





„In-situ Charakterisierung von Entstehung und Bestandteilen von Q & P-  
Gefügen in einem Si-legierten TRIP-Stahl“

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik  
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von **Dipl.-Ing.**

**Thomas Norbert Franz Rieger**

aus Troisdorf

**Berichter:** Univ.-Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Bleck  
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Uwe Klemradt

Tag der mündlichen Prüfung: 06. Mai 2015





**Berichte aus dem  
Institut für Eisenhüttenkunde**

**Thomas Norbert Franz Rieger**

---

**In-situ Charakterisierung von Entstehung und  
Bestandteilen von Q&P-Gefügen in einem  
Si-legierten TRIP-Stahl**

---

Herausgeber:

Prof. Dr.-Ing. W. Bleck  
Prof. Dr.rer.nat. Dr.-Ing.e.h. W. Dahl  
Prof. Dr.-Ing. H.W. Gudenau  
Prof. Dr.-Ing. D. Senk

---

Band 6/2015

Shaker Verlag

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2015)

Copyright Shaker Verlag 2015

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-3926-9

ISSN 0943-4631

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich den vielen Menschen danken, die zum Gelingen meiner Promotion beigetragen haben.

Meiner Frau Annette, die mich in allen Höhen und Tiefen vor und nach der Zeit am Institut für Eisenhüttenkunde mit Geduld und Ausdauer unterstützt hat.

Meinen Kindern, die mir immer wieder den Blick auf das Wesentliche geschärft haben.

Meinen Eltern, die vorbehaltlos an mich glauben und zu mir stehen, meinen Geschwistern, die ihren Eltern darin nachkommen, ebenso wie meine Schwiegereltern, Schwägerinnen und Schwager: Ihr macht mich sehr stolz!

Den Kollegen von 2. Physikalisches Institut B: insbesondere Uwe Klemradt, Dagmar Carmele und Stephan Meyer.

Dem Institut für Eisenhüttenkunde: mahalo für die (fast) unbegrenzten Möglichkeiten!

Der Arbeitsgruppe „Werkstoffbehandlung“, insbesondere Florian Gerdemann und Christoph Keul, Vera Wirths und Alexander Zimmermann – und Klaus Herrmann, der sein Dilatometer beherrscht wie kein anderer.

Den vielen (damals noch) Studierenden: Jana Bläsius, Jongshun Bon, Jens Buchmann, Jens Dierdorf, Annette Elbert, Jan Hake, Alexander Mikloweit, Sergey Nazarenus, Johannes Ranft, Lena Rempel, Nils Reuther, Philipp Sommer.

Allen Unterstützern am DESY, insbesondere Thomas Lippmann, Andreas Stark und Christine Dippel.

Lars Peters vom Institut für Kristallographie.

Den Kollegen vom Institut für Bildsamer Formgebung, insbesondere Oliver Bülters.

Dem Exploratory Research Space der RWTH, insbesondere Elke Müller.

Der Institution Bürobier – und allen deswegen nicht namentlich Genannten.



## Kurzfassung

Die steigenden Anforderungen an Sicherheit, Komfort, Gewichts- und Emissionsreduzierung in der Automobilindustrie fordern eine stetige Weiterentwicklung der Stahlwerkstoffe. Das „Quenching and Partitioning“-Konzept (Q&P), eine Variante der TRIP-unterstützten Mehrphasenstähle, ist eine mögliche Lösung: durch ein Gefüge aus Martensit und filmartigem Restaustenit sollen höhere Festigkeiten als in TRIP-Stählen und höhere Dehnungen als in Martensiten erreicht und komplexe Bauteile industriell realisierbar werden. Die Einstellung des Gefüges erfolgt in der Wärmebehandlung. Aus dem Austenit wird auf die Abschrecktemperatur QT zwischen Martensitstart und -finish abgeschreckt (Quenching), so dass der Austenit partiell in Martensit umwandelt. In der folgenden isothermen Haltephase wird Kohlenstoff aus dem Martensit in Austenit umverteilt (Partitioning). Wegen der Kohlenstoffanreicherung sinkt die Martensitstarttemperatur des Austenits und beim finalen Abschrecken auf Raumtemperatur wird Restaustenit stabilisiert. Geeignete Legierungen basieren auf etablierten TRIP-Stählen, die zur Unterdrückung der Karbidausscheidung mit Silizium oder Aluminium legiert sind.

