen, wachstumsfähigen Keim, r^* , errechnet sich dann zu:

$$r^* = \sqrt{\frac{(\sigma_{\text{ppt}}^{\gamma})^2}{g_v^2} - \frac{0,1\mu_{\text{Aust}} b^2}{\pi g_v}} + \frac{\sigma_{\text{ppt}}^{\gamma}}{g_v}. \quad (50)$$

Die chemische Energie ist in [152] ausgedrückt aus der Übersättigung des Austenits durch mehr Nb, C und N, als im Gleichgewicht gelöst werden können:

$$g_v = \frac{R_g T}{V_{\text{ppt}}^m} \ln \left(\frac{[\text{Nb}][\text{C}][\text{N}]}{[\text{Nb}]^{\text{eq}}[\text{C}]^{\text{eq}}[\text{N}]^{\text{eq}}} \right), \quad (51)$$

mit den Gewichtsmengen [Nb], [C] und [N] von Nb, C und N, die bei der betrachteten Temperatur tatsächlich in Lösung vorliegen sowie $[\text{Nb}]^{\text{eq}}$, $[\text{C}]^{\text{eq}}$ und $[\text{N}]^{\text{eq}}$ von den entsprechenden Elementen im Gleichgewicht. Die chemische Energie in Gleichung 51 kann mit den tatsächlichen Gleichgewichtsmengen ausgewertet werden. Diese wiederum werden mit dem experimentellen Löslichkeitsprodukt aus dem vorigen Kapitel in Gleichung 4.12 errechnet. Die tatsächlichen Mengen an gelöstem Nb können durch die Widerstandsmessung abgeschätzt werden. Dabei wird der „Verlust“ von Nb vor Erreichen der Umformtemperatur berücksichtigt, die mittels APT gemessen wurde (Abbildung 5.6a).

Von 800 °C bis 1000 °C steigen die im Gleichgewicht lösbaren Gewichtsmengen Nb, C und N nach Gleichung 4.12 von $[\text{Nb}]^{\text{eq}} = 0,003$ gew.-%, $[\text{C}]^{\text{eq}} = 0,002$ gew.-% und $[\text{N}]^{\text{eq}} = 2 \cdot 10^{-13}$ gew.-% an auf $[\text{Nb}]^{\text{eq}} = 0,02$ gew.-%, $[\text{C}]^{\text{eq}} = 0,012$ gew.-% und $[\text{N}]^{\text{eq}} = 2 \cdot 10^{-7}$ gew.-%. Für die gelösten Mengen wird die Massenbilanz aus Gleichung 36b verwendet und mit Gleichung 38 bezüglich der Abreicherung in zuvor ausgeschiedenen TiN korrigiert. Im Falle von heterogener Ausscheidung von reinem Nb(C,N) an existierenden TiN (Abbildung 5.6b) sind die Gleichungen 36b und 38 anwendbar. Partitionierendes C, welches bei den höher umgeformten Proben den Restaustenit stabilisiert, führt wahrscheinlich zu einer Überschätzung von $[\text{C}]^{\text{eq}}$. Setzt man in Gleichung 50 für die Grenzflächenenergie $\sigma_{\text{ppt}}^\gamma$ denselben Wert wie für die Abschätzung der Partikellöslichkeit im vorigen Kapitel ein, $\sigma_{\text{ppt}}^\gamma = 0,3 \text{ J/m}^2$, für den Schermodul von Austenit $\mu_{\text{Aust}} = 4,5 \text{ GPa}$ bei 950 °C und für den Burgersvektor $b = 0,259 \text{ nm}$ [152], dann errechnet sich $r^* = 0,22 \text{ nm}$ bei 950 °C. Analoge Berechnungen für 850 °C ergeben $r^* = 0,18 \text{ nm}$, also plausibel einen kleineren Wert als für 950 °C. Ausgehend von r^* kann das diffusionsgesteuerte Wachstum der dehnungsinduzierten Keime aus den tatsächlichen Nb-Mengen in Lösung errechnet werden [161]. Das Wachstum von Ausscheidungen wird oft durch einen parabolischen Verlauf ausgedrückt [151, 153, 159, 162].

Zu jedem Zeitpunkt t nach Keimbildung kann dann der Zuwachs des Keimradius von r_0 auf r aus den aktuellen Mengen [Nb] bzw. Molenbrüchen X_{Nb} , also aus der Übersättigung der Lösung ($X_{\text{Nb}}/X_{\text{Nb}}^{\text{eq}}$) berechnet werden:

$$r^2 - r_0^2 = 2D \frac{V_{\text{ppt}}^m (X_{\text{Nb}} - X_{\text{Nb}}^{\text{eq}})}{V_{\text{Aust}}^m - X_{\text{Nb}}^{\text{eq}} V_{\text{ppt}}^m} (t - t_0). \quad (52)$$

Dabei sind die Zeitintervalle $(t - t_0)$, $t > t_0$ den entsprechenden X_{Nb} zu diesen Zeitpunkten zuzuordnen. $V_{\text{Aust}}^m = 7,1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ ist das molare Volumen von Austenit. D ist der Diffusionskoeffizient von Nb ($D_0 = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, $Q = 271,7 \text{ kJ/mol}$ [134]). Da Nb gegenüber C und N deutlich langsamer diffundiert, kann es als ratenbestimmend für das diffusionsgesteuerte Wachstum der Ausscheidung angenommen werden [151]. Hierbei ist anzumerken, dass in der Literatur auch andere Diffusionswerte für Nb verwendet werden. Fujita und Bhadeshia [159] verwendeten in ihren Modellrechnungen gegenüber den Werten aus [134]) niedrigere Werte für den Vorfaktor D_0 bei ähnlicher Aktivierungsenergie ($D_0 = 0,56 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, $Q = 286 \text{ kJ/mol}$). Das hat erheblichen Einfluss auf die Ergebnisse der berechneten Radien. Eine Entwicklung der Radien unter Verwendung der verschiedenen Diffusionswerte von Nb ist in Abbildung 5.15 gezeigt.

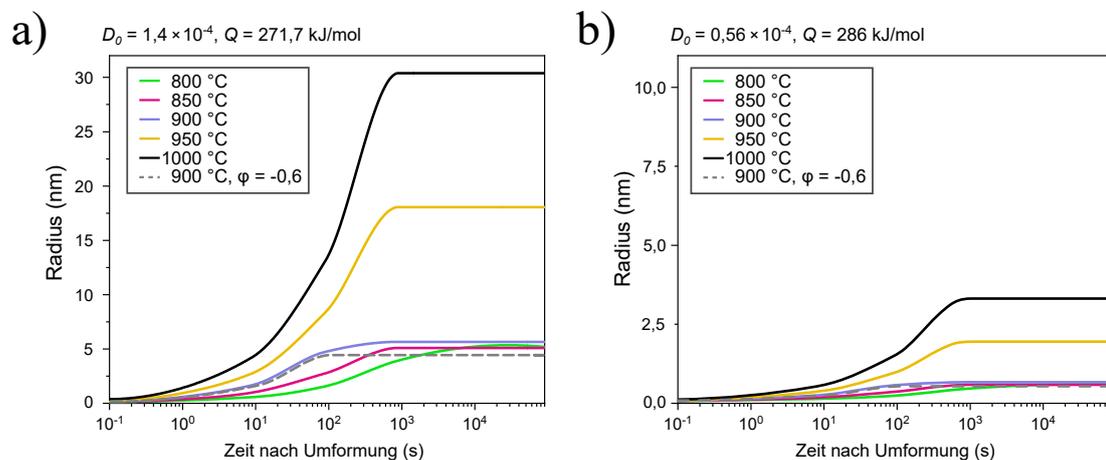


Abbildung 5.15: Wachstum von Nb(C,N) für verschiedene Umformtemperaturen und berechnet nach Gleichung 52. Die gestrichelten Linien beziehen sich auf die höhere Verformung ($\varphi = -0,6$) gegenüber den anderen Verläufen, bei denen der Umformgrad $\varphi = -0,3$ betrug. a) Radienentwicklung für Diffusionsparameter von Nb in Austenit nach Kurokawa *et al.* [134], b) nach [163] und verwendet in [159].

Deutlich größere Radien werden bei hohen Umformtemperaturen erreicht. Die Diffusionswerte für Nb laut Kurokawa *et al.* [134] errechnen um den Faktor 3 größere Radien als die Werte von Fujita und Bhadeshia [159, 163]. Letztere liefern für 950 °C bessere Übereinstimmung mit den qualitativen Werten aus STEM-in-REM an C-Replika (Abbildung 5.2), wobei die Berechnungen zwischen 250 und 1 200 s nach der Umformung keine Vervielfachung des Radius vorhersagen, sondern bereits deutlich vor 1 200 s das Wachstum der Ausscheidungen gestoppt hat. Herges hat in der durchgeführten Masterarbeit [86] Partikelgrößenverteilungen für verschiedene Haltezeiten nach der Umformung bei 950 °C anhand von STEM-in-REM-Aufnahmen in C-Replika erstellt (Abbildung 5.16). In dieser Untersuchung fand zwischen 250 und 1 200 s in Einklang mit Abbildung 5.15 nur geringes Ausscheidungswachstum statt. Weiterhin lagen die Ausscheidungsdurchmesser im Mittel in Einklang mit den Werten aus Abbildung 5.15a, also unter Verwendung der Diffusionswerte von Nb, die durch Kurokawa *et al.* [134] ermittelt wurden. In der Masterarbeit von Herges [86] wurden alle in den Replika sichtbaren Teilchen in die Berechnung der Verteilungen aufgenommen. Sie wurden nicht nach reinen Nb(C,N) und vor Umformung bereits vorliegenden und relativ großen Ti-reichen Ausscheidungen unterschieden. Dadurch ist die Größenverteilung in Abbildung 5.16 zu höheren Durchmessern verschoben.

Man sieht beim Wachstum der Ausscheidungen außerdem, wie die Erhöhung des Umformgrades von $\varphi = -0,3$ zu $-0,6$ bei 900 °C zu kleineren Ausscheidungen führt, die früher aufhören zu wachsen. Bei 1 000 und 950 °C verbleiben im Gleichgewicht etwa 0,02 und 0,012 gew.-% Nb gelöst, und bei noch niedrigeren Temperaturen scheidet nahezu alles verbleibende Nb aus. Demnach lässt sich aus Abbildung 5.15 schließen, dass eine Umformung bei 900 °C mit $\varphi = -0,6$ für Zeiten < 100 s nach der Umformung zu den kleinsten Ausscheidungen mit einer besonders hohen Partikeldichte im Austenit führt.

Die Nb(C,N)-Ausscheidungen üben entsprechend ihrer Größe eine sog. *pinning*-Kraft auf die Austenitkorn Grenzen aus, das heißt eine Kraft, mit der die Ausscheidungen diese am Migrieren hindern. Sie wurde nach Zener [164] beschrieben als [5]:

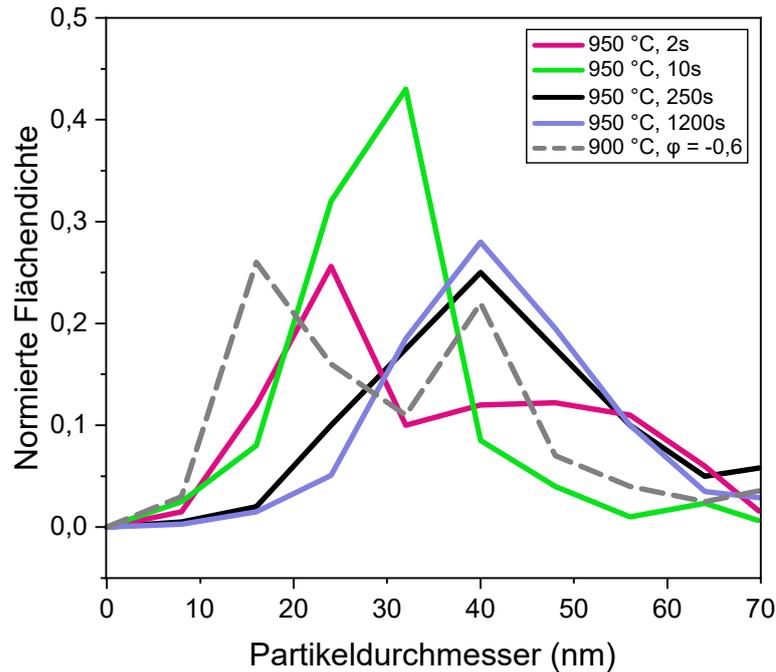


Abbildung 5.16: Größenverteilung von Ausscheidungen ermittelt aus STEM-in-REM-Aufnahmen von C-Replika, mit Daten aus der Masterarbeit von Herges [86]. Die Ausscheidungsgrößenverteilung der Reihe $950\text{ °C}/\varphi = -0,3$ verschiebt sich zu größeren Werten mit steigender Zeit nach der Umformung, stagniert jedoch bei 250 s. Im Vergleich sind die Ausscheidungen bei 900 °C und einer Umformung mit $\varphi = -0,6$ auch nach 200 s kleiner.

$$F_P = \frac{3\sigma_{GB}^\gamma V_V}{2r}, \quad (53)$$

wobei σ_{GB}^γ die Grenzflächenenergie von Austenitkorngrenzen darstellt. Dem gegenüber steht die Triebkraft für Rekristallisation mit:

$$F_R = \frac{1}{2} \rho_\perp \mu_{Aust} b^2. \quad (54)$$

Nimmt man für $\sigma_{GB}^\gamma = 0,75\text{ J/m}^2$, dann errechnet sich der kritische Wert für r , oberhalb dessen das Austenitgefüge rekristallisiert, bei 950 °C zu $r = 1,5\text{ nm}$ entsprechend der ausgeschiedenen Nb(C,N)-Volumenfraktion 100 s nach der Umformung (siehe Abbildung 5.14a).

Für die Umformtemperatur bei 950 bis 1000 °C wurden mechanische Tests zur Er-

mittlung der Rekristallisationskinetik durchgeführt [45]. Durch sogenannte Doppelschlagversuche, wie z. B. in [165] beschrieben, wurde der rekristallisierte Anteil für verschiedene isotherme Haltezeiten zwischen zwei gleichartigen Umformungen ermittelt, wobei als Maß für die Rekristallisation die Verfestigung der zweiten Spannungs-Dehnungskurve gegenüber der initialen ausgewertet wurde. In diesem Fall wurden Anteile der Versetzungserholung nicht berücksichtigt. Die charakteristischen Größen der Spannungsdehnungskurven wurden durch die 5%-Methode [166] nach dem Schema von Eisenhut [10] ausgewertet. Im Falle von 1 000 und 975 °C ist eine ungebremste Erweichung mit Avrami-typischem Verlauf zu erkennen, während sich bei 950 °C ein Plateau zwischen ungefähr 10 und 100 s ausbildet (Abbildung 5.17a).

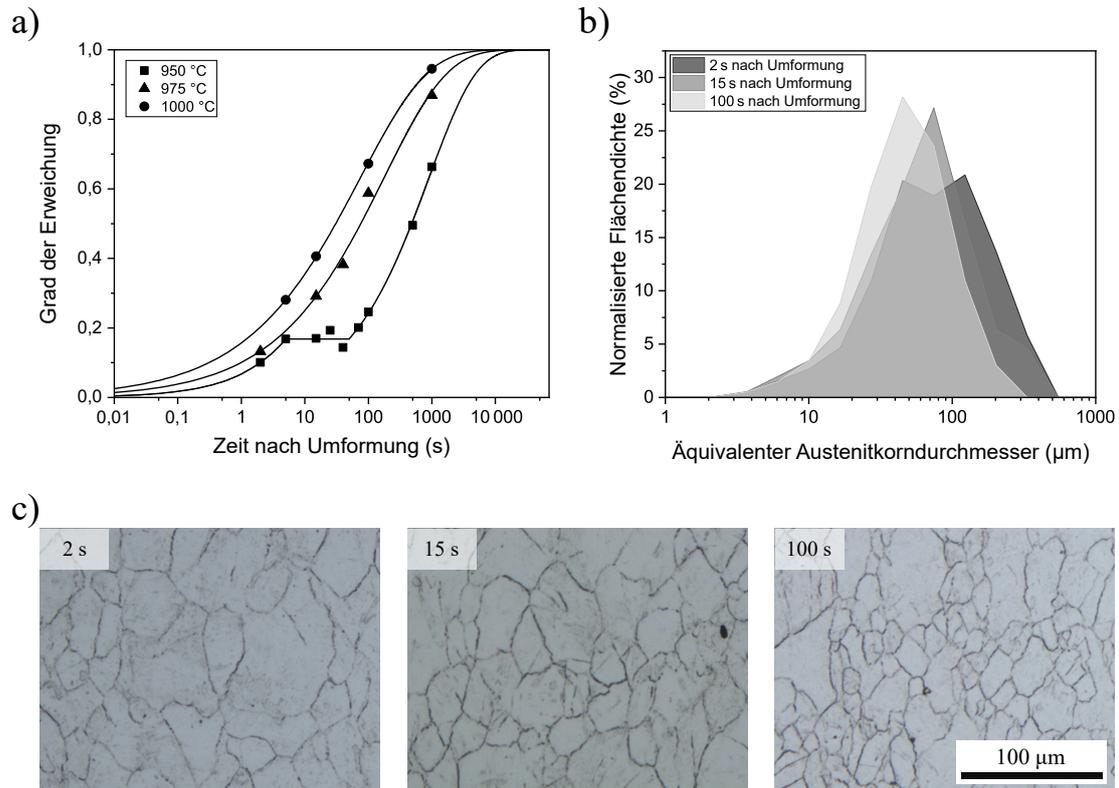


Abbildung 5.17: Die Rekrystallisationskinetik Nb8+Ti bei der Warmumformung ($\varphi = -0,3$). a) Erweichung nach dem sog. Doppelschlagversuch für verschiedene Temperaturen und Zeiten zwischen den Umformschritten. Bei Umformung bei 950 °C ist ein Stoppen der Erweichung für einen Zeitbereich zwischen etwa 10 und 100 s zu erkennen, der mit der dehnungsinduzierten Ausscheidung von Nb(C,N) erklärt wird. b) Die Entwicklung der PAGB zeigt eine Verkleinerung der Körner von 2 bis 100 s, weil die Rekrystallisation zu einer Gefügeneubildung führt. c) Lichtmikroskopische Aufnahmen der PAGB durch Bechet-Beaujard-Ätzmittel [129] nach Warmumformung bei 950 °C/ $\varphi = -0,3$ und 2 bis 100 s. Adaptiert an [45].

Laut der Erweichungskurve in Abbildung 5.17a ist demnach der Zeitpunkt, ab dem $F_P < F_R$, etwa bei 100 s nach der Umformung, bzw. laut den Gleichungen 53 und 54 für $r = 1,5$ nm. Dieser Wert deckt sich sehr gut mit dem modellierten Ausscheidungsradius unter Verwendung der geringeren Diffusionsparameter für Nb in Austenit [159, 163]. Dort ist auch ersichtlich, dass bei 1000 °C die Ausscheidungen in einem frühen Stadium nach der Umformung bereits zu groß sind, um Rekrystallisation zu vermeiden.

Betrachtet man die Rekrystallisationskinetik des in der vorgelegten Arbeit untersuchten Stahls Nb8+Ti, so stellt man fest, dass die dehnungsinduzierte Ausscheidung

von Nb(C,N) im Vergleich zur Literatur die Rekristallisation weniger effektiv behindert [5, 167], sowohl was die Länge des Zeitintervalls mit einem ausgeprägten Plateau angeht als auch die geringere Umformtemperatur, unterhalb derer die Rekristallisation ein Plateau besitzt. Eine mögliche Ursache ist dabei die hohe Übersättigung des Austenits $[Nb]/[Nb]^{eq}$, durch die gemäß Gleichung 52 die Ausscheidungen schneller wachsen. Eine Schlussfolgerung daraus ist, dass beim verwendeten Nb-Gehalt durch eine Anpassung des Umformgrads und der Dehnrate die Versetzungsdichte und damit die Anzahl der Keime erhöht wird und dadurch Nb feiner ausscheidet. Dadurch wird die Rekristallisation stärker behindert.

5.4 Zusammenfassung Warmumformung

Zusammenfassend konnte die dehnungsinduzierte Nb(C,N)-Ausscheidung während der Warmumformung durch die elektrische Widerstandsmessung charakterisiert werden. Die vorhergesagten temperatur- und zeitabhängigen gelösten bzw. ausgeschiedenen Nb-Gehalte wurden an mehreren Beispielen durch APT-Messungen untermauert. Darüber hinaus zeigen physikalischen Modelle unter Verwendung der experimentellen Daten ein stimmiges Bild hinsichtlich der Nb-Ausscheidungskinetik. Messungen der gelösten Nb-Menge mittels APT zeigten für die unterschiedlichen Schmelzen eine im Vergleich zum nominellen Anteil um etwa 0,02 gew.-% verringerte Menge zum Zeitpunkt der Umformung. Dies konnte nicht auf eine verkürzte Austenitisierungszeit zurückgeführt werden im Vergleich zu den für die Löslichkeitsberechnungen verwendeten Zeiten im vorigen Kapitel. Die heterogene Ausscheidung von Nb an den Grenzflächen bereits existierender Ti-Ausscheidungen wurde in Betracht gezogen und in STEM-in-REM-Aufnahmen dokumentiert. Gelöstes Nb kann womöglich dadurch aufgezehrt werden, was für den weiteren TM-Prozess von Nachteil ist.

