

Entwicklung von ultrahochfesten Stählen für Schrauben  
und Verbindungselemente im Automobilbau  
–  
Experiment und Simulation

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Asmir Kuduzović

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der technischen Wissenschaften

Durchgeführt im Rahmen des Projektes:  
Development of ultra-high strength steels for bolts and fasteners in automotive  
in Kooperation mit voestalpine Austria Draht GmbH  
gefördert von der Christian Doppler Gesellschaft

am

Christian Doppler Laboratorium für Werkstoffmodellierung und Simulation  
Institut für Werkstoffkunde und Schweißtechnik (IWS)

Gutachter:

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Christof Sommitsch

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Bernhard Sonderegger

TECHNISCHE UNIVERSITÄT GRAZ

## Abkürzungsverzeichnis:

IWS	Institut für Werkstoffkunde und Schweißtechnik
CDL	Christian Doppler Laboratorium
PKW	Personenkraftwagen
EU	Europäische Union
HSCC	Hydrogen Stress Corrosion Cracking
FK	Festigkeitsklasse von Schrauben (beispielsweise 8.8)
REM	Rasterelektronenmikroskop
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
FELMI	Institute for Electron Microscopy and Nanoanalysis of TUG
Kt	Kerbfaktor
ZTU	Zeit-Umwandlung-Diagramm
Ms	Martensit-Starttemperatur
Me	Martensit-Endtemperatur
A <sub>c1</sub>	(Equilibrium) Temperatur für den Start der Austenitbildung
TDA	Thermische Desorption Analyse
HELP	Hydrogen Enhanced Localised Plasticity
HEDE	Hydrogen Enhanced Decohesion
AIDE	Adsorption Induced Dislocation Emission
CLT	Constant Load Test
SSRT	Slow Strain Rate Test
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
MCL	Materials Center Leoben
EFTEM	Energy Filtered Transmission Electron Microscopy
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
CA	Cellular Automata
JMAK	Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow-Gleichung
γ	Austenitphase
α	Ferritphase
JMatPro	Java-based Material Properties (Software for Materials Properties)
MatCalc	Materials Calculator (Software for thermodynamic and kinetic simulations)

## Formelzeichen:

$\Phi$	Heizrate [K/min]
$T_p$	Spitztemperatur [K]
$E_A$	Aktivierungsenergie [J/mol]
$R$	universelle Gaskonstante [J/molK]
$G$	Gibbs-Energie [J/mol]
$H$	Enthalpie [J/mol]
$T$	Temperatur des Systems [K]
$S$	Entropie [J/K]
$X$	umgewandelter Gefügeanteil
$k$	Faktor für Keimbildungs- und Wachstumsrate
$t$	Umwandlungszeit [sec]
$n$	Exponent
$X_S$	Gefügeanteil am Umwandlungsstart [0,01 %]
$X_E$	Gefügeanteil am Umwandlungsende [0,99 %]
$t_S$	Startzeit der Umwandlung [sec]
$t_E$	Endzeit der Umwandlung [sec]
$V$	Volumen der Keime der neu gebildeten Phase [m <sup>3</sup> ]
$r$	Radius der Keime [m]
$v$	Wachstumsrate [m/sec]
$\tau$	Zeitpunkt der Umwandlung nach Keimbildung
$N$	Nukleationsrate der Ferritphase [Keime/m <sup>2</sup> sec]
$C_o$	C-Konzentration in der Matrix [mol]
$C_e$	C-Konzentration im Gleichgewicht bei bestimmter Temp. [mol]
$C_\beta$	C-Konzentration im ausgeschiedenen Keim [mol]
$L$	Breite der Diffusionszone [m]
$D$	Koeffizient für Kohlenstoffdiffusion in der Matrix [m <sup>2</sup> /sec]
$x$	Dicke der Ausscheidungsplatte [m]
$D_\gamma$	Koeffizient für Kohlenstoffdiffusion im Austenit [m <sup>2</sup> /sec]
$D_{\gamma_0}$	Vorfaktor - $1,75 \cdot 10^{-5}$ [m <sup>2</sup> /sec]
$Q_\gamma$	Aktivierungsenthalpie im Austenit - 143,2 [kJ/mol]
$d_\alpha$	Diffusionskoeffizient im Ferrit [m <sup>2</sup> /sec]
$d_\gamma$	Diffusionskoeffizient im Austenit [m <sup>2</sup> /sec]
$\rho$	Geschwindigkeit der wachsenden Ferritgrenze [m/sec]
$C_a$	C-Konzentration im Austenit
$C_f$	C-Konzentration im Ferrit
$X_a$	aktueller Gefügeanteil im Austenit
$X_f$	aktueller Gefügeanteil im Ferrit
$P_0$	Korrekturfaktor abhängig von Umwandlungstemperatur

## **Kurzfassung**

### **Entwicklung von ultrahochfesten Stählen für Verbindungselemente im Automobilbau – Experiment und Simulation**

Die vorliegende Arbeit befasst sich im ersten Teil mit der Entwicklung von ultrahochfesten Stählen für Schrauben und Verbindungselemente im Automobilbau. Das Hauptproblem bei solchen Stählen ist ihre erhöhte Anfälligkeit zu wasserstoffinduziertem verzögerten Versagen. Für die Prüfung dieser Anfälligkeit wurde eine geeignete Vorrichtung entwickelt und gebaut. Anhand der aus der Literatur gewonnenen Erkenntnisse wurden Legierungskonzepte entwickelt und fünf unterschiedliche Sonderschmelzen produziert und geprüft. Die Ergebnisse zeigen das Potenzial dieser Sonderschmelzen für die Verwendung in ultrahochfesten Verbindungselementen.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die Modellierung des metallphysikalischen Vorgangs der isothermischen Phasenumwandlung von Austenit zum Ferrit beschrieben. Zur Vorhersage der Mikrostruktur während der diffusiongesteuerten Umwandlung wurde ein eigens entwickelter zellulärer Automat mit physikalisch basiertem Modell herangezogen.

## **Abstract**

### **Development of ultra-high strength steels for bolts and fasteners in automotive – experiment and simulation**

The present work deals with the development of ultra-high strength steels for bolts and fasteners in the automotive industry which constitutes the first part. The main problem with such steels is their increased susceptibility to hydrogen induced delayed fracture. In order to test the delayed fracture, a suitable device has been designed and built. Based on the gained knowledge and with our alloying concept five different trial melts were produced and tested. The results show the potential of this special melts for use in ultra-high strength fasteners.

In the second part, the modelling of the metal-physical process of isothermal phase transformation from austenite to ferrite is described. In order to predict the microstructure during the diffusion controlled transformation a specially developed cellular automaton was used with physically based model.

## Danksagung

Diese Arbeit entstand in den Jahren 2010-2013 im Rahmen meiner wissenschaftlichen Tätigkeit am Christian Doppler Laboratorium für Werkstoffmodellierung und Simulation und am Institut für Werkstoffkunde und Schweißtechnik (IWS) an der Technischen Universität Graz.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Christof Sommitsch, Vorstand des Institutes, für die Betreuung und die wissenschaftliche Unterstützung.

Ebenfalls danken mochte ich Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Bernhard Sonderegger für die Zweitbegutachtung der Dissertation.

Weiterer Dank gilt Herrn Martin Schickbichler für die gute Zusammenarbeit und die durchgeführten Programmierarbeiten.

Mein herzlicher Dank gilt auch allen Kollegen und Mitarbeitern an unserem Institut die durch ihre Diskussions- und Hilfsbereitschaft am Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. In diesem Rahmen sei auch Herrn Schausberger und Frau Rakusch für den wertvollen Beitrag durch ihre Bachelor- bzw. Diplomarbeit gedankt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Kienreich von der voestalpine Austria Draht GmbH, für die Betreuung und ausgezeichnete Zusammenarbeit.

Schließlich möchte ich meinen größten Dank an meine Familie zum Ausdruck bringen für ihre Ermutigungen all die Jahre. Von ganzem Herzen größter Dank gebührt meinen Eltern und meiner Frau Amela die mir immer zur Seite standen und ermöglichten, dass ich meine ganze Zeit und Energie in meine Doktorarbeit stecken konnte. Für die zusätzliche Motivation und jede Menge Spaß danke ich meinem Sohn Ensar und meiner Tochter Naima.

Asmir Kuduzović

Graz, Juni 2014

## EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am .....

.....

(Unterschrift)

## STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....

date

.....

(signature)

Die vorliegende Arbeit ist, wie bereits aus der Kurzfassung ersichtlich in zwei Teile bzw. Hauptkapitel gegliedert.

## Inhalt

1	Teil 1: Entwicklung von ultrahochfesten Stählen für Schrauben und Verbindungselemente im Automobilbau .....	1
1.1	Einleitung - Teil 1 .....	1
1.2	Aufgabenstellung - Teil 1 .....	3
1.3	Theoretische Grundlagen - Teil 1 .....	4
1.3.1	Wasserstoff im Stahl .....	4
1.3.2	Verbindungselemente .....	8
1.3.2.1	Besonderheiten des Wasserstoffeinflusses bei Schrauben .....	10
1.3.3	Wärmebehandlungskonzepte für hochfeste Verbindungselemente .....	14
1.3.3.1	Vergüten - Martensit .....	15
1.3.3.2	Isothermes Vergüten – Bainit .....	17
1.3.4	Theorie der Wasserstofffallen (Trapping) .....	19
1.3.5	Theorien der Wasserstoffschädigung .....	23
1.3.5.1	Hydrogen Enhanced Localised Plasticity (HELP) .....	23
1.3.5.2	Hydrogen Enhanced Decohesion (HEDE) .....	24
1.3.5.3	Adsorption Induced Dislocation Emission (AIDE) .....	26
1.3.6	Mikrostrukturelle Effekte auf die Anfälligkeit zur Wasserstoffversprödung .....	27
1.4	Untersuchte Werkstoffe - Teil 1 .....	32
1.4.1	Stahl 34CrNiMo6 .....	32
1.4.2	Stahl 40CrMoV4-6 .....	33
1.4.3	Sonderschmelzen .....	33
1.5	Angewandte Untersuchungsmethoden - Teil 1 .....	34
1.5.1	Lichtmikroskopie, REM, TEM .....	34
1.5.2	Härteprüfung, Zugversuch .....	35
1.5.3	Biegevorrichtung zur Prüfung der verzögerten Rissbildung .....	35
1.5.4	Wasserstoffmessungen .....	37
1.5.5	Übersicht aller untersuchten Werkstoffe und Gefügearten und verwendeten Methoden .....	39
1.6	Ergebnisse und Diskussion - Teil 1 .....	40
1.6.1	Stahl 34CrNiMo6 .....	40
1.6.1.1	Lichtmikroskopie, REM, TEM .....	40
1.6.1.2	Zugversuch .....	51
1.6.1.3	Prüfung der verzögerten Rissbildung .....	51
1.6.1.4	Wasserstoffmessungen .....	56
1.6.2	Stahl 40CrMoV4-6 .....	58
1.6.2.1	Lichtmikroskopie, REM, TEM .....	60

1.6.2.2	Härteprüfung, Zugversuche.....	66
1.6.2.3	Prüfung der verzögerten Rissbildung .....	67
1.6.2.4	Wasserstoffmessungen.....	68
1.7	Zusammenfassung und Ausblick - Teil 1 .....	73
2	Teil 2: Modellierungsansatz für die isotherme $\gamma \rightarrow \alpha$ Phasenumwandlung mittels zellulärer Automaten bei niedriglegierten Stählen.....	75
2.1	Einleitung - Teil 2 .....	75
2.2	Aufgabenstellung - Teil 2.....	76
2.3	Theoretische Grundlagen - Teil 2 .....	77
2.3.1	Phasenumwandlung von Austenit zum Ferrit .....	77
2.3.2	Modell der Phasenumwandlung .....	79
2.3.3	Wachstum einer Ausscheidung .....	83
2.3.4	Zelluläre Automaten .....	85
2.4	Material und Mikrostruktur - Teil 2 .....	87
2.5	Zellulärer Automat - Teil 2 .....	90
2.5.1	Allgemein .....	90
2.5.2	Nukleation .....	91
2.5.3	Definition der Übergangsregeln für Zellen .....	92
2.5.4	Aussehen der Mikrostruktur nach der Umwandlung .....	94
2.5.5	Wachstumsmodell.....	98
2.5.6	Wichtigste Befehle sowie Eingabe- und Ausgabeparameter im CA.....	100
2.6	Ergebnisse und Diskussion - Teil 2 .....	102
2.6.1	Abhängigkeit der Ergebnisse von verschiedenen CA-Einstellungen.....	108
2.7	Zusammenfassung und Ausblick - Teil 2 .....	114
3	Literaturverzeichnis.....	116
4	Abbildungsverzeichnis .....	120
5	Tabellenverzeichnis .....	123

# 1 Teil 1: Entwicklung von ultrahochfesten Stählen für Schrauben und Verbindungselemente im Automobilbau

## 1.1 Einleitung - Teil 1

In der heutigen Zeit der stetig steigenden Kraftstoffpreise und Gesetze, die eine merkliche Emissionsreduktion vorschreiben, wird viel Aufwand getrieben um den Verbrauch von Kraftfahrzeugen zu senken. Dies wird seit vielen Jahren mit Leichtbaukonzepten unter Verwendung von Aluminium, Magnesium und hochfesten Stählen unterstützt. Eine Gewichtsreduktion von 100 Kilo bei einem PKW bringt eine Senkung des Verbrauchs um zirka 0,3 bis 0,5 Liter je 100 Kilometer. Dabei verursachen drei wesentliche Faktoren eine Gewichtszunahme bei Autos:

1. höhere Sicherheitsanforderungen
2. eine stetige Vergrößerung der Autos
3. die gestiegene Komfortausstattung

Aktuell wird im Karosseriebau eine Reduzierung der Blechstärken vorangetrieben aber auch in anderen Bereichen wird der Leichtbau unterstützt wie z.B. durch Integration von verschiedenen Funktionen in ein und demselben Bauteil. Diese Maßnahmen sind aus heutiger Sicht nicht unbedingt ausreichend, da die EU die Abgasvorschriften für neue PKWs verschärft hat, in denen ab 2020 die Modellpalette im Schnitt nur 95 Gramm CO<sub>2</sub> pro Kilometer ausstoßen darf. Es stellt sich nun die Frage wie man diese Anforderungen erfüllen kann, da eine kostengünstige Gewichtsabnahme bei neueren Autos kaum oder sehr schwer erreichbar ist. Eine Abhilfe zur Erfüllung dieser Anforderungen bieten neue Motorengenerationen, welche unter dem Namen "Downsizing" entwickelt werden. Diese neuentwickelten Triebwerke haben trotz kleinerem Hubraum meistens eine vergleichbare Leistung wie bisherige, jedoch um bis zu 10% geringere CO<sub>2</sub>-Emissionen. Solche Motoren haben ein oder zwei Zylinder weniger aber eine sehr hohe spezifische Leistung (kW/cm<sup>3</sup>), welche mit aufwändiger Aufladung erreicht wird. Aktuelle Prognosen gehen von einem weiteren Wachstum solcher Motoren, wie in Abbildung 1 zu sehen ist, aus. Dieser Trend kann weiter vorangetrieben werden, unter anderem durch Verwendung von Schrauben mit höherer Festigkeit, welche entweder eine Durchmesserreduzierung erlaubt oder eventuell eine kleinere Anzahl der benötigten Schrauben in einem Motor zur Folge haben kann. Mit höherfesten Schrauben hätten dann die Motorkonstrukteure mehr Spielraum für eine effiziente Optimierung d.h. es könnten noch kompaktere und leichtere Motoren gebaut werden.

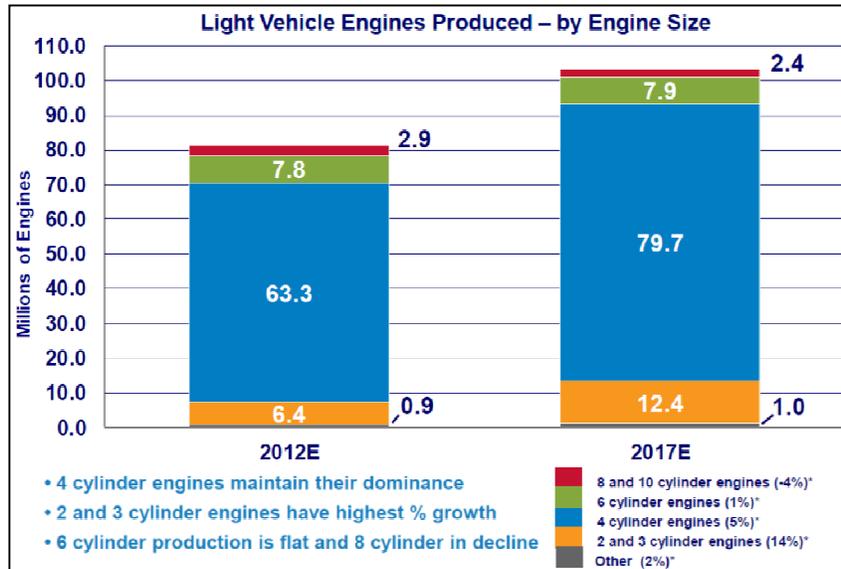


Abbildung 1: Prognose der globalen Motor Downsizing-Tendenz [1]

Die derzeit verwendeten Schrauben im Motorenbau besitzen eine maximale Festigkeitsklasse von 12.9 (siehe Tabelle 4 [2]). Das heißt, dass die zu entwickelnden Materialien für noch höherfestere Schrauben eine höhere Zugfestigkeit haben müssen (14.9 Klasse →  $R_m > 1440 \text{ MPa}$ ). In der letzten Zeit wird sehr intensiv in diese Richtung geforscht, wobei bis jetzt noch keine Verwendung neuer ultrahochfester Schrauben bekannt ist. Ein Grund dafür ist der, dass allgemein mit steigender Festigkeit auch die Anfälligkeit zum verzögerten wasserstoffinduzierten Bruch steigt, was die Entwicklung von solchen Schrauben schwieriger macht. Grundsätzlich liegt ein verzögerter wasserstoffinduzierter Bruch vor, wenn der Vorgang der Wasserstoffaufnahme und das Aufbringen der rissauslösenden Zugspannungen nicht gleichzeitig sondern nacheinander stattfinden [3]. Dieses Phänomen ist besonders gefährlich, da das Versagen nach ein paar Tagen, Wochen oder sogar Monaten ohne vorherige Ankündigung durch Verformung passieren kann. Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit ist auf diese Problematik gerichtet und besteht aus der Literaturrecherche und den Ergebnissen der durchgeführten Untersuchungen.

## 1.2 Aufgabenstellung - Teil 1

Die in der Einleitung erwähnte Problemstellung gibt Rückschlüsse auf die Aufgaben dieses Projekts, welche nachfolgend beschrieben sind.

Die Hauptaufgabe dieses Teils der Arbeit ist die Entwicklung und Untersuchung neuer Stahlzusammensetzungen für ultrahochfeste Schrauben, welche für die Festigkeitsklassen  $\geq 14.9$  ( $R_m > 1440$  MPa) geeignet und möglichst resistent gegenüber wasserstoffinduziertem verzögertem Bruch sind. Dazu musste eine Auswahl der geeigneten Basiswerkstoffe getroffen und gründlich untersucht werden. Anhand dieser Ergebnisse und der Literaturrecherche sollte ein Legierungskonzept vorgeschlagen werden. Um die Anfälligkeit auf die verzögerte Rissbildung der untersuchten Werkstoffe überhaupt prüfen zu können, mussten auch geeignete Prüfmethode gefunden und angewendet werden.

## 1.3 Theoretische Grundlagen - Teil 1

### 1.3.1 Wasserstoff im Stahl

Abhängig von der Umgebung in welcher sich die Metalle befinden und des daraus resultierenden Wasserstoffangebots, kann man hinsichtlich des Wasserstofftransports bis zu sieben Teilschritte unterscheiden [4]. Diese sieben Teilschritte sind im Wesentlichen Teil der drei wichtigsten Prozesse beim Wasserstofftransport, nämlich Wasserstoffaufnahme, Wasserstoffdiffusion und Wasserstoffeffusion wie in Tabelle 1 dargestellt.

Transportprozess		Festes Metall in gasförmiger Umgebung	Festes Metall in flüssiger Umgebung
		(Korrosionsprozesse)	(Elektrochemische Korrosionsprozesse)
Wasserstoffaufnahme	I	Transport von Wasserstoffmolekülen zur Metalloberfläche (Adsorption)	Transport von Wasserstoffionen oder der Puffersubstanz zur Metalloberfläche (Adsorption)
	II	Dissoziation der Wasserstoffmoleküle an der Metalloberfläche zu adsorbiertem atomarem Wasserstoff	Entladung der Wasserstoffionen an der Metalloberfläche zu adsorbiertem atomarem Wasserstoff
	III	Eintritt des adsorbierten atomaren Wasserstoffs in das Metallgitter (Absorption)	Eintritt des adsorbierten atomaren Wasserstoffs in das Metallgitter (Absorption)
Wasserstoffdiffusion	IV	Diffusion der adsorbierten Wasserstoffatome durch das Metallgitter	Diffusion der adsorbierten Wasserstoffatome durch das Metallgitter
Wasserstoffeffusion	V	Austritt des adsorbierten atomaren Wasserstoffs zu molekularem Wasserstoff (Desorption)	Austritt des adsorbierten atomaren Wasserstoffs zu molekularem Wasserstoff (Desorption)
	VI	Rekombination des atomaren Wasserstoffs zu molekularem Wasserstoff	Ionisation des atomaren Wasserstoffs oder Rekombination zu molekular gelöstem Wasserstoff
	VII	Transport der Wasserstoffmoleküle in das umgebende Gas	Transport der Wasserstoffionen- oder Wassermoleküle in die umgebende Flüssigkeit

**Tabelle 1: Übersicht der Wasserstofftransportprozesse in Metallen [4]**

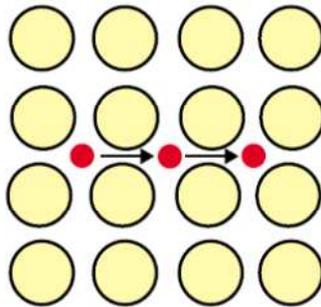
Von der Wasserstoffdiffusion und Wasserstoffeffusion hängt die pro Zeiteinheit aufgenommene Wasserstoffmenge ab und somit auch der Absorptionsprozess [4]. Da die eigentlichen Schädigungsmechanismen in erster Linie von der Geschwindigkeit des permeierenden (durchdringenden) Wasserstoffs abhängig ist, ist die Diffusion der wichtigste Transportabschnitt des Wasserstoffs im Metall.

Der Wasserstoff hat das kleinste Atom von allen chemischen Elementen und ein einziges Elektron und ein Proton [5]. Dank seiner geringen Masse und Größe hat das Wasserstoffatom eine sehr hohe Beweglichkeit im Eisengitter. In Tabelle 2 sind die Diffusionskoeffizienten einiger Elemente als Maß für deren Beweglichkeit angeführt.

Element	Atomradius [nm]	Diffusionskoeffizient im reinen	
		$\alpha$ -Eisen bei 800°C [cm <sup>2</sup> /s]	$\gamma$ -Eisen bei 1100°C [cm <sup>2</sup> /s]
Wasserstoff	0.046	$2.7 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$
Sauerstoff	0.060	-	$1.0 \cdot 10^{-9}$
Stickstoff	0.071	$7.3 \cdot 10^{-7}$	$3.8 \cdot 10^{-7}$
Kohlenstoff	0.077	$1.7 \cdot 10^{-6}$	$6.7 \cdot 10^{-7}$
Bor	0.097	-	$6.1 \cdot 10^{-7}$
Eisen (krz)	0.128	$3.0 \cdot 10^{-12}$	-
Eisen (kfz)	0.126	-	$9.0 \cdot 10^{-12}$
Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in unlegierten Stählen bei 25°C $\approx 10^{-6}$			
Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in legierten Stählen bei 25°C $\approx 10^{-7}$			
Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in austenitischen Stählen bei 25°C $\approx 10^{-12}$			

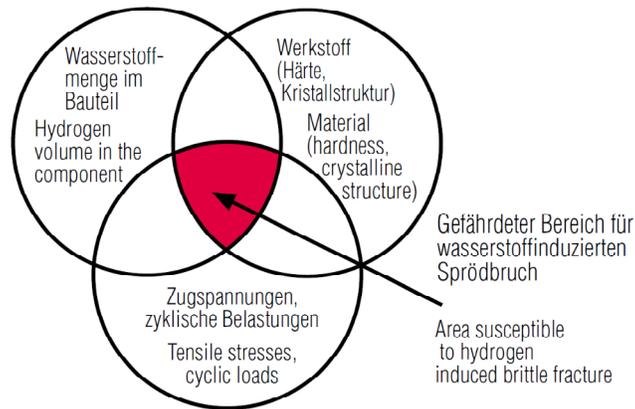
**Tabelle 2: Diffusionskoeffizienten einiger Elemente in Eisen bzw. Stahl [5]**

Wie aus der Wärmebehandlung bekannt, sind relativ hohe Temperaturen erforderlich, damit der Kohlenstoff im Eisengitter diffundieren kann. Vergleicht man die Diffusionskoeffizienten für Wasserstoff und Kohlenstoff wird ersichtlich, dass der Wasserstoff im krz-Eisengitter bei Raumtemperatur etwa die gleiche Diffusionsgeschwindigkeit wie Kohlenstoff bei 1100°C hat. Wasserstoff kann aufgrund seiner kleinen Ausdehnung über den Zwischengitter-Diffusionsmechanismus (Abbildung 2) diffundieren, wobei dieser Diffusionsvorgang bei kleinen Atomradien einfacher und somit schneller als bei großen Atomradien abläuft. Im Falle einer sperrschichtfreien Bauteiloberfläche (blankes Metall oder beschädigte Schutzschicht) kann der atomare Wasserstoff daher relativ intensiv aufgenommen werden.



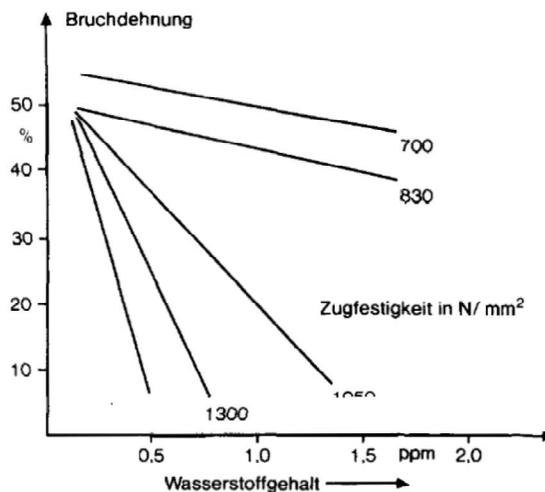
**Abbildung 2: Diffusion des Wasserstoffes über den Zwischengittermechanismus im Eisengitter [5]**

Bei der Beurteilung der Versprödungsanfälligkeit von Werkstoffen unter oder nach Wasserstoffeintragung ist stets das Zusammenwirken des Werkstoffzustandes (Kristallstruktur, Härte), der Wasserstoffbeladung und der Beanspruchung zu bewerten [6]. In Abbildung 3 sind diese drei Einflussfaktoren grafisch dargestellt. Der kritische Bereich ist farblich als Schnittmenge aller drei Einflussfaktoren gekennzeichnet, und unter diesen Bedingungen kommt es zu einem wasserstoffinduzierten Sprödbruch.



**Abbildung 3: Einflussfaktoren für die Bewertung der Wasserstoffempfindlichkeit eines Werkstoffes oder Bauteils [6]**

Ein wesentlicher Grund für die bisherige Festigkeitsbegrenzung bei Verbindungselementen liegt in der erhöhten Anfälligkeit von hochfesten Stählen zur Wasserstoffschädigung, welche sich mit steigender Festigkeit noch verschlechtert. Je höher die Zugfestigkeit ist, desto empfindlicher reagiert der Werkstoff auf Wasserstoff [7] mit einer Verringerung der Bruchdehnung, wie in Abbildung 4 ersichtlich.



**Abbildung 4: Einfluss des Wasserstoffgehaltes und der Zugfestigkeit auf die Bruchdehnung eines legierten Vergütungsstahls [7]**

Bei hochfesten Stählen reichen schon sehr geringe Mengen des Wasserstoffs um die Korngrenzen der ehemaligen  $\gamma$ -Körner zu verspröden und die Schrauben im Betrieb versagen zu lassen. Eine Kombination von Festigkeit  $R_m > 1000$  MPa und Wasserstoffgehalt von 1 ppm (0,0001 %) resultiert bei hochfesten Vergütungsstählen in einem erhöhtem Risiko

zur Wasserstoffversprödung [3]. Bei Stählen mit hohen Dehngrenzen ( $>1200$  MPa) ist schon eine statische, rein elastische Beanspruchung ausreichend, um die Schädigung durch Wasserstoff hervorzurufen [7]. Eine notwendige Voraussetzung für das Auftreten einer wasserstoffinduzierten Rissbildung bei Metallen ist in den meisten Fällen eine Aufnahme von atomarem Wasserstoff. Bei Korrosion mit begleitender Wasserstoffabsorption, kann Wasserstoff gasförmig oder in einer flüssigen Phase auftreten. In einem flüssigen Elektrolyt liegt Wasserstoff ionisiert vor und es sind elektrochemische Vorgänge für die Wasserstoffaufnahme maßgebend. Die Wasserstoffaufnahme ist bei Temperaturen über  $200^{\circ}\text{C}$  begünstigt [4]. Elektrolytisch erzeugter Wasserstoff, z. B. aus Korrosionsreaktionen, führt bei Vorliegen mechanischer Spannungen zu sogenannter wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion (HSCC), wobei der gelöste diffusive atomare Wasserstoff mit Spannungsfeldern, Ausscheidungszonen, Versetzungen und sonstigen Gitterfehlern in Wechselwirkung tritt. Die Wasserstoffaufnahme wird durch plastische Verformung und insbesondere bei Anwesenheit von Promotoren (Stimulatoren) wie  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CO}$ , As- und Se-Verbindungen begünstigt [7]. Metalle sind in der Lage, Wasserstoff aus verschiedenen Quellen zu absorbieren. Der Wasserstoff kann bei Wärmebehandlung, Reinigung, Beizen, Galvanisieren, Aufkohlen, aus den Anwendungsumgebung aber auch während der Fertigung wie Drehen, Bearbeitungs- und Bohrarbeiten sowie beim Schweißen oder Löten vom Material aufgenommen werden. Tabelle 3 zeigt eine beispielhafte Übersicht des Wasserstoffgehalts im Stahl nach jeder Stufe des Schrauben-Fertigungsprozesses [8].

Stages of manufacturing process	Hydrogen content [ppm]
Wire rod	0.27
HCl pickling	0.59
Zn phosphating	-
Soaping	-
First drawing	0.68
Spheroidizing annealing	0.33
HCl pickling	0.87
Zn phosphating	0.79
Soaping	0.77
Second drawing	-
Cold heading	1.18
Hardening	3.48
Tempering	0.84
Threading	0.79
Washing	0.77
Mn phosphating	1.61

**Tabelle 3: Entwicklung des Wasserstoffgehaltes im Stahl nach verschiedenen Stadien des Fertigungsprozesses [8]**

### 1.3.2 Verbindungselemente

Die wichtigste Rolle bei den lösbaren Verbindungen stellen die Schraubverbindungen dar. Die lösbaren Verbindungen sind meistens dort eingesetzt, wo bestimmte Bauteile austauschbar sein sollen und wo der Zugriff zu einzelnen nicht wartungsfreien Bauteilen gewährleistet sein soll. Die Hauptaufgabe einer Schraubverbindung ist das Aufbringen eines bestimmten Druckes (Flächenpressung) auf die miteinander verbundenen Bauteile. Die meist benutzten Verbindungselemente im Motorenbau sind Schrauben, Muttern, Bolzen und Stifte. Ein moderner Automotor enthält zwischen 250 und 320 Schraubverbindungen, die mit 80 bis 160 verschiedenen Schraubentypen verschraubt werden. Die Anzahl der Schraubverbindungen ist in erster Linie abhängig von der Bauform, z.B. ob R4- oder V6-Motor und weniger abhängig vom Verbrennungsverfahren (Diesel- oder Ottomotor) [9]. Laut [9] sind am Motor im Allgemeinen 5 kritische Schraubstellen vorhanden:

1. Riemenscheibenschraube
2. Hauptlagerdeckelschraube
3. Zylinderkopfschraube
4. Schwungradschraube
5. Pleuelschraube

Wesentliche Probleme bei der Auslegung solcher Schrauben sind neben dynamischer Beanspruchung in den meisten Fällen auch ein knapp bemessener Bauraum der zur Verfügung steht. Besondere Aufmerksamkeit benötigen die Pleuelschrauben, die bedingt durch das Herstellverfahren des Pleuels, zweimal im Streckgrenzenbereich montiert werden müssen. Für den überelastischen Anzug sind insbesondere die in Abbildung 5 gezeigten Pleuelschrauben verwendungsfähig.



Abbildung 5: Pleuelschrauben für das überelastische Anziehen [9]

Bei der Dimensionierung von Schraubenverbindungen ist zu berücksichtigen, dass der Schraubenbolzen im Falle einer Überbeanspruchung durch statische Zugkräfte in seinem schwächsten Querschnitt brechen wird, was üblicherweise im freien belasteten Gewindeteil oder im Dehnschaftbereich passiert. Die Dauerfestigkeit von Schraubenverbindungen wird ausschließlich von der Höhe der örtlichen Spannungskonzentration bestimmt. Der verwendete Werkstoff muss ausreichende Duktilität besitzen. Wie in der Einleitung erwähnt, ist die derzeit verwendete maximale Festigkeitsklasse im Motorenbau begrenzt auf 12.9 [2]. Die geforderten mechanischen Eigenschaften der hochfesten Verbindungselemente der Festigkeitsklassen 10.9 und 12.9 sind in Tabelle 4 dargestellt.

Mechanische und physikalische Eigenschaften		Festigkeitsklasse	
		10.9	12.9
Zugfestigkeit $R_{m,min}$ [MPa] (für Schraubenlängen $l \geq 2,5 \cdot d$ )	min	1040	1220
	max	1190	1370
Vickershärte HV, $F \geq 98 \text{ N}^a$ (für Schraubenlängen $l < 2,5 \cdot d$ )	min	320	385
	max	370	425
Brinellhärte HB, $F = 30 \text{ D}^2 \text{ }^a$ (für Schraubenlängen $l < 2,5 \cdot d$ )	min	304	366
	max	352	405
Oberflächenhärte <sup>a</sup> nach Vickers in HV0,3	max	380	425
<sup>a</sup> Eine Umwertung der Härtewerte in Zugfestigkeiten z.B. nach DIN EN ISO 18265 ist nicht zulässig			

**Tabelle 4: Mechanische Eigenschaften der hochfesten Verbindungselemente [2]**

Die verbindliche chemische Zusammensetzung der Werkstoffe für die Verbindungselemente der Festigkeitsklasse 12.9 ist in Tabelle 5 zu sehen.

Chemische Zusammensetzung (Massenteile in %)								
Element	C	Si	Mn	P	S	Al	B	Cr, Mo, Ni, V
min	0,30	-	-	-	-	0,02	-	S $\geq$ 0,9
max	0,40	0,15	0,9	0,02	0,015	0,06	0,005	

**Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung für Verbindungselemente der FK 12.9 [2]**

Die Festigkeit solcher Schrauben wird grundsätzlich durch Vergüten erzielt, wobei das Gefüge in der Regel angelassener Martensit ist. Die Verbindungselemente müssen vor der Wärmebehandlung entphosphatiert sein und das Austenitisieren muss in einer auf den Kohlenstoffgehalt des Werkstoffs abgestimmten und geregelten Ofenatmosphäre oder unter Schutzgas erfolgen [2]. Die Werkstoffe der Verbindungselemente im Kerngefüge des Gewindeteils müssen einen Martensitanteil von min. 90 % im gehärteten Zustand vor dem

Anlassen aufweisen. Eine spezielle Anforderung an die Stähle der Festigkeitsklassen 10.9 bzw. 12.9 ist eine gute Kaltumformbarkeit bei guter Härbarkeit. Für die 10.9 Klasse haben sich unlegierte Stähle mit Borzusatz bewährt [10]. Nach DIN EN ISO 898-1 [11] wird für Festigkeitsklasse 12.9 ein legierter Stahl mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,28 bis 0,5% im vergüteten Zustand verwendet, wobei die Anlasstemperatur höher als 380°C sein muss. Die gebräuchlichsten Stähle für diese Klasse sind: 32CrB4, 34Cr4, 34CrMo4, 36CrB4, 42CrMo4, 34CrNiMo6 und 30CrNiMo8. Es ist also zweifellos sicher, dass der eingesetzte Werkstoff von entscheidender Bedeutung für die Qualität der Verbindungselemente ist. Weist der eingesetzte Werkstoff eine erhöhte Anfälligkeit zur Wasserstoffversprödung auf, so kann das daraus gefertigte Verbindungselement die an ihn gestellten Anforderungen nicht mehr erfüllen. Eine besondere Gefahr bei hochfesten Bauteilen ist die wasserstoffinduzierte Rissbildung die zu einem Spröbruch ohne erkennbare Hinweise auf das bevorstehende Bruchereignis führen kann. Verzögerte wasserstoffinduzierte Brüche bei hochfesten Schrauben sind ein Phänomen das oft unterschätzt wird.

Ein gutes Beispiel der verzögerten Sprödbuchbildung von hochfesten Schrauben stammt aus Japan, wo zwischen 1964 und 1966 im Brückenbau erstmals die Schrauben F13T ( $R_m > 1275$  MPa) verwendet wurden und diese Versagensform aufgetreten ist [12]. Danach hat der japanische Verband für Stahlbau eine umfangreiche Studie gestartet in der mit unterschiedlichen Testmethoden 17 Stahlsorten mit Festigkeiten von 790 bis 1380 MPa auf die Anfälligkeit zu verzögerter Sprödbuchbildung untersucht worden sind. In der Zusammenfassung von [12], wo die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen zu finden sind, wird als kritische Zugfestigkeit  $130 \text{ kgf/mm}^2$  (1275 MPa) angegeben, über welcher mit verzögertem Bruch zu rechnen ist.

### **1.3.2.1 Besonderheiten des Wasserstoffeinflusses bei Schrauben**

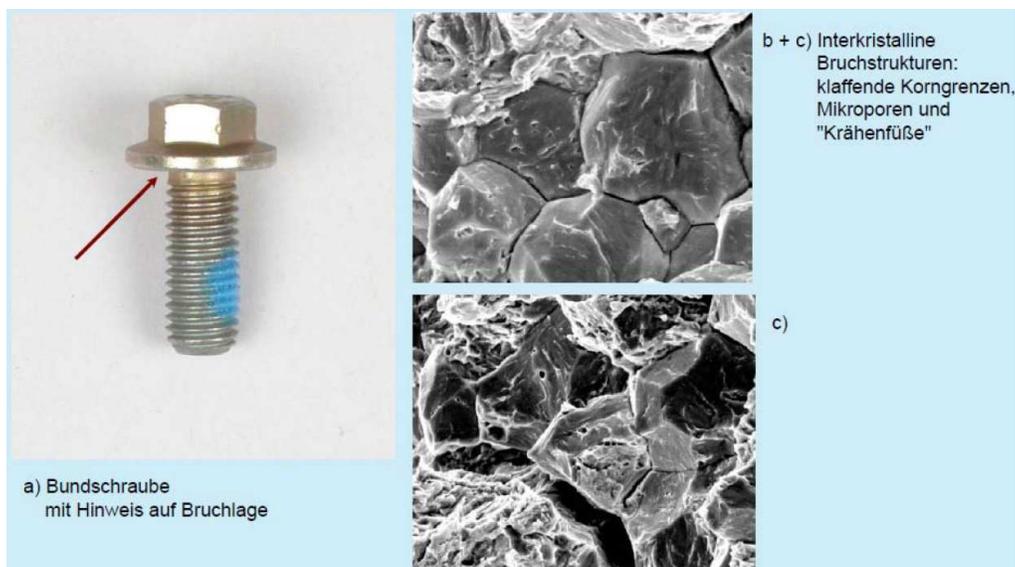
Hochfeste Verbindungselemente wie Schrauben weisen aus folgenden Gründen eine erhöhte Anfälligkeit gegenüber wasserstoffinduzierter Sprödbuchbildung auf [3]:

- a) Hohe Werkstofffestigkeit bedeutet meist gleichzeitig eine eingeschränkte Zähigkeit, wobei die bauteilbedingte Kerbwirkung an den kritischen Stellen des Kopf-Schaft-Übergangs und des Gewindes – hier insbesondere Gewindeauslauf und erster tragender Gewindegang – zu einer inhomogenen Spannungsverteilung und zu Zugspannungszuständen mit hohen Mehrachsigkeitsgraden führt, was einen zusätzlichen spannungs-versprödenden Einfluss darstellt. Örtlich sich überlagernde fertigungs- und/oder lastinduzierte Zugeigenspannungen können sich noch verschärfend auswirken.

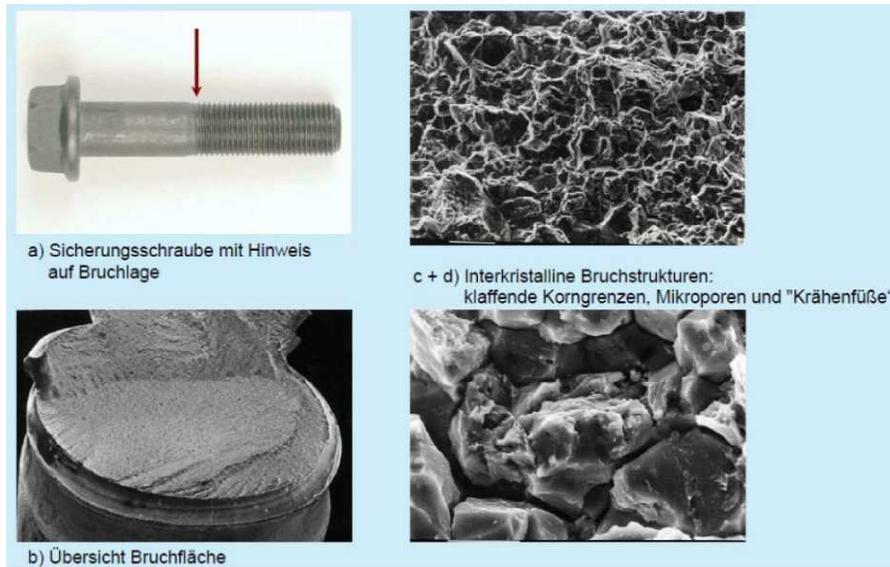
b) Hochfeste Schraubenverbindungen werden oft bis in die Nähe der Streckgrenze vorgespannt (manchmal auch darüber), was insbesondere an den Kerbstellen zu ausgeprägten Fließvorgängen und damit bereits bei der Montage zu einer Verminderung des im Betrieb zur Verfügung stehenden plastischen Verformungsvermögens führt.

c) Diffusionsfähiger und somit schadensauslösender Wasserstoff kann sowohl im Verlauf des Fertigungsprozesses, z.B. bei einer galvanischen Oberflächenbehandlung, als auch im Betrieb, z.B. im Verlauf eines Korrosionsprozesses, in den Werkstoff gelangen.

Die tatsächlich im Betrieb angewandten Schrauben versagen in der Tat an den oben genannten kritischen Stellen, wie an Hand der Bruchlagen in Abbildung 6 und Abbildung 7 ersichtlich ist [13].

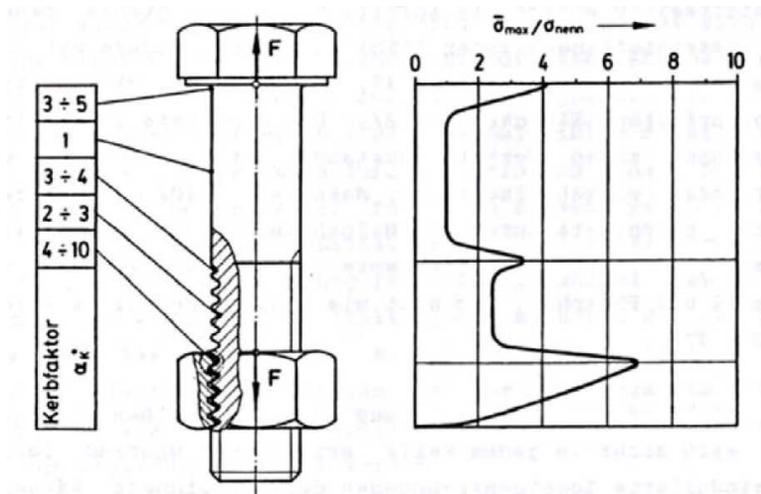


**Abbildung 6: Bundschraube M10 x 25 - FKI 10.9 mit galvanischem Zink an der Oberfläche, REM Untersuchungen der Bruchfläche [13]**



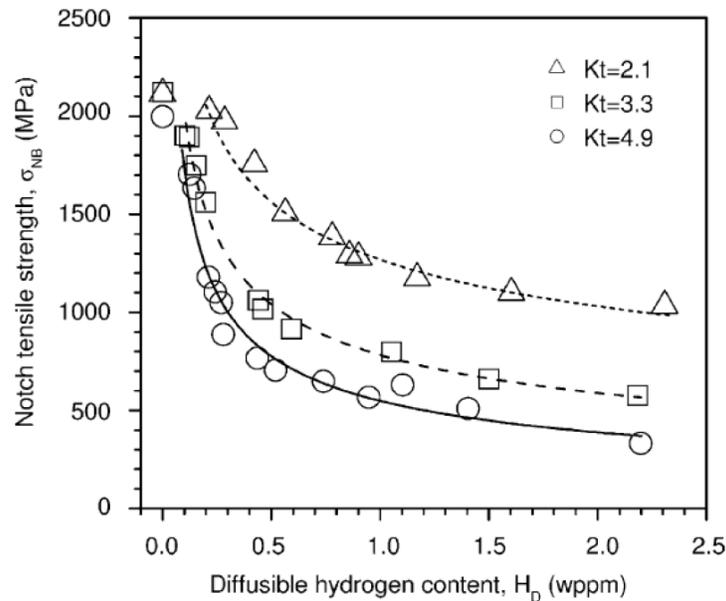
**Abbildung 7: Sperrzahn-Sicherungsschraube M14x1, 5x50 - Klasse 12.9 (Lenkung), REM - wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion [13]**

Die in Abbildung 8 dargestellte inhomogene Spannungsverteilung in einer Schraube-Mutter Verbindung hebt mögliche Sollbruchstellen hervor. Solche Bruchstellen hängen auch direkt vom Wasserstoff bzw. dessen Gehalt an diesen Stellen ab. Es ist bekannt, dass die Löslichkeit von absorbiertem Wasserstoff am höchsten in Gitterbereichen, die unter inneren oder äußeren Zugspannungen stehen, ist. Bei Einwirken äußerer Zugspannungen diffundiert der absorbierte Wasserstoff in die am stärksten aufgeweiteten Gitterbereiche, wobei dort unter anderem die Gitterkohäsionskraft vermindert wird. Dadurch entstehen in den Körnern kleine transkristalline Innenrisse, die senkrecht zur Zugspannung liegen und stets der Auslöser für wasserstoffinduzierte Brüche sind.



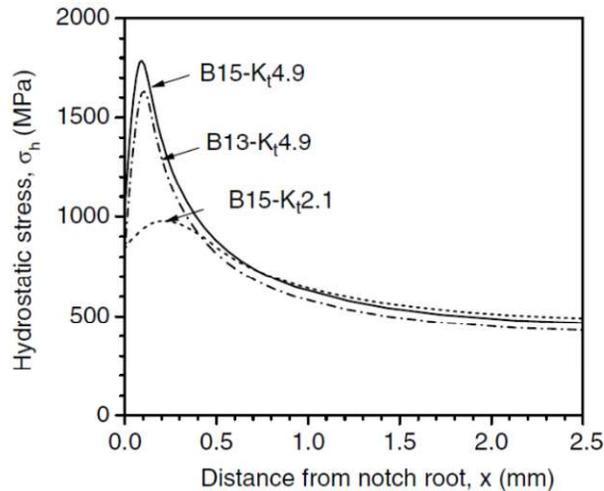
**Abbildung 8: Spannungsverteilung in einer Schraube-Mutter-Verbindung [3]**

Wie in Abbildung 9 ersichtlich, besitzen bei gleichem diffusiblen Wasserstoffgehalt die Proben mit höherer Kerbzahl eine reduzierte Kerbzugfestigkeit. Bei gleichem Wasserstoffgehalt z.B. 0,5 ppm, verringert sich die Kerbzugfestigkeit für die Probe mit Kerbzahl  $K_t=2,1$  von 1500 MPa auf 1000 MPa für die Probe mit  $K_t=3,3$  bzw. auf ca. 700 MPa für  $K_t=4,9$ .



**Abbildung 9: Abhängigkeit der Kerbzugfestigkeit vom diffusiblen Wasserstoffgehalt für unterschiedliche Kerbfaktoren  $K_t$  [14]**

Auch in anderen Untersuchungen [15] wird bestätigt, dass je höher der Kerbfaktor ist, desto „empfindlicher“ reagiert ein Werkstoff auf Wasserstoff. Da angenommen werden kann, dass die örtliche Wasserstoffkonzentration in hohem Maße durch die hydrostatische Spannung dominiert wird, ist es angemessen, die Ähnlichkeit bzw. Abhängigkeit zwischen der H-Konzentration und der hydrostatischen Spannung (Abbildung 10) zu sehen, vor allem bei längeren Wasserstoff-Beladezeiten [16]



**Abbildung 10: Berechnete hydrostatische Spannungsverteilungen in der Nähe des Kerbgrundes bei einer angelegten Spannung von  $0,9 R_m$  (B-Festigkeitsniveau, K<sub>t</sub>-Kerbfaktor) [16]**

Der in Abbildung 10 als B15 bezeichnete Stahl besitzt eine Zugfestigkeit von 1450 MPa und der Stahl B13 von 1320 MPa. In kleiner Entfernung von der Kerbe (Riss-Ausgangspunkt) wo die hydrostatischen Zugspannungen am höchsten sind, kann sich also der Wasserstoff so stark anreichern, dass ein Mikroriss „relativ schnell“ entsteht. Wie die experimentellen Untersuchungen in [16] gezeigt haben, vergrößert sich die Zeit bis zum Bruch mit verringertem Wasserstoffgehalt, was auf eine Notwendigkeit der Wasserstoffakkumulation an der Rissinitiationsstelle vor dem endgültigen Bruch hindeutet. Es wurde kein Bruch entdeckt, wenn der Wasserstoffgehalt unter einem bestimmten Wert liegt, dieser kann dann als kritischer Wasserstoffgehalt ( $H_c$ ) angesehen werden.

