

Manfred Wießner

Hochtemperatur-Phasenanalyse am Beispiel martensitischer Edelstähle

DISSERTATION

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der technischen Wissenschaften

Doktoratsstudium der technischen Wissenschaften

Technische Physik



Graz University of Technology

Technische Universität Graz

Betreuer:

Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Manfred Leisch

Institut für Festkörperphysik

Graz, Oktober 2010

Inhaltsverzeichnis

<u>INHALTSVERZEICHNIS</u>	1
<u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	5
<u>DANKSAGUNG</u>	8
<u>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</u>	10
<u>1 ÜBERBLICK UND ZIEL DER ARBEIT</u>	11
<u>2 HOCHTEMPERATURRÖNTGENBEUGUNG</u>	13
2.1 EINLEITUNG	13
2.2 GRUNDLAGEN DER RIETVELDMETHODE	14
2.3 VERWENDETE MESSAPPARATUR ZUR DURCHFÜHRUNG DER HOCHTEMPERATURRÖNTGENBEUGUNGSVERSUCHE	15
2.4 BERÜCKSICHTIGUNG DES GERÄTEEINFLUSSES	16
2.5 LINIENVERBREITERUNG DURCH GITTERDEFEKTE	19
2.6 RÖNTGENDIFFRAKTOGRAMME MARTENSITISCHER CHROMSTÄHLE	21
2.7 GRENZEN EINES ISOTROPEN GITTERDEFEKTMODELLS-BESCHREIBUNG VON VERSETZUNGEN	23
<u>3 WEITERENTWICKLUNG DER RIETVELDMETHODE MITTELS BAYESIANISCHER STATISTIK</u>	26
3.1 EINLEITUNG	26
3.2 THEOREM VON BAYES	27
3.3 AUSWERTEALGORITHMEN	28
3.3.1 GRUNDGLEICHUNG	28
3.3.2 MONTE CARLO METHODEN	29
3.4 ANWENDUNG DER METHODE AN EINEM MARTENSIT MIT 12% CHROM UND 5% NICKEL	31

4	<u>DIFFERENTIAL-SCANNING-KALORIMETRIE</u>	36
4.1	BESCHREIBUNG DER MESSMETHODE DER WÄRMELEITUNGS-DSC	36
4.2	BESCHREIBUNG DER VERWENDETEN DSC	36
4.3	KALIBRIERUNG DER VERWENDETEN DSC	36
4.3.1	KALIBRIERUNG DER TEMPERATUR UND ENTHALPHIE MITTELS SEKUNDÄREN STANDARDS	37
4.3.2	KALIBRIERUNG DER WÄRMEKAPAZITÄT MIT EINEM WÄRMEKAPAZITÄTSSTANDARD	39
5	<u>HOCHTEMPERATURPHASENANALYSE AM SCHNELLARBEITSSTAHL</u>	44
5.1	BESCHREIBUNG SCHNELLARBEITSSTÄHLE	44
5.2	BESCHREIBUNG DES LEGIERUNGSSYSTEMS VON SCHNELLARBEITSSTÄHLEN	45
5.3	AUFBAU DER PHASEN IM SCHNELLARBEITSSTAHL AM BEISPIEL VON BÖHLER S290PM	46
5.3.1	AUSTENIT	47
5.3.2	MARTENSIT	48
5.3.3	M ₈ C ₇ -KARBID	49
5.3.4	M ₆ C-KARBID	52
5.4	PULVERMETALLURGISCH HERGESTELLTE SCHNELLARBEITSSTÄHLE	56
5.4.1	EINLEITUNG	56
5.4.2	CHARAKTERISIERUNG VON SCHNELLARBEITSSTAHLPULVER MITTELS HOCHTEMPERATURDIFFRAKTOMETRIE UND DIFFERENTIAL-SCANNING-KALORIMETRIE	56
5.4.3	RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIE	57
5.4.4	REM UND XRD AM AUSGANGSPULVER	58
5.4.5	ERGEBNISSE DER HOCHTEMPERATURRÖNTGENBEUGUNG AN SCHNELLARBEITSSTAHLPULVER	61
5.4.6	DIFFERENTIAL-SCANNING-KALORIMETRIE-MESSUNGEN AM SCHNELLARBEITSSTAHLPULVER, IM VERGLEICH ZU HT-XRD-ERGEBNISSEN	70
5.4.7	MIKROSTRUKTURELLE UNTERSUCHUNG DES SCHNELLARBEITSSTAHLPULVERS	73
5.4.8	ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNGEN AM SCHNELLARBEITSSTAHLPULVER	84
5.5	ERSTARRUNGSGEFÜGE DES IN DER DTA AUFGESCHMOLZENEN UND ERSTARRTEN S290PM	85
5.5.1	EINLEITUNG	85
5.5.2	GEFÜGEDARSTELLUNG EINER MIT 5K/MIN ABGEKÜHLTEN PROBE	85
5.5.3	XRD-PHASENANALYSE DER ERSTARRUNGSPROBE BEI RAUMTEMPERATUR	89
5.5.4	DIFFERENTIALTHERMOANALYSE BIS ZUR SCHMELZPHASE AN EINEM PULVERMETALLURGISCH HERGESTELLTEN SCHNELLARBEITSSTAHL	90
5.5.5	ZUSAMMENFASSUNG	91
5.6	CHARAKTERISIERUNG DER PHASEN BEIM HÄRTEN VON SCHNELLARBEITSSTAHL	91
5.6.1	HÄRTEVERHALTEN VON KONVENTIONELL ERSCHMOLZENEM SCHNELLARBEITSSTAHL	91
5.6.2	CHARAKTERISIERUNG EINES P/M SCHNELLARBEITSSTAHLS WÄHREND DES HÄRTENS FÜR UNTERSCHIEDLICHE ABKÜHLGESCHWINDIGKEITEN	105

5.7 ANLASSEN VON SCHNELLARBEITSSTAHL – EINFLUSS DES TIEFKÜHLENS AUF DAS ANLASSVERHALTEN	116
5.7.1 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG UND MESSERGEBNISSE	116
5.7.2 ZUSAMMENFASSUNG	130
<u>6 UMWANDLUNGSVERHALTEN EINES NICHTROSTENDEN MARTENSITISCHEN CHROMSTAHL MIT 5% NICKEL</u>	131
6.1 EINLEITUNG	131
6.2 UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE DER WÄRMEBEHANDELTEN PROBEN	131
6.2.1 HÄRTEN DER PROBEN	131
6.2.2 AUSLAGERUNGSVERSUCHE	139
6.2.3 HOCHTEMPERATURDIFFRAKTOMETRIE ZUR CHARAKTERISIERUNG DER AUSLAGERUNGSVERSUCHE	143
6.2.4 AUSWIRKUNGEN DER AUSLAGERUNGEN AUF DIE MAGNETISCHEN EIGENSCHAFTEN AN CROMSTAHL MIT 5% NICKEL (N404)	149
<u>7 ANWENDUNG DER HOCHTEMPERATUR-RÖNTGENBEUGUNG AUF NICHTMARTENSITISCHE EDELSTÄHLE</u>	158
7.1 HOCHTEMPERATUR-RÖNTGENBEUGUNG AN EINEM NICHTROSTENDEN DUPLEX STAHL	158
7.1.1 CHARAKTERISIERUNG DES GEFÜGES MITTELS EBSD UND EDX IM RASTERELEKTRONENMIKROSKOP	159
7.1.2 HOCHTEMPERATUR-RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIEANALYSE	164
7.1.3 GEFÜGE NACH DER WÄRMEBEHANDLUNG	167
7.2 ANWENDUNG DER RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIE AN EINEM KALTGEZOGENE NICKELFREIEN AUSTENITISCHEN WERKSTOFF	170
7.2.1 HOCHTEMPERATUR-RÖNTGENBEUGUNG AN EINEM AUSTENIT MIT 70% KALTVERFORMUNG	172
<u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	174

Zusammenfassung

Das Eigenschaftsprofil martensitischer Edelstähle wird gezielt durch die Wärmebehandlung eingestellt. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, die metallkundlichen Vorgänge durch Hochtemperaturphasenanalyse zu charakterisieren. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, wie durch die gleichzeitige Anwendung unterschiedlicher Messmethoden ein sehr umfangreiches Bild über das Werkstoffverhalten beschrieben werden kann, das nicht nur auf martensitische Edelstähle beschränkt bleibt.

Der Schwerpunkt bei den Analysenmethoden liegt auf der Hochtemperaturröntgenbeugung, aber auch Dilatometrie und Differential-Scanning-Kalorimetrie werden dazu herangezogen.

Bei den Auswertungen der Hochtemperaturröntgendiffraktogramme wird ein Auswertalgorithmus verwendet, bei dem der Geräteinfluss mitberücksichtigt wird. Es kann demonstriert werden, dass das angewandte Fundamentalparametermodell für Bragg-Brentano-Aufbauten auch bei der Verwendung einer Parallelstrahl-optik (Göbelspiegel) und eines „Ortsempfindlichen Detektors“ problemlos verwendet werden kann. In diesem Fall verlieren die physikalischen Parameter jedoch ihre Bedeutung. Gitterdefekte, die zu einer Verbreiterung der Röntgenpeaks führen, werden mit einer „Size-Strain“-Analyse (Double-Voigt-Modell) ausgewertet.

Ein Kernpunkt der Arbeit besteht in der grundlegenden Weiterentwicklung der Rietveldmethode, die zur quantitativen Charakterisierung der Röntgendiffraktogramme verwendet wird. Es zeigt sich, dass mit der Anwendung der Bayesianischen Statistik auf die Rietveldmethode die Verteilungsfunktionen aller Parameter des Rietveldmodells wie Phasenanteile und Gitterparameter direkt bestimmbar sind. Die Auswertungen erfolgen mittels Monte Carlo Methode, indem der Metropolis-Hastings Algorithmus verwendet wird. Demonstriert wird diese neue Methode bei der Auswertung der Hochtemperaturröntgendiffraktogramme eines martensitischen Werkstoffs. An dem Chromstahl mit 5% Nickel werden beim Härten der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung und bei der Martensitumwandlung während des Abkühlens Wahrscheinlichkeiten der Gitterparameter- sowie der Phasenanteilverteilungen bestimmt.

Für die Auswertungen der Diffraktogramme von Schnellarbeitsstählen ist es notwendig, aus den Reinphasen für Austenit, Ferrit, V_8C_7 und Fe_3W_3C für die untersuchten Legierungen die exakten Atompositionen und die chemische Zusammensetzung jeder Position zu bestimmen. Mit der Röntgendiffraktometrie und aus der chemischen Zusammensetzung von Mikrosondenuntersuchungen der Einzelphasen werden am Beispiel eines pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstahls exakte Struktur-

modelle dieser Phasen bestimmt. Systematische Fehler bei Phasenmengenauswertungen werden dadurch vermindert.