Größeneffekte bei der Widerstandsmessung wurden identifiziert. Es zeigte sich, dass sie sich nur mit großem Aufwand und Unsicherheiten an anderer Stelle kompensieren lassen. Die fortgepflanzte Messunsicherheiten des spezifischen Widerstands übertragen sich auf eine Unsicherheit der Nb-Bestimmung von etwa 0,008 gew.-%. Im Vergleich zu

den Widerstandsmessungen im vorigen Kapitel, wo die Proben länger waren, waren die Messunsicherheiten bei Messungen der Warmumformproben größer. Da die Messunsicherheit insbesondere aus kleiner Probengröße und einem gewissen mechanischen Spiel im Messaufbau resultiert, ist ein Weg zu erhöhter Messgenauigkeit entweder die Vergrößerung der Messprobengröße oder der Stabilität des Messaufbaus, worauf im Ausblick eingegangen wird.

Kapitel 6

Ausblick und Zusammenfassung

6.1 Prozesse nach der Warmumformung

Nach dem Warmumformen folgt im TMCP die finale Einstellung der Stahlmikrostruktur. Das heißt, die Austenitmikrostruktur wandelt durch kontrollierte Abkühlung in Ferrit, Bainit oder Martensit um und im Ferritphasenfeld können durch Auslagern und Anlassen gezielt weitere Ausscheidungsprozesse ablaufen. Niob ist erneut in vielfacher Weise wirksam. Zum einen ist die Ausscheidung von Nb-Karbonitriden im Ferrit deutlich begünstigt durch die um Größenordnungen geringere Löslichkeit im Mischkristall [1]. Es ist daher zu erwarten, dass im industriellen Stahlprozess sämtliches Nb, das nicht zuvor ausgeschieden wurde, in Form feinsten Ausscheidungen vorliegt [45, 115, 168, 169]. Ausscheidungen bilden sich im Ferrit auf verschiedene Weise. Zum einen bilden sie sich abhängig von der Abkühltemperatur bereits bei der Austenit-Ferrit-Umwandlung. Ein Charakteristikum dieser Umwandlung sind die sogenannten *interphase precipitates* (nach Campell und Honeycombe [170]), das sind Ausscheidungen, die je nach Form und Energie der Ferrit-Austenit-Grenzfläche häufig eine sehr regelmäßige und schichtartige Anordnung haben [171]. Im TEM ist diese Anordnung nur bei der korrekten Ausrichtung der Ebenen mit Ausscheidung im Strahlengang zu erkennen, wie in Okamoto *et al.* [172]. In der APT sind der Abstand und die Verteilung der Ausscheidungen durch die rekonstruierte 3D-Darstellung der Atome leicht zu erkennen. Abbildung 6.1a zeigt eine Rekonstruktion der Nb und C-Atome des Gusszustands der Nb₈+Ti-Legierung.

Im Gegensatz dazu entstehen Karbide auch im Ferrit selbst, besonders bei isothermem

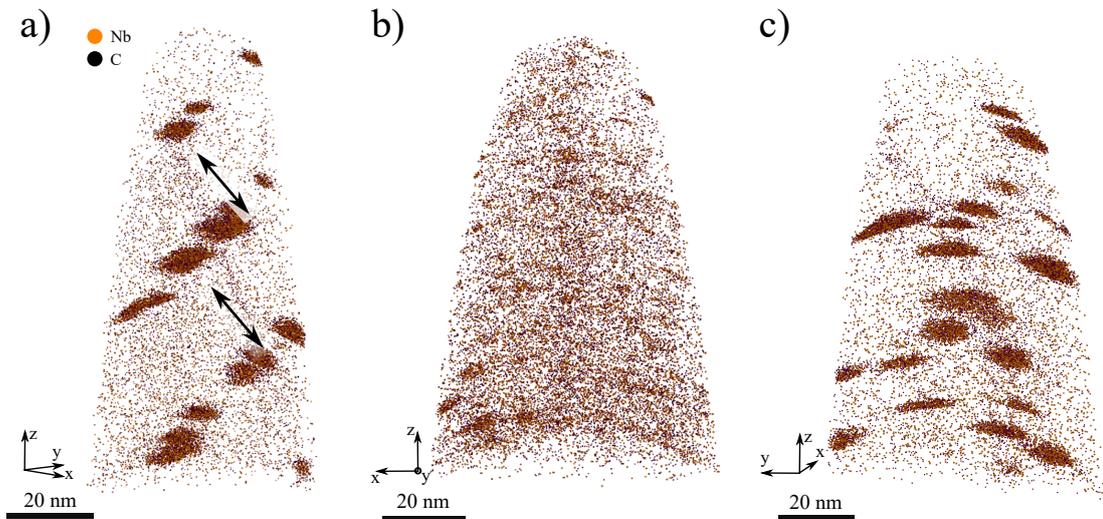


Abbildung 6.1: Nb-Ausscheidung in Ferrit. a) Ausscheidungen während der Austenit-Ferrit-Transformation an der migrierenden Ferritfront (engl. *interphase precipitates* [170]), b) Ausscheidung während isothermer Behandlung (670 °C/60 min) im Ferrit mit kleinsten Ausscheidungen oder Clustern, c) Erhöhung der isothermen Temperatur auf 690 °C/60 min) zeigt deutlich größere Ausscheidungen mit teilweise plattenhafter Morphologie. Adaptiert an [45].

Halten im oberen Temperaturbereich des Ferrits. Die Ausscheidungen sind je nach der Dauer und der Temperatur der isothermen Behandlung unterschiedlich fein und reichen von wenigen Atomen (Abbildung 6.1b) bis hin zu nm-großen Ausscheidungen (Abbildung 6.1c). Die plattenartige Morphologie resultiert aus der Nukleation von monoatomaren und vollständig oder teilkohärenten Nb(C,N)-Lagen, die entlang der energetisch günstigsten Kristallebene im Ferrit wachsen. Da die Gitterkonstanten von Ferrit ($a_{\alpha} = 0,286 \text{ nm}$) und NbC ($a_{\text{NbC}} = 0,447 \text{ nm}$) sehr verschieden sind, können nach diesem Wachstumsmechanismus bei kleinen Ausscheidungen Kohärenzspannungen reduziert werden [173, 174].

Im Methodenkapitel wurde theoretisch begründet, dass Cluster bzw. Feinstausscheidungen in Metallen durch einen Streuanteil den elektrischen Widerstand erhöhen, dieser in den gängigen Nb-legierten Stählen jedoch aufgrund des geringen Volumenanteils einen vernachlässigbaren Effekt besitzt. Die experimentellen Daten bestätigten dies. Vergleicht man für Nb8+Ti die totale Ausscheidung von Nb in Form von *interphase precipitates* im Falle des langsam abgekühlten Gusszustands (Abbildung 6.1a) und ein

sehr feines Clustering, das nach einer einstündigen Auslagerung bei 670 °C im Anschluss an eine Lösungbehandlung bei 1 200 °C oder 690 °C nach Lösen bei 1 250 °C entstand (Abbildung 6.1b)¹³, so lagen die Widerstände im Rahmen der Messabweichung auf etwa demselben Niveau (etwa 253 bis 255 nΩm). Ein Effekt der Cluster- bzw. Ausscheidungsgröße auf den Widerstand ist demnach selbst im Falle der besonders feinen Clusterbildung (Abbildung 6.1b) im Rahmen der Messgenauigkeit nicht deutlich messbar gewesen. Die Widerstandswerte lagen unabhängig von der Ausscheidungsform gemessen am Werteumfang in z. B. Abbildung 5.7 deutlich tiefer als die vollständige Ausscheidung von Nb erwarten ließ. Der starke Widerstandsabfall im Vergleich zu den abgeschreckten Austenitzuständen für die Charakterisierung der Warmumformung (Abbildung 5.7) ist eindeutig auf die Ausscheidung von restlich gelöst vorliegendem C in Form von Zementit zurückzuführen, da die C-Löslichkeit in Ferrit sehr gering ist. Dies ist auch schon im Vergleich der Nb-freien Legierung (Nb0+Ti) bei der Gegenüberstellung von abgeschrecktem und luftabgekühltem Zustand nach dem Austenitisieren messbar gewesen (Abbildung 4.6). Des Weiteren wurde im Kapitel Warmumformung der niedrigere Widerstand bei den höher verformten Proben mit der Stabilisierung von Restaustenit durch C erklärt (Abbildung 5.11), was ebenfalls mit einem verringerten C-Gehalt in der Matrix einherging. Entsprechend liegt auch der C-Gehalt gemäß mit $0,006 \pm 0,004$ gew.-% in der Ferritmatrix der langsam abgekühlten Gussproben der Schmelze Nb8+Ti viel niedriger als in den aus dem Austenit abgeschreckten Proben, bei denen die Zementitausscheidung größtenteils unterbunden wurde und ein deutlich höherer C-Gehalt zwangsgelöst in der Matrix verblieb ($0,015 \pm 0,011$ gew.-% nach dem Abschrecken von 950 °C).

Simoneau *et al.* [36] haben Proben vor der Widerstandsmessung 16 Stunden bei 300 °C angelassen, mit der Absicht, Unterschiede in der gelösten Menge von C durch eine komplette Ausscheidung in Form von Zementit zu nivellieren. Diese Methode wurde in ähnlicher Weise immer wiederholt [37, 38, 69, 70]. Auf andere mikrostrukturelle Ef-

¹³Im Falle der langsam abgekühlten Gussprobe ist die Quantifizierung der ausscheidungsfreien Matrix in APT leicht möglich und der verbleibende Nb-Gehalt lag bei 0,001 gew.-% Nb, also im Bereich der chemischen Auflösungsgrenze der APT. Bei der Probe mit den feinen Clustern ist eine Trennung der Matrix und der Cluster praktisch nicht möglich, aber in Perrard *et al.* [169]) wird bei einer ähnlichen Zusammensetzung nach derartiger Behandlung von einer fast vollständigen Ausscheidung von Nb ausgegangen.

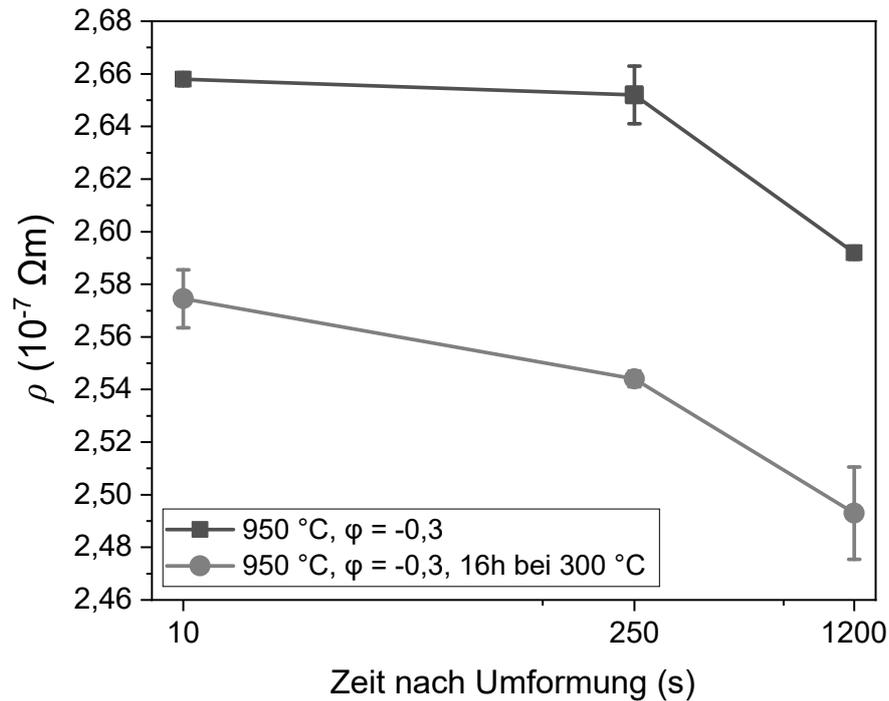


Abbildung 6.2: Absenkung des spezifischen Widerstands nach einer 16-stündigen isothermen Behandlung bei 300 °C im Vakuumofen (aus der Masterarbeit von Herges [86]).

fekte wurde nicht eingegangen, z. B. Versetzungserholung, die bei dieser Temperatur stattfindet. Während in der Masterarbeit von Herges [86] eine Langzeitbehandlung bei niedrigen Temperaturen für ausgewählte warmumgeformte Proben eine einheitliche Absenkung des Widerstandes bewirkte (Abbildung 6.2), konnte dies in anderen Proben nicht reproduziert werden. Widerstände erhöhten sich teilweise und unschlüssige Verläufe waren die Folge. Fehler in der Vakuumbehandlung können nicht ausgeschlossen werden. In weiteren Arbeiten muss untersucht werden, wie solche nachträglichen Temperaturbehandlungen die Mikrostruktur verändern, um die Nb-Ausscheidung auch im Ferrit genau quantifizieren zu können.

Daneben wirkt sich auch gelöstes Nb auf die Austenit-Ferrit-Transformation aus [13,14]. Niob in Lösung verzögert die Nukleation von Ferrit, sodass die Transformationstemperatur niedriger liegt als in einer Nb-freien Variante. Die Abbildung 6.3 zeigt dies für Nb8+Ti und Nb0+Ti. Dargestellt sind lichtmikroskopische Aufnahmen in Wasser abgeschreckter und an Luft abgekühlter Mikrostrukturen. Bei den abgeschreckten Gefü-

gen sind neben der martensitischen und/oder bainitischen Strukturen auch die PAGB schwach sichtbar. Durch Ti, das temperaturstabile TiN-Ausscheidungen bildet, war die Kornvergrößerung auch bei höheren Austenittemperaturen effektiv behindert und ein Effekt der Austenitkorngröße auf das Austenit-Ferrit-Transformationsverhalten kann ausgeschlossen werden [175].

Während für den Nb-freien Stahl die Morphologie des Abschreckgefüges keine sichtbaren Unterschiede im Lichtmikroskop zeigt, unterscheiden sich die Gefüge von Nb8+Ti insbesondere bei hohen Temperaturen deutlich. Mit steigender Austenitisierungstemperatur stieg der Nb-Gehalt in Lösung und die Martensit-Start-Temperatur wurde entsprechend herabgesenkt. Es entstand ein feinelattiges Martensitgefüge, während bei geringen Mengen an Nb in Lösung vermehrt Bainit entsteht. Der deutlichste Unterschied zeigt sich bei den luft-abgekühlten Proben (AC), wo im Falle von Nb8+Ti das vorhandene Nb in Lösung die gleichgewichtsnähe Bildung von Ferrit und Perlit verhinderte.

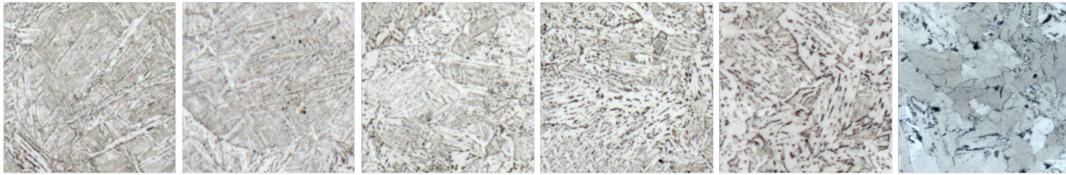
Es ist folglich für die Kontrolle der Transformation ebenfalls von Bedeutung, die Nb-Menge in Lösung nach der Warmumformung quantifizieren zu können.

6.2 Erhöhung der Messgenauigkeit der Widerstandsmessung

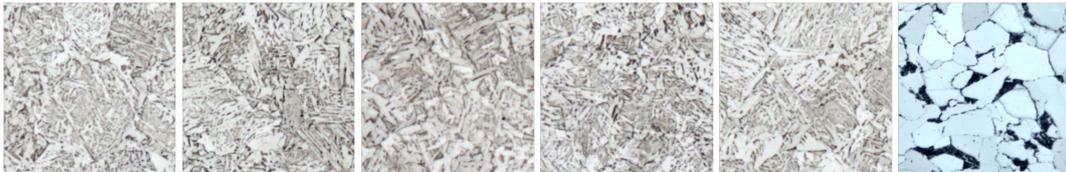
Die empirische Standardabweichung des spezifischen Widerstands vom Mittelwert, $\sigma_{\bar{\rho}}$, betrug bei den Proben für die Warmumformung maximal etwas weniger als $1 \text{ n}\Omega\text{m}$. Bei den stabförmigen, längeren Proben für die Simulation der Brammenwiedererwärmung war die Unsicherheit mindestens um etwa den Faktor 2 kleiner, nämlich maximal $0,4 \text{ n}\Omega\text{m}$ (Abbildung 6.4)¹⁴. Als Gegenüberstellung zu den empirischen Messwerten wurde die Messunsicherheit der elektrischen Widerstandsmessung auch durch die „Gaußsche Fortpflanzung“ der einzelnen Messunsicherheiten der Messgeräte ermittelt (Anhang A). Diese deckt sich gut mit dem gemessenen Wert für $\sigma_{\bar{\rho}}$. Die fortgepflanzte

¹⁴Wie in den Abbildungen 4.7, 5.7, 5.9 und 5.10 zu sehen, sind die Standardunsicherheiten in der Regel kleiner als diese Maximalwerte, jedoch stets etwa um den Faktor 2 geringer im Fall der längeren Stabproben für die Brammenwiedererwärmung im Vergleich zu den Zylinderproben für die Warmumformung. Eine große Ausnahme bilden die durch erhöhte Umformung nochmals kürzeren Zylinderproben, bei denen sich der empirische Wert von $\sigma_{\bar{\rho}}$ vervielfachte. Die in Abbildung 6.4 dargestellten Werte sind als Vergleichswerte zu verstehen

Nb8+Ti



Nb0+Ti



1250 °C

1200 °C

1150 °C

1100 °C

1050 °C

AC

Abbildung 6.3: Mikrostrukturen bei Nb-Ti-mikrolegiertem Stahl (Nb8+Ti) und Nb-freiem Ti-mikrolegiertem Stahl (Nb0+Ti). Die Ti-Zugabe hielt im betrachteten T-Bereich die Austenitkorngröße stabil, und der Einfluss von gelöstem Nb auf die Morphologie des Abschreckgefüges wird sichtbar. Die Proben wurden bei den angezeigten Austenitisierungstemperaturen für 30 min gehalten und in Wasser abgeschreckt. AC bezeichnet den Zustand der Luftabkühlung nach 30-minütigem Halten bei 1 200 °C.

Messunsicherheit resultiert aus der Messungenauigkeit der Spannungsmessung, der Unsicherheit in dem aufbrachten Quellstrom, der Messungenauigkeit der Probendimensionen und des Potentialabstands sowie der Temperaturmessung, und lag bei etwa 0,5 nΩm für die Warmumformproben.

Der empirische Wert $\sigma_{\bar{p}}$ resultierte aus der Messung des Widerstands einer Einzelprobe, aber jeweils nach wiederholtem Ein- und Ausbau in den bzw. aus dem Messaufbau. Im Vergleich dazu führte das wiederholte Messen derselben Einzelprobe im selben Einbauzustand zu viel geringeren Werten von etwa 0,2 nΩm und unabhängig von der Probengeometrie. Die Messabweichung, die beim wiederholten Ein- und Ausbau entsteht, stieg mit abnehmender Länge der Messproben. Ein mechanisches Spiel der Messkontaktaufnahmen im Aufbau wiegt für kleine Proben schwerer, da der Abstand der Potentialkontakte für die Spannungsmessung im Falle kürzerer Proben abnahm. Die Widerstandsmessung von Reintitanproben mit verschiedenen Längen, aber mit konstant annehmbaren spezifischen Widerständen (Abbildung 3.5) verdeutlicht zudem, dass unterhalb einer kritischen Länge die Messabweichungen deutlich stiegen.