### 1.3.3 Wärmebehandlungskonzepte für hochfeste Verbindungselemente

Die in Frage kommende Wärmebehandlung der Stähle für Festigkeitsklasse 12.9 und höher ist üblicherweise das Vergüten mit dem angelassenen Martensit als Ausgangsgefüge. Diese Wärmebehandlung kann als aktueller Stand der Technik angesehen werden. Um die Herausforderungen der erhöhten Anfälligkeit zur verzögerten wasserstoffinduzierten Bruchbildung bei hoch- und noch mehr bei ultrahochfesten Schrauben zu meistern, wird in letzter Zeit immer stärker das bainitische Vergüten, bekannt auch als Zwischenstufenvergüten, untersucht und für die Anwendung vorgeschlagen. Der Verband der Automobilindustrie E.V. hat auf diese Entwicklungen reagiert und im November 2011 ein Werkstoffblatt herausgegeben [17] in dem die Anforderungen an ultrafeste Verbindungselemente der Festigkeitsklassen 14.8 bis 16.8 beschrieben sind. Die Anwendung solcher ultrafesten Verbindungselemente ist auf Motorschrauben beschränkt.

Grundsätzlich sind sowohl Bainit als auch Martensit Gefüge die im Gleichgewichtszustand nicht entstehen können, weshalb sie im Gleichgewichtdiagramm nicht dargestellt sind [18]. Für ihre Darstellung werden ZTU-Diagramme (**Z**eit-**T**emperatur-**U**mwandlungsschaubild) verwendet; eine solche schematische Darstellung ist in Abbildung 11 zu sehen. In solchen Diagrammen ist die Beziehung zwischen Umwandlungsstart und -ende sowie der transformierte Anteil bei verschiedenen Temperaturen zu sehen.

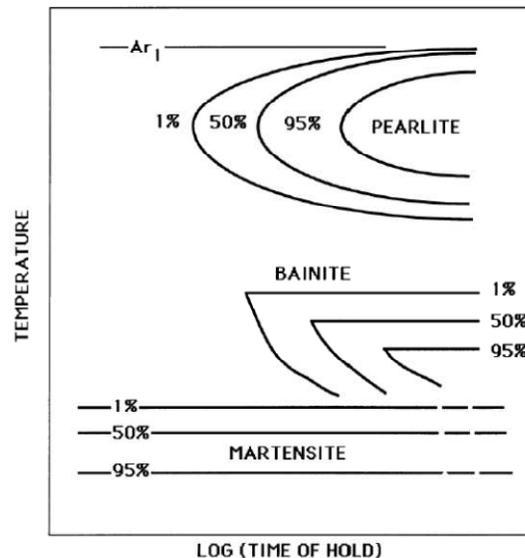


Abbildung 11: ZTU-Diagramm, schematische Darstellung mit gekennzeichneten Bereichen der bainitischen und martensitischen Umwandlung [18]

### 1.3.3.1 Vergüten - Martensit

Der Vergütungsprozess besteht aus zwei Teilprozessen nämlich aus dem Härten und dem anschließenden Anlassen. Während des Härtingsprozesses d.h. während der raschen Abkühlung auf eine Temperatur unterhalb der Martensitstarttemperatur ( $M_s$ ), entsteht Martensit durch einen diffusionslosen Umklappvorgang aus dem kubisch-flächenzentrierten Gitter des Austenits in ein tetragonal raumzentriertes Gitter wie in Abbildung 12 dargestellt. Durch die extreme Unterkühlung des Metalls entsteht eine Triebkraft, um eine athermische Phasenumwandlung auszulösen. Der im Austenit gelöste Kohlenstoff bleibt durch die rasche Abkühlung beim Abschrecken auch im Mischkristall zwangsgelöst. Diese kooperative Scherbewegung bedeutet, dass das Martensitgitter nur durch geordnete Winkel- und Lageänderungen aus dem Ausgangsgitter entsteht.

Die einzelnen Atome bewegen sich dabei nur um Bruchteile des Atomabstands. Wie in Abbildung 12 veranschaulicht, gehen die eingezeichneten Oktaederlücken des Austenits direkt in Oktaederlücken des Martensits über. Haben C-Atome im Austenit Oktaederlücken

eingenommen, so befinden sie sich schon in den richtigen Lagen, den sogenannten z-Lagen, so dass während der Umwandlung keine Kohlenstoffdiffusion mehr erforderlich ist. Aufgrund dieser Betrachtung ist klar, dass die Besetzung einer z-Lage mit einem Kohlenstoffatom zu einer lokalen tetragonalen Verzerrung des Martensitgitters führt [19].

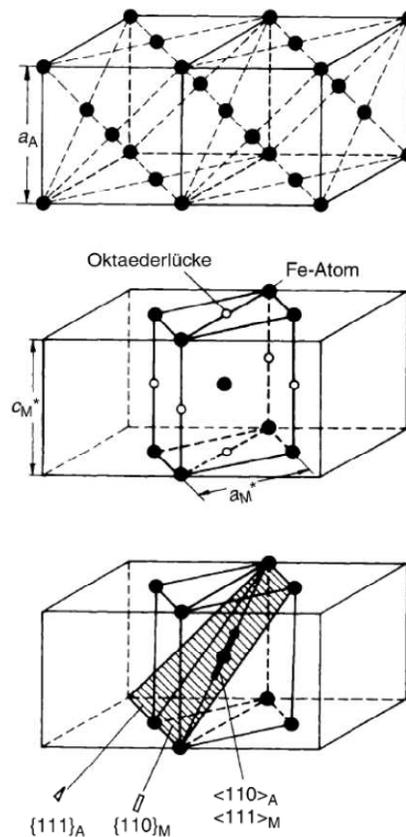
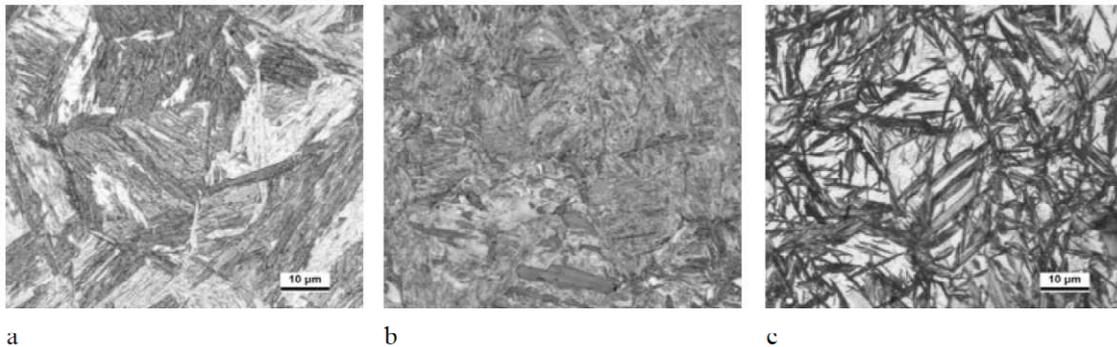


Abbildung 12: Gittergeometrische Veranschaulichung der Martensitumwandlung [19]

Solches Gefüge ist extrem hart und spröde, weswegen das Anlassen angewendet wird. Diese Wärmebehandlung findet unter der  $A_{c1}$ -Temperatur statt und erlaubt dem zwangsgelösten Kohlenstoff erneutes Diffundieren, wodurch er das Martensitgitter in Form feinsten Karbidausscheidungen verlässt. Durch Anlassen nehmen Festigkeit und Härte ab, die Zähigkeit dagegen zu. Der Martensit wird in Richtung eines gleichgewichtsnäheren Zustands überführt [20].

Der Kohlenstoffgehalt im Stahl beeinflusst die Morphologie des Martensits und abhängig vom Aussehen unterscheidet man zwischen Latten- (Lanzett-, Block-, Massivmartensit), Platten- und Mischmartensit. Der Lattenmartensit ist meistens in unlegierten und niedriglegierten Stählen mit weniger als 0,4 % C zu finden, aber auch in Legierungen aus Eisen mit < 25 % Nickel. In niedriglegierten Stählen bildet sich ab 0,4% C neben dem

Lattenmartensit auch Plattenmartensit aus, weswegen man vom Mischmartensit spricht. Mit erhöhtem Kohlenstoffgehalt ( $>0,8\%$  C) tritt als einzige Martensitform nur noch Plattenmartensit auf [21]. Diese Definition bzw. Unterteilung der Martensitarten ist auch von der gesamten chemischen Zusammensetzung abhängig. Beispielsweise wird in [19] eine Unterteilung für unlegierte Stähle beschrieben, wonach der Plattenmartensit erst ab  $C > 1,1\%$  alleine auftreten kann, der Lattenmartensit für  $< 0,5\%$  und dazwischen Mischmartensit.



**Abbildung 13: Martensitgefüge unlegierter Stähle, a) Massivmartensit (Ck 15), b) Mischmartensit (Cf 53), c) Plattenmartensit (125 Cr 2) [19]**

Beim Lattenmartensit ist eine Struktur mit Paketen paralleler Latten innerhalb ehemaliger Austenitkörner vorhanden. Die abgeflachten Latten sind dicht nebeneinander in Schichten und dann schichtweise zu massiven Blöcken gepackt (Abbildung 13 a). Die Latten sind mehrere  $\mu\text{m}$  lang und besitzen Dicken von  $0,1$  bis  $0,5\ \mu\text{m}$ . Lattenmartensit weist eine hohe Versetzungsdichte auf (bis zu  $10^{12}\ \text{cm}^{-2}$ ) und ist deutlich besser verformbar als der Plattenmartensit, da er bei höheren Temperaturen entsteht und somit die durch das Gitterumklappen entstandenen elastischen Verspannungen durch Gleit- und Erholungsmechanismen besser abbauen kann. Im Plattenmartensit, wie schon aus dem Namen ersichtlich, wächst der Martensit in Plattenform wobei die linsenförmigen Platten nicht parallel aufgeschichtet sind sondern unter verschiedenen Winkeln zueinander stehen. Die chemische Zusammensetzung der Stähle für hochfeste Schrauben (siehe in 1.3.2 Tabelle 5) gibt den Aufschluss über die zu erwartende Martensitart, nämlich Lattenmartensit.

### 1.3.3.2 Isothermes Vergüten – Bainit

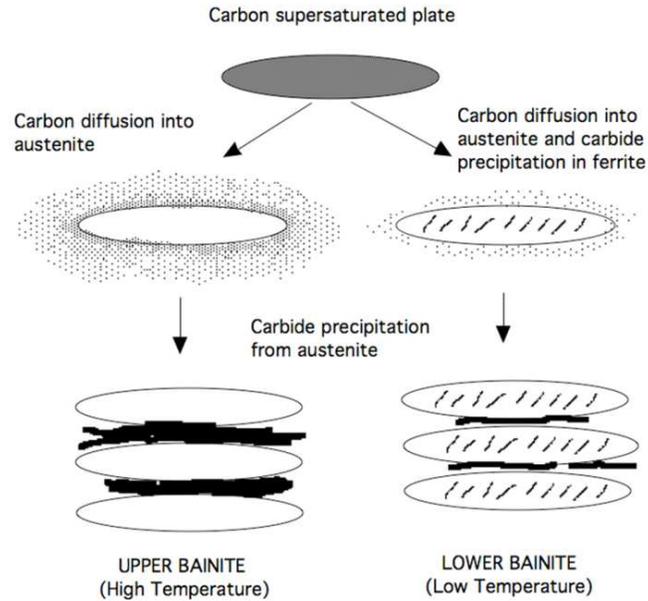
Der Bainit entsteht im Temperaturbereich zwischen perlitischer und martensitischer Umwandlung weshalb er im deutschsprachigen Raum oft auch Zwischenstufe genannt wird. Für die Entstehung eines bainitischen Gefüges ist wie beim Martensit auch eine rasche Abkühlung aus dem Austenit notwendig, aber nur bis zum Temperaturbereich der bainitischen Umwandlung (siehe Abbildung 11). Anschließend erfolgt ein isothermisches

Halten, welches wie auch die Abkühlgeschwindigkeit und die Haltetemperatur von der chemischen Zusammensetzung abhängig ist. Dies soll den ZTU-Diagrammen entnommen werden. Stähle mit bainitischem Gefüge müssen im Gegensatz zu martensitischem Gefüge nicht angelassen werden. Das bainitische Gefüge (speziell unterer Bainit) ist metallographisch äußerst schwer von martensitischem Gefüge zu unterscheiden.

Die bainitische Umwandlung beinhaltet zwei nebeneinander ablaufende Vorgänge, nämlich diffusionsgesteuerte Platzwechsel des Kohlenstoffs über sehr kurze Entfernungen und die diffusionslose (massive) Martensitbildung [22]. Die Entstehung dieses Gefüges lässt sich prinzipiell durch den folgenden Ablauf beschreiben:

- Der Austenit entmischt sich aufgrund der relativ schnellen Abkühlung nur noch in kleinen Bereichen, d.h. der Kohlenstoff kann nur noch kurze Entfernungen abdiffundieren. Aufgrund des lokal abgesenkten C-Gehalts erhöht sich die Ms-Temperatur dieser Bereiche.
- Diese kleinen Gebiete können sich martensitisch umwandeln, da die örtlich erhöhte Ms-Temperatur lokal unterschritten wird.
- Aufgrund der dennoch hohen Temperaturen (global) werden diese martensitisch umgewandelten (C-verarmten) Gefügebereiche sofort wieder angelassen.

Abhängig von Halte- bzw. Umwandlungstemperatur spricht man vom oberen oder unteren Bainit. In der Regel hat der obere Bainit eine bessere Duktilität und der untere eine höhere Festigkeit. Die unterschiedlichen Eigenschaften hängen direkt von der Haltetemperatur und den daraus resultierenden unterschiedlichen Ausscheidungsstellen des Kohlenstoffs bzw. Karbiden ab. Die höheren Temperaturen im Falle des oberen Bainits begünstigen die Kohlenstoffdiffusion, wodurch sich Karbide aus den Ferritnadeln (-platten) an deren Grenze ausscheiden. Beim unteren Bainit ist die Diffusion wegen niedrigeren Temperaturen deutlich eingeschränkter, was eine Karbidausscheidung innerhalb der Ferritnadel zur Folge hat (Abbildung 14).



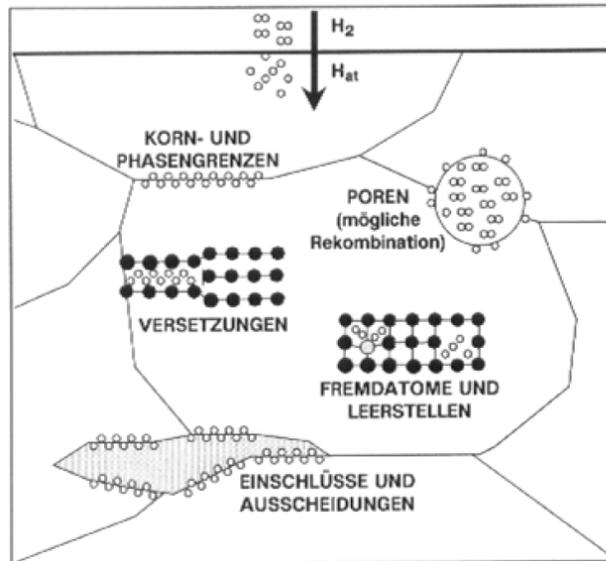
**Abbildung 14: Schematische Erklärung der Ausscheidung des Zementits bei der bainitischen Umwandlung für unterschiedlich hohe Temperaturen [18]**

Das Bainitgefüge führt zu einer sehr hohen Zugfestigkeit bei einer relativ hohen Duktilität, was als wesentlicher Vorteil gegenüber martensitischem Gefüge gesehen wird. Die höheren Haltetemperaturen resultieren in einer kleineren Versetzungsdichte im Vergleich zum Martensit ( $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ), die bis  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  vorkommen kann. Weitere Vorteile eines bainitischen Gefüges gegenüber martensitischem Gefüge sind:

- höhere Dauerschwingfestigkeit,
- geringerer Verzug
- geringere Härterissgefahr
- Reduzierung der Anfälligkeit gegenüber wasserstoffinduziertem Sprödbruch

#### 1.3.4 Theorie der Wasserstofffallen (Trapping)

In allen heterogenen polykristallinen metallischen Werkstoffen existiert eine Reihe interner Fehler, die das Diffusionsvermögen des Wasserstoffs entscheidend beeinflussen können. Die meisten Gitterdefekte verzögern den Weitertransport im Metall, indem sie Wasserstoff festsetzen und daher Fallen (Traps) oder Wasserstoffsinken genannt werden. Die diffusionshemmende Wirkung solcher Wasserstofffallen wird allgemein als Trapping bezeichnet [4].



**Abbildung 15: Schematische Darstellung verschiedener Möglichkeiten des Trappings von Wasserstoff in Metallen [4]**

Gitterfehler, wie kleine Karbide, Korngrenzen und Versetzungen, können als Fallen wirken und den Wasserstoff potenzieller Einleitungsstellen für den Riss entziehen (siehe Abbildung 15). Der in Fallen verbleibende und nicht am aktuellen Diffusionsgeschehen teilnehmende Wasserstoff wird im englischen Sprachgebrauch als Residual Hydrogen bezeichnet. Dem gegenüber wird der aktuell durch das Metallgitter diffundierende Anteil diffusibler Wasserstoff genannt. Als diffusibler Wasserstoff wird derjenige Gehalt einer Auftragsschweißung definiert, der innerhalb von 72 Stunden bei Raumtemperatur effundiert ist. Der residuale Anteil verbleibt während dieser Zeit im Werkstoff und es besteht die allgemeine Meinung, dass dieser Anteil keine wasserstoffinduzierte Werkstoffschädigung bewirkt [4]. Diese Praxis wird meistens in der Schweißtechnik angewandt. In der Schraubentechnik wird dagegen nach dem Zinkphosphatieren eine Lagerzeit für Wasserstoffeffusion von mindestens 7 Tagen empfohlen [17]. In den Untersuchungen der hoch- und ultrahochfesten Stählen hat sich zusätzlich auch die TDA-Messung (**T**hermische **D**esorption **A**nalyse) bewährt (siehe Abschnitt 1.5.4). Die Auswertung solcher Messung ergibt eine oder mehrere Spitzen (Peaks) der Desorptionsrate bei unterschiedlichen Temperaturen und nach Li [23] entsprechen alle Peaks, die unterhalb von 300 °C erscheinen, dem diffusiblen Wasserstoff. Diese Messmethode wird auch für die Berechnung der Bindungs- bzw. Aktivierungsenergie benutzt, was auch im Abschnitt 1.5.4 erklärt wird.

Bei jeder Temperatur besteht der diffusible Wasserstoff in einem Gefüge grundsätzlich aus einem Anteil, der durch das Metallgitter diffundiert sowie einem weiteren Anteil, der aus denjenigen Fallen freigesetzt worden ist, die bei dieser Temperatur Wasserstoff abgeben.

Dieser Wasserstoff wird auch als reversibel getrappt bezeichnet. Dem diffusiblen Anteil, der durch das Metallgitter diffundiert, wird eine entsprechende Aktivierungsenergie z.B.  $E_{\text{Latt}} = 7,7$  kJ/mol für reines Eisen bei Raumtemperatur und den Fallen eine entsprechend höhere Energie, z.B.  $E_A = 30$  kJ/mol für Versetzungen, zugeordnet [4].

Als residualer Wasserstoff ist der tiefer gebundene (getrappte) Anteil anzusehen, der bei dieser Temperatur nicht freigesetzt werden kann. Als irreversible Fallen („tiefe traps“) können diejenige Fallen angesehen werden, die Bindungsenergien von mindestens 50-60 kJ/mol besitzen [24, 25]. Der Übergang zwischen diffusiblem und residualem Wasserstoff ist fließend, abhängig von der Temperatur. Der Übergang wird allein durch die Energie,  $E_{\text{BTrap}}$  bzw.  $E_{\text{ATrap}}$  (siehe Abbildung 16) bestimmt, die notwendig ist, um ein Wasserstoffatom bei einer bestimmten Temperatur an einem bestimmten Fallentyp fest- bzw. wieder freizusetzen.

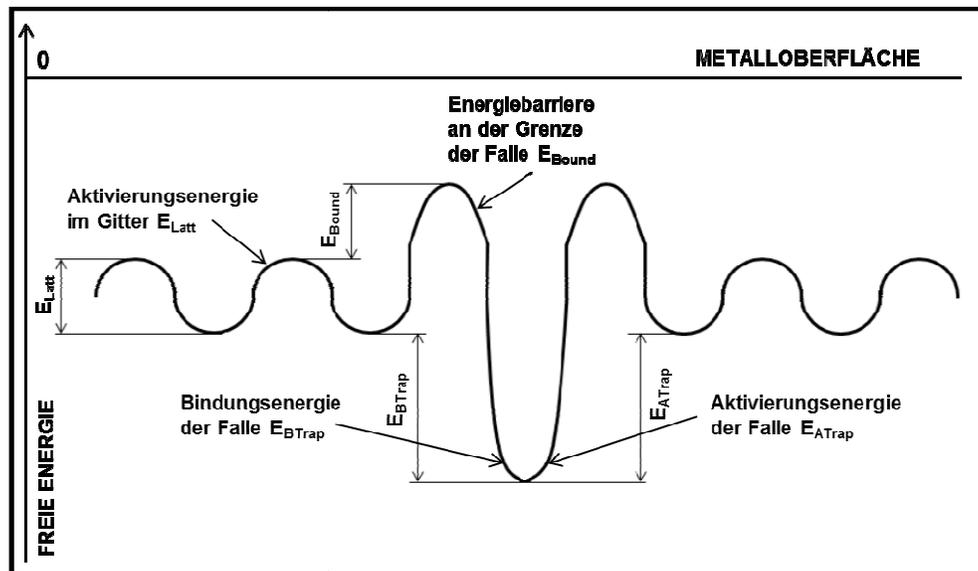


Abbildung 16: Schematische Darstellung unterschiedlicher Aktivierungsenergien des Wasserstoffs im Gitter und in Fallen metallischer Werkstoffe nach Oriani und McLellan [4]

Der effektive Diffusionskoeffizient ist eine Funktion der Anzahl und Tiefe von Traps. Sämtlicher getrappter Wasserstoff kann jederzeit wieder aktiviert und riss-kritisch werden, wenn nur die hierfür erforderliche Energie, z.B. in Form von Spannungen oder einer Temperaturerhöhung, aufgebracht wird [4]. Wasserstoff wird in  $\alpha$ -Fe bei einer Temperatur von rd. 110°C aus Korngrenzen, bei rd. 215°C aus Versetzungen und bei rd. 305°C aus Mikroporen freigesetzt [26]. Die Bindungs- bzw. Aktivierungsenergie bestimmt maßgeblich, ob es sich bei den jeweiligen Fallen um reversible oder um irreversible Fallen handelt [26]. Die reversiblen Fallen können gebundenen Wasserstoff unter bestimmten Bedingungen (z.B. Temperatur, Zugspannungen, plastische Verformung) wieder freisetzen und können damit sowohl als Wasserstoffsinken als auch als Wasserstoffquellen wirken. Der reversible

Charakter von Fallen wird insbesondere mit zunehmender Temperatur ausgeprägter [27]. Es wird unter anderem ein starker Zusammenhang zwischen der Anfälligkeit hochfester Stähle zu Wasserstoffversprödung und der Verteilung von Titankarbidern vermutet, da diese eine hohe Bindungsenergie besitzen. Olson et al. [24] haben mehrere Einschlüsse und Ausscheidungen im Stahl untersucht und unter anderem gefunden, dass  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  die höchste Bindungsenergie hat, gefolgt von  $\text{TiC}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VC}$ ,  $\text{NbC}$  und  $\text{Mo}_2\text{C}$  in der Reihenfolge der abnehmenden Energie. Die ermittelte Bindungsenergie durch Zusatz von seltenen Erden liegt bei 120 kJ/mol. In Tabelle 6 sind verschiedene Fallen mit ihren Bindungsenergien aus drei unterschiedlichen Literaturquellen bzw. deren Zusammenfassungen aufgelistet.

Fallentyp	Aktivierungsenergie $E_A$ [kJ/mol]	Literaturquelle
interstitieller Gitterplatz	7,7	[28]
Leerstelle	42 - 46	[4]
Ti-substitutions Atom	26	[28], [4]
Si-substitutions Atom	> 20	[4]
N-substitutions Atom	> 12,5	[4]
Versetzen	24 - 26,8	[28]
	23,9 - 33,9	[4]
	26	[24]
Spannungsfeld um eine Versetzung	0 - 20,1	[4], [24]
Kern einer Schraubenversetzung	20 - 30	[4], [24]
Kern einer gemischten Versetzung	59	[4], [24]
Korngrenze	17,2 - 26	[28]
	18 - 20 (C-Mn-Stahl), 59 - 60 (Eisen)	[24]
	2,6 - 53,1	[4]
Ferrit / Zementit Grenze	18	[28]
Mikrohohlräume (micro voids)	35,2 - 48,3	[28]
	21,1	[4]
	35 - 40 (micro voids an Einschlüssen)	[4]
FeO Einschlüsse	47,2	[4], [24]
	50,6 - 69,5	[28]
freie Oberflächen	70 - 95	[4], [24]
MnS Phasengrenze	72,3	[28]
$\text{Al}_2\text{O}_3$ Phasengrenze	79	[28], [24]
$\text{AlN}$ Phasengrenze	65	[4], [24]
TiC Phasengrenze	90 - 96	[4]
	88,2	[28]
	87 - 95	[24]
$\text{Fe}_3\text{C}$ Phasengrenze	84	[4], [24]

**Tabelle 6: Verschiedene Traps und ihre Aktivierungs- bzw. Bindungsenergie für Wasserstoff**

### 1.3.5 Theorien der Wasserstoffschädigung

Seit Jahrzehnten haben sich mehrere Theorien für die Interaktion des Wasserstoffs mit Metallen entwickelt. Eine der ältesten und besonders in der Schweißtechnik oft erwähnte Theorie ist die Drucktheorie. Laut dieser Theorie rekombiniert der atomare Wasserstoff an inneren Gefügeinhomogenitäten, wie z.B. nichtmetallischen Einschlüssen oder Mikroporen und baut lokal hohe Innendrucke auf [4], [29], [30]. Diese, sowie manche andere ältere Theorien haben bei den Wasserstoffschädigungen in hochfesten und ultra-hochfesten Stählen kaum experimentelle und/oder theoretische Unterstützung.

In dem Review-Bericht von Lynch [31] sind die wichtigsten Theorien kritisch analysiert und zum Schluss wurden nur drei davon mit ausreichender theoretischer und experimenteller Unterstützung gefunden. Diese Theorien sind nachfolgend beschrieben und mit denen soll es möglich sein die Entstehung des wasserstoffinduzierten Versagens bei höchsten Stählen zu beschreiben, wobei ein Mechanismus alleine nicht ausreichend ist, um die schädigende Wirkung von Wasserstoff in Metallen vollständig zu beschreiben. In Wirklichkeit ist höchstwahrscheinlich ein Zusammenspiel von mehreren Mechanismen bzw. Theorien der Wasserstoffversprödung für das Werkstoffversagen verantwortlich.

#### 1.3.5.1 Hydrogen Enhanced Localised Plasticity (HELP)

Dieser Mechanismus basiert auf der lokalen Plastifizierung, welche aufgrund der Ansammlung des atomaren Wasserstoffs in Form von Wasserstoffatmosphären um mobile Versetzungen und Versetzungshindernisse in einem kleinen Materialvolumen vor Rissen entsteht [31]. Laut metallphysikalischer Grundlagen sind alle Veränderungen der Plastizität von Metallen auf das Verhalten von Versetzungen zurückzuführen, somit ist auch dieser Effekt den Wasserstoff-Versetzungs-Interaktionen zuzuschreiben [4]. Im Temperatur- und Dehnratenbereich wo Wasserstoffversprödung normalerweise auftritt, ist mit einer hohen Wasserstoffdiffusion zu rechnen. Dadurch können sich diese H-Atmosphären neu konfigurieren und somit leicht auf eine Änderung der elastischen Spannungsfeldern reagieren, sodass die lokale elastische Energie minimiert wird wenn sich die Versetzungen Hindernissen nähern (Abbildung 17).

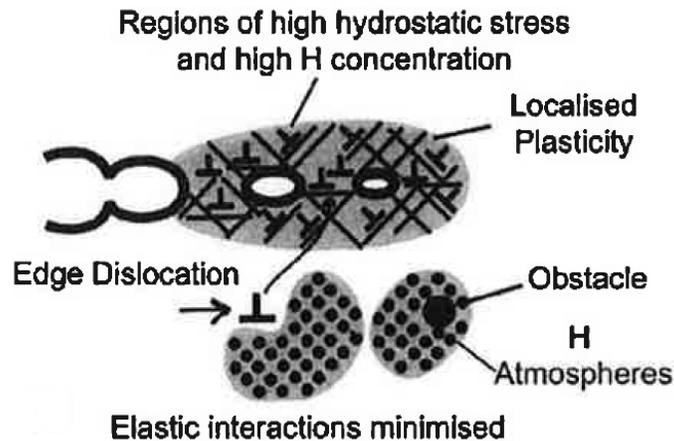
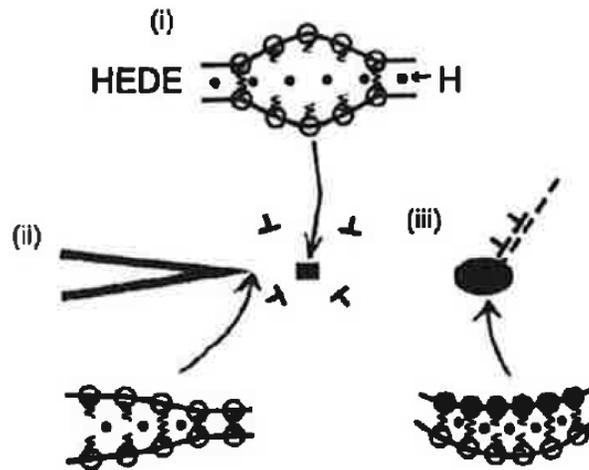


Abbildung 17: Schematische Darstellung des HELP-Mechanismus, Zusammenwachsen der Mikroporen bei lokaler Plastifizierung im Bereich hoher Wasserstoffkonzentration [31]

Durch Wasserstoff wird die Versetzungsblockierung infolge von Hindernissen reduziert und die Versetzungsgeschwindigkeit erhöht. Die Wasserstoffansammlung, welche durch eine hydrostatische Spannung an der Risspitze vorhanden ist, erleichtert die Deformation in dem Bereich, womit Risswachstum durch lokales Zusammenwachsen der Mikroporen begünstigt wird. Es wird daher eine lokale Versetzungsbewegung bereits bei niedrigeren Schubspannungen erfolgen, was durch eine lokale Herabsetzung der Fließspannung durch Wasserstoff verursacht wird. Sobald der Riss das Gebiet der lokal herabgesetzten Fließspannung verlässt, kommt er zum Stillstand [6]. HELP soll kleinere Grübchen als in inerter Umgebung an den Bruchflächen verursachen. Die Rissverläufe können entweder transkristallin oder interkristallin sein [31]. Kurze Mikroverformungslinien, die zumeist in Mikroporennähe z.B. auf interkristallinen Spaltflächen verlaufen, wurden in der Vergangenheit häufig als „Krähfüße“ bezeichnet und sind wohl die markantesten Zeichen für einen wasserstoffinduzierten Sprödbruch [6]. In-situ TEM-Beobachtungen der Proben, die unter erhöhtem Wasserstoffeintrag verformt und gebrochen wurden, haben den praktischen Beweis für die HELP-Theorie in mehreren Metallen und Legierungen gebracht [29], [32], [33].

### 1.3.5.2 Hydrogen Enhanced Decohesion (HEDE)

Der HEDE-Mechanismus basiert auf der Schwächung der atomaren Bindungskräfte des Metallgitters an der Risspitze oder in Rissspitzennähe durch eine hohe lokale Wasserstoffkonzentration, sodass eine Trennung der Atome (Dekohäsion) durch Zugbelastung erleichtert wird (Abbildung 18).



**Abbildung 18: Schematische Darstellung des HEDE-Mechanismus, Trennung der Atome durch Zugbelastung aufgrund von Schwächung der interatomaren Bindungen durch (i) Wasserstoff in der Matrix, (ii) adsorbierten Wasserstoff, (iii) Wasserstoff an der Ausscheidungs-Matrix-Grenze [31]**

Eine ausreichend hohe Wasserstoffkonzentration in der Matrix kann unter anderem vor dem Riss auftreten, falls hohe elastische Spannungen vorhanden sind. Die Schwächung der atomaren Bindungskräfte resultiert aus der Verringerung der Elektronen-Ladungsdichte zwischen Metallatomen aufgrund der Wasserstoffanwesenheit. Diese hohe Wasserstoffkonzentration und die Dekohäsion können an mehreren Stellen auftreten, nämlich

- genau an scharfen Rissspitzen (oder innerhalb weniger atomarer Entfernungen davon)
- mehrere Nanometer vor dem Riss wo Versetzungsabschirmungseffekte eine maximale Zugbeanspruchung verursachen
- an Positionen mit maximalen hydrostatischer Spannung (mehrere Mikrometer in hochfesten Stählen)
- an der Ausscheidungs-Matrix-Grenze vor dem Riss [31].

Interkristalline und transkristalline Bruchflächen, die aufgrund der Dekohäsion entstehen, sollen hauptsächlich atomar glatt sein, obwohl Bereiche mit Anzeichen der Plastifizierung und Zerreißen zwischen zwei Bereichen mit Dekohäsion auftreten können. Der Vorteil der Dekohäsionstheorie liegt in deren allgemeiner Gültigkeit, weil sie für alle Aufnahmemöglichkeiten von Wasserstoff gilt, da für die Entstehung eines Risses zunächst ein Diffusionsprozess an einer risskritischen Stelle notwendig ist [4]. Ein eindeutiger und direkter experimenteller Beweis für HEDE ist sehr schwer zu bekommen, deswegen basiert eine Unterstützung dieses Mechanismus meistens auf reiner Theorie [31].

Die Art des auftretenden Bruches hängt bei unlegierten und niedriglegierten Stählen nach Haumann von deren Zugfestigkeiten ab [30]. So werden transkristalline Spannungsrisse durch Wasserstoff bei Zugfestigkeiten  $< 900$  MPa ( $\approx 280$  HV) und interkristalline Spannungsrisse bei Zugfestigkeiten  $> 900$  MPa beobachtet. Manche Autoren nennen Grenzwerte der Zugfestigkeit bei 390 HV ( $R_m > 1250$  N/mm<sup>2</sup>) für den interkristallinen Bruch niedriglegierter Stähle.

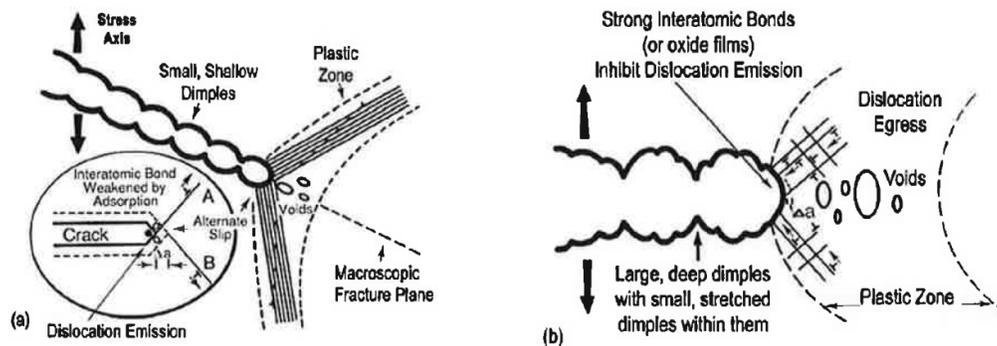
### 1.3.5.3 Adsorption Induced Dislocation Emission (AIDE)

Der AIDE-Mechanismus basiert auf der Schwächung der atomaren Bindungskräfte (wie bei HEDE), aber beim Risswachstum, welches durch lokales Gleiten auftritt (wie bei HELP) und wurde erstmals von Lynch [31] vorgeschlagen. Beides, sowohl die Stelle der Schwächung der atomaren Bindung als auch die Details des Risswachstumsprozesses sind für den AIDE-Mechanismus spezifisch. Es wird also angenommen, dass der „adsorbierte“ Wasserstoff (H an der Oberfläche und zwischen den ersten wenigen Atomlagen an der Riss Spitze) die atomaren Bindungskräfte schwächt und dadurch die Versetzungsemission von der Riss Spitze ermöglicht. Die Spannungen bei der Versetzungsemission sind so hoch, dass dadurch die allgemeine Versetzungsaktivität in der plastischen Zone von Rissen begünstigt wird, was in der Entstehung von kleinen Hohlräumen an den Ausscheidungen oder Kreuzungen der Gleitebenen resultiert. Somit erfolgt das Risswachstum primär durch Versetzungsemission, aber Versetzungsaustritt an der Riss Spitze und Hohlraumbildung vor dem Riss können auch dazu beitragen.

Lynch [31] erklärt diese Theorie in folgender Weise. Um zu verstehen, warum die Versetzungsemission von Riss Spitze eine Versprödung verursacht ist es notwendig zu verstehen, wie das Risswachstum in inerter Umgebung (ohne H) bei duktilen Materialien auftritt. Duktiler Risswachstum tritt meistens durch Versetzungsnukleation an den Stellen in der plastischen Zone vor der Riss Spitze mit anschließendem Austreten an der Oberfläche der Riss Spitze auf, mit sehr kleinen Versetzungsemissionen an der Riss Spitze selbst. Nur ein kleiner Anteil der Versetzungen, ausgehend von der Riss Spitzennähe, würde sich genau mit der Riss Spitze kreuzen und somit Risswachstum verursachen. Eine relativ große Belastung ist notwendig, um ein Risswachstum durch Zusammenwachsen der Mikroporen zu bewirken, wobei an der Bruchfläche tiefe Grübchen mit kleineren Grübchen in ihnen zu sehen sind.

Wenn adsorbierter Wasserstoff die Versetzungsemission von der Riss Spitze fördert, resultiert ein wesentlicher Anteil der Versetzungsaktivitäten in Risswachstum, da dann die Versetzungsemission auf entsprechend geneigten Gleitebenen sowohl ein Fortschreiten als

auch eine Öffnung des Risses verursachen kann. Somit tritt ein Zusammenwachsen von Rissen mit Hohlräumen bei niedrigeren Belastungen auf, und an der Bruchfläche werden flachere Grübchen erzeugt (Abbildung 19). Die durch AIDE verursachten Grübchen sind nicht nur flacher sondern auch kleiner als im Fall eines duktilen Bruchs ohne Wasserstoff. Die Rissverläufe können sowohl interkristallin als auch transkristallin sein, abhängig davon wo, Versetzungsemission und Hohlraumbildung am leichtesten auftreten.



**Abbildung 19: Schematische Darstellung. (a) AIDE-Mechanismus für transkristallines Risswachstum; beinhaltet abwechselndes Gleiten von der Risspitze und erleichtertes Zusammenwachsen von Rissen mit Poren aus der plastischen Zone vor dem Riss, (b) duktiles Risswachstum; beinhaltet ein Zusammenwachsen von Rissen mit Poren durch Austreten der nukleierten Versetzungen aus Quellen nahe Risspitzen [31]**

Lynch findet [31], dass die AIDE-Theorie für Wasserstoffversprödung und Spannungsrisskorrosion geeignet ist, und ihre Unterstützung findet unter anderem durch:

- 1) die Wahrscheinlichkeit von hoher Wasserstoffkonzentration an der Oberfläche (und innerhalb weniger Atomabstände von der Oberfläche),
- 2) wissenschaftliche Oberflächenbeobachtungen, wonach adsorbierter Wasserstoff (und andere Arten) deutliche Auswirkungen auf Struktur und Bindung an Oberflächen haben kann,
- 3) verschiedene experimentelle Beobachtungen und theoretische Berechnungen.

### 1.3.6 Mikrostrukturelle Effekte auf die Anfälligkeit zur Wasserstoffversprödung

Ein Metall in geschmolzenem Zustand hat ein viel höheres Aufnahmevermögen für Gase als nach dem Erstarren, bei Raumtemperatur ist es jedoch theoretisch nahezu Null wie in Abbildung 20 am Beispiel des Eisens zu sehen. Während des Erstarrens können die Gase nur bedingt entweichen; um dies zu fördern, wird teilweise in der Stahlindustrie, besonders bei der Tiefstentschwefelung, die Schmelze einer Vakuumbehandlung (-entgasung) unterzogen [34].

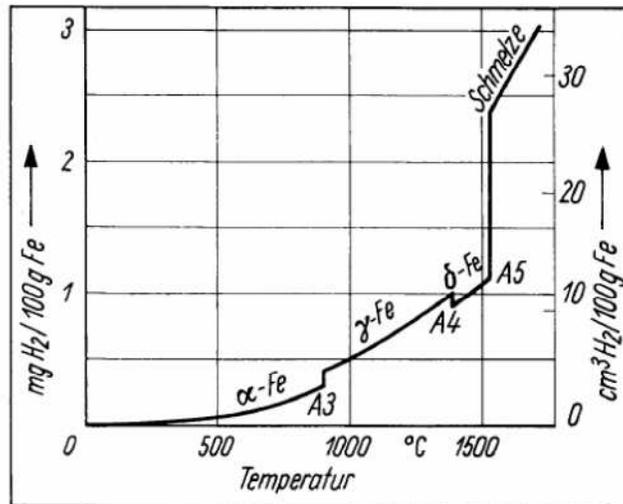


Abbildung 20: Aufnahmevermögen des Eisens für Wasserstoff in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Wasserstoffdruck von 0,1 MPa [34]

Die maximale Wasserstofflöslichkeit in einem Werkstoff spielt direkt auch eine Rolle bei der Eigenschaftsbeeinflussung durch Wasserstoff. Je niedriger diese ist, desto geringer ist auch die erforderliche Wasserstoffmenge, um Eigenschaften zu beeinflussen. Die Wasserstofflöslichkeit im Eisengitter ( $\alpha$ -Fe) beträgt bei der  $\gamma$ - $\alpha$ -Umwandlungstemperatur rund 0,05 ppm, nimmt mit sinkender Temperatur ab und erreicht bei Raumtemperatur und einem Druck von 1 bar einen Wert von rd. 0,002 ppm [26]. Die kubisch raumzentrierten (krz) Stähle mit ferritisch-perlitischem oder martensitischem Gefüge haben eine geringere Löslichkeit als kubisch flächenzentrierte (kfz) austenitische Stähle [7]. Dagegen ist das Diffusionsvermögen des Wasserstoffs im Austenit deutlich geringer. Als Ursache hierfür ist einerseits die höhere Packungsdichte, andererseits die Wasserstofflöslichkeit des kfz-Gitters mit seinen größeren Zwischengitterplätzen zu nennen. Da jedoch ein Kristall- bzw. Eisengitter niemals perfekt, sondern mehr oder weniger gestört ist, stellt sich ein zeitliches Aufnahmevermögen ein, das bis zu 5 Größenordnungen höher ist und damit ungefähr dem der Schmelze entspricht [34].

Einen noch wesentlicheren Einfluss auf die Anfälligkeit zu Wasserstoffversprödung als die Gitterstruktur hat die chemische Zusammensetzung der Stähle. Böllinghaus [4] hat die Einflüsse einzelner chemischer Elemente für un- und niedriglegierte Stähle zusammengefasst, wie in Tabelle 7 dargestellt.

Element	Wirkung	Bemerkung
S	++	MnS-Einschlüsse wirken als Traps
P	+	
Cr	+/-	Chromkarbidbildung
Ni	+/-	Bildung von nicht angelassenem Martensit und Restaustenit
Mo	-	Reduktion der Anfälligkeit bis etwa 1%
Mn	++	Mn-Einschlüsse, Herabsetzung der Duktilität, Änderung des Rissverlaufes
Si	--	Reduktion der kathodischen Wirkung von $\epsilon$ -Karbiden
Al	-	
V	-	
Nb	-	
Ti	--	Unterdrückung von Restaustenit, hohe Bindungsenergie
Ta	+/-	
Co	+/-	
W	+/-	
Cu	+/-	
C	++	
N	++	

**Tabelle 7: Übersicht zur Wirkung der chemischen Zusammensetzung auf die Anfälligkeit zur Wasserstoffversprödung un- und niedriglegierter Stähle in Salzlösungen (++ stark begünstigender, + begünstigender, +/- vernachlässigbarer, - vermindernder, -- stark vermindernder Effekt) [4]**

Kohlenstoff übt von allen Elementen den vielseitigsten Einfluss aus. Generell wird in der Literatur davon ausgegangen, dass Kohlenstoff die Resistenz un- und niedriglegierter Stähle gegen wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion herabsetzt. Dies lässt sich vor allem mit den Einflüssen von Kohlenstoff auf das Gefüge, wie z.B. der Erhöhung der Martensithärte, erklären [4]. Werkstoffe mit höherem Grundkohlenstoffgehalt sind anfälliger für Wasserstoffversprödung als Stähle mit niedrigem Kohlenstoffgehalt [26]. Wie in Abschnitt 1.3.4 beschrieben, werden die gewünschten irreversiblen Wasserstofffallen unter anderem auch durch Ausbildung von bestimmten Karbiden erzeugt, demnach sollte der Kohlenstoffgehalt ausreichend hoch sein. Ein ausreichender Kohlenstoffgehalt ist auch für die Festigkeit der Stähle wichtig. Wie schon in Tabelle 5 gezeigt, liegt der empfohlene Kohlenstoffgehalt der Stähle für hochfeste Schrauben zwischen 0,3 bis 0,4%.

Grundsätzlich ist die Reinheit aller Stähle entscheidend für ihre Resistenz gegenüber Wasserstoffversprödung. Schwefel und Phosphor sind besonders schädlich, deswegen soll deren Anteil möglichst reduziert werden. Generell erhöhen eine Abbindung des S mit Ca und die Reduktion des Sauerstoffgehalts die Beständigkeit gegenüber Spannungsrisskorrosion aller un- und niedriglegierter Pipelinestähle [4].

Der Einfluss des Schwefels auf die verzögerte Wasserstoffversprödung wurde unter anderem in Japan mit Hilfe einer Biegevorrichtung untersucht; die Ergebnisse sind in Abbildung 21 dargestellt [35]. Die Verringerung des Schwefelgehalts von 0,024% bzw.

0,015% auf 0,003% wirkte sich in einer fast doppelten Erhöhung der ertragbaren Biegespannung nach einer Prüfdauer von 100 Stunden aus.

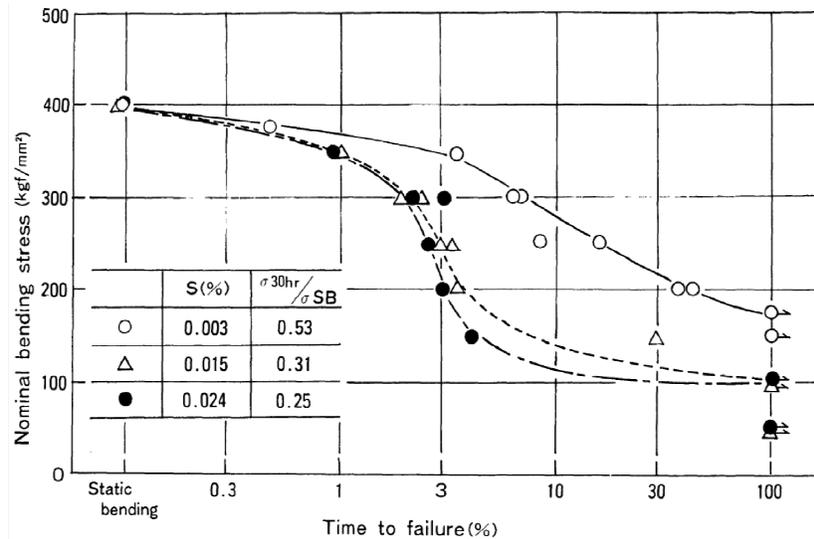


Abbildung 21: Einfluss von Schwefelgehalt auf die verzögerte Rissbildung in 0,28%C-0,9%Mn-1Cr-B-Stahl [35]

In Bezug auf die Karbide es ist neben einer gleichmäßigen Verteilung im Gefüge wichtig, dass sie eine kugelige Form haben, da die lamellaren Karbide zur Verringerung der Bruchdehnung führen, wie in Abbildung 22 dargestellt.

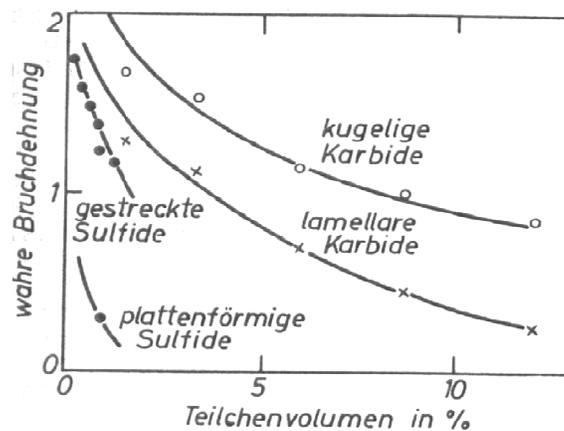


Abbildung 22: Einfluss von Karbid-Menge und Form auf die Bruchdehnung im Zugversuch [36]

Die Einflüsse des Gefüges sind von ihrer Festigkeit unabhängig, so wird der Abschreckmartensit als sensibelstes Gefüge für die Spannungsrisskorrosion eingestuft. Als primäre Ursache werden die spröde Struktur und die hohen elastischen Spannungen bei der Bildung der Martensitplatten vermutet. Als etwas unempfindlicheres Gefüge gegen Spannungsrisskorrosion wird hingegen angelassener Martensit angesehen, dessen Platten

und eventuell vorhandene Karbide ausreichend fein verteilt sein sollten. Austenit-Anteile im Gefüge können mehr Wasserstoff lösen und damit dort eine Riss-Arretierung verursachen. Da aber solche Austenit-Anteile bei höheren Temperaturen den Wasserstoff wieder abgeben können, stellen sie als kontinuierliche potentielle Wasserstoffquellen während der gesamten Einsatzdauer solcher Stähle ein erhöhtes wasserstoffinduziertes Spannungsrisskorrosionsrisiko dar. In der Literatur wird davon ausgegangen, dass Restaustenit generell die Anfälligkeit zur wasserstoffinduzierten Spannungsrisskorrosion von Pipelinestählen erhöht. Der Wasserstoff kann auch in größeren Mengen an den Phasengrenzen des ferritisch-perlitischen Gefüges getrappt werden, was dann die Rissanfälligkeit der FP-Stähle gegenüber Martensit und Bainit unter Umständen erhöht [4].