Die Charakterisierung von Schnellarbeitsstahlpulver, Ausgangspunkt von pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstählen, erfolgt mit der Hochtemperaturröntgenbeugung, um die Bildung von M_6C , das im Ausgangspulver noch nicht vorhanden ist, und das Auflösen von M_8C_7 -Karbiden zu quantifizieren. Analysen der Gitterdefekte und der Gitterparameter dienen zur Vervollständigung der dabei stattfindenden Vorgänge auf atomarer Ebene. Ergänzend werden die Phasenumwandlungspunkte mittels Differential-Scanning-Kalorimetrie bestimmt. Lichtmikroskopische Aufnahmen und Darstellungen im Rasterelektronenmikroskop vor und nach der Wärmebehandlung schließen die Analyse des Pulvers ab und bilden die Morphologieänderung während der Wärmebehandlung ab.

Beim Härten des Schnellarbeitsstahls wandelt der Ferrit in Austenit um, und ein Teil der Karbide werden aufgelöst. Der überschüssige Kohlenstoff wird im Austenit in den Zwischengitterplätzen gelöst. Die Wärmebehandlung wird in einem Dilatometer durchgeführt und die Phasenumwandlungen sowie Auflösung und Ausscheiden von Karbiden über Längenänderungen werden nachgewiesen. Der Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit von Schnellarbeitsstahl auf Phasenmengen, Kohlenstoffgehalt im Martensit, relativen Kohlenstoffgehalt im Austenit und der Gitterdefekte der einzelnen Phasen werden mit der Röntgendiffraktometrie und Dilatometrie bestimmt. Durch Linienüberlagerungen und Kleinheit der Effekte in den Röntgendiffraktogrammen ist das nur durch die Korrektur des Geräteinfluss in den Rietveldauswertungen möglich.

Das endgültige Eigenschaftsprofil von Schnellarbeitsstählen wird endgültig durch das mehrmalige Anlassen im Temperaturbereich zwischen 500°C und 600°C . Ausführlich wird die Entwicklung von Phasenmengen, Kohlenstoffgehalt im Austenit und Martensit und der Abbau von Defekten in den Karbiden während des Anlassens mit der Hochtemperatur-Diffraktometrie bestimmt. Die Untersuchungen erfolgen an zwei unterschiedlichen Zuständen. Die eine Probe wird nach dem Härten tiefgekühlt, die andere nur auf Raumtemperatur abgekühlt.

Das Umwandlungsverhalten eines nichtrostenden martensitischen Chromstahls mit 5% Nickel wird mittels der Hochtemperaturröntgenbeugung analysiert. Das aus den Röntgendiffraktogrammen bestimmte Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubild beinhaltet Phasenmengen, Gitterparameter, Gitterdefekte und Umwandlungspunkte. Während der Auslagerungsversuche wird die Bildung von „Reverted Austenite“ aufgezeigt und die Auswirkungen auf die magnetischen und elektrischen Eigenschaften werden bestimmt.

Im Schlusskapitel wird gezeigt, dass die verwendeten Auswertalgorithmen der Röntgenbeugung weitaus breiter verwendet werden können, indem die Hochtemperatur-

röntgenbeugung Anwendung auf Nichtmartensitische Edelstähle findet. Im ersten Beispiel werden in einem Duplex-Gefüge (Austenit-Ferrit) Phasenumwandlungen sowie Änderungen der Gitterparameter während eines Hochtemperaturversuchs ausgewertet. Electron-Backscatter-Diffraction und chemische Analysen mittels EDX ergänzen die Röntgenbeugungsuntersuchungen.

In einer ergänzenden Untersuchung erfolgt die Analyse des Einflusses der Kaltverformung von Austenit auf Gitterdefekte. Bei der anschließenden Wärmebehandlung wird in-situ der Abbau der Defekte studiert.

Die in dieser Arbeit entwickelten und dargestellten Methoden der Hochtemperaturphasenanalyse stellen ein wertvolles Charakterisierungsverfahren in der Werkstoffentwicklung und -analyse von Werkzeugstählen dar. Die Anwendung kann nicht ausschließlich auf diesem Gebiet gesehen werden, sondern erstreckt sich mitunter auch auf weitere metallische Werkstoffe.

Danksagung

Ich möchte all jenen meinen Dank aussprechen, die mich bei der Entstehung der Dissertation unterstützt haben.

Mein großer Dank gilt Herrn Prof. Manfred Leisch für die exzellente Betreuung und von ihm die aufgebrachte Geduld. Nur durch seine wertvollen Tipps und Anregungen war es mir möglich, die Arbeit in der vorliegenden Form zu vollenden.

Ganz großen Dank verdienen meine langjährigen Arbeitskollegen Ing. Herbert Emminger und Leopold Kebritsch bei der tatkräftigen Unterstützung im Hinblick auf die experimentellen Adaptierungen und experimentellen Arbeiten.

Bedanken möchte ich mich weiters bei Egon Kaiser für die Dilatometerversuche sowie bei Franz Wedl für die ausgezeichneten Gefügeätzungen.

Dankend erwähnen möchte ich die Unterstützung von Gerold Kvas und Dr. Carlos Martinez am Rasterelektronenmikroskop und Ing. Gerhard Wiedner für die Einschulung in die Röntgendiffraktometrie und die Rietveldmethode.

Mein großer Dank gilt Herrn Dr. Siegfried Kleber, von dem ich bei unzähligen Diskussionen sehr viel über die Mechanismen in den Werkzeugstählen während der Wärmebehandlung erfahren durfte.

Weiters danke ich Herrn Prof. Alfred Kulmburg für die umfangreich zur Verfügung gestellte Literatur und die Hilfe bei den gemeinsamen Publikationen.

Bei Herrn Siegfried Schider und DI Michael Walter möchte ich mich für die ausgezeichneten Diskussionsanregungen bedanken.

Bedanken möchte ich mich zudem, stellvertretend für die Firma Böhler-Edelstahl, bei den Herren DI Hubert Lenger und Dr. Wolfgang Schützenhöfer.

Dankend erwähnen möchte ich Prof. Reinhold Ebner für die Ermöglichung der Durchführung hochauflösender REM-Aufnahmen sowie für die Durchsicht der Arbeit.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei meiner Ehefrau Katharina Wießner für die kritische Durchsicht und die Durchführung umfangreicher stilistischer Korrekturen an der Arbeit.

Besonderer Dank ergeht an meine Eltern Juliana und Albert Wießner für ihr Verständnis und ihre Unterstützung.

Abkürzungsverzeichnis

c_p	Spezifische Wärme bei konstantem Druck
DSC	Differential Scanning Calorimetry (dynamische Differenzkalorimetrie)
EBSD	Electron Backscatter Diffraction (Beugung von rückgestreuten Elektronen)
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (energiedispersive Röntgenbeugung)
FWHM	Full Width at Half Maximum (volle Breite bei halber Höhe)
HTK	Hochtemperaturkammer
NIST	National Institute of Standards and Technology
PM	Pulvermetallurgisch
REM	Rasterelektronenmikroskop
XRD	X-ray Diffraction (Röntgenbeugung)

1 Überblick und Ziel der Arbeit

Das Eigenschaftsprofil metallischer Werkstoffe wird in einem entscheidenden Maß von der Mikrostruktur beeinflusst. Durch gezielte Wärmebehandlungen lassen sich über Änderungen in der Mikrostruktur bewusst die Eigenschaften verändern. Am Beispiel der martensitischen Edelstähle werden in dieser Arbeit Methoden der Hochtemperaturphasenanalyse mit dem Hauptschwerpunkt auf Hochtemperaturrentgenbeugung entwickelt und demonstriert, die es erlauben, Änderungen in der Mikrostruktur darzustellen. Es erfolgt ein Vergleich von Ergebnissen der Röntgenbeugung mit der Dilatometrie und der Differential-Scanning-Kalorimetrie, so dass vorhandene Stärken und Schwächen der Röntgenbeugung im Kontext alternativer Methoden aufgezeigt werden können. Als möglicher Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch die eingeschränkte Anwendbarkeit anzuführen, da mit den oben erwähnten Methoden nur integrative Betrachtungen möglich sind. Deswegen wird es in den Untersuchungen notwendig, auf Lichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie und Electron-Backscatter-Diffraction (EBSD) zurückzugreifen. Erst durch die Kombination unterschiedlicher Untersuchungsmethoden gelingt es, ein umfassendes Bild über die metallkundlichen Vorgänge während der Wärmebehandlung zu erhalten. Des Weiteren werden im Speziellen in den Röntgendiffraktogrammen Effekte sichtbar, die sich auf atomarer Ebene ereignen. Vor allem in Relation zu den Methoden der Dilatometrie und Differential-Scanning-Kalorimetrie lassen sich Reaktionen und Wechselwirkungen den einzelnen Phasen gezielt zuordnen. Im Rahmen der Arbeit wird die klassische Rietveldmethode weiterentwickelt, die eine Standardmethode zur Auswertung der Röntgendiffraktogramme darstellt, indem die Bayesianische Statistik auf sie angewandt wird. Für die Durchführung der Rechnungen werden im Speziellen Monte-Carlo-Methoden genutzt. Die dargestellte Methode zeigt spezifische Vorteile bei Diffraktogrammen, welche einen relativ hohen Anteil an statistischem Rauschen aufweisen, was bei zeitabhängigen Untersuchungen auftreten kann. Die Ergebnisse der Rietveldmethode werden in dieser neuen Methode in Form von Wahrscheinlichkeitsverteilungen dargestellt.

Die Hochtemperaturphasenanalyse wird am Beispiel der in der Literatur sehr gut beschriebenen Schnellarbeitsstähle angewandt. Dabei werden die erhaltenen Ergebnisse mit den Zielsetzungen Phasenstabilität von Martensit und Austenit, Kohlenstoffgehalt und Änderungen im Kohlenstoffgehalt auch im Zusammenhang mit Ausscheidungen,

Karbidanteile im Kontext der bereits bestehenden Literatur betrachtet. Einen weiteren großen Schwerpunkt bildet die Analyse von Eisen-Chrom-Nickellegierungen, welche durch die Bildung von Nickelmartensit bei bereits 550°C durch Rückumwandlung von Austenit gekennzeichnet. Während in den Schnellarbeitsstählen der Kohlenstoff eine zentrale Rolle einnimmt, da er die Bildung von Karbiden und tetragonaler Verspannung im Martensit, die Stabilität des Austenits und die Bildung von Sekundärhärtetekarbiden beeinflusst, werden in den Nickelmartensiten Mechanismen wie die Bildung von intermetallischen Phasen oder die bereits erwähnte Rückumwandlung von Austenit bedeutend.