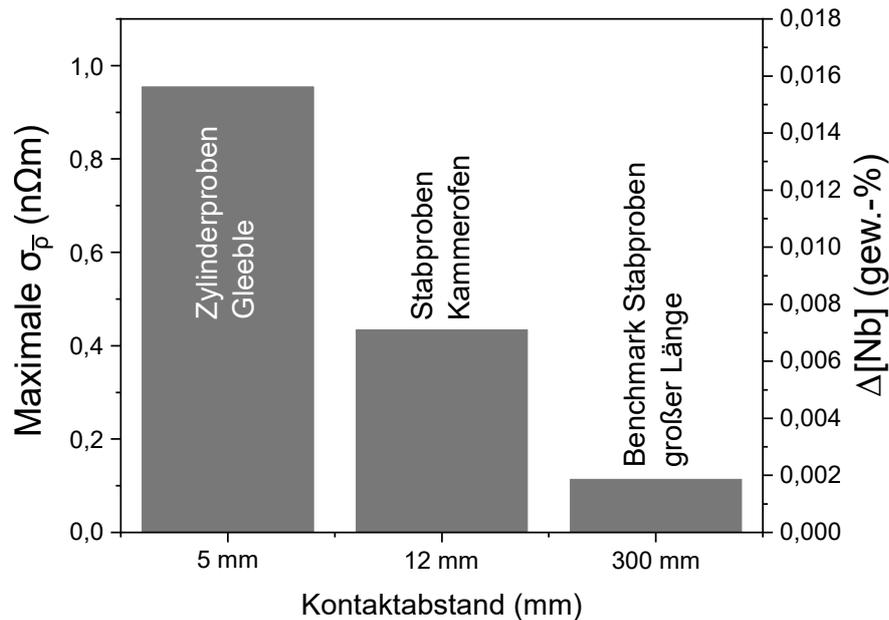


Abbildung 6.4: Die größten gemessenen Standardabweichungen der Mittelwerte, $\sigma_{\bar{\rho}}$, aus wiederholten Messungen (nach erneutem Probeneinbau) in Abhängigkeit von der Probengeometrie und dem zugehörigen Kontaktabstand im jeweiligen Messaufbau. Die rechte Ordinate bezeichnet die Umrechnung von $\sigma_{\bar{\rho}}$ zu den entsprechenden Unsicherheiten bei der Bestimmung des gelösten Nb-Gehalts, $\Delta[\text{Nb}]$.

Die Ursache ist der steigende Einfluss der Geometrieeffekte auf die Widerstandsmessung, insbesondere die Unsicherheit hinsichtlich der exakten Lage der Messproben relativ zu den Potentialkontakten. Folglich besaßen die höher warmumgeformten und dadurch kürzeren Stahlproben mit 8 mm Länge statistische Messunsicherheiten, die zum Teil um das 5-fache höher waren als bei den mit 10 mm nur geringfügig längeren Warmumformproben (Abbildung 5.10).

Konsequenterweise ist eine Vergrößerung der Probendimensionen, insbesondere der Probenlänge, empfehlenswert. Die Widerstandsmessungen für die 28 mm langen stabförmigen Proben nach der Brammenwiedererwärmung demonstrierten, dass eine Verbesserung von $\sigma_{\bar{\rho}}$ um mehr als den Faktor 2 durch eine Vervierfachung der Länge des Potentialabstands erreicht wurde. Eine Empfehlung für die Dimensionierung des Messaufbaus ist durch die Norm ASTM B193-16 [176] beschrieben und wurde in der vorgelegten Arbeit verwendeten Messaufbau berücksichtigt, mit der Ausnahme

der Abstände der Potentialkontakte. In diesem Punkt werden 300 mm als Mindestmaß empfohlen, also die 30-fache Länge des Potentialabstands im Messaufbau für die warmumgeformten Proben. Um die Grenzen des Systems zu erfassen, wurden vergleichbare Benchmark-Stahlproben mit der geforderten Länge untersucht und eine nochmalige Verbesserung der Unsicherheit des Mittelwerts auf unter $0,1 \text{ n}\Omega\text{m}$ erreicht (Abbildung 6.4). Umgerechnet auf die Spannweite der spezifischen Widerstände zwischen vollständiger Auflösung und Ausscheidung von Nb aus dem Kapitel Brammenerwärmung entspricht das einer Unsicherheit von $0,002 \text{ gew.-%}$ oder 12 ppm , also konkurrenzfähig beispielsweise mit der APT bei einem gleichzeitig um viele Größenordnungen erhöhtem Probenvolumen, das untersucht werden kann.

Gleichzeitig ist offensichtlich, dass die Größe der Warmumformproben durch die Kräfte des verwendeten Warmumformsimulators - im Falle der verwendeten Gleeble 3800 etwa 200 kN - limitiert ist. Eine unbegrenzte Vergrößerung der Proben war daher nicht möglich. Sie war technisch auch nicht sinnvoll, da sehr große Mengen an Ausgangsmaterial für die Vielzahl der gemessenen Proben notwendig gewesen wären. Im Falle der im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten Gussbrammen bedeutete dies außerdem, dass die Anzahl der Proben, die aus einer Bramme gewonnen werden konnten, mit steigender Probengröße abnahm. Es war jedoch unabdingbar, dass alle Proben einer Legierungszusammensetzung, die mittels elektrischer Widerstandsmessung charakterisiert und verglichen werden sollten, von *derselben* Gussbramme stammten. Ansonsten hätten die Schwankungen der anderen Legierungselemente, die zum Teil den Nb-Gehalt deutlich überwiegen, jeglichen Vergleich von TMCP-Zuständen hinsichtlich der Nb-Ausscheidung unmöglich gemacht. Lunker und andere Gießfehler waren ein weiterer Grund, warum große Proben unter Beibehaltung von nahezu homogener Zusammensetzung und Porenfreiheit nicht einfach herstellbar waren.

Anstelle der Optimierung der Probengröße kann die Genauigkeit des Messaufbaus erhöht werden. Insbesondere kann durch eine Verringerung des mechanischen Spiels der Potentialkontakte die Reproduzierbarkeit der Messwerte bei wiederholtem Ein- und Ausbau verbessert werden. Zudem zeigten die in der vorgelegten Arbeit verwendeten Kontakte nach vielen Versuchen eine Abplattung an der Kontaktstelle (Abbildung 6.5).

Die Abstände der Kontakte wurden am Messtag mittels Ti-Proben mit bekanntem spezifischem Widerstand berechnet, sodass die wahre Kontaktgeometrie für einen direkten Vergleich der Werte in den Abbildungen 4.1 bzw. 4.7a und 5.7 nicht bekannt sein muss. Hingegen ist der Vergleich dieser Werte mit denen aus weiter zurückliegenden Messungen [45] oder der Masterarbeit von Herges [86] (Abbildung 5.8), die Bestandteil der Ergebnisdiskussionen waren, durch solche Verschleißerscheinungen erschwert. In zukünftigen Messungen sollten stets festsitzende Kontakte mit definierter Kontaktgeometrie verwendet werden. Eine Werkstoffauswahl sollte darauf abzielen, den Kontaktverschleiß durch häufigen Ein- und Ausbau der Proben zu reduzieren, Korrosion zu vermeiden und den thermoelektrischen Effekt aufgrund der unterschiedlichen Kontaktmetalle zu reduzieren.

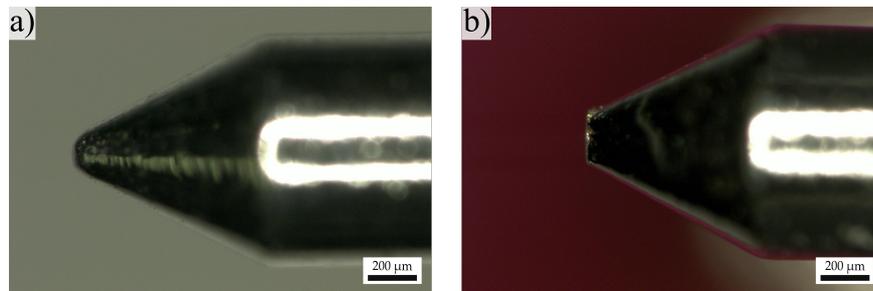


Abbildung 6.5: Verschleiß der Cu-Kontaktstifte für die Spannungsmessung führen zu einer veränderten Kontaktgeometrie. Bei den kleinen Kontaktabständen l , insbesondere bei der Messung der Warmumformproben, ist dadurch evtl. der wahre Kontaktabstand bei länger zurückliegenden Messungen wie in [45] oder der Masterarbeit von Herges [86] (Abbildung 5.8) verändert gegenüber den finalen Messungen (Abbildungen 4.1 bzw. 4.7a und 5.7), bei denen l mittels Ti-Proben mit bekanntem Widerstand rückwärts errechnet wurde.

Neben der Messgenauigkeit des Aufbaus stellt sich zudem die Frage, ob die Messung für einen Zustand hinsichtlich der untersuchten Probenbereiche repräsentativ war. Im Falle der Benchmark-Stahlproben mit sehr großen Probendimensionen von $l > 300$ mm wurde neben dem berechneten Wert für $\sigma_{\bar{p}}$ einer Einzelmessung auch die tatsächliche Standardabweichung der Messung mehrerer Einzelproben mit derselben Herstellung ermittelt. Diese lag ebenfalls bei geringen $0,2 \text{ n}\Omega\text{m}$, sodass der spezifische Widerstand einer Einzelprobe demnach aufgrund der makroskopischen Messung eines großen Probenvolumens aussagekräftig bezüglich der chemischen Zusammensetzung und

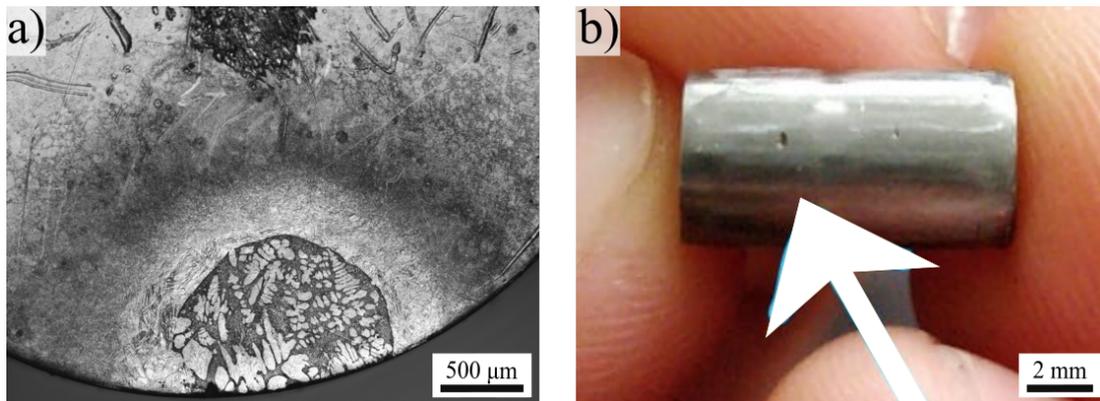


Abbildung 6.6: Fehler in Proben für die elektrische Widerstandsmessung. a) Stirnfläche einer Zylinderprobe hat eine ausgeprägte Zone, die bei der Warmumformung in der Gleeble lokal aufgeschmolzen wurde. b) Sichtbare Poren, die noch aus dem Guss stammen.

Verteilung ist. In der vorliegenden Arbeit wurden, auch wegen der großen Menge an untersuchten Zuständen, pro Zustand in der Regel nur eine Einzelprobe mehrfach gemessen und der Mittelwert und dessen Abweichung dokumentiert. Dabei wurde festgestellt, dass Einzelproben gelegentlich herstellungsbedingt werkstofftechnische Fehler besaßen, die große Auswirkung auf den gemessenen Widerstand hatten. Bei der Warmumformung im Warmumformsimulator traten wegen der Kontakt- bzw. Jouleschen Erwärmung der Stahlproben durch den starken Stromfluss gelegentlich lokal hohe Stromspitzen auf. Kontaktfolien aus Graphit führten zu einem flächigen Kontakt, aber in wenigen Fällen war dennoch eine lokale Aufschmelzung an der Stirnfläche der Zylinderproben sichtbar (Abbildung 6.6a).

Weiterhin sind, wie oben bereits angesprochen, große Poren aus dem Gussmaterial ein Grund für Widerstandserhöhungen, wenn der durchflossene Querschnitt sich deutlich ändert, sowie Poren die Leitung der Elektronen streuen. Abbildung 6.6b zeigt eine Fotografie der Zylinderprobe, die für den ausreißenden Messwert der Reihe $900\text{ °C}/\varphi = -0,3/1200\text{ s}$ in Abbildung 5.7 steht. Chemische Inhomogenitäten im Probenmaterial, wie sie nach dem Guss auftreten können, sind ebenfalls Fehlerursachen. In der vorliegenden Arbeit wurde darauf verzichtet, die Proben nach dem Gießprozess bzw. vor der Brammenwiedererwärmung durch ein vorgeschaltetes Umformen chemisch und mikrostrukturell zu homogenisieren, um den industriellen thermomecha-

nischen Prozess so realistisch wie möglich nachzuempfinden.

6.3 Zusammenfassung der vorliegenden Arbeit

Die vorliegende Arbeit charakterisierte die Auflösung und Ausscheidung von Mikrolegierungselementen mit dem Fokus auf das Element Nb. Die Messskala erstreckte sich vom mm- bis hinunter in den sub-nm- bzw. fast-atomaren Maßstab. Zu diesem Zwecke wurden die makroskopische elektrische Widerstandsmessung und die hochlokale APT kombiniert eingesetzt. Es wurde demonstriert, dass beide Techniken hochsensitiv den gelösten Nb-Anteil bestimmen können. Ergänzend zu diesen beiden Techniken wiesen die Elektronen- und Lichtmikroskopie Ausscheidungsvorgänge direkt nach und unterstützten die Aufklärung Mechanismen auf der Mikrostrukturebene, die den elektrischen Widerstand beeinflussten. Ein Schema der untersuchten Größenskalen ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Das Ausscheidungsverhalten der Mikrolegierungselemente Nb sowie Ti wurde anhand der Simulation des TMCP, im Detail bei den Stadien Brammenwiedererwärmung bzw. Austenitisierung und Warmumformung, im Labormaßstab beschrieben.

Aus der Untersuchung verschiedener Szenarien der Brammenwiedererwärmung wurde die temperaturabhängige Löslichkeit der nach dem initialen Gießprozess im erstarrten Stahlgefüge vorliegenden Nb-Ti-Karbonitride untersucht, indem die Zusammensetzung der Karbonitride und deren gelöster Gehalt im Austenit experimentell quantifiziert wurden. Dabei zeigte sich, dass die experimentell ermittelte Löslichkeit von $(\text{Nb,Ti})(\text{C,N})$ deutlich niedriger war, als es die Gesetzmäßigkeiten der regulären Mischung von simplen binären Karbiden und Nitriden vorhergesagten. Die entwickelte experimentelle Methodik ist im Falle realer Stahlwerkstoffe wertvoll für die Validierung von theoretischen Modellrechnungen. Letztere fußen auf einer Vielzahl an Annahmen und müssen viele Aspekte simplifizieren, insbesondere die Komplexität der Stahl- und Ausscheidungszusammensetzung und -morphologie, kinetische Aspekte und die Probenhomogenität, die Wechselwirkung mit anderen Legierungselementen im Stahl und den Verlust von z. B. Karbonitridelementen an praktisch unlösliche TiN, die alle das

Ausscheidungsverhalten stark beeinflussen. Außerdem enthalten die experimentellen Messungen Informationen über die Kinetik der Ausscheidung bzw. Auflösung.

Die im TMCP an die Brammenwiedererwärmung anschließende Warmumformung untersuchte die Kinetik der dehnungsinduzierten Ausscheidung von Nb(C,N), die für verschiedene Umformtemperaturen verglichen wurde. Untersuchungen mittels APT stellten für deutlich unterschiedliche Umformtemperaturen konstant einen „Verlust“ von etwa 25 % der ursprünglich zulegierten Nb-Menge vor bzw. zu Beginn der Umformung fest. Im Vergleich mit den vorangegangene Löslichkeitsbetrachtungen der Karbonitride vor der Warmumformung war diese Diskrepanz nicht schlüssig, sodass davon ausgegangen wurde, dass bei der Abkühlung von der Austenitisierungs- zur Umformtemperatur bereits Ausscheidungsprozesse abliefen. Eine mögliche Erklärung liefern bereits bestehende, zuvor nicht aufgelöste Ti-reiche Ausscheidungen, die durch die Bereitstellung von heterogener Keimbildungsfläche auch im kurzen Zeitfenster der Abkühlung zur Warmumformtemperatur die gelöste Nb-Menge verringerten. Ein Vergleich mit der Ti-freien Variante könnte Aufschluss darüber liefern, da dort keine ungelösten Ausscheidungen vor der Warmumformung bzw. nach der Brammenwiedererwärmung vorliegen.

Die Kinetik der dehnungsinduzierten Nb(C,N)-Ausscheidung und deren Wachstum war temperaturabhängig und hatte ein Maximum um 900 °C. Eine höhere Umformung beschleunigte die Ausscheidung. Beim Vergleich der Umformgrade $\varphi = -0,3$ oder $-0,6$ zeigten sich Schwierigkeiten bei der Interpretation der elektrischen Widerstandswerte, weil unterschiedliche Probenlängen verglichen werden mussten.

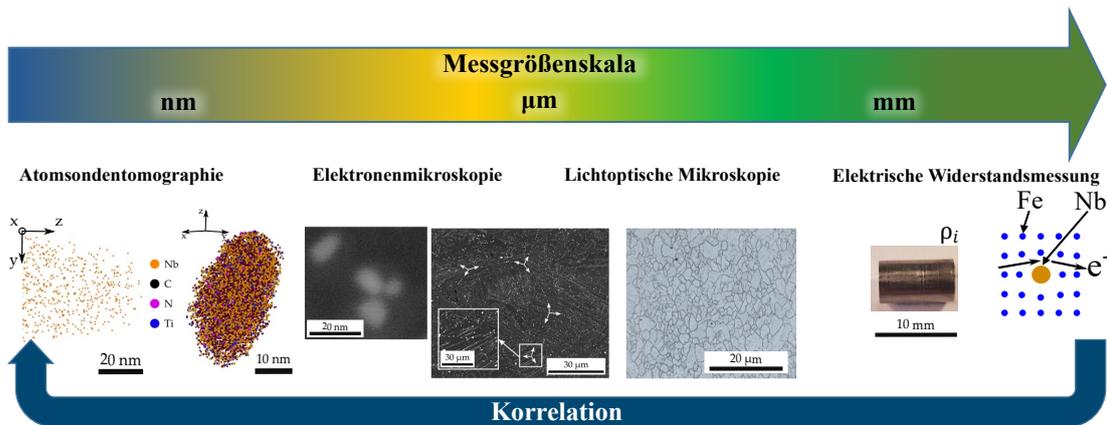


Abbildung 6.7: Übersicht über die Multiskala der Charakterisierung von Nb in Nb-Ti-mikrolegiertem HSLA-Stahl. Die elektrische Widerstandsmessung auf der mm- oder cm-Größenskala korreliert mit der Atomsontomographie auf der sub-nm-Größenskala. Adaptiert an [45].

Über den gesamten untersuchten TMCP, sowohl der Brammenwiedererwärmung als auch Warmumformung, überlagerten mikrostrukturelle Prozesse im Zusammenhang mit C mit dem durch die Nb-Auflösung bzw. Ausscheidung veränderten elektrischen Widerstand. In weiteren Arbeiten soll ein Fokus darauf liegen, wie der C-Einfluss methodisch eliminiert oder durch eine genaue Quantifizierung subtrahiert werden kann.

Die elektrische Widerstandsmessung zeigte sich als hochpräzise Methode mit einer Messgenauigkeit von spezifischen Widerständen unterhalb $1 \text{ n}\Omega\text{m}$. Dadurch konnte der Zustand von Nb im Stahl mit der höchsten Nb-Menge, 0,085 gew.-% charakterisiert werden, wobei die umgerechnete Messgenauigkeit der Zusammensetzungsbestimmung für die niedrigeren Nb-Gehalte (0,042 und 0,022 gew.-%) groß war. Eine weitere Verbesserung des Messaufbaus ist ein wichtiger Schritt, um auch niedrige Nb-Gehalte in HSLA-Stählen mit ausreichend geringer Unsicherheit zu quantifizieren.

Anhang A

Bestimmung der Messunsicherheiten in der elektrischen Widerstandsmessung

An dieser Stelle werden die Messunsicherheiten der elektrischen Widerstandsmessung erläutert. Dies wird am Beispiel der Messungen der Zylinderproben für die Warmumformung dargestellt, weil diese Geometrie aufgrund der kleinen Probendimensionen in Verbindung mit kleinem Aspektverhältnis die größten Messunsicherheiten besaß. Die Messunsicherheiten des Messaufbaus für die Proben der Brammenwiedererwärmung waren entsprechend geringer.