Die Kornfeinung ist ein effektiver Weg, um die Anfälligkeit zur Wasserstoffversprödung zu reduzieren [37]. Es wird angenommen, dass mit abnehmender Korngröße generell das Risiko einer wasserstoffinduzierten Rissbildung sinkt. Dieser Effekt tritt nicht nur wegen der verbesserten mechanischen Eigenschaften auf, sondern auch wegen besserer Bruchresistenz und Beeinflussung der Wasserstoffdiffusion im Gefüge. In Abbildung 23 sind die Ergebnisse einer Prüfung mit konstanter Beanspruchung (CLT) für den Stahl 42CrMo4 (JIS-SCM440) mit vergütetem martensitischem Gefüge und unterschiedlichen Korngrößen gegenübergestellt. Wie man sehen kann, hat der feinkörnige Stahl einen höheren kritischen Wasserstoffgehalt, d.h. für einen gleichen diffusiblen Wasserstoffgehalt kann dieser Stahl höheren Belastungen standhalten, ohne einen wasserstoffinduzierten Bruch zu erleiden.

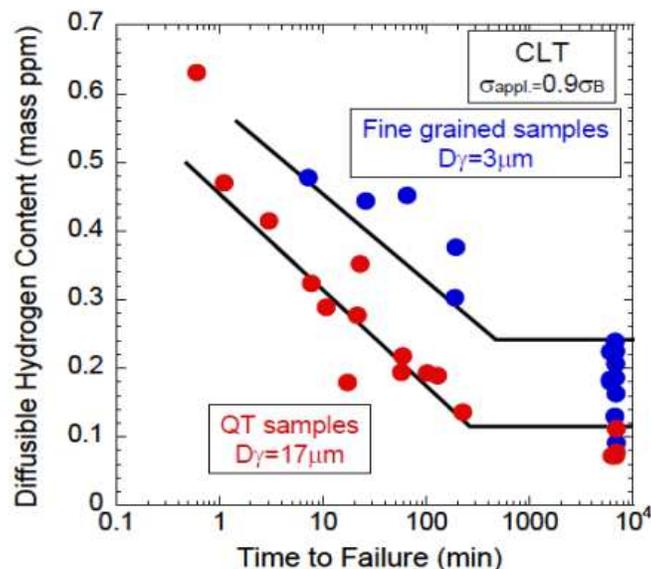


Abbildung 23: Einfluss des diffusiblen Wasserstoffgehaltes auf die Bruchzeit für feinkörnige Proben und konventionell vergütete Proben (angelassen bei 450°C für 90 Minuten) [38]

Wie in [38] zu finden, gibt es vereinzelt widersprüchliche Berichte wenn es um den Einfluss der Korngröße geht. Diese Widersprüche könnten auch von den unterschiedlichen Wirkungen der Korngrenzen auf die Wasserstoffdiffusion kommen. So haben Ichimura et al. [39] zwei gegenläufige Effekte der Korngröße in reinem Aluminium beobachtet, nämlich erhöhte Wasserstoffdiffusion und Trapping. Nach deren Meinung gibt es eine optimale Korngröße für maximale Wasserstoffdiffusion, die vermieden werden sollte. Es stellt sich jedoch die Frage, ob die Ergebnisse in reinem Aluminium allgemein für Stähle anwendbar sind.

#### **1.4 Untersuchte Werkstoffe - Teil 1**

Die in Tabelle 5 (Seite 9) vorgegebene chemische Zusammensetzung der Stähle für hochfeste Festigkeitsklassen und die in Abschnitt 1.3.2 erwähnten Stahlsorten geben Aufschluss welche Stähle für unsere Untersuchungen in Frage kamen. Zwei Stähle wurden genau untersucht nämlich 34CrNiMo6 und 40CrMoV4-6 und die Ergebnisse werden in dieser Arbeit präsentiert. Die Vergütungsstähle sind für die geforderten Zwecke besonders geeignet, da durch eine passende Wahl der Vergütungsparameter eine gewünschte Festigkeit erzielt werden kann. Im Allgemeinen ist eine der wichtigsten Anforderungen an Vergütungsstähle ihre Durchvergütung, d.h. eine möglichst hohe Gleichmäßigkeit der Verteilung der Festigkeitseigenschaften über den gesamten Querschnitt. Chrom als Zusatz in den Stählen erlaubt die besten Ergebnisse bei der Ein- bzw. Durchhärtung. Molybdän (Mo) erhöht ebenfalls die Einhärtbarkeit und ergänzt sich vorteilhaft mit Chrom. Außerdem verbessert Mo die Warmfestigkeit sowie die Anlassbeständigkeit, eine Eigenschaft, die beim Vergüten besonders wichtig ist. Außer der erhöhten Härte bzw. Festigkeit wird durch das Vergüten das Streckgrenzenverhältnis verbessert, eine höhere Kerbschlagarbeit und eine erhöhte Dauerfestigkeit erzielt. Alle diese Eigenschaften spielen bei hochfesten Schrauben und Verbindungselementen eine wichtige Rolle.

##### **1.4.1 Stahl 34CrNiMo6**

Der niedriglegierte Stahl 34CrNiMo6 gehört nach EN 10083-3 [40] und [41] in die Gruppe der Vergütungsstähle, welcher seine Festigkeit primär durch Vergüten erhält. Diese Stahlsorte ist für höchst beanspruchte Bauteile geeignet, die eine hohe Zähigkeit erfordern, wie Antriebsachsen, Getriebeteile, usw. Die chemische Zusammensetzung des untersuchten Stahls ist in Tabelle 8 dargestellt.

C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	Al	Ti	V
0,3552	1,6155	1,5543	0,2497	0,6492	0,1292	0,0085	0,0368	0,0021	0,0054
Nb	W	Sn	B	Pb	Co	Ca	N	P	S
0,003	0,0057	0,0031	0,0002	0,0007	0,0039	0,0026	0,0066	0,0128	0,0079

Tabelle 8: Chemische Zusammensetzung des untersuchten Stahls 34CrNiMo6

#### 1.4.2 Stahl 40CrMoV4-6

Dieser Stahl hat ähnliche Anwendungsbereiche wie 34CrNiMo6, gehört aber nicht direkt zu den Vergütungsstählen sondern nach EN 10269 [42] zu den warmfesten Stählen und wird für Befestigungsmittel verwendet, deren Einsatz bei erhöhten und tiefen Temperaturen stattfinden kann [41]. Aus diesem Stahl können unter anderem auch warmfeste Schrauben und Muttern für eine max. Verwendungstemperatur bis 540°C hergestellt werden. Etwas andere chemische Zusammensetzungen speziell erhöhte C, Mo und V-Anteile, resultieren in einer höheren Festigkeit dieses Stahls. Die normierte chemische Zusammensetzung des untersuchten Stahls ist in Tabelle 9 dargestellt.

C	Cr	Mn	V	Mo	Si	P	S	Al
0,36 - 0,44	0,90 - 1,20	0,45 - 0,85	0,25 - 0,35	0,50 - 0,65	max. 0,40	max. 0,03	max. 0,03	max. 0,015

Tabelle 9: Normierte chemische Zusammensetzung des untersuchten Stahls 40CrMoV4-6

#### 1.4.3 Sonderschmelzen

Nach der Literaturstudie und den Voruntersuchungen mit den gewählten Stahlsorten wurde Ende 2010 gemeinsam mit dem Industriepartner ein gezieltes Legierungskonzept festgelegt. Nach diesem Konzept wurden im Jahr 2011 fünf unterschiedliche Sonderschmelzen bei der voestalpine Stahl Linz abgegossen. Diese Sonderschmelzen tragen interne Nummern von 184 bis 188. Deren Anfälligkeit gegenüber Wasserstoffversprödung wurde detailliert untersucht und mit den Ergebnissen der zwei vorher untersuchten Standard-Stahlsorten verglichen. Die erzielten Ergebnisse werden wie mit dem Industriepartner vereinbart, aus Geheimhaltungsgründen nur ihm zur Verfügung gestellt. D.h. nachfolgend finden sich nur die Ergebnisse für die Stähle 34CrNiMo6 und 40CrMoV4-6.

## 1.5 Angewandte Untersuchungsmethoden - Teil 1

In diesem Unterkapitel findet man eine Auflistung und kurze Beschreibung der angewandten Prüfmethoden. Durch deren Anwendung ist eine systematische und komplette Analyse der untersuchten Stähle möglich, so kann man z.B. die mikrostrukturelle Analyse nicht nur zu den mechanischen Eigenschaften zuordnen, sondern auch zur Anfälligkeit der untersuchten Stähle zur Wasserstoffversprödung.

### 1.5.1 Lichtmikroskopie, REM, TEM

Eine qualitative Charakterisierung der Mikrostruktur nach den Vergütungsprozessen wurde mit unterschiedlichen Vergrößerungen mit dem Lichtmikroskop durchgeführt. Die ersten Analysen der Bruchflächen sowie die Vermessung des Probendurchmessers im Kerbbereich wurden mit Hilfe des Stereomikroskops durchgeführt. Für die lichtmikroskopische Untersuchung wurden Geräte und Optiken der Firma Zeiss verwendet. Das Lichtmikroskop Observer Z1m und das Stereomikroskop Discovery V20; MaRC wurden eingesetzt. Die bildaufnehmende Kamera war in beiden Fällen eine AxioCam MRc5.

Die Bruchflächen wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop (**Raster-Elektronen-Mikroskopie**) 1450 VP der Firma Zeiss untersucht. Die Detektion der Elemente an der Bruchoberfläche erfolgte mit der elektronendispersiven Röntgenspektroskopie. Als Detektor wurde der „X-flash Detektor“ der Firma Bruker verwendet. detailliert analysiert.

Genauere Analysen der Ausscheidungen für zwei unterschiedliche Anlasstemperaturen (400, 520°C) im Stahl 34CrNiMo6 wurden am Institut für Werkstoffkunde in Trnava (Slowakei) durchgeführt, mittels TEM (**Transmission-Elektronen-Mikroskop**) an dünnen Folien sowie mit Abdruckverfahren (carbon extraction replica). Die Abdrucke wurden durch Kohlenstoffverdampfung auf polierten und anschließend geätzten Schlifflinien gemacht. Die Probenextraktion wurde in einer 3% Nital Lösung bei 20°C und 20 V durchgeführt. Die dünnen Folien geeignet für die TEM-Untersuchung wurden aus Probenmaterial jeder Serie (M400 und M520) hergestellt. Kleine Scheiben mit 3 mm Durchmesser und etwa 0,1 mm dick wurden in einer Lösung ( $\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{OH}=3:7$ ), bei 0°C und 15 V elektrolytisch, um transparenten Bereiche in der Nähe des zentralen Lochs zu erhalten. TEM-Untersuchungen wurden mit dem Mikroskop JEOL 200CX bei 200 kV und Philips CM 300 bei 300 kV durchgeführt. Für die Identifikation von Karbiden wurde die Elektronenbeugungsmethode angewendet.

Die Analyse der Einschlüsse und zum Teil der Ausscheidungen in 34CrNiMo6 wurde am FELMI in Graz (Forschungsinstitut für Elektronenmikroskopie und Nanoanalytik) mittels In Lens REM-Detektor gemacht. Die Auswirkung von drei unterschiedlichen Anlasstemperaturen (400, 500 und 600°C) auf die Ausscheidungen im Stahl 40CrMoV4-6 wurde auch am FELMI mittels TEM analysiert. Für diese Analysen wurde Mikroskop Philips CM20/STEM verwendet mit dem GIF-Filter (Gatan imaging filter). Das Mikroskop wurde bei 200 kV mit einer LaB6-Kathode betrieben. Die Spektren und die Bilder wurden mit der im GIF für langsames Rastern integrierten CCD-Kamera aufgezeichnet. Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu optimieren wurde die größtmögliche Öffnung an dem Mikroskop (200 µm) und die Objektivöffnung von 40 µm verwendet (Annahme-Halbwinkel  $\beta=7,6$  mrad). EELS und EDX-Spektren wurden in STEM Modus aufgezeichnet mit einem Probendurchmesser von etwa 7 nm unter Verwendung eines Norans HPGe-Detektors mit ultradünmem Fenster.

### 1.5.2 Härteprüfung, Zugversuch

Nach der ersten Charakterisierung der Mikrostruktur im Lichtmikroskop wurde anschließend eine Härteprüfung nach Vickers durchgeführt, um die Festigkeit des jeweiligen Werkstoffzustandes abschätzen zu können. Die Ermittlung der mechanischen Kennwerte erfolgte im Zugversuch, welcher nur für ausgewählte Werkstoffe und Gefügearten durchgeführt wurde.

### 1.5.3 Biegevorrichtung zur Prüfung der verzögerten Rissbildung

Eine der ersten Fragen zu Projektbeginn war, wie man überhaupt die Anfälligkeit zu verzögerter Rissbildung prüfen kann. Die Literaturrecherche ergab, dass in den meisten Untersuchungen der Anfälligkeit von hoch und ultrahochfester Stählen gegenüber Wasserstoffversprödung wie z.B. in [14], [16], [43], [44] runde gekerbte Proben mit CLT (**C**onstant **L**oad **T**est) oder SSRT (**S**low **S**train **R**ate **T**est) durch eine Zugbelastung geprüft wurden. Landgrebe [3] hat in seiner Arbeit gezeigt, dass eine zusätzliche Biegebeanspruchung (z.B. durch eine Schrägscheibe) den Nachweis einer Anfälligkeit zur Wasserstoffversprödung verbessert, wodurch sich das Bruchversagen zu kleineren Werten der bezogenen Bruchspannung verschoben hat. Anhand der genannten Kenntnisse und weiterer Untersuchungen [35], [45], sowie einer Kundenempfehlung eines Industriepartners, wurde entschieden, eine Biegevorrichtung gemäß der in Abbildung 24 dargestellten Skizze zu konstruieren und zu bauen.

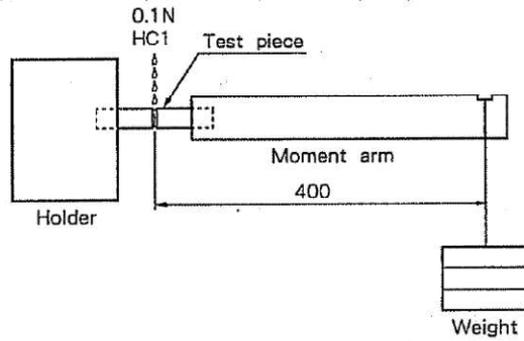


Abbildung 24: Vorrichtung zur Prüfung des verzögerten Bruchs [45]

Die Konstruktion der Vorrichtung wurde 2010 abgeschlossen. Mehr Details dazu sind in der Arbeit von Schausberger [46] zu finden. In Abbildung 25 ist die verwendete Biegevorrichtung zu sehen, welche am IWS gefertigt wurde. Die entwickelte Vorrichtung wurde zum ersten Mal im Mai 2011 bei der 11. Werkstofftagung am IWS als Poster [47] vorgestellt.

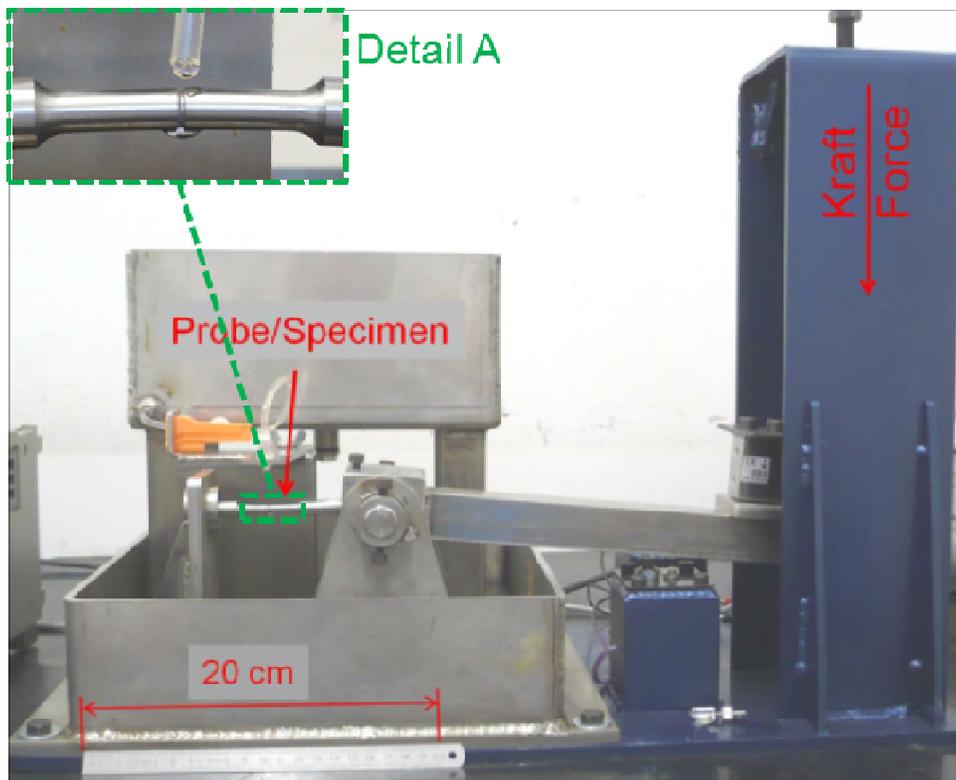


Abbildung 25: Entwickelte Biegevorrichtung zur Prüfung des verzögerten Bruchs [47]

Die Probengeometrie, welche in Abbildung 26 dargestellt ist, wurde in Anlehnung an die vorher erwähnten ähnlichen Untersuchungen [35], [45] und der dort verwendeten Probenformen ausgewählt.

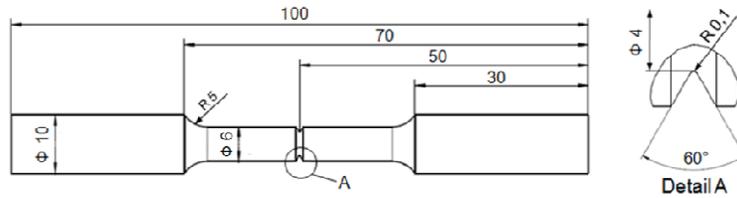


Abbildung 26: Probengeometrie [mm]

Die Prüfung erfolgt mit einem konstanten Biegemoment, während auf die gekerbte Stelle der Probe eine Testlösung (0,1 N HCl) tropft. Die Menge betrug 4-6 Tropfen pro Minute, wie in Abbildung 25 - Detail A zu sehen. Die Prüfdauer ist maximal 200 Stunden, falls die Probe nicht früher bricht. Die Ergebnisse der Prüfung werden in einem Diagramm dargestellt, wo auf der vertikalen Achse die Prüfspannung und auf der horizontalen Achse die Zeit bis zum Bruch aufgetragen wird. Die Biegespannung variierte zwischen 1000 und 4000 MPa. Die Kraft- bzw. Spannungseinstellung erfolgte mit einer Einstellschraube und dank der eingebauten Wägemesszelle und dem Messverstärker war eine sehr präzise Einstellung möglich. Vor der Prüfung musste für jede Probe der genaue Durchmesser im Kerbbereich gemessen werden. Die langjährige Erfahrung zeigt, dass für diese Untersuchung bzw. Messung das Stereomikroskop am besten geeignet ist. Den gemessenen Durchmesser und die Prüfspannung trägt man in eine vorgefertigte Excel-Vorlage. In der Excel-Vorlage wird dann berechnet, mit wie viel Kilogramm die Wägemesszelle über die Einstellschraube zu belasten ist, um die gewünschte Prüfspannung zu erhalten. Die gebaute Vorrichtung und die Messmethode haben sich in den letzten drei Jahren der täglichen Benützung sehr gut bewährt.

#### 1.5.4 Wasserstoffmessungen

Die Bedeutsamkeit des Wasserstoffgehaltes und dessen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften sowie die verzögerte Rissbildung in einem Stahl wurden im Theorieteil genau beschrieben. Präzise Messungen des Wasserstoffgehalts für diese Arbeit wurden mittels dem Heißextraktionsverfahren am Wasserstoffanalysator Leco DH 603 bei der voestalpine in Linz durchgeführt. Mit diesem Verfahren bzw. Gerät kann eine Probe von Raumtemperatur bis zu maximal 1100°C mit einer gewählten Heizrate aufgeheizt werden. Dabei wird ausdiffundierender Wasserstoff gesammelt und über einer wasserstoffabsorbierenden Sonde sein Gehalt bestimmt. Als Trägergas für den ausdiffundierenden Wasserstoff wird in dem verwendeten Gerät Stickstoff eingesetzt. Die Auswertung der Messungen gibt Aufschluss über diffusiblen und gefangenen Wasserstoff. Außerdem ist es auch möglich, die Bindungsenergie verschiedener H-Fallen in einem Gefüge zu bestimmen.

Ergebnisse solcher Messungen werden normalerweise in einem Diagramm dargestellt, wo auf der vertikalen Achse der ausdiffundierende Wasserstoff in ppm/s und auf der horizontalen Achse die Temperatur in °C aufgetragen wird. In diesen Diagrammen können eine oder mehrere Spitzen (Peaks) erscheinen, welche dann als Beweis für verschiedene Traps im Gefüge dienen. Derartige Messungen erscheinen heutzutage in fast allen relevanten Veröffentlichungen, wo die Anfälligkeit zur Wasserstoffversprödung hochfester Stähle untersucht wird wie z.B. [43], [15], [48]. Eine beispielhafte Darstellung einer solchen Messung ist in Abbildung 28 zu sehen.

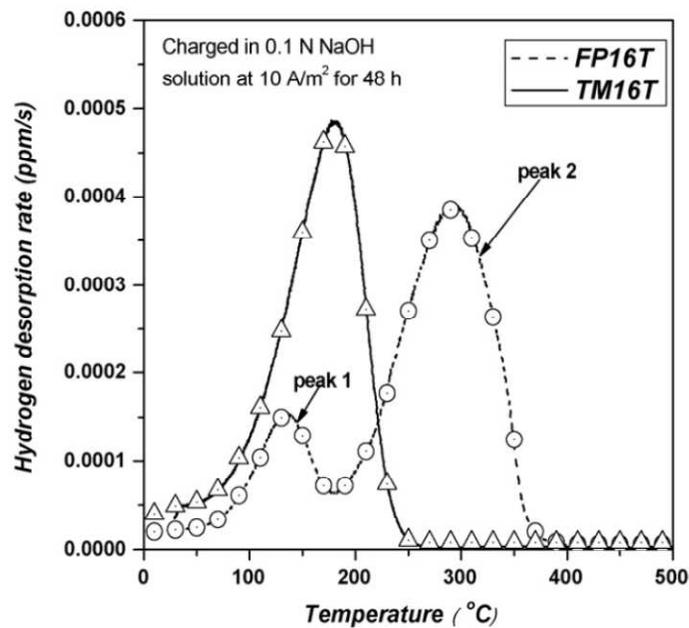


Abbildung 27: Wasserstoff-Desorptionskurven für TM-Stahl (angelassener Martensit) und FP-Stahl (voll perlitisch) mit Zugfestigkeiten von 1600 MPa verwendete Aufheizrate von 100 K/h [43]

Für eine möglichst optimale Anzeige der Fallen in einem Gefüge (in Form von Peaks) wird heutzutage zuerst ein Beladungsprozess durchgeführt, um eine gleichmäßige Sättigung des Gefüges mit Wasserstoff zu erreichen. Die Proben, die in dieser Arbeit für diese Messungen verwendet wurden, haben einen Durchmesser von 10 mm und eine Länge von 30 mm. Vor Beladung wurden sie, falls notwendig, zuerst mechanisch mit einer Bürste von einer eventuellen Korrosions- oder Zunderschicht gereinigt und dann zusätzlich kurz in Alkohol gelegt und gereinigt. Die Beladung erfolgte in der wässrigen Lösung H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> für 30 Minuten mit einer Stromdichte von 10 mA/cm<sup>2</sup>. Unmittelbar nach der Beladung erfolgte die Wasserstoffextraktion. Um die Aktivierungsenergie berechnen zu können, wurden die

Messungen mit drei unterschiedlichen Heizraten 10,2, 19,8 und 30 °C/min durchgeführt. Pro Heizrate wurden zwei Messungen gemacht, um eventuelle Fehlmessungen auszuschließen. Anhand der unterschiedlichen Spitzentemperaturen  $T_p$  und ihrer Abhängigkeit von der Heizrate  $\Phi$ , die durch Gleichung 1 [43] definiert ist, lässt sich die Aktivierungsenergie  $E_A$  für Wasserstoff berechnen.  $R$  ist die universelle Gaskonstante.

$$\frac{\partial \ln \left( \frac{\Phi}{T_p^2} \right)}{\partial \left( \frac{1}{T_p} \right)} = - \frac{E_A}{R} \quad (1)$$

### 1.5.5 Übersicht aller untersuchten Werkstoffe und Gefügearten und verwendeten Methoden

Tabelle 10 zeigt eine übersichtliche Darstellung der experimentellen Untersuchungen im ganzen Projekt in Form einer Matrix. So ist es möglich auf einen Blick zu sehen, welche Werkstoffe und Gefügearten mit welchen Methoden untersucht wurden. Es wurden insgesamt 7 Legierungen untersucht mit unterschiedlichen Gefügearten und Festigkeitsniveaus wodurch sich 14 unterschiedliche Prüfserien ergeben.

Werkstoff	Gefüge		Untersuchungsmethode						
	Martensit - Anlasstemperatur	Bainit - Haltezeittemperatur	Metallographie	Härte	Zugversuch	REM	TEM	Biegeversuch	H - Messung
34CrNiMo6	M - 400		x	x	x	x	x	x	x
	M - 520		x	x	x	x	x	x	x
40CrMoV4-6	M - 400		x	x	x	x	x	x	x
	M - 500		x	x			x		x
	M - 600		x	x	x	x	x	x	x
		B - 365	x	x			x	x	x
Schmelze 184		B - 370	x	x		x		x	x
Schmelze 185	M - 400		x	x	x	x		x	x
		B - 370	x	x		x		x	x
Schmelze 186	M - 400		x	x	x	x		x	x
		B - 370	x	x		x		x	
Schmelze 187	M - 400		x	x	x	x		x	x
		B - 370	x	x		x		x	x
Schmelze 188		B - 370	x	x		x		x	

Tabelle 10: Übersicht der untersuchten Werkstoffe und deren Gefügearten sowie verwendete Methoden

Die verwendeten Abkürzungen für den jeweiligen Werkstoff bzw. für das jeweilige Gefüge werden auch nachfolgend in der ganzen Arbeit verwendet.

## 1.6 Ergebnisse und Diskussion - Teil 1

In diesem Unterkapitel befinden sich zwei Abschnitte mit den Ergebnissen für zwei untersuchte Stähle (34CrNiMo6 und 40CrMoV4-6) mit anschließender Diskussion. Die Ergebnisse folgen immer der Reihe nach wie die Untersuchungsmethoden im Unterkapitel 1.5 beschrieben sind. Ein wesentlicher Teil der Ergebnisse für 34CrNiMo6 Stahl wurde auch im Journal, Materials Science & Engineering A veröffentlicht [49].

### 1.6.1 Stahl 34CrNiMo6

Das Material, welches uns vom Industriepartner bereitgestellt wurde, war in Form von kaltgezogenen Drähten mit einem Durchmesser von 10,5 mm und ferritisch-perlitischem Gefüge vorhanden. Bei diesem Stahl wurde ein martensitisches Gefüge eingestellt und untersucht, wobei die gesamte Wärmebehandlung am IWS durchgeführt wurde. Die Austenitisierung erfolgte im Ofen bei 850°C für 30 Minuten; danach wurden die Drähte in Wasser abgeschreckt. Der Anlassprozess dauerte 60 Minuten bei zwei unterschiedlichen Temperaturen, nämlich 400 und 520°C, um zwei Festigkeitsniveaus zu haben. Nach einer Stunde wurden die Proben aus dem Ofen herausgenommen und an der Luft abgekühlt.

#### 1.6.1.1 Lichtmikroskopie, REM, TEM

Die Aufnahmen im Lichtmikroskop zeigten Gefüge mit Lattenmartensit für beide Anlasstemperaturen, wie in Abbildung 28 zu sehen.

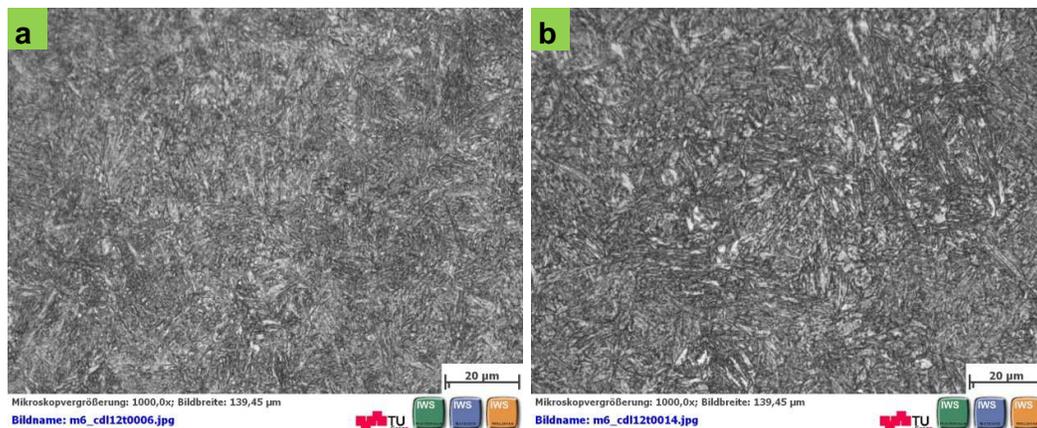


Abbildung 28: Martensitisches Gefüge des 34CrNiMo6 Stahls, a) Anlassen bei 400°C und b) 520°C

In weiterer Folge wird die Bezeichnung M-400 für die Proben mit Anlasstemperatur 400°C verwendet und M-520 für jene mit einer Anlasstemperatur von 520°C. Nach dem Abschrecken (Härten) ist die krz-Matrix stark verzerrt und mit Kohlenstoff übersättigt. Erst

durch variables Anlassen kommt es zu Unterschieden in der Mikrostruktur und daraus resultierend zu Differenzen in den mechanischen Eigenschaften.

Eine erste detaillierte Untersuchung der Mikrostruktur erfolgte bei FELMI im REM mit InLens Detektor, welcher aufgrund des sehr geringen Abstands die Aufnahme von sehr hoch aufgelösten Bildern (wenige Nanometer) ermöglicht. Die Untersuchungen mit InLens zeigen einen deutlichen Unterschied bei der Ausscheidungs- und Gefügeausbildung in den zwei Serien. Wie in Abbildung 29 dargestellt, sind bei M-400 einzelne, homogen verteilte Ausscheidungen sichtbar. Demgegenüber sind bei M-520 häufigere und ausgeprägtere Ausscheidungen vorhanden, wie die Abbildung 30 zeigt.

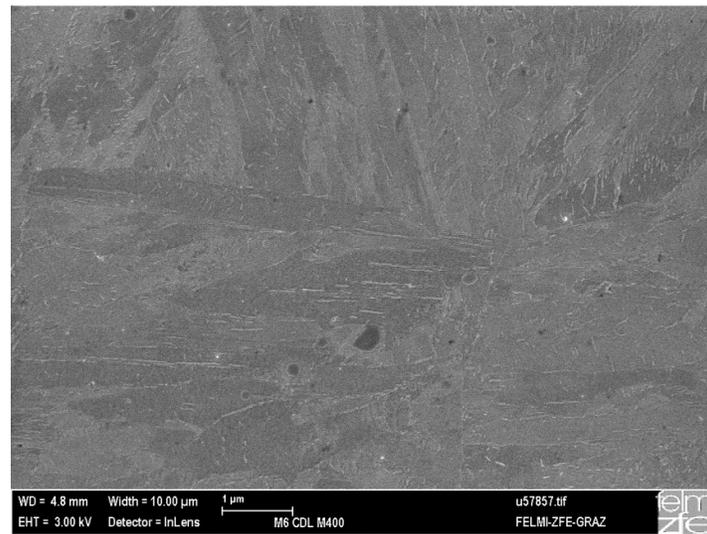


Abbildung 29: Mikrostruktur 34CrNiMo6 Stahl, Probe M-400, REM InLens Detektor

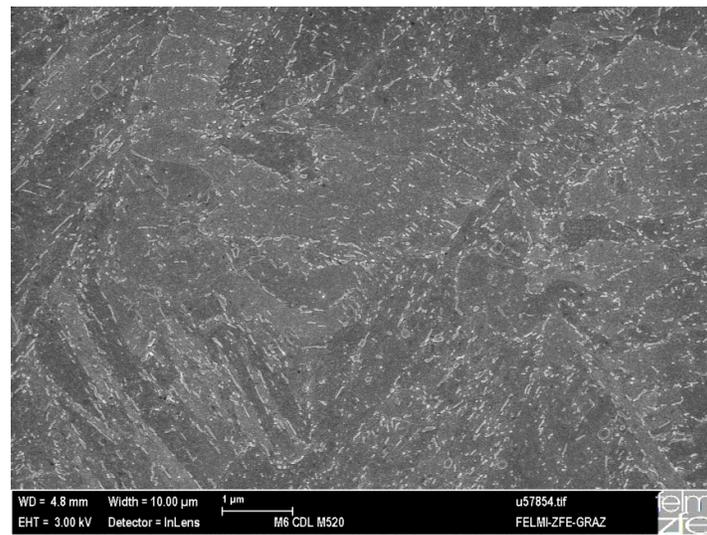
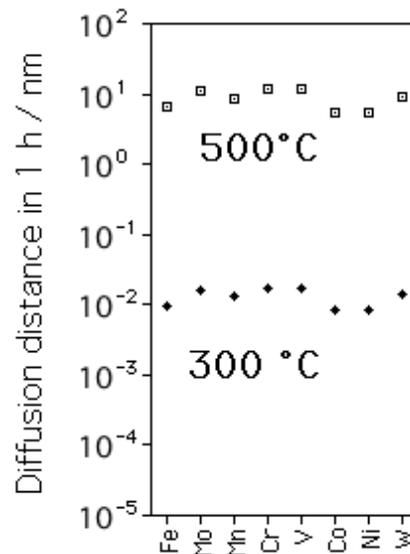


Abbildung 30: Mikrostruktur 34CrNiMo6 Stahl, Probe M-520, REM InLens Detektor

Diese Beobachtung zeigt den direkten Einfluss der Anlasstemperatur auf die Ausscheidungsbildung im Stahl. Bhadeshia [50] unterstreicht, wie wichtig die Kombination von Zeit und Temperatur ist, um eine ausreichende Diffusion von Legierungselementen wie Mo, Cr, Ti, usw. zu ermöglichen. Abbildung 31 zeigt den Temperatureinfluss auf die Ausscheidungen bzw. die berechnete Diffusionsdistanz von Legierungselementen in Ferrit für die Anlasszeit von einer Stunde.



**Abbildung 31: Berechnete Diffusionsdistanz von Legierungselementen in Ferrit für die Anlasszeit von 1h [50]**

Es ist erkennbar, dass die Ausscheidung von Karbiden unter 500°C für eine typische Anlasszeit von 1 h kaum möglich ist, da die Diffusionsdistanz gerade noch wahrnehmbare 10 nm beträgt. Die Angabe von weniger als 10nm bezieht sich ausschließlich auf substitutionelle Legierungselemente, nicht aber auf z.B. Kohlenstoff. Daher ist es sehr wohl möglich, dass sich unterhalb von 500°C Ausscheidungen bilden, die zum Großteil durch die Diffusion von Kohlenstoff entstehen, während der metallische Teil der Ausscheidung sehr nahe an der Matrixzusammensetzung liegen kann. Wir haben mit Inlens REM auch kugelförmige Einschlüsse (Querschliff), die reich an Al, Mn, S und O sind, in den zwei Serien beobachtet (Abbildung 32). Bei einer Größe von ca. 1 bis 5  $\mu\text{m}$  waren sie homogen verteilt im Gefüge.

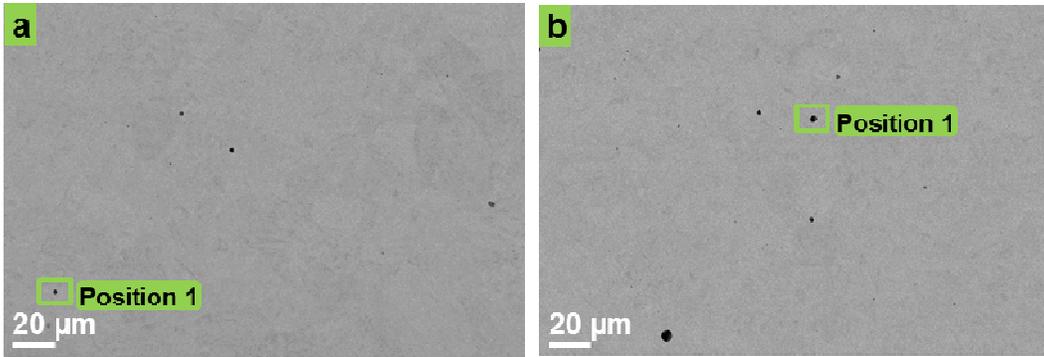


Abbildung 32: REM Bilder der Einschlüsse in 34CrNiMo6 Stahl, a) M-400, b) M-520

In der detaillierten Aufnahme eines Einschlusses in einer M-400 Probe, welche Abbildung 33 zeigt, sind zwei unterschiedliche Bereiche zu sehen. Der dunkle Bereich ist dabei Aluminiumoxid, wie die EDX-Analyse (Abbildung 34) an Position 1 zeigt. Im helleren Bereich des Einschlusses sind Mn, S und Ca mit EDX detektiert (Abbildung 35).

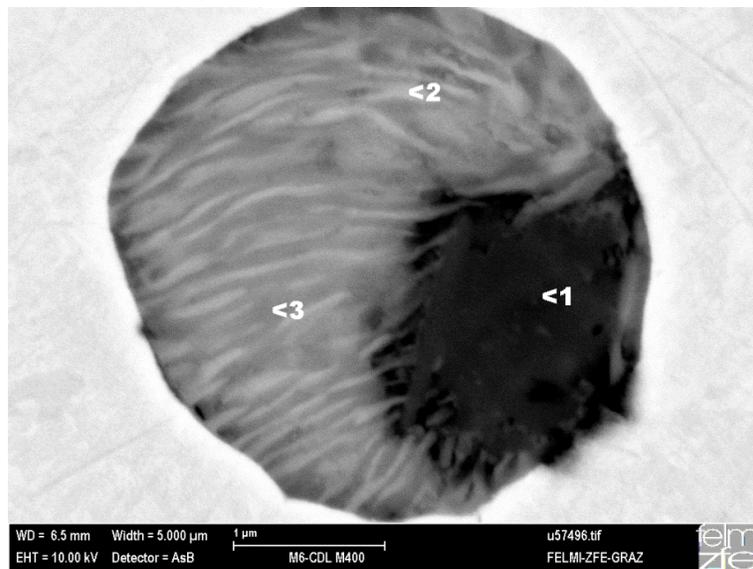


Abbildung 33: Position 1 aus Abbildung 32, Einschluss in M-400 Serie

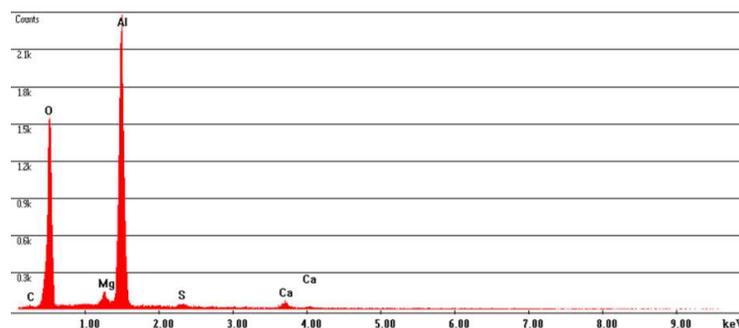


Abbildung 34: Detektierte Legierungselemente mit EDX an Position 1 in Abbildung 33

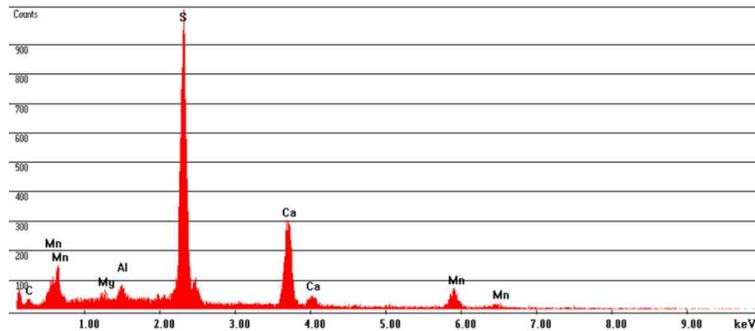


Abbildung 35: Detektierte Legierungselemente mit EDX an Position 2 in Abbildung 33

Das Aluminiumoxid ist also mit dem Mn-Ca-Sulfid gekapselt. Diese Beobachtung ist auch in Literatur [51] zu finden, wo berichtet wurde, dass die Oxide als Keime für die Erstarrung der Sulfide wirken können. Kalzium wird gewöhnlich wegen der besseren Desoxidation zugegeben und im vorliegenden Fall scheinen die Einschlüsse eine globulare Eiformung zu bevorzugen. Im Gegenteil zur M-400 Probe, wo eine lamellare Verteilung der Elemente im Sulfid präsent ist, ist bei der M-520 Probe aufgrund der höheren Anlasstemperatur eine gleichmäßige Elementverteilung im Mn-Ca-Sulfid (Abbildung 36) zu sehen.

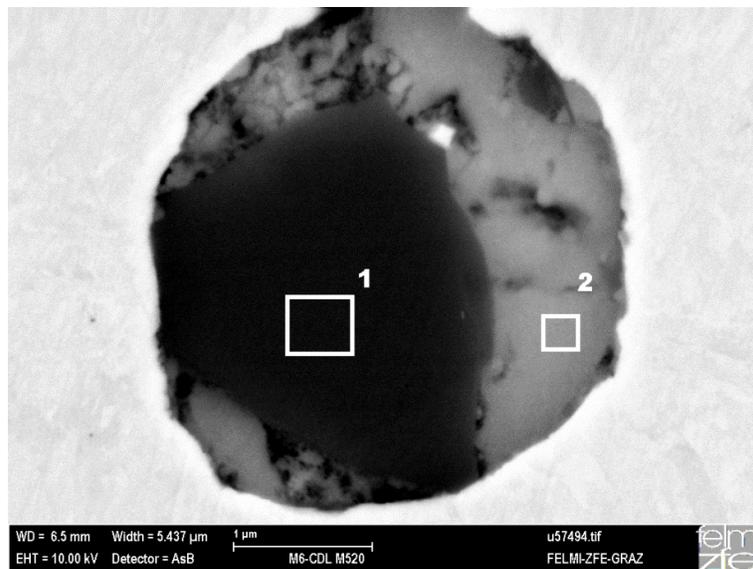
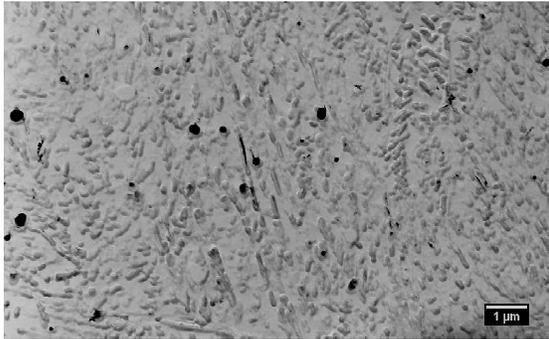


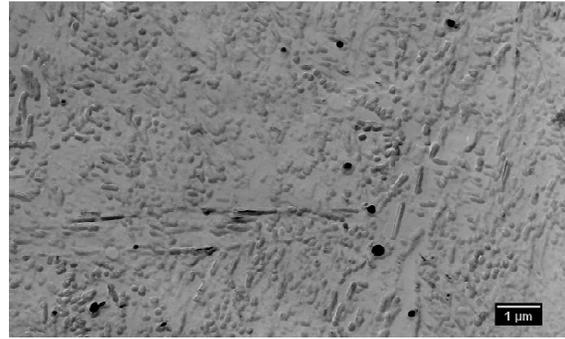
Abbildung 36: Position 1 aus Abbildung 32, Einschluss in M-520 Serie

Die Analyse der M-520 Probe mit EDX an den Punkten 1 und 2 in Abbildung 36 zeigte die gleiche Elementverteilung wie bei der M-400 Probe, nämlich AlO in Punkt 1 und Mn, Ca und S in Punkt 2. Da eine qualitative Aussage über die vorhandenen Ausscheidungen nach der Inlens-REM Untersuchung nicht möglich war, wurden die zwei Proben mittels TEM

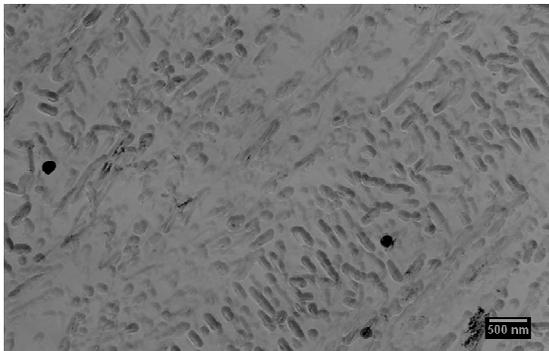
untersucht. Die TEM-Untersuchung der beiden unterschiedlichen Proben bzw. Serien erfolgte einerseits an dünnen Folien und andererseits anhand von Abdrücken (carbon extraction replicas). Abbildung 37 bis Abbildung 40 stellen die Übersichtsaufnahmen der charakteristischen Mikrostruktur der M-400 Probe dar; wo eine nadelförmige Natur des angelassenen Martensits zu sehen ist.



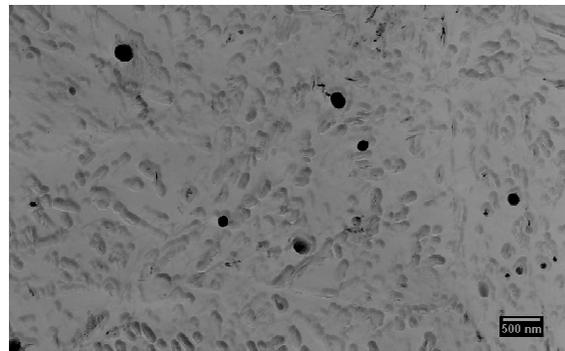
**Abbildung 37: Übersicht, Ausscheidungen mit unterschiedlicher Morphologie (M-400)**



**Abbildung 38: Übersicht, Ausscheidungen mit unterschiedlicher Morphologie (M-400)**



**Abbildung 39: Übersicht, Ausscheidungen mit unterschiedlicher Morphologie (M-400)**



**Abbildung 40: Detail mit globularen Ausscheidungen (M-400)**

Überwiegend können globulare und ellipsoide Ausscheidungen beobachtet werden, welche homogen im Gefüge verteilt sind. Wenige nadelige Ausscheidungen wurden auch gefunden. Sowohl globulare als auch ellipsoide Ausscheidungen wurden mittels Elektronenbeugung als  $M_7C_3$  Karbide identifiziert. In Abbildung 41, Abbildung 42 sowie in Tabelle 11 ist beispielhaft die Analyse einer gloularen Ausscheidung dargestellt. Mit Hilfe von Beugungsmustern konnte diese Ausscheidung eindeutig als  $M_7C_3$  identifiziert werden.

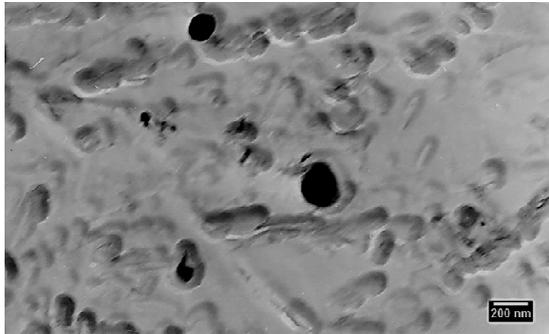


Abbildung 41: Detail globulare Ausscheidung (M-400)

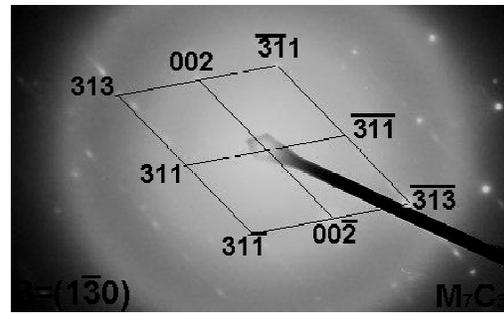


Abbildung 42: Beugungsmuster des globularen Teilchens, Indizierung nach Tabelle 11 (M-400)

Beugungsmuster		Tabellarische Werte $M_7C_3$	
No.	$d_{hkl}$ ( $10^{-10}m$ )	$d_{hkl}$ ( $10^{-10}m$ )	h k l
1.	2,67	2,70	3 1 1
2.	2,24	2,26	0 0 2
3.	1,37	1,38	3 1 3
4.	2,65	2,70	3 1 -1
$\varphi_{1/2}$	$55^\circ$	$\varphi_{311/002}$	$53,5^\circ$

Tabelle 11: Indizierung des Beugungsmusters für globulare Ausscheidungen aus Abbildung 41

Die nadelförmigen Ausscheidungen wurden auf die gleiche Art und Weise untersucht. In Abbildung 43 ist eine solche Ausscheidung dargestellt. Die Auswertung des Beugungsmusters identifizierte diese Ausscheidung als  $M_3C$  Karbid.