Im Ausblick der Arbeit erfolgt eine Darstellung von Hochtemperaturröntgenbeugungsanalyse an einem verformten Austenit sowie einem Duplexgefüge. An Hand dieser Beispiele wird gezeigt, dass die Hochtemperaturröntgenbeugung nicht nur für martensitische Gefüge, sondern für die unterschiedlichsten Legierungssystemen im Rahmen metallkundlicher Fragestellungen verwendet werden kann.

2 Hochtemperaturrentgenbeugung

2.1 Einleitung

„Die Röntgenfeinstrukturanalyse (XRD - X-Ray-Diffraction) ist die wichtigste Methode zur Strukturauflösung kristallisierter Materials“ [1]. In dieser Arbeit soll konkret am Beispiel von Legierungssystemen, die zur Gruppe der Edelstähle gehören, aufgezeigt werden, dass die Röntgenbeugung, und im Speziellen die Hochtemperaturrentgenbeugung, zumindest eine wichtige Methode bei der Analyse der metallkundlichen Vorgänge während Wärmebehandlungen darstellt. Zu den Grundlagen der Röntgenbeugung existiert sehr umfangreiche Literatur. Die zur quantitativen Bestimmung von Phasen verwendete Rietveldmethode ist u. a. in [1] beschrieben. Bei dieser Methode wird eine vorgegebene Struktur verfeinert, wobei fehlerhafte oder stark von der zu beschreibenden Realität abweichende Strukturen zu falschen Ergebnissen führen können. Im Gegensatz zur Linienprofilanalyse ergeben sich die Intensitäten der Beugungsreflexe bereits aus der vorgegebenen Struktur. In der Arbeit [2] werden die prinzipiellen Möglichkeiten aber auch Grenzen der Hochtemperatur-Rietveldanalyse im Besonderen ausführlich dargestellt.

In guter Näherung kann das sich ergebende Diffraktogramm als Faltung zwischen einer Gerätefunktion und den Gitterdefekten in der Probe beschrieben werden. Ist aber die Gerätefunktion des verwendeten Diffraktometers ausreichend bekannt, kann bei einer Entfaltung die Verbreiterung, welche durch Gitterdefekte verursacht wird, gezielt bestimmt werden. Bei der herkömmlichen Rietveldmethode werden *least squares* Verfeinerungen durchgeführt, bis die Summe der kleinsten Fehlerquadrate zwischen dem gemessenen und modellierten Diffraktogramm ein Minimum annimmt. Zusätzlich lässt sich diese Verfeinerung mit unterschiedlichen logischen Bedingungen kombinieren, die sich aus chemischen oder physikalischen Eigenschaften des zu untersuchenden Systems ergeben. Im Rahmen dieser Arbeit wird im Abschnitt 3 eine Monte-Carlo-Methode entwickelt werden, die auf die „Bayesianische Statistik“ zurückgreift und deren Auswertungen über die klassischen *least squares* Verfeinerungen hinausreicht. Grundgedanke dieser weiterentwickelten Rietveldmethode ist, dass als Auswertungsergebnis nicht nur die wahrscheinlichsten Werte, sondern darüber hinaus

Verteilungen bestimmt werden. Die erhaltenen Verteilungen spiegeln die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten bestimmter Messwerte einer Messgröße wider. Mögliche Korrelationen zwischen verschiedenen Parametern ergeben sich mit dieser Methode direkt. Bei der Bestimmung von zeit- und temperaturlösenden Phasenumwandlungen bei Edelstahl ergeben sich in sehr vielen Fällen grundsätzliche Beschränkungen in der Messzeit, was zur Folge hat, dass ein hoher Anteil an verrauschtem Signal den Diffraktogrammen überlagert ist. Im Gegensatz zur herkömmlichen Rietveldmethode ergibt sich zwanglos eine Abschätzung über die Genauigkeit der erhaltenen Parameter, speziell wenn die Messungen stark verrauscht sind.

2.2 Grundlagen der Rietveldmethode

Die Rietveldmethode ist in der Literatur [1][2][3][4] ausgiebig dargestellt, so dass in diesem Abschnitt zur Beschreibung der Auswertung nur die Grundgleichung dargestellt wird. Die Auswertemethode eignet sich ausgezeichnet zur Modellierung von Diffraktogrammen im Rahmen der kinematischen Beugungstheorie, da auch bei Überlagerungen die Beugungspeaks der einzelnen Phasenbestandteile separiert werden können. Zu diesem Zweck werden die Beugungspeaks jeder einzelnen Phase bestimmt und für diskrete Punkte aufsummiert. An einem beliebigen Punkt i des modellierten Röntgendiffraktogramms ergeben sich die berechneten Intensitäten als Summe der auftretenden Beugungspeaks und dem Untergrund [1]. Als Näherung können weiter entfernte Beugungspeaks, wenn deren Einfluss nur noch gering ist, vernachlässigt werden. Die Grundgleichung der Rietveldauswertung ist in Gl. 1 dargestellt (z.B. aus [1]).

$$y_{ci} = S \cdot \sum_K L_K \cdot |F_K|^2 \cdot \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) \cdot P_K \cdot A \cdot S_r \cdot E + y_{bi} \quad \text{Gl. 1}$$

y_{ci}	Intensität modelliertes Diffraktogramm an der Stelle i
S	Skalierungsfaktor
L_K	enthält Lorentz, Polarisations- und Multiplizitätsfaktor
F_K	Strukturfaktor des Reflexes K
Φ	Funktion für das gewählte Reflexprofil
θ_K	Winkel des Reflex K
θ_i	Winkel Punkt i
P_K	Lorentz-Polarisationsfunktion an der Position des Reflexes K
A	Absorptionsfaktor
S_r	Faktor für Oberflächenrauigkeit
E	Extinktionskoeffizient
y_{bi}	Untergrund am Punkt i

Für jeden gemessenen Punkt des Diffraktogramms wird die Differenz zwischen modelliertem Spektrum und gemessenem Diffraktogramm bestimmt. Die Summe der Abstandsquadrate S_y (Gl. 2) ist die Größe, die durch die Veränderung der Parameter minimiert wird. Falls die Datenpunkte unterschiedlich stark in der Summe S_y berücksichtigt werden sollen, so kann dies mit unterschiedlichen Gewichtungsfaktoren bewerkstelligt werden.

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad \text{Gl. 2}$$

S_y	Summe der Abstandsquadrate zwischen Messung und Modell
w_i	Wichtungsfunktion
i	Datenpunkt i
y_{oi}	gemessene Intensität des Diffraktogramms an der Stelle i
y_{ci}	modellierte Intensität des Diffraktogramms an der Stelle i

Da die beobachtete Intensität y_{oi} an der Stelle i einer Zählung entspricht und die Verteilung der Poissonverteilung gehorcht, ergibt sich der relative Fehler zu $\sqrt{y_{oi}}$. Als Gewichtsfunktion wird z.B. das Quadrat des Kehrwertes des relativen Fehlers herangezogen.

2.3 Verwendete Messapparatur zur Durchführung der Hochtemperaturrentgenbeugungsversuche

Bei den durchgeführten Röntgenbeugungsuntersuchungen wurde ein D8 Advance Diffraktometer der Firma Bruker AXS verwendet, das jedoch von einem klassischen Bragg-Brentano-Gerät abweicht. Auf der Primärseite erzeugt ein Göbelspiegel aus dem Primärstrahl einen parallelen Strahl. Der Vorteil gegenüber einem Bragg-Brentano-Aufbau ist die Tatsache, dass auch bei einer in der Höhe dejustierten Probe noch sehr hohe Intensitäten erreicht werden können [5]. Für die Versuche wurde eine Chromröhre verwendet. Chrom- $K\alpha$ -Strahlung besitzt eine längere Wellenlänge als z.B. Kupfer- $K\alpha$ -Strahlung, was die Separierung von überlagerten Beugungspeaks erleichtert.¹ Außerdem neigt Eisen bei Cu-Strahlung zu stärkerer Röntgenfluoreszenz [6] und besitzt eine ca. dreimal geringere Eindringtiefe als Chrom- $K\alpha$, so dass sich mögliche Oxidationen an

¹ Ausnahmen für einzelne Versuche beim verwendeten Röntgendiffraktometer und der Strahlung sind speziell gekennzeichnet.

der Probenoberfläche während der Wärmebehandlung negativ auswirken können. Zur Detektierung der Röntgenstrahlung wird statt eines Szintillationszählers ein *ortsempfindlicher Detektor* (Position Sensitive Detector) verwendet. Der ortsempfindliche Detektor registriert gleichzeitig die Röntgenquanten winkelaufgelöst über $\Delta 2\theta = 8^\circ$. Dem Zeitgewinn steht eine zusätzliche Linienverbreiterung der Beugungsreflexe, welche in der Regel nach R. W. Cheary und A. A. Coelho [7] asymmetrisch ausfällt. Im Rahmen dieser Arbeit wird für praktische Auswertungen der Messgeräteeinfluss standardmäßig als Faltung mitberücksichtigt, die zusätzliche Linienverbreiterung wirkt sich nicht als systematischer Fehler auf die Auswertungen aus. Als Heizsystem kommt eine serienmäßige Hochtemperaturkammer mit der Typenbezeichnung HTK 1200 der Firma Anton Paar zum Einsatz [8]. In Folge der thermischen Ausdehnung des Systems Probenhalter und der Probe ändert sich die Position der Probenoberfläche während des Versuchs [2]. Der parabolisch gekrümmte Göbelspiegel sorgt im Vergleich zum Bragg-Brentano-Aufbau für hohe Beugungsintensitäten. Die Änderung der Höhenposition der Probe muss jedoch bei den Rietveldverfeinerungen mitberücksichtigt werden. Kleine Beugungswinkel sind bei der Verschiebung der Beugungspeaks stärker betroffen als größere. Bei $2\theta=180^\circ$ tritt keine Verschiebung auf. Eine geeignete quantitative Beschreibung der relativen Verschiebung wird mit der Nelson-Riley-Korrektur erreicht (Gl. 3) [9][10](S.180-188).

$$\frac{\Delta\theta}{\theta} = \frac{\Delta R}{R} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad \text{Gl. 3}$$