Das Q&P-Konzept geht auf das Modell des „eingeschränkte Paragleichgewichts“ nach [SPE03] zurück, das ein thermodynamisches Gleichgewicht bei Einschränkung von Mobilität und Aktivität der beteiligten Elemente formuliert. Unter zwei wesentlichen Annahmen wird das Modell auf die Umverteilung des Kohlenstoffs von Martensit in Austenit angewendet: die Phasengrenze zwischen Austenit und Martensit ist stabil, und die Umverteilung ist vollständig. Allerdings zeigt die Praxis Diskrepanzen zwischen Modell und Experimenten.

In bisherigen Untersuchungen des Q&P-Prozesses fehlt der zur Optimierung erforderliche Zusammenhang zwischen Prozess und Produktgefüge, weil die Mikrostruktur erst nach Prozessende untersucht wird und mögliche Gefügebestandteile nicht sicher zu unterscheiden sind.

In der vorgelegten Arbeit wird daher die Gefügeentwicklung bei der „Quenching and Partitioning“-Behandlung in-situ untersucht. An einem Si- und B-legierten TRIP-Stahl (Laborwerkstoff K1: 0,229 %C, 1,51 % Si, 1,49 % Mn, 0,003 % B) werden parallel zur Q&P-Wärmebehandlung in-situ Röntgenbeugungsexperimente in Transmission am Messplatz HARWI-II des Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) durchgeführt. Mit einer Zeitauflösung von weniger als 5 s werden Debye-Scherrer-Ringe aufgenommen und die Phasenanteile und Gitterparameter für kubisch-flächenzentrierten Austenit und Martensit durch eine Rietveldanalyse bestimmt. Ex-situ werden metallografisch-lichtmikroskopische und elektronenmikroskopische Untersuchungen ergänzt und die mechanischen Kennwerte an separat wärmebehandelten Sekundärproben bestimmt.

Während der Partitioningphase kann eindeutig eine isotherme Umwandlung von Austenit nachgewiesen werden. Der Umwandlungsverlauf ist umso schneller, je höher die Partitioningtemperatur ist. Die Umwandlung erfolgt im zweistufigen Prozess bereits auf Abschrecktemperatur und während der Wiedererwärmung auf die Partitioningtemperatur von 450 °C. Bei Erreichen der Partitioningtemperatur liegen daher deutlich niedrigere kfz-Phasenanteile gegenüber dem einstufigen Prozess mit gleicher Abschrecktemperatur vor. Die Umwandlung verläuft asymptotisch, die kfz-Phasenanteile am Ende des Partitionings

liegen im zweistufigen Prozess (ca. 12 %) geringfügig über denen im einstufigen Prozess (ca. 10 %). Die isotherme Umwandlung kann einem bainitischen Umwandlungsmechanismus zugeordnet werden, der belegt ist durch eine klare Orientierungsbeziehung zwischen Restaustenit und krz-Matrix, durch die im erweiterten ZTU-Schaubild gezeigte Fortsetzung der isothermen Bainitumwandlung unter  $M_s$  und durch das nadelartige Erscheinungsbild des Gefüges mit ausgeschiedenen Karbiden. Die isotherme Bainitumwandlung nach der auf Abschrecktemperatur QT unterbrochenen Martensitumwandlung kann durch zwei metallkundliche Mechanismen erklärt werden. Einerseits kann die verformungsinduzierte Verfestigung des Austenits, die eine weitere Martensitumwandlung verhindert, durch Erholungseffekte unwirksam werden. Andererseits können Kohlenstoffsenken wie die beobachteten Karbidausscheidungen oder lokale Kohlenstoffanreicherungen (z. B. an Versetzungen) eine niedrigere Kohlenstoffkonzentration verursachen, die zu einer höheren  $M_s$ -Temperatur führt und die weitere Umwandlung hervorruft. Nach der isothermen Umwandlung auf Partitioningtemperatur wandeln auch beim finalen Abschrecken auf Raumtemperatur weitere Austenitanteile um, besonders im einstufigen Prozess. Die Restaustenitgehalte bei Raumtemperatur liegen zwischen etwa sechs und zwölf Prozent. Der Restaustenit ist falmartig und durch eine ausgeprägte Orientierungsbeziehung mit der nadelartigen, kubisch-raumzentrierten Matrix verknüpft.