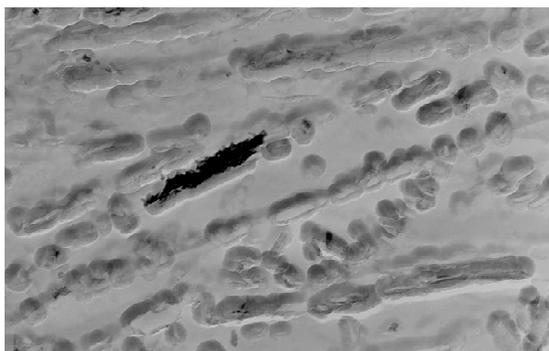


Abbildung 43: Detail nadelige Ausscheidungen (M-400)

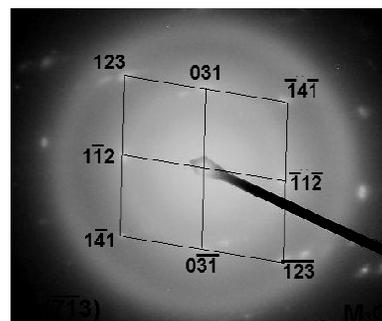


Abbildung 44: Beugungsmuster des nadeligen Teilchens, Indizierung nach Tabelle 12 (M-400)

Beugungsmuster		Tabellarische Werte $M_3C$	
No.	$d_{hkl}$ ( $10^{-10}m$ )	$d_{hkl}$ ( $10^{-10}m$ )	h k l
1.	1,99	2,01	0 3 1
2.	1,96	1,98	1 -1 2
3.	1,31	1,33	1 2 3
4.	1,52	1,51	1 -4 1
$\varphi_{1/2}$	$83^\circ$	$\varphi_{031/1-12}$	$82,7^\circ$

**Tabelle 12: Indizierung des Beugungsmusters für nadelige Ausscheidung aus Abbildung 44**

In Tabelle 13 sind die Ergebnisse aller durchgeführten EDX-Analysen in der M-400 Probe zusammengefasst. Alle nadeligen Ausscheidungen korrespondieren zu den  $M_3C$  Karbiden, die globulare und ellipsoide Ausscheidung sind dagegen als  $M_7C_3$  identifiziert. Die Hauptzusammensetzung bilden Eisen und Chrom.

Nr.	Chemische Zusammensetzung (wt.%)		Beschreibung des Teilchens	Vermutete Phase
	Cr	Fe		
1	43,0	57,0	globular	$M_7C_3$
2	39,2	60,9	oval	
3	30,6	69,4	klein, globular	
4	33,3	66,7	klein, globular	
5	40,5	59,5	globular	
6	11,4	88,6	nadelig	$M_3C$
7	11,3	88,7	nadelig	
8	18,9	81,1	nadelig	
9	17,3	82,7	nadelig	
10	8,7	91,3	nadelig	

**Tabelle 13: Zusammensetzung der Ausscheidungen in M-400, gemessen mit EDX (nur metallischer Anteil)**

Eine weitere Charakterisierung der Mikrostruktur wurde mittels TEM-Beobachtung an dünnen Folien gemacht. In Abbildung 45 und Abbildung 46 ist die typische Substruktur der M-400 Probe sichtbar. Diese ist aus dem Lattenmartensit mit hoher Versetzungsdichte zusammengesetzt.



Abbildung 45: TEM, Substruktur der M-400 Probe

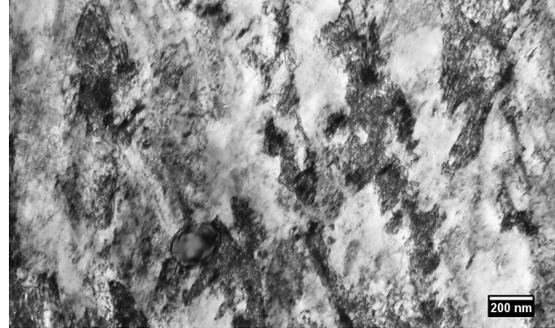


Abbildung 46: TEM, Substruktur der M-400 Probe

Die an den Grenzen der Martensitlatten nadelförmigen Ausscheidungen sind in Abbildung 47 bzw. Abbildung 48 sichtbar und wurden als  $M_3C$  Karbide identifiziert.

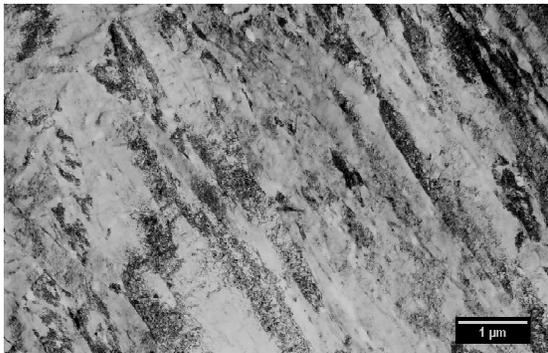


Abbildung 47: TEM-Hellfeldaufnahme, Ausscheidungen an Lattengrenzen (M-400)

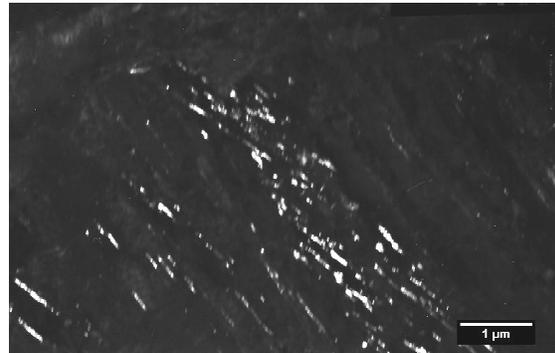


Abbildung 48: TEM-Dunkelfeldaufnahme, Ausscheidungen an Lattengrenzen (M-400), Reflektion (011)  $M_3C$  wurde verwendet

Bei dieser Probe wurde auch Restaustenit an den Lattengrenzen detektiert, wie die Hellfeld- und Dunkelfeldaufnahmen in Abbildung 49 bzw. Abbildung 50 zeigen.

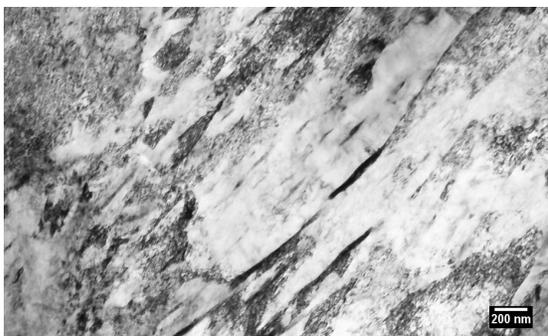


Abbildung 49: TEM-Hellfeldaufnahme, Restaustenit an Lattengrenzen (M-400)

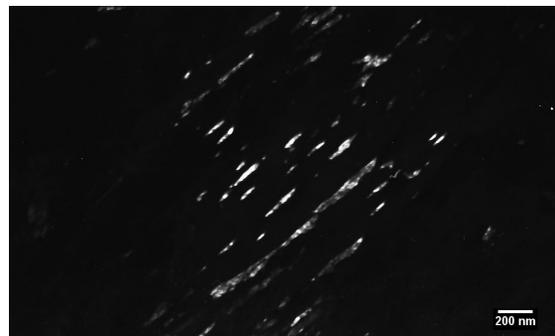


Abbildung 50: TEM-Dunkelfeldaufnahme, Restaustenit an Lattengrenzen (M-400), Reflektion (111) für Austenit verwendet

Mit gleichen Methoden wurde auch die M-520 Probe untersucht. Wie die Übersichtsaufnahmen der Abdrücke zeigen (Abbildung 51 und 53), sind im Vergleich zur M-400 Probe deutlich mehr nadelförmige Ausscheidungen vorhanden. Mit der Elektronenbeugung wurden sowohl globulare (Abbildung 53) als auch nadelige (Abbildung 55) Ausscheidungen untersucht. Die Auswertung der Beugungsmuster (Abbildung 54 und Abbildung 56) and diesen Ausscheidungen identifizierte die globulare Ausscheidung als  $M_7C_3$  und die nadelige als  $M_3C$ .

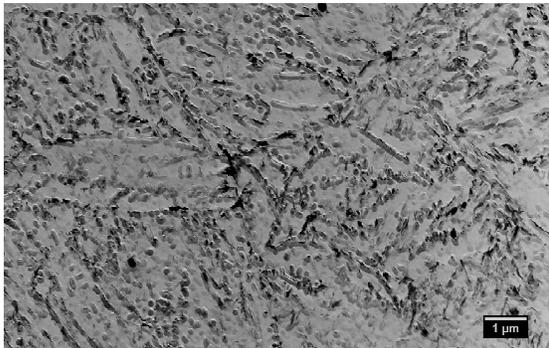


Abbildung 51: Übersicht, Ausscheidungen mit unterschiedlicher Morphologie (M-520)

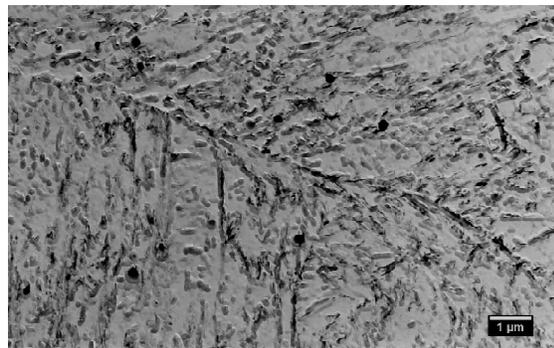


Abbildung 52: Übersicht, Ausscheidungen mit unterschiedlicher Morphologie (M-520)

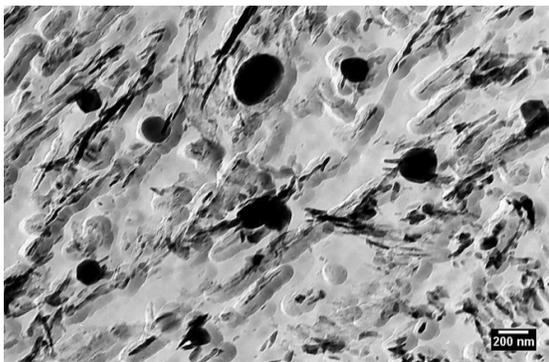


Abbildung 53: Detail globulare Ausscheidungen (M-520)

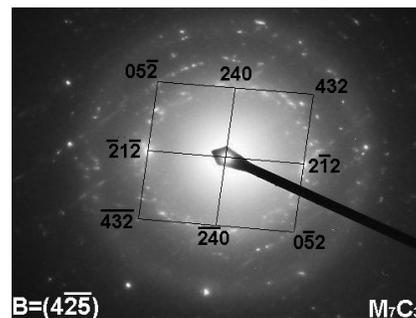


Abbildung 54: Beugungsmuster des globularen Teilchens (M520),  $M_7C_3$



Abbildung 55: Detail nadelige Ausscheidungen (M-520)

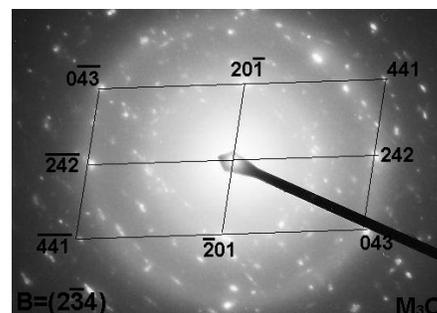
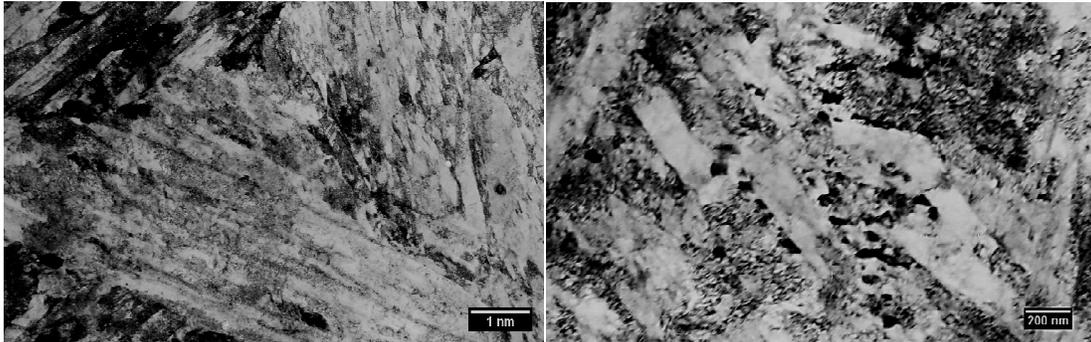


Abbildung 56: Beugungsmuster des nadeligen Teilchens (M520),  $M_3C$

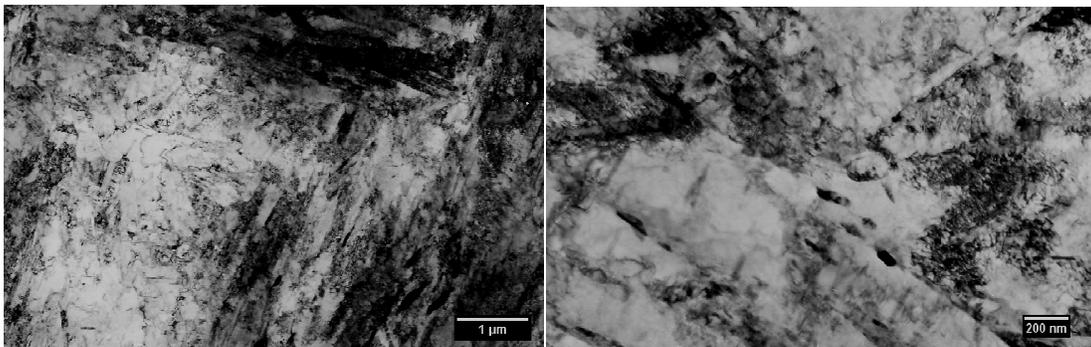
Wie bereits bei den M-400 Proben wurde auch hier die EDX-Analyse durchgeführt, mit dem Unterschied, dass bei der M-520 Probe durchschnittlich 4% mehr Chrom in den globularen

$M_7C_3$  Ausscheidungen gefunden wurde. Die TEM-Beobachtung an dünnen Folien zeigte eine typische Struktur für den Lattenmartensit, wie in Abbildung 57 bis Abbildung 61 zu sehen ist.



**Abbildung 57: TEM-Hellfeldaufnahme, Substruktur der M-520 Probe**

**Abbildung 58: TEM-Hellfeldaufnahme, Substruktur der M-520 Probe**



**Abbildung 59: TEM-Hellfeldaufnahme, Substruktur der M-520 Probe**

**Abbildung 60: TEM-Hellfeldaufnahme, Substruktur der M-520 Probe**

Restaustenit wurde in dieser Serie nicht gefunden. Wenn man die zwei Serien vergleicht kann man zusammenfassend sagen, dass es zwei Hauptunterschiede gibt:

1. Eine wie erwartet kleinere Verstzungsdichte bei der höheren Anlasstemperatur von 520°C
2. Eine deutlich höhere Anzahl der nadelförmigen  $M_3C$  Ausscheidungen in den M-520 Probe, die meistens zwischen den Martensitlatten liegen.

Andererseits sind die globularen und elipsoiden  $M_7C_3$  Ausscheidungen in beiden Proben in vergleichbarer Anzahl und Größe vorhanden. Es ist anzunehmen, dass diese Ausscheidungen schon im Anlieferungszustand (as received) vorhanden waren und sich während des Vergütungsprozess nicht auflösten. In der Literatur [52] wurden die  $M_7C_3$  Ausscheidungen tatsächlich als sehr stabil qualifiziert, wodurch diese Annahme nahe liegt.

### 1.6.1.2 Zugversuch

Wenn man die Wirkung des durchgeführten Vergütungsprozesses betrachtet, ist anhand der Ergebnisse aus dem vorherigen Unterabschnitt anzunehmen, dass die Mikrostruktur und somit direkt auch die mechanischen Eigenschaften der beiden Serien nur durch den den Anlassprozess beeinflusst worden sind. Zwei verschiedene Anlasstemperaturen resultierten in unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften wie in Tabelle 14 dargestellt. Das Anlassen bei der niedrigeren Temperatur führte zu höherer Festigkeit auf der einen Seite und zu kleinerer Brucheinschnürung auf der anderen Seite.

Probe	Zugfestigkeit $R_m$ [MPa]	Streckgrenze $R_{p0.2}$ [MPa]	Brucheinschnürung $Z$ [%]
M-400	1490	1350	55
M-520	1300	1230	61

Tabelle 14: Ergebnisse des Zugversuches für 34CrNiMo6 (Martensit)

### 1.6.1.3 Prüfung der verzögerten Rissbildung

Die Ergebnisse der Prüfung der verzögerten Rissbildung sind für beide Serien in Abbildung 61 in Form eines Diagramms (Biegespannung vs. Bruchzeit) zu sehen. Die roten Kreise stellen die M-400 und die blauen Dreiecke die M-520 Serie dar.

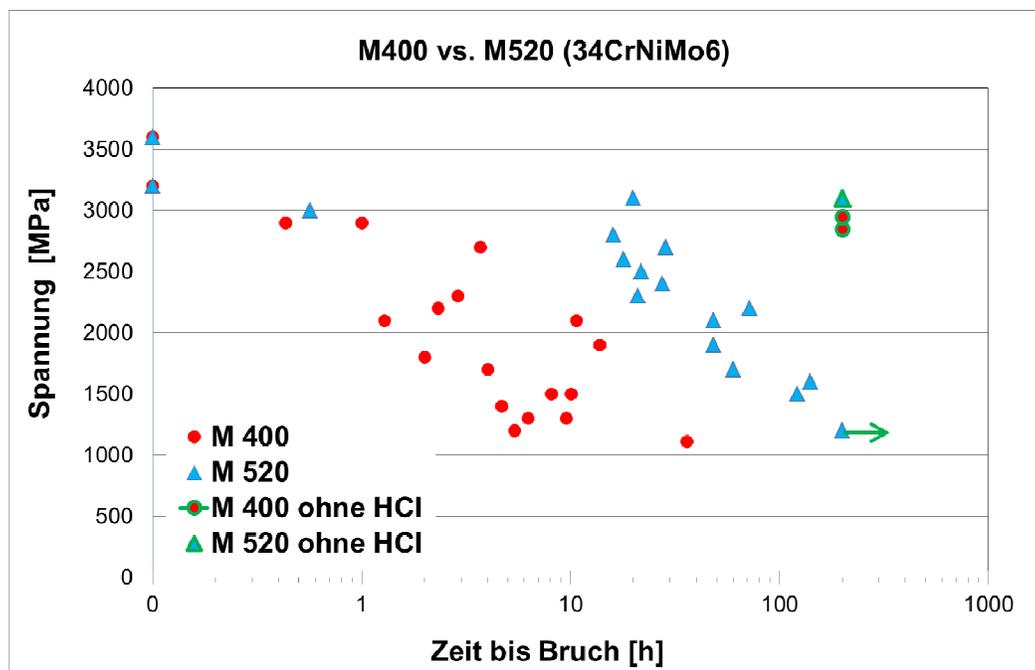


Abbildung 61: Ergebnisse der Prüfung der verzögerten Rissbildung für zwei Serien, 34CrNiMo6

Es ist ein offensichtlicher Effekt des Anlassprozesses auf die verzögerte Bruchbildung für den ganzen Spannungsbereich sichtbar. Die meisten Proben der M-400 Serie brachen schon nach wenigen Stunden auch bei relativ kleiner Beanspruchung. Dagegen zeigte sich die M-520 Serie deutlich resistenter gegenüber wasserstoffinduzierter Bruchbildung. Wie man sieht, versagen die Proben dieser Serie im Bereich der relativ hohen Spannungen (2300 - 3000 MPa) erst nach 15-20 Stunden. Eine kleinere Streuung der Ergebnisse ist auch bei M-520 bemerkbar. Diese Ergebnisse zeigten eindeutig, dass das Anlassen bei 520°C zu einer kleineren Anfälligkeit zu wasserstoffinduzierter Rissbildung führte als bei 400°C. Die unterschiedliche Anfälligkeit steht in direktem Zusammenhang mit der Mikrostruktur der beiden Serien. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der allgemeinen Korrelation von hoher Festigkeit und einer erhöhten Anfälligkeit zur Wasserstoffversprödung. Bei der Prüfung ohne eingebrachte HCl-Säure konnte kein Versagen nach 200 Stunden beobachtet werden trotz relativ hoher Spannungen von 2800 bis 3100 MPa. Diese Feststellung zeigt, dass der Grundwasserstoffgehalt von 0,25 - 0,3 ppm in den Proben nicht risskritisch ist. Ein Versagen ist also erst bei höheren Wasserstoffgehalten zu erwarten. Diese Gehalte hängen neben der Mikrostruktur auch von der verwendeten Spannung ab und werden als kritische Wasserstoffgehalte ( $H_c$ ) für eine Rissinitiierung angesehen. Aus den beobachteten Ergebnissen ist ersichtlich, dass der kritische Wasserstoffgehalt (Gesamtgehalt) für den untersuchten Stahl und der beiden Serien größer als 0,3 ppm ist.

Die These des kritischen Wasserstoffgehalts kann auch durch folgende Beobachtung und Beschreibung bestätigt werden. Unter anderem wurde eine M-400 Probe während der Prüfung alle 30 Sekunden automatisch fotografiert, um eine eventuelle Durchbiegung zu dokumentieren. Diese Probe, welche in Abbildung 62 zu sehen ist, war unter einer Biegespannung von 1300 MPa und versagte nach 6,1 Stunden.

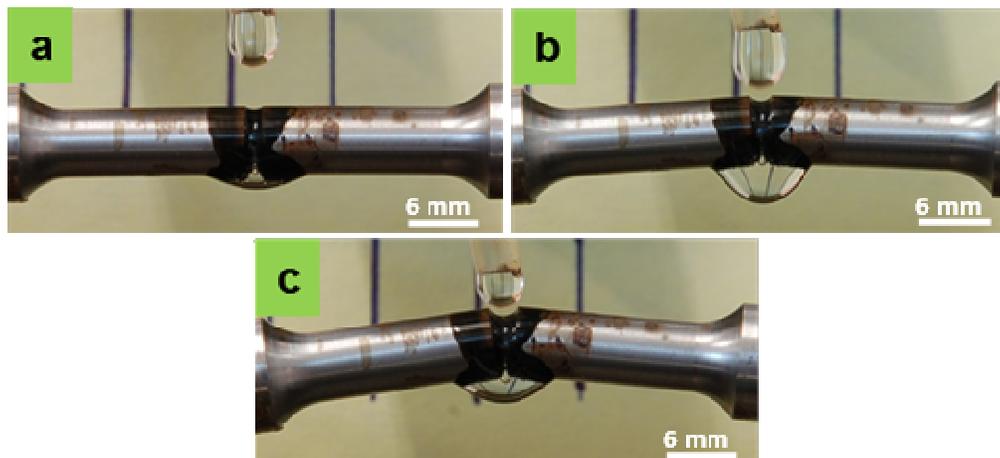
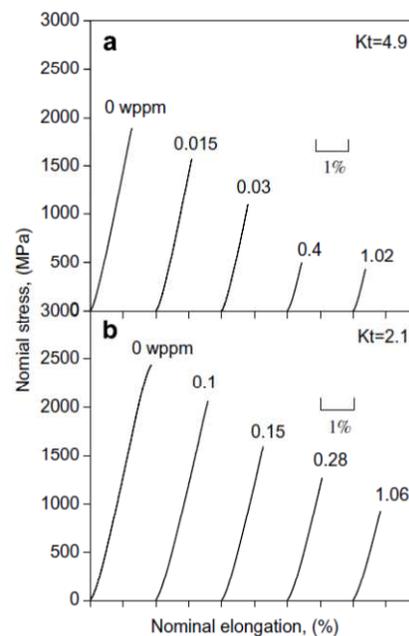


Abbildung 62: M-400 Probe, a) 30 Min. vor dem Bruch, b) 15 Min. vor dem Bruch, c) nach dem Bruch

Während der ersten 5,5 Teststunden bildete sich eine dünne schwarze Korrosionsschicht an der Oberfläche der Probe im Kerbbereich, eine visuelle Deformation war jedoch nicht feststellbar. Wie in Abbildung 62b zu sehen ist, kam es eine halbe Stunde vor dem Bruch zu einer visuellen Durchbiegung der Probe bis sie nicht vollständig brach. Es liegt die Vermutung nahe, dass in der Zeit bis zum Start der Durchbiegung eine Wasserstoffansammlung und Diffusion im Materialinneren erfolgte. Erst als sich der Wasserstoffgehalt bis zu einem für die verwendete Spannung kritischen Wert erhöhte, kam es allmählich zu einer plastischen Deformation der Probe. Ab diesem Zeitpunkt schritt die Deformation bzw. Rissbildung bis zum vollständigen Bruch stetig voran. Dieser Effekt kann unter anderem durch die Beobachtung in [15] bestätigt werden. Wie die Abbildung 63 zeigt, kommt es während der Zugprüfung mit langsamen Dehnraten (SSRT) und mit steigendem Wasserstoffgehalt zu einer Verringerung der Bruchspannung und früherem Versagen. Der untersuchte Werkstoff in der erwähnten Studie war der Stahl AISI 4135 (35CrMo), welcher nach dem Anlassen eine Festigkeit von 1450 MPa hatte und daher gut vergleichbar mit den M-400 Proben ist.



**Abbildung 63: Nominale Spannung vs. Dehnung, Proben mit unterschiedlichem diffusiblen H-Gehalt während der Prüfung mit langsamen Dehnraten, Kerbfaktoren a)  $K_t = 4,9$  und b)  $K_t = 2,1$  [15]**

Es ist plausibel anzunehmen, dass es auch im hier untersuchtem Fall erst durch eine Erhöhung des diffusiblen Wasserstoffgehaltes zu einer Abnahme der Bruchspannung kam und dann zum Versagen. Ein wesentlicher Grund, warum die M-400 Proben deutlich sensibler auf den Wasserstoff reagierten, liegt wahrscheinlich unter anderem in der erhöhten Versetzungsdichte im Vergleich zu M-520. Wie in Abschnitt 1.3.5 beschrieben, basieren die

HELP und AIDE Theorien zur Wasserstoffschädigung auf der Interaktion der Versetzungen mit dem atomaren Wasserstoff. Daher ist zu erwarten, dass durch eine ständige Erhöhung des Wasserstoffgehaltes eine erhöhte Bewegung der vorhandenen Versetzungen stattfindet. Um Rückschlüsse auf die genaue Ursache des Materialversagens und eventuelle Unterschiede bei zwei untersuchten Serien zu gewinnen, wurden die Bruchflächen von zwei getesteten Proben mit REM untersucht. In Abbildung 64 ist die Bruchfläche einer M-400 Probe dargestellt, die mit 1300 MPa belastet wurde und nach 6,1 Stunden brach.

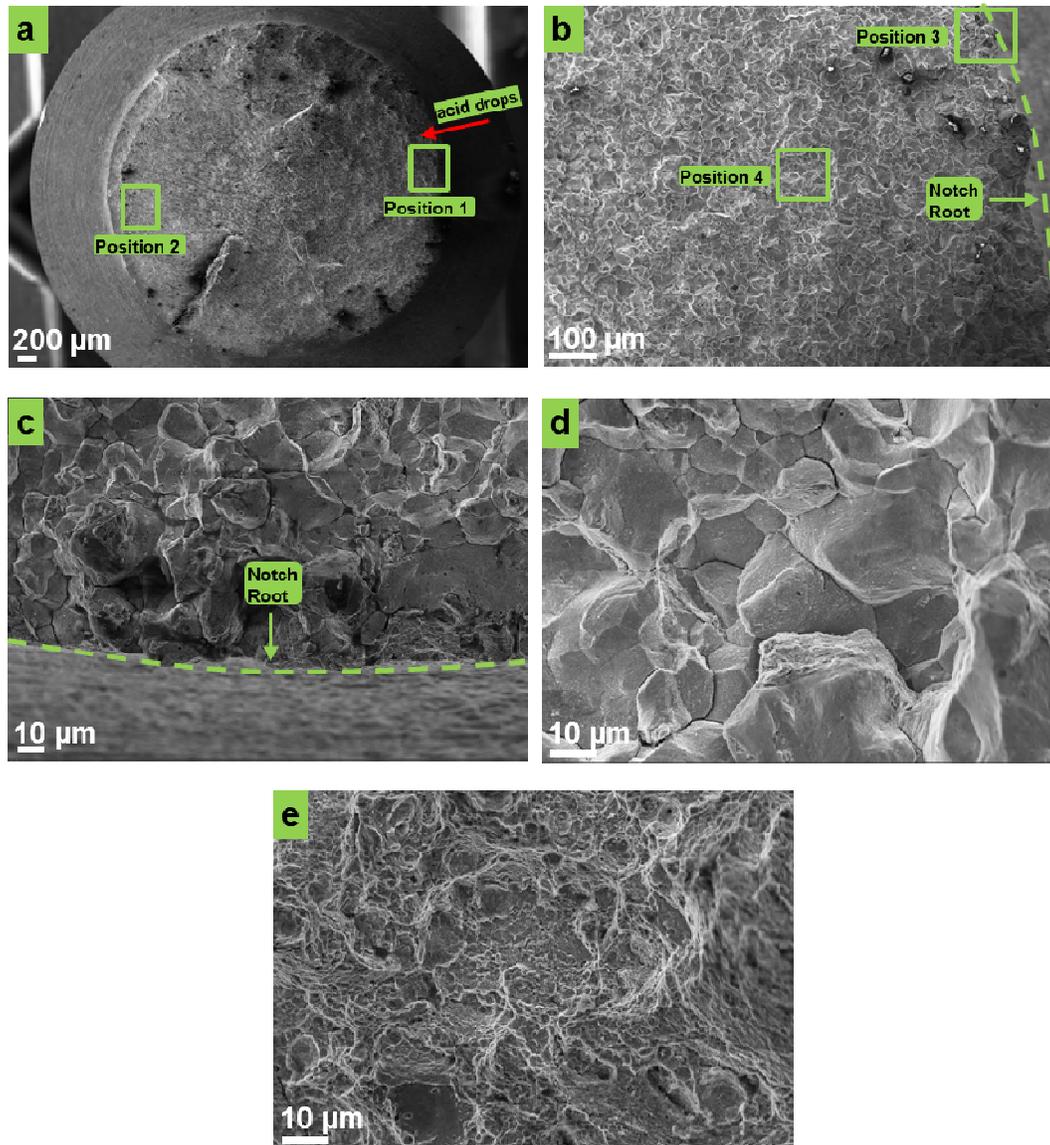


Abbildung 64: REM Aufnahmen der Bruchfläche einer M-400 Probe, die mit 450 MPa geprüft wurde, a) Übersicht, b) Position 1 in 64a - Position der Rissinitiierung, c) Position 3 in 64b - Bruchinitiierung, d) Position 4 in 64b - interkristalliner Bruch, e) Position 2 in 64a - duktiler Bruch

Die rechte Seite der Bruchfläche in Abbildung 64a entspricht der zugbeanspruchten Zone infolge der Biegebeanspruchung sowie der Position der Rissinitiierung (Abbildung 64b) welche detailliert untersucht wurde. Auf der gegenüberliegenden Position (Position 2 in Abbildung 64a) kam es zum endgültigen Durchbruch in Form eines Gewaltbruches. Wie in Abbildung 64b ersichtlich, sind auch bei relativ kleiner Vergrößerung Anzeichen eines interkristallinen Bruchs sichtbar. Diese Beobachtung ist typisch für wasserstoffinduzierte Brüche in hoch festen Stählen [23]. Abbildung 64c, die der Position 3 in Abbildung 64b entspricht, zeigt den Bereich direkt unter dem Kerbgrund wo die Rissinitiierung begonnen hat. Die offenen Korngrenzen zeigen, dass die Rissausbreitung entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen aufgetreten ist. Diese Beobachtung ist sehr ähnlich zu den Ergebnissen in [15] für Proben mit hohem Kerbfaktor und hohem diffusiblen Wasserstoffgehalt.

Abbildung 64d zeigt einen weiteren Bereich des interkristallinen Sprödbruchs wo auch offene Korngrenzen auftreten. Anzeichen des Sprödbruchs konnten in der ganzen zugbeanspruchten Zone unter dem Kerbgrund gefunden werden, die man sich wie ein umgekehrtes C vorstellen kann. Dieses Phänomen wurde sicherlich durch die erhöhte Wasserstoffdiffusion in den zugbeanspruchten Bereich der Probe begünstigt.

Auf der linken Seite der Bruchfläche sind nur Anzeichen des duktilen Bruchs zu sehen, (Abbildung 64e) welcher infolge von Überlastung durch eine zunehmend reduzierte Probenquerschnittsfläche entstanden ist. Typische Merkmale eines Wabenbruchs, wie Grübchen und Mikrohohlräume, wurden in dem Bereich beobachtet.

Die Bruchfläche einer M-520 Probe, die in Abbildung 65a zu sehen ist und die eine niedrigere Festigkeit und höhere Duktilität besitzt, wurde auch im REM untersucht. Diese Probe versagte nach 18 Stunden, nachdem sie mit 2600 MPa gebogen wurde. Wie auf den ersten Blick zu sehen ist, sind Löcher im Kerbbereich vorhanden, verursacht durch fortgeschrittene Korrosion in den 18 Prüfstunden. Ähnlich wie bei der M-400 Probe wurden auch hier 2 unterschiedliche Bereiche beobachtet. Der größte Bereich der Bruchfläche zeigte Anzeichen eines duktilen Bruchs wie in Abbildung 65b. Eine kleine Zone gleich unter dem Kerbgrund, wo ein Rissstart anzunehmen ist (Abbildung 65c) zeigte typische Anzeichen eines Sprödbruchs wie offenen Korngrenzen und einen transkristallinen Bruchverlauf.

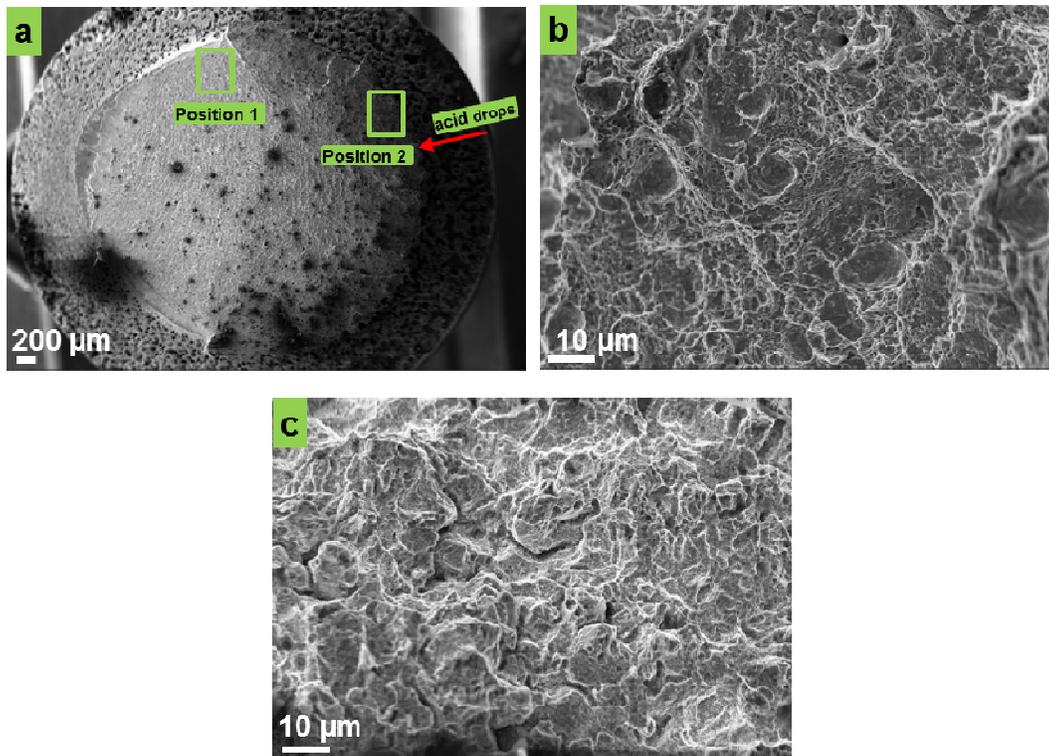


Abbildung 65: REM Aufnahmen der Bruchfläche der M-520 Probe die mit 800 MPa geprüft wurde, a) Übersicht, b) Position 1 in 65a – duktiler Bruch, c) Position 2 in 65b - Sprödbbruch

Die festgestellten Unterschiede zwischen den beiden Serien, sowohl in der Bruchzeit als auch in der Größe des Sprödbereichs, können als Hinweis für einen höheren kritischen Wasserstoffgehalt in der M-520 Serie als in der M-400 Serie gesehen werden. Wie mit der TEM-Untersuchung bestätigt, hat die M-520 Serie unter Anderem eine höhere Ausscheidungsanzahl speziell der nadeligen  $M_3C$  Karbide, mit einer hemmenden Wirkung für Wasserstoffdiffusion. Dies wurde anhand der Ergebnisse der Wasserstoffmessungen im nachfolgenden Unterabschnitt (1.6.1.4) bestätigt, wo sich eine höhere Aktivierungsenergie bei der M-520 Serie zeigte.

#### 1.6.1.4 Wasserstoffmessungen

Abbildung 66 stellt eine typische Wasserstoff-Desorptionskurve für die beiden geprüften Serien dar. Es ist nur eine ausgeprägte Spitze (Peak) vorhanden, wobei sowohl die Höhe als auch das Aussehen der Desorptionsspektren für beide Serien generell ähnlich sind. Es wurden insgesamt 6 Messungen (2 pro Heizrate) durchgeführt. Eine zweite oder dritte ausgeprägte Spitze wurde bei keiner der Messungen detektiert im Gegensatz zu 40CrMoV4-6 (siehe Unterabschnitt 1.6.2.4). Der Hauptunterschied hier liegt in der Temperatur, bei

welcher der höchste Wert gemessen wurde (Spitze). Diese Spitzentemperaturen sind für die drei verwendeten Heizraten und die beiden Serien in Tabelle 15 dargestellt.

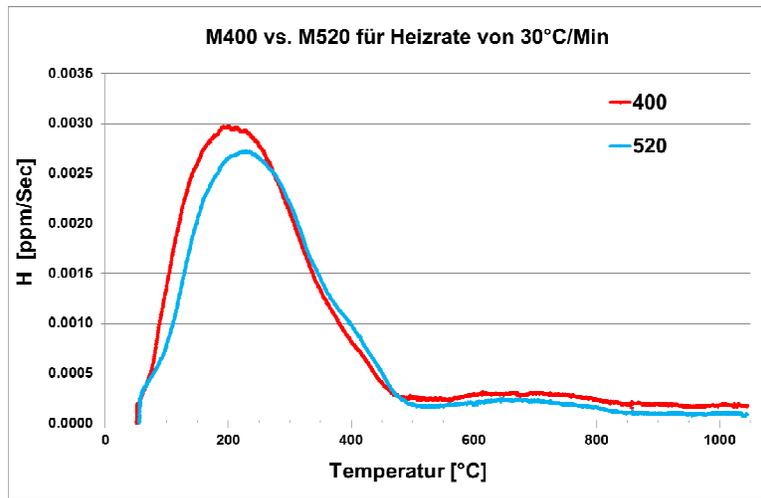


Abbildung 66: Desorptionskurve für Wasserstoff der beiden geprüften Serien, 34CrNiMo6

Heizrate $\Phi$ [°C/min]	Spitzentemperatur $T_p$ [°C]	
	M-400	M-520
10.2	125	170
19.8	180	200
30	210	225

Tabelle 15: Spitzentemperaturen in Abhängigkeit von Heizrate und geprüfter Serie, 34CrNiMo6

Anhand dieser Spitzentemperaturen wurden Werte für  $\ln(\Phi/T_p^2)$  und  $1/T_p$  berechnet um die Aktivierungsenergie für Wasserstoff zu berechnen (Abbildung 67). Die berechneten Aktivierungsenergien der beiden Serien sind in Tabelle 16 zu sehen.

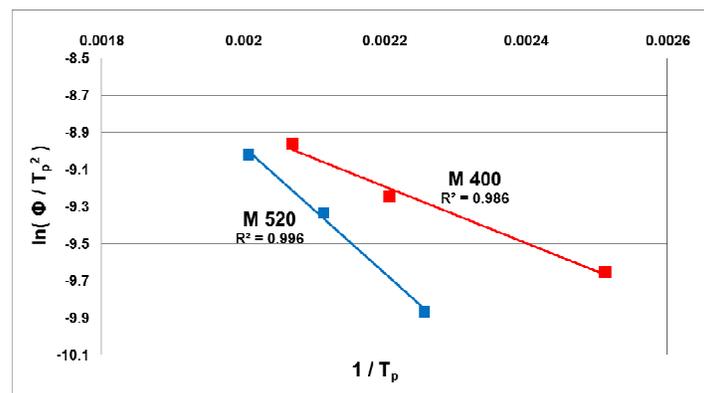


Abbildung 67: Plot  $\ln(\Phi/T_p^2)$  als Funktion von  $1/T_p$  für beide Serien, 34CrNiMo6

geprüfte Serie	Aktivierungsenergie [kJ/mol]
M-400	12,7
M-520	28,4

**Tabelle 16: Berechnete Aktivierungsenergie für Wasserstoff in beiden Serien, 34CrNiMo6 (siehe Gleichung 1)**

Vergleicht man die berechneten Werte mit denen in Tabelle 6 angegebenen Aktivierungsenergien (Seite 22) dann sieht man, dass die berechnete Energie für die M-400 Serie von 12,7 kJ/mol am wahrscheinlichsten dem an interstitiellen Gitterplätzen und in Spannungsfeldern um Versetzungen und Korngrenzen gefangenem Wasserstoff entspricht.

Die beobachtete höhere Ausscheidungsanzahl von  $M_3C$  in der M-520 Serie führte offensichtlich zu einer höheren Aktivierungsenergie als bei der M-400 Serie. Der berechnete Wert von 28,4 kJ/mol liegt nahe dem Wert von 29,7 kJ/mol welcher in der Literatur [28] für angelassenen Martensit verzeichnet ist. Die berechneten Energien entsprechen den reversiblen Wasserstofffallen; irreversible Fallen mit Aktivierungsenergien > 50 bzw. 60 kJ/mol [24] wurden nicht detektiert. Die Breite der beiden Desorptionsspektren könnte ein Indiz für erschwertes Ausdiffundieren des Wasserstoffs sein, verursacht durch Korngrenzen, Versetzungen und Ausscheidungen. Im vorliegenden Fall konnte eine Auswirkung von den mit Inlens REM detektierten MnS-Einschlüssen nicht detektiert werden, welche üblicherweise als irreversible Wasserstofffallen mit hoher Bindungsenergie eingestuft werden. Dies lässt sich auf ihre sehr kleine Menge zurückführen, welche nach der Auswertung mit ImageJ-Software 0,06 bis max. 0,09 Vol.% betrug. Aufgrund der so kleinen Menge ist ihre Wirkung sehr wahrscheinlich von anderen Wasserstofffallen wie Korngrenzen, Versetzungen, etc. überschattet.

### 1.6.2 Stahl 40CrMoV4-6

Wie beim Stahl 34CrNiMo6 wurde auch hier das bereitgestellte Material in Form von kaltgezogenen Drähten mit einem Durchmesser von 10,5 mm und ferritisch-perlitischem Gefüge zur Verfügung gestellt. Bei diesem Stahl wurde sowohl das martensitische als auch das bainitische Gefüge untersucht. Das Vergüten wurde am IWS durchgeführt, wobei die Austenitisierung bei 930°C bei einer Dauer von 30 Minuten erfolgte. Anschließend wurden die Drähte in Wasser abgeschreckt und dann für 1 Stunde bei drei unterschiedlichen Temperaturen nämlich 400, 500 und 600°C angelassen. Ein Teil der Ergebnisse für das martensitische Gefüge, angelassen bei 400 und 600°C, wurde 2012 in einer Diplomarbeit

[53] veröffentlicht. Aus diesem Grund werden in der vorliegenden Arbeit diese Ergebnisse nicht wiederholt; es folgen vollständigshalber zu den veröffentlichten Ergebnissen [53] noch jene Ergebnisse der TEM-Untersuchung sowie Wasserstoffmessungen für die drei verwendeten Anlasstemperaturen. Diese Ergebnisse und Messungen werden in Zusammenhang mit der unterschiedlichen Anfälligkeit zur verzögerten Rissbildung gebracht. Für das bainitische Gefüge werden nachfolgend alle Ergebnisse aus den durchgeführten Prüfungen präsentiert. Das isothermische Vergüten (Bainitisieren) wurde auch am IWS jedoch an der Gleeble durchgeführt. Die verwendeten Stangen wurden zuerst auf 10 mm Durchmesser gedreht und dann auf eine Länge von ca. 100 mm verkürzt. Die Proben (Stangen) wurden nur in der Mitte behandelt (ca. 10 mm), da in diesem Bereich die Kerbe bei Biegeproben gefertigt wird und für die Prüfung relevant ist, was in Abbildung 68 gut erkennbar ist. Die Austenitisierung erfolgte wie bei normalem Vergüten. Anschließend wurden die Proben rasch mit Wasser abgeschreckt, bis die Oberflächentemperatur ca. 370°C erreichte, da bei diesem Stahl die Martensitstarttemperatur ca. 340°C beträgt. Danach wurde die Probe für 20 Minuten bei 365°C gehalten, um eine vollständige Umwandlung zum unteren Bainit zu ermöglichen. Abschließend wurden die Stangen normal an Luft abgekühlt. Der gemessene Zeit-Temperatur-Verlauf dieser Wärmebehandlung ist in Abbildung 69 zu sehen.



**Abbildung 68: Proben für isothermisches Vergüten an der Gleeble  
(Pfeile - 2 Schlifffpositionen, quer und längs)**

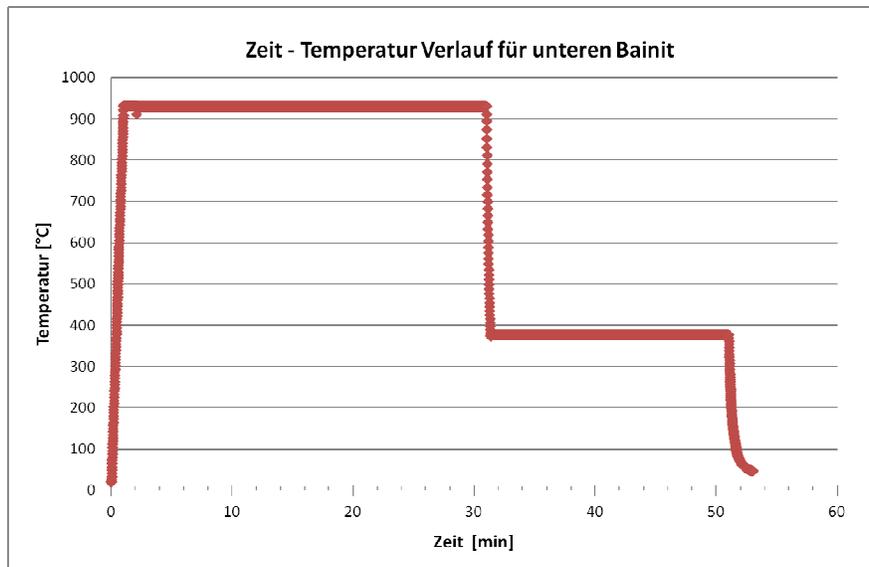


Abbildung 69: Gemessener Zeit-Temperatur-Verlauf fürs Bainitisieren an der Gleeble (40CrMoV4-6)

Anhand dieser Versuche und des ermittelten Zeit-Temperatur-Verlaufs an der Gleeble wurden auch Sonderschmelzen beim MCL in einem Industrieofen isothermisch vergütet.

#### 1.6.2.1 Lichtmikroskopie, REM, TEM

Wie in Abbildung 68 mit Pfeilen angedeutet, wurden zwei Schliffe von der bainitischen Probe entnommen. Den Längsschliff als Übersicht sieht man in Abbildung 70, an welchem zwei Positionen detailliert untersucht wurden. Im linken Bereich (Position 1) ist nahe der Behandlungszone das ferritisch perlitische Grundgefüge zu sehen, wie in Abbildung 71 dargestellt. Auf der rechten Seite (Position 2) wurde das bainitische Gefüge beobachtet, wie in Abbildung 72 zu sehen.



Abbildung 70: Übersicht Längsschliff, Bainitisieren an der Gleeble, 40CrMoV4-6

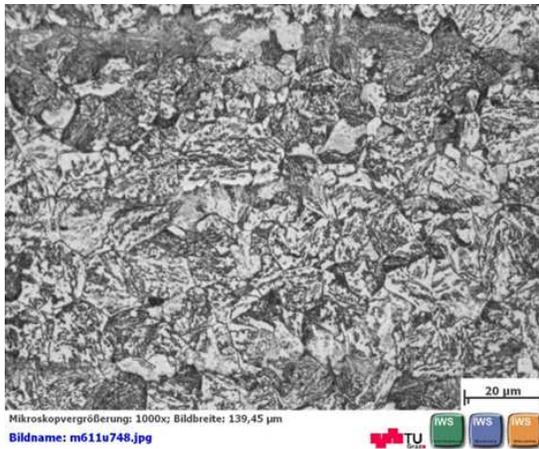


Abbildung 71: Grundgefüge (FP), Position 1

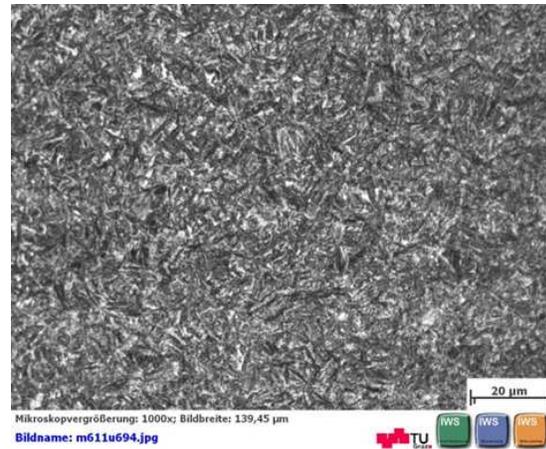


Abbildung 72: Bainitisches Gefüge, Position 2

Genau in der Stangenmitte wurde auch Material entnommen und daraus ein Querschliff gefertigt um die durchgeführte Wärmebehandlung vollständig zu analysieren. In Abbildung 73 ist das untere bainitische Gefüge zu sehen, welches knapp (ca. 20-30°C) oberhalb des martensitischen Bereichs bei der isothermischen Behandlung entstanden ist.

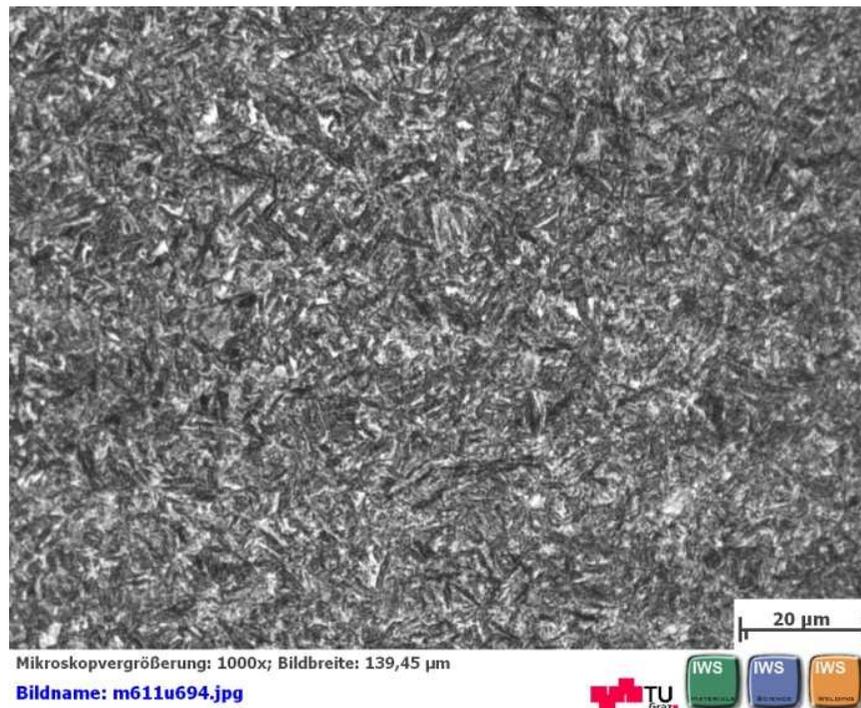


Abbildung 73: Querschliff, bainitisches Gefüge für 40CrMoV4-6

Mit diesen lichtmikroskopischen Untersuchungen wurde die Charakterisierung des unteren Bainits bei diesem Stahl durchgeführt. Weitere Analysen mit TEM oder Inlens REM wurden nicht gemacht.