ΔR	Höhenverschiebung
R	Radius Röhre-Detektor-Mittelpunkt
θ	Beugungswinkel

2.4 Berücksichtigung des Geräteeinflusses

Mit der Rietveld-Methode können an den gemessenen Röntgendiffraktogrammen quantitative Phasenanteile, Gitterparameter oder Gitterdefektdichten bestimmt werden. Die Beugungspeaks werden durch Gitterbaufehler, die zu einer nicht exakten Erfüllung der Auslöschungsbedingungen führen, verbreitet [11]. Bei dem verwendeten Diffraktometer kann ein nicht zu vernachlässigender Anteil der gemessenen verbreiteten Beugungspeaks jedoch auch auf das Messgerät zurückgeführt werden. Um präzise Werte zu erhalten, ist es notwendig, die davon geräteabhängige Peakverbreiterung zu

kennen. Durch eine Modellierung der Diffraktion lässt sich das Beugungsdiagramm (Y) als Faltungsintegral eines geräteabhängigen (G) und eines probenabhängigen Anteils (S) darstellen (siehe – in symbolischer Darstellung). Die Gerätefunktion (G) kann nun wiederum als Faltungsintegral des Emissionsprofils der Röhre (W) und des Blendensystems (B) beschrieben werden (siehe Gl. 4) [12][13][14].

$$Y(2\theta) = G \times S = (W \times B) \times S$$

Gl. 4

Y	modelliertes Beugungsdiagramm im Fourierraum
G	geräteabhängiger Anteil im Fourierraum
S	probenabhängiger Anteil im Fourierraum
W	Emissionsprofil der Röhre
B	Einfluss des Blendensystems

Der Diffraktometereinfluss kann nun mit nahezu jeder Probe, welche kaum Gitterdefekte sowie eine ausreichend große Anzahl von Beugungsreflexen aufweist, bestimmt werden. Vor allem bei kleinen Beugungswinkeln zeigen sich die Auswirkungen des Blendensystems, während die gerätebedingte Peakverbreiterung für hohe Beugungswinkel vorwiegend vom Emissionsprofil der Röntgenröhre verursacht wird [13]. Bei den hier durchgeführten Messungen werden der NIST-Standard 660a (Lanthanhexaboridpulver) und NIST-Standard 640c (Silizium) verwendet. Diese Pulver besitzen auch für langwelligere Chrom- $K\alpha$ -Strahlung noch eine ausreichend hohe Anzahl von Beugungsreflexen. Da der Gitterparameter sehr präzise bekannt ist, kann neben der Linienform auch die Linienposition kalibriert werden.

Robert W. Cheary und Alan A. Coelho entwickeln ein fundamentales Bragg-Brentano-Diffraktometermodell [12][15][16], das die Peakverbreiterung als Funktion des verwendeten geometrischen Aufbaus beschreibt. Ziel ist es, die Parameter eines Bragg-Brentano-Modells zu finden, welches die gleiche Peakverbreiterung wie das verwendete Gerät verursacht. Die Wellenlängenanteile der verwendeten Chromstrahlung sind nicht bekannt und müssen mitbestimmt werden. Eine Änderung des Intensitätsprofils durch den Göbel-Spiegel kann nicht von vornherein ausgeschlossen werden.

In den verwendeten Softwarepaketen Topas 2.1 und Topas 3.0, welche dieses Modell verwenden, werden die Parameter des Fundamentalparametermodells und der wellenlängenabhängigen Intensitätsverteilung der Röntgenröhre solange variiert, bis die Differenz zwischen dem gemessenen NIST-Standard Diffraktogramm und dem modellierten Diffraktogramm ein Minimum annimmt. Ein Vergleich zwischen Messung

und Modell für zwei unterschiedliche Beugungswinkel und drei unterschiedliche Festblenden für die Röntgenröhre zeigt die Abb. 1.

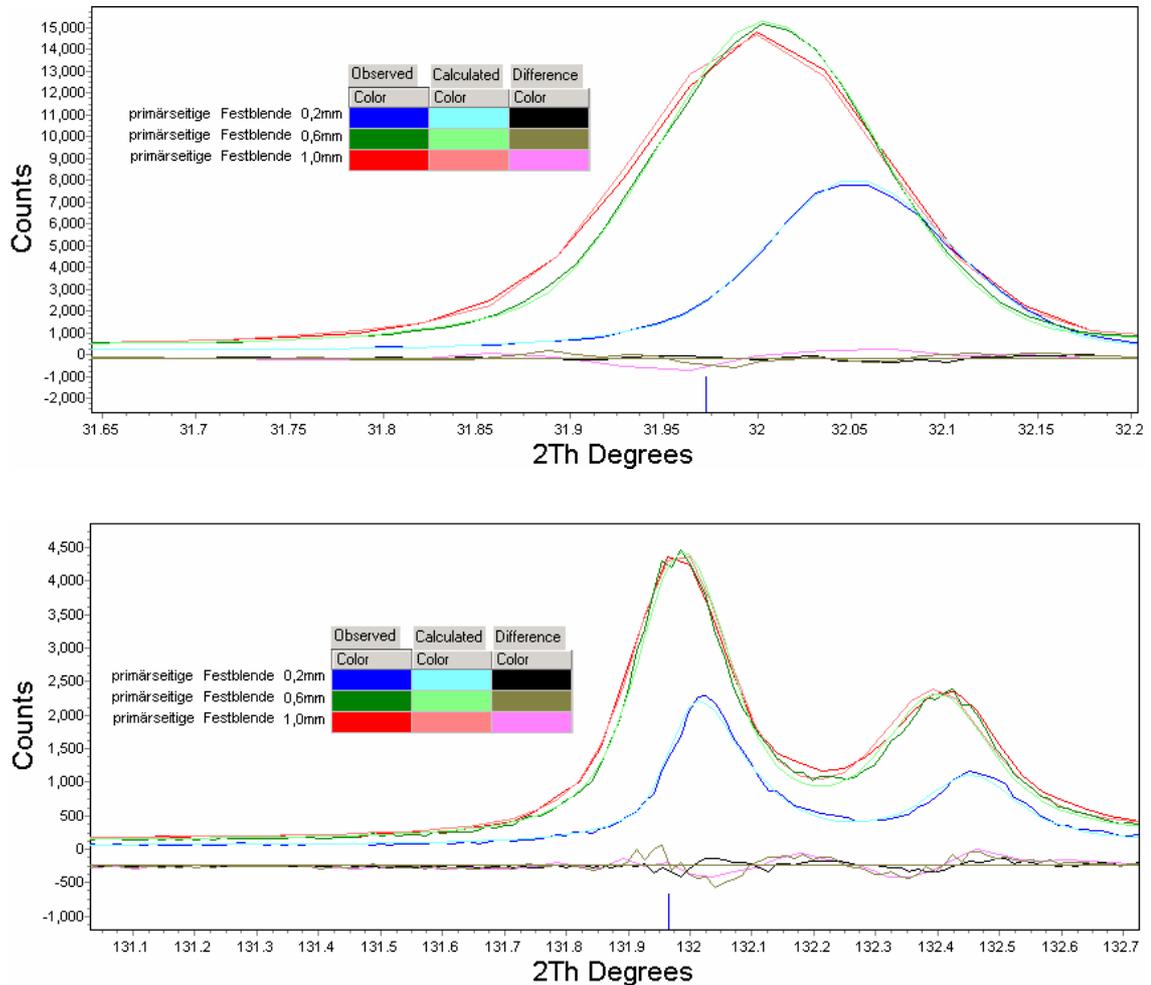


Abb. 1: Diffraktogrammausschnitte: Vergleich gemessenes und mittels Fundamentalparametermodell gefittetes Diffraktogramm für unterschiedliche primärseitige Festblenden (001 und 311-Reflex des Lanthanhexaborids)

Für kleine 2θ -Beugungswinkel zeigt sich am Beispiel des 001-Reflexes in der Abb. 1 der Einfluss der primärseitigen Schlitzblendenbreite in der Halbwertsbreite bzw. in der Intensität der Beugungsreflexe. Für die Schlitzblende 0,2mm zeigt der 001-Reflex eine Breite (FWHM) von $0,11^\circ$, für 0,6mm $0,14^\circ$ und für 1,0mm von $0,15^\circ$. Die Verschiebung des Reflexes für die 0,2mm-Blende wird durch die veränderte Lage des Schlitzes beeinflusst. Bei großen 2θ -Beugungswinkeln wirkt sich die Blende in der Breite der Beugungsreflexe kaum aus. Die Verschiebung des 311-Reflexes für die 0,2mm Schlitzblende lässt sich wieder auf die veränderte Lage des Schlitzes rückführen. Die Breite des 311-Reflexes wird vorwiegend von der verwendeten Strahlung (K_{λ_1} - K_{λ_2} -

Duplett) beeinflusst. Es zeigt sich, dass der verwendete Fundamentalparameteransatz eine genügend große Anzahl von Modellparametern zur Verfügung stellt, um auch vom klassischen Bragg-Brentano-Aufbau abweichende Diffraktometer ausreichend zu beschreiben. Die einzelnen Fitparameter des Modells verlieren in diesem Fall ihre physikalische Bedeutung. Ziel ist es, vorwiegend die Gerätefunktion als Funktion des Beugungswinkels 2θ möglichst präzise zu bestimmen, und dies nicht nur in numerischer Funktion, sondern auch in analytischer Form. Als Ergebnis ergibt sich ein vergleichbares Bragg-Brentano-Gerät, das die idente Gerätefunktion wie das verwendete Diffraktometer aufweist.

Die Messung des Geräteinflusses wurde bereits in der Dissertation von J. Bergmann [17] beschrieben und durchgeführt. In [14] wird eine Methode vorgestellt, die auf eine Monte Carlo „Raytracing“ Methode zurückgreift, welche mit einem fundamentalen Modell kombiniert ist, um das Diffraktometer zu charakterisieren. Im Rahmen dieser Untersuchungen werden die Arbeiten zur Bestimmung des Geräteinflusses im Softwarepaket Topas durchgeführt.

2.5 Linienverbreiterung durch Gitterdefekte

Jede Störung des idealen Kristallgitters führt zu Linienverbreiterungen der Beugungspeaks. Wird ein Kristall durch Versetzungsfelder (Kleinwinkelkorngrenzen, Stapelfehler, Zwillinge oder andere ausgedehnte Kristallstörungen) in kleinere, inkohärent beugende Domänen geteilt, führt das zu einer Linienverbreiterung aufgrund der endlichen Domänengröße. Versetzungen, Leerstellen, interstitiell bzw. substitutionell eingebaute Atome führen dagegen zu einer Linienverbreiterung durch Gitterverzerrungen [13]. Da beide Phänomene gekoppelt auftreten, wird eine physikalische Interpretation erschwert.

Bereits Scherrer macht die Beobachtung, dass die Linienbreite invers zur Domänengröße ist. Dieser physikalische Zusammenhang wird in der nach ihm benannten Gleichung ausgedrückt (Gl. 5). Stokes & Wilson nutzen eine allgemeinere Betrachtung der Peakverbreiterung β_c (*Full Width at Half Maximum*) als Folge der endlichen Domänengröße, die unabhängig von der Verteilungsfunktion der Kristallform und Symmetrie ist (Gl. 5).

$$\beta_c = \lambda / (L_{vol} \cdot \cos \theta)$$

Gl. 5

β_c	Peakverbreiterung
λ	Wellenlänge der verwendeten Strahlung
L_{vol}	Domänengröße (volumsgewichtet)
θ	Beugungswinkel

Verzerrungen (siehe Abb. 2) werden, wie zuvor beschrieben, durch Versetzungen und Leerstellen, aber auch durch interstitiell bzw. substitutionell eingebaute Atome verursacht.