Die Ausgangsmessgröße, der spezifische elektrische Widerstand, berechnet sich zu:

$$\rho = R(T) \frac{A}{l}. \quad (55)$$

R ist der elektrische Widerstand, dessen Abhängigkeit von der Temperatur hier betrachtet werden soll, und wird aus dem Quotienten von Messspannung U und Quellstrom I berechnet. Die Datenblätter der verwendeten Messgeräte liefern eine Unsicherheit des programmierten Quellstroms von $\Delta I = (0,27\% \text{ des abgelesenen Messwerts} + 0,9 \text{ mA})$ bei $I = 1 \text{ A}$ [177]. Diese Stromstärke war außerdem der Maximalwert in allen Messungen der vorliegenden Arbeit. Die Unsicherheit einer einzelnen Spannungsmessung ist im Datenblatt mit einem sehr geringen Wert von nur $0,008\%$ des Messwerts im untersuchten Messbereich angegeben [178]. Die Standardabweichung der Spannungsmessung war nach vielen Messungen (> 10) etwa $\Delta U = 4 \cdot 10^{-7} \text{ V}$. Dieser höhere Wert wurde daher anstelle des Wertes auf dem Datenblatt übernommen. Die oft verwendete sog. „Gaußsche Fehlerfortpflanzung“ lautet für $R = U/I$:

$$\Delta R = \sqrt{\left(\frac{\partial R}{\partial U} \Delta U\right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial I} \Delta I\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{\Delta U}{\bar{I}}\right)^2 + \left(-\frac{\bar{U}}{\bar{I}^2} \Delta I\right)^2}, \quad (56)$$

wobei \bar{U} und $\bar{I} = 1 \text{ A}$ die Mittelwerte aller Messungen waren. Für den Fall der kleinsten Proben lag \bar{U} bei etwa $5 \cdot 10^{-5} \Omega$. Dann war $\Delta R = 4,5 \cdot 10^{-7} \Omega$, also etwa 1% der Messausgangsgröße. Da dies für das notwendige Ziel der Nb-Quantifizierung zu hoch war, wurde eine lineare Regression verschiedener Stromstärken und der jeweils dazu gemessenen Spannungswerte durchgeführt. ΔR reduzierte sich bei Linearisierung der Messungen von U von 0,2 bis 1 A auf $\Delta R = 10^{-8} \Omega$. Zu ΔR addierte sich noch der Einfluss der Temperaturungenauigkeit, die bei $\Delta T = 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ lag. Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der verwendeten Stahlproben wurde aus einer linearen Anpassung ermittelt (Abbildung A.1):

$$R(T) = 5,229 \cdot 10^{-5} \Omega + 1,4 \cdot 10^{-7} \frac{\Omega}{^\circ\text{C}} T, \quad \mathcal{R}^2 = 0,98, \quad (57)$$

sodass eine Unsicherheit von $0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ sich in einer Temperaturunsicherheit für R , $\Delta R_T \approx 3 \cdot 10^{-8} \Omega$ äußerte, und das gesamte $\Delta R_{\text{ges}} \approx 4 \cdot 10^{-8} \Omega$.

Die Unsicherheit des spezifischen Widerstands $\Delta \rho$ bezieht dann noch die Unsicherheiten der Messung der Probengeometrie mit ein. Der Probenquerschnitt A wurde mit einer Mikrometerschraube (Mitutoyo, Japan) ermittelt, die eine Unsicherheit von $\Delta d = 0,001 \text{ mm}$ besaß. Für die kreisförmigen Querschnitte der Zylinderproben mit $A = \pi d^2/4$ gilt dann:

$$\Delta A = \frac{\partial A}{\partial d} \Delta d = \frac{\pi \bar{d}}{2} \Delta d. \quad (58)$$

Mit dem durchschnittlichen Durchmesser der Proben $\bar{d} = 5,586 \text{ mm}$ ist $\Delta A \approx 0,009 \text{ mm}^2$. Die Ermittlung des tatsächlichen Potentialabstands l war komplexer. Zum einen wurde ermittelt, dass der l durch mechanisches Spiel der Kontaktstifte in den Führungen um wenige $10 \mu\text{m}$ schwanken konnte. Zum anderen hatten die Kontakte selbst Verschleiß, sodass sich l im Laufe der Zeit ändern konnte. Um l zu ermitteln, wurden Rein-Titanstäbe verwendet. Der spezifische Widerstand von Ti ist mehr als viermal so hoch wie der von Fe. Der spezifische Widerstand des verwendeten Ti wurde an einem

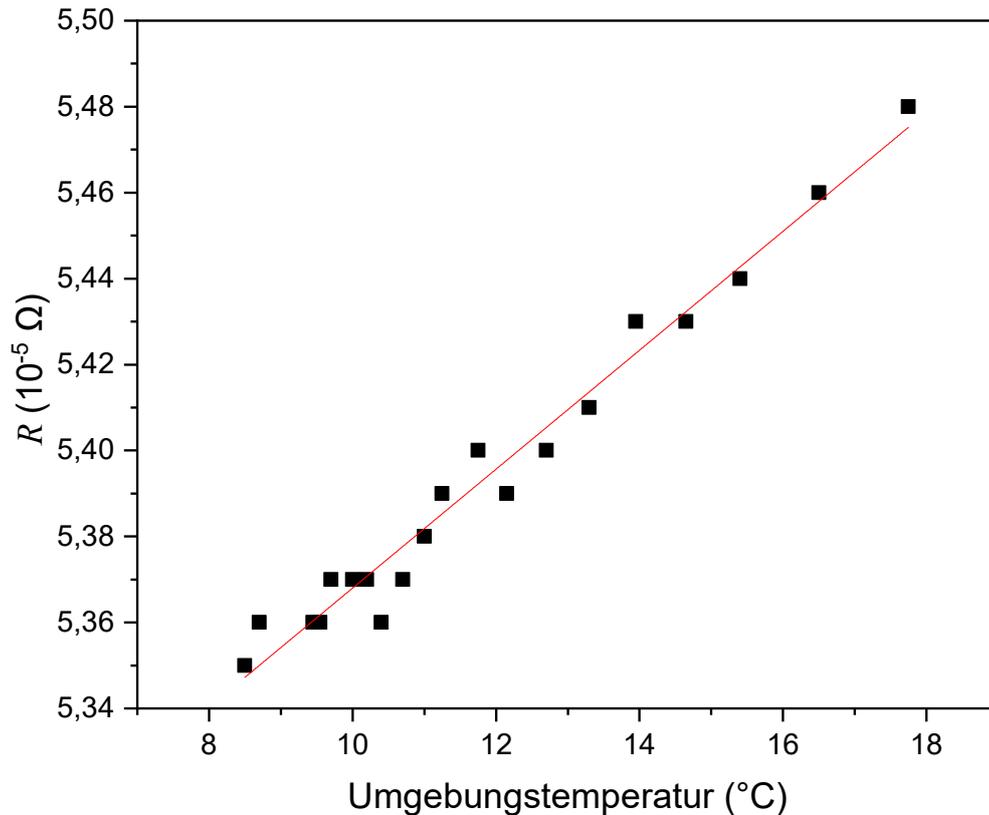


Abbildung A.1: Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand $R(T)$ der Schmelze Nb08+Ti. Die Messpunkte wurden während der Abkühlung einer Probe gemessen (Anfangskühlrate $< 0,5^\circ\text{C}/\text{min}$).

langen dünnen Stab mit $l = 200$ mm gemessen. Dadurch waren die Messfehler sehr gering und der spezifische Widerstand von Ti konnte errechnet werden zu $443 \pm 0,2 \text{ n}\Omega\text{m}$. In diesem Fall ergab sich eine Unsicherheit $\Delta l \approx 10^{-2}$ mm und $\bar{l} = 5,17$ mm.

Durch Einsetzen aller Unsicherheiten lässt sich dann $\Delta\rho$ berechnen mit:

$$\Delta\rho = \sqrt{\left(\frac{\partial\rho}{\partial R}\Delta R\right)^2 + \left(\frac{\partial\rho}{\partial A}\Delta A\right)^2 + \left(\frac{\partial\rho}{\partial l}\Delta l\right)^2} \approx 5 \cdot 10^{-10} \Omega\text{m}. \quad (59)$$

Dabei dominiert Δl die Gesamtunsicherheit $\Delta\rho$. Dieser Wert liegt in der Größenordnung der meisten tatsächlich gemessenen durchschnittlichen Standardunsicherheiten der Messmittelwerte, $\sigma_{\bar{\rho}}$, der warmumgeformten Proben und um etwa den Faktor 2 geringer als der Maximalwert (Abbildung 6.4). Eine nicht quantifizierbare Unsicherheit als

Ursache für den höheren Wert von $\sigma_{\bar{\rho}}$ war das mechanische Spiel der Potentialkontakte, d.h. Kontaktstifte für die Spannungsmessung innerhalb der Führungen im Messaufbau. Dies begründet sich dadurch, dass eine Vergrößerung aller Probendimensionen $\sigma_{\bar{\rho}}$ gegen $\Delta\rho$ gehen ließ, weil die Unsicherheit durch mechanisches Spiel weniger ins Gewicht fiel.

Anhang B

Röntgenographische Bestimmung der Defektdichte

Die Aufhärtung, d.h. Austenitvergrößerung und zunehmend martensitische Mikrostruktur (Abbildung 4.4) mit steigender Austenitisierungstemperatur für Nb0 wurde mittels Röntgenbeugungsanalyse (XRD) und der sukzessiven Analyse der Versetzungsdichte untersucht und mit Nb0+Ti verglichen. Dafür wurde die von Ungár *et al.* [133] entwickelte Modifikation des sog. Williamson-Hall-Plots verwendet.

Der ursprüngliche Williamson-Hall-Plot behandelt die Peakverbreiterung ΔK eines Beugungspeaks beim Beugungsvektor K als die Summe des Einflusses durch Versetzungen und der Kristallitgröße [179]:

$$\Delta K = \frac{0,9}{D} + N^* b \sqrt{\varrho_{\perp}} K, \quad (60)$$

wobei N^* eine Konstante darstellt und b die Länge des Burgersvektors im kubisch-raumzentriertem (krz) Fe. Für elastisch anisotrope Kristallgitter wie krz-Fe ist die Gleichung 61 nicht linear für K . Ungár *et al.* [133] führten einen Faktor für den Versetzungscontrast, \bar{C} , ein und änderten Gleichung 61 zu:

$$\Delta K = \frac{0,9}{D} + M^* b \sqrt{\frac{\pi}{2} \varrho_{\perp}} K \sqrt{\bar{C}}. \quad (61)$$

M^* wird oft als Verteilungsfaktor für Versetzungen bezeichnet, der in Martensit z. B. als $M^* = 1,4$ angenommen wurde [180]. Der Versetzungscontrastfaktor \bar{C} ist weiterhin definiert durch den durchschnittlichen Contrast \bar{C}_{h00} einer Kristallebene $\{h00\}$:

$$\bar{C} = \bar{C}_{h00} (1 - qH), \quad (62)$$

mit q einem Faktor der elastischen Konstanten von krz-Fe [181] und H einem Orientierungsfaktor, der aus den Millerschen Indizes berechnet wird gemäß:

$$H = \frac{h^2 k^2 + h^2 l^2 + k^2 l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}. \quad (63)$$

Der Wert von q wurde experimentell bestimmt aus der linearen Anpassung $(\Delta K - 0,9/D)/K)^2$ gegen H auf der Abszisse. Der Schnitt der Anpassungsgeraden mit der Abszisse beträgt $-1/q$. Der Wert für \bar{C}_{h00} folgt der linearen Mischungsregel aus den Anteilen von Stufen- und Schraubenversetzungen f_{\perp} und f_{\parallel} mit den jeweiligen Kontrastfaktoren $\bar{C}_{h00,\perp}$ und $\bar{C}_{h00,\parallel}$:

$$\bar{C}_{h00} = f_{\perp} \bar{C}_{h00,\perp} + f_{\parallel} \bar{C}_{h00,\parallel}. \quad (64)$$

Die Faktoren \bar{C}_{h00}^i mit $i = \perp, \parallel$ berechnen sich zu [181]:

$$\bar{C}_{h00}^i = a^i + \left(1 - \exp\left(\frac{-A^*}{b^i}\right)\right) + A^* c^i + d^i, \quad (65)$$

mit den Parametern a^i , b^i , c^i und d^i sowie der elastischen Anisotropie $A^* = 2 c_{44} (c_{11} - c_{12})$, $c_{11} = 230$ GPa, $c_{12} = 130$ GPa und $c_{44} = 116$ GPa. In [181] sind a^i , b^i , c^i und d^i für verschiedene Werte von c_{12}/c_{44} tabelliert und für krz-Fe ($c_{12}/c_{44} \approx 1,16$) werden die Werte aus dem Eintrag unter $c_{12}/c_{44} = 1$ entnommen. Die Anteile f_{\perp} und f_{\parallel} verhalten sich komplementär zueinander:

$$f_{\perp} = 1 - f_{\parallel} = \frac{q_{\perp} - q}{q_{\parallel} - q_{\perp}}, \quad (66)$$

wobei $q_{\perp} = 1,298$ und $q_{\parallel} = 2,676$ [181].

ΔK wurde über $K\sqrt{\bar{C}}$ auf der Abszisse für die Beugungsreflexe (krz-Fe) $\{1\ 1\ 0\}$, $\{2\ 0\ 0\}$, $\{2\ 1\ 1\}$ und $\{2\ 2\ 0\}$ aufgetragen und linear angepasst, wobei die Steigung q_{\perp} und der Schnitt mit der Ordinate D ausdrückt. Letzterer Wert schwankte um den Nullpunkt,

was zu unrealistisch hohen positiven sowie negativen Kristallitgrößen führte. Zwar besitzen Martensitlamellen in den vorliegenden Proben teilweise nur Dicken um etwa 100 nm, jedoch haben sie eine lange Streckung im Bereich von μm . Die Aussagekraft von D ist daher gering, und es wird nur ϱ_{\perp} berücksichtigt.

Proben von Nb0 und Nb0+Ti mit den Brammenwiedererwärmungstemperaturen von 1 050 bis 1 250 °C/30 min und einer Fläche von etwa 30 x 15 mm² wurden bis 2 500er Feinheit geschliffen und dann mit 6, 3 und 1 μm Diamantsuspension poliert sowie mit kolloidalem Siliziumoxid (0,05 μm) oxidpoliert.

XRD wurde im Röntgendiffraktometer Empyrean (Malvern Panalytical, Niederlande) durchgeführt unter Verwendung der charakteristischen Röntgenstrahlung von Kobalt, CoK_{α} mit einer Wellenlänge $\lambda = 0,17890 \text{ nm}$. Beugungsreflexe wurden in einer Bragg-Brentano-Anordnung aufgenommen in einem Bereich für Beugungswinkel 2θ beginnend bei 45° und endend bei 130°.

Ein Pulverstandard von LaB_6 diente der Aufnahme der Instrumentenfunktion. Die Peaks der Beugungsreflexe wurden in der Software Highscore Plus (Malvern Panalytical, Niederlande) mit der Pseudo-Voigt-Funktion angepasst, die die Verbreiterung als Konvolution von einer Gauß- und Lorentz-Funktion annimmt. Die integrale Peakbreite von Gaußscher und Lorentzischer Komponente B_G^m und B_L^m der Reflexe der Stahlproben wurden um die integrale Verbreiterung der Peaks des Standards ($B_G^{\text{LaB}_6}$ und $B_L^{\text{LaB}_6}$) korrigiert durch die folgenden Berechnungen, um die korrigierten Peakbreiten B_G^c und B_L^c zu erhalten [182]:

$$B_L^c = B_L^m - B_L^{\text{LaB}_6}, \quad (67a)$$

$$(B_G^c)^2 = (B_G^m)^2 - (B_G^{\text{LaB}_6})^2. \quad (67b)$$

ΔK wurde analog zu [180, 183] berechnet zu:

$$\Delta K = 0,5 \left(1,0692 B_L^c + \sqrt{0,86639 (B_L^c)^2 + 4 (B_G^c)^2} \right). \quad (68)$$

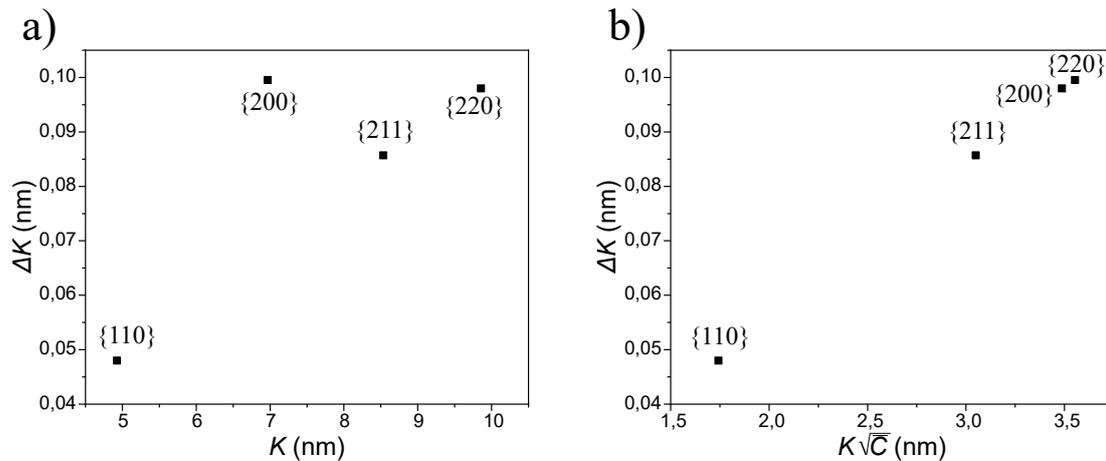


Abbildung B.1: Williamson-Hall-Plots in a) konventioneller Auftragung mit ΔK über K [179] und b) der modifizierten Variante mit ΔK über $K\sqrt{\bar{C}}$ [133].

In Abbildung B.1 sind der konventionelle Williamson-Hall-Plot und die modifizierte Version nach Ungár [133] dargestellt. Die oben diskutierte Anisotropie der Elastizität von krz-Fe ist im Peak der $\{200\}$ -Ebenenschar sichtbar (Abbildung B.1a). Erkennbar ist, dass nach der Einführung des Versetzungs-kontrastfaktors \bar{C} die Beugungsreflexe einer linearen Gesetzmäßigkeit folgen (Abbildung B.1b).

Die Auswertung der Proben von Nb_0 und Nb_0+Ti bei den verschiedenen Austenitisierungstemperaturen gemäß Gleichung 61 errechnete schließlich die in Abbildung 4.5 dargestellten Versetzungsdichten ρ_{\perp} .

Anhang C

Metallographische Präparation

C.1 Metallographisches Ätzen

Für die metallographischen Untersuchungen im Licht- und Elektronenmikroskop sowie für die Zielpräparation von einzelnen Ausscheidungen für die APT-Untersuchungen wurden chemische Ätzverfahren angewendet. Ehemalige Austenitkorngrenzen (engl. *prior austenite grain boundaries*, PAGB) wurden mithilfe des Ätzmittels nach Bechet-Beaujard [129] in abgewandelter Form kontrastiert. Dafür wurden 3 g Pikrinsäure (Merck, Deutschland) in 100 ml deionisiertem Wasser (etwa Raumtemperatur) gelöst. Da die Löslichkeit von Pikrinsäure in Wasser schlecht ist, wurde der nicht gelöste Niederschlag ausfiltriert. Die Lösung wurde daraufhin auf etwa 70 °C erwärmt [184], und einige Tropfen Teepol-Detergens (Merck, Deutschland) hinzugegeben, um die Benetzung zu verbessern. Durch Einreduzieren des Lösungsvolumens auf etwa 90 ml wurde sichergestellt, dass die Lösung mit Pikrinsäure gesättigt war. In Bakelit eingebettete und bis auf 1 µm polierte Oberflächen der zu untersuchenden Stahlproben wurden senkrecht in die 70 °C erwärmte Lösung eingetaucht. Das senkrechte Eintauchen vermied dabei Lochfraß (engl. *pitting*) [185]. Die Probe wurde nicht bewegt und zwischen 40 und 100 s in der Lösung gehalten, bis ein dichter schwarzer Film auf der Probe abgeschieden wurde. Gute Ergebnisse der PAGB-Darstellung wurden dann erreicht, wenn die Stahlprobe nicht bewegt wurde. Zwischenzeitlich wurde von Thackray *et al.* [186] bestätigt, dass eine Bewegung die gleichmäßige Filmformation stört und damit auch die Darstellung der PAGB. Anschließend wurde die Probe unter fließendem Wasser gereinigt, und der Film mechanisch (z. B. mit feuchtem Wattebausch) abgewaschen und die

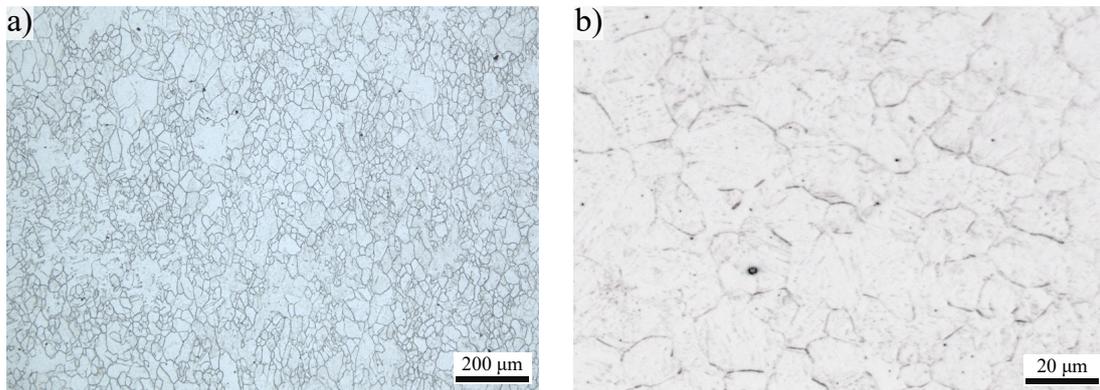


Abbildung C.1: Lichtmikroskopische Darstellung der PAGB von Nb8+Ti verschiedener Zustände, die mit dem Ätzmittel nach Bechet-Beaujard [129] angeätzt wurden. a) Gutes Ergebnis für eine warmumgeformte Probe ($950\text{ °C}/\varphi = -0,3/100\text{ s}$). b) Unvollständige Korngrenzen in einer austenitisierten und dann abgeschreckten Probe ($1000\text{ °C}/30\text{ min}$).