Im Gegensatz dazu wurde das martensitische Gefüge mittels TEM im FELMI untersucht. Die verwendeten Charakterisierungsmethoden waren EFTEM (Energy Filtered Transmission Electron Microscopy) und EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy), um eine qualitative Analyse zu ermöglichen. Es wurde in erster Linie der Einfluss von drei verschiedenen Anlasstemperaturen (400, 500 und 600°C) auf die mikrostrukturelle Entwicklung und die eventuellen Unterschiede in den Ausscheidungen dokumentiert. Es wurden pro Gefügestand 5 Proben untersucht und in den drei Abbildungen (Abbildung 74, Abbildung 76 und Abbildung 78) wird exemplarisch die typische Mikrostruktur für die drei verschiedenen Anlasstemperaturen dargestellt. Unterhalb dieser Bilder werden die entsprechenden Element-Mappings (jump ratios - EFTEM Analyse) dargestellt. Bei allen drei Materialzuständen sind nadelige  $M_3C$  Ausscheidungen detektiert, welche Fe, Cr und C enthalten. Weiters wurde die Laves-Phase beobachtet, in welcher V, Mo und Fe detektiert sind, sowie vereinzelt Vanadium Nitride. Wie in Tabelle 17 zu sehen ist, nimmt mit zunehmender Anlasstemperatur die Größe der gefunden Ausscheidungen und der Laves-Phase zu.

Probe-Anlasstemperatur [°C]	Nadelige Ausscheidungen	Laves-Phase
M-400	100 - 300 nm	25 - 150 nm
M-500	100 - 300 nm	30 - 250 nm
M-600	100 - 450 nm	40 - 250 nm

**Tabelle 17: Größe der Ausscheidungen und der Laves-Phase in Abhängigkeit von der Anlasstemperatur, 40CrMoV4-6**

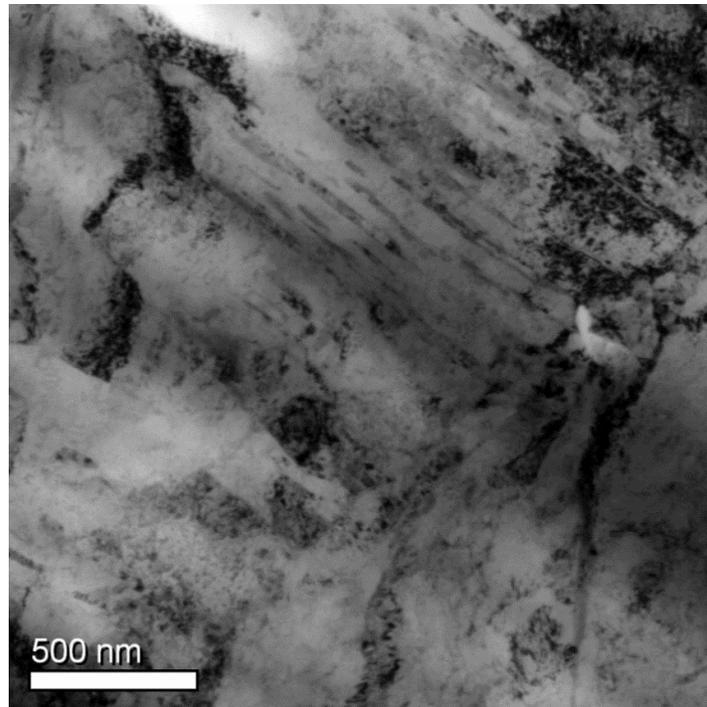


Abbildung 74: TEM-Hellfeldaufnahme, 40CrMoV4-6, martensitisches Gefüge angelassen bei 400°C

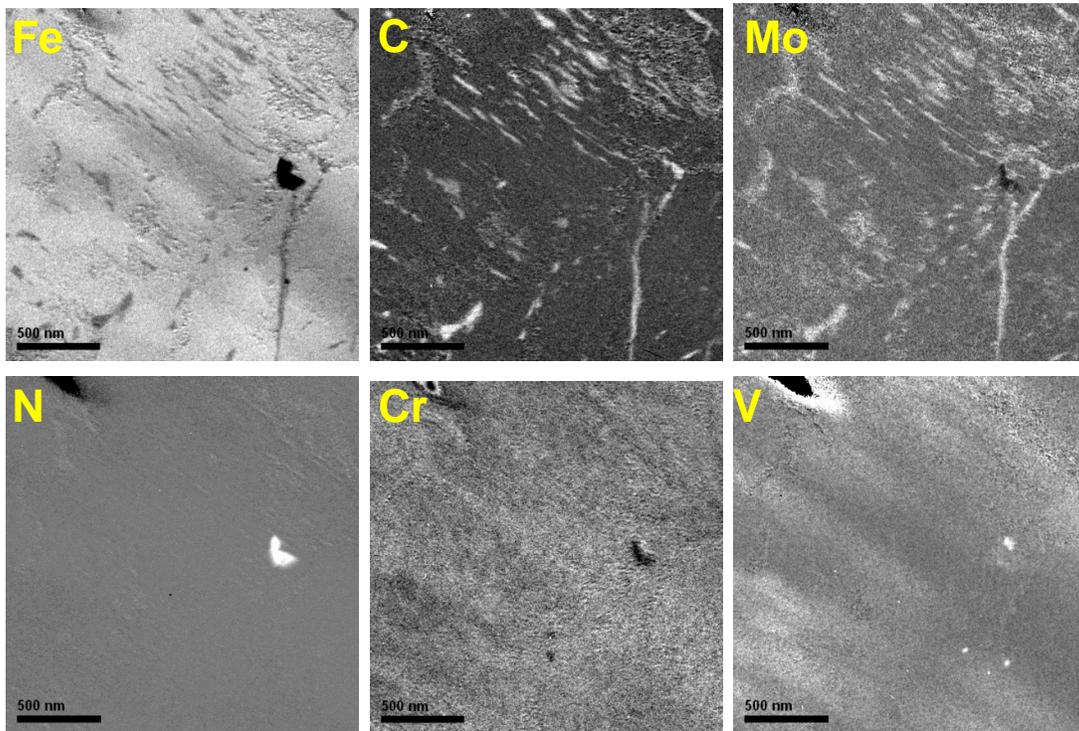


Abbildung 75: TEM Aufnahme, Element-Mappings, 40CrMoV4-6 angelassen bei 400°C

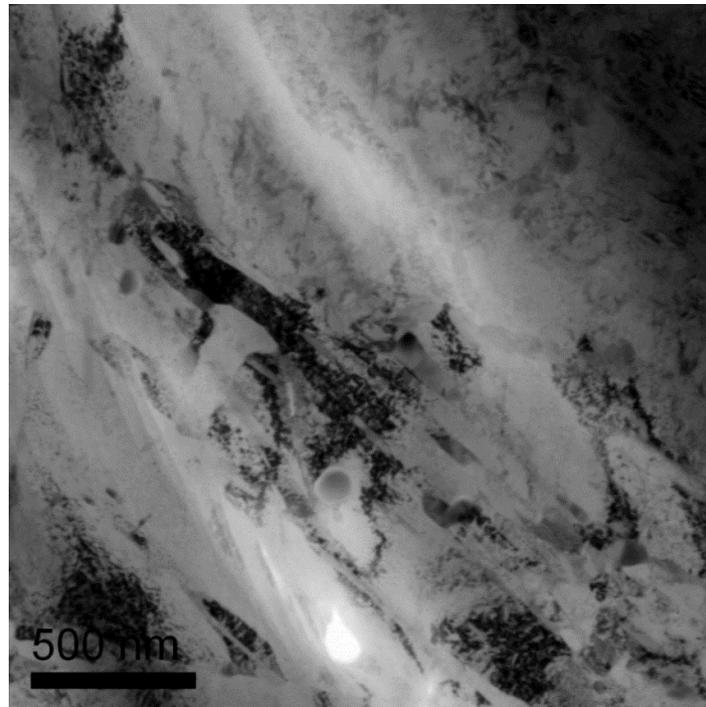


Abbildung 76: TEM-Hellfeldaufnahme, 40CrMoV4-6, martensitisches Gefüge angelassen bei 500°C

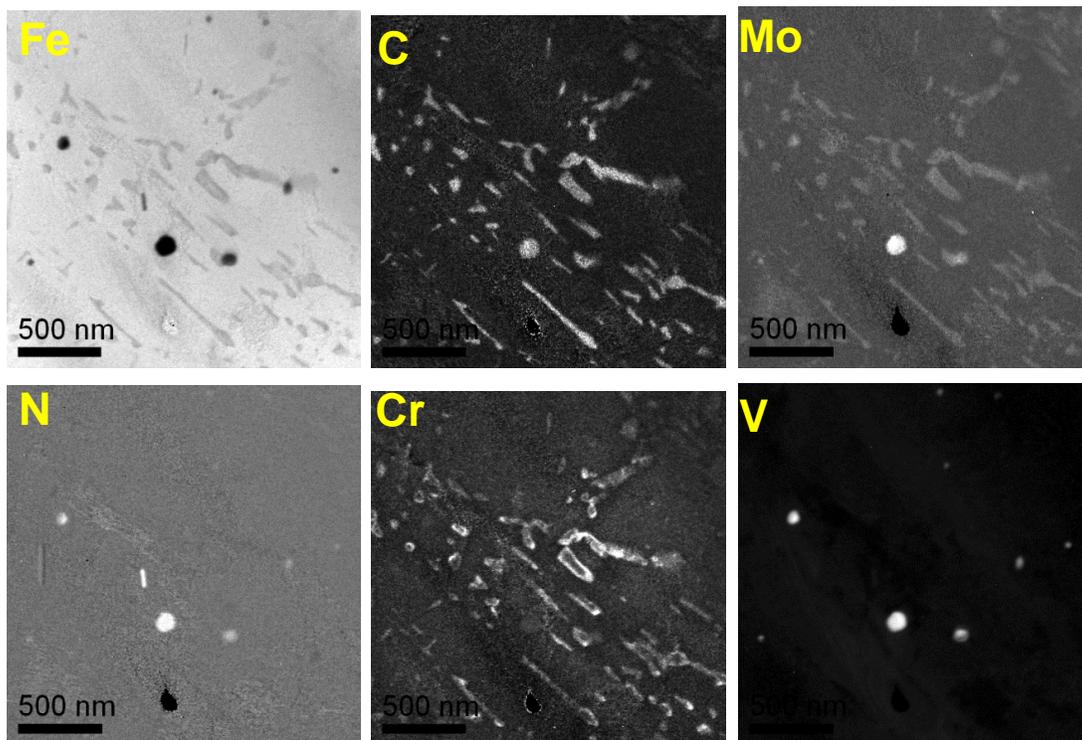


Abbildung 77: TEM Aufnahme, Element-Mappings, 40CrMoV4-6 angelassen bei 500°C

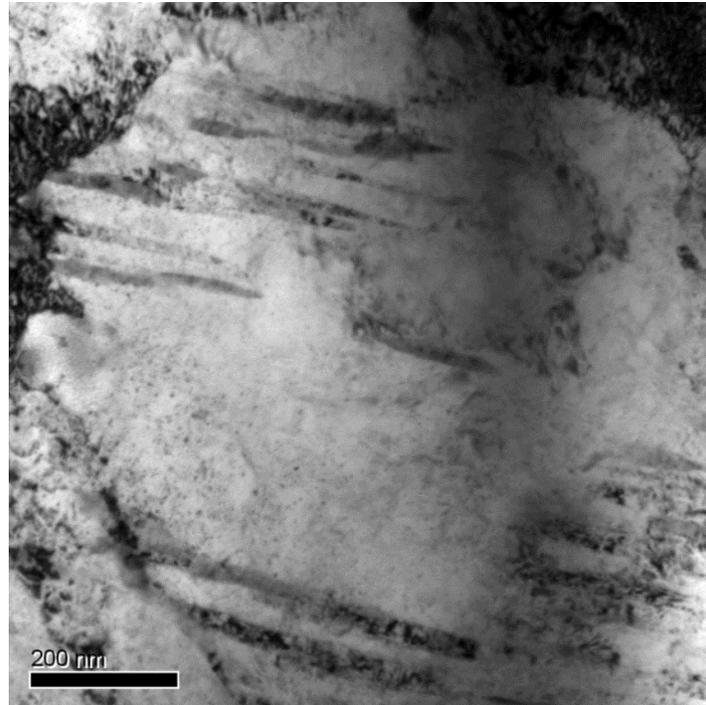


Abbildung 78: TEM-Hellfeldaufnahme, 40CrMoV4-6, martensitisches Gefüge angelassen bei 600°C

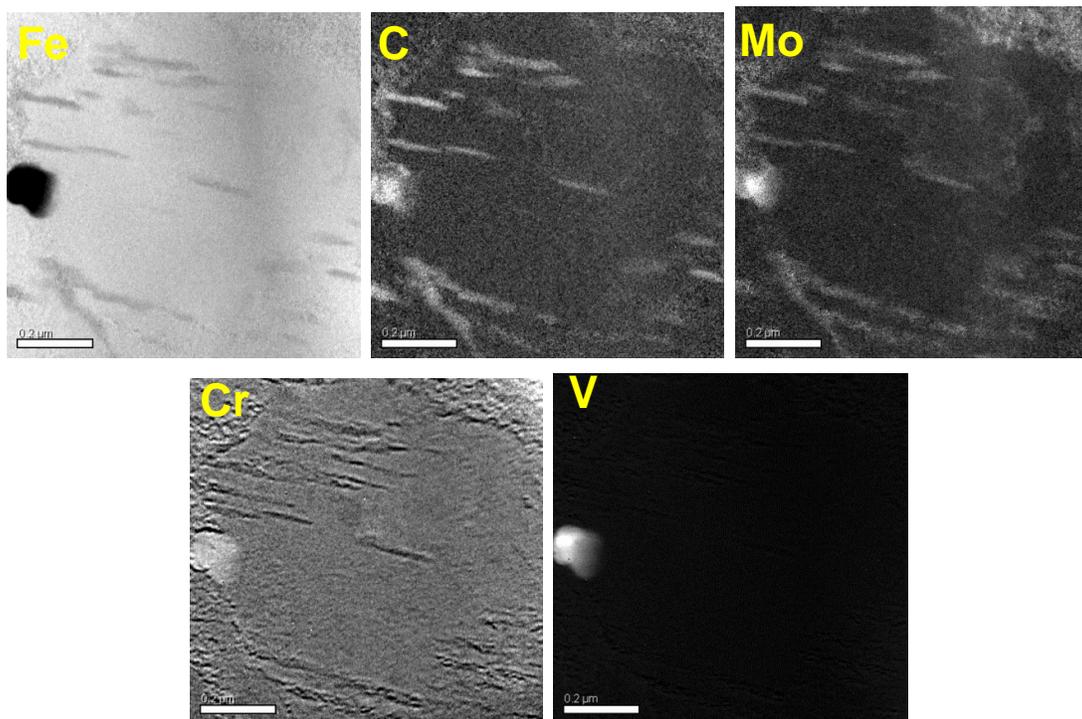


Abbildung 79: TEM Aufnahme, Element-Mappings, 40CrMoV4-6 angelassen bei 600°C

### 1.6.2.2 Härteprüfung, Zugversuche

Eine Prüfmethode, welche eine erste Abschätzung der mechanischen Eigenschaften ermöglicht ist die Härteprüfung. Bei dem bainitischen Gefüge wurde am Querschliff (Abbildung 80) ein Härtemittelwert von ca. 490 HV5 gemessen, was einer Zugfestigkeit von ca. 1590 MPa entspricht. Ähnlich hohe Werte wurden auch beim Längsschliff im bainitischem Bereich ermittelt, was neben den dargestellten lichtmikroskopischen Bildern für eine erfolgreiche Wärmebehandlung spricht.

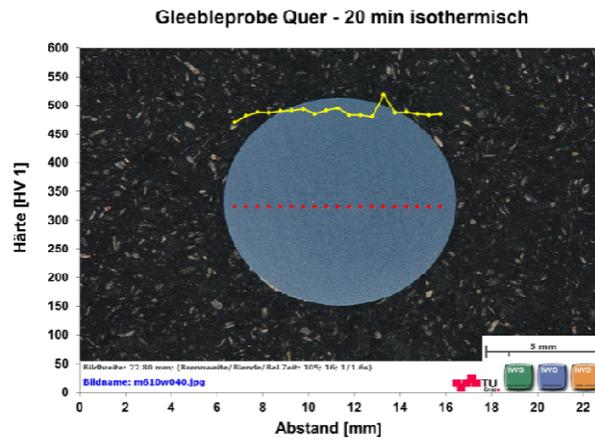


Abbildung 80: Härteprüfung, Gleebleprobe-Querschliff, Bainit 40CrMoV4-6, Mittelwert 490 HV5

Beim martensitischen Gefüge wurde bei den bei 400°C angelassenen Proben ein Härtemittelwert von 488 HV5 gemessen und bei M-600 ein Mittelwert von 448 HV5 [53]. Die Ergebnisse der ersten Zugversuche, die vom Industriepartner an Drähten gemacht wurden, sind in Tabelle 18 vermerkt. Zur Kontrolle dieser Werte wurden am IWS Zugversuche für M-400 und M-600 mit runden Zugproben [54] durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten eine kleine Abweichung (siehe Proben mit <sup>b</sup>), die wahrscheinlich auf die verschiedenen verwendeten Probenformen zurückzuführen sind.

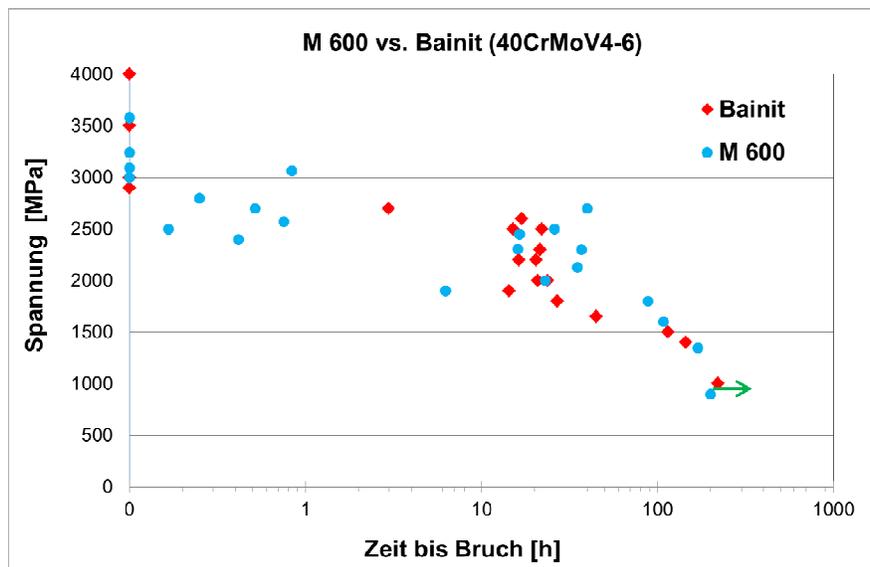
Probe	Zugfestigkeit $R_m$ [MPa]	Streckgrenze $R_{p0,2}$ [MPa]	Bruchdehnung A [%]
M-400 <sup>a</sup>	1543	1410	-
M-500 <sup>a</sup>	1442	1350	10,9
M-600 <sup>a</sup>	1426	1288	14,3
M-400 <sup>b</sup>	1610	1452	11,2
M-600 <sup>b</sup>	1433	1315	14,9

Tabelle 18: Ergebnisse des Zugversuchs für 40CrMoV4-6 Stahl, Martensit  
(<sup>a</sup> Drähte, <sup>b</sup> Zugprobe)

### 1.6.2.3 Prüfung der verzögerten Rissbildung

Die in der Diplomarbeit [53] vorhandenen Ergebnisse für martensitisches Gefüge zeigten wie schon bei 34CrNiMo6, dass mit höherer Festigkeit auch die Anfälligkeit zur wasserstoffinduzierten Rissbildung steigt. Die M-600 Proben zeigten eine relativ gute Beständigkeit, welche vergleichbar mit den M-520 Proben des Stahls 34CrNiMo6 sind, aber eine um 130 MPa geringere Zugfestigkeit. Die Analyse der Bruchflächen zeigte ein ähnliches Aussehen wie bei 34CrNiMo6, nämlich zwei unterschiedliche Bereiche, einen mit Sprödbruchanzeichen und einen mit Anzeichen eines duktilen Bruchs.

Die Ergebnisse der Prüfung für bainitisches Gefüge werden gemeinsam mit den Ergebnissen für martensitisches Gefüge M-600 in Abbildung 82 dargestellt. Wie für bainitische Proben ersichtlich, versagten die meisten Proben entweder gleich am Anfang infolge einer Überbelastung, oder erst nach mehr als 10 Stunden. Aus dem direkten Vergleich mit M-600 Proben kommt die relativ gute Beständigkeit und kleinere Wertestreuung der bainitischen Proben zum Vorschein.



eines Sprödbruchs in einem relativ kleinen Bereich und in der Restfläche Anzeichen eines duktilen Bruchs sichtbar.

#### 1.6.2.4 Wasserstoffmessungen

Diese Untersuchungen wurden mit dem Ziel durchgeführt herauszufinden, ob sich die im TEM festgestellten mikrostrukturellen Unterschiede im martensitischen Gefüge auf die Bindungsenergie für Wasserstoff auswirken. Weiters sollte untersucht werden ob mit dieser Analysemethode ein Unterschied zwischen Martensit und Bainit feststellbar ist. Die Messung erfolgte wie in 1.5.4 erklärt, d.h. auf gleicher Weise wie für 34CrNiMo6. Von Abbildung 83 bis Abbildung 85 sind die ermittelten Desorptionskurven für 40CrMoV4-6 mit unterschiedlichen Anlasstemperaturen dargestellt. Im Vergleich zu 34CrNiMo6 ist hier ein zweiter Peak vorhanden, was auf Wasserstofffallen mit höheren Bindungsenergien hindeutet.

Ein deutlicher Unterschied für die drei unterschiedlichen Anlasstemperaturen ist bei der kleinsten verwendeten Heizrate von 10,2°C/min erkennbar. In M-400 kann man den zweiten Peak relativ gut identifizieren, bei M-500 und M-600 ist dieser aber nicht so ausgeprägt. Auch bei zwei anderen Heizraten ist nach dem ersten Peak ein geringfügig unterschiedlicher Verlauf der Desorptionskurven bemerkbar. Nach der Analyse der Messdaten wurde festgestellt, dass bei den ersten Messungen dieser Stahlsorte (M-400) ein deutlich kleinerer Wasserstoffgehalt gemessen wurde, nämlich ca. 1 ppm. Bei zwei anderen Serien die zum späteren Zeitpunkt untersucht wurden, sind in M-500 ca. 2 ppm und bei M-600 ca. 3 ppm nach der Beladung durch Desorption gemessen worden. Diese Unterschiede sind auch in den Diagrammen lesbar anhand der vertikalen Achse wo Wasserstoff in ppm/sec aufgetragen ist. Es ist trotz Diskussion mit den Messtechnikern bei voestalpine in Linz (Abteilung TSP / Umwelt- und Betriebsanalytik) unklar geblieben ob die unterschiedlichen Wasserstoffgehalte auf unterschiedliche Probandimension und/oder auf unterschiedliche Beladungsparameter zurückzuführen sind. Es wurde letztlich empfohlen, zusätzliche Messungen mit weiteren Heizraten durchzuführen, wodurch die Genauigkeit der Messungen geprüft werden könnte. Darauf wurde aus zeitlichen Gründen verzichtet, es wäre jedoch interessant, noch eine vierte Heizrate für die Auswertung zu bestimmen. Mit anderen Beladungsparametern und anderen Heizraten könnten H-Fallen eventuell noch besser detektiert werden.

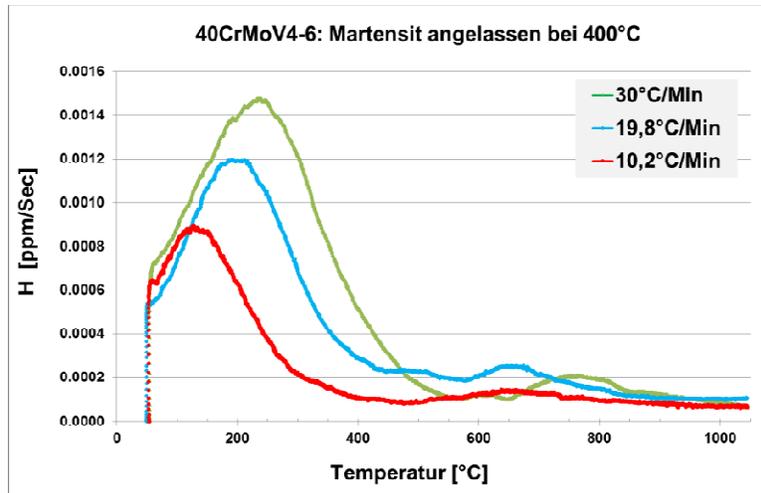


Abbildung 82: Desorptionskurven für Wasserstoff, 40CrMoV4-6, M-400

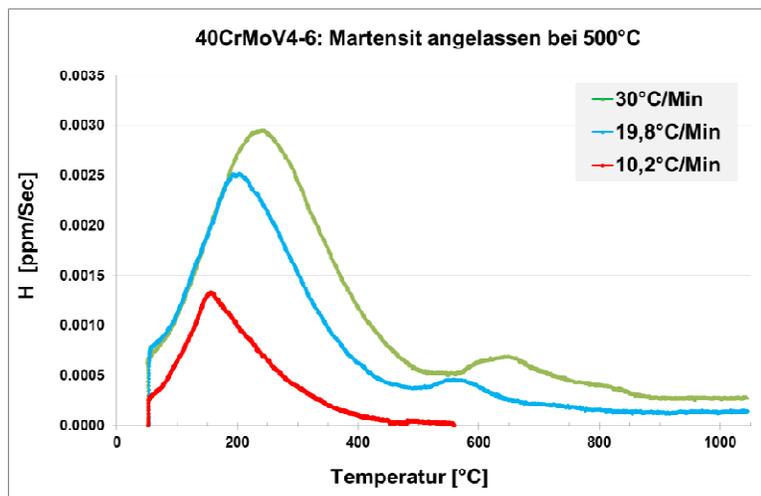


Abbildung 83: Desorptionskurven für Wasserstoff, 40CrMoV4-6, M-500

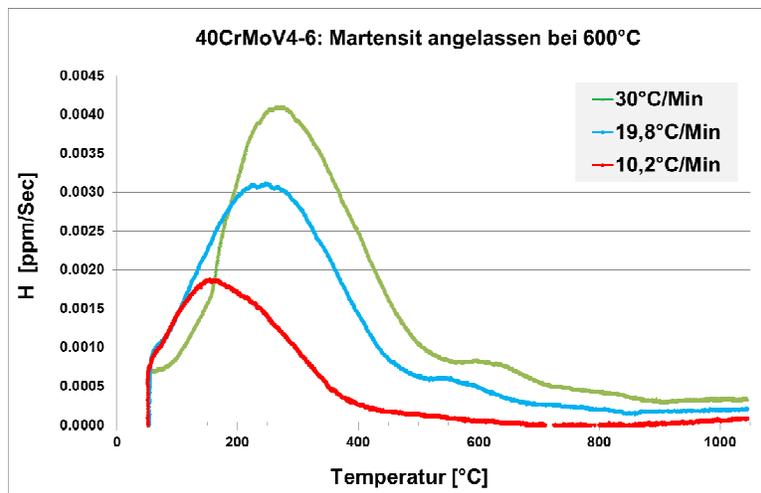


Abbildung 84: Desorptionskurven für Wasserstoff, 40CrMoV4-6, M-600

Aus den erwähnten Gründen wurden für die Berechnung der Bindungsenergie bei der M-400 Serie beide Peaks ausgewertet. Bei zwei andern Serien (M-500 und M-600) wurde nur der erste Peak für die Berechnung verwendet, da die kleinste Heizrate den zweiten Peak nicht anzeigt. Eine Auswertung anhand von nur zwei Heizraten ist im Allgemeinen nicht sinnvoll anzuwenden erst mit drei und mehr Messpunkten ist eine ausreichende Genauigkeit gegeben. Die Spitzentemperaturen für die drei verwendeten Heizraten und drei martensitischen Serien sind in Tabelle 19 dargestellt.

Heizrate $\Phi$ [°C/min]	Peaktemperatur Tp [°C]					
	M-400		M-500		M-600	
	Peak 1 Tp1	Peak 2 Tp2	Peak 1 Tp1	Peak 2 Tp2	Peak 1 Tp1	Peak 2 Tp2
10.2	130	645	155	-	160	-
19.8	195	665	195	550	240	535
30	235	750	235	640	280	595

**Tabelle 19: Peaktemperaturen in Abhängigkeit von Heizrate und geprüfter Serie, Martensit, 40CrMoV4-6**

Die berechneten Energien für den ersten Peak für die drei Serien sind in Tabelle 20 zu sehen. Am wahrscheinlichsten entsprechen diese dem gebundenen Wasserstoff an interstitiellen Gitterplätzen und den Spannungsfeldern um Versetzungen und Korngrenzen. Die berechnete Energie für den zweiten Peak von 52,7 kJ/mol bei M-400 entspricht der Aktivierungsenergie von irreversibel gebundenem Wasserstoff bzw. starken Wasserstofffallen mit Energien >50 kJ/mol.

geprüfte Serie	Aktivierungsenergie [kJ/mol]	
	Peak 1	Peak 2
M-400	9,8	52,7
M-500	9,3	-
M-600	16,8	-

**Tabelle 20: Berechnete Aktivierungsenergie für Wasserstoff in den geprüften martensitischen Serien, 40CrMoV4-6**

Obwohl bei den anderen zwei Serien (M-500 und M-600) die Aktivierungsenergie wegen dem beschriebenen Problem nicht berechnet wurde, so ist es nicht ausgeschlossen, dass auch hier ähnlich hohe Energien ermittelt werden könnten. Bezüglich der ausgewerteten

Temperaturen beim zweiten Peak ist es ersichtlich, dass diese bei der M-400 Serie höher sind. Falls dieser Unterschied nicht von einem höheren Wasserstoffgehalt nach der Beladung kommt, so könnte er aus den festgestellten Unterschieden in der Ausscheidungsgröße resultieren. Die Vergrößerung der Ausscheidungen führt nämlich unausweichlich zu einer Verringerung der Anzahl der Ausscheidungen in M-500 und M-600. Bekanntlich ist es für die Bindung des Wasserstoffs optimal, eine möglichst höhere Anzahl homogen verteilten, kleinen Ausscheidungen im Gefüge zu haben. Aus diesen Überlegungen sieht man wie wichtig ist, die Zusammenhänge zwischen der Mikrostruktur und der Anfälligkeit zur verzögerten Rissbildung beim untersuchten Stahl durch weitere Wasserstoffmessungen zu untersuchen.

Neben der mit steigender Anlasstemperatur beobachteten Vergrößerung der Ausscheidungen ist ebenso eine Abnahme der Versetzungsdichte zu erwarten. Dies könnte unter anderem auch ein Grund für eine geringere Anfälligkeit zur verzögerten Rissbildung mit steigender Anlasstemperatur sein, da die wichtigsten Schädigungstheorien auf der Interaktion zwischen Versetzungen und Wasserstoff basieren.

Bei diesem Stahl wurden auch für das bainitische Gefüge Wasserstoffmessungen durchgeführt und die Aktivierungsenergie ermittelt. Die aufgenommenen Desorptionskurven sind in Abbildung 85 ersichtlich. Es sind im Unterschied zum martensitischen Gefüge statt zwei, drei eindeutig ausgeprägte Peaks vorhanden, was speziell für die höchste Heizrate (30°C/Min) gut erkennbar ist. Die ausgewerteten Spitzentemperaturen für die drei verwendeten Heizraten sind in Tabelle 21 dargestellt.

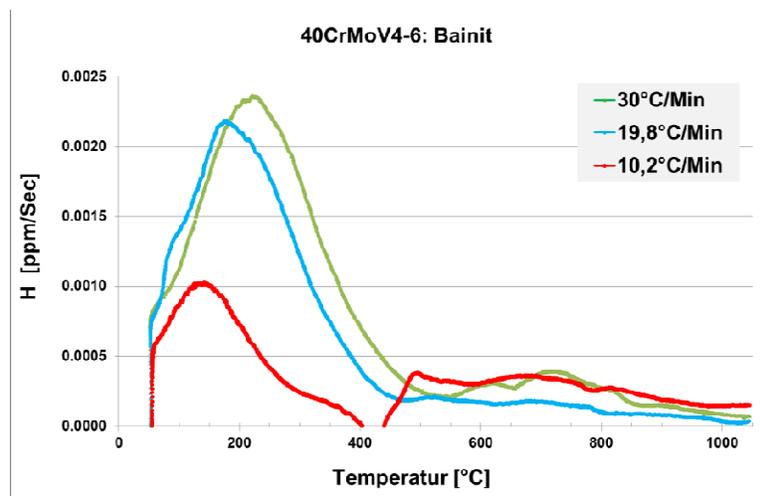


Abbildung 85: Desorptionskurven für Wasserstoff, Bainit, 40CrMoV4-6

Heizrate $\Phi$ [°C/min]	Peaktemperatur $T_p$ [°C]		
	Peak 1 $T_{p1}$	Peak 2 $T_{p2}$	Peak 3 $T_{p3}$
10.2	140	170	220
19.8	500	530	620
30	660	690	730

**Tabelle 21: Peaktemperaturen in Abhängigkeit von Heizrate und geprüfter Serie, Bainit, 40CrMoV4-6**

Die Berechnung der Bindungsenergie für die drei Peaks anhand der Temperaturen ergab deutliche Unterschiede. Wie in Tabelle 24 zu sehen, entspricht für die ersten zwei Peaks die Energie den reversiblen Wasserstofffallen <50 kJ/mol. Die berechnete Energie für den dritten Peak entspricht starken irreversiblen Fallen.

Aktivierungsenergie [kJ/mol]		
Peak 1	Peak 2	Peak 3
14,8	32,9	102,4

**Tabelle 22: Berechnete Aktivierungsenergie für Wasserstoff, Bainit, 40CrMoV4-6**

Aus diesen Ergebnissen und der Prüfung der verzögerten Rissbildung ist ersichtlich, dass das untere bainitische Gefüge eine sehr gute Alternative zum martensitischen darstellt. Die bainitische Umwandlung wirkte sich positiv auf die Ausbildung von sehr starken Wasserstofffallen mit sehr hohen Bindungsenergie aus. Diese sind wahrscheinlich auch homogen verteilt, weswegen in den Desorptionskurven drei eindeutige Peaks detektierbar waren. Laut Literaturangaben (Seite 22) könnte diese Energie am wahrscheinlichsten zu  $Fe_3C$  und/oder  $TiC$ , eventuell noch  $MnS$  und/oder  $Al_2O_3$  entsprechen, da für diese H-Fallen die Bindungsenergien im Bereich von 70 bis ca. 90 kJ/mol ermittelt wurden. Bekanntlich spielt die Versetzungsdichte auch eine entscheidende Rolle bei der Anfälligkeit eines Gefüges zur Wasserstoffversprödung.

Es gilt allgemein, dass Martensit eine höhere Versetzungsdichte als Bainit hat. Im untersuchten Fall, wo die Haltetemperatur nur knapp oberhalb der Martensitstarttemperatur lag, ist jedoch ein größerer Unterschied nicht zu erwarten.

## 1.7 Zusammenfassung und Ausblick - Teil 1

In dieser Arbeit wurde die Anfälligkeit zur verzögerten wasserstoffinduzierten Rissbildung von ausgewählten Stählen und Sonderschmelzen mit einer Festigkeit >1400 MPa untersucht. Zu diesem Zweck wurde eine geeignete Prüfvorrichtung konstruiert und gebaut. Die Vorrichtung hat sich in 2,5 Jahren täglicher Benützung sehr gut bewährt und ermöglicht einen direkten Vergleich der Anfälligkeit von unterschiedlichen Stahlsorten und/oder Gefügearten. Neben dieser speziellen Prüfung wurden auch andere Prüfmethoden angewandt, die gemeinsam eine systematische Art und Weise für die Untersuchung der Anfälligkeit zur verzögerten wasserstoffinduzierten Rissbildung eines Stahls für Schrauben und Verbindungselemente darstellen. Die Untersuchungen der Desorption des Wasserstoffs ergaben Rückschlüsse auf die Bindungsenergie des Wasserstoffs für einzelne Stahlsorten und Gefügearten. Aus den Ergebnissen ist eine relativ gute Abschätzung der Eignung der einzelnen Stahlsorten und Gefügearten für eine mögliche Anwendung für die Produktion von ultrahochfesten Schrauben möglich.

Neben der entwickelten Vorrichtung wurde anhand der Voruntersuchungen und einer Literaturrecherche auch ein neues Legierungskonzept entwickelt, wonach fünf Sonderschmelzen mit unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen gegossen wurden. Diese Schmelzen wurden detailliert untersucht und die Ergebnisse sind aus Geheimhaltungsgründen nur dem Industriepartner zur Verfügung gestellt. Es wurden gute Ergebnisse erzielt, wobei speziell eine Sonderschmelze ein sehr hohes Potential bzw. Eignung für ultrahochfeste Schrauben gezeigt hat. Diese Ergebnisse werden nirgendwo veröffentlicht.

Es hat sich bestätigt, dass mit höherer Festigkeit auch die Anfälligkeit zur Wasserstoffversprödung steigt. Dagegen hat sich gezeigt, dass der Einfluss einen höheren Kohlenstoffgehalts nicht nachteilig sein muss. So hat der Stahl 40CrMov4-6 trotz einen höheren Kohlenstoffgehalt als 34CrNiMo6 eine geringere Anfälligkeit bei gleichem Festigkeitsniveau.

Der Einfluss des Gefüges der ultrahochfesten Stähle auf Anfälligkeit zur verzögerten wasserstoffinduzierten Rissbildung wurde auch untersucht. Das bainitische Gefüge scheint bei gleicher Zugfestigkeit leicht vorteilhaft zu sein. Es wäre noch zu klären, ob bei gleichen Werten für die Streckgrenze Bainit gegenüber Martensit bessere Eignung zeigt, da für die Schrauben die Streckgrenze ausschlaggebender Kennwert ist.

Unabhängig vom Gefüge oder Festigkeitsniveau, wird der Wasserstoffgehalt in einer Schraube weiterhin als kritischer Punkt bleiben. Sobald der H-Gehalt einen für ein bestimmtes Material kritischen Wert übersteigt, kann ein verzögertes Versagen einer Schraube nicht ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund empfiehlt sich eine enge Zusammenarbeit mit den Schraubenhersteller wo der gesamte Produktionsprozess im Hinblick auf den Wasserstoffeintrag genau zu analysieren ist. Es wäre demnach denkbar ein Material mit doppeltem H-Wert, welcher nach der Fertigung gemessen wird, zu beladen, danach zu beschichten, um H-Effusion zu behindern und anschließend an einer Vorrichtung wie unserer zu prüfen. Dadurch würden ähnliche Bedingungen geschaffen wie bei Schrauben, welche verbaut bzw. im Einsatz sind, nur in dem Fall mit einem doppelten Wasserstoffgehalt wodurch eine Sicherheitsreserve existieren würde. Bei so einer Prüfung müssten die Proben nicht ständig mit Wasserstoff beaufschlagt werden, was zur Folge hätte, eine mit Prüfdauer fortschreitende Korrosion zu haben. Durch den Korrosionsangriff ändern sich nämlich im angewendetem Versuchsaufbau die Kerbgeometrie und der Probendurchmesser, was im Normalfall bei hochfesten Schrauben im Motorenbau nicht zu erwarten ist. Für einen relativen Vergleich zwischen zwei Materialien ist diese Prüfmethode jedoch sehr gut geeignet.

Der Einfluss des Wasserstoffs in einem Material kann in der Zwischenzeit relativ gut simuliert werden. Es sind unterschiedliche Möglichkeiten gegeben; einerseits kann das H-Trapping und andererseits der Einfluss des Wasserstoffs auf mechanische Kennwerte und/oder den Rissfortschritt modelliert werden. Künftig sollten passende Modelle in der Literatur gefunden werden und für bestimmte Simulation angewendet werden.

## 2 Teil 2: Modellierungsansatz für die isotherme $\gamma \rightarrow \alpha$ Phasenumwandlung mittels zellulärer Automaten bei niedriglegierten Stählen

### 2.1 Einleitung - Teil 2

Ein zunehmender Kosten- und Zeitdruck bei Materialneuentwicklungen resultiert in der Suche nach neuen Entwicklungsmethoden. Aus diesem Grund stellen ein immer öfter verwendetes Hilfswerkzeug geeignete Software bzw. Simulationen dar, die Änderungen in der Mikrostruktur während der thermomechanischen Behandlung von Werkstoffen vorhersagen können. Bekanntlich bestehen die Materialien, ob ein- oder mehrphasig, in der Regel aus einer Vielzahl kleiner Körner (Kristalle). Die durch die Körner festgelegte Mikrostruktur eines Werkstoffes bestimmt viele seiner technologisch wichtigsten Eigenschaften. In letzter Zeit werden die mikrostrukturellen Veränderungen im Gefüge verstärkt mittels zellulärer Automaten (Englisch: **Cellular Automata - CA**) simuliert. Dabei können Prozesse wie Kornvergrößerung, Rekristallisation oder Phasenumwandlung modelliert und Änderungen im Gefüge dargestellt werden. Besonders vorteilhaft bei den CA ist die Möglichkeit der Abbildung der realen Kornstruktur und Änderungen im Gefüge während eines Prozesses. In der Literatur [55-70] sind beispielsweise einige Beispiele der Simulation von Umwandlungs- oder Rekristallisationsprozessen mittels zellulärer Automaten zu finden. Da die mechanischen Eigenschaften der Stähle unter anderem auch von der jeweiligem Gefüge abhängig sind, ist es sehr wichtig, Phasenumwandlungen zu simulieren. Welches Gefüge in einem Stahl existiert, entscheidet neben seiner chemischen Zusammensetzung auch die Umwandlung bei der Abkühlung aus dem Austenitgebiet ( $\gamma$ -Gebiet). Neben der im ersten Teil der Arbeit erwähnten Wärmebehandlung bzw. resultierenden Umwandlung von Austenit zu Martensit und Bainit, stellt die ferritische Umwandlung eine weitere und sehr bedeutende Umwandlung dar. Diese Umwandlungen können wie bei Ferrit diffusionsgesteuert und wie bei Martensit diffusionslos ablaufen. In der Praxis werden im Stahl- und Maschinenbau meistens unlegierte und niedriglegierte Stähle mit ferritisch-perlitischem Gefüge verwendet, was ihre Bedeutung unterstreicht. Darum ist es auch wichtig, umfassende Kenntnisse und eine realistische Modellierung der Entstehung dieses Gefüges zu haben. Bekanntermaßen ist Eisen-Kohlenstoff die wichtigste technische Legierung. Dabei haben bereits sehr kleine Veränderungen des Kohlenstoffgehaltes große Auswirkungen auf die Eigenschaften des Werkstoffes. Aus diesen Gründen ist das Eisen-Kohlenstoff-Diagramm entstanden und wird sehr oft verwendet, wenn es um die Beschreibung von Phasenumwandlungen geht. Dieses Diagramm ist ein Gleichgewichtsschaubild für das binäre System Fe-C, aus dem sich in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt und der Temperatur die Phasenzusammensetzung ablesen lässt. Aus den

erwähnten Gründen (C einflussreichster Element) haben wir in dieser Arbeit bei der Modellierung der Austenit-Ferrit Phasenumwandlung nur die Kohlenstoffdiffusion berücksichtigt um eine lauffähige Simulation in begrenzten Zeitraum zu bekommen. Einfluss anderer Elemente wurde zunächst vernachlässigt. Diese Vernachlässigung, bzw. Vereinfachung ist insofern gerechtfertigt weil dadurch rascher erste qualitative Aussage über Umwandlung zu erzielen ist. Die Anwesenheit der anderen Legierungselemente hat bekannter Weise einen signifikanten Einfluss auf die Umwandlung. Fast alle Elemente verschieben die Umwandlung zu längeren Zeiten hin weil sie die Kohlenstoffdiffusion behindern. Dies ist der Grund warum die legierten Stähle eine niedrigere kritische Abkühlungsgeschwindigkeit als unlegierte zeigen. Aus diesem Grund soll in zukünftigen Arbeiten der Einfluss anderer Elemente berücksichtigt werden. Dies kann beispielsweise so implementiert werden, dass im Software eine Kontrollschleife implementiert ist. Diese Schleife musste vor jeder Simulation die chemische Zusammensetzung prüfen. Sobald andere Elemente außer Kohlenstoff vorhanden, kann in einem Unterprogramm eine Gewichtung der Elemente stattfinden und daraus eine passende Änderung der Kohlenstoffdiffusion abgeleitet werden. Dazu mussten natürlich die Diffusionskoeffizienten der anderen Legierungselemente entweder temperaturabhängig berechnet, oder aus einer passenden Datenbank genommen werden. Der verwendete zelluläre Automat befindet sich beim Abschluss dieser Arbeit zu einem geringen Teil noch im Entwicklungszustand, weswegen die präsentierten Ergebnisse, welche teilweise anhand von Annahmen entstanden sind, nur zur einen qualitativer Darstellung nutzbar sind. Aus diesen Gründen empfiehlt sich der aktuelle CA als Grundlage für künftige Arbeiten.

## 2.2 Aufgabenstellung - Teil 2

In diesem Teil der Arbeit wurde ein passendes Modell für die diffusionsgesteuerte isotherme Phasenumwandlung von Austenit ( $\gamma$ ) zum Ferrit ( $\alpha$ ) entwickelt. Zusätzlich musste der in der Programmiersprache JAVA programmierte und in der Arbeit von Candic [71] und Krumphals [72] entwickelte zelluläre Automat entsprechend der Aufgabe und dem gewählten Modell angepasst, d.h. weiter entwickelt und programmiert werden. Obwohl in der Praxis wie erwähnt ferritisch-perlitische und nicht reine ferritische Stähle Anwendung finden, wird in der vorliegenden Arbeit nur die Bildung von Ferrit näher analysiert. Die Auswirkung der Ausscheidung des im Perlit vorhandenen Zementits während des Umwandlungsprozesses wurde dabei vernachlässigt. Die Auswahl der chemischen Zusammensetzung entspricht einem niedriglegiertem Stahl und wurde willkürlich gewählt. Die Simulationsergebnisse sollten mit den Ergebnissen aus der Literatur verglichen und diskutiert werden. Dadurch sollte eine Grundlage für die Simulation der Umwandlungsprozesse geschaffen werden um

die Weiterentwicklung der CA-Simulationen am IWS voranzutreiben. Künftig sollen die Ergebnisse mit Laborversuchen validiert werden.

## 2.3 Theoretische Grundlagen - Teil 2

In den nächsten drei Abschnitten sind die Grundlagen der Phasenumwandlung von Austenit zu Ferrit, Modellierung der diffusionsgesteuerten Umwandlung sowie der zelluläre Automat beschrieben.

### 2.3.1 Phasenumwandlung von Austenit zum Ferrit

Die Umwandlung aus dem Austenitgebiet passiert im festen Zustand und ist ein wichtiger Aspekt der physikalischen Metallurgie da fast alle industriellen Metalle und Legierungen nach der Produktion wärmebehandelt werden um ihre Eigenschaften zu optimieren. Die neue Phase entsteht bei einer Umwandlung im festen Zustand über die Bildung vieler Kristallkeime der neu gebildeten Phase und deren Wachstum, bis dieses Wachstum der neuen Körner durch eine gegenseitige Berührung allmählich beendet wird [73].

Bei einer isothermischen Umwandlung von Austenit zum Ferrit wird das vorher durch Aufheizen entstandene austenitische Gefüge sehr rasch auf eine bestimmte Umwandlungstemperatur abgekühlt und dann bis zu vollständiger Umwandlung auf dieser Temperatur konstant gehalten. Diese Temperatur muss auf jeden Fall unter der  $A_{r1}$ -Temperatur liegen, welche für den überwiegenden Anteil der Stähle (un- und niedriglegierte) 723°C beträgt. Durch die Temperaturänderung entfernt sich das Legierungssystem vom thermodynamischen Gleichgewicht und wird in einen instabilen Übergangszustand versetzt, wodurch die Umwandlungsreaktion starten kann. Bekanntlich wird ein System wie z.B. eine Legierung durch sein thermodynamisches Potential  $G$ , bekannt auch als Gibbs-Energie, beschrieben. Diese Energie ist bei konstantem Druck und Temperatur nach Gleichung 1 definiert und ist üblicherweise bei einem bestimmten Zustand minimal. Dadurch befindet sich das System im Gleichgewicht ( $dG=0$ ).

$$G = H - TS \quad (1)$$

Dabei ist  $H$  die Enthalpie,  $T$  die Temperatur und  $S$  die Entropie des Systems. Dieser Prozess ist für eine allgemeine Umwandlung schematisch in Abbildung 86 dargestellt. Durch Abkühlung der Phase B von der Temperatur  $T_1$  (Gleichgewichtstemperatur) auf die Temperatur  $T_2$  kommt es zur Änderung der freien Gibbs-Energie  $\Delta G$ , welche als treibende Kraft einer Umwandlung gilt [74]. Man kann auch sagen, dass der Grund für die Umwandlung zur Phase A darin liegt, dass der neue Zustand des Systems stabiler ist.