Die *maximale Gitterverzerrung* e (Gl. 6) wird aus der „Breite“ Δd der volumsgewichteten Verteilungsfunktion des Gitterabstandes d hergeleitet. Zur Beschreibung wird die integrale Breite dieser Verteilungsfunktion benötigt [18].

$$e = \frac{\Delta d}{d}$$

Gl. 6

e	maximale Gitterverzerrung
d	Gitterabstand d
Δd	volumsgewichtete Verteilungsfunktion des Gitterabstands d

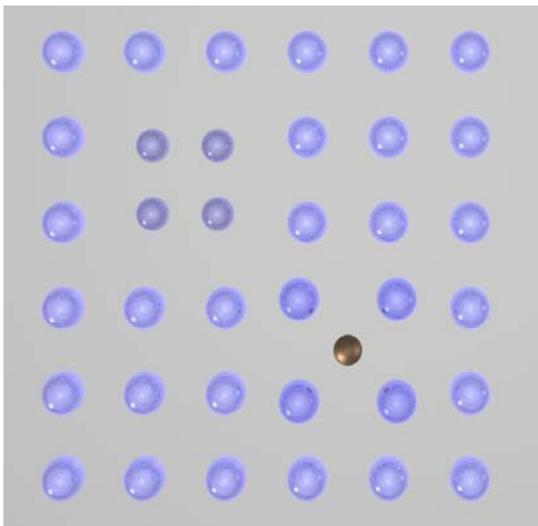


Abb. 2: Beispiele für Gitterverzerrungen (Abbildung analog [13][19])

Die Peakverbreiterung β_e (Halbwertsbreite), verursacht durch Gitterverzerrungen, wird mit Gl. 7 beschrieben.

$$\beta_e = 4 \cdot e \cdot \tan \theta$$

Gl. 7

β_e	Peakverbreiterung (Halbwertsbreite)
e	maximale Gitterverzerrung
θ	Beugungswinkel

In der Realität kann es häufig vorkommen, dass beide Peakverbreiterungsmechanismen gleichzeitig vorkommen. Für diesen Fall ist in Topas 2.1 und Topas 3.0 zur Modellierung der Mikrostruktur die Double-Voigt-Näherung implementiert. Es werden in dieser Näherung beide Einflussgrößen miteinander gefaltet, um die tatsächliche Peakverbreiterung durch Gitterdefekte zu erhalten. Die Domänengröße L_{vol} und die *maximale Gitterverzerrung* e werden im Diffraktogramm als Funktion von 2θ durch Lorentz- und Gaussanteile, deren Halbwertsbreite $1/\cos(\theta)$ (*size*-Anteil) bzw. $\tan(\theta)$ (*strain*-Anteil) abhängig sind, beschrieben [11][13][20][21].

2.6 Röntgendiffraktogramme martensitischer Chromstähle

Die untersuchten Schnellarbeits- und Nickelmartensitstähle zeigen durch die verwendete Chromstrahlung wellenlängenbedingt nur eine geringe Anzahl auswertbarer Beugungspeaks. Die Peaks sind jedoch stärker aufgeweitet als beispielsweise bei Kupfer-Strahlung. Dieser Umstand erleichtert die Separierung der Beugungspeaks von Austenit-, Martensit- und Karbidphasen, führt aber bei der Auswertung zu größeren Schwankungen in den Mikrostrukturparametern, da diese aus wenigen Beugungsebenen bestimmt werden. Darüber hinaus werden Versetzungen, die beim Härten während der Umwandlung von Austenit zu Martensit in großer Anzahl entstehen [22], mit diesem Modell nur unzureichend beschrieben [23]. Die Beschreibung eines anisotropen Modells erfolgt im nächsten Kapitel. Der Vorteil der hier aufgezeigten Auswertmethode liegt in einer verbesserten Peakseparation gegenüber Methodiken ohne Mikrostrukturmodell. In der Abb. 3 wird dies am Beispiel des mit Chrom-Strahlung gemessenen Diffraktogramms eines pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstahls (Böhler S690PM) dargestellt. Bedingt durch die rasche Abkühlung, liegt der Stahl in einer martensitischen Struktur vor. Durch den zwangsgelösten Kohlenstoff ist eine tetragonale Verzerrung zu beobachten, die relative Tetragonalität, wie in Gl. 8 definiert, verhält sich proportional zur intersititiell gelösten Kohlenstoffmenge ([81][82][83]).

$$tetr = \frac{c - a}{c}$$

Gl. 8

tetr relative Tetragonalität
a Gitterparameter a Martensit
b Gitterparameter b Martensit

Zusätzliche Verbreiterung verursachen die Versetzungen, die während des Umklappvorgangs des kubisch flächenzentrierten Austenits zu der tetragonal verzerrten raumzentrierten Form entstehen.

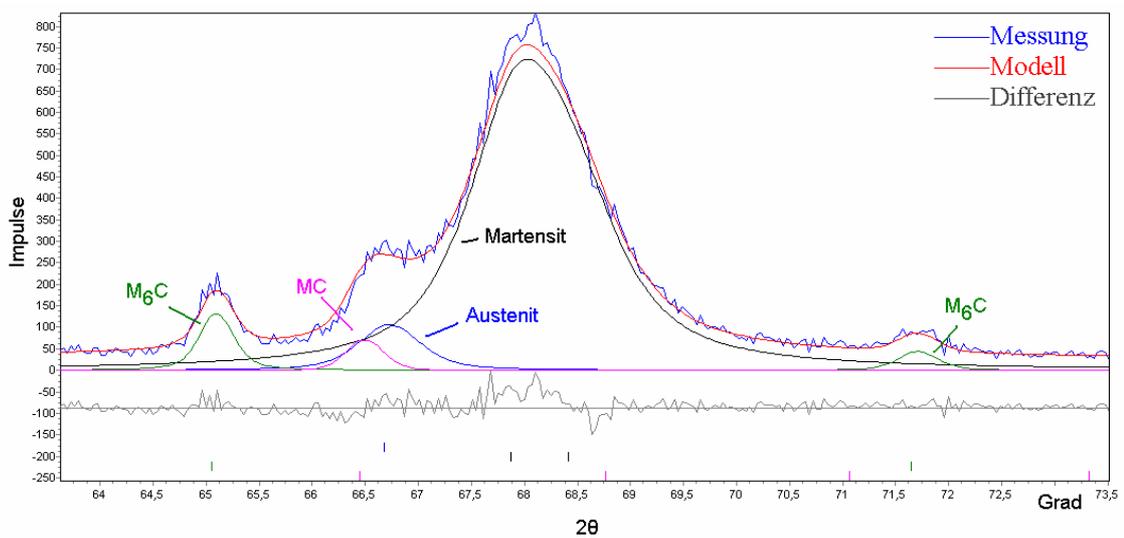


Abb. 3: Ausschnitt eines gemessenen (blaue Linie) und mittels Rietveldmethode modellierten (rote Linie) Diffraktogramms eines gehärteten pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstahls, der in einer martensitischen Struktur vorliegt. (Böhler S690PM)

Als Folge der starken Peakverbreiterungen und Peaküberlagerungen sind im obigen Beispiel (Abb. 3) die paarweise auftretenden Beugungspeaks als Folge der geringen Aufspaltung im Diffraktogramm nicht direkt erkennbar.

Die nächste Abbildung zeigt den Ausschnitt des Röntgendiffraktogramms eines Kohlenstoff-Chromstahls (siehe Abb. 4). Hier ist die tetragonale Aufspaltung des 002- und 020-Reflexes der Martensitphase im Gegensatz zum vorangehenden Beispiel (Abb. 3) klar sichtbar.

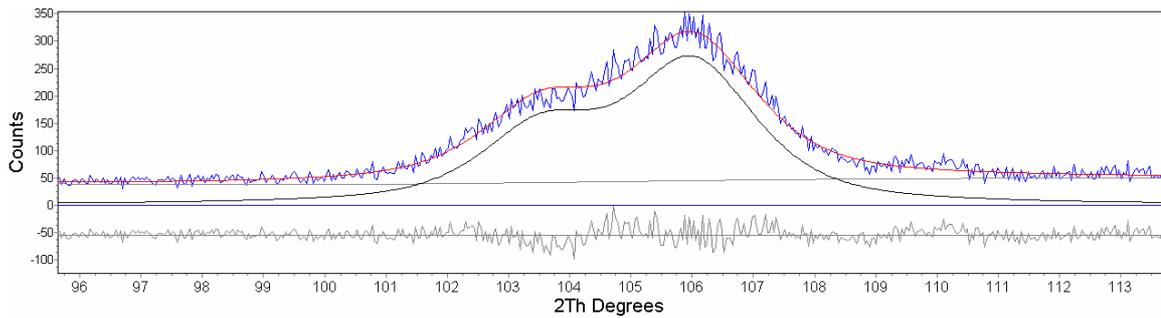


Abb. 4: Diffraktogramm mit tetragonaler Martensitaufspaltung für den 002- und 020-Reflexes am Beispiel eines 15%igen Chromstahls

Bereits ab 1944 wurden umfangreiche Arbeiten für Eisenbasislegierungen durchgeführt, um unterschiedliche Gitterdefektypen quantitativ mittels Röntgenbeugung voneinander zu trennen. Mit den damaligen Mitteln war jedoch nur eine ungefähre Berücksichtigung der Beugungsverbreiterung, welche vom Messgerät stammt, möglich [24][25][26][27].

2.7 Grenzen eines isotropen Gitterdefektmodells- Beschreibung von Versetzungen

Das Double-Voigt-Modell, das Gitterverzerrungen und endliche Domänengröße berücksichtigt, ist nur für isotrope Gitterdefekte gültig. Bei linearen Defekten, wie Versetzungen, ist diese Tatsache jedoch nicht mehr erfüllt.