Probenoberfläche mit Ethanol gereinigt und per Druckluft getrocknet. Ein Beispiel eines sehr guten Ergebnisses ist in Abbildung C.1a anhand einer warmumgeformten und abgeschreckten Probe ($950\text{ °C}/\varphi = -0,3/100\text{ s}$) abgebildet. Es wurde festgestellt, dass hin zu längeren Zeiten (1 200 bis 6 000 s) die Darstellung der PAGB nicht mehr hinreichend sichtbar war. In Mikrostrukturen von Proben, die im hohen Austenittemperaturbereich gehalten und abgeschreckt wurden, war stets zudem ein ausgeprägtes Anätzen des Transformationsgefüges sichtbar. Dies beeinträchtigte die Sichtbarkeit der PAGB (siehe z. B. Abbildung C.1).

C.2 C-Replika-Herstellung

Mikrolegierungskarbonitride wurden auf nm-dünnen C-Replika-Filmen fixiert und mittels STEM-in-REM untersucht. Die Methode ist in drei Schritte unterteilbar und ein Schema in Abbildung C.2a zu sehen:

1. Freilegung von Ausscheidungen auf der Stahloberfläche,
2. Abscheidung eines C-Films, der freigelegte Ausscheidungen ganz oder teilweise umschließt und
3. Ablösung des C-Films und Fixieren auf einem Cu-Grid für die Untersuchung im

STEM-in-REM.

Für Schritt 1 wurden Proben bis 1 μm poliert. Eine Anätzung der Stahloberfläche in alkoholischer 3%-iger Salpetersäure (verdünnt von 67%-iger Salpetersäure, Merck, Deutschland) legt im Oberflächenbereich befindliche Ausscheidungen frei, die resistenter gegen die Säure sind als das umliegende Stahlgefüge (Abbildung C.2b). Dafür reichte eine Immersion in der Ätzlösung für etwa 30 s aus, woraufhin die Oberfläche mit Ethanol, dann Wasser und wieder Ethanol gereinigt und mit Druckluft getrocknet wurde.

Im zweiten Schritt wurde ein C-Film durch thermisches Verdampfen von Graphit in Vakuum (Emitech K950X Turbo Evaporator, jetzt Quorum Technologies, UK) auf die zuvor angeätzte Oberfläche abgeschieden.

Im dritten Schritt wurde der C-Film auf der Probenoberfläche mit einem Skalpell in etwa $3 \times 3 \text{ mm}^2$ große Kacheln unterteilt. Dann wurden die Stahlproben mit dem angeritzten Film erneut in die bereits in Schritt 1 verwendete Ätzlösung gegeben. Dabei war darauf zu achten, dass zur Vermeidung von Kontamination der Filme durch fremde Ausscheidungen jede Probe eine eigene Lösung verwendete. Nach einer längeren Zeit, meist $> 10 \text{ min}$, begannen sich die Kacheln des C-Films abzulösen, weil der Stahl unterhalb des Films sich aufzulösen begann. Um die filigranen Kacheln nicht zu beschädigen, durfte die Stahlprobe in der Lösung nur mit Vorsicht bewegt werden, um fast vollständig abgelöste Kacheln vom Stahl zu lösen. Sodann schwammen die Filme auf der Oberfläche der Lösung.

Mittels Pinzette und Cu-Grid wurden die Filme abgefischt und in ein Gefäß mit deionisiertem Wasser gegeben, um sie von restlicher Säure zu reinigen. Daraufhin wurden die Cu-Grids an Luft getrocknet. Ein mit C-Replikafilm benetztes Cu-Grid ist in Abbildung C.2c zu sehen. In Abbildung C.2d sieht man beispielhaft Ausscheidungen auf dem C-Film, die mittels STEM-in-REM aufgenommen wurden.

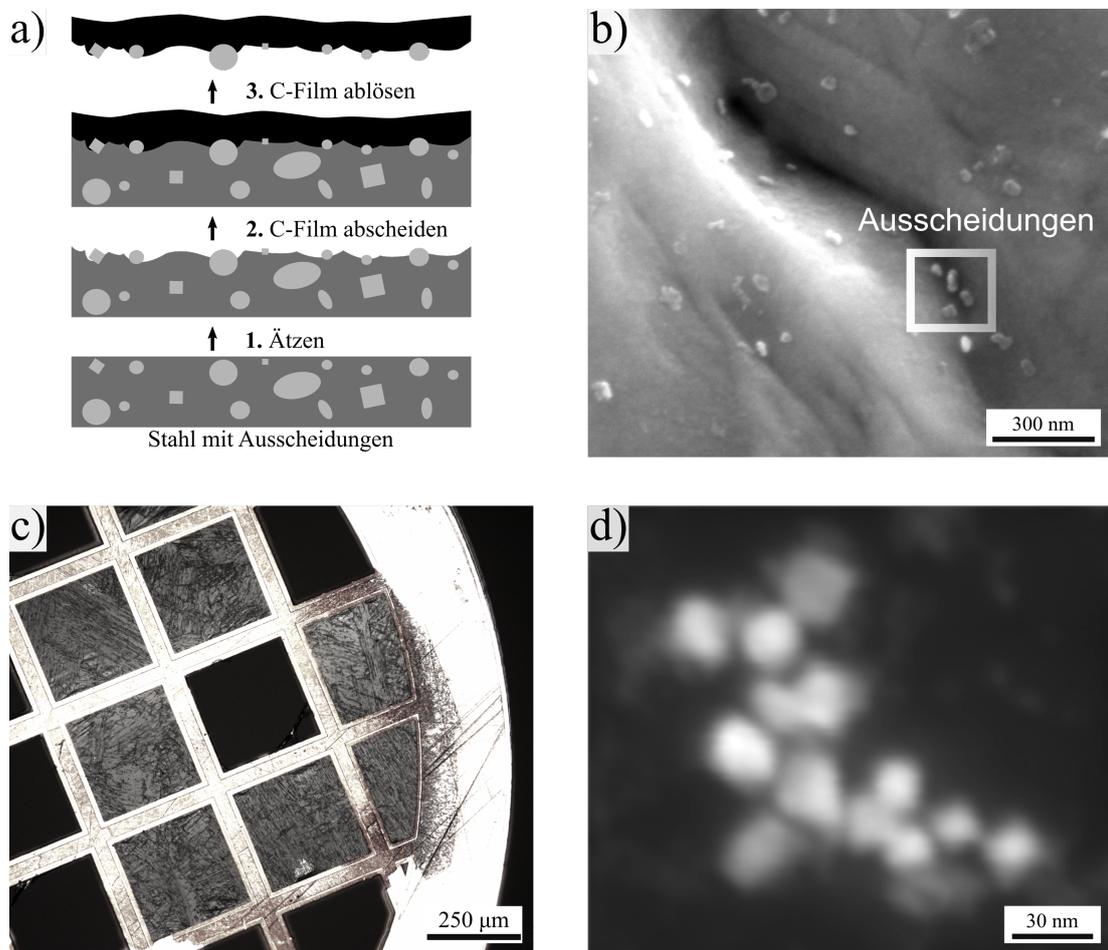


Abbildung C.2: Arbeitsschritte für die Herstellung von C-Replikafilmen für die STEM-in-REM-Untersuchung. a) Schema für die Herstellung. b) REM-Aufnahme durch Ätzung freigelegter Ausscheidungen auf der Stahloberfläche (adaptiert an [44]). c) Cu-Grid mit teilweise intaktem C-Replikafilm in einigen Fenstern. Die martensitische Mikrostruktur ist deutlich sichtbar in den C-Film übertragen worden. d) STEM-in-REM-Aufnahme von Ausscheidungen auf einem C-Replikafilm.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schema des TMCP und des Effekts des Mikrolegierungselements Nb auf die Stahlmikrostruktur. a) Verschiedene TMCP-Stadien und resultierende Gefüge (M: Martensit, B: Bainit, P: Perlit, F: Ferrit). b) Schematischer Vergleich der Mikrostrukturentwicklung während des TMCP von Stahl ohne Mikrolegierung und am Beispiel der Mikrolegierung mittels Nb. Gestrichelte Linien stellen das jeweils ehemalige Gefüge dar, durchgezogene das vererbte Gefüge (adaptiert an [4]).	4
1.2	Wirkung von Mikrolegierungselementen auf das Rekristallisationsverhalten. a) Veränderung der Rekristallisations-Stop-Temperatur, oberhalb derer das verformte Austenitgefüge größtenteils rekristallisiert, in Abhängigkeit von den Mikrolegierungsgehalten von Nb, Ti, V sowie Aluminium (Al). Besonders wirksam ist Nb (adaptiert an [12], used with permission of The Minerals, Metals & Materials Society). b) Wirkung von Nb auf die Rekristallisationskinetik durch <i>solute drag</i> und dehnungsinduzierte Nb-Ausscheidung in Abhängigkeit von der Verformungstemperatur [10].	5
1.3	Prozessschema des TMCP ausgerichtet auf die Fragestellung nach dem Zustand von Nb während der einzelnen Prozessstadien. Die vorliegende Arbeit umfasst die Beschreibung der Stadien vom Gussausgangszustand, der Brammenwiedererwärmung bzw. Austenitisierung und der Warmumformung und gibt einen Ausblick auf die Prozesse bei der Phasentransformation von Austenit zu Ferrit und innerhalb des Ferritphasengebiets.	12

2.1	Messungen der Schmelzenzusammensetzung. a) Gussblock mit Andeutung der Bereiche, wo mittels OES die Zusammensetzung gemessen wurde. b) Pro Scheibe wurden je neun Stellen über den Blockquerschnitt verteilt untersucht. c) Beispiel: Lokale Variationen der Konzentrationen der Elemente Si, Mn, Cu und Ni im gegossenen Block der Schmelze Nb8+Ti korrelierten mit der Messstelle.	15
2.2	Schema der untersuchten TMCP-Stadien. Q bezeichnet das Abschrecken (von engl. <i>quenching</i>) von dem jeweiligen TMCP-Stadium, sodass bei Raumtemperatur „eingefrorene“ Ausscheidungszustände untersucht werden konnten. Die T_{Aust} wurde variiert zwischen 950 und 1 250 °C für die Untersuchung der temperaturabhängigen Auflösung von Ausscheidungen. T_{Umf} , φ und t wurden variiert für die Kinetik dehnungsinduzierter Nb(C,N)-Ausscheidungen.	16
2.3	Walzsimulationen im Warmumformsimulator Gleeble. a) Beispiel einer Warmumformung einer zylindrischen Probe (nicht in vorliegender Arbeit verwendeter Aufbau). b) Weiterbearbeitung der Proben nach der Warmumformung zu zylindrischen Proben für die elektrische Widerstandsmessung, hier zur Verbildlichung durch Funkenerosionsdrahtschneiden dargestellt. Proben wurden durch Zerspanen in der Drehmaschine auf Endmaß gebracht.	19
3.1	Temperaturabhängiger spezifischer elektrischer Widerstand von Metallen. a,b) Cu mit verschiedenen Reinheitsgehalten ($RRR \approx 1\,200$ mit Daten aus [57] und $RRR \approx 1,9$ mit Daten aus [58]). c) In der vorliegenden Arbeit untersuchte Schmelze Nb8+Ti. d) Verschiedene Festigkeitsklassen von HSLA-Stählen zwischen $-180-300\text{ °C}$ (adaptiert an [60]).	23

3.2	Spezifische elektrische Widerstandsänderung durch Nb-Ausscheidung oder Auflösung in Arbeiten verschiedener Autoren. a) Simoneau <i>et al.</i> für Fe-C-0,04Nb und Fe-C-0,058Nb [36] (used with permission of Taylor & Francis, www.tandfonline.com), b) adaptiert an Park <i>et al.</i> [69] für Fe-C-0,038Nb und c) Jung <i>et al.</i> für Fe-C-0,067Nb-0,02Ti-0,056V [38]. . .	27
3.3	Änderung des spezifischen elektrischen Widerstands ρ durch Nahordnung bzw. die Bildung von Clustern. a) Spezifischer elektrischer Widerstand verschieden ausgelagerter Al-Mg-Si-Cu-Legierungen. Die Pfeile 1–4 bezeichnen die isotherme Haltezeit für den jeweiligen Zustand in b). b) Cluster einer APT-Rekonstruktion bei verschiedenen isothermen Haltezeiten zwischen 60 und 180 °C (adaptiert an [42], used with permission of Taylor & Francis, www.tandfonline.com).	31
3.4	Spannungsmessung mit zwei Polaritäten zur Eliminierung von Offset-Spannungen im Messaufbau. Die Probe ist grau eigezeichnet. Eingezeichnet sind die Thermospannung U_T und die über der Länge l und Querschnitt A abfallende Spannung U_{mess} . a) Messung von $U_{\text{mess},1}$ mit $+I$ und b) Messung von $U_{\text{mess},2}$ mit umgekehrter Stromrichtung $-I$. . .	34
3.5	Abhängigkeit des berechneten spezifischen Widerstands ρ von der Länge von Ti-Zylinderproben mit konstantem Durchmesser.	38
3.6	Simulation der Potentialverteilung in 2D in verschiedenen Probengeometrien. a) Verlauf der Äquipotentiallinien bei variiertem Aspektverhältnis zwischen etwa 1 und etwa 5. b) Berechnete Abweichung vom wahren Wert des Spannungsabfalls (bei bekannt angenommenem spezifischen elektrischen Widerstand ρ) je nach Probendimensionen.	39
3.7	APT-Rekonstruktion der Stahlmatrix (Nb8+Ti bei 1 250 °C gehalten für 30 min). a) Rekonstruktion der Nb-Atome zeigt zufällige Verteilung. b) Massenspektrum der Rekonstruktion aus a) mit c) Auszügen zur besseren Übersichtlichkeit.	43

3.8	3D-Darstellung von rekonstruierten Nb-Atomen im Ausgangszustand (Guss) von Nb ₈ +Ti zeigt scheinbar drei verschieden große Ausscheidungen. Unterschiedliche Iso-Konzentrationswerte für Nb definieren die Ausscheidung dabei entsprechend größer oder kleiner (abgewandelt von [44]).	47
3.9	Einfluss der unterschiedlichen elektrischen Feldstärken auf die Evaporation von Ausscheidungsatomen auf die Rekonstruktion. a) Rekonstruierte Nb-Atome zeigt eine große Ausscheidung. Eine zylinderförmige Maske extrahiert die Atome innerhalb des Volumens in b) und c) (innerhalb einer 1 at.-%-igen Nb Iso-Konzentrationsfläche). b) Nb, C und N (als NbN) innerhalb der Ausscheidung. c) Atome aus b) mit breiter Überlagerung von Fe-Atomen aus der umgebenden Stahlmatrix bis tief in die Ausscheidung hinein. Adaptiert an [44].	49
3.10	APT-Charakterisierung einer (Nb,Ti)(C,N)-Ausscheidung. a) Rekonstruktion von Nb, Ti, C und N-Atomen, die eine Ausscheidung bilden (N ist durch NbN-Ionen dargestellt). Die Fe-Atome sind verkleinert dargestellt. b) Massenspektrum der Ausscheidung in a). Dabei wurde eine Iso-Konzentrationsfläche für Nb von 1 at.-% gewählt. c) Vergrößerte Auszüge der umrahmten Bereiche des Massenspektrums in b).	50
3.11	APT-Rekonstruktion von Nb(C,N)-Ausscheidungen in einer isotherm (690 °C für 60 min) gehaltenen Ti-freien Nb ₈ -Schmelze. a) Rekonstruierte Nb-Atome. Die Pfeile markieren die Ausscheidungen, von denen eine besonders groß ist. b) Rekonstruktion der C-Atome zeigen neben den Ausscheidungen eine Segregation, die wahrscheinlich entlang einer Martensit- bzw. Bainitlattengrenze oder Versetzung läuft. Die große Ausscheidung liegt genau auf der segregierten Zone.	52

- 3.12 Methode 1: Chemisches Freiätzen von Ausscheidungen auf der Stahloberfläche und Wiedereinbetten durch stromlose Abscheidung von metallischem Ni-P. REM-Aufnahmen: a) Stahlmikrostruktur mit PAGB, die durch Ätzen mittels Pikrinsäure-Lösung freigelegt wurden. b) Hochvergrößerte Aufnahme von Ausscheidungen nahe einer PAGB. c) Markierung eines Gebiets mittels FIB. d) Markierungen nach Beschichtung mit metallischem Ni-P noch leicht sichtbar. e) FIB-Querschnitt zeigt Ausscheidungen gehäuft im Stahl sowie wiedereingebettet in metallischem Ni-P. f) Vergrößerte Aufnahme von e) zeigt auch kleine Ausscheidungen, die nicht durch Ätzung aufgelöst wurden (adaptiert an [44]). 55
- 3.13 Methode 2: Vollständige chemische Extraktion von Ausscheidungen und hochangereicherte APT-Probenspitzen. a) TEM-Aufnahme von Ausscheidungen eingeschlossen in einer Silikatmatrix, die sich nach der chemischen Extraktion der Ausscheidungen gebildet hatte. b) FIB-in-REM-Präparation von Probenspitzen. c) REM-Aufnahme der finalen APT-Probenspitze mit hoher Dichte an Ausscheidungen (adaptiert an [44]). 56
- 3.14 APT-Rekonstruktion von Nb(C,N)-Ausscheidungen in Nb₈+Ti, die in metallisches Ni-P nach Methode 1 eingebettet wurden. a) Rekonstruktion von Nb-,Fe- und Ni-Atomen. Die ehemalige Stahlmatrix wird durch Fe-Atome repräsentiert, die neue, aufgewachsene Matrix durch Ni-Atome und die Nb(C,N)-Ausscheidung wird durch Nb-Atome gekennzeichnet. b) Massenspektrum (innerhalb 1 at.-% Nb Iso-Konzentrationsfläche). Adaptiert an [44]. 57
- 3.15 APT-Rekonstruktion eingebetteter Ti(C,N)-Ausscheidungen in Nb₈+Ti eingebettet in Ni-P (Methode 1). a) Rekonstruktion von Ti-,Fe- und Ni-Atomen. Die ehemalige Stahlmatrix wird durch Fe-Atome repräsentiert, die neue, aufgewachsene Matrix durch Ni-Atome und die Ti(C,N)-Ausscheidung wird durch Ti-Atome gekennzeichnet. b) Massenspektrum (innerhalb 1 at.-% Ti Iso-Konzentrationsfläche). Adaptiert an [44]. 58

3.16	APT-Rekonstruktion vollständig chemisch extrahierter [27] und in Silikat wiedereingebetteter (Nb,Ti,V)(C,N)-Ausscheidungen in einem Nb-Ti-V-Stahl untersucht in [30]. a) Rekonstruktion von Nb-, C und Si-Atomen. Die Si-Atome gehören zur Silikatmatrix, die die Ausscheidungen (markiert durch Nb und C) umschließt. b) Massenspektrum (innerhalb 1 at.-% Nb-Iso-Konzentrationsfläche). Vergrößert sind Auszüge zur besseren Lesbarkeit. Adaptiert an [44].	60
4.1	a) Spezifischer elektrischer Widerstand ρ und b) bezogen auf Referenzwert bei 950 °C, $\Delta\rho$, der Probenreihen Nb+Ti für verschiedene 30-minütige Austenitisierungsbehandlungen im Kammerofen mit folgender Abschreckung (Adaptiert an [43]).	64
4.2	FIB-in-SEM-Zielpräparation einer PAGB der Probe Nb8+Ti, die 2 s nach einer 30-%igen Verformung bei 950 °C abgeschreckt wurde. a) Lichtoptische Aufnahme einer metallographischen Ätzung der PAGB nach Bechet-Beaujard [129], b) REM-Aufnahme von PAGB, die Bainit-/Martensit-Substruktur ist schwach erkennbar, c) FIB-in-REM-Lift-out eines PAGB-Segments zur weiteren APT-Analyse und d) APT-Rekonstruktion der Elemente C, Nb, Mn und Ni, die entlang einer vermeintlichen PAGB segregiert sind. Ein Zylindervolumen wird zur Konzentrationsanalyse in e) und f) verwendet. Die Messrichtung ist durch den Pfeil markiert. e) Konzentrationen von C, Nb, Mn und Ni entlang der zylindrischen Region in d). f) Kumulative Anzahl der C-Atome besitzt einen Exzess N_{Exzess} beim Überstreichen der Lattengrenze (Methode nach [130]). Der schwarze Kurvenverlauf sind die kumulierten C-Atome über alle Atome entlang des Zylinders in d). Die rote Linie ist ein Polynom sechsten Grades, das an den Verlauf angepasst wurde. N_{Exzess} wurde errechnet als die Differenz der zwei gestrichelten Tangenten. Die Grenzfläche liegt dort, wo die Dreiecke D_1 und D_2 flächengleich sind.	68