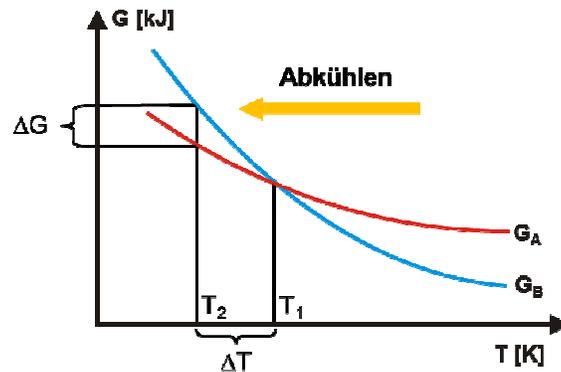


Abbildung 86: Änderung der freien Gibbs-Energie  $\Delta G$  bei der Umwandlung

Bei einer theoretisch reinen Ferrit-Bildung zerfällt der homogene  $\gamma$ -Mischkristall (kfz-Gitter) mit dem Kohlenstoffgehalt  $\leq 2.06\%$  C in einen homogenen  $\alpha$ -Mischkristall ( $\leq 0.02\%$  C, krz-Gitter). Wie in der Einleitung erwähnt ist diese Reaktion diffusionsgesteuert; das heißt dieser Vorgang hängt unter anderem von der Diffusionsgeschwindigkeit und damit von der Temperatur ab. Diffusionskontrollierte Reaktionen sind dadurch gekennzeichnet, dass die Umwandlung bei einer bestimmten Unterkühlung am schnellsten verläuft. Bei höheren Temperaturen ist wegen der kleineren Temperaturänderung  $\Delta T$  auch die Treibkraft kleiner wodurch auch die Reaktion langsam abläuft. Auf der anderen Seite ist bei den tieferen Temperaturen die Treibkraft hoch, aber die Diffusionsrate wegen der niedrigeren Temperatur klein, wodurch die Reaktion wiederum langsam ist. Deswegen sieht man in ZTU-Diagrammen die charakteristischen „C-Nasen“. Ursache ist die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit von diffusionsbestimmter Kinetik und thermodynamischer Treibkraft [75]. Die Phasenumwandlung kann in drei Stufen unterteilt werden: Zuerst kommt es zur Keimbildung, danach zum Wachstum und dann zur Vergrößerung. Diese drei Prozesse können aber auch gleichzeitig stattfinden. In der vorliegenden Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der Modellierung des Kornwachstums während Umwandlung bzw. der Bildung der neuen Phase (Ferrit). In unterschiedlichen Literaturstudien kann man mehr Details zur theoretischen und experimentellen Analyse der Umwandlungskinetik [75-92] finden, wo auch die Nukleationsprozesse analysiert sind. Die Vergrößerungsmodellierung mittels CA wurde am IWS in den Arbeiten von Candic [71] und Krumphals [72] bearbeitet, wo man auch die entsprechenden Grundlagen des Vergrößerungsprozesses und passende Literatur finden kann.

### 2.3.2 Modell der Phasenumwandlung

In diesem Abschnitt ist der analytische Modellansatz zur Vorhersage des Ferritanteils bei der isothermen  $\gamma \rightarrow \alpha$  Phasenumwandlung beschrieben. Dieser beruht auf der Modellierung der diffusionsgesteuerten Umwandlungsgeschwindigkeit bei der  $\gamma \rightarrow \alpha$  Phasenumwandlung.

Der am weitesten verbreiteter Ansatz für die Beschreibung der diffusionsgesteuerten Bildung von Ferrit, Perlit und Bainit ist der Ansatz von Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) [93-96]. Neben der Umwandlungsbeschreibung wird dieser Ansatz auch oft für die Keimbildungs- und Rekristallisationsprozesse angewendet wie in der Literatur zu finden [97, 98]. Im Allgemeinen wird nach diesem Ansatz die Umwandlungskinetik durch die Berechnung des transformierten Gefügeanteils bei einer isothermen Umwandlung als Funktion der Zeit mittels der Gleichung 2 beschrieben

$$X = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2)$$

dabei sind:

$X$  – Umgewandelter Gefügeanteil

$k$  – Faktor in welchem die Keimbildungs- und die Wachstumsrate inkludiert sind

$n$  – Exponent welcher von den Keimbildungsbedingungen abhängt und zwischen 1 und 4 liegt

$t$  – Zeit

Der JMAK Modellierungsansatz setzt dabei folgende Randbedingungen voraus [97]:

- Die Keime sind im gesamten Gefüge homogen verteilt,
- Die Keimbildungsgeschwindigkeit ist konstant,
- Keimwachstum erfolgt mit konstanter Geschwindigkeit,
- beim Zusammenstoß zweier Wachstumsfronten bleibt die Berührungsfläche als Korngrenze stehen, die Keime wachsen aber in alle anderen Richtungen weiter.

Falls man ein isothermisches ZTU-Diagramm für einen Stahl zur Verfügung hat, so kann man relativ einfach die zwei temperaturabhängigen Variablen, den Faktor  $k$  und den Avrami-Exponenten  $n$  mit den Gleichungen 3 und 4 berechnen [99]. Man liest für die gewünschte Umwandlungstemperatur die Start- und Endzeit der Umwandlung ( $t_s$  und  $t_E$ ) ab und geht von einem Gefügeanteil am Start von  $X_S=0.01$  und am Ende vom  $X_E=0.99$  aus wie in ZTU-Diagrammen dargestellt:

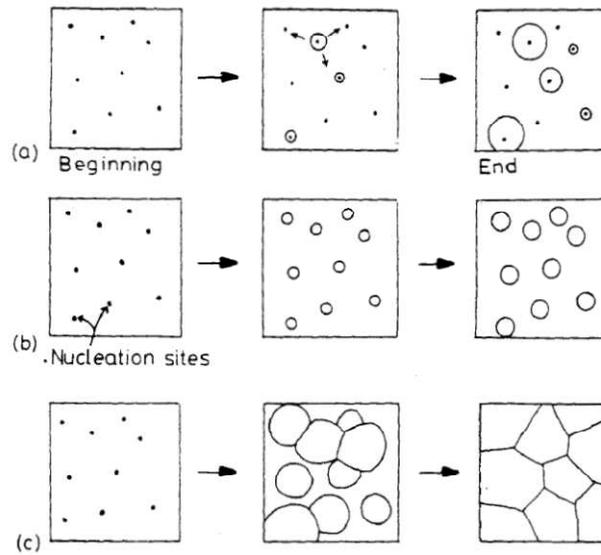
$$n(T) = \ln \left[ \frac{\ln(1-X_S)}{\ln(1-X_E)} \right] * \left[ \ln \left( \frac{t_S}{t_E} \right) \right]^{-1} \quad (3)$$

$$k(T) = - \frac{\ln(1-X_S)}{t_S^n} \quad (4)$$

Damit besitzt man alle notwendigen Daten, um mit dem JMAK Ansatz den umgewandelten Anteil zu berechnen. Jedoch sind die experimentell ermittelten ZTU-Diagramme für den simulierten Werkstoff meistens nicht vorhanden und es gibt keine anderen Möglichkeiten, um die temperaturabhängigen Faktoren und die chemische Zusammensetzung in der Simulation abzubilden um eine Umwandlung detailliert zu modellieren.

Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit eine etwas umfassendere Modellierung des Umwandlungsprozesses gewählt. Der umgewandelte Anteil einer Phase hängt unter anderem von der Nukleations- und Wachstumsrate, von der Dichte und der Verteilung von Nukleationsstellen, von der Überlappung der Diffusionsbereiche in benachbarten, transformierten Volumina sowie von gegenseitigem Behindern bzw. Zusammenstoßen von benachbarten transformierten Bereichen ab [74].

Nach dem Abschrecken auf die gewünschte Umwandlungstemperatur besitzt die metastabile  $\gamma$  Phase viele Nukleationsstellen für die  $\alpha$  Phase, die meistens heterogen verteilt sind. Betrachtet man die möglichen Sequenzen des Umwandlungsprozesses, so kommt man auf drei mögliche Fälle, wie in Abbildung 87 sichtbar. Im ersten Fall, Fall a, bilden sich Keime während des ganzen Umwandlungsprozesses, damit hat man ein breites Spektrum von Teilchengrößen. Der umgewandelte Anteil hängt somit von der Nukleations- und der Wachstumsrate ab. Im zweiten Fall, Fall b, sind alle potentiellen Nukleationsstellen im Umwandlungsprozess sofort verbraucht. Dieser Prozess ist auch als „site saturation“ bekannt. Der umgewandelte Anteil im Fall b hängt somit von der Anzahl der Nukleationsstellen und der Wachstumsrate ab. Im dritten Fall, Fall c, der bei einer  $\gamma \rightarrow \alpha$  Umwandlung eintritt, kommt es zur vollständigen Umwandlung einer Phase in eine zweite („cellular transformation“). Dabei wird die Umwandlung nicht durch eine allmähliche Verringerung der Wachstumsrate beendet, sondern durch den Zusammenstoß von benachbarten Zellen, die mit konstanter Geschwindigkeit wachsen. Unter anderem gehören die Perlitumwandlung oder die Rekristallisation in diese Kategorie.



**Abbildung 87: Drei Fälle einer Umwandlung, (a) konstante Nukleationsrate während der Umwandlung, (b) site saturation – Nukleation nur am Anfang, (c) vollständige Umwandlung [74]**

In dieser Arbeit betrachten wir in weiterer Folge nur den Fall c, wo angenommen wird, dass während der Umwandlung die Nukleationsrate  $N$  der  $\alpha$ -Phase konstant ist [74]. Für einen einfachen Fall, also ein kugelförmiges Wachstum der  $\alpha$ -Keime mit der konstanten Wachstumsrate  $v$  und dem Radius  $r$ , ist das Volumen der Keime zum Zeitpunkt Null durch Gleichung 5 gegeben.

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi(v t)^3 \quad (5)$$

Das Volumen der Keime welche sich zum Zeitpunkt  $\tau$  gebildet haben ist durch folgende Gleichung 6 gegeben:

$$V' = \frac{4}{3}\pi v^3(t - \tau)^3 \quad (6)$$

Die Anzahl der Keime die im Zeitinkrement  $\Delta\tau$  entstanden sind ist dann  $Nd\tau$ , pro Volumeneinheit der untransformierten  $\gamma$  Phase. Falls die Keime nicht zusammenstoßen, d.h. wenn sie noch unabhängig voneinander wachsen können, berechnet man den transformierten Anteil für das ganze Volumen mit:

$$X = \sum V' = \frac{4}{3}\pi N v^3 \int_0^t (t - \tau)^3 d\tau \quad (7)$$

bzw. in vereinfachter Form, wenn eine kurze Umwandlungszeit und ein kleiner transformierter Anteil angenommen wird, d.h. alle Keime haben sich bei  $t=0$  gebildet und wachsen dann mit einer Wachstumsrate  $v^*t$ :

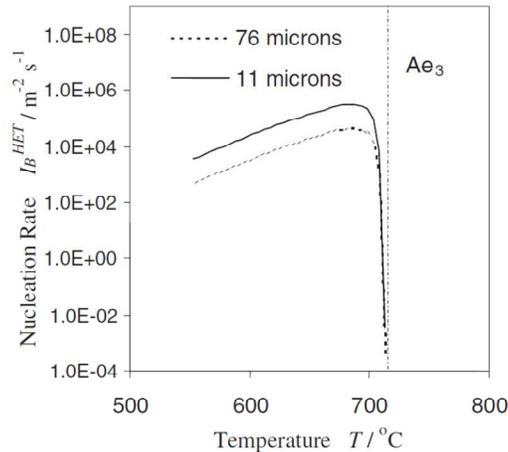
$$X = \frac{\pi}{3} N v^3 t^4 \quad (8)$$

Mit längeren Umwandlungszeiten kommt es jedoch zum Zusammenstoß der wachsenden Körner und die Umwandlungsrate nimmt ab. Der transformierter Anteil, welcher bei einer homogenen Verteilung der Nukleationsstellen sowohl bei kurzen als auch langen Umwandlungszeiten entsteht, ist definiert nach Gleichung 9:

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} N v^3 t^4\right) \quad (9)$$

Vergleicht man die Gleichungen 2 und 9 miteinander so sieht man, dass das im Prinzip die gleiche Gleichung ist wenn man statt  $k = \frac{\pi}{3} N v^3$  und  $n = 4$  schreibt.

Um den transformierten Anteil des Ferrits berechnen zu können, müssten die Nukleationsrate  $N$  des Ferrits im Austenit und die Wachstumsgeschwindigkeit  $v$  bekannt sein. Im nächsten Abschnitt ist der Ansatz für die Ermittlung der Wachstumsgeschwindigkeit detaillierter erklärt. Eine genaue Beschreibung bzw. Modellierung der Nukleation des Ferrits ist in vorliegender Arbeit nicht implementiert. An dieser Stelle sei angemerkt, dass diese von vielen Faktoren abhängig ist, unter anderem auch von der Temperatur und Korngröße, wie in Abbildung 88 dargestellt. Die Nukleationsrate lässt sich mit verschiedenen Ansätzen berechnen, einer ist beispielsweise in der Arbeit von Capdevila [100] beschrieben. Auch in [75-92] sind ähnliche Ansätze zu finden.



**Abbildung 88: Entwicklung der Nukleationsrate des Ferrits mit der Temperatur für zwei Austenitkorngrößen [100]**

### 2.3.3 Wachstum einer Ausscheidung

Die Wachstumsgeschwindigkeit eines Keimes kann entweder durch die Rate des Wechsels der Atome über die Phasengrenze (rate controlled), oder durch die Rate, mit der Atome zum Einbau in das Teilchen aus der Matrix heran diffundieren (diffusion controlled) bestimmt werden [101]. Für sehr kleine Keime ist die Grenzflächenreaktion in der Regel ratenbestimmend. Das Wachstum großer Teilchen, wie es bei Umwandlungsvorgängen der Fall ist, wird durch den Diffusionsstrom gesteuert. Die Wachstumsrate des Ferrits ist durch die Kohlenstoffdiffusion im Austenit vor der  $\alpha / \gamma$  Phasengrenzfläche bestimmt [102].

Für die Ableitung der Wachstumsrate nutzt man den Ansatz der ebenen Grenzfläche. Dabei wird angenommen, dass mehrere inkohärente Keime, die sich an einer Korngrenze ausgeschieden haben, anschließend zu einer Platte zusammenwachsen und eine Ausscheidung  $\beta$  bilden wie in Abbildung 89a gezeigt. Die Wachstumsrate ist dabei als  $v$  gekennzeichnet. Diese Annahme ist obwohl sehr oft erwähnt eigentlich nicht notwendig. Der eigentliche Grund, warum die Annahme einer ebenen Grenzfläche die Realität gut widerspiegelt ist folgender; die Diffusionsrate an der Grenzfläche ist wesentlich höher als im Inneren des Kornes. Dadurch wird jegliches Konzentrationsgefälle an der Grenzfläche praktisch kurzgeschlossen. Das rotationssymmetrische Diffusionsfeld an einem homogenen Keim verzerrt sich hierbei zu einem quasi-eindimensionalen Diffusionsfeld, dessen Form sich alleine mit dem Konzentrationsgradienten normal zur Grenzfläche darstellen lässt. Dies ist identisch mit der Annahme einer ebenen Grenzfläche.

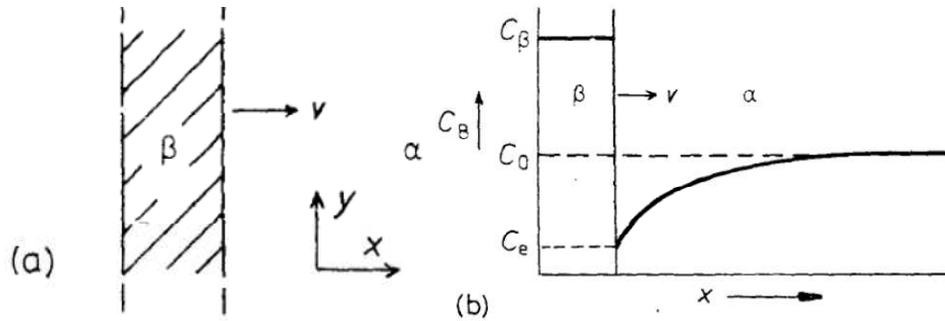


Abbildung 89: Diffusionskontrolliertes Dickenwachstum einer Ausscheidungsplatte [74]

In Abbildung 89b ist der in so einem Fall, und der unter Voraussetzung eines lokalen Gleichgewichts zu erwartende Konzentrationsverlauf dargestellt. Dabei entspricht  $C_\beta$  der Konzentration in dem ausgeschiedenen Teilchen (in Mol),  $C_0$  ist die Konzentration in der Matrix und  $C_e$  ist die Gleichgewichtskonzentration. Die Wachstumsrate ist abhängig von dem Konzentrationsgradient an der Grenzfläche  $dC/dx$ . Mit dem vereinfachten Ansatz des Konzentrationsprofils welcher ursprünglich von Zener [103] vorgeschlagen wurde (siehe Abbildung 90), ist dann der Konzentrationsgradient definiert als;

$$\frac{dC}{dx} = \frac{\Delta C_0}{L} = \frac{C_0 - C_e}{L} \quad (10)$$

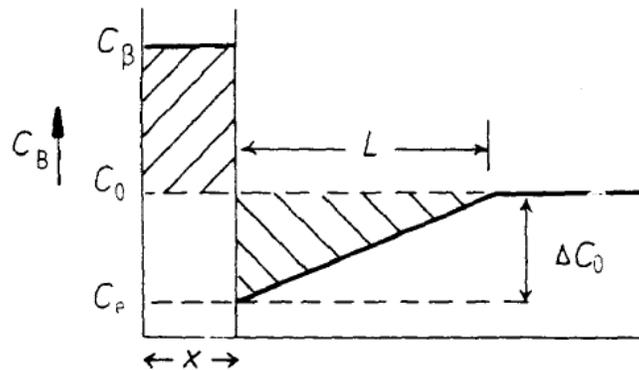


Abbildung 90: Vereinfachtes Konzentrationsprofil an einer Ausscheidung [74]

Die Breite der Diffusionszone  $L$  kann unter Beachtung der Massenerhaltungsregel bestimmt werden, wonach die zwei schraffierten Flächen gleich sein müssen:

$$(C_\beta - C_0)x = \frac{L(C_0 - C_e)}{2} \quad (11)$$

$x$  ist dabei die Dicke der Ausscheidungsplatte. Die Wachstumsrate ist dann nach Gleichung 12 definiert:

$$v = \frac{D(C_0 - C_e)^2}{2(C_\beta - C_e)(C_\beta - C_0)x} \quad (12)$$

dabei ist  $D$  der Diffusionskoeffizient in Matrix. Die Konzentrationen können unter Annahme eines konstanten molaren Volumens  $V_m$  durch Molanteile ( $X=C \cdot V_m$ ) ersetzt werden. Weiters kann auch angenommen werden, dass die zwei Differenzbeträge im Nenner in den meisten Fällen gleich sind,  $(C_\beta - C_e) \approx (C_\beta - C_0)$ . Durch die Integration der Gleichung 12 bekommt man dann die Dicke der Ausscheidungsplatte  $x$ :

$$x = \frac{(X_0 - X_e)}{\sqrt{X_\beta - X_e}} \sqrt{Dt} \quad (13)$$

Die Wachstumsrate bzw. die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Ausscheidungsplatte bewegt, ist dann definiert als:

$$v = \frac{(X_0 - X_e)}{2(X_\beta - X_e)} \sqrt{\frac{D}{t}} \quad (14)$$

Der Term im Zähler der Gleichung 14 stellt die Übersättigung  $\Delta X = (X_0 - X_e)$  vor dem Ausscheidungsprozess dar [74]. Der Diffusionskoeffizient  $D$  entspricht hier dem Koeffizient der Kohlenstoffdiffusion im Austenit in  $[m^2/s]$  und kann laut [70] wie folgt berechnet werden:

$$D_y = D_{y0} \exp\left(-\frac{Q_y}{RT}\right) \quad (15)$$

Dabei ist der Vorfaktor  $D_{y0} = 1,75 \cdot 10^{-5} [m^2/s]$ , die Aktivierungsenthalpie  $Q_y = 143,32 [kJ/mol]$ , die universelle Gaskonstante  $R = 8,314 [J/molK]$  und  $T$  die Umwandlungstemperatur in  $[K]$ .

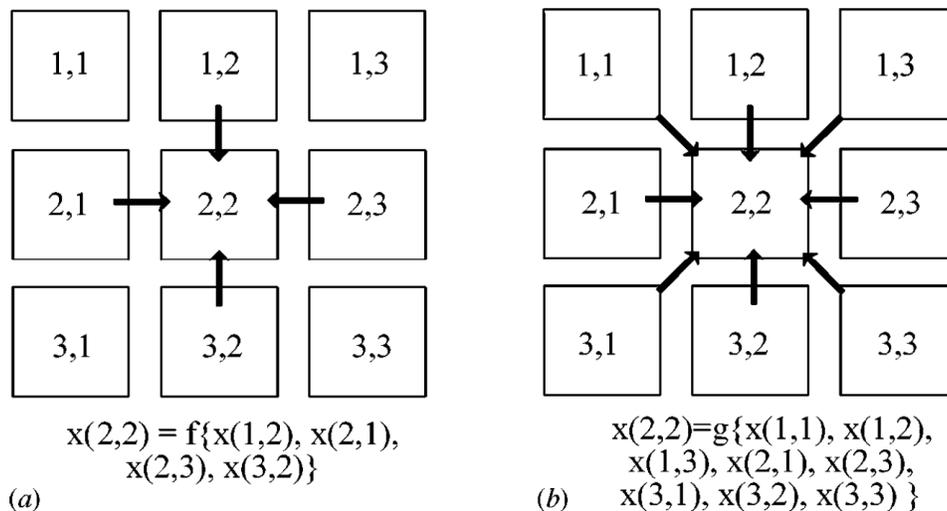
### 2.3.4 Zelluläre Automaten

Zelluläre Automaten sind Algorithmen, die die diskrete räumliche und zeitliche Entwicklung komplexer Systeme durch die Anwendung lokaler (oder manchmal auch weiträumiger) deterministischer oder probabilistischer Transformationsregeln mittels Zellen eines regelmäßigen (oder nicht regelmäßigen) Gitters beschreiben [67].

Das Gitter welches gleichmäßig unterteilt ist, kann dabei nicht nur zweidimensional (2D) sondern auch dreidimensional (3D) sein wie beispielsweise in der Arbeit von Svyetlichnyy beschrieben [55]. Jeder Zelle in dem Gitter kann ein bestimmter Zustand zugeordnet sein, der durch eine Anzahl von verschiedenen Variablen beschrieben werden kann. Im Falle der Rekristallisation kann der Zustand jeder Zelle durch eine kristallographische Orientierung und skalare Variablen, welche die gespeicherte Energie angeben (in Form von Versetzungen und Punktdefekten), beschrieben werden [104].

Um die gewünschte Umwandlung zu simulieren muss jeder Zelle der richtige Zustand zugeordnet werden. In der vorliegenden Arbeit ist neben der Korn- auch die Phasenzugehörigkeit von Bedeutung. Bei einer Änderung des Zellenzustands, welcher durch die Übergangsregeln gesteuert ist, muss neben dem aktuellen Zellenzustand auch der Zustand der Nachbarzellen berücksichtigt werden [105, 106]. Somit ist eine fortschreitende Entwicklung des Systems in jedem Simulationsschritt gewährleistet.

Dabei gibt es zwei mögliche Schemata für die Berücksichtigung von Nachbarzellen wie in Abbildung 91 dargestellt. Eine Möglichkeit ist die von Neumann vorgeschlagene Konstruktion zur Berücksichtigung der Nachbarschaftszellen. Dabei hängt der Zustand einer Zelle von seinen nächsten Nachbarn ab (Englisch: nearest neighbors NN). Die zweite Möglichkeit ist die Moore-Konstruktion, wo neben nächsten auch die übernächsten Nachbarn (Englisch: next nearest neighbors NNN) berücksichtigt werden.



**Abbildung 91: (a) Muster der 2D-Konstruktion für die Berücksichtigung der Nachbarschaftsbeziehung nach von Neumann, (b) Muster der 2D-Konstruktion für die Berücksichtigung der Nachbarschaftsbeziehung nach Moore [67]**

Nachdem die Zustände der einzelnen Zellen, sowie das Schema für die Berücksichtigung von Nachbarschaftszellen definiert sind, müssen auch passende Übergangsregeln definiert werden. Über die im CA-Algorithmus integrierten Übergangs- bzw. Transformationsregeln wird dann die Geschwindigkeit des Systems gesteuert.

Die probabilistischen Transformationsregeln, welche auch in dieser Arbeit angewendet wurden, basieren auf Wahrscheinlichkeiten. Das bedeutet, dass mit höheren Wahrscheinlichkeitswerten für die Zustandsänderung der Zellen ein schnellerer Ablauf des Gesamtprozesses hervorgerufen wird, und umgekehrt. Wegen seiner Definition ist bei diesem Ansatz eine präzise Reproduktion der Ergebnisse nicht möglich.

Bei den deterministisch gesteuerten Transformationsregeln ist der Übergang der Zellen ganz genau bestimmt. D.h. wenn man mit denselben Startparametern mehrere Simulationen durchführen lässt, bekommt man immer exakt gleiche Ergebnisse. Ein wesentlicher Nachteil der deterministischen Ansätze ist die benötigte Simulationszeit wie von Candic [71] berichtet. Diese kann für einen Schritt bis zu 100-mal mehr Zeit in Anspruch nehmen als beim vergleichbaren probabilistischen Modell.

In dieser Arbeit wurde basierend auf den probabilistischen Ansätzen von Candic [71] und Krumphals [72] ein neuer Ansatz für die Phasenumwandlung entwickelt. Eine genauere Beschreibung des weiterentwickelten CA folgt im Unterkapitel 2.5.

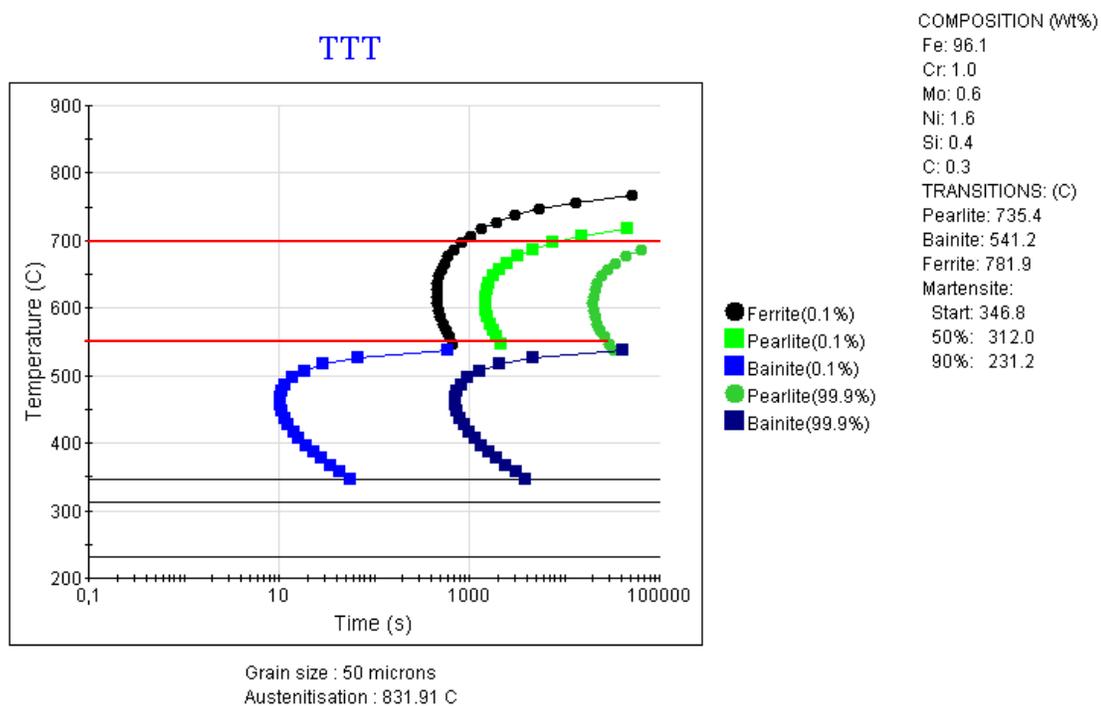
## 2.4 Material und Mikrostruktur - Teil 2

Die chemische Zusammensetzung die in der Tabelle 23 zu sehen ist, wurde frei gewählt. Der Grund dieser Auswahl liegt darin, eine Phasenumwandlung in einer praxisnahen Stahlsorte bzw. in einem niedriglegierten Stahl zu simulieren. Dadurch wurde eine gute Grundlage für die Weiterentwicklung des CA-Automaten am IWS gesetzt. Hätte man einen reinen Stahl gewählt bzw. fast reinen Eisen, wäre dies weniger interessant für eventuelle praktische Anwendungszwecke der CA-Umwandlungssimulationen.

Element	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	C
Gew.%	96.1	1.0	1.6	0.6	0.4	0.3

**Tabelle 23: Chemische Zusammensetzung des ausgewählten Stahls für CA-Simulation**

Mit der gewählten chemischen Zusammensetzung wurden dann in JMatPro® die ZTU-Diagramme für unterschiedliche Korngrößen berechnet. In der Abbildung 92 ist das isothermische Diagramm für eine Austenitkorngröße von 50 µm dargestellt, welches für die Simulationen verwendet wurde. JMatPro ist eine Simulationssoftware, welche eine breite Palette von Materialeigenschaften unter anderem Phasengleichgewichte und thermophysikalische Daten, wie etwa die Wärmekapazitäten und die thermische Ausdehnung für unterschiedliche Werkstoffe bzw. Legierungssysteme (Stahl, Ni-Legierungen, Ti-Legierungen, usw.) berechnen kann. Mehr Infos sind auf der Homepage (<http://www.sentesoftware.co.uk>) zu finden. Für vorliegende Arbeit war die Berechnung von isothermen ZTU-Diagrammen vom Interesse. Dafür sind als Inputparameter neben der in Tabelle 23 befindlichen chemischen Zusammensetzung noch die Austenitkorngröße notwendig gewesen. Die Austenitisierungstemperatur wurde vom Programm automatisch berechnet (Default-Einstellung).



**Abbildung 92: Isothermisches ZTU-Diagramm für den ausgewählten Stahl (CA-Simulation)**

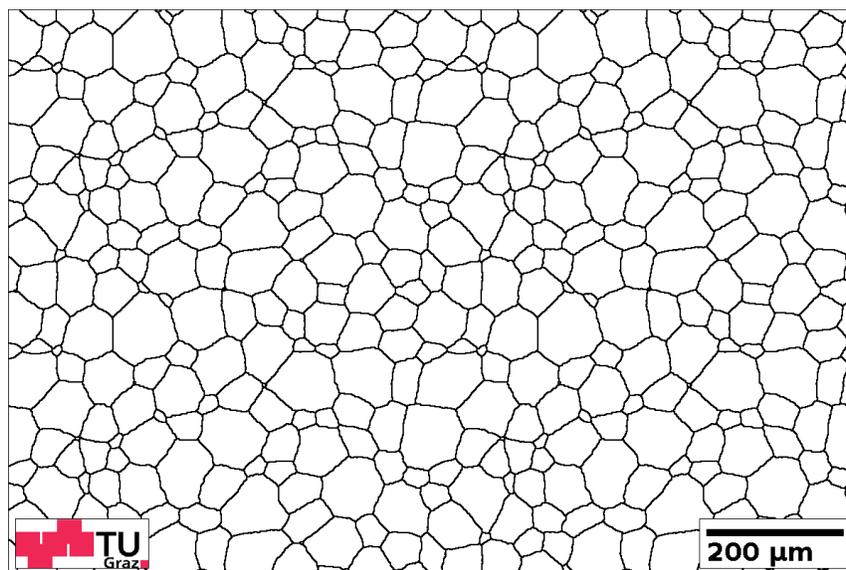
Wie in der Abbildung 92 zu sehen, kommt es oberhalb von 550°C zur Bildung von Ferrit bzw. Perlit. Für die CA-Simulationen wurde deswegen der Temperaturbereich von 700 bis 550°C gewählt, wie mit den roten horizontalen Linien angedeutet. Dabei wurde, wie in der Aufgabenstellung erwähnt, die Ausbildung des Perlits als eine Weiterentwicklung von Ferrit angesehen. D.h. es wird angenommen, dass es zur einer reinen Austenit-Ferrit Umwandlung kommt. Diese Annahme ist werkstoffkundlich nicht gerechtfertigt und wurde nur getroffen um die Umwandlung mit dem Zellulären Automaten überhaupt abbilden zu können. D.h. aber

auch, dass als zukünftig zu implementierende Verbesserung eine Miteinbeziehung der Perlitbildung zu sehen ist. Die aus dem Diagramm möglichst präzise abgelesenen Umwandlungszeiten beim Start und Ende der so angenommenen Umwandlung sind in Tabelle 24 angegeben.

Temperatur [°C]	550	575	600	625	650	675	700
Umwandlungsstart [Sec]	670	580	550	480	590	650	850
Umwandlungsende [Sec]	29000	22000	21000	22000	26000	44000	100000

**Tabelle 24: Umwandlungszeiten des ausgewählten Stahls im Temperaturbereich für die CA-Simulation**

Die Validierung der Simulationsergebnisse erfolgte unter anderem anhand der Zeiten beim Umwandlungsende, wobei im CA sind Umwandlungsstart und -ende als 1 und 99% definiert und nicht wie in Abbildung 92 (0,1 und 99,9%) Dabei wurde angenommen, dass, wenn bei einer bestimmten Temperatur die Endzeit für die Umwandlung erreicht ist, der Anteil des Ferrits bei 99% ( $\pm 0.05\%$ ) liegt. In der Abbildung 93 ist die angenommene Kornstruktur im Austenitbereich d.h. das Ausgangsgefüge des gewählten Stahls dargestellt. Die Auflösung der gewählten Mikrostruktur beträgt 1200 x 800 Pixel. Das ZTU-Diagramm wurde für eine durchschnittliche Austenitkorngröße von 50  $\mu\text{m}$  berechnet, was auch in der CA-Simulation über die Zellengröße eingestellt wurde. Um die benötigte Mediagröße von 50  $\mu\text{m}$  zu erhalten musste für die gewählte Kornstruktur die Zellengröße 1,03  $\mu\text{m}$  eingestellt werden. Da eine Zelle einem Pixel entspricht, bedeutet das, dass die Umwandlung auf einer Fläche von 1236 x 824  $\mu\text{m}$  oder 1,0185  $\text{mm}^2$  simuliert wurde.



**Abbildung 93: Angenommene Kornstruktur im Austenitbereich für den ausgewählten Stahl**

## 2.5 Zellulärer Automat - Teil 2

### 2.5.1 Allgemein

Als Basis für den entwickelten zellulären Automat diente der, anfangs 2012 am IWS vorhandene CA-Automat. Dieser wurde der Aufgabe entsprechend in JAVA zum Teil umprogrammiert und teilweise wurden neue Codeteile eingefügt. Der von Krumphals [72] verwendete Ansatz für die Umwandlungsvorgänge im Titan (wo keine Nukleation stattfand), in welchem ein Phasenausgleichalgorithmus benutzt wurde, entpuppte sich als ungeeignet für die gewählte Aufgabenstellung. Stattdessen wurde am anfangs der Algorithmus anhand der Gleichungen 2, 3 und 4 sowie mittels der Umwandlungszeiten aus Tabelle 24 programmiert. Der berechnete Verlauf der Phasenentwicklung über die Zeit gilt sodann als Sollwert. Es ist anzumerken, dass man damit nicht die Zustandsänderung einzelner Zellen bestimmt, sondern die globale Änderung, d.h. des gesamten Gefüges. In anderen Worten, dieser Algorithmus gibt nicht aktiv die Phasenanteile vor, sondern diese werden über die Wahrscheinlichkeitsangaben gesteuert. Der Zweck des Algorithmus ist eigentlich nur eine Verhinderung einer größer werdenden Abweichung vom berechneten Sollwert. Falls die Abweichung kleiner als der Sollwert ist, greift dieser Algorithmus nicht ein (siehe Abbildung 116). Die erlaubte Abweichung nach unten bzw. oben, wird als Zellenanzahl in *balanceTolerance* im *phaseconversion-properties-File* definiert. In dieser Eingabedatei, sind auch alle anderen für die Umwandlung relevanten Angaben zu bestimmen. Eine Zellenanzahl von 9600 bedeutet etwa, dass eine Abweichung von 1% erlaubt ist, da das gesamte Gefüge 960.000 (1200x800) Zellen hat. Wie in 2.6.1 gezeigt wird, ist eine Benutzung des programmierten Algorithmus lediglich am Anfang einer Simulation empfehlenswert. Dadurch können auch ohne Wachstumsmodelle (es genügt die Wahrscheinlichkeit mit 1 anzugeben) rasch erste brauchbare Abbildungen der Mikrostruktur erzeugt werden. Dieser Algorithmus ist vor einer Simulation einfach abzuschalten in dem man eine Zellenanzahl, die höher sein muss als die Gesamtzahl der Zellen, eingibt. In vorliegendem Beispiel z.B. *balanceTolerance = 1000000*.

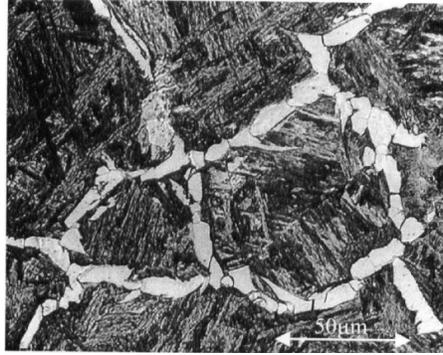
Der zelluläre Automat besteht aus einer 1200x800 Matrix mit quadratischen Zellen. Jeder Zelle wurde ein Korn- und ein Phasen-Status zugewiesen. Körner werden hierbei mit Zahlen und Phasen mit Buchstaben identifiziert, was in der Arbeit von Krumphals [72] implementiert wurde. Dadurch kann mittels Farbzuzuweisung jeder Zelle abhängig von der Korn- bzw. Phasenzugehörigkeit eine Farbe zugeordnet werden, um damit die Mikrostruktur abzubilden. Wegen der begrenzten Farbauswahl wurde in der vorliegenden Arbeit die Möglichkeit der Farbauswahl erweitert bzw. umprogrammiert, wodurch jetzt eine beliebige Farbe gewählt werden kann. Es wird einfach ein RGB Wert als Hexadezimalzahl hinter einer Raute (#)

angegeben. Beispielsweise bedeutet die Angabe;  $phase1 = A-#FFFFFF$  , dass die erste Phase (Austenit) weiß sein soll.

Um mit einer Umwandlungssimulation beginnen zu können, mussten passende Nukleationsstellen sowie realistische Transformationsregeln der Zellen programmiert werden. Wie im nächsten Abschnitt erklärt, findet die Keimbildung an den Korngrenzen statt; deswegen müssen im abgelesenen Bild zuerst die Korngrenzen gefunden werden. Dafür wird das Bild gerastert und jede Zelle entsprechend der Korn ID identifiziert. Für die Berechnungen wurde eine Moore-Nachbarschaft verwendet, wie in vorherigen CA-Projekten am IWS. Die Berechnungen für die Nachbarschaft wurden mittels eines Likelihood Ansatzes realisiert; dabei wird entschieden, welcher von den möglichen Prozessen stattfinden kann. Der CA ist so programmiert, dass es möglich ist drei Phasen zu berücksichtigen. Zu Beginn war geplant eine Austenit→Perlit Umwandlung zu simulieren deswegen wurde neben Austenit und Ferrit auch Zementit als dritte Phase berücksichtigt. Da sich eine realitätsnahe Modellierung der perlitischen Umwandlung in der verfügbaren Zeit als zu anspruchsvoll erwies wurde hier ein Ansatz für die Austenit-Ferrit-Umwandlung entwickelt. Dadurch wurde unter anderem eine gute Grundlage für die künftige Modellierung der Perlitumwandlung geschaffen, was im Ausblick genauer beschrieben wird.

### 2.5.2 Nukleation

Bei Modellansätzen für die Phasenumwandlung wie z.B. im JMAK-Modell, wird von einer homogenen Nukleation im Gefüge ausgegangen. Die Modellierung einer homogenen Nukleation ist hier nicht möglich da im eingesetztem CA-Automat nur die Möglichkeit gegeben ist, die Nukleation über die Korngrenzengzellen zu initiieren. Es sind keine Zellen im Korninneren zur Verfügung, die eventuelle Subkorngrenzen, Ausscheidungen, Versetzungen etc. präsentieren könnten, womit eine annähernd homogene Nukleation simuliert werden könnte. Dies bedeutet, dass in der Simulation eine heterogene Nukleation und zwar an Korngrenzen stattfindet. Das stellt eine Abweichung von den Annahmen im JMAK Modell dar. In der Literatur [107] wird berichtet, dass die bevorzugten Nukleationsstellen an den Korngrenzen sind, besonderes an den Tripelpunkten. Capdevila [100] und Fazeli [108] berichten, dass sich Ferrit tatsächlich zuerst an den Austenitkörnern ausscheidet, wie in Abbildung 94 ersichtlich.



**Abbildung 94: Dünne Ferritschicht an den Austenitkorn Grenzen, Ferrit bildet sich bei 735°C aus dem Austenit mit einer Korngröße von 96 μm in einem 0.17%C-0.74%Mn-Stahl, gefolgt durch Abschrecken auf Raumtemperatur [108]**

Unter Beachtung der oben erwähnten Tatsachen und Überlegungen wurden im CA drei potenzielle Nukleationsstellen definiert. Es ist möglich, die Nukleation an den Korngrenzen des Ausganggefüges (Austenits) an zwei getrennten Stellen über Wahrscheinlichkeitsangaben zu starten. Erste Nukleationsstellen sind die Zellen an der Grenze von zwei Körnern (**pk2**) und die zweiten sind die Tripelpunkte (**pk2\_trip**). In der vorliegenden Arbeit wurden für beide Stellen gleiche Wahrscheinlichkeitswerte verwendet. In eventuellen künftigen Arbeiten ist aber so die Grundlage gelegt worden um eine realistische Nukleation zu modellieren, wo falls notwendig unterschiedliche Definitionen an den zwei Stellen möglich sind. Die Definition der dritten potenziellen Nukleationsstelle entstand während der Entwicklungsbemühungen, um eine globulare Kornentwicklung zu erarbeiten. Die dritte Nukleationsstelle (**pktr2**) ist definiert an den Tripelpunkten zwischen alten Körnern (Austenit) und neugebildeten Körnern (Ferrit). Wie aus der Definition ersichtlich, ist die Nukleation an dieser Stelle erst möglich wenn die Nukleation (und das Wachstum) schon vorher stattgefunden haben, zumindest an einer der zwei anderen potentiellen Nukleationsstellen. In der vorliegenden Arbeit ist der Wahrscheinlichkeitswert der dritten Nukleationsstelle auf null gesetzt worden. In künftigen Arbeiten kann dies jedoch verwendet werden, wie zum Schluss im Ausblick (2.7) genauer erklärt wird.

### 2.5.3 Definition der Übergangsregeln für Zellen

Um die Übergangsregeln der einzelnen Zellen während einer Umwandlung definieren zu können, muss man genau überlegen welche Fälle möglich sind. Außerdem ist es auch nötig alle realistischen Prozesse die über geeignete Wahrscheinlichkeiten zu definieren sind, in Betracht zu ziehen. Wie im Abschnitt 2.3.1 erwähnt können Nukleation, Wachstum und Vergrößerung gleichzeitig stattfinden. Deswegen wurde neben den drei Nukleationswahrscheinlichkeiten auch eine Wachstumswahrscheinlichkeit (**pw2**) definiert. Für die Vergrößerung sind zwei Möglichkeiten gegeben: Vergrößerung von „alten“ Körnern

(**pv2**) und Vergrößerung von neu gebildeten Körnern (**pv1**). Letztlich wurden drei unterschiedliche Fälle bei der Umwandlung definiert, wobei diese Fälle (Berechnungsalgorithmen) auf folgenden Überlegungen basieren:

- Die Phasenumwandlung startet nur an den Korngrenzen.
- Jede Berechnung startet mit der Definition der betrachteten Zelle und der Nachbarschaft.
- Da nur zwei Phasen berücksichtigt wurden kann es nur 2 Zustände für die betrachtete Zelle geben: Austenit ( $\gamma$ ) oder Ferrit ( $\alpha$ )
- In der Simulation kommt es nicht zur Vergrößerung der Ausgangsphase ( $\gamma$ )

**I. Betrachte Zelle ist AUSTENIT ( $\gamma$ )**

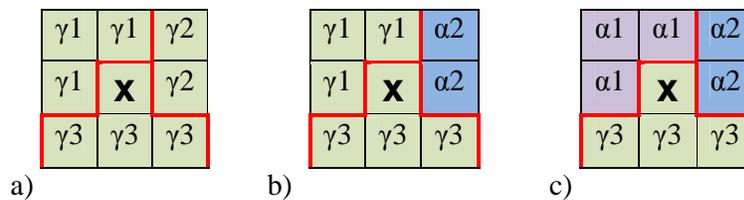


Abbildung 95: Übergangsregeln, Fall I. Zelle ist Austenit

- a) Alle 8 Nachbarn sind  $\gamma$  (Austenitkörner), man rechnet mit  $pk_2$
- b, c) Mindestens eine von den Nachbarzellen ist  $\alpha$  (Ferrit) wobei auch  $\gamma$  (Austenitkörner) vorhanden ist, man rechnet dann mit  $pk_{tr2}$ ,  $pw_2$ ,  $pv_2$

**II. Betrachte Zelle ist FERRIT ( $\alpha$ ) und ist EINZELNE ZELLE IM KORN (Keim)**

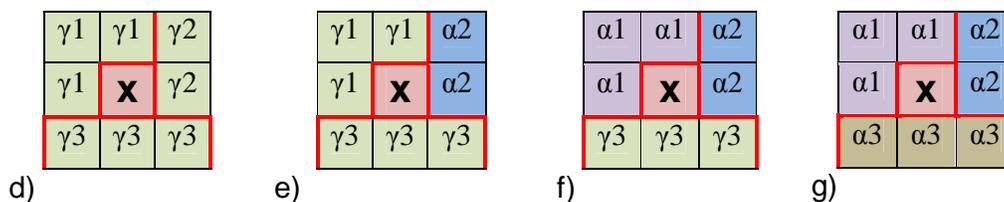


Abbildung 96: Übergangsregeln, Fall II. Zelle ist Ferrit und Keim

- d) Ganze Nachbarschaft sind  $\gamma$  (Austenitkörner), keine Aktivität (warten auf neue Keime)
- e, f) Eine oder mehrere Zellen sind  $\alpha$  (Ferrit) mit vorhandenem  $\gamma$  (Austenit): man rechnet mit  $pw_2$  und  $pv_2$ , Berechnung erfolgt nur für  $\alpha$  (Ferrit) - Nachbarn
- g) Alle Zellen sind  $\alpha$  (Ferrit), man rechnet mit  $pw_2$  und  $pv_2$

### III. Betrachte Zelle ist FERRIT ( $\alpha$ ) und ist eine ZELLE IM KORN

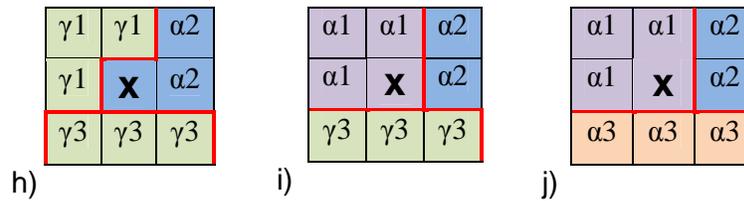


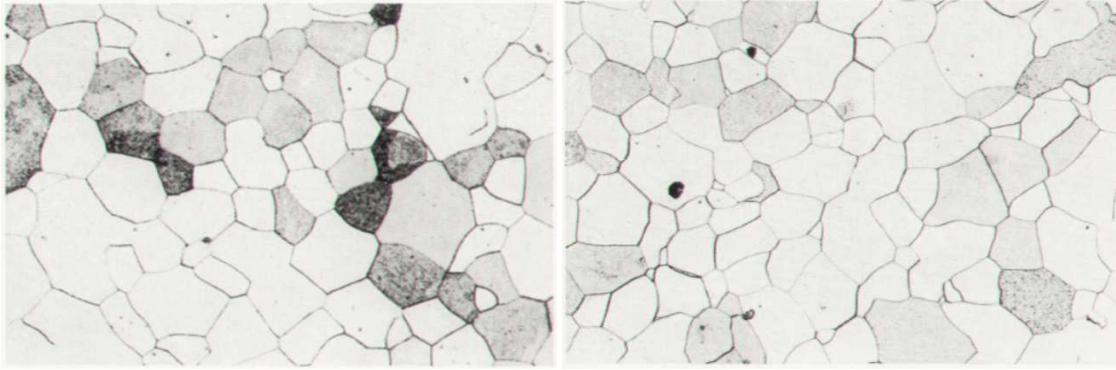
Abbildung 97: Übergangsregeln, Fall III. Zelle ist Ferrit und eine Zelle im Korn

- h) Eine oder mehrere Zellen sind  $\alpha$  (aber nur von einem Korn) mit  $\gamma$ -Umgebung. Es wird mit  $pw_2$  und  $pv_2$  für die „ $\alpha_2$ “ Zelle gerechnet.
- i) Eine oder mehrere Zellen sind  $\alpha$  (mehrere Körner) mit  $\gamma$ -Umgebung, Es wird mit  $pv_2$  gerechnet (für  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$ ). Im Vergleich mit Fall „a“ oder „d“: hier kann Vergrößerung passieren, d.h. „ $\alpha_2$ “ wächst in „ $\alpha_1$ “ hinein.
- j) Das gleiche wie im Fall „i“.

Die programmierten Transformationsregeln haben sich durch das tägliche Nutzen des CA-Automats als geeignet erwiesen. Wenn man die Wachstumswahrscheinlichkeit ( $pw_2$ ) beispielsweise, auf null setzt und die restliche Wahrscheinlichkeiten auf einen geeigneten Wert, so kommt es nur zur Nukleation (1-2% Phasenanteil). Es kommt also zu keinem Anstieg des Phasenanteils der neuen Phase und damit auch zu keiner Umwandlung. Wenn man die Vergrößerungswahrscheinlichkeit ( $pv_2$ ) für Ferrit dagegen auf null setzt, gibt es kein „Zusammenschmelzen“ von neu entstandenen Körnern. Dadurch können manche Keime an den Korngrenzen nicht richtig wachsen, wogegen die äußeren Keime unbehindert ins Korninnere des Austenits wachsen. Nach der Umwandlung erhält man einen realistischen Phasenanteil, jedoch mit unrealistischer Korngrößenverteilung und Aussehen. Aus diesen Gründen ist es bei einer Umwandlungssimulation wichtig, dass sowohl Wachstum- als auch Vergrößerungswahrscheinlichkeit sinnvoll definiert sind. Damit können alle drei Prozesse realistisch simuliert werden, wie die Theorie der Umwandlungen beschreibt. Im Kapitel 2.6 (Ergebnisse) sind die von der Wahrscheinlichkeitseinstellungen abhängige bzw. unterschiedliche Ergebnisse dargestellt.