Wie in der Abb. 5 zu sehen, ist die Verzerrung sehr stark richtungsabhängig. Die Gitterverzerrung variiert in unterschiedliche Richtungen lokal um eine Versetzung. Eine spezielle Auswertung für die Versetzungsdichte von Stählen zu erhalten, ist das Ziel der Warren-Averbach-Methode. In einigen Arbeiten, wie u. a. in der Arbeit von N. Ji et al. [30] wird diese Methode angewandt. Der Geräteinfluss wird in dieser Arbeit [30] mit einem Vergleichsstahl gewonnen, was aber sehr kritisch zu hinterfragen ist, da von einer gitterdefektfreien Probe auch bei geglähten Stählen nicht a priori ausgegangen werden darf. Mittels defektfreiem Silizium oder Lanthanhexaborid wird der Geräteinfluss genauer bestimmt. Zudem fehlt eine Auseinandersetzung mit dem Problem von Peaküberlagerungen als Folge der tetragonalen Verzerrung bei der Fourieranalyse. In [30] wird ein Stahl mit 0.3Gew.% Kohlenstoff ausgewertet. Durch den hohen Kohlenstoffgehalt, der immer auch interstitiell in der martensitischen Matrix

aufzufinden ist, spaltet sich das kubischraumzentrierte Gitter, wie in Abb. 4 dargestellt, tetragonal auf. Aufgrund dieser Probleme, die mittels der Warren-Averbach-Methode auftreten, wird die Methode in dieser Arbeit nicht verwendet. In dem sehr guten Übersichtsartikel [31] wird beschrieben, wie prinzipiell die Mikrostruktur aus den Röntgendiffraktogrammen bestimmt werden kann.

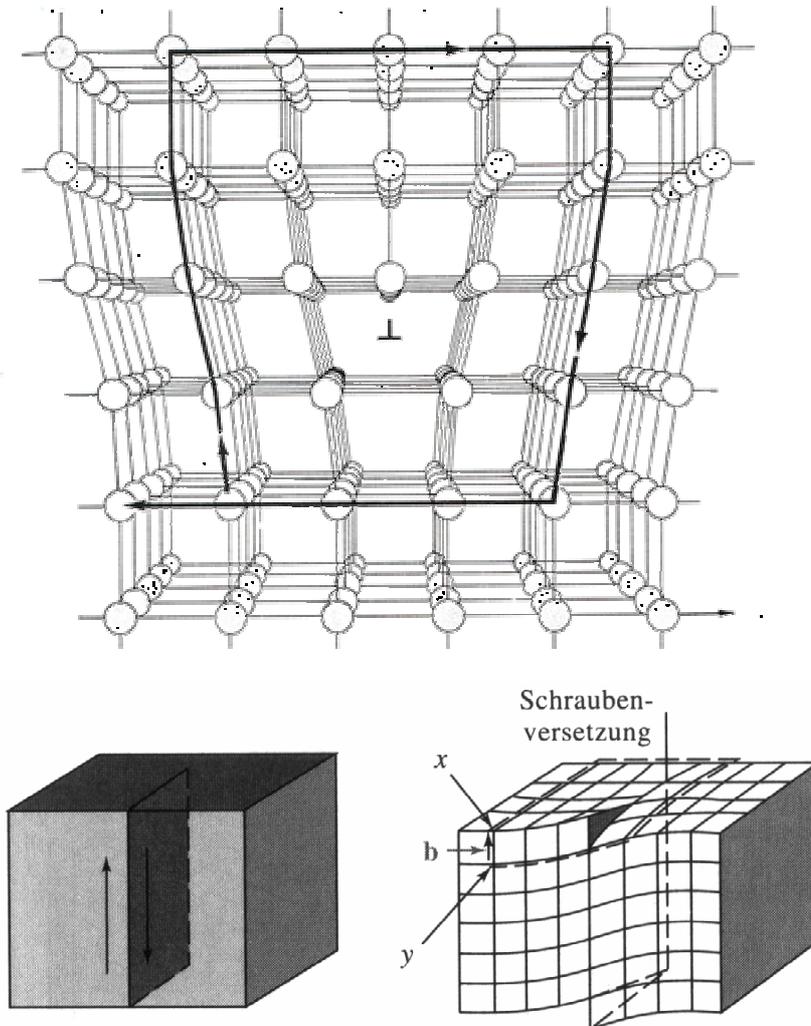


Abb. 5: Stufen- [28] und Schraubenversetzung [29]

In den Arbeiten [32] und [33][34][35] wird für Kupfer bzw. in [36] für Eisen von T. Ungár und A. Borbély, Á. Révész u.a. eine Methode vorgestellt, die es erlaubt, unter Zuhilfenahme mehrerer kubischraumzentrierter Beugungspeaks aus den integralen Halbwertsbreiten die Versetzungsdichte zu bestimmen. Die integralen Halbwertsbreiten werden in *modified Williamson-Hall-Plots* eingetragen, um daraus Versetzungsdichten zu bestimmen. Zur Kalibrierung werden die mittels Warren-Averbach bestimmten Versetzungsdichten herangezogen. Zur Bestimmung der Umrechnungsfaktoren müssen

die Ergebnisse mit den integralen Halbwertsbreiten der einzelnen Reflexe verglichen werden.

Punktdefekte wie z.B. Löcher verursachen, wie in [22] und [23] beschrieben, in der Umgebung Spannungen, die mit $\frac{1}{r^3}$ abklingen. Die Peakverbreiterung der Beugungsreflexe vom Martensit wird in den Arbeiten [22] und [37] großteils auf Versetzungen zurückgeführt. Eine einfache Abschätzung der Versetzungsdichte ist in diesem Fall mit Gl. 9 möglich (übernommen aus [22] und [38]).

$$N = k \cdot \frac{e^2}{b^2} \quad \text{Gl. 9}$$

N	Versetzungsdichte
k	Konstante, 14.4 für den Burgers-Vektor $\vec{b} = a/2[1\ 1\ 1]$
e	maximale Gitterverzerrung
b	Burgers-Vektor
a	Gitterparameter Martensit

3 Weiterentwicklung der Rietveldmethode mittels Bayesianischer Statistik

3.1 Einleitung

Ein Ziel der Arbeit stellt die Weiterentwicklung der Rietveldmethode dar. Mit dieser Methode werden alle Ergebnisse in Form von Wahrscheinlichkeitsverteilungen geliefert. Korrelationen und Schwankungsbreiten der Parameter sind direkte Resultate der Auswertungen. Als Basis für die folgenden Überlegungen dient der Satz von Bayes [39]. Der Grundgedanke dieses statistischen Zugangs ist die Darstellung der Unsicherheit von Parametern und Hypothesen als Wahrscheinlichkeiten. Mit dem Ziel, dass aus den Messergebnissen die Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten verschiedener Werte der Parameter bestimmt werden können.

Die klassische Statistik baut auf folgende Prinzipien auf [40]:

- Parameter, numerische Charakteristik einer Population sind fest, aber unbekannte Konstanten
- Wahrscheinlichkeiten werden immer als relative Häufigkeiten bei vielen Durchläufen interpretiert
- Wahrscheinlichkeitsaussagen können nur für zufällige Quantitäten getroffen werden. Die unbekannt Parameter sind nicht variabel, sondern fix stehend. Deshalb werden aus den Werteverteilungen *Confidence-Statements* bestimmt.

Die Kernaussagen der Bayesianischen Statistik sind [40]:

- Da der wahre Wert eines Parameters unsicher ist, wird er als zufällige Variable betrachtet.
- Die Regeln der Wahrscheinlichkeit werden direkt verwendet, um Schlussfolgerungen über Parameter zu treffen.
- Wahrscheinlichkeitsaussagen über Parameter werden mit dem *Bayestheorem* bestimmt. Dies ergibt die „Posterior“-Verteilung, welche die relativen Gewichte nach der Analyse der Daten für jeden Parameterwert gibt. Die Posterior-Verteilung

ergibt sich aus zwei Quellen, der „Prior“-Verteilung, die immer bis zu einem gewissen Grade subjektiv bleibt, sowie den beobachteten Daten.

3.2 Theorem von Bayes

Die Weiterentwicklung der Rietveldmethode erfolgt mit Hilfe des Theorems von Bayes, das auf Grundlagen der Wahrscheinlichkeitstheorie aufbaut. Im Theorem werden bedingte Wahrscheinlichkeiten verwendet [40][41][42]. Unter einer bedingten Wahrscheinlichkeit wird die Wahrscheinlichkeitsverteilung unter bestehenden Bedingungen betrachtet. In diesem Fall sollen aus dem Auftreten von Messungen D (Röntgendiffraktogramm) bei der Anwendung eines Modells (Rietveldmethode) unter diesen Bedingungen die Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten gewisser Werte der Modellparameter θ bestimmt werden, wie z.B. der Gitterparameter oder die Menge einer Phase. Durch das anzuwendende Modell wird der gesamte Hypothesenraum definiert. Die bedingte Wahrscheinlichkeit $P(\theta|D,H)$ für der Parameter θ entspricht der Wahrscheinlichkeitsverteilung von θ bei Auftreten des Datensatzes D und des Hypotheseraums H . Aus dem Rietveldmodell unter Berücksichtigung von zufälligen Fehlern lässt sich bei definiertem Modell und definiertem Parametersatz (Bedingungen) die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Röntgendiffraktogramms (Datensatz) $P(D|\theta,H)$ bestimmen. Abweichend zur klassischen Statistik ist, dass für die Parameter θ Ausgangswahrscheinlichkeiten angenommen werden (Priorverteilung) $P(\theta|H)$. Das Theorem von Bayes (Gl. 10 und Gl. 11) verknüpft somit die gesuchte Wahrscheinlichkeit $P(\theta|D,H)$ für die Parameter θ mit der Wahrscheinlichkeit, dass der Datensatz D $P(D|\theta,H)$ gemessen wird und der Priorverteilung $P(\theta|H)$. bedingte Wahrscheinlichkeit $P(\theta|D,H)$ ist proportional zur Wahrscheinlichkeit, dass der Datensatz D mit den Modellparametern θ auftritt und proportional zu der Ausgangswahrscheinlichkeit (Priorverteilung) ist.

$$P(\theta | D, H) = \frac{P(D | \theta, H) \cdot P(\theta | H)}{P(D | H)} \quad \text{Gl. 10}$$

$P(A B)$	Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines A unter der Annahme eines B
H	vollständiger Hypothesenraum
θ	Parameter des zugrunde liegenden Modells
D	Datensatz

Bzw.

$$\text{Posterior} = \frac{\text{Likelihood} \times \text{Prior}}{\text{Evidence}} \quad \text{Gl. 11}$$

3.3 Auswertalgorithmen

3.3.1 Grundgleichung

In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie die Bayesianische Statistik auf die Rietveldmethode angewandt werden kann. Um die Auswertungen durchzuführen, werden einige Annahmen getroffen. Die gemessenen Röntgenquanten sind, wie bei Zählereignissen üblich, poissonverteilt (siehe Abschnitt 2.2). Für große Zahlen nähert sich die Poissonverteilung einer Gaussverteilung an. Um den Auswertalgorithmus zu vereinfachen, wird mit einer Gaussverteilung gerechnet. Durch modellbedingte Abweichungen zur Realität ergibt sich eine zusätzliche Vergrößerung der Varianz. Bei der Varianz handelt es sich um einen untergeordneten Parameter, dessen Wert nur einen geringen Einfluss auf die Auswertungen hat, so dass für das gesamte Röntgendiffraktogramm nur eine mittlere Varianz, die aber ebenfalls einen variablen Parameter darstellt, herangezogen wird. Die Gl. 12 beschreibt die Auftrittswahrscheinlichkeit für das modellierte Diffraktogramm mit den Modellparametern $\vec{\theta}$ wenn das Diffraktogramm y_i gemessen wird.