- 4.3 C-Segregation an einer Martensit- oder Bainitlattengrenze. a) APT-Rekonstruktion von C mit deutlicher Segregation an Bainit-/Martensitlattengrenze. Ein Zylindervolumen wird zur Konzentrationsanalyse in b) und c) verwendet. Die Messrichtung ist durch den Pfeil markiert. b) C-Konzentration bei maximal 4,5 at.-% (0,96 gew.-%), andere Elemente, wie exemplarisch für Nb gezeigt, sind nicht angereichert. c) Kumulative Anzahl der C-Atome besitzt einen Exzess N_{Exzess} beim Überstreichen der Lattengrenze (Methode nach [130]). Der schwarze Kurvenverlauf sind die kumulierten C-Atome über alle Atome entlang des Zylinders in a). Die rote Linie ist ein Polynom sechsten Grades, das an den Verlauf angepasst wurde. N_{Exzess} wurde errechnet als die Differenz der zwei gestrichelten Tangenten. Die Grenzfläche liegt dort, wo die Dreiecke D_1 und D_2 flächengleich sind. 70
- 4.4 Vergleich der PAGB (mit schwarz gestrichelten Linien angedeutet) und der Martensit/Bainit-Gefügemorphologie in Abhängigkeit von der Austenitisierungstemperatur und Ti-Zugabe. a) In der Ti-freien Legierung vergrößerte die Austenitkornstruktur sichtbar. Zudem wandelte sich die Morphologie des Transformationsgefüges mit steigender PAG-Größe von Bainit zu Martensit. b) Ti-Zugabe stabilisierte das Austenitgefüge bis 1 250 °C und die Morphologie des Transformationsgefüges ist immer bainitisch. Adaptiert an [43]. 74
- 4.5 Vergleich von spezifischem elektrischen Widerstand ρ und Versetzungsdichte ϱ_{\perp} (aus XRD) in Abhängigkeit von der Austenitisierungstemperatur. a) Spezifische elektrische Widerstandsänderung $\Delta\rho$ von Nb0 und Nb0+Ti je nach Austenitisierungstemperatur bezogen auf den Wert bei 1 050 °C sowie b) röntgenographische Auswertung der Versetzungsdichte ϱ_{\perp} nach der von [133] modifizierten Williamson-Hall-Methode (siehe Anhang B). Adaptiert an [43]. 75

4.6	Unterschiedliche Mikrostrukturen und spezifische elektrische Widerstände ρ der Schmelze Nb0+Ti nach Austenitisierung für 10 min bei 1 200 °C und dann a) in Wasser abgeschreckt, um Martensit/Bainit zu erhalten und b) an der Luft abgekühlt, um ein ferritisch-perlitisches Gefüge zu erhalten.	76
4.7	a) Differenz des spezifischen elektrischen Widerstands $\Delta\rho$ mit Referenzwert bei 950 °C nach dem Abzug der Anpassungsgerade an Nb0+Ti und b) die Überlagerung des spezifischen elektrischen Widerstands ρ von Nb8+Ti mit der durch APT ermittelten gelösten Nb-Menge. Adaptiert an [43].	77
4.8	Temperaturabhängige Löslichkeiten verschiedener binärer Karbide und Nitride in Austenit und Ferrit gebildet aus den Elementen Nb, Ti und V zusammen mit C oder N [1], used with permission of the Institute of Materials, Minerals and Mining.	80
4.9	Karbonitridausscheidungen im Gusszustand der Schmelze Nb8+Ti in a) HAADF-STEM-in-REM-Aufnahmen fixiert auf C-Replika und b) APT (nur Nb-Atome dargestellt). Adaptiert an [43].	82
4.10	TiN-Charakterisierung in SEM und APT. a) Ausschnitt einer Rückstreuungselektronenaufnahme in Nb8+Ti nach Abschrecken von 1 250 °C und b) Ergebnisbild der von Hand segmentierten TiN. c) Eine FIB-Zielpräparation von TiN nach Ätzung erlaubte eine d) APT-Analyse eines Teilausschnitts. Die kubische Struktur ist angedeutet durch die flache Grenzfläche. Die Elemente Nb und C sind ebenfalls im TiN vorhanden. Adaptiert an [43].	85
4.11	Karbonitridelemente in Lösung für jede Austenitisierungstemperatur, berechnet unter Einbezug der durch TiN abgebundenen Mengen. Adaptiert an [43].	87

- 4.12 Experimentell berechnete Löslichkeit k_s von (Nb,Ti)(C,N) in der untersuchten Nb8+Ti-Legierung im Vergleich zu Literaturwerten von NbC und NbN nach Narita [123]. a) Die Berechnung der Löslichkeit auf Basis der elektrischen Widerstandsmessung (Quadrate) liefert Werte, die zwischen den Geraden von NbC und NbN liegen. Die Werte wurden linear an eine Fitgerade (gestrichelt) angepasst, ohne den Temperaturwert überschrittener totaler Löslichkeit bei 1250 °C miteinzubeziehen. Bei 1200 und 1100 °C gelöste Mengen Nb (APT) stimmen gut mit der Fit-Geraden überein. Adaptiert an [43]. b) Vergleich der temperaturabhängigen ausgeschiedenen Nb-Menge, $[Nb]_{ppt}$, für (Nb,Ti)(C,N) in Nb8+Ti mit der Bildung von binären Karbiden oder Nitriden (gelösten Mengen aus Tabelle 4.1). Karbide (NbC) lösen sich bereits ab etwa 1050 °C auf, Nitride (NbN) oberhalb von 1100 °C und die in dieser Arbeit untersuchten Karbonitride (Nb,Ti)(C,N) lösen sich erst oberhalb von 1200 °C vollständig auf. 89
- 5.1 Vergleich von Energiebilanzen für homogene und heterogene (an Versetzungen) Keimbildung von Nb(C,N). ΔG_{chem} beschreibt den volumetrischen Anteil, der durch den Keim frei wird, ΔG_{int} die aufzubringende Grenzflächenenergie zwischen Keim und Austenit und ΔG_{\perp} ist der Anteil, der durch die heterogene Keimbildung an Versetzungslinien bereitgestellt wird. Abbildung adaptiert an [151]. 95
- 5.2 HAADF-STEM-in-REM-Aufnahmen von Nb-Ausscheidungen in C-Replikafilmen nach der Umformung von Nb8+Ti bei 950 °C/ $\varphi = -0,3$. a) 250 s nach der Umformung wurden Ausscheidungen mit rund 5 nm Durchmesser gesehen, die laut EDX-Analyse kein Ti enthielten. b) Nach 1200 s sind die Ausscheidungsgrößen auf etwa 20 nm angestiegen. c) Die Ausscheidung dekorieren besonders stark PAGB. Adaptiert an [45]. . . . 96

5.3	Temperatur-Zeit-Verlauf für die Austenitisierung bei 1 200 °C und Umformung bei 850 bzw. 950 °C sowie Abschreckung nach etwa 10 000 s. Simulation der Teilchenanzahldichte von dehnungsinduzierten NbC-Ausscheidungen mittels MatCalc-Software. Adaptiert an [45].	98
5.4	APT-Rekonstruktion der Elemente Nb, Ti, C und N für vermutlich dehnungsinduzierte Ausscheidungen, die in der Probe Nb8+Ti nach Umformung bei 850 °C, $\varphi = -0,6$ und isothermer Haltezeit 200 s detektiert wurden. a) Größere Ausscheidung (Nb,Ti)(C,N) mit geringem Anteil an Ti und b) Nb(C,N)-Ausscheidungen. Nur die Elemente Nb, C, Ti und N werden dargestellt. Adaptiert an [45].	99
5.5	Vergleich der dehnungsinduzierten Ausscheidung von Nb nach Umformung mit einem Umformgrad von $\varphi = -0,3$ oder $\varphi = -0,6$, beide bei 900 °C umgeformt und 250 bzw. 200 s gehalten. a) Die Verteilung verschiebt sich für $\varphi = -0,6$ gegen kleinere Ausscheidungen. b) C-Replika zeigen bei der höher verformten Probe ($\varphi = -0,6$) besonders im Größenbereich < 30 nm eine gleichmäßig verteilte hohe Dichte an Ausscheidungen.	100
5.6	a) Spezifischer elektrischer Widerstand ρ und gelöster Nb-Gehalt, [Nb], der Probenreihe Nb8+Ti in Abhängigkeit von der Haltezeit nach Umformung bei 950 °C und Umformgrad $\varphi = -0,3$. b) HAADF-STEM-in-REM-Aufnahme an einem C-Replikafilm von heterogenen Nb(C,N) an TiN bei $t = 2$ s nach der Umformung. Adaptiert an [45].	102
5.7	Spezifischer elektrischer Widerstand ρ der Schmelze Nb8+Ti für verschiedene Haltezeiten und Umformtemperaturen. Allen Umformtemperaturen führen zu einem tendenziellen Abfall von ρ . Überlagert ist in schwarz gestrichelter Linie mit einem roten Konfidenzband der Widerstandsverlauf durch unterschiedliche Austenitisierungstemperaturen während der Brammenerwärmung (Abbildung 4.7a). Dabei wurde der Wert von ρ für theoretisch maximale Ausscheidung unter Verwendung von Gleichung 39 eingezeichnet (durch Pfeil gekennzeichnet).	103

5.8	Spezifischer elektrischer Widerstand ρ der Schmelze Nb8+Ti (hier bezeichnet als 08Nb, $\varphi = -0,3$ bezeichnet mit 0,3eps) für verschiedene Haltezeiten und Umformtemperaturen aus der Masterarbeit von Herges [86].	104
5.9	Spezifischer elektrischer Widerstand ρ der Schmelzen Nb2+Ti und Nb4+Ti für verschiedene Haltezeiten nach einer Warmumformung bei 900 °C/ $\varphi = -0,3$. Ein geringer Abfall ist im Fall von Nb4+Ti zu sehen, während Nb2+Ti keine abfallende Tendenz zeigt.	106
5.10	Spezifischer elektrischer Widerstand ρ nach Erhöhung des Umformgrades φ . a) Vergleich von Umformgrad $\varphi = -0,3$ und $-0,6$ bei 900 °C (Daten für $\varphi = -0,6$ stammen aus [45]). b) Vergleich verschiedener Messungen der Probe mit hohem Umformgrad $\varphi = -0,6$: Messung aus [45], neue Messung bei verkürzter Probenlänge (wegen metallographischer Untersuchungen), Messung des Widerstandsverhältnisses derselben Probe bei Raum- und Flüssig-Stickstoff-Temperatur und berechnet nach Gleichung 16.	108
5.11	Charakterisierung von Restaustenit in abgeschreckten Proben, die bei 900 °C mit hohem Umformgrad ($\varphi = -0,6$) deformiert wurden. a) Elektronenoptische Aufnahme einer metallographisch geätzten Oberfläche mit glatt und erhabenen „Inseln“ von Restaustenit (beispielhaft mit Pfeilen markiert). Das liegt an ihrer höheren chemischen Beständigkeit gegenüber dem kohlenstoffarmen Ferrit. b) APT-Rekonstruktion von C-Atomen zeigt C-reiche Region. Entlang der Richtung des schwarzen Pfeils eines zylindrischen Gebiets wird die chemische Zusammensetzung in c) aufgetragen. c) Verlauf der Konzentrationen von C, Mn, P und Nb von dem C-reichen Gebiet in eine Bainit-/Martensitlatte hinein. Die Zusammensetzung der C-reichen Phase (6 at.-% bzw. etwa 1,3 gew.-% C) kennzeichnen sie als Restaustenit, weil der C-Gehalt in Zementit mit 25 at.-% viel höher ist.	110

- 5.12 Lichtmikroskopische Aufnahme der ehemaligen Austenitkornstruktur anhand der PAGB von bei 900 °C umgeformten Proben Nb8+Ti mit a) $\varphi = -0,3$ und b) $\varphi = -0,6$. Deutlich zu sehen ist das *pancaking*, d.h. Langstrecken der Körner ohne Einsetzen von Rekristallisation. Die Proben wurden metallographisch in 3-vol.-%-iger wässriger Pikrinsäure geätzt. 111
- 5.13 Mittels spezifischer Widerstandsverläufe in Abbildung 5.7 und 5.9 ermittelte ausgeschiedener Nb-Anteil, ausgehend von einem anfänglichen Nb-Gehalt von 0,06 gew.-% in Lösung, in Abhängigkeit von der Umformtemperatur von 800–1 000 bei $\varphi = -0,3$ und f) zum Vergleich bei doppeltem Umformgrad $\varphi = -0,6$ und 900 °C. Die durchgezogenen bzw. gestrichelten Linien sind einem Avrami-Verlauf in Gleichung 45 angepasst. 114
- 5.14 Dehnungsinduzierte Nb(C,N)-Ausscheidungskinetik. a) Ausgeschiedener Anteil von Nb, ξ , ausgedrückt durch eine Anpassung an Avrami-Kurvenverläufe für die verschiedenen Umformtemperaturen und im Falle von 900 °C einer höheren Umformung ($\varphi = -0,6$ statt $\varphi = -0,3$). b) Zeit-Temperatur-Umwandlung (ZTU)-Schaubild der dehnungsinduzierten Nb(C,N)-Ausscheidung. Die Zeiten sind errechnet mittels Gleichung 45 für die ausgeschiedenen Fraktionen 0,05 und 0,95, also 5 und 95 % Ausscheidung. 115
- 5.15 Wachstum von Nb(C,N) für verschiedene Umformtemperaturen und berechnet nach Gleichung 52. Die gestrichelten Linien beziehen sich auf die höhere Verformung ($\varphi = -0,6$) gegenüber den anderen Verläufen, bei denen der Umformgrad $\varphi = -0,3$ betrug. a) Radientwicklung für Diffusionsparameter von Nb in Austenit nach Kurokawa *et al.* [134], b) nach [163] und verwendet in [159]. 118

5.16	Größenverteilung von Ausscheidungen ermittelt aus STEM-in-REM-Aufnahmen von C-Replika, mit Daten aus der Masterarbeit von Herges [86]. Die Ausscheidungsgrößenverteilung der Reihe 950 °C/ $\varphi = -0,3$ verschiebt sich zu größeren Werten mit steigender Zeit nach der Umformung, stagniert jedoch bei 250 s. Im Vergleich sind die Ausscheidungen bei 900 °C und einer Umformung mit $\varphi = -0,6$ auch nach 200 s kleiner.	120
5.17	Die Rekristallisationskinetik Nb8+Ti bei der Warmumformung ($\varphi = -0,3$). a) Erweichung nach dem sog. Doppelschlagversuch für verschiedene Temperaturen und Zeiten zwischen den Umformschritten. Bei Umformung bei 950 °C ist ein Stoppen der Erweichung für einen Zeitbereich zwischen etwa 10 und 100 s zu erkennen, der mit der dehnungsinduzierten Ausscheidung von Nb(C,N) erklärt wird. b) Die Entwicklung der PAGB zeigt eine Verkleinerung der Körner von 2 bis 100 s, weil die Rekristallisation zu einer Gefügeneubildung führt. c) Lichtmikroskopische Aufnahmen der PAGB durch Bechet-Beaujard-Ätzmittel [129] nach Warmumformung bei 950 °C/ $\varphi = -0,3$ und 2 bis 100 s. Adaptiert an [45].	122
6.1	Nb-Ausscheidung in Ferrit. a) Ausscheidungen während der Austenit-Ferrit-Transformation an der migrierenden Ferritfront (engl. <i>interphase precipitates</i> [170]), b) Ausscheidung während isothermer Behandlung (670 °C/60 min) im Ferrit mit kleinsten Ausscheidungen oder Clustern, c) Erhöhung der isothermen Temperatur auf 690 °C/60 min) zeigt deutlich größere Ausscheidungen mit teilweise plattenhafter Morphologie. Adaptiert an [45].	126
6.2	Absenkung des spezifischen Widerstands nach einer 16-stündigen isothermen Behandlung bei 300 °C im Vakuumofen (aus der Masterarbeit von Herges [86]).	128

6.3	Mikrostrukturen bei Nb-Ti-mikrolegiertem Stahl (Nb8+Ti) und Nb-freiem Ti-mikrolegiertem Stahl (Nb0+Ti). Die Ti-Zugabe hielt im betrachteten T-Bereich die Austenitkorngröße stabil, und der Einfluss von gelöstem Nb auf die Morphologie des Abschreckgefüges wird sichtbar. Die Proben wurden bei den angezeigten Austenitisierungstemperaturen für 30 min gehalten und in Wasser abgeschreckt. AC bezeichnet den Zustand der Luftabkühlung nach 30-minütigem Halten bei 1 200 °C.	130
6.4	Die größten gemessenen Standardabweichungen der Mittelwerte, $\sigma_{\bar{\rho}}$, aus wiederholten Messungen (nach erneutem Probeneinbau) in Abhängigkeit von der Probengeometrie und dem zugehörigen Kontaktabstand im jeweiligen Messaufbau. Die rechte Ordinate bezeichnet die Umrechnung von $\sigma_{\bar{\rho}}$ zu den entsprechenden Unsicherheiten bei der Bestimmung des gelösten Nb-Gehalts, $\Delta[\text{Nb}]$	131
6.5	Verschleiß der Cu-Kontaktstifte für die Spannungsmessung führen zu einer veränderten Kontaktgeometrie. Bei den kleinen Kontaktabständen l , insbesondere bei der Messung der Warmumformproben, ist dadurch evtl. der wahre Kontaktabstand bei länger zurückliegenden Messungen wie in [45] oder der Masterarbeit von Herges [86] (Abbildung 5.8) verändert gegenüber den finalen Messungen (Abbildungen 4.1 bzw. 4.7a und 5.7), bei denen l mittels Ti-Proben mit bekanntem Widerstand rückwärts errechnet wurde.	133
6.6	Fehler in Proben für die elektrische Widerstandsmessung. a) Stirnfläche einer Zylinderprobe hat eine ausgeprägte Zone, die bei der Warmumformung in der Gleeble lokal aufgeschmolzen wurde. b) Sichtbare Poren, die noch aus dem Guss stammen.	134
6.7	Übersicht über die Multiskala der Charakterisierung von Nb in Nb-Ti-mikrolegiertem HSLA-Stahl. Die elektrische Widerstandsmessung auf der mm-oder cm-Größenskala korreliert mit der Atomsondentomographie auf der sub-nm-Größenskala. Adaptiert an [45].	137

A.1	Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand $R(T)$ der Schmelze Nb08+Ti. Die Messpunkte wurden während der Abkühlung einer Probe gemessen (Anfangskühlrate $< 0,5^\circ\text{C}/\text{min}$).	140
B.1	Williamson-Hall-Plots in a) konventioneller Auftragung mit ΔK über K [179] und b) der modifizierten Variante mit ΔK über $K\sqrt{C}$ [133]. . .	145
C.1	Lichtmikroskopische Darstellung der PAGB von Nb8+Ti verschiedener Zustände, die mit dem Ätzmittel nach Bechet-Beaujard [129] angeätzt wurden. a) Gutes Ergebnis für eine warmumgeformte Probe ($950^\circ\text{C}/\varphi = -0,3/100\text{ s}$). b) Unvollständige Korngrenzen in einer austenitisierten und dann abgeschreckten Probe ($1\ 000^\circ\text{C}/30\text{ min}$).	147
C.2	Arbeitsschritte für die Herstellung von C-Replikafilmen für die STEM-in-REM-Untersuchung. a) Schema für die Herstellung. b) REM-Aufnahme durch Ätzung freigelegter Ausscheidungen auf der Stahloberfläche (adaptiert an [44]). c) Cu-Grid mit teilweise intaktem C-Replikafilm in einigen Fenstern. Die martensitische Mikrostruktur ist deutlich sichtbar in den C-Film übertragen worden. d) STEM-in-REM-Aufnahme von Ausscheidungen auf einem C-Replikafilm.	149

Literaturverzeichnis

- [1] T. Gladman, *The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels*. London: The Institute of Materials, 1997.
- [2] W. Bleck and E. Moeller, *Handbuch Stahl*. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2017.
- [3] N. Maruyama and G. Smith, "Effect of nitrogen and carbon on the early stage of austenite recrystallisation in iron–niobium alloys," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 327, no. 1, pp. 34–39, 2002.
- [4] K. Nishioka and K. Ichikawa, "Progress in thermomechanical control of steel plates and their commercialization," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 13, no. 2, p. 023001, 2012.
- [5] S. Vervynckt, K. Verbeken, P. Thibaux, M. Liebeherr, and Y. Houbaert, "Austenite Recrystallization–Precipitation Interaction in Niobium Microalloyed Steels," *ISIJ International*, vol. 49, no. 6, pp. 911–920, 2009.
- [6] K. Lücke and K. Detert, "A quantitative theory of grain-boundary motion and recrystallization in metals in the presence of impurities," *Acta Metallurgica*, vol. 5, no. 11, pp. 628–637, 1957.
- [7] J. W. Cahn, "The impurity-drag effect in grain boundary motion," *Acta Metallurgica*, vol. 10, no. 9, pp. 789–798, 1962.
- [8] M. Hillert and B. Sundman, "A solute-drag treatment of the transition from diffusion-controlled to diffusionless solidification," *Acta Metallurgica*, vol. 25, no. 1, pp. 11–18, 1977.