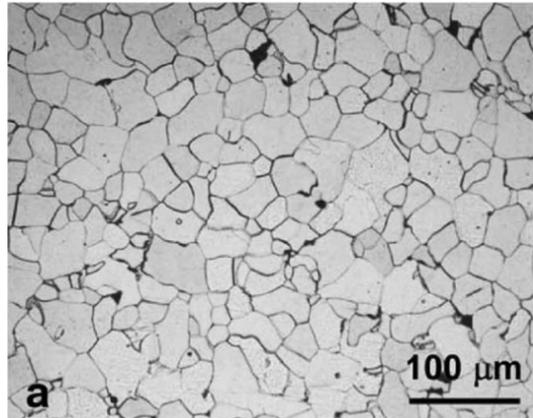
#### 2.5.4 Aussehen der Mikrostruktur nach der Umwandlung

Eine wesentliche Herausforderung bei der Entwicklung eines zellulären Automaten ist das Aussehen der Mikrostruktur nach der Umwandlung. Das Aussehen der simulierten Endstruktur wurde anhand von Angaben in der Literatur validiert. Laut [109] besitzt das Ferritkorn im Reineisen eine regelmäßige Polyederform, siehe Abbildung 98.



**Abbildung 98: Aussehen des Ferrits [109]**

Ähnliches Aussehen der ferritischen Kornstruktur wurde auch in weiterer Literatur [110] beobachtet, wie in Abbildung 99 dargestellt.



**Abbildung 99: Experimentell beobachtete Anfangsstruktur: Ferrit und vereinzelt Perlit (schwarz) [110]**

Diese Kornstrukturen dienen als Zielvorgabe während der Entwicklung des zellulären Automats. Am Anfang wurde versucht durch die Veränderung mehrerer Parameter, besonders des Parameters der Nukleationswahrscheinlichkeit, eine möglichst globulare Kornstruktur zu erhalten. Durch die Nukleation der Ferritkörner an den Korngrenzen bestand jedoch das Problem, dass das Kornwachstum entlang der Korngrenzen einer gegenseitigen Behinderung unterliegt. Somit kommt es zu einer bevorzugten Ausbildung senkrecht zu den Korngrenzen, was zu einer länglichen Kornstruktur führt. Abbildung 100 stellt beispielhaft die Problematik dar. Es ist ersichtlich, dass deutlich mehr längliche Körner vorhanden sind als runde.

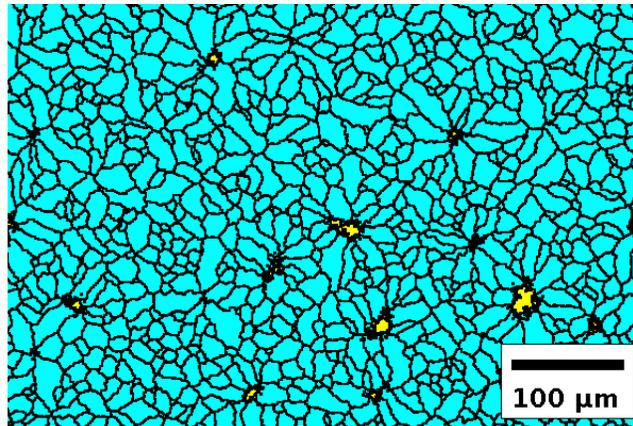
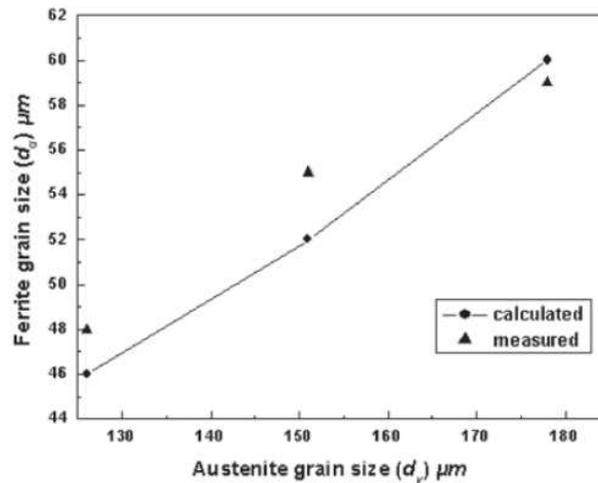


Abbildung 100: Kornstruktur nach CA-Simulation im ersten Entwicklungsstadium (länglich)

Erst durch eine niedrigere Nukleationswahrscheinlichkeit bekommt man etwas rundere Körner. Dadurch entstand jedoch eine durchschnittliche Korngröße ähnlich der des Ausgangsgefüge. Aus den genannten Gründen, wurde versucht, sowohl die Rundheit der Körner als auch die Größenanpassung zu verbessern. Deswegen wurde folgende Idee implementiert: um jedes Korn wird eine möglichst gut passende Ellipse gelegt, welche dann zu Berechnung vom Formverhältnis (aspect ratio) verwendet wird. Die Methode zum Finden dieser Ellipse stammt von Bob Rodiek [111] und basiert auf einer Ellipsoidmethode (ellipse of concentration). Nachdem die darüber gelegte Ellipse bekannt ist, vergleicht der CA das Verhältnis der beiden Achsen der Ellipse zueinander. Dies ist ein Maß für die Kreisähnlichkeit der Ellipse und in den meisten Fällen ein relativ gutes Maß für die Rundheit des zugehörigen Kornes. Bei 1:1 ist die Ellipse ein Kreis und das Korn ist nach diesem Maß höchstmöglich rund. Der Ansatz ist nun, dass das Kornwachstum entlang der kürzeren Achse dieser Ellipse begünstigt wird, entlang der längeren erschwert. Um das zu erreichen, wird eine gedachte Linie zwischen der betrachteten Zelle und dem Mittelpunkt der zum Korn gehörigen Ellipse gezogen. Nun wird der Winkel dieser gedachten Linie mit der kürzeren Achse ermittelt, dessen Kosinus berechnet und hiervon der Absolutwert verwendet.

Dadurch erhält man ein Maß zwischen 0 und 1, das umso näher bei 1 liegt, je besser sich die gedachte Linie mit der kürzeren Achse der Ellipse deckt, je näher an der längeren Achse, desto näher ist das Maß bei 0. Nun wird die ursprüngliche Wahrscheinlichkeit mit diesem Maß multipliziert. Damit wird die Wahrscheinlichkeit in Richtung der längeren Korn-Ellipsenachse reduziert. Es wurden zwei Ausnahmen von diesem Ansatz definiert, nämlich einerseits bei sehr kleinen Körnern d.h. mit weniger als 20 Zellen und andererseits bei Körnern die ein Verhältnis von kürzerer zu längerer Halbachse von  $> 0.75$  haben, weil sie schon relativ rund sind. Diese programmiertechnische Maßnahme hat sich als sehr geeignet gezeigt wie die in Ergebnisse (2.6) zeigen.

Neben dem Aussehen der Ferritkörner musste auch die am Ende der Umwandlung eingestellte durchschnittliche Korngröße anhand in Literatur gefundener Ergebnisse validiert werden. In Abbildung 101 ist ersichtlich, dass bei einer kontinuierlichen Umwandlung die durchschnittliche Ferritkorngröße im Vergleich zu Austenit um ca. Faktor 3 kleiner sein sollte.



**Abbildung 101: Abhängigkeit der Ferritkorngröße von der Austenitkorngröße für kontinuierliche Umwandlung [58]**

Wie von Kumar [69] berichtet, kann die Ferritkorngröße auch anhand der Gleichung 16 bestimmt werden. Dabei hat er über eine bessere Übereinstimmung berichtet, unter Annahme, dass der Diffusionskoeffizient an den Korngrenzen gleich dem Diffusionskoeffizienten in der Matrix ist.

$$d_\alpha = 7,578 d_\gamma^{0,26922} \quad (16)$$

Kumar [69] hat auch erwähnt, dass es unterschiedliche experimentelle Ergebnisse gibt, weswegen der Exponent von 0,1 bis 0,6 variieren kann. Wenn die Gleichung 16 für diesen Fall angewendet wird ( $d_\gamma=50 \mu\text{m}$ ), bekommt man eine Ferritkorngröße von ca.  $22 \mu\text{m}$ . Wegen des relativ großen Temperaturbereichs in der Simulation ( $550-700^\circ\text{C}$ ) ergeben sich Abweichungen sowohl nach unten als auch nach oben. Die Nukleationswahrscheinlichkeiten wurden für den ganzen Simulationsbereich konstant eingestellt, wodurch man den Einfluss von Temperatur bzw. Diffusion und Umwandlungszeit sehr gut erkennen kann.

Falls die zwei Extremfälle des Exponenten (0,1 und 0,6) für die Berechnung nach Gleichung 16 herangezogen werde, bekommt man eine Ferritkorngröße von  $11$  bzw.  $79 \mu\text{m}$ . Diese Abweichung spricht für eine zukünftige Validierung der Simulation mit experimentellen Ergebnissen.

### 2.5.5 Wachstumsmodell

Für die Modellierung des Kornwachstums wurde das im Abschnitt 2.3.2 beschriebene Modell für die Phasenumwandlung und das im Abschnitt 2.3.3 beschriebene Modell für das Wachstum einer Ausscheidung herangezogen. Bekanntlich ist die Wachstumsrate des Ferrits überwiegend durch die Kohlenstoffdiffusion im Austenit vor der  $\alpha/\gamma$  Phasengrenzfläche bestimmt. Aus diesem Grund wurde nur die Kohlenstoffdiffusion berücksichtigt; der Einfluss anderer Elemente wurde vernachlässigt. Es wurde angenommen, dass sich nach der Nukleation die Grenze des Ferritkorns während der Umwandlung ins Austenitkorn bewegt. Mit der Annahme eines vereinfachten Konzentrationsprofils entsprechend des Ausscheidungswachstums, kann die Definition der Geschwindigkeit des Wachstums einer Ferritgrenze beschrieben werden:

$$\rho = \frac{(C_0 - C_f)}{2(C_a - C_f)} \sqrt{\frac{D}{t}} \quad (17)$$

dabei sind;

$\rho$  – Geschwindigkeit der wachsenden Ferritgrenzen bzw. Phase

$D$  – Diffusionskoeffizient des Kohlenstoffs im Austenit (berechnet nach Gleichung 15)

$t$  – Umwandlungszeit

$C_0$  – Kohlenstoffgehalt in der Matrix bzw. im Stahl (0,3 %)

$C_f$  – Kohlenstoffgehalt im Ferrit im Gleichgewichtszustand bei einer bestimmten Temperatur

$C_a$  – Kohlenstoffgehalt im Austenit

Der Kohlenstoffgehalt im Ferrit ( $C_f$ ) wurde anhand der Gleichgewichtsrechnung für die gewählte Stahlzusammensetzung in MatCalc berechnet. Die Werte sind in der Tabelle 25 zu sehen.

Temperatur [°C]	Kohlenstoffgehalt im Ferrit für den Gleichgewichtszustand [Gew. %]
700	0,0100806
675	0,00750143
650	0,00551767
625	0,00400739
600	0,00287074
575	0,0020261
550	0,00140711

Tabelle 25: Kohlenstoffgehalt im Ferrit für Gleichgewichtszustand ( $C_f$ )

Während der  $\gamma \rightarrow \alpha$  Phasenumwandlung kommt es wie erwähnt zur Kohlenstoffdiffusion vor der  $\alpha/\gamma$  Phasengrenzfläche. Weil der Ferrit im Vergleich zum Austenit eine deutlich niedrigere Löslichkeit für den Kohlenstoff hat, kann der Kohlenstoff während der Umwandlung nicht so schnell in den Ferrit eindiffundieren. Dadurch kommt es zu einer Erhöhung des Kohlenstoffgehalts an der Grenzfläche, sprich im Austenit. Gleich am Anfang der Umwandlung entspricht der Gehalt dem des Systems, aber mit der Umwandlungszeit ändert sich dieser zu höheren Werten.

Für die Berechnung des veränderlichen Kohlenstoffgehalts im Austenit ( $C_a$ ) an der  $\alpha/\gamma$  Phasengrenzfläche wurde durch den Massenerhaltungssatz die Gleichung 18 definiert:

$$1 * C_0 = X_a C_a + X_f C_f \quad (18)$$

Dabei sind  $X_a$  und  $X_f$  die aktuellen Gefügeanteile des Austenits bzw. Ferrits. Dadurch kann man dann den Kohlenstoffgehalt im Austenit definieren als:

$$C_a = \frac{1}{X_a} (C_0 - X_f C_f) \quad (19)$$

Analysiert man die Gleichung 19 so ist es ersichtlich, dass mit immer kleiner werdendem Austenitanteil bzw. mit Umwandlungszeit es zu einer Erhöhung des Kohlestoffgehalts im Austenit kommt, was letztlich in einer immer langsameren Umwandlungsreaktion resultieren wird. Um das im Abschnitt 2.3.2 beschriebene Modell für die Phasenumwandlung (siehe Gleichung 9) verwenden zu können, wurde die Nukleationsrate des Ferrits  $N$  nicht genau berechnet oder experimentell ermittelt. Diese wurde anhand Literaturangaben und Umwandlungszeiten für den gewählten Stahl angenommen wie in Abbildung 102 dargestellt. Vergleicht man die angenommene Rate, mit der in Abbildung 88 dargestellten, so sieht man eine gute Übereinstimmung.

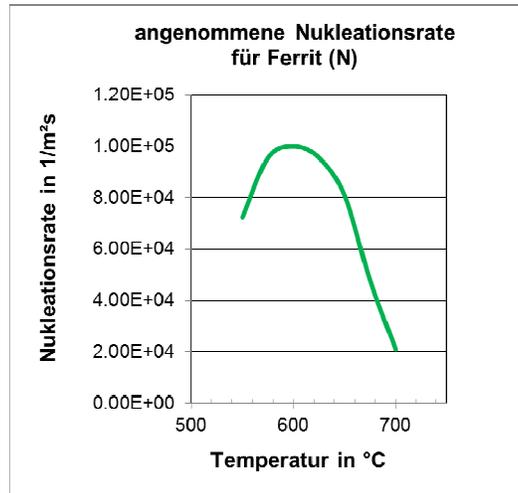


Abbildung 102: Angenommene Nukleationsrate des Ferrits in Abhängigkeit von der Temperatur für eine Austenitkorngröße von 50 µm

### 2.5.6 Wichtigste Befehle sowie Eingabe- und Ausgabeparameter im CA

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Programm-Parameter erklärt. Der CA Automat befindet sich im Ordner *'grainsimulation'*. Um die Simulation zu starten, beispielsweise in einer Windowsumgebung über die Eingabeaufforderung (cmd.exe) muss der Startbefehl im folgendem Format eingegeben werden:

```
`java -jar grainsimulator.jar --process phaseconversion --steps Zahl1 --nimg Zahl2 --ntxt Zahl3`
```

Die Zahl1 stellt dabei die Anzahl der Berechnungsschritte in der Simulation dar. Mit der Zahl2 definiert man, nach dem wievielten Schritt ein Bild erstellt wird und mit der Zahl3 nach dem wievielten Schritt eine (statistische) Ausgabe erfolgen soll.

Die Haupteingabedatei ist das *'phaseconversion-properties-File'* wo neben den Wahrscheinlichkeitsangaben auch andere wichtige Parameter einzugeben sind. Nachfolgend sind die ausgewählten Parameter kurz erklärt:

*grainIdFilename = NAME.txt* → Die Kornstruktur wird importiert (muss als Textfile im *'grainsimulation'* Ordner sein)

*phaseInputFile = PhaseTextFiles/NAME.txt* → Passende Phasenzuordnung zur Kornstruktur wird importiert (als Textfile im *'PhaseTextFiles'* Ordner innerhalb des *'grainsimulation'* Ordners)

*phase1 = A-#FFFFFF* → Definition der ersten Phase und ihrer Farbe (analog dazu weitere Phasen)

*maxNumberOfThreads = 2* → Angabe, mit wie vielen Kernen eines Prozessors gerechnet wird (Benutzung von mehr als 2 Kerne bringen im aktuellen CA keinen Vorteil)

*balanceTolerance = NUMMER* → Definition der Abweichung vom Phasenausgleichsalgorithmus (Anzahl der Zellen soll höher sein als die Gesamtzahl der Zellen in der Kornstruktur)

*pk2\_trip =* → Definition der Nukleation nur an Tripelpunkten der Ausgangsphase (in dieser Arbeit immer konstant mit einem Wert von 0,025)

*pk2 =* → Definition der Nukleation an Korngrenzen der Ausgangsphase (in dieser Arbeit immer konstant mit einem Wert von 0,025)

*pktr2 =* → Definition der Nukleation an Tripelpunkten zwischen Ausgangs- und neu gebildeter Phase (in dieser Arbeit auf null gesetzt)

*pw2 =* → Wachstumsdefinition für neu gebildete Körner

Das Wachstum wurde entsprechend Gleichung 20 definiert, wobei  $P_0$  ein Korrekturfaktor ist. Damit wurde die Simulation für eine bestimmte Temperatur so angepasst, dass man nach der Umwandlungs- bzw. Simulationszeit (siehe Tabelle 24) einen Ferritanteil von 99 % ( $\pm 0,05$ ) erhält.

$$p_{w2} = P_0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} N \rho^3 t^4\right) \right] \quad (20)$$

*pv2 =* → Definition der Vergrößerung von neu gebildeten Körnern (in dieser Arbeit immer konstant mit einem Wert von 1)

Um den Phasenausgleichsalgorithmus benutzen zu können, müssen Umwandlungszeiten (als Textdatei) und Phasenanteile am Start und Ende der Umwandlung wie unten gezeigt definiert werden:

*ts = ts.txt* (als Textdatei im 'grainsimulation' Ordner)

*te = te.txt* (als Textdatei im 'grainsimulation' Ordner)

*Xs = 0.01*

*Xe = 0.99*

*T = temper.txt* → Definition der Simulationstemperatur, die bei jeder neuen Simulationstemperatur neu eingefügt werden muss (als Textdatei im 'grainsimulation' Ordner)

*deltaTime = NUMMER* → Zeitdefinition für einen Simulationsschritt in Sekunden (es wurde der Wert 100 verwendet um die Simulationsdauer zu verkürzen)

*cellSize = NUMMER* → Einstellen der Zellengröße und indirekt der Korngröße (in dieser Arbeit wurde 1,03 verwendet, um eine Austenitkorngröße von 50  $\mu\text{m}$  zu erhalten)

Neben diesen wichtigsten Eingabeparametern ist zu erwähnen, dass es zwei wichtige Ordner für die Ausgabedaten im 'grainsimulation' Ordner gibt. Einer ist der 'images' Ordner, wo die erstellten Mikrostrukturbilder gespeichert werden. Der Zweite Ordner heißt 'statistics' wo unter anderem die 'grainAndPhaseAllocation-latest' und 'cellAndPhaseDistribution-latest' txt.Datei gespeichert sind. In ersten Datei wird die Entwicklung der Korngröße in Abhängigkeit von der Phase und Berechnungsschritt gespeichert. Im zweiten File wird die Phasenanteilsentwicklung in Abhängigkeit vom Berechnungsschritt gespeichert.

## 2.6 Ergebnisse und Diskussion - Teil 2

Nach der Schilderung der entwickelten zellulären Automaten sind im diesem Unterkapitel ausgewählte Ergebnisse dargestellt. Das Kornwachstum wurde anhand von Gleichung 20 definiert; dabei musste der Korrekturfaktor  $P_0$  für die jeweilige Temperatur definiert werden. Die Geschwindigkeit der wachsenden Ferritgrenzen und der Diffusionskoeffizient für Kohlenstoff im Austenit wurden automatisch von CA für die jeweilige Temperatur berechnet. Die Werte für die Nukleationswahrscheinlichkeit wurden im ganzen Simulationsbereich (550-700°C) mit 0,025 konstant gewählt. Die Vergrößerungswahrscheinlichkeit wurde mit 1 definiert und für den ganzen Bereich auch konstant gehalten. In Abbildung 103 ist die berechnete Änderung der Phasenanteile während der isothermen Umwandlung bei 600°C dargestellt, welche laut ZTU-Diagramm am schnellsten abläuft. Es ist ersichtlich, dass zu Beginn ca. 300 Sekunden vergehen um 1% Umwandlung zu erreichen, was als Nukleationsprozess angesehen werden kann. Danach schreitet die simulierte Umwandlung

relativ rasch voran und nach ca. 2.400 Sekunden haben sich 50% Ferrit gebildet was ca. 11% der Gesamtumwandlungszeit ausmacht. Ab ca. 90%, erkennt man einen deutlichen Abfall der Umwandlungsgeschwindigkeit. Die Simulation zeigt, dass man 90% Ferrit nach 5.400 Sekunden (90 Minuten - 26% der Gesamtzeit) erhält und nach weiteren 15.600 Sekunden (260 Minuten) 99% Ferrit.

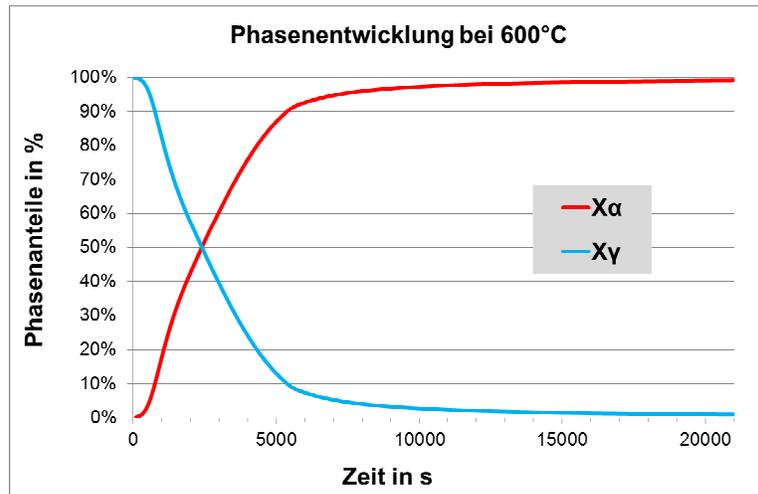


Abbildung 103: Phasenentwicklung für isotherme Umwandlung bei 600°C

Abbildung 104 zeigt die simulierte Mikrostruktur nachdem 50% Ferrit erreicht sind, die durchschnittliche Korngröße des Ferrits beträgt 8,5  $\mu\text{m}$ . Gut ersichtlich ist die Nukleation des Ferrits an den Korngrenzen des Austenits mit fortschreitendem Wachstum in das Austenitkorn.

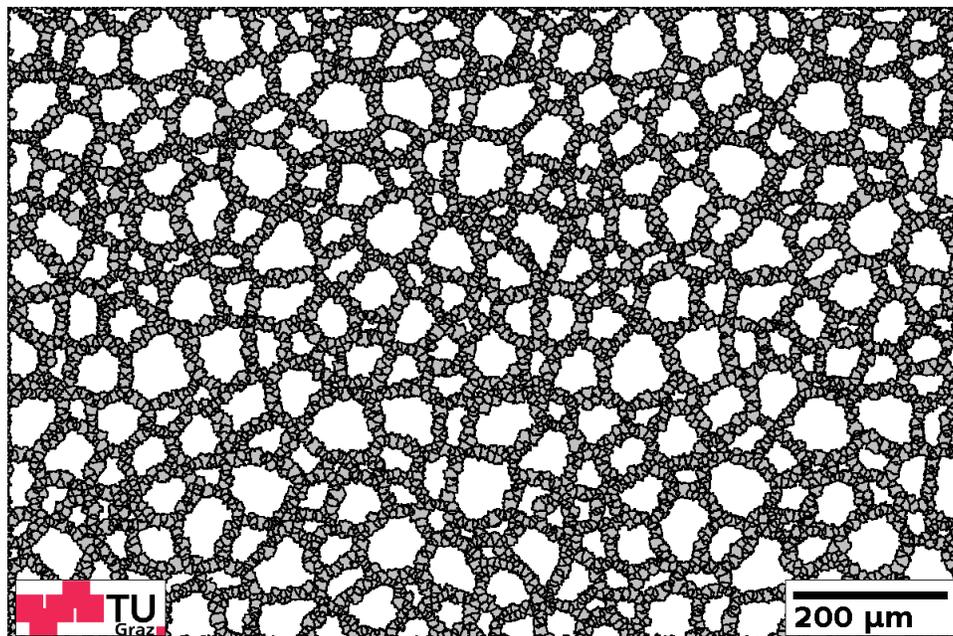


Abbildung 104: Simulierte Mikrostruktur des Ferrits nach 50% Umwandlung bei 600°C

Die Mikrostruktur nach Umwandlungsende zeigt einen durchschnittlichen Korndurchmesser des Ferrits von 18,6  $\mu\text{m}$  und ist in Abbildung 105 dargestellt. Wie ersichtlich stellt sich eine globulare Mikrostruktur ein. Dabei sind sowohl kleine als auch größere Körner gleichmäßig im ganzen Gefüge verteilt. Es kommt zu keinem abnormalen Kornwachstum, wo vereinzelt deutlich größere Körner vorhanden wären.

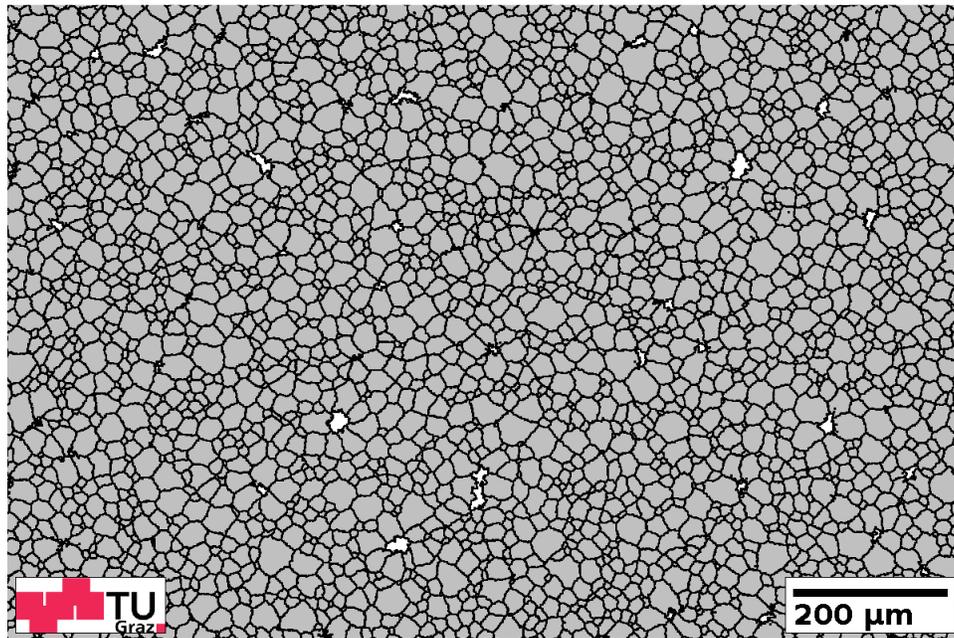


Abbildung 105: Simulierte Mikrostruktur des Ferrits nach 99% Umwandlung bei 600°C

Im Temperaturbereich von 550 bis 700°C wurden insgesamt sieben Simulationen durchgeführt mit einem Temperaturintervall von 25°C. Bei 700°C tritt die längste Umwandlungsdauer von 100.000 Sekunden auf, aufgrund der geringeren Unterkühlung des Austenits und somit verringerter Treibkraft für die  $\gamma \rightarrow \alpha$  Umwandlung. Im Vergleich zur Umwandlung bei 600°C erhält man bei 700°C eine größere durchschnittliche Korngröße von 30,1  $\mu\text{m}$ . Es stellt sich wieder ein globulares Gefüge ein, mit einer gleichmäßigen Verteilung von kleineren und größeren Körnern, wie in der Abbildung 106 sichtbar.

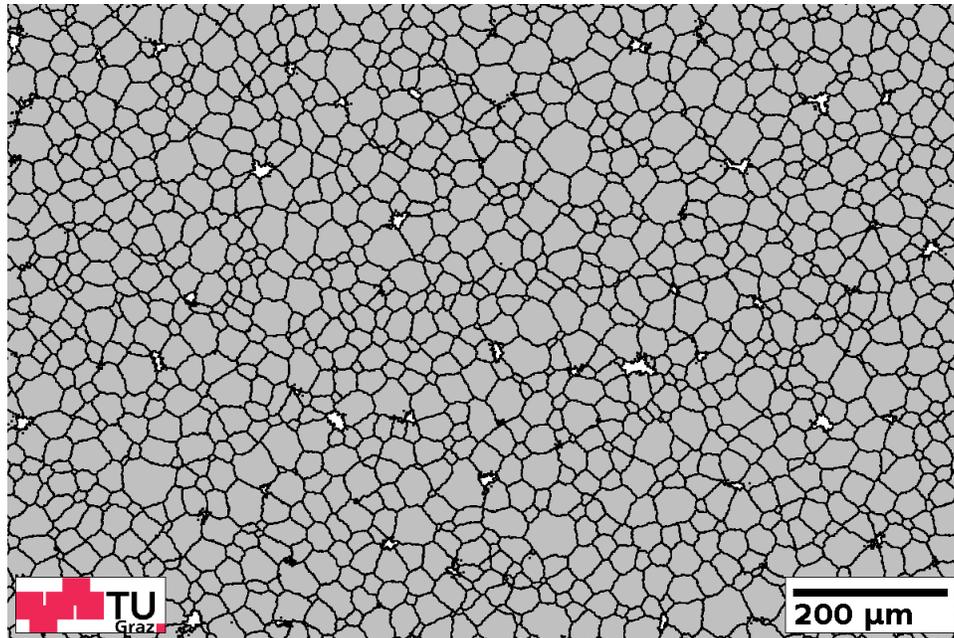


Abbildung 106: Simulierte Mikrostruktur des Ferrits nach 99% Umwandlung bei 700°C

Die Änderung der Phasenanteile bei 700°C während der ganzen Umwandlungszeit von 100.000 Sekunden ist in Abbildung 107 dargestellt. Im Vergleich zur Umwandlung bei 600°C, wo ein deutlicher Abfall der Ferritbildung erst bei 90% zu erkennen ist, kommt es bei 700°C bereits bei ca. 80% Ferrit zu einer deutlich verringerten Umwandlungsgeschwindigkeit.

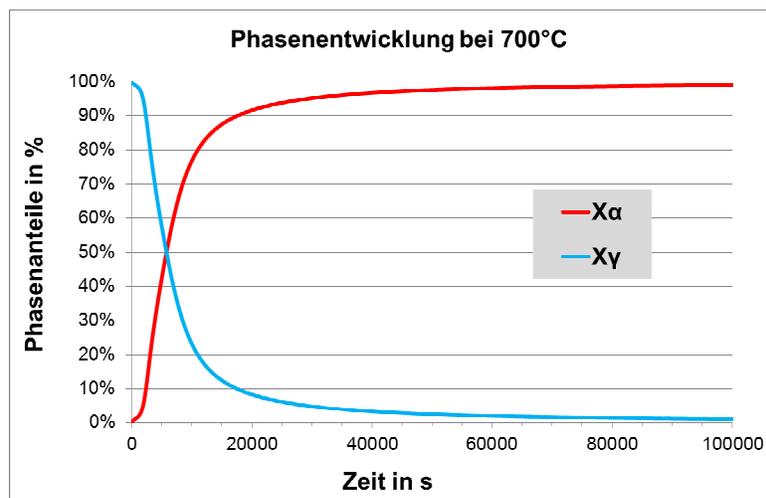


Abbildung 107: Phasenentwicklung für isotherme Umwandlung bei 700°C

Abbildung 108 und Abbildung 109 zeigen die Phasenentwicklung für die beiden Temperaturen d.h. bei 600 und 700°C in einem Diagramm.

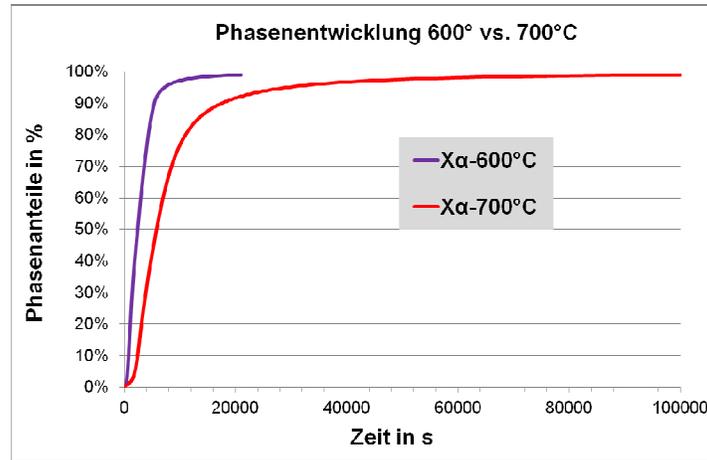


Abbildung 108: Vergleich der Phasenentwicklung bei 600 und 700°C

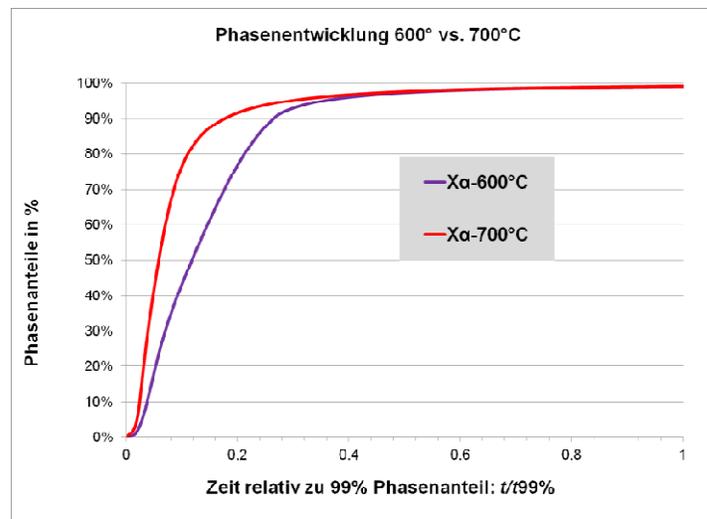


Abbildung 109: Vergleich der Phasenentwicklung bei 600 und 700°C, Zeit relativ zur 99%igen Umwandlung

Im direkten Vergleich ist ein deutlicher Unterschied in der Umwandlung bzw. Ferritbildung bei diesen zwei Temperaturen erkennbar. Es ist aber anzumerken, dass die Nukleation mit einem konstantem Wahrscheinlichkeitswert und nicht temperaturabhängig gerechnet wurde. In künftigen Projekten soll dies genauer untersucht werden da bekanntlich eine schnellere Abkühlung eine verstärkte Keimbildung bewirkt, was wiederum ein feineres Gefüge zur Folge hat. Bei 700°C kommt es am Anfang allmählich zu einer Umwandlung, wobei erst nach 600 Sekunden 1% Ferrit gebildet sind, was als Nukleation angesehen werden kann. Auch danach geht die Ferritbildung langsamer voran, erst nach ca. einer halben Stunde (ca. 2.000 Sekunden) wächst die Ferritphase deutlich schneller. Nachdem ca. 50% Ferrit gebildet sind, kommt es zu einer stetigen Verzögerung der Phasenentwicklung. Vergleicht man die Zeiten für 50% Umwandlung bezogen auf die Gesamtumwandlungszeit für die jeweilige Temperatur, so passiert dies bei 600°C nachdem 11% und bei 700°C nachdem ca. 6% der Gesamtzeit der Phasenumwandlung vergangen sind. Diese Unterschiede sind gut in der

Abbildung 109 dargestellt wo man sehen kann wie schnell sich die Phasenanteile, gemessen am Endresultat, entwickeln. Die Ergebnisse für die restlichen untersuchten Temperaturen im Simulationsbereich sind qualitativ vergleichbar mit den dargestellten. Die Abhängigkeit der berechneten durchschnittlichen Ferritkorngröße von der Temperatur ist in Abbildung 110 dargestellt. Die Korngröße hängt in starkem Maße von der Umwandlungszeit ab; je länger diese ist, desto größer stellt sich das Korn am Umwandlungsende ein. Das Aussehen der Kurve, die unterschiedlichen Ferritkorngrößen verbindet ist qualitativ ähnlich der 'Ferritnase' im ZTU-Diagramm.

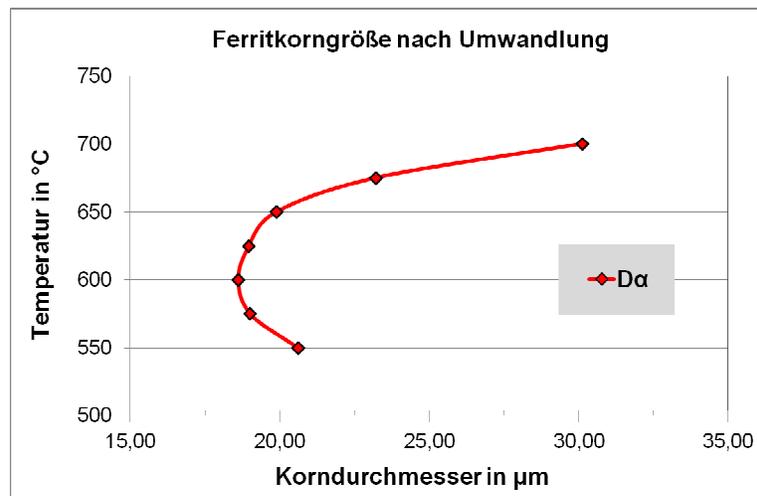


Abbildung 110: Berechnete Ferritkorngröße in Abhängigkeit von der Temperatur

In der Tabelle 26 sind die Werte des verwendeten Korrekturfaktors in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Dadurch ist es möglich, für die jeweilige Temperatur den Ferritanteil auf 99% einzustellen für die entsprechenden Umwandlungsendzeiten laut ZTU-Diagramm. Wie im Abschnitt 2.5.6 erwähnt, wurden die Nukleationswahrscheinlichkeiten mit 0,025 über den gesamten Simulationsbereich eingestellt sowie die Vergrößerungswahrscheinlichkeit mit dem Wert von 1. Es ist erkennbar, dass mit höherer Temperatur der Korrekturfaktor immer kleiner wird, was unter anderem auf die verbesserte Kohlenstoffdiffusion zurückzuführen ist.

Temperatur [°C]	Korrekturfaktor $P_0$
700	3.60E+06
675	5.80E+07
650	5.30E+08
625	2.00E+09
600	5.20E+09
575	9.00E+09
550	1.20E+10

Tabelle 26: Korrekturfaktoren in Abhängigkeit von der Temperatur

### 2.6.1 Abhängigkeit der Ergebnisse von verschiedenen CA-Einstellungen

In diesem Abschnitt sind ausgewählte Ergebnisse präsentiert, mit dem Ziel die Abhängigkeit der Ergebnisse von den wichtigsten Einstellungen zu dokumentieren und somit aufgebautes Knowhow über den entwickelten CA möglichst vollständig weiterzugeben. Auf den ersten Blick scheinen die präsentierten Ergebnisse realistisch zu sein, indem die Phasenentwicklung, das Aussehen der Ferritkörner und der Korndurchmesser gut mit Ergebnissen aus der Literatur übereinstimmen. Da in dieser Arbeit keine eigenen experimentellen Ergebnisse zur Verfügung standen, ist eine kritische Analyse bezüglich der vielen getroffenen Annahmen notwendig. Die nachfolgenden Ergebnisse zeigen die Komplexität einer Phasenumwandlung, wo speziell die Wechselwirkung im CA zwischen drei Prozessen, nämlich Nukleation, Wachstum und Vergrößerung genauer betrachtet wurden.

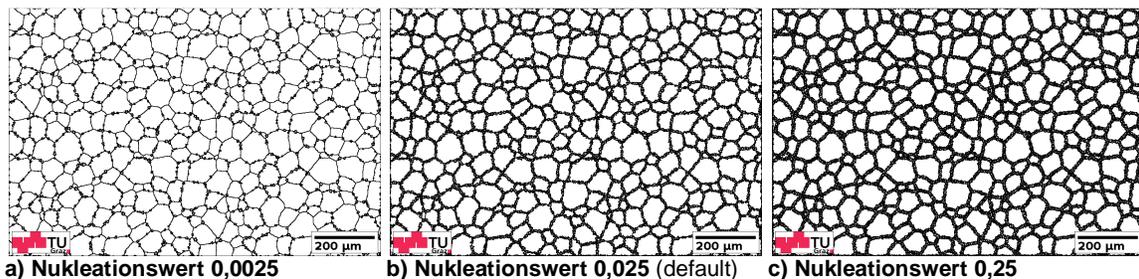
#### a) Einfluss der Wachstumswahrscheinlichkeit

Das Wachstum kann im betrachteten Fall als Zunahme des Ferritanteils während der Simulations- bzw. Umwandlungszeit definiert werden. Falls die Wachstumswahrscheinlichkeit nicht definiert ist, kann es auch zu keiner Ferritzunahme kommen. Es kommt nur zur Nukleation an den  $\gamma$ -Korngrenzen, womit am Ende der Umwandlungszeit nach 22.000 Sekunden (für 625°C) ein Ferritanteil von lediglich ca. 2% existiert. Der Wert für die Vergrößerungswahrscheinlichkeit wurde hier mit dem Standardwert von 1 definiert, hat aber in diesem Fall keinen Einfluss auf die Ferritzunahme. Aus dieser Simulation ist erkennbar, dass der zelluläre Automat eine richtige Definition des Wachstums besitzt. Von der Definition der Wachstumswahrscheinlichkeit bzw. vom gewählten Wachstumsmodell hängt auch größtenteils der Verlauf der Phasenentwicklung ab, wie nachfolgend in d) der Einfluss des Phasenausgleichsalgorithmus zeigen wird (Abbildung 116). Nur am Anfang einer Umwandlung hängt die Phasenzunahme von der Nukleation ab.

#### b) Einfluss der Nukleationswahrscheinlichkeit

Wie nachfolgend gezeigt wird, hat die Definition der Nukleation einen relativ großen Einfluss auf die Simulationsergebnisse. Bisher wurde im gesamten Simulationsbereich immer mit dem gleichen Wert der Nukleationswahrscheinlichkeit gerechnet, damit der Einfluss des Wachstumsmodells besser im Vordergrund steht. Obwohl die Nukleationswahrscheinlichkeit mit einem konstanten Wert definiert ist, heißt das nicht, dass sich während der Umwandlung konstant Keime bilden. Im Verlauf der Umwandlung sind immer mehr Keime an den Korngrenzen vorhanden. Da es permanent zum Wachstum der vorher gebildeten Keime kommt, sind nach einer gewissen Zeit alle Zellen an den Korngrenzen „verbraucht“ und

obwohl die Nukleation definiert ist, kann es zu keiner Keimbildung kommen. Am Beispiel der Umwandlung bei 600°C, dessen Ergebnisse für Standardwerte oben präsentiert wurden, wird auch der Einfluss der Nukleation näher untersucht. Dabei wurde der Nukleationswert einmal um den Faktor 10 verringert und einmal um den Faktor 10 vergrößert. Die Mikrostrukturentwicklung in Abhängigkeit von der Nukleation für die ersten 1.000 Sekunden ist in Abbildung 111 dargestellt. Es ist ein eindeutiger Unterschied zwischen den einzelnen Mikrostrukturbildern feststellbar, speziell in der Abbildung 111a, wo sich im Vergleich zu den zwei anderen Simulationen deutlich weniger Keime gebildet haben.



**Abbildung 111: Mikrostruktur nach 1000 Sekunden für unterschiedliche Nukleationswerte; Umwandlung bei 600°C**

Die unterschiedliche Nukleationsdefinitionen haben auch einen Einfluss auf das Aussehen der Mikrostruktur nach dem Umwandlungsende (99%), wie in der Abbildung 112 deutlich erkennbar ist. Bei einer geringeren Nukleation (Abbildung 112a), wo an den Korngrenzen nur wenige Keime vorhanden sind, können diese relativ unbehindert wachsen, weswegen sich eine gröbere Mikrostruktur ausbildet. Die Rundheit der größeren Körner ist geringer ausgeprägt, speziell von Körnern die sich an Tripelpunkten ausgebildet haben. Im Gegensatz dazu ist die Mikrostruktur bei höherer Nukleation (Abbildung 112b), deutlich feinkörniger und auch die Rundheit der Körner ist gegeben.

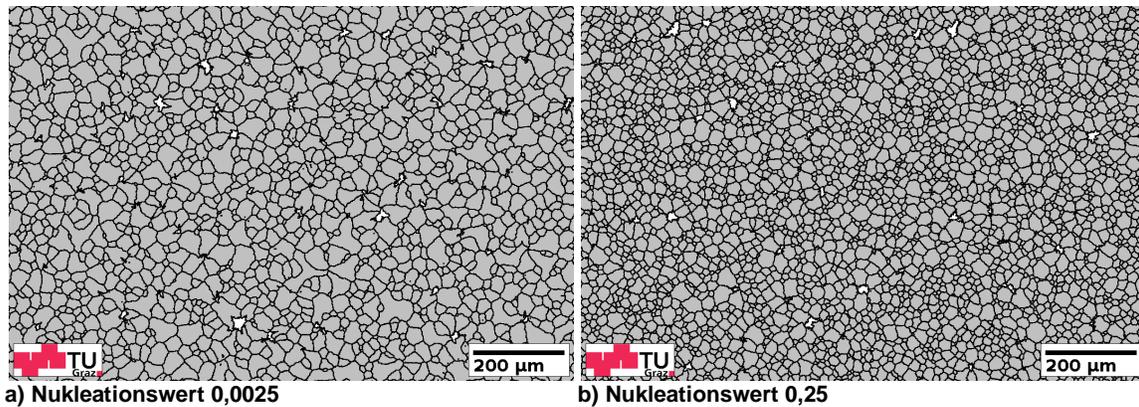


Abbildung 112: Mikrostruktur nach Umwandlungsende für unterschiedliche Nukleationswerte; Umwandlung bei 600°C

Neben dem unterschiedlichen Aussehen der Mikrostruktur bei variierenden Nukleationswerten stellen sich auch unterschiedliche Ferritkorndurchmesser ein, wie in der Abbildung 113 gezeigt. Mit höherer Temperatur und längeren Umwandlungszeiten ist ein noch größerer Einfluss auf den Ferritkorndurchmesser zu erwarten.

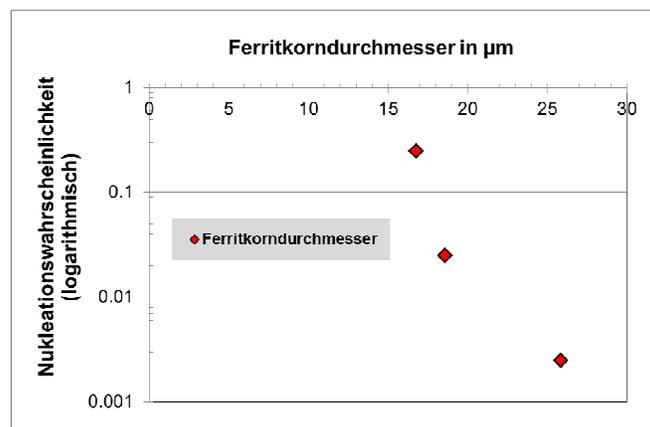


Abbildung 113: Einfluss der Nukleationswahrscheinlichkeit auf den Ferritkorndurchmesser bei 600°C

Aus den gezeigten Beispielen ist ersichtlich wie wichtig die Definition einer möglichst realistischen Nukleationswahrscheinlichkeit ist. Zu erwähnen ist, dass diese auch einen Einfluss auf die Phasenausbildung in der Simulation haben kann. So kann man beispielsweise die Nukleationswahrscheinlichkeit so anpassen, dass die Keimbildung und damit das Wachstum erst zu einem späteren Zeitpunkt stattfinden, und man einen übereinstimmenden Umwandlungsbeginn in der Simulation und im gemessenen ZTU-Diagramm bekommt.

### c) Einfluss der Vergrößerungswahrscheinlichkeit

Die Vergrößerung hat bei der Umwandlung, gemeinsam mit den zwei anderen Prozessen, einen hohen Einfluss auf die Kornentwicklung. Eine notwendige Voraussetzung, dass es in der Simulation zur Vergrößerung kommt, ist die vorhandene Definition der Nukleation und des Wachstums. Beim definierten Keimwachstum kann es dann zur Vergrößerung kommen. Die Wachstumsdefinition ist hier überwiegend für die quantitative Korn- bzw. Phasenentwicklung verantwortlich, bezogen auf das Gesamtgefüge. Die Vergrößerung nach allgemeiner Definition beruht auf dem physikalischen Prinzip der Minimierung der Grenzflächenenergie. Laut diesem Prinzip kann es in einem Gefüge zu einer weiteren Absenkung der inneren Energie nur noch über eine Verkleinerung der Korngrenzflächen kommen. Das läuft durch das Wachstum der größten Körner auf Kosten kleinerer Körner ab, d.h. dieser Vorgang ist maßgebend für die Vergrößerung. Da die Vergrößerung durch eine Wanderung der Grenzflächen entsteht, ist dieser Prozess über die Zellen an der Korngrenzen der neue Phase (Ferrit) zu definieren. Im entwickelten zellulären Automat wird dies genau so, also über die Zellen an der Korngrenzen der neue Phase bzw. Gefüges berücksichtigt. Dabei wurde beobachtet, dass die zuerst gebildeten Körner und diejenigen die weniger Nachbarn haben schneller wachsen. In der Abbildung 114 kann man sehen, wie sich die Mikrostruktur ohne Vergrößerung nach einer Umwandlung bei 600°C entwickelt. Im Gegensatz zum gezeigten Beispiel der „normalen“ Umwandlung (Abbildung 105) kommt es ohne Vergrößerung (Wert 0) nur zu einem Keim- bzw. Kornwachstum in das Austenitkorn. Das Wachstum der Keime entlang der Korngrenzen ist kaum vorhanden, da die zuerst gebildeten Keime ohne Vergrößerungsdefinition nicht auf Kosten nachher gebildeten Keime wachsen können. Falls man die Vergrößerung auf einen Wert von 0,5 vergrößert, bekommt man eine globulare Mikrostruktur, wo der Ferritkorndurchmesser statt 18,6  $\mu\text{m}$  für die Standardeinstellung (Abbildung 105) nur mehr ca. 15,6  $\mu\text{m}$  beträgt.