Für alle Prozessbedingungen steigt der krz-Gitterparameter während des Partitionings an. Aus der empirischen Korrelation zum Kohlenstoffgehalt folgt Anreicherung des Austenits mit Kohlenstoff, die umso ausgeprägter ist, je höher die Partitioningtemperatur und je länger die Partitioningzeit ist. Die höhere Kohlenstoffanreicherung führt zu höheren Restaustenitgehalten. Die Kohlenstoffdiffusion aus dem Martensit in den Austenit steht klar im Wettstreit mit der Phasenumwandlung. Die Veränderung des Gitterparameters schlägt daher deutlicher in den zweistufigen Versuchen durch, bei denen weniger Austenit parallel zur Kohlenstoffanreicherung umwandelt.

Die Zugfestigkeiten der Q&P-Gefüge liegen mit rund 1300 – 1400 N/mm<sup>2</sup> im Bereich martensitischer Stähle bei Bruchdehnungen  $A_{7,15}$  von 11,7 % und 10,9 %. Im Gleichmaßdehnungsbereich erfolgt eine verformungsinduzierte Umwandlung des Restaustenits (TRIP-Effekt). Die Kennwerte liegen über denen konventioneller Vergleichsgefüge (Bainit, Vergütungsgefüge) und sind vergleichbar mit Daten aus der Literatur zu ähnlichen Legierungskonzepten.

Die dargestellte Methodik ist hervorragend für die zukünftige Entwicklung des Q&P-Konzepts geeignet. Die zeitaufgelöste Messung von Phasenanteilen und Gitterparametern ermöglichen die Nachverfolgung der Umwandlungsprozesse und der Kohlenstoffanreicherung. Die nächsten Experimente sollten an einer Legierung mit stärker verzögerter Bainitumwandlung durchgeführt werden und den stärksten krz-Reflex in den Fokus nehmen, um die Kohlenstoffanreicherung im Detail zu beobachten und Eingangsdaten oder einen Datensatz zur Validierung thermodynamischer Simulationen zu generieren.

## Abstract

The increasing demand for passenger safety, comfort and efficiency is a continuous driver for the development of automotive steels. Actually the potential materials for the 3<sup>rd</sup> generation of the Advanced High Strength Steels (AHSS) are discussed.

A promising candidate is the so-called "Quenching and Partitioning" (Q&P) concept. It targets higher strength compared to TRIP-assisted steels and higher ductility compared to martensitics. The concept is based on the microstructure of retained austenite in a matrix of carbon-depleted martensite. The corresponding heat treatment consists of austenizing and quenching to the quench temperature QT between  $M_s$  and  $M_f$ . Thereby the austenite transforms partly to martensite. Quenching is followed by an isothermal holding at or above QT (1-/2-step Q&P) during which carbon partitions from martensite to austenite. Consequently the  $M_s$  temperature decreases and the austenite is retained at room temperature. Suitable alloys are based on TRIP-assisted steels using Si or Al to suppress carbides during partitioning.

The thermodynamics of the Q&P process are developed in the "constrained para-equilibrium" in [SPE03] featuring a constrained mobility and activity of the alloying elements. Hence the partitioning of carbon occurs from martensite to austenite under two conditions: the interface between the phases is immobile and carbon partitions completely from martensite to austenite. But the experimental evidence deviates from the model.

A further understanding and optimization of the concept is hindered by the missing link between the process and the development of the microstructure. The latter is up to now investigated at room temperature without a reliable distinction between desired and undesired constituents (e. g. tempered martensite versus isothermal bainite).

In the present work, the evolution of the microstructure is monitored for the experimental TRIP-alloy K1 containing Si and B (lab heat K1: 0.229 %C, 1.51 % Si, 1.49 % Mn, 0.003 % B). Diffraction experiments are performed with Synchrotron X-Ray radiation in-situ during the Q&P processing. Heat treatment and diffraction experiments are done at the beamline HARWI-II at Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY). Debye-Scherrer patterns are recorded with a TFT image plate detector circa each five seconds. A Rietveld analysis is implemented to determine the phase fraction and the lattice parameter for a face-centered cubic (fcc, austenite) and a body-centered cubic (bcc, martensite) phase. Complementary ex-situ investigations comprise metallography, electron microscopy and the determination of mechanical properties.