- [9] C. Hutchinson, H. Zurob, C. Sinclair, and Y. Brechet, "The comparative effectiveness of nb solute and nbc precipitates at impeding grain-boundary motion in nb steels," *Scripta Materialia*, vol. 59, no. 6, pp. 635–637, 2008.
- [10] L. Eisenhut, *Beschreibung der Austenitkorngrößenentwicklung in der Grobblechherzeugung mit Hilfe physikalischer Prozesssimulation*. PhD thesis, Universität des Saarlandes, 2018.
- [11] J. G. Speer and S. S. Hansen, "Austenite recrystallization and carbonitride precipitation in niobium microalloyed steels," *Metallurgical Transactions A*, vol. 20, no. 1, pp. 25–38, 1989.
- [12] L. J. Cuddy, "The effect of microalloy concentration on the recrystallization of austenite during hot deformation," in *The Metallurgical Society/AIME*, pp. 129–140, 1982.
- [13] C. Fossaert, G. Rees, T. Maurickx, and H. K. D. H. Bhadeshia, "The effect of niobium on the hardenability of microalloyed austenite," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 26, no. 1, pp. 21–30, 1995.
- [14] P. Yan and H. K. D. H. Bhadeshia, "Austenite–ferrite transformation in enhanced niobium, low carbon steel," *Materials Science and Technology*, vol. 31, no. 9, pp. 1066–1076, 2015.
- [15] A. J. Craven, K. He, L. A. J. Garvie, and T. N. Baker, "Complex heterogeneous precipitation in titanium–niobium microalloyed Al-killed HSLA steels—I.(Ti, Nb)(C, N) particles," *Acta Materialia*, vol. 48, no. 15, pp. 3857–3868, 2000.
- [16] S. Hong, K. Kang, and C. Park, "Strain-induced precipitation of NbC in Nb and Nb–Ti microalloyed HSLA steels," *Scripta Materialia*, vol. 46, no. 2, pp. 163–168, 2002.
- [17] V. K. Lakshmanan and J. S. Kirkaldy, "Solubility product for niobium carbide in austenite," *Metallurgical Transactions A*, vol. 15, no. 3, pp. 541–544, 1984.
- [18] H. Nordberg and B. Aronsson, "Solubility of niobium carbide in austenite," *J Iron Steel Inst*, vol. 206, no. 12, pp. 1263–1266, 1968.

- [19] T. Mori, M. Tokizane, K. Yamaguchi, E. Sunami, and Y. Nakazima, "Thermodynamic Properties of Niobium Carbides and Nitrides in Steels," *Tetsu-to-Hagane*, vol. 54, no. 7, pp. 763–776, 1968.
- [20] T. N. Baker, "Microalloyed steels," *Ironmaking & Steelmaking*, vol. 43, no. 4, pp. 264–307, 2016.
- [21] X. Ma, C. Miao, B. Langelier, and S. Subramanian, "Suppression of strain-induced precipitation of NbC by epitaxial growth of NbC on pre-existing TiN in Nb-Ti microalloyed steel," *Materials & Design*, vol. 132, pp. 244–249, 2017.
- [22] H. C. Wang, C. Somsen, Y. J. Li, S. G. Fries, E. Detemple, and G. Eggeler, "Effect of Nb on improving the impact toughness of Mo-containing low-alloyed steels," *Journal of Materials Science*, vol. 54, no. 9, pp. 7307–7321, 2019.
- [23] M. L. Martin, M. Dadfarnia, A. Nagao, S. Wang, and P. Sofronis, "Enumeration of the hydrogen-enhanced localized plasticity mechanism for hydrogen embrittlement in structural materials," *Acta Materialia*, vol. 165, pp. 734–750, 2019.
- [24] Y.-S. Chen, H. Lu, J. Liang, A. Rosenthal, H. Liu, G. Sneddon, I. McCarroll, Z. Zhao, W. Li, A. Guo, and J. M. Cairney, "Observation of hydrogen trapping at dislocations, grain boundaries, and precipitates," *Science*, vol. 367, no. 6474, pp. 171–175, 2020.
- [25] C. Klinkenberg and H. Klein, "Synchrotron Investigation on the Precipitation Behaviour of Niobium Microalloyed Steel," *Materials Science Forum*, vol. 879, pp. 948–953, 2016.
- [26] H. Lee, K.-S. Park, J. H. Lee, Y.-U. Heo, D.-W. Suh, and H. K. D. H. Bhadeshia, "Dissolution Behaviour of NbC during Slab Reheating," *ISIJ International*, vol. 54, no. 7, pp. 1677–1681, 2014.
- [27] A. Hegetschweiler, T. Staudt, and T. Kraus, "An improved method for the matrix dissolution extraction of nanoparticles from microalloyed steel," *Journal of Materials Science*, vol. 54, no. 7, pp. 5813–5824, 2019.

- [28] P. Gong, E. Palmiere, and W. Rainforth, "Dissolution and precipitation behaviour in steels microalloyed with niobium during thermomechanical processing," *Acta Materialia*, vol. 97, pp. 392–403, 2015.
- [29] A. L. Rivas, E. Vidal, D. K. Matlock, and J. G. Speer, "Electrochemical extraction of microalloy carbides in Nb-steel," *Revista de Metalurgia*, vol. 44, no. 5, pp. 447–456, 2008.
- [30] A. Hegetschweiler, O. Borovinskaya, T. Staudt, and T. Kraus, "Single-Particle Mass Spectrometry of Titanium and Niobium Carbonitride Precipitates in Steels," *Analytical Chemistry*, vol. 91, no. 1, pp. 943–950, 2019.
- [31] W. J. Liu and J. J. Jonas, "A stress relaxation method for following carbonitride precipitation in austenite at hot working temperatures," *Metallurgical Transactions A*, vol. 19, no. 6, pp. 1403–1413, 1988.
- [32] T. M. Maccagno, J. J. Jonas, S. Yue, B. J. McCrady, R. Slobodan, and D. Deeks, "Determination of Recrystallization Stop Temperature from Rolling Mill Logs and Comparison with Laboratory Simulation Results," *ISIJ International*, vol. 34, no. 11, pp. 917–922, 1994.
- [33] P. Uranga, I. Gutiérrez, and B. López, "Determination of recrystallization kinetics from plane strain compression tests," *Materials Science and Engineering A*, vol. 578, pp. 174–180, 2013.
- [34] A. Graux, S. Cazottes, D. Fabrègue, M. Perez, and F. Danoix, "An alternative method for the measurement of precipitate volume fractions in microalloyed steels by the means of atom probe tomography," *Materials Characterization*, vol. 164, p. 110308, 2020.
- [35] M. P. Garcia, H. Chen, M. Eizadjou, B. Lim, S. P. Ringer, and F. J. Barbaro, "Quantitative analysis of nb in solid solution in low carbon steels by atom probe tomography and inductively coupled plasma mass spectroscopy," *Materials Characterization*, vol. 179, p. 111308, 2021.

- [36] R. Simoneau, G. Bégin, and A. H. Marquis, "Progress of NbCN precipitation in HSLA steels as determined by electrical resistivity measurements," *Metal Science*, vol. 12, no. 8, pp. 381–386, 1978.
- [37] J. Park and Y. Lee, "Determination of Nb(C,N) dissolution temperature by electrical resistivity measurement in a low-carbon microalloyed steel," *Scripta Materialia*, vol. 56, no. 3, pp. 225–228, 2007.
- [38] J.-G. Jung, J.-S. Park, J. Kim, and Y.-K. Lee, "Carbide precipitation kinetics in austenite of a Nb–Ti–V microalloyed steel," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, no. 16-17, pp. 5529–5535, 2011.
- [39] M. Asano, T. Masumura, T. Tsuchiyama, S. Takaki, J. Takahashi, and K. Ushioda, "Quantitative evaluation of Cu particle dissolution in cold-worked ferritic steel," *Scripta Materialia*, vol. 140, pp. 18–22, 2017.
- [40] T. Masumura, T. Taniguchi, S. Uranaka, I. Hirashima, T. Tsuchiyama, N. Maruyama, H. Shirahata, and R. Uemori, "Estimation of solute carbon concentration by electrical resistivity measurement in martensitic steel," *Tetsu-To-Hagane/Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, vol. 106, no. 11, pp. 835–843, 2020.
- [41] S. Esmaeili, D. Lloyd, and W. Poole, "Effect of natural aging on the resistivity evolution during artificial aging of the aluminum alloy AA6111," *Materials Letters*, vol. 59, no. 5, pp. 575–577, 2005.
- [42] S. Esmaeili, D. Vaumousse, M. W. Zandbergen, W. J. Poole, A. Cerezo, and D. J. Lloyd, "A study on the early-stage decomposition in the Al–Mg–Si–Cu alloy AA6111 by electrical resistivity and three-dimensional atom probe," *Philosophical Magazine*, vol. 87, no. 25, pp. 3797–3816, 2007.
- [43] J. Webel, H. Mohrbacher, E. Detemple, D. Britz, and F. Mücklich, "Quantitative analysis of mixed niobium-titanium carbonitride solubility in HSLA steels based on atom probe tomography and electrical resistivity measurements," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 18, pp. 2048–2063, 2022.

- [44] J. Weibel, L. Weber, E. Vardo, D. Britz, T. Kraus, and F. Mücklich, "Particle encapsulation techniques for atom probe tomography of precipitates in microalloyed steels," *Ultramicroscopy*, vol. 223, p. 113219, 2021.
- [45] J. Weibel, A. Herges, D. Britz, E. Detemple, V. Flaxa, H. Mohrbacher, and F. Mücklich, "Tracing Microalloy Precipitation in Nb-Ti HSLA Steel during Austenite Conditioning," *Metals*, vol. 10, no. 2, p. 243, 2020.
- [46] S. Bhole, J. Nemade, L. Collins, and C. Liu, "Effect of nickel and molybdenum additions on weld metal toughness in a submerged arc welded HSLA line-pipe steel," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 173, no. 1, pp. 92–100, 2006.
- [47] S. U. Koh, B. Y. Yang, and K. Y. Kim, "Effect of Alloying Elements on the Susceptibility to Sulfide Stress Cracking of Line Pipe Steels," *Corrosion*, vol. 60, no. 3, pp. 262–274, 2004.
- [48] X. Mao, *Titanium Microalloyed Steel: Fundamentals, Technology, and Products*. Singapore: Springer Singapore, 2019.
- [49] S.-J. Lee, D. K. Matlock, and C. J. Van Tyne, "An Empirical Model for Carbon Diffusion in Austenite Incorporating Alloying Element Effects," *ISIJ International*, vol. 51, no. 11, pp. 1903–1911, 2011.
- [50] Gleeble Dynamic Systems Inc. <https://www.leeble.com/products/leeble-systems/leeble-3800.html>. (Abgerufen am 20.04.2022).
- [51] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials science and engineering*, vol. 5. John wiley & sons New York, 2011.
- [52] Y. Gondo and Z. Funatogawa, "On the Temperature Dependency of Magneto-resistance Effect of Iron Single Crystal," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 7, no. 1, 1952.
- [53] M. Tondra, D. K. Lottis, K. T. Riggs, Y. Chen, E. D. Dahlberg, and G. A. Prinz, "Thickness dependence of the anisotropic magnetoresistance in epitaxial iron films," *Journal of Applied Physics*, vol. 73, no. 10, pp. 6393–6395, 1993.

- [54] M. N. Ou, S. R. Harutyunyan, and Y. Y. Chen, "Magnetic and Magneto-resistive Properties of Highly Ordered Iron Nanowire Arrays," in *Asian Magnetism Conference 2008 & KMS 2008 Winter Conference*, 2008.
- [55] D. Meschede, *Gerthsen Physik*. Springer-Lehrbuch, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 25 ed., 2015.
- [56] J. Jensen, W. Tuttle, R. Stewart, H. Brechna, and A. Prodell, "Electrical Resistivity of Some Metallic Elements and Commercial Alloys," *Brookhaven National Laboratory Selected Cryogenic Data Notebook*, 1980.
- [57] K. E. Saeger, "Hall Effect and Magnetoresistance in Copper Single Crystals at Low Temperatures," *Physica Status Solidi (b)*, vol. 28, no. 2, pp. 589–602, 1968.
- [58] W. Kierspe, "Influence of Transition Elements on Thermal Conductivity of Copper," *Zeitschrift Metallkunde*, vol. 58, no. 12, pp. 895–902, 1967.
- [59] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 7. ausgabe (deutsche fassung) ed., 1988.
- [60] F. Richter, "Magnetic and other physical properties of X52 , X60 , X70 , and X80 grade linepipe steels," *Steel Research International*, vol. 60, no. 9, pp. 417–424, 1989.
- [61] S. Arajs, F. C. Schwerer, and R. M. Fisher, "Residual Resistivities of Binary Iron Alloys," *Physica Status Solidi (B)*, vol. 33, no. 2, pp. 731–740, 1969.
- [62] A. Goldman, *Handbook of Modern Ferromagnetic Materials*. Boston, MA: Springer US, 1999.
- [63] I. A. Campbell, A. Fert, and R. Pomeroy, "Evidence for two current conduction iron," *Philosophical Magazine*, vol. 15, no. 137, pp. 977–983, 1967.
- [64] N. Mott, "Electrons in transition metals," *Advances in Physics*, vol. 13, no. 51, pp. 325–422, 1964.
- [65] U. Bohnenkamp and R. Sandström, "Evaluation of the electrical resistivity of steels," *Steel Research*, vol. 71, no. 10, pp. 410–416, 2000.

- [66] U. Bohnenkamp, R. Sandström, and G. Grimvall, "Electrical resistivity of steels and face-centered-cubic iron," *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 8, pp. 4402–4407, 2002.
- [67] H. Wagenblast and S. Arajs, "Electrical Resistivity of Iron-Carbon Alloys," *Journal of Applied Physics*, vol. 39, no. 13, pp. 5885–5889, 1968.
- [68] M. Littmann, "Iron and silicon-iron alloys," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 7, no. 1, pp. 48–60, 1971.
- [69] J. S. Park, Y. S. Ha, S. J. Lee, and Y. K. Lee, "Dissolution and precipitation kinetics of Nb(C,N) in austenite of a low-carbon Nb-microalloyed steel," *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, vol. 40, no. 3, pp. 560–568, 2009.
- [70] J.-G. Jung, J.-H. Bae, and Y.-K. Lee, "Quantitative evaluation of dynamic precipitation kinetics in a complex Nb-Ti-V microalloyed steel using electrical resistivity measurements," *Metals and Materials International*, vol. 19, no. 5, pp. 1159–1162, 2013.
- [71] H. K. D. H. Bhadeshia and R. Honeycombe, *Steels Microstructure and Properties*. Butterworth-Heinemann, 3rd ed., 2006.
- [72] R. A. Brown, "Electrical resistivity of dislocations in metals," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 7, no. 7, pp. 1283–1295, 1977.
- [73] A. S. Karolik and A. A. Luhvich, "Calculation of electrical resistivity produced by dislocations and grain boundaries in metals," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 6, no. 4, pp. 873–886, 1994.
- [74] R. A. Brown, "A dislocation model of grain boundary electrical resistivity," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 7, no. 8, pp. 1477–1488, 1977.
- [75] S. Arajs, B. F. Oliver, and J. T. Michalak, "Effect of Grain Boundaries on the Electrical Resistivity of High-Purity Iron at 4.2°K," *Journal of Applied Physics*, vol. 38, no. 4, pp. 1676–1677, 1967.

- [76] F. Khodabakhshi and M. Kazeminezhad, "The effect of constrained groove pressing on grain size, dislocation density and electrical resistivity of low carbon steel," *Materials and Design*, vol. 32, no. 6, pp. 3280–3286, 2011.
- [77] I. Bakonyi, V. A. Isnaini, T. Kolonits, Z. Czigány, J. Gubicza, L. K. Varga, E. Tóth-Kádár, L. Pogány, L. Péter, and H. Ebert, "The specific grain-boundary electrical resistivity of Ni," *Philosophical Magazine*, vol. 99, no. 9, pp. 1139–1162, 2019.
- [78] Y. Miyajima, T. Shinohara, H. Adachi, T. Fujii, and S. Onaka, "Change in Electrical Resistivity of Pure Cu Processed by Accumulative Roll Bonding," *Materials Transactions*, vol. 59, no. 3, pp. 393–398, 2018.
- [79] S. Antonov, B. Li, B. Gault, and Q. Tan, "The effect of solute segregation to deformation twin boundaries on the electrical resistivity of a single-phase superalloy," *Scripta Materialia*, vol. 186, pp. 208–212, 2020.
- [80] P. L. Rossiter, *The electrical resistivity of metals and alloys*. Cambridge: Cambridge University Press, 1987.
- [81] N. Maruyama, S. Tabata, and H. Kawata, "Excess Solute Carbon and Tetragonality in As-Quenched Fe-1Mn-C (C:0.07 to 0.8 Mass Pct) Martensite," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 51, pp. 1085–1097, mar 2020.
- [82] A. J. Hillel and P. L. Rossiter, "Resistivity mechanisms during clustering in alloys," *Philosophical Magazine B*, vol. 44, no. 3, pp. 383–388, 1981.
- [83] A. Eivani, H. Ahmed, J. Zhou, and J. Duszczuk, "Correlation between Electrical Resistivity, Particle Dissolution, Precipitation of Dispersoids, and Recrystallization Behavior of AA7020 Aluminum Alloy," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 40, no. 10, pp. 2435–2446, 2009.
- [84] K. Y. Xie, T. Zheng, J. M. Cairney, H. Kaul, J. G. Williams, F. J. Barbaro, C. R. Killmore, and S. P. Ringer, "Strengthening from Nb-rich clusters in a Nb-microalloyed steel," *Scripta Materialia*, vol. 66, no. 9, pp. 710–713, 2012.
- [85] A. J. Deardo, "Niobium in modern steels," *International Materials Reviews*, vol. 48, no. 6, pp. 371–402, 2003.

- [86] A. Herges, "Elektrische Widerstandsmessung zur Charakterisierung der Ausscheidungskinetik von Niob-mikrolegiertem HSLA-Stahl," *Masterarbeit, Universität des Saarlandes*, 2020.
- [87] B. Gault, M. P. Moody, J. M. Cairney, and S. P. Ringer, *Atom Probe Microscopy*, vol. 160 of *Springer Series in Materials Science*. New York, NY: Springer New York, 2012.
- [88] D. R. Kingham, "The post-ionization of field evaporated ions: A theoretical explanation of multiple charge states," *Surface Science*, vol. 116, no. 2, pp. 273–301, 1982.
- [89] B. Gault, F. Danoix, K. Hoummada, D. Mangelinck, and H. Leitner, "Impact of directional walk on atom probe microanalysis," *Ultramicroscopy*, vol. 113, pp. 182–191, 2012.
- [90] M. Thuvander, J. Weidow, J. Angseryd, L. Falk, F. Liu, M. Sonestedt, K. Stiller, and H.-O. Andrén, "Quantitative atom probe analysis of carbides," *Ultramicroscopy*, vol. 111, no. 6, pp. 604–608, 2011.
- [91] J. Angseryd, F. Liu, H.-O. Andrén, S. Gerstl, and M. Thuvander, "Quantitative APT analysis of Ti(C,N)," *Ultramicroscopy*, vol. 111, no. 6, pp. 609–614, 2011.
- [92] G. Miyamoto, K. Shinbo, and T. Furuhashi, "Quantitative measurement of carbon content in Fe–C binary alloys by atom probe tomography," *Scripta Materialia*, vol. 67, no. 12, pp. 999–1002, 2012.
- [93] D. J. Larson, T. J. Prosa, R. M. Ulfing, B. P. Geiser, and T. F. Kelly, *Local Electrode Atom Probe Tomography*. New York, NY: Springer New York, 2013.
- [94] A. J. London, "Quantifying Uncertainty from Mass-Peak Overlaps in Atom Probe Microscopy," *Microscopy and Microanalysis*, vol. 25, no. 2, pp. 378–388, 2019.
- [95] J. Webel, "Private Diskussionen mit Baptiste Gault," 2017.