$$P(\vec{y} | \vec{\theta}, \sigma) = C \prod_{i=1}^N \exp\left(-\frac{(y_i - y_{ci}(\vec{\theta}))^2}{2\sigma^2}\right) \quad \text{Gl. 12}$$

P	Wahrscheinlichkeit der Messwerte y für die gewählten Parameter θ und der Varianz σ
y_i	gemessenes Röntgendiffraktogramm an der Stelle i
y_{ci}	modelliertes Röntgendiffraktogramm an der Stelle i nach Gl. 1
$\vec{\theta}$	gewählte Parameter des zugrunde liegenden Modells
σ^2	Varianz
C	Normierungskonstante
N	Anzahl der Messpunkte

In Gl. 12 wird genutzt, dass sich „sowohl als auch“ Wahrscheinlichkeiten durch mehrere Messpunkte multiplizieren. Um Gl. 12 in einem Computerprogramm sinnvoll anwenden zu können, muss sie in logarithmischer Form vorliegen (Gl. 13). Die Prior-

Wahrscheinlichkeit aus Gl. 10 und Gl. 11 wird unabhängig von den Parametern angenommen (konstanter Wert) und ist in der Normierungskonstante „versteckt“.

$$\ln(P(\vec{y} | \vec{\theta}, \sigma)) = \ln(C) + \sum_{i=q}^N \left(-\frac{(y_i - y_{ci})^2}{2\sigma^2} \right) \quad \text{Gl. 13}$$

Die mittlere Varianz σ^2 wird aus der quadratischen Summe zwischen Modell und Messwerte abgeschätzt (Gl. 14) und nicht nach der bayesianischen Methode mitvariiert.

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - y_{ci})^2 \quad \text{Gl. 14}$$

y_i	gemessenes Röntgendiffraktogramm an der Stelle i
y_{ci}	modelliertes Röntgendiffraktogramm an der Stelle i nach Gl. 1
σ^2	Varianz
N	Anzahl der Messpunkte

Die Kombination aller möglichen Parameter kann aus Gründen des exponentiellen Zuwachses der Rechenzeit mit der Parameterzahl nicht durchgeführt werden. Um Gl. 12 bzw. Gl. 13 zu lösen, muss auf Monte Carlo Methoden zurückgegriffen werden. Eine kurze Darstellung dieser Methode folgt im nächsten Abschnitt.

3.3.2 Monte Carlo Methoden

Monte Carlo Methoden sind Computertechniken, welche auf die Verwendung von Zufallszahlen zurückgreifen. Ziel ist es, Stichproben zu generieren, die einer gegebenen Verteilung folgen [42], da es in Bayesianischen Anwendungen oft sehr aufwendig sein kann den Normierungsfaktor zu bestimmen. Deswegen ist es Ziel, eine Stichprobe zu erhalten, welche der gleichen Verteilung wie die gewünschte Verteilung P unterliegt [43].

3.3.2.1 Die Metropolis-Hastings Methode

Der *Metropolis-Hastings* Algorithmus [42] wird dazu verwendet, um aus einer gewünschten Verteilungsfunktion P eine der Verteilungsfunktion gehorchende Stichprobe zu bestimmen. In diesem Fall ist die verfügbare Verteilungsfunktion P^* aus Gl. 15 nicht normiert.

$$P(\theta) = \frac{P^*(\theta)}{Z} \quad \text{Gl. 15}$$

P	Verteilungsfunktion als Funktion der Parameter θ
θ	Parameter
P^*	verfügbare Verteilungsfunktion, nicht normiert
Z	Normierungskonstante

Die *Metropolis-Hastings* Methode wird in den nächsten Zeilen kurz beschrieben: So ist es notwendig, eine Dichteverteilung Q einzuführen, die zumeist gaussförmig gewählt wird. Die Dichteverteilung $Q(\theta'; \theta^{(t)})$ besitzt den Mittelpunkt $\theta^{(t)}$, ein vorläufig neuer Zustand θ' wird aus der gewählten Dichteverteilung $Q(\theta'; \theta^{(t)})$ zufällig ausgewählt. Danach wird entschieden, ob der Punkt θ' als neuer Zustand akzeptiert wird. Aus diesem Grund wird die Größe α in Gl. 16 berechnet.

$$\alpha = \frac{P^*(\theta') \cdot Q(\theta^{(t)}; \theta')}{P^*(\theta^{(t)}) \cdot Q(\theta'; \theta^{(t)})} \quad \text{Gl. 16}$$

- Ist α in Gl. 15 > 1 , wird der neue Zustand akzeptiert: $\theta^{(t+1)} = \theta'$

Sonst:

- Ist $\alpha < 1$, so wird der neue Zustand mit der Wahrscheinlichkeit α akzeptiert:
 $\theta^{(t+1)} = \theta'$
- Ist $\alpha < 1$ und mit der Wahrscheinlichkeit $1 - \alpha$ wird: $\theta^{(t+1)} = \theta^{(t)}$

Es kann nun gezeigt werden, dass ein so gewonnenes Muster, falls $Q(\theta'; \theta) > 0$, in die Richtung der gesuchten Verteilung P tendiert. Dieser Algorithmus ist das Beispiel einer *Markov Chain Monte Carlo Methode*. Die gewonnenen Daten sind nicht unabhängig voneinander. Zudem sind die ersten Werte vom gewählten Startpunkt abhängig, was zu einer Verfälschung des gewonnenen Musters führt. Aus diesem Grund werden die ersten Ergebnisse der Kette verworfen. Ein weiteres Problem stellt die geeignete Wahl der Varianz σ^2 von $Q(\theta'; \theta^{(t)})$ dar. Bei einem zu kleinem σ^2 „bewegen“ sich die Messpunkte nur sehr langsam im Parameterraum, die Akzeptanzrate ist in diesem Fall sehr hoch. Wird hingegen σ^2 zu groß gewählt, die Akzeptanzrate ist in diesem Fall sehr

niedrig, da α sehr klein ist, gerät man in unwahrscheinliche Regionen des Parameter-raumes [43].

3.3.2.2 Gibbs-Sampling

Gibbs Sampling [41][43] ist ein Spezialfall des *Metropolis-Hastings* Algorithmus, bei welchem im Parameterraum in jedem Iterationsschritt nur eine Komponente verändert wird, während die restlichen Komponenten konstant gehalten werden (Gl. 17). Die Parameter werden demnach in einem eindimensionalen Raum variiert.

$$\begin{aligned}\theta_1^{(t+1)} &\sim P(\theta_1 | \theta_2^{(t)}, \theta_3^{(t)}, \dots, \theta_K^{(t)}) \\ \theta_2^{(t+1)} &\sim P(\theta_2 | \theta_1^{(t)}, \theta_3^{(t)}, \dots, \theta_K^{(t)}) \\ &\dots \\ \theta_K^{(t+1)} &\sim P(\theta_K | \theta_1^{(t)}, \theta_2^{(t)}, \dots, \theta_{K-1}^{(t)})\end{aligned}\tag{Gl. 17}$$

P	Verteilungsfunktion als Funktion der Parameter θ_i
θ_i	i-ter Parameter
K	Anzahl von Dimensionen des Parameterraumes θ

3.4 Anwendung der Methode an einem Martensit mit 12% Chrom und 5% Nickel

Zu Demonstrationszwecken des Verfahrens werden die Röntgendiffraktogramme während der Wärmebehandlung eines Nickelmartensits mit dieser modifizierten Rietveldmethode ausgewertet. Während des Erwärmens bildet der Stahl *Reverted Austenite*, so dass bereits ab Temperaturen von 550°C die Umwandlung von Martensit in Austenit beobachtet wird. Die metallkundlichen Effekte werden detailliert im Kapitel 6.2.1 dargestellt, die chemische Zusammensetzung ist in der Tab. 14 beschrieben, in diesem Abschnitt steht die Auswertemethode im Vordergrund. Die Probe des Nickel-martensits (Böhler N404) wird in der Hochtemperaturkammer HTK1200 von Anton Paar linear innerhalb von 20 min von Raumtemperatur auf 1010°C aufgeheizt. Anschließend folgt bei dieser Temperatur ein isothermer Halteschritt von 10 min. Für die darauf folgende Abkühlung wird eine exponentielle Abkühlung mit einer Abkühlgeschwindigkeit zwischen 800°C und 500°C von 300s gewählt. Der gemessene Zeit-Temperatur-Verlauf ist in der Abb. 6 dargestellt. Während der gesamten Wärmebehandlung werden Röntgendiffraktogramme aufgezeichnet, die Aufnahmezeit eines Diffraktogramms liegt bei 70s. Als Folge der kurzen Messzeit ist den Diffraktogrammen ein erheblicher Rauschanteil überlagert.

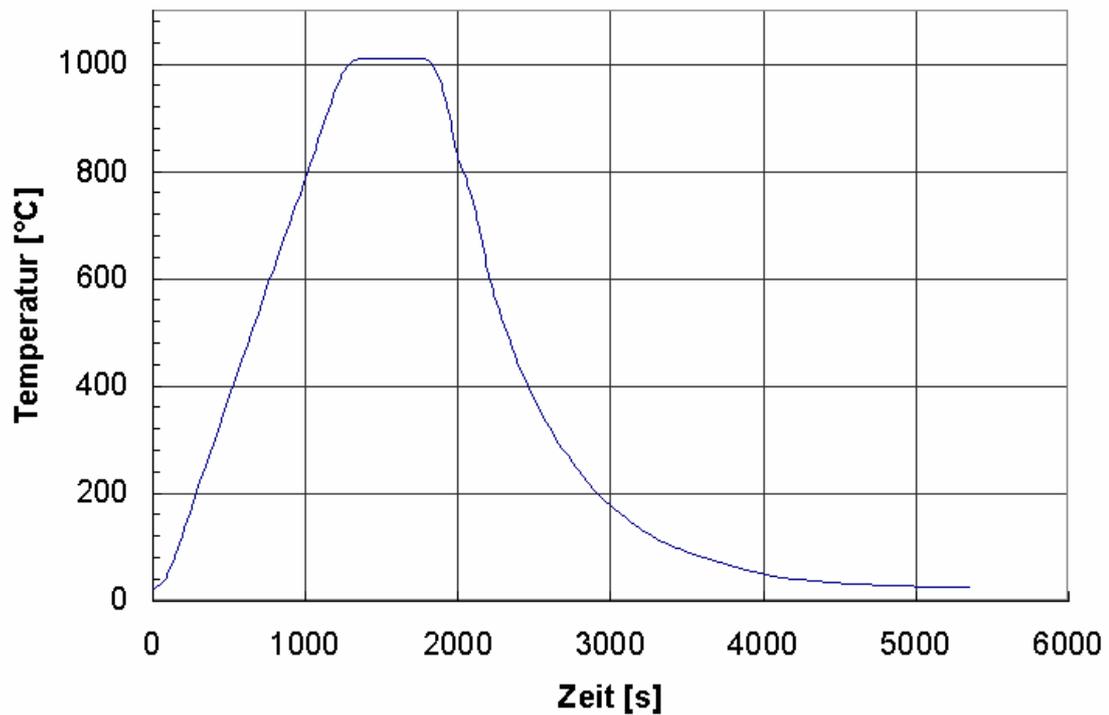


Abb. 6: Zeit-Temperatur-Verlauf in der Hochtemperaturkammer HTK1200 während der Wärmebehandlung