The experiments clearly reveal a bainitic phase transformation during the partitioning phase. The phase transformation is detected in the constant decrease of the fcc phase fraction. Its bainitic character is indicated by a clear orientation relationship between bcc and fcc phase and by the global microstructure of needle-shaped matrix, carbides and filmy retained austenite. It fits also the isothermal transformation behavior in the bainitic range above  $M_s$  illustrated in the conventional time-temperature-transformation diagram. Two metallurgical mechanisms may promote the isothermal transformation: recovery of austenite and/or additional undercooling due to local carbon depletion. Recovery of austenite occurs the quenching step of Q&P corresponds to an interrupted martensite transformation. The

athermal process is stopped at QT by strain energy in the austenite resulting from transformation induced dislocations. If the dislocations are annihilated or arranged differently by recovery during the partitioning, the martensite transformation may continue. Additional undercooling occurs for a local carbon enrichment, e.g. in the vicinity of dislocations or in form of carbides. Consequently the surroundings are carbon depleted which implies a decrease of  $M_s$ . That represents an additional undercooling at a constant QT stimulating the isothermal transformation.

The transformation is the faster the higher the temperature. It starts at QT and continues during re-heating to PT for  $PT > QT$  (2-step Q&P). The fcc phase fraction decreases asymptotically to 10 % in 1-step Q&P and to circa 12 % in 2-step Q&P during the investigated partitioning time of 70 s. Further austenite is consumed during the final quench to room temperature resulting in fractions of retained austenite between 6 % and 9 %. The morphology is filmy and a clear orientation relationship is observed to the matrix of needle-shaped bcc phase. The amount of retained austenite is linked to its estimated carbon content: the higher the carbon concentration, the higher the phase fraction. The carbon concentration in austenite is connected to its lattice parameter. A clear increase is observed in the diffraction experiments during partitioning. The carbon partitioning also interacts with the phase transformation. The change in the lattice parameter is less expressed where a significant phase transformation is indicated. That is because enriched – but not yet stabilized – austenite regions transform to the bcc phase.

The tensile strength after Q&P ranks between 1300 N/mm<sup>2</sup> and 1400 N/mm<sup>2</sup> at elongation at rupture from  $A7.15=11.7\%$  to  $=10.9\%$ . Hence the Q&P microstructure can compete with martensitic steels. Its mechanical properties are preferable to the behavior of conventional microstructures like fully isothermally transformed bainite or quench and tempered microstructures. Still there remains potential for optimization.

In summary the presented methodology represents an excellent experimental approach to understand the microstructure evolution during Q&P processing. Future work may concentrate on the improvement of alloy K1, or rather investigate an alloy with emphasized suppression of the bainitic transformation. For both the X-Ray detector position should cover the strongest fcc reflex with the maximum resolution to focus the carbon enrichment. In general the experimental evidence may be used as input data or validation for the advanced thermodynamic simulation of the Q&P process.

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Stand der Wissenschaft</b>	<b>2</b>
2.1. Gefüge von Stahlwerkstoffen	2
2.1.1. Phasenumwandlung in Stahlwerkstoffen	2
2.1.2. Austenit	4
2.1.3. Ferrit-/Perlitgefüge	5
2.1.4. Martensit	6
2.1.5. Bainit	12
2.2. Mehrphasenstähle	14
2.2.1. Entwicklungsgeschichte der Mehrphasenstähle	15
2.2.2. TRIP-unterstützte Mehrphasenstähle	16
2.3. Das „Quenching and Partitioning“ Konzept	17
2.3.1. Das eingeschränkte Paraequilibrium (CPE)	17
2.3.2. Q&P-Wärmebehandlung und Legierungskonzept	19
2.3.3. Mikrostruktur von Q&P-Gefügen	21
2.3.4. Grenzen des thermodynamischen Prozessmodells	25
2.3.5. Mechanische Eigenschaften und Anwendungsgebiete	26
2.4. Mikroskopische Methoden zur Gefügecharakterisierung	28
2.4.1. Metallografische Ätztechniken und Auflichtmikroskopie	28
2.4.2. Elektronenmikroskopie	30
2.5. Magnetische Methoden zur Gefügecharakterisierung	33
2.6. Gefügecharakterisierung mit Röntgenstrahlung	34
2.6.1. Eigenschaften von Röntgenstrahlung	34
2.6.2. Detektoren für Röntgenstrahlung	40
2.6.3. Beugung von Röntgenstrahlung	42
2.6.4. Aufnahme und Auswertung von Pulverdiffraktogrammen	48
2.6.5. Angewandte Gefügecharakterisierung mit Röntgenbeugung	53
2.7. Dilatometrie	55
<b>3. Experimente</b>	<b>57</b>
3.1. Untersucher Werkstoff K1	57
3.2. Beugungsexperimente mit Synchrotron-Röntgenstrahlung	59
3.2.1. Messplatz HARWI-II am DoppelRingSpeicher (DORIS) III	59
3.2.2. Versuchsaufbau für die Beugungsexperimente	59
3.2.3. Versuchsaufbau: Probenumgebung zur Wärmebehandlung	60
3.2.4. Korrelation von Dilatometer- und Röntgenbeugungsdaten	61
3.2.5. Versuchsprogramm	62