- [96] P. Hofer, M. K. Miller, S. S. Babu, S. a. David, and H. Cerjak, "Atom probe field ion microscopy investigation of boron containing martensitic 9 Pct chromium steel," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 31, no. 13, pp. 975–984, 2000.
- [97] L. Yao, J. Cairney, C. Zhu, and S. Ringer, "Optimisation of specimen temperature and pulse fraction in atom probe microscopy experiments on a microalloyed steel," *Ultramicroscopy*, vol. 111, no. 6, pp. 648–651, 2011.
- [98] K. Y. Xie, L. Yao, C. Zhu, J. M. Cairney, C. R. Killmore, F. J. Barbaro, J. G. Williams, and S. P. Ringer, "Effect of Nb Microalloying and Hot Rolling on Microstructure and Properties of Ultrathin Cast Strip Steels Produced by the CASTRIP® Process," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 42, no. 8, pp. 2199–2206, 2011.
- [99] K. Y. Xie, S. L. Shrestha, P. J. Felfer, J. M. Cairney, C. R. Killmore, K. R. Carpenter, H. R. Kaul, and S. P. Ringer, "High Strength and Retained Ductility Achieved in a Nitrided Strip Cast Nb-Microalloyed Steel," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 44, no. 2, pp. 848–855, 2013.
- [100] T. Dorin, K. Wood, A. Taylor, P. Hodgson, and N. Stanford, "Effect of coiling treatment on microstructural development and precipitate strengthening of a strip cast steel," *Acta Materialia*, vol. 115, pp. 167–177, 2016.
- [101] Y. Zhang, G. Miyamoto, and T. Furuhashi, "Atom Probe Compositional Analysis of Interphase Precipitated Nano-Sized Alloy Carbide in Multiple Microalloyed Low-Carbon Steels," *Microscopy and Microanalysis*, vol. 25, no. 2, pp. 447–453, 2019.
- [102] J. Takahashi, K. Kawakami, and Y. Kobayashi, "Study on Quantitative Analysis of Carbon and Nitrogen in Stoichiometric θ -Fe₃C and γ -Fe₄N by Atom Probe Tomography," *Microscopy and Microanalysis*, vol. 26, no. 2, pp. 185–193, 2020.
- [103] W. Sha, L. Chang, G. Smith, Liu Cheng, and E. Mittemeijer, "Some aspects of atom-probe analysis of Fe-C and Fe-N systems," *Surface Science*, vol. 266, no. 1-3, pp. 416–423, 1992.

- [104] B. Langelier, H. P. Van Landeghem, G. A. Botton, and H. S. Zurob, "Interface Segregation and Nitrogen Measurement in Fe–Mn–N Steel by Atom Probe Tomography," *Microscopy and Microanalysis*, vol. 23, no. 2, pp. 385–395, 2017.
- [105] P. Jessner, R. Danoix, B. Hannoyer, and F. Danoix, "Investigations of the nitrated subsurface layers of an Fe–Cr-model alloy," *Ultramicroscopy*, vol. 109, no. 5, pp. 530–534, 2009.
- [106] F. G. Caballero, M. K. Miller, and C. Garcia-Mateo, "Atom Probe Tomography Analysis of Precipitation during Tempering of a Nanostructured Bainitic Steel," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 42, pp. 3660–3668, dec 2011.
- [107] T. Jeske and G. Schmitz, "Influence of the microstructure on the interreaction of Al/Ni investigated by tomographic atom probe," *Materials Science and Engineering A*, vol. 327, no. 1, pp. 101–108, 2002.
- [108] A. Grenier, S. Duguay, J. P. Barnes, R. Serra, N. Rolland, G. Audoit, P. Morin, P. Gouraud, D. Cooper, D. Blavette, and F. Vurpillot, "Three dimensional imaging and analysis of a single nano-device at the ultimate scale using correlative microscopy techniques," *Applied Physics Letters*, vol. 106, no. 21, pp. 1–6, 2015.
- [109] F. Vurpillot, A. Bostel, and D. Blavette, "Trajectory overlaps and local magnification in three-dimensional atom probe," *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 21, pp. 3127–3129, 2000.
- [110] G. Antczak and G. Ehrlich, "Jump processes in surface diffusion," *Surface Science Reports*, vol. 62, no. 2, pp. 39–61, 2007.
- [111] C. Ledermueller, H. I. Pratiwi, R. F. Webster, M. Eizadjou, S. P. Ringer, and S. Primmig, "Microalloying effects of Mo versus Cr in HSLA steels with ultrafine-grained ferrite microstructures," *Materials & Design*, vol. 185, p. 108278, 2020.
- [112] C. Enloe, K. Findley, C. Parish, M. Miller, B. De Cooman, and J. Speer, "Compositional evolution of microalloy carbonitrides in a Mo-bearing microalloyed steel," *Scripta Materialia*, vol. 68, no. 1, pp. 55–58, 2013.

- [113] M. Nöhner, W. Mayer, S. Primig, S. Zamberger, E. Kozeschnik, and H. Leitner, "Influence of Deformation on the Precipitation Behavior of Nb(CN) in Austenite and Ferrite," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 45, no. 10, pp. 4210–4219, 2014.
- [114] F. Danoix, E. Bémont, P. Maugis, and D. Blavette, "Atom Probe Tomography I. Early Stages of Precipitation of NbC and NbN in Ferritic Steels," *Advanced Engineering Materials*, vol. 8, no. 12, pp. 1202–1205, 2006.
- [115] C. Hin, Y. Bréchet, P. Maugis, and F. Soisson, "Kinetics of heterogeneous dislocation precipitation of NbC in alpha-iron," *Acta Materialia*, vol. 56, no. 19, pp. 5535–5543, 2008.
- [116] H. Zou and J. S. Kirkaldy, "Thermodynamic calculation and experimental verification of the carbonitride-austenite equilibrium in Ti-Nb microalloyed steels," *Metallurgical Transactions A*, vol. 23, no. 2, pp. 651–657, 1992.
- [117] J. Kunze, C. Mickel, G. Backmann, B. Beyer, M. Reibold, and C. Klinkenberg, "Precipitation of titanium nitride in low-alloyed steel during cooling and deformation," *Steel Research*, vol. 68, no. 10, pp. 441–449, 1997.
- [118] H. Berns and W. Theisen, *Eisenwerkstoffe - Stahl und Gusseisen*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 3. auflage ed., 2006.
- [119] D. San Martín, F. G. Caballero, C. Capdevila, and C. García de Andrés, "Austenite Grain Coarsening Under the Influence of Niobium Carbonitrides," *Materials Transactions*, vol. 45, no. 9, pp. 2797–2804, 2004.
- [120] M. Kapoor, R. O'Malley, and G. B. Thompson, "Atom Probe Tomography Study of Multi-microalloyed Carbide and Carbo-Nitride Precipitates and the Precipitation Sequence in Nb-Ti HSLA Steels," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 47, no. 5, pp. 1984–1995, 2016.
- [121] A. Costa e Silva *Calphad*.

- [122] K. Xu, B. G. Thomas, and R. O'malley, "Equilibrium Model of Precipitation in Microalloyed Steels," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 42, no. 2, pp. 524–539, 2011.
- [123] K. Narita, "Physical Chemistry of the Groups IVa (Ti, Zr), Va (V, Nb, Ta) and the Rare Earth Elements in Steel," *Trans Iron Steel Inst Jap*, vol. 15, no. 3, pp. 145–152, 1975.
- [124] E. J. Pavlina, J. G. Speer, and C. J. Van Tyne, "Equilibrium solubility products of molybdenum carbide and tungsten carbide in iron," *Scripta Materialia*, vol. 66, no. 5, pp. 243–246, 2012.
- [125] J. W. Cahn and J. E. Hilliard, "On the equilibrium segregation at a grain boundary," *Acta Metallurgica*, vol. 7, no. 3, pp. 219–221, 1959.
- [126] P. Lejcek, *Grain boundary segregation in metals*, vol. 136. Springer Science & Business Media, 2010.
- [127] Y. J. Li, D. Ponge, P. Choi, and D. Raabe, "Atomic scale investigation of non-equilibrium segregation of boron in a quenched Mo-free martensitic steel," *Ultra-microscopy*, vol. 159, pp. 240–247, 2015.
- [128] R. Faulkner, "Impurity diffusion constants and vacancy–impurity binding energies in solids," *Materials Science and Technology*, vol. 1, no. 6, pp. 442–447, 1985.
- [129] S. Béchet and L. Beaujard, "Nouveau réactif pour la mise en évidence micrographique du grain austénitique des aciers trempés ou trempés-revenus," *Revue de métallurgie*, vol. 52, no. 10, pp. 830–836, 1955.
- [130] B. W. Krakauer and D. N. Seidman, "Absolute atomic-scale measurements of the Gibbsian interfacial excess of solute at internal interfaces," *Physical Review B*, vol. 48, no. 9, pp. 6724–6727, 1993.
- [131] D. Raabe, M. Herbig, S. Sandlöbes, Y. Li, D. Tytko, M. Kuzmina, D. Ponge, and P.-P. Choi, "Grain boundary segregation engineering in metallic alloys: A pathway to the design of interfaces," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 18, no. 4, pp. 253–261, 2014.

- [132] C. R. Hutchinson, H. S. Zurob, C. W. Sinclair, and Y. J. M. Brechet, "The comparative effectiveness of Nb solute and NbC precipitates at impeding grain-boundary motion in Nb steels," *Scripta Materialia*, vol. 59, no. 6, pp. 635–637, 2008.
- [133] T. Ungár and A. Borbély, "The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: A new approach to line profile analysis," *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 21, pp. 3173–3175, 1996.
- [134] S. Kurokawa, J. E. Ruzzante, A. M. Hey, and F. Dymont, "Diffusion of Nb in Fe and Fe alloys," *Metal Science*, vol. 17, no. 9, pp. 433–438, 1983.
- [135] D. A. Porter and K. E. Easterling, *Phase transformations in metals and alloys*. CRC press, 2nd ed. ed., 1992.
- [136] H. L. Andrade, M. G. Akben, and J. J. Jonas, "Effect of molybdenum, niobium, and vanadium on static recovery and recrystallization and on solute strengthening in microalloyed steels," *Metallurgical Transactions A*, vol. 14, no. 10, pp. 1967–1977, 1983.
- [137] E. J. Palmiere, C. I. Garcia, and A. J. DeArdo, "Compositional and microstructural changes which attend reheating and grain coarsening in steels containing niobium," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 25, no. 2, pp. 277–286, 1994.
- [138] J. Stock, C. Enloe, R. J. O'Malley, K. O. Findley, and J. G. Speer, "Cooling Rate Effects on the As-Cast Titanium Nitride Precipitation Size Distribution in a Low Carbon Steel," in *AIST Transactions*, vol. 11, pp. 180–187, Association for Iron & Steel Technology (AIST), 2013.
- [139] I. Arganda-Carreras, V. Kaynig, C. Rueden, K. W. Eliceiri, J. Schindelin, A. Cardona, and H. S. Seung, "Trainable Weka Segmentation: A machine learning tool for microscopy pixel classification," *Bioinformatics*, vol. 33, no. 15, pp. 2424–2426, 2017.
- [140] H. Adrian and F. B. Pickering, "Effect of titanium additions on austenite grain growth kinetics of medium carbon V–Nb steels containing 0.008–0.018% Ti," *Science and Technology*, vol. 7, no. 2, pp. 176–182, 1991.

- [141] M. Hillert and L. Staffansson, "The Regular Solution Model for Stoichiometric Phases and Ionic Melts," *Acta Chemica Scandinavia*, vol. 24, pp. 3618–3626, 1970.
- [142] J. G. Speer, J. R. Michael, and S. S. Hansen, "Carbonitride Precipitation in Niobium / Vanadium Microalloyed Steels," *Metallurgical Transactions*, vol. 18A, pp. 211–222, 1987.
- [143] P. R. Rios, "Expression for solubility product of niobium carbonitride in austenite," *Materials Science and Technology*, vol. 4, no. 4, pp. 324–327, 1988.
- [144] P. Rios, "Method for the determination of mole fraction and composition of a multicomponent f.c.c. carbonitride," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 142, no. 1, pp. 87–94, 1991.
- [145] H. Zou and J. S. Kirkaldy, "Carbonitride precipitate growth in titanium/niobium microalloyed steels," *Metallurgical Transactions A*, vol. 22, no. 7, pp. 1511–1524, 1991.
- [146] L. Xiaodong, J. K. Solberg, R. Gjengedal, and A. O. Kluken, "An expression for solubility product of complex carbonitrides in multicomponent microalloyed austenite," *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 31, no. 12, pp. 1607–1612, 1994.
- [147] P. R. Rios, "Comment on 'an expression for solubility product of complex carbonitrides in multicomponent microalloyed austenite' by X. Liu et al.," *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 33, no. 2, pp. 337–339, 1995.
- [148] W. Roberts and A. Sandberg, "Report No. IM-1489," tech. rep., Swedish Institute for Metals Research, Stockholm, 1980.
- [149] C. Wagner, *Thermodynamics of Alloys*. Addison-Wesley Press, 1952.
- [150] R. C. Sharma, V. K. Lakshmanan, and J. S. Kirkaldy, "Solubility of niobium carbide and niobium carbonitride in alloyed austenite and ferrite," *Metallurgical Transactions A*, vol. 15, no. 3, pp. 545–553, 1984.

- [151] B. Dutta, E. Valdes, and C. Sellars, "Mechanism and kinetics of strain induced precipitation of Nb(C,N) in austenite," *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 40, no. 4, pp. 653–662, 1992.
- [152] B. Dutta, E. Palmiere, and C. Sellars, "Modelling the kinetics of strain induced precipitation in Nb microalloyed steels," *Acta Materialia*, vol. 49, no. 5, pp. 785–794, 2001.
- [153] S. Medina, I. Ruiz-Bustanza, J. Robla, and J. Calvo, "Theoretical and Experimental Nucleation and Growth of Precipitates in a Medium Carbon–Vanadium Steel," *Metals*, vol. 7, no. 2, p. 45, 2017.
- [154] I. Weiss and J. J. Jonas, "Interaction between recrystallization and precipitation during the high temperature deformation of HSLA steels," *Metallurgical Transactions A*, vol. 10, no. 7, pp. 831–840, 1979.
- [155] H. K. D. H. Bhadeshia, *Bainite in steels*. IOM Communications Ltd, second ed., 2001.
- [156] A. Kolmogorov, *Selected works of A.N. Kolmogorov. Volume2: Probability Theory and Mathematical Statistics*. 1991.
- [157] W. A. Johnson and R. F. Mehl, "Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth," *Transactions of the AIME*, vol. 135, pp. 416–442, 1939.
- [158] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. I General Theory," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 7, no. 12, pp. 1103–1112, 1939.
- [159] N. Fujita and H. Bhadeshia, "Modelling precipitation of niobium carbide in austenite: multicomponent diffusion, capillarity, and coarsening," *Materials Science and Technology*, vol. 17, no. 4, pp. 403–408, 2001.
- [160] M. Akben, B. Bacroix, and J. Jonas, "Effect of vanadium and molybdenum addition on high temperature recovery, recrystallization and precipitation behavior of niobium-based microalloyed steels," *Acta Metallurgica*, vol. 31, no. 1, pp. 161–174, 1983.

- [161] J. Christian, "Chapter 11 - theory of thermally activated growth," in *The Theory of Transformations in Metals and Alloys* (J. Christian, ed.), pp. 480–528, Oxford: Pergamon, 2002.
- [162] M. E. Fine, *Phase transformation in condensed systems*. Macmillan, 1964.
- [163] *Metals Data Book*. The Japan Institute of Metals, 3rd ed., 1993.
- [164] C. Zener. As communicated by Smith, C. S. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineering*, vol. 175, pp. 48–50, 1948.
- [165] G. Li, T. M. Maccagno, D. Q. Bai, and J. J. Jonas, "Effect of Initial Grain Size on the Static Recrystallization Kinetics of Nb Microalloyed Steels," *ISIJ International*, vol. 36, no. 12, pp. 1479–1485, 1996.
- [166] A. Fernández, B. López, and J. Rodríguez-Ibabe, "Relationship between the austenite recrystallized fraction and the softening measured from the interrupted torsion test technique," *Scripta Materialia*, vol. 40, no. 5, pp. 543–549, 1999.
- [167] H. Zurob, Y. Brechet, and G. Purdy, "A model for the competition of precipitation and recrystallization in deformed austenite," *Acta Materialia*, vol. 49, no. 20, pp. 4183–4190, 2001.
- [168] F. Perrard, A. Deschamps, and P. Maugis, "Modelling the precipitation of NbC on dislocations in α -Fe," *Acta Materialia*, vol. 55, no. 4, pp. 1255–1266, 2007.
- [169] F. Perrard, A. Deschamps, F. Bley, P. Donnadiou, and P. Maugis, "A small-angle neutron scattering study of fine-scale NbC precipitation kinetics in the α -Fe-Nb-C system," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 39, no. 4, pp. 473–482, 2006.
- [170] K. Campbell and R. Honeycombe, "The Isothermal Decomposition of Austenite in Simple Chromium Steels," *Metal Science*, vol. 8, no. 1, pp. 197–203, 1974.
- [171] P. Gong, X. Liu, A. Rijkenberg, and W. Rainforth, "The effect of molybdenum on interphase precipitation and microstructures in microalloyed steels containing titanium and vanadium," *Acta Materialia*, vol. 161, pp. 374–387, 2018.

- [172] R. Okamoto, A. Borgenstam, and J. Ågren, "Interphase precipitation in niobium-microalloyed steels," *Acta Materialia*, vol. 58, no. 14, pp. 4783–4790, 2010.
- [173] A. J. Breen, K. Y. Xie, M. P. Moody, B. Gault, H.-W. Yen, C. C. Wong, J. M. Cairney, and S. P. Ringer, "Resolving the Morphology of Niobium Carbonitride Nano-Precipitates in Steel Using Atom Probe Tomography," *Microscopy and Microanalysis*, vol. 20, no. 04, pp. 1100–1110, 2014.
- [174] M. Perez, E. Courtois, D. Acevedo, T. Epicier, and P. Maugis, "Precipitation of niobium carbonitrides in ferrite: chemical composition measurements and thermodynamic modelling," *Philosophical Magazine Letters*, vol. 87, no. 9, pp. 645–656, 2007.
- [175] C. Celada-Casero, J. Sietsma, and M. J. Santofimia, "The role of the austenite grain size in the martensitic transformation in low carbon steels," *Materials and Design*, vol. 167, 2019.
- [176] ASTM B193-16, *Standard test method for resistivity of electrical conductor materials*.
- [177] Tektronix Inc. <https://www.tek.com/en/keithley-source-measure-units/keithley-smu-2400-series-sourcemeeter-manual/series-2400-sourcemeeter>. (Abgerufen am 20.04.2022).
- [178] Tektronix Inc. <https://www.tek.com/en/manual/digital-multimeter/broad-purpose-digital-multimeters-manual-2-keithley-2000-series-6-digit-multimeter-scanning>. (Abgerufen am 20.04.2022).
- [179] G. Williamson and W. Hall, "Discussion of the theories of line broadening," *Acta Metall*, vol. 1, no. 22, pp. 90006–6, 1953.
- [180] F. HajyAkbar, J. Sietsma, A. J. Böttger, and M. J. Santofimia, "An improved X-ray diffraction analysis method to characterize dislocation density in lath martensitic structures," *Materials Science and Engineering A*, vol. 639, pp. 208–218, 2015.
- [181] T. Ungár, I. Dragomir, Á. Révész, and A. Borbély, "The contrast factors of dislocations in cubic crystals: The dislocation model of strain anisotropy in practice," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 32, no. 5, pp. 992–1002, 1999.

- [182] T. H. de Keijser, J. I. Langford, E. J. Mittemeijer, and A. B. P. Vogels, "Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 15, no. 3, pp. 308–314, 1982.
- [183] J. Olivero and R. Longbothum, "Empirical fits to the Voigt line width: A brief review," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 17, no. 2, pp. 233–236, 1977.
- [184] A. M. Alshahrani, *The effects of niobium and dynamic recrystallisation on microstructural homogeneity of microalloyed steels*. PhD thesis, University of Wollongong, 2013.
- [185] G. F. Vander Voort, *Metallography, principles and practice*. ASM international, 1999.
- [186] R. Thackray, E. J. Palmiere, and O. Khalid, "Novel Etching Technique for Delineation of Prior-Austenite Grain Boundaries in Low, Medium and High Carbon Steels," *Materials*, vol. 13, no. 15, p. 3296, 2020.