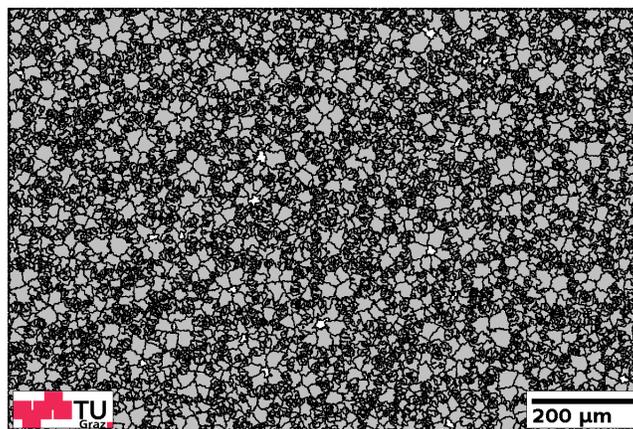


Abbildung 114: Mikrostruktur, entwickelt ohne Vergrößerung; Umwandlung bei 600°C

#### d) Möglicher Einfluss des Phasenausgleichsalgorithmus

Die grundlegenden Informationen über diesen Algorithmus und über die zu verwendenden Einstellungen wurden in 2.5.1 und 2.5.6 angegeben. Dieser Algorithmus wurde aus einem vorherigen Projekt übernommen und versucht weiter zu entwickeln. Da aber eine Umwandlung hier über das Geschehen an den Korngrenzengzellen zu definieren ist, wurde dieser nicht für eine genauere Umwandlungsbeschreibung mit einem physikalisch basierendem Modell verwendet. Die mögliche Benutzung des Ausgleichsalgorithmus zeigen die nachfolgenden Ergebnisse. Die Idee des Ausgleichsalgorithmus ist, eine größere Abweichung als definiert zu begrenzen. Wenn man den Algorithmus verwenden möchte, genügt es in *balanceTolerance* eine relativ kleine Zellenanzahl anzugeben (z.B. 10). Für definierte Nukleation und Vergrößerung, muss dann nicht ein Wachstumsmodell implementiert werden; es genügt die Wachstumswahrscheinlichkeit mit 1 zu definieren. Durch den so definierten Algorithmus wird die Phasenentwicklung gerechnet wie in Abbildung 115 dargestellt.

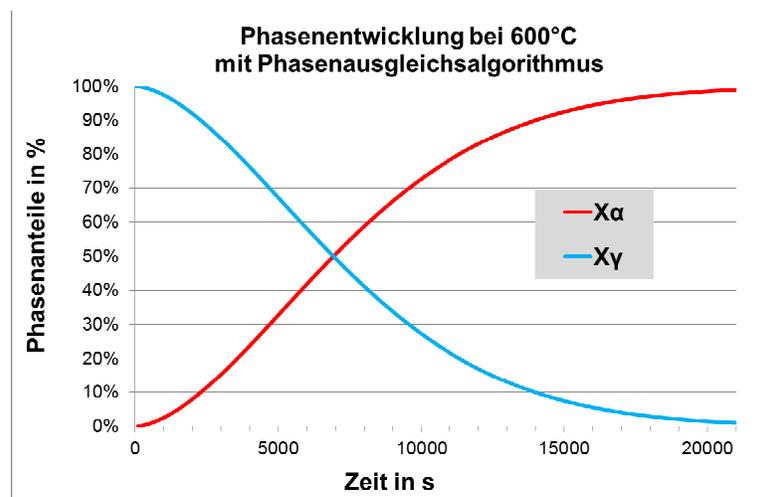


Abbildung 115: Phasenentwicklung für eine Umwandlung mit dem Phasenausgleichsalgorithmus bei 600°C

Vergleicht man dieses Ergebnis mit den gezeigten Berechnungen für das verwendete Wachstumsmodell, so sieht man einen deutlichen Unterschied bei der Entwicklung des Ferritanteils über die Umwandlungszeit, wie in Abbildung 116 erkennbar ist.

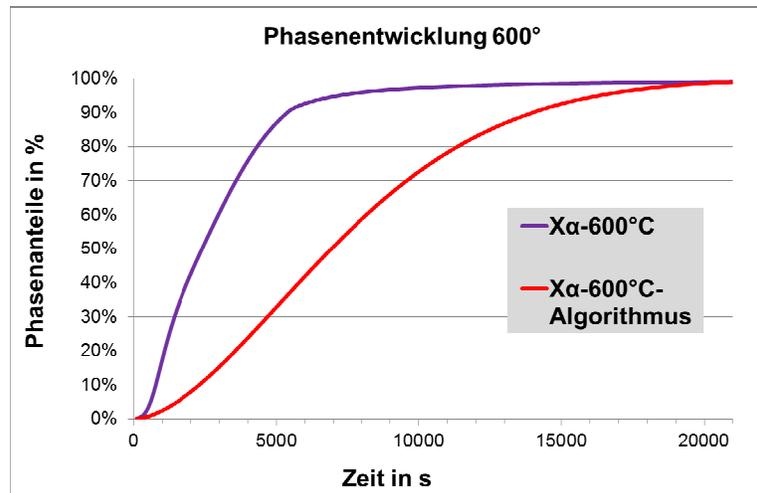


Abbildung 116: Phasenentwicklung für eine Umwandlung ohne und mit Ausgleichalgorithmus bei 600°C

Die Mikrostruktur nach der Umwandlung zeigt eine globulare Mikrostruktur wie bei der Verwendung des Wachstumsmodells. Simulationen für andere Temperaturen zeigten auch eine ähnliche Mikrostruktur, wobei zu erwähnen ist, dass im Vergleich zu den Ergebnissen mit dem Wachstumsmodell der Ferritkorndurchmesser um 1 bis 3  $\mu\text{m}$  kleiner ist.

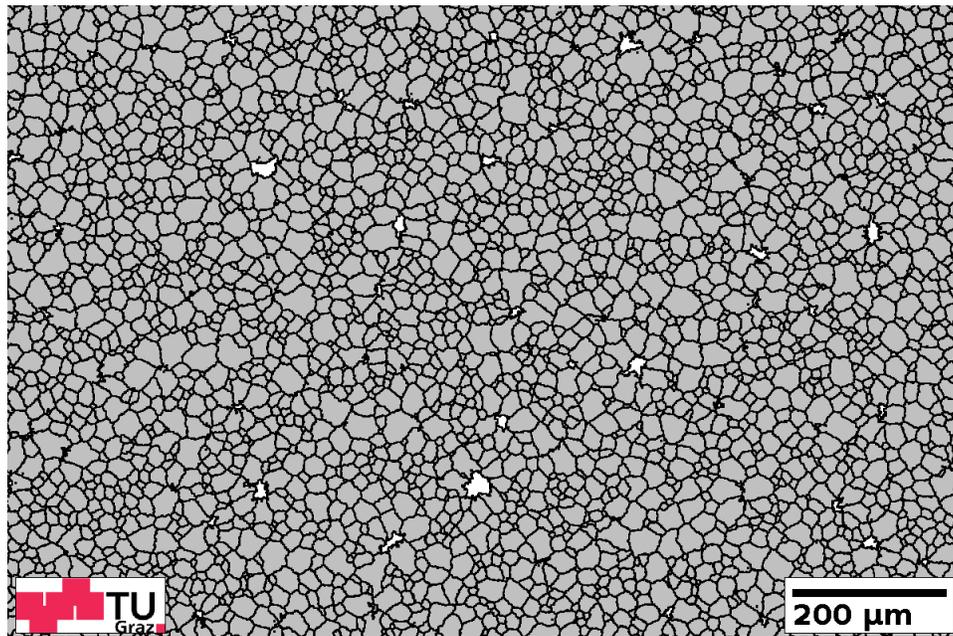


Abbildung 117: Mikrostruktur des Ferrits nach einer Umwandlung bei 600°C unter Verwendung des Ausgleichalgorithmus

Die Verwendung des Phasenausgleichsalgorithmus ist sehr empfehlenswert bei der Suche nach optimalen Simulationsparametern, wodurch man relativ rasch ein Gefühl für den zellulären Automat bzw. verschiedene Simulationseinstellungen bekommt.

## 2.7 Zusammenfassung und Ausblick - Teil 2

In diesem Teil der Arbeit wurde der Modellierungsansatz für eine isotherme Umwandlung von Austenit zu Ferrit mittels zellulären Automaten behandelt. Die Projektrahmenbedingungen erlaubten keine experimentellen Versuche für die Validierung des Ansatzes; Vergleich erfolgte mit Literaturdaten. Die größte Herausforderung war eine realitätsnahe Programmierung des zellulären Automaten, um eine vollständige Umwandlung simulieren zu können, was als wesentliche Neuerung angesehen werden kann.

Definition und die Wechselwirkungen zwischen den drei Prozessen (Nukleation, Wachstum, Vergrößerung), die während der Umwandlung gemeinsam stattfinden, sind dabei maßgebend für die Ergebnisse. Diese drei Prozesse werden über Wahrscheinlichkeiten gesteuert, wobei hier nur für das Wachstum ein physikalisch basiertes Modell angewendet wurde. Die Implementierung des Wachstumsmodells bei dem die Kohlenstoffdiffusion an der  $\gamma/\alpha$  Phasengrenze maßgebend für die Wachstumsrate ist, ist die zweite wesentliche Neuerung dieser Arbeit.

Durch die Anwendung des diffusionsgesteuerten Wachstumsmodells erhält man eine qualitativ korrekte Phasenentwicklung während der Umwandlung. Gestalt und Durchmesser der Ferritkörner zeigen bei geeigneter Parameterwahl eine gute Übereinstimmung zu Literaturangaben. Nukleation, Wachstum und Vergrößerung hängen von der Temperatur ab, wodurch die zwei getroffenen Annahmen, nämlich konstante Wahrscheinlichkeitswerte für Nukleation und Vergrößerung physikalisch nicht korrekt sind. Deswegen empfiehlt sich für künftige Projekte eine Modellierung der Umwandlung, wo neben dem Wachstumsmodell auch physikalisch basierte Modelle für Nukleation und Vergrößerung zu entwickeln sind. Die präsentierten Ergebnisse basieren auf einigen wenigen Ergebnissen aus der Literatur bzw. daraus abgeleiteten Annahmen. Deswegen empfiehlt sich künftig eine experimentelle Validierung des CA-Modells.

Im präsentierten Modell wurde die Kohlenstoffhöhung im Austenit an der Phasengrenze berücksichtigt. Am Anfang entspricht der Wert dem Kohlenstoffgehalt der Matrix (C in % im Stahl). Mit fortschreitender Umwandlung kommt es allmählich zur Erhöhung des Kohlenstoffgehalts, und am Ende ist dieser um den Faktor 100 größer als am Anfang. Bekanntlich ist die maximale Kohlenstofflöslichkeit im Austenit 2.06 %; deswegen ist für eine genauere Umwandlungssimulation diese ständige Erhöhung des Kohlenstoffs zu begrenzen. Mit einer Kontrollschleife im CA sollte es möglich sein, diese Erhöhung beim Erreichen des

maximalen Löslichkeitswert zu beenden. Dies würde dann einen direkten Einfluss auf die Umwandlung haben, wo es zu einem Abfall in der Wachstumsrate kommen sollte.

Der präsentierte Modellierungsansatz und der entwickelte zellulärer Automat stellen eine gute Basis für künftige CA-Projekte, wo eine Phasenumwandlung zu simulieren ist, dar. Der entwickelte zelluläre Automat ist auch für eine Umwandlungssimulation mit drei Phasen programmiert. Dadurch ist es theoretisch möglich, nicht nur eine Umwandlung von Austenit zum Ferrit sondern auch eine Umwandlung zum Perlit zu simulieren.

Wegen der deutlich größeren Verbreitung und Nutzung der ferritisch-perlitischen Stähle im Vergleich zu reinen ferritischen sollte der Schwerpunkt der Modellierung in Zukunft auf diese Umwandlung gerichtet werden. Dabei kann unter anderem eine implementierte Option des CA genutzt werden, nämlich die Nukleation an Tripelpunkten der alten und neuen Phase (*pktr2*). Nachdem sich Ferrit zu einem gewissen Teil ausgebildet hat, besteht dann die Möglichkeit über eine passende Treppenfunktion die Nukleation des Zementits zu starten. Wenn man das Wachstum des Zementits an diese Treppenfunktion anpasst, soll es dann theoretisch möglich sein, Zementit innerhalb ferritischer Körner zu generieren. Die Wechselwirkung zwischen dieser gezielten Bildung des Zementits in Ferritkörnern und der normalen Ferritentwicklung sollte dann näher untersucht und auf die Kinetik der Gesamtumwandlung angepasst werden.

### 3 Literaturverzeichnis

1. Grissom, T. Turbocharging for Improved Engine Performance & Reduced CO<sub>2</sub> Emissions. in Automotive Megatrends USA 2013. 2013.
2. Richtlinie, Hochfeste Verbindungselemente für die Automobilindustrie - 2006, Deutscher Schraubenverband.
3. Landgrebe, R., Dissertation, Wasserstoffinduzierte Sprödbruchbildung bei hochfesten Schrauben aus Vergütungsstählen. 1993, Technische Hochschule Darmstadt: Germany.
4. Böllinghaus, T., Habilitation, Wasserstoffunterstützte Schäden in metallischen Strukturwerkstoffen. 1999, Universität der Bundeswehr: Hamburg, Germany.
5. Sommer, P. Dem Wasserstoff auf der Spur, Teil 1, Einführung, ([http://www.werkstofftechnik.com/fileadmin/\\_dr.sommer\\_werkstofftechnik/pdf/fachzeitschrift/fachartikel/de/hydrogen1.pdf](http://www.werkstofftechnik.com/fileadmin/_dr.sommer_werkstofftechnik/pdf/fachzeitschrift/fachartikel/de/hydrogen1.pdf) 27.04.2014).
6. Schwarz, S. Dem Wasserstoff auf Spur, Teil 3 - Wasserstoffinduzierte Werkstofftrennungen und deren Folgen ([http://www.werkstofftechnik.com/fileadmin/\\_dr.sommer\\_werkstofftechnik/pdf/fachzeitschrift/fachartikel/de/hydrogen3.pdf](http://www.werkstofftechnik.com/fileadmin/_dr.sommer_werkstofftechnik/pdf/fachzeitschrift/fachartikel/de/hydrogen3.pdf) 27-04-2014).
7. Grafen, H. and D. Kuron, Werkstoffverhalten in Wasserstoff. Chem.-Ing.-Tech., 1987. 95(7).
8. Resiak, B., et al., The influence of surface treatments on the risks of delayed fracture on high-strength cold-headed bolts. Wire journal international, 2007.
9. Köhler, H. and S. Jende, Motorverschraubungen. Lexikon Motorentechnik, Der Verbrennungsmotor von A-Z, 2004.
10. Buchmayr, B., et al., Werkstoff- und verfahrenstechnische Optimierung bei der Herstellung hochfester Schrauben. BHM 153, 2008.
11. DIN EN ISO 898-1 - Mechanische Eigenschaften von Verbindungselementen aus Kohlenstoffstahl und legiertem Stahl, in Teil 1: Schrauben mit festgelegten Festigkeitsklassen - Regelgewinde und Feingewinde. 2009.
12. Kanao, M., Delayed fracture of High-strength Bolts, Technical Sub-committee Report. Journal of the Society of Steel Construction of Japan, 1979.
13. Köhler, H., Optimierung der Bauteilbewährung von Schraubenverbindungen durch konsequente Schadensanalyse, in VDI-Wissensforum Schadensanalyse 2007, Würzburg (Germany).
14. Wang, M., E. Akiyama, and K. Tsuzaki, Effect of hydrogen and stress concentration on the notch tensile strength of AISI 4135. Materials Science and Engineering A, 2005.
15. Wang, M., E. Akiyama, and K. Tsuzaki, Effect of hydrogen on the fracture behavior of high strength steel during slow strain rate test. Corrosion Science, 2007.
16. Wang, M., E. Akiyama, and K. Tsuzaki, Determination of the critical hydrogen concentration for delayed fracture of high strength steel by constant load test and numerical calculation. Corrosion Science 2006.
17. Automobilindustrie, V.d., Ultrafeste Verbindungselemente mit bainitischer Wärmebehandlung für die Automobilindustrie - Festigkeitsklassen 14.8 bis 16.8, in VDA 235-205. 2011.
18. Pak, J.H., Coalesced structure in bainite and martensite for low-carbon steels, in Department of Ferrous Technology (Computational Metallurgy). 2011.
19. Macherauch, E. and H.W. Zoch, Praktikum in Werkstoffkunde. 2011: Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH.
20. Schulze, G., Buch, Die Metallurgie des Schweißens. 2009.
21. Berns, H. and W. Theisen, Eisenwerkstoffe - Stahl und Gusseisen. 2008.
22. SFI - Aktuell 2009. Buch (für IWE Ausbildung) 2008: DVS Verlag. 2148.
23. Li, S., et al., Evaluation of susceptibility of high strength steels to delayed fracture by using cyclic corrosion test and slow strain rate test. Corrosion Science, 2010.
24. Olson, D.L., et al. Hydrogen Management in High Strength Steel Weldments. in Hydrogen Management in High Strength Steel Weldments. 1996. Melbourne, Australia.
25. Riecke, E. and B. Johnen, Einflüsse von Mo, V, Nb, Ti, Zr und deren Karbiden auf die Korrosion und die Wasserstoffaufnahme von Eisen in H<sub>2</sub>S-haltigen Lösungen. Werkstoffe und Korrosion, 1991.
26. Beyer, S., Dissertation, Wasserstoffversprödungsanfälligkeit hochfester Werkstoffzustände am Beispiel einsatzgehärteter und angelassener gewindefurchender Schrauben. 1996, Technische Hochschule Darmstadt: Darmstadt.
27. Pressouyre, G.M. and I.M. Bernstein, A Quantitative Analysis of Hydrogen Trapping. A Quantitative Analysis of Hydrogen Trapping, 1978.

28. Davidson, J.L., S.P. Lynch, and A. Majumdar, The Relationship Between Hydrogen-Induced Cracking Resistance, Microstructure and Toughness in High Strength Weld Metal, in Hydrogen Management in Steel Weldments.1996: Melbourne.
29. Ćwiek, J., Hydrogen delayed cracking of high-strength weldable steels. ADVANCES IN MATERIALS SCIENCE, 2005.
30. Schwarz, S. Dem Wasserstoff auf der Spur, Teil 2 - Wasserstoffaufnahme von Stählen aus Gasen und Flüssigkeiten.  
([http://www.werkstofftechnik.com/fileadmin/\\_dr.sommer\\_werkstofftechnik/pdf/fachzeitschrift/fachartikel/de/hydrogen2.pdf](http://www.werkstofftechnik.com/fileadmin/_dr.sommer_werkstofftechnik/pdf/fachzeitschrift/fachartikel/de/hydrogen2.pdf) 27.04.2014).
31. Lynch, S.P., Progress Towards Understanding Mechanisms Of Hydrogen Embrittlement And Stress Corrosion Cracking, in Corrosion 2007. 2007: Nashville, Tennessee.
32. Barnoush, A., Thesis, Hydrogen embrittlement, revisited by in situ electrochemical nanoindentation, in Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III, Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften. 2007, Universität des Saarlandes: Saarbrücken.
33. Robertson, I.M., The effect of hydrogen on dislocation dynamics. Engineering Fracture Mechanics, 2001.
34. Möser, M., Bruch durch Wasserstoff – Kaltrissigkeit Grundlagen. Schweißtechnik, 1984.
35. Namiki, K. and K. Isokawa, Effect of sulphur content on delayed fracture susceptibility of high strength steel for bolts. Transactions ISIJ, 1984.
36. Berns, H., Sprödes Versagen von Bauteilen aus Stählen, Ursache und Vermeidung, in Bruchverhalten der Stähle VDI-Berichte. 1978.
37. Takasawa, K., et al., Effects of Grain Size on Hydrogen Environment Embrittlement of High Strength Low Alloy Steel in 45MPa Gaseous Hydrogen. Materials Transactions, 2010.
38. Kimura, Y. and K. Tsuzaki, Improvement of hydrogen embrittlement in a tempered martensitic Steel, in Super-High Strength Steels. 2005: Rome, Italy.
39. Ichimura, M., Y. Sasajima, and M. Imabayashi, Grain Boundary Effect on Diffusion of Hydrogen in Pure Aluminium. Materials Transitions, JIM, 1991.
40. ÖNORM EN 10083-3, Normungsinstitut, Ö., Vergütungsstähle - Teil 3: Technische Lieferbedingungen für legierte Stähle. 2006: Wien.
41. DSV, Technische Lieferbedingung für Schraubenstähle mit erhöhten Anforderungen. 2012.
42. DIN 10269, D.E., Stähle und Nickellegierungen für Befestigungselemente für den Einsatz bei erhöhten und/oder tiefen Temperaturen; 2011.
43. Kim, J.S., et al., Microstructural influences on hydrogen delayed fracture of high strength steels. Materials Science and Engineering A, 2009.
44. Azuma, K., et al., Development of Super High-Strength Bolts with Tensile Strengths of 1600 to 2000 N/mm<sup>2</sup>. International Journal of Steel Structures, 2009.
45. Hagiwara, Y., et al., Development of High Strength Bolt for Connecting Rod. Japan, Report Number: 911300.
46. Schausberger, M., Bachelorarbeit, Entwicklung und Konstruktion von Vorrichtungen zur Prüfung der Anfälligkeit zur Wasserstoffversprödung, in Institut für Werkstoffkunde und Schweißtechnik. 2010, Technische Universität Graz.
47. Kuduzović, A., C. Sommitsch, and R. Kienreich. Poster: Vorrichtung zur Prüfung der Anfälligkeit zur H-Versprödung. in 11.Werkstofftagung am Institut für Werkstoffkunde und Schweißtechnik. 2011. Graz: IWS - TU-Graz.
48. Escobar, D.P., et al., Evaluation of hydrogen trapping in high strength steels by thermal desorption spectroscopy. Materials Science and Engineering A, 2012.
49. Kuduzović, A., et al., Investigations into the delayed fracture susceptibility of 34CrNiMo6 steel, and the opportunities for its application in ultra-high-strength bolts and fasteners. Materials Science & Engineering A, 2014.
50. Bhadeshia, H.K.D.H. Tempered Martensite. (<http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2004/Tempered.Martensite/tempered.martensite.html> 27.04.2014).
51. Poulachon, G., et al., Sulphide inclusion effects on tool-wear in high productivity milling of tool steels. Wear, 2002.
52. Golanski, G. and P. Wiczorek, Precipitation of carbides in Cr-Mo-V cast steel after service and regenerative heat treatment. Archives of Foundry Engineering 2009.
53. Rakusch, V., Diplomarbeit, Auswirkungen von Anlassbedingungen auf die wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion beim Stahl 40CrMoV 4-6, in Institut für Werkstoffkunde und Schweißtechnik. 2012, TU-Graz: Graz.
54. e.V., D.D.I.f.N., Prüfung metallischer Werkstoffe - Zugproben, in DIN 50125. 2004.
55. Svyetlichnyy, D.S., Modelling of the microstructure: From classical cellular automata approach to the frontal one. Computational Materials Science, 2010.

56. Zhang, L., et al., A cellular automaton investigation of the transformation from austenite to ferrite during continuous cooling. *Acta Materialia*, 2003.
57. Lan, Y.J., et al., A cellular automaton model for austenite to ferrite transformation in carbon steel under non-equilibrium interface conditions. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 2004.
58. Zhang, L., et al., A cellular automaton model of the transformation from austenite to ferrite in low carbon steels. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 2003.
59. Li, D.Z., et al., Growth modes of individual ferrite grains in the austenite to ferrite transformation of low carbon steels. *Acta Materialia*, 2007.
60. Raghavan, S. and S.S. Sahay, Modeling the grain growth kinetics by cellular automaton. *Materials Science and Engineering A*, 2007.
61. Yang, H., et al., Review on cellular automata simulations of microstructure evolution during metal forming process: Grain coarsening, recrystallization and phase transformation. *Science China Technological Sciences*, 2011.
62. Zheng, C., et al., On the ferrite refinement during the dynamic strain-induced transformation: A cellular automaton modeling. *Scripta Materialia*, 2008.
63. Kundu, S., et al., Prediction of phase transformation and microstructure in steel using cellular automaton technique. *Scripta Materialia*, 2004.
64. Raabe, D., Multiscale recrystallization models for the prediction of crystallographic textures with respect to process simulation. *J. Strain Analysis*, 2006.
65. Rios, P.R., et al., Analysis of Transformations Nucleated on Non-random Sites Simulated by Cellular Automata in Three Dimensions. *Materials Research*, 2007.
66. Rios, P.R., et al., Cellular Automata Simulation of Site-saturated and Constant Nucleation Rate Transformations in Three Dimensions. *Materials Research*, 2006.
67. Raabe, D., Cellular automata in materials science with particular reference to recrystallization simulation. *Annual Review of Materials Research*, 2002.
68. Raabe, D. and L. Hantcherli, 2D cellular automaton simulation of the recrystallization texture of an IF sheet steel under consideration of Zener pinning. *Computational Materials Science*, 2005.
69. Kumar, M., R. Sasikumar, and P. Kesevan, Competition between nucleation and early growth of ferrite from austenite—studies using cellular automaton simulations. *Acta Materialia*, 1998.
70. Lan, Y.J., D.Z. Li, and Y.Y. Li, Modeling austenite decomposition into ferrite at different cooling rate in low-carbon steel with cellular automaton method. *Acta Materialia*, 2004.
71. Candic, M., Disertation, Grain structure design of hot formed and annealed multi phase alloys, in Department Product Engineering. 2010, University of Leoben: Leoben (Austria).
72. Krumphals, A., Disertation, Modellierung der Gefügeänderung bei der thermomechanischen Behandlung der Alpha-Beta Titanlegierung Ti-6Al-4V, in Christian Doppler Labor für Werkstoffmodellierung und Simulation, Institut für Werkstoffkunde und Schweißtechnik, TU Graz. 2013, TECHNISCHE UNIVERSITÄT GRAZ: Graz.
73. Mittemeijer, E.A. and F. Sommer, Kinetik der Festkörper-Phasenumwandlung, Tätigkeitsbericht 2006. 2006, Max-Planck-Gesellschaft: Deutschland.
74. Porter, D.A. and K.E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*. Vol. 2nd. 1992: Nelson Thornes Ltd.
75. Ilchner, B. and R.F. Singer, *Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik (Kapitel 7)*. Springer, 2010.
76. Buchmayr, B., *Werkstoff- und Produktionstechnik mit Mathcad, Modellierung und Simulation in Anwendungsbeispielen*. Springer, 2002.
77. Xu, P.G., et al., Austenite-to-ferrite transformation in low alloy steels during thermomechanically controlled process studied by in situ neutron diffraction. *Materials Science and Engineering A*, 2006.
78. Liu, Y., et al., Isothermal austenite–ferrite transformation of Fe–0.04 at.% C alloy: Dilatometric measurement and kinetic analysis. *Acta Materialia*, 2008.
79. Caballero, F.G., C. Capdevila, and C. Garcia, Kinetics and dilatometric behaviour of nonisothermal ferrite – austenite transformation. *Materials Science and Technology*, 2001.
80. Offerman, S.E., et al., Grain Nucleation and Growth During Phase Transformations. *Science* 1, 2002.
81. Kempen, A.T.W., F. Sommer, and E.A. Mittemeijer, The kinetics of the austenite–ferrite phase transformation of Fe-Mn: differential thermal analysis during cooling. *Acta Materialia*, 2002.
82. Novillo, E., et al., Analysis of ferrite grain growth mechanisms during  $\gamma$ -transformation in a niobium alloyed steel using EBSD. *Materials Science and Engineering A*, 2004.
83. Liu, F., et al., Analysis of solid state phase transformation kinetics: models and recipes. *International Materials Reviews*, 2007.

84. Liu, F., F. Sommer, and E.A. Mittemeijer, Analysis of the kinetics of phase transformations; roles of nucleation index and temperature dependent site saturation, and recipes for the extraction of kinetic parameters. *Journal of Materials Science*, 2007.
85. Mittemeijer, E.A., Analysis of the kinetics of phase transformations. *Journal of Materials Science*, 1992.
86. Zhou, X., et al., Modeling of Incubation Time for Austenite to Ferrite Phase Transformation. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2006.
87. Rees, G.I. and H.K.D.H. Bhadeshia, Thermodynamics of acicular ferrite nucleation. *Materials Science and Technology*, 1994.
88. Capdevila, C., et al., The Role of Inclusions and Austenite Grain Size on Intragranular Nucleation of Ferrite in Medium Carbon Microalloyed Steels. *Materials Transactions*, 2004.
89. Singh, S.B., K. Krishnan, and S.S. Sahay, Modeling non-isothermal austenite to ferrite transformation in low carbon steels. *Materials Science and Engineering A*, 2007.
90. Lischewski, I. and G. Gottstein, Nucleation and variant selection during the  $\alpha$ - $\gamma$ - $\alpha$  phase transformation in microalloyed steel. *Acta Materialia*, 2011.
91. Jiang, Y.H., S.J. Song, and B. Sun, Determination of activation energies for nucleation and growth from isothermal differential scanning calorimetry data. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012.
92. Liu, F., et al., Determination of nucleation and growth modes from evaluation of transformed fraction in solid-state transformation. *Acta Materialia*, 2008.
93. Avrami, M., Kinetics of Phase Change. I General Theory. *The Journal of Chemical Physics*, 1939.
94. Avrami, M., Kinetics of Phase Change. II Transformation Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *The Journal of Chemical Physics*, 1940.
95. Avrami, M., Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change III. *The Journal of Chemical Physics*, 1941.
96. Johnson, W.A. and R.F. Mehl, Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth. *Transactions of American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 1939.
97. Reher, F.R., Simulation der Rekristallisation auf der Basis orientierter Keimbildung und orientierten Keimwachstums mittels modifizierter zellulärer Automaten : Morphologie, Textur, Kinetik, in Institut für Metallkunde und Metallphysik der RWTH Aachen. 1998: Düsseldorf.
98. Militzer, M., Computer simulation of microstructure evolution in low carbon sheet steels. *ISIJ International*, 2007.
99. Diemar, A., Simulation des Einsatzhärtens und Abschätzung der Dauerfestigkeit einsatzgehärteter Bauteile, in Fakultät Bauingenieurwesen der Bauhaus-Universität Weimar. 2007, Materialforschungs- und -prüfanstalt (MFPA) an der Bauhaus-Universität Weimar.
100. Capdevila, C., F.G. Caballero, and C.G. Andres, Austenite Grain Size Effects on Isothermal Allotriomorphic Ferrite Formation in 0.37C–1.45Mn–0.11V Microalloyed Steel. *Materials Transactions*, 2003.
101. Püschl, W., Phasenübergänge in Festkörpern, Phänomenologie und Thermodynamik, in Skriptum zu einer Vorlesung im Wintersemester 2010. Fakultät für Physik, Universität Wien.
102. Chen, J., Modelling of Simultaneous Transformations in Steels, in Department of Materials Science and Metallurgy. 2009, Univesity of Cambridge: England.
103. Zener, C., Theory of Growth of Spherical Precipitates from Solid Solution. *Journal of Applied Physics*, 1949.
104. Miodownik, M.A., A review of microstructural computer models used to simulate grain growth and recrystallisation in aluminium alloys. *Journal of Light Metals*, 2002.
105. Rappaz, M. and C. Gandin, Probabilistic modelling of microstructure formation in solidification processes. *Acta Materialia*, 1993.
106. Kroc, J. and V. Paidar, Modelling of the effect of triple junctions on grain boundary migration by a cellular automaton. *Journal de Physique IV*, 2001.
107. Pariser, G., et al., Simulation of the gamma alpha transformation using the phasefield method. *Steel Research*, 2001.
108. Fazeli, F., Thesis, Modeling the austenite decomposition into ferrite and bainite. 2005, The University of British Columbia (Canada): Kanada.
109. Habraken, L. and J.-L. Brouwer, Book, DE FERRI METALLOGRAPHIA I. 1966.
110. Thiessen, R.G., I.M. Richardson, and J. Sietsma, Physically based modelling of phase transformations during welding of low-carbon steel. *Materials Science and Engineering A*, 2006.
111. Cramer, H., Book, Mathematical Methods of Statistics. 1999: Princeton University Press.

## 4 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Prognose der globalen Motor Downsizing-Tendenz [1]	2
Abbildung 2: Diffusion des Wasserstoffes über den Zwischengittermechanismus im Eisengitter [5]	5
Abbildung 3: Einflussfaktoren für die Bewertung der Wasserstoffempfindlichkeit eines Werkstoffes oder Bauteils [6]	6
Abbildung 4: Einfluss des Wasserstoffgehaltes und der Zugfestigkeit auf die Bruchdehnung eines legierten Vergütungsstahls [7]	6
Abbildung 5: Pleuelschrauben für das überelastische Anziehen [9]	8
Abbildung 6: Bundschraube M10 x 25 - FKI 10.9 mit galvanischem Zink an der Oberfläche, REM Untersuchungen der Bruchfläche [13]	11
Abbildung 7: Sperr Zahn-Sicherungsschraube M14x1, 5x50 - Klasse 12.9 (Lenkung), REM - wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion [13]	12
Abbildung 8: Spannungsverteilung in einer Schraube-Mutter-Verbindung [3]	12
Abbildung 9: Abhängigkeit der Kerbzugfestigkeit vom diffusiblen Wasserstoffgehalt für unterschiedliche Kerbfaktoren Kt [14]	13
Abbildung 10: Berechnete hydrostatische Spannungsverteilungen in der Nähe des Kerbgrundes bei einer angelegten Spannung von $0,9 R_m$ (B-Festigkeitsniveau, Kt-Kerbfaktor) [16]	14
Abbildung 11: ZTU-Diagramm, schematische Darstellung mit gekennzeichneten Bereichen der bainitischen und martensitischen Umwandlung [18]	15
Abbildung 12: Gittergeometrische Veranschaulichung der Martensitumwandlung [19]	16
Abbildung 13: Martensitgefüge unlegierter Stähle, a) Massivmartensit (Ck 15),	17
Abbildung 14: Schematische Erklärung der Ausscheidung des Zementits bei der bainitischen Umwandlung für unterschiedlich hohe Temperaturen [18]	19
Abbildung 15: Schematische Darstellung verschiedener Möglichkeiten des Trappings von Wasserstoff in Metallen [4]	20
Abbildung 16: Schematische Darstellung unterschiedlicher Aktivierungsenergien des Wasserstoffs im Gitter und in Fallen metallischer Werkstoffe nach Oriani und McLellan [4]	21
Abbildung 17: Schematische Darstellung des HELP-Mechanismus, Zusammenwachsen der Mikroporen bei lokaler Plastifizierung im Bereich hoher Wasserstoffkonzentration [31]	24
Abbildung 18: Schematische Darstellung des HEDE-Mechanismus, Trennung der Atome durch Zugbelastung aufgrund von Schwächung der interatomaren Bindungen durch (i) Wasserstoff in der Matrix, (ii) adsorbierten Wasserstoff, (iii) Wasserstoff an der Ausscheidungs-Matrix-Grenze [31]	25
Abbildung 19: Schematische Darstellung. (a) AIDE-Mechanismus für transkristallines Risswachstum; beinhaltet abwechselndes Gleiten von der Rissspitze und erleichtertes Zusammenwachsen von Rissen mit Poren aus der plastischen Zone vor dem Riss, (b) duktiles Risswachstum; beinhaltet ein Zusammenwachsen von Rissen mit Poren durch Austreten der nukleierten Versetzungen aus Quellen nahe Rissspitzen [31]	27
Abbildung 20: Aufnahmevermögen des Eisens für Wasserstoff in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Wasserstoffdruck von 0,1 MPa [34]	28
Abbildung 21: Einfluss von Schwefelgehalt auf die verzögerte Rissbildung in	30
Abbildung 22: Einfluss von Karbid-Menge und Form auf die Bruchdehnung im Zugversuch [36]	30
Abbildung 23: Einfluss des diffusiblen Wasserstoffgehaltes auf die Bruchzeit für feinkörnige Proben und konventionell vergütete Proben (angelassen bei 450°C für 90 Minuten) [38]	31
Abbildung 24: Vorrichtung zur Prüfung des verzögerten Bruchs [45]	36
Abbildung 25: Entwickelte Biegevorrichtung zur Prüfung des verzögerten Bruchs [47]	36
Abbildung 26: Probengeometrie [mm]	37
Abbildung 27: Wasserstoff-Desorptionskurven für TM-Stahl (angelassener Martensit) und FP-Stahl (voll perlitisch) mit Zugfestigkeiten von 1600 MPa verwendete Aufheizrate von 100 K/h [43]	38
Abbildung 28: Martensitisches Gefüge des 34CrNiMo6 Stahls, a) Anlassen bei 400°C und b) 520°C	40
Abbildung 29: Mikrostruktur 34CrNiMo6 Stahl, Probe M-400, REM Inlens Detektor	41
Abbildung 30: Mikrostruktur 34CrNiMo6 Stahl, Probe M-520, REM Inlens Detektor	41
Abbildung 31: Berechnete Diffusionsdistanz von Legierungselementen in Ferrit für die Anlanszeit von 1h [50]	42
Abbildung 32: REM Bilder der Einschlüsse in 34CrNiMo6 Stahl, a) M-400, b) M-520	43
Abbildung 33: Position 1 aus Abbildung 32, Einschluss in M-400 Serie	43
Abbildung 34: Detektierte Legierungselemente mit EDX an Position 1 in Abbildung 33	43
Abbildung 35: Detektierte Legierungselemente mit EDX an Position 2 in Abbildung 33	44
Abbildung 36: Position 1 aus Abbildung 32, Einschluss in M-520 Serie	44
Abbildung 37: Übersicht, Ausscheidungen mit unterschiedlicher Morphologie (M-400)	45
Abbildung 38: Übersicht, Ausscheidungen mit unterschiedlicher Morphologie (M-400)	45
Abbildung 39: Übersicht, Ausscheidungen mit unterschiedlicher Morphologie (M-400)	45
Abbildung 40: Detail mit globularen Ausscheidungen (M-400)	45
Abbildung 41: Detail globulare Ausscheidung	46
Abbildung 42: Beugungsmuster des globularen Teilchens, Indizierung nach Tabelle 11 (M-400)	46
Abbildung 43: Detail nadelige Ausscheidungen	46
Abbildung 44: Beugungsmuster des nadeligen Teilchens, Indizierung nach Tabelle 12 (M-400)	46
Abbildung 45: TEM, Substruktur der M-400 Probe	48
Abbildung 46: TEM, Substruktur der M-400 Probe	48

Abbildung 47: TEM-Hellfeldaufnahme, Ausscheidungen an Lattengrenzen (M-400)	48
Abbildung 48: TEM-Dunkelfeldaufnahme, Ausscheidungen an Lattengrenzen (M-400), Reflektion (011) $M_3C$ wurde verwendet	48
Abbildung 49: TEM-Hellfeldaufnahme, Restaustenit an Lattengrenzen (M-400)	48
Abbildung 50: TEM-Dunkelfeldaufnahme, Restaustenit an Lattengrenzen (M-400), Reflektion (111) für Austenit verwendet	48
Abbildung 51: Übersicht, Ausscheidungen mit unterschiedlicher Morphologie (M-520)	49
Abbildung 52: Übersicht, Ausscheidungen mit unterschiedlicher Morphologie (M-520)	49
Abbildung 53: Detail globulare Ausscheidungen	49
Abbildung 54: Beugungsmuster des globularen Teilchens (M520), $M_7C_3$	49
Abbildung 55: Detail nadelige Ausscheidungen	49
Abbildung 56: Beugungsmuster des nadeligen Teilchens (M520), $M_3C$	49
Abbildung 57: TEM-Hellfeldaufnahme, Substruktur der M-520 Probe	50
Abbildung 58: TEM-Hellfeldaufnahme, Substruktur der M-520 Probe	50
Abbildung 59: TEM-Hellfeldaufnahme, Substruktur der M-520 Probe	50
Abbildung 60: TEM-Hellfeldaufnahme, Substruktur der M-520 Probe	50
Abbildung 61: Ergebnisse der Prüfung der verzögerten Rissbildung für zwei Serien, 34CrNiMo6	51
Abbildung 62: M-400 Probe, a) 30 Min. vor dem Bruch, b) 15 Min. vor dem Bruch, c) nach dem Bruch	52
Abbildung 63: Nominale Spannung vs. Dehnung, Proben mit unterschiedlichem diffusiblen	53
Abbildung 64: REM Aufnahmen der Bruchfläche einer M-400 Probe, die mit 450 MPa geprüft wurde, a) Übersicht, b) Position 1 in 64a - Position der Rissinitiierung, c) Position 3 in 64b - Bruchinitiierung, d) Position 4 in 64b - interkristalliner Bruch, e) Position 2 in 64a – duktiler Bruch	54
Abbildung 65: REM Aufnahmen der Bruchfläche der M-520 Probe die mit 800 MPa geprüft wurde, a) Übersicht, b) Position 1 in 65a – duktiler Bruch, c) Position 2 in 65b - Sprödbruch	56
Abbildung 66: Desorptionskurve für Wasserstoff der beiden geprüften Serien, 34CrNiMo6	57
Abbildung 67: Plot $\ln(\Phi/Tp^2)$ als Funktion von $1/Tp$ für beide Serien, 34CrNiMo6	57
Abbildung 68: Proben für isothermisches Vergüten an der Gleeble	59
Abbildung 69: Gemessener Zeit-Temperatur-Verlauf fürs Bainitisieren an der Gleeble (40CrMoV4-6)	60
Abbildung 70: Übersicht Längsschliff, Bainitieren an der Gleeble, 40CrMoV4-6	60
Abbildung 71: Grundgefüge (FP), Position 1	61
Abbildung 72: Bainitisches Gefüge, Position 2	61
Abbildung 73: Querschliff, bainitisches Gefüge für 40CrMoV4-6	61
Abbildung 74: TEM-Hellfeldaufnahme, 40CrMoV4-6, martensitisches Gefüge angelassen bei 400°C	63
Abbildung 75: TEM Aufnahme, Element-Mappings, 40CrMoV4-6 angelassen bei 400°C	63
Abbildung 76: TEM-Hellfeldaufnahme, 40CrMoV4-6, martensitisches Gefüge angelassen bei 500°C	64
Abbildung 77: TEM Aufnahme, Element-Mappings, 40CrMoV4-6 angelassen bei 500°C	64
Abbildung 78: TEM-Hellfeldaufnahme, 40CrMoV4-6, martensitisches Gefüge angelassen bei 600°C	65
Abbildung 79: TEM Aufnahme, Element-Mappings, 40CrMoV4-6 angelassen bei 600°C	65
Abbildung 80: Härteprüfung, Gleebleprobe-Querschliff, Bainit 40CrMoV4-6, Mittelwert 490 HV5	66
Abbildung 81: Ergebnisse der Prüfung der verzögerten Rissbildung für bainitisches Gefüge, Vergleich Martensit M-600 vs. Bainit, 40CrMoV4-6	67
Abbildung 82: Desorptionskurven für Wasserstoff, 40CrMoV4-6, M-400	69
Abbildung 83: Desorptionskurven für Wasserstoff, 40CrMoV4-6, M-500	69
Abbildung 84: Desorptionskurven für Wasserstoff, 40CrMoV4-6, M-600	69
Abbildung 85: Desorptionskurven für Wasserstoff, Bainit, 40CrMoV4-6	71
Abbildung 86: Änderung der freien Gibbs-Energie $\Delta G$ bei der Umwandlung	78
Abbildung 87: Drei Fälle einer Umwandlung, (a) konstante Nukleationsrate während der Umwandlung, (b) site saturation – Nukleation nur am Anfang, (c) vollständige Umwandlung [74]	81
Abbildung 88: Entwicklung der Nukleationsrate des Ferrits mit der Temperatur für zwei Austenitkorngrößen [100]	83
Abbildung 89: Diffusionskontrolliertes Dickenwachstum einer Ausscheidungsplatte [74]	84
Abbildung 90: Vereinfachtes Konzentrationsprofil an einer Ausscheidung [74]	84
Abbildung 91: (a) Muster der 2D-Konstruktion für die Berücksichtigung der Nachbarschaftsbeziehung nach von Neumann, (b) Muster der 2D-Konstruktion für die Berücksichtigung der Nachbarschaftsbeziehung nach Moore [67]	86
Abbildung 92: Isothermisches ZTU-Diagramm für den ausgewählten Stahl (CA-Simulation)	88
Abbildung 93: Angenommene Kornstruktur im Austenitbereich für den ausgewählten Stahl	89
Abbildung 94: Dünne Ferritschicht an den Austenitkorngrenzen, Ferrit bildet sich bei 735°C aus dem Austenit mit einer Korngröße von 96 $\mu m$ in einem 0.17%C-0.74%Mn-Stahl, gefolgt durch Abschrecken auf Raumtemperatur [108]	92
Abbildung 95: Übergangsregeln, Fall I. Zelle ist Austenit	93
Abbildung 96: Übergangsregeln, Fall II. Zelle ist Ferrit und Keim	93
Abbildung 97: Übergangsregeln, Fall III. Zelle ist Ferrit und eine Zelle im Korn	94
Abbildung 98: Aussehen des Ferrits [109]	95
Abbildung 99: Experimentell beobachtete Anfangsstruktur: Ferrit und vereinzelt Perlit (schwarz) [110]	95
Abbildung 100: Kornstruktur nach CA-Simulation im ersten Entwicklungsstadium (länglich)	96
Abbildung 101: Abhängigkeit der Ferritkorngröße von der Austenitkorngröße für kontinuierliche Umwandlung [58]	97

Abbildung 102: Angenommene Nukleationsrate des Ferrits in Abhängigkeit von der Temperatur für eine Austenitkorngröße von 50 µm	100
Abbildung 103: Phasenentwicklung für isotherme Umwandlung bei 600°C	103
Abbildung 104: Simulierte Mikrostruktur des Ferrits nach 50% Umwandlung bei 600°C	103
Abbildung 105: Simulierte Mikrostruktur des Ferrits nach 99% Umwandlung bei 600°C	104
Abbildung 106: Simulierte Mikrostruktur des Ferrits nach 99% Umwandlung bei 700°C	105
Abbildung 107: Phasenentwicklung für isotherme Umwandlung bei 700°C	105
Abbildung 108: Vergleich der Phasenentwicklung bei 600 und 700°C	106
Abbildung 109: Vergleich der Phasenentwicklung bei 600 und 700°C, Zeit relativ zur 99%igen Umwandlung	106
Abbildung 110: Berechnete Ferritkorngröße in Abhängigkeit von der Temperatur	107
Abbildung 111: Mikrostruktur nach 1000 Sekunden für unterschiedliche Nukleationswerte; Umwandlung bei 600°C	109
Abbildung 112: Mikrostruktur nach Umwandlungsende für unterschiedliche Nukleationswerte; Umwandlung bei 600°C	110
Abbildung 113: Einfluss der Nukleationswahrscheinlichkeit auf den Ferritkorndurchmesser bei 600°C	110
Abbildung 114: Mikrostruktur, entwickelt ohne Vergrößerung; Umwandlung bei 600°C	111
Abbildung 115: Phasenentwicklung für eine Umwandlung mit dem Phasenausgleichalgorithmus bei 600°C	112
Abbildung 116: Phasenentwicklung für eine Umwandlung ohne und mit Ausgleichalgorithmus bei 600°C	113
Abbildung 117: Mikrostruktur des Ferrits nach einer Umwandlung bei 600°C unter Verwendung des Ausgleichalgorithmus	113

## 5 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht der Wasserstofftransportprozesse in Metallen [4] .....	4
Tabelle 2: Diffusionskoeffizienten einiger Elemente in Eisen bzw. Stahl [5] .....	5
Tabelle 3: Entwicklung des Wasserstoffgehaltes im Stahl nach verschiedenen Stadien des Fertigungsprozesses [8] .....	7
Tabelle 4: Mechanische Eigenschaften der hochfesten Verbindungselemente [2] .....	9
Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung für Verbindungselemente der FK 12.9 [2] .....	9
Tabelle 6: Verschiedene Traps und ihre Aktivierungs- bzw. Bindungsenergie für Wasserstoff .....	22
Tabelle 7: Übersicht zur Wirkung der chemischen Zusammensetzung auf die Anfälligkeit zur Wasserstoffversprödung un- und niedriglegierter Stähle in Salzlösungen (++ stark begünstigender, + begünstigender, +/- vernachlässigbarer, - vermindernder, -- stark vermindernder Effekt) [4] .....	29
Tabelle 8: Chemische Zusammensetzung des untersuchten Stahls 34CrNiMo6 .....	33
Tabelle 9: Normierte chemische Zusammensetzung des untersuchten Stahls 40CrMoV4-6 .....	33
Tabelle 10: Übersicht der untersuchten Werkstoffe und deren Gefügearten sowie verwendete Methoden .....	39
Tabelle 11: Indizierung des Beugungsmusters für globulare Ausscheidungen aus Abbildung 41 .....	46
Tabelle 12: Indizierung des Beugungsmusters für nadelige Ausscheidung aus Abbildung 44 .....	47
Tabelle 13: Zusammensetzung der Ausscheidungen in M-400, gemessen mit EDX .....	47
Tabelle 14: Ergebnisse des Zugversuches für 34CrNiMo6 (Martensit) .....	51
Tabelle 15: Spitzentemperaturen in Abhängigkeit von Heizrate und geprüfter Serie, 34CrNiMo6 .....	57
Tabelle 16: Berechnete Aktivierungsenergie für Wasserstoff in beiden Serien, 34CrNiMo6 (siehe Gleichung 1) ..	58
Tabelle 17: Größe der Ausscheidungen und der Laves-Phase in Abhängigkeit von der Anlasstemperatur, 40CrMoV4-6 .....	62
Tabelle 18: Ergebnisse des Zugversuchs für 40CrMoV4-6 Stahl, Martensit .....	66
Tabelle 19: Peaktemperaturen in Abhängigkeit von Heizrate und geprüfter Serie, Martensit, 40CrMoV4-6 .....	70
Tabelle 20: Berechnete Aktivierungsenergie für Wasserstoff in den geprüften martensitischen Serien, 40CrMoV4-6 .....	70
Tabelle 21: Peaktemperaturen in Abhängigkeit von Heizrate und geprüfter Serie, Bainit, 40CrMoV4-6 .....	72
Tabelle 22: Berechnete Aktivierungsenergie für Wasserstoff, Bainit, 40CrMoV4-6 .....	72
Tabelle 23: Chemische Zusammensetzung des ausgewählten Stahls für CA-Simulation .....	87
Tabelle 24: Umwandlungszeiten des ausgewählten Stahls im Temperaturbereich für die CA-Simulation .....	89
Tabelle 25: Kohlenstoffgehalt im Ferrit für Gleichgewichtszustand ( $C_f$ ) .....	98
Tabelle 26: Korrekturfaktoren in Abhängigkeit von der Temperatur .....	107