3.2.6. Quantitative Auswertung der Röntgen-Streubilder	63
3.3. Klassische Metallografie: Ätzung und Lichtmikroskopie	65
3.3.1. Probenpräparation (Lichtmikroskopie)	65
3.3.2. Selektive Gefügekontrastierung durch Ätzen	66
3.3.3. Dokumentation und Auswertung der Gefügebilder	66
3.4. Elektronenmikroskopie: EBSD und REM	66
3.4.1. Probenpräparation (EBSD/REM)	67
3.4.2. Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop (EBSD/REM)	67
3.5. Magnetische Bestimmung des Restaustenitgehalts	68
3.6. Wärmebehandlung von Zugproben im IEHK	68
3.6.1. Salzbadglühung von Rundzugproben für Anlassschaubilder	68
3.6.2. Glühen von Flachzug-Sekundärproben im TTS 820	69
3.7. Ermittlung von mechanischen Kennwerten	69
3.7.1. Zugversuche mit Rundzugproben	69
3.7.2. Zugversuche mit Flachzugproben	70
<b>4. Versuchsergebnisse</b>	<b>72</b>
4.1. Ergebnisse der Vorversuche	72
4.1.1. Anlassschaubild	72
4.1.2. Abschrecktemperaturen für verschiedene Martensitanteile	73
4.1.3. Wärmebehandlung von Sekundärproben im TTS 820	74
4.2. Übersicht über die Untersuchungsergebnisse	76
4.3. Messungen an HARWI-II	77
4.3.1. Zeit-Temperatur-Verläufe der Wärmebehandlungen	77
4.3.2. Dilatationsverhalten während der Wärmebehandlung	80
4.3.3. Qualitative Röntgendiffraktometrie	82
4.3.4. Rietveld-Analysen zur quantitative Röntgendiffraktometrie	84
4.4. Metallografische Untersuchungen	94
4.4.1. Gefügeuntersuchung mit Ätztechniken und Lichtmetallografie	94
4.4.2. Ergebnisse der Elektronenrückstreuung (EBSD)	96
4.4.3. Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie (REM)	100
4.5. Mechanischen Eigenschaften	108
4.6. Magnetische Restaustenitmessung an vorverformten Flachzugproben	109
<b>5. Diskussion</b>	<b>111</b>
5.1. Qualitative Auswertung der Debye-Scherrer-Ringe	111
5.2. Qualitative Auswertung der Diffraktogramme	111
5.3. Quantitative Auswertung der kfz-Phasenanteile	112

## Inhaltsverzeichnis

5.4. Quantitative Auswertung von Gitterparameter und Kohlenstoffanreicherung	116
5.5. Diskussion der Mikrostrukturuntersuchungen	120
5.5.1. Metallografie	120
5.5.2. Auswertung der EBSD-Ergebnisse	121
5.5.3. Auswertung der REM-Bilder	125
5.6. Ableitung des isothermen Umwandlungsmechanismus	129
5.7. Mechanische Eigenschaften	133
5.7.1. Mechanische Eigenschaften von Q&P- und Vergleichsgefügen	134
5.7.2. Zusammenhang der mechanischen Eigenschaften zum Restaustenitgehalt	136
5.7.3. Mechanische Kennwerte im Spiegel der Literatur	138
5.8. Kritik der Methodik	141
5.8.1. Untersucher Werkstoff: Laborlegierung K1	141
5.8.2. Röntgenbeugung als Untersuchungsmethode für Q&P	142
5.8.3. Nicht-röntgenografische Gefügeuntersuchungen	147
5.8.4. Sekundärproben und mechanische Kennwerte	149
<b>6. Zusammenfassung</b>	<b>150</b>
<b>7. Literaturverzeichnis</b>	<b>155</b>
<b>8. Anhang</b>	<b>165</b>
8.1 Gemessene Diffraktogramme und Rietveld-Anpassung	165
8.2 Vollständige EBSD-Ergebnisse	179