Die Röntgendiffraktogramme werden mittels *Gibbs-Sampling* ausgewertet. Als Beispiel ist in der Abb. 7 der Austenitgehalt bei 704°C während des Aufheizens dargestellt. Der wahrscheinlichste Austenitgehalt liegt bei 25.5vol%, die *Volle Breite in halber Höhe* (FWHM) bei 1.7%. Zudem werden zwischen den Parametern Korrelationen getestet. Eine signifikante Korrelation kann jedoch zwischen der Intensität des Austenits und des Martensits nicht nachgewiesen werden (siehe Abb. 8).

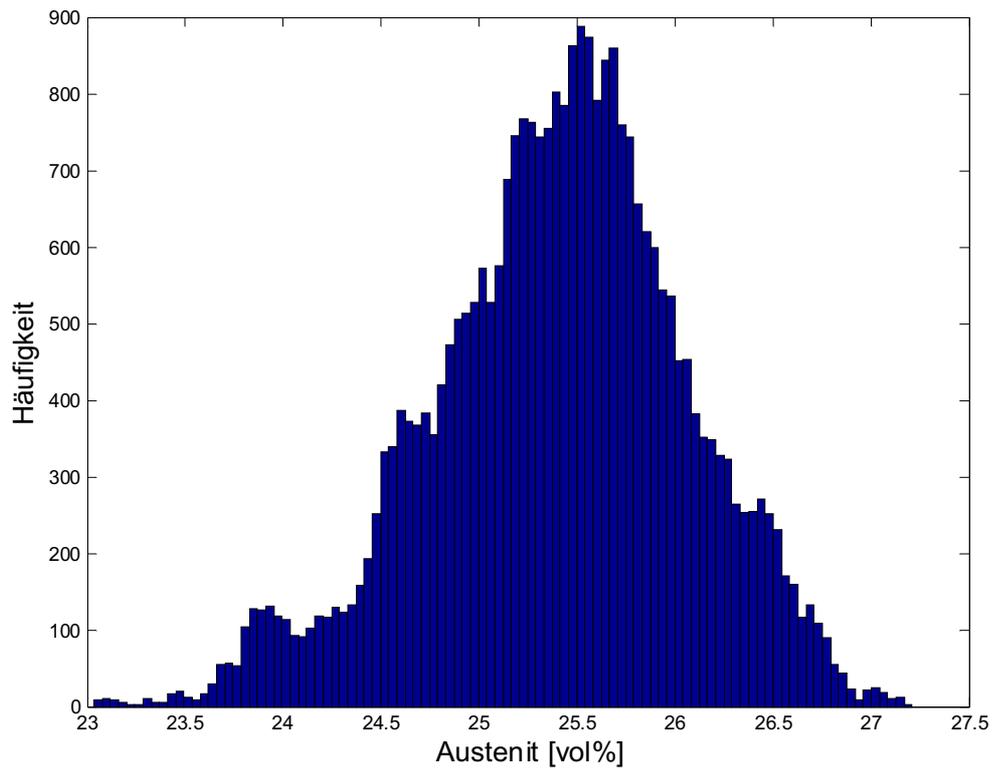


Abb. 7: Austenitgehalt bei 704°C - mittels *Gibbs-Sampling* aus dem Röntgendiffraktogramm ermittelte Wahrscheinlichkeitsverteilung (Böhler N404, mit 12% Chrom und 5% Nickel)

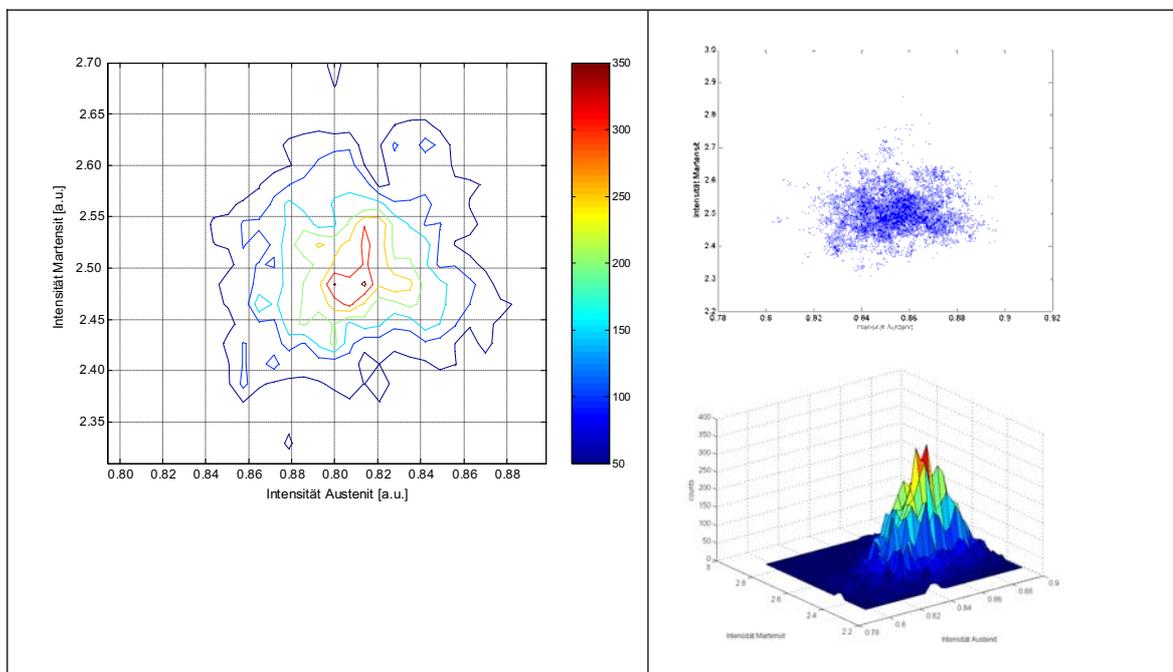


Abb. 8: Korrelation zwischen Austenitmenge und Martensitmenge für 704°C - mittels *Gibbs-Sampling* aus dem Röntgendiffraktogramm bestimmt (Böhler N404)

In den Abb. 9, Abb. 10 und Abb. 11 sind exemplarisch die wichtigsten Parameter der ausgewerteten Röntgendiffraktogramme als Funktion der Zeit dargestellt. Die gesamte Auswertung der Austenitmenge als Funktion der Zeit ist in der Abb. 9 zu sehen. Der Vergleich von Abb. 9 und Abb. 10 zeigt, dass bei geringen Austenitmengen die Gitterparameterverteilungen sehr breit sind.

Nach dem Härten befinden sich einige Prozent von Austenit in der sonst martensitischen Matrix. Der Gitterparameter des Martensits steigt trotz des linearen Aufheizens nicht linear mit der Zeit.

Die Verteilung des Martensitgitterparameters ist nach der Wärmebehandlung weiterhin sehr breit, obwohl nur in kleinen Mengen eine austenitische Phase vorhanden ist. Als Ursache kann die hohe Defektdichte im Martensit herangezogen werden, so dass sich verbreitete Beugungspeaks ergeben. Eine tetragonale Aufspaltung, die bei kohlenstoffreichen Stählen auftritt, kann durch das Nichtvorhandensein von Kohlenstoff ausgeschlossen werden. Eine Erhöhung der Messzeit würde eine bedingte Verbesserung in der Verteilung des Gitterparameters mit sich bringen, da die Breite der Verteilung nur sekundär durch das Poissonrauschen verschlechtert wird.

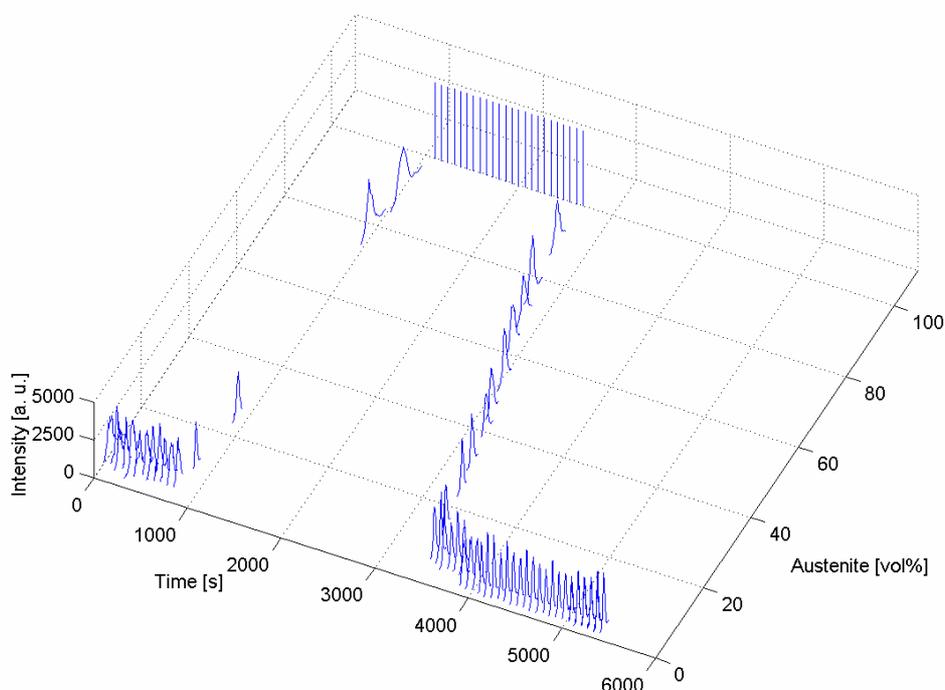


Abb. 9: Austenitmenge - aus den Röntgendiffraktogrammen mittels *Gibbs-Sampling* und Rietveldmethode bestimmt (Böhler N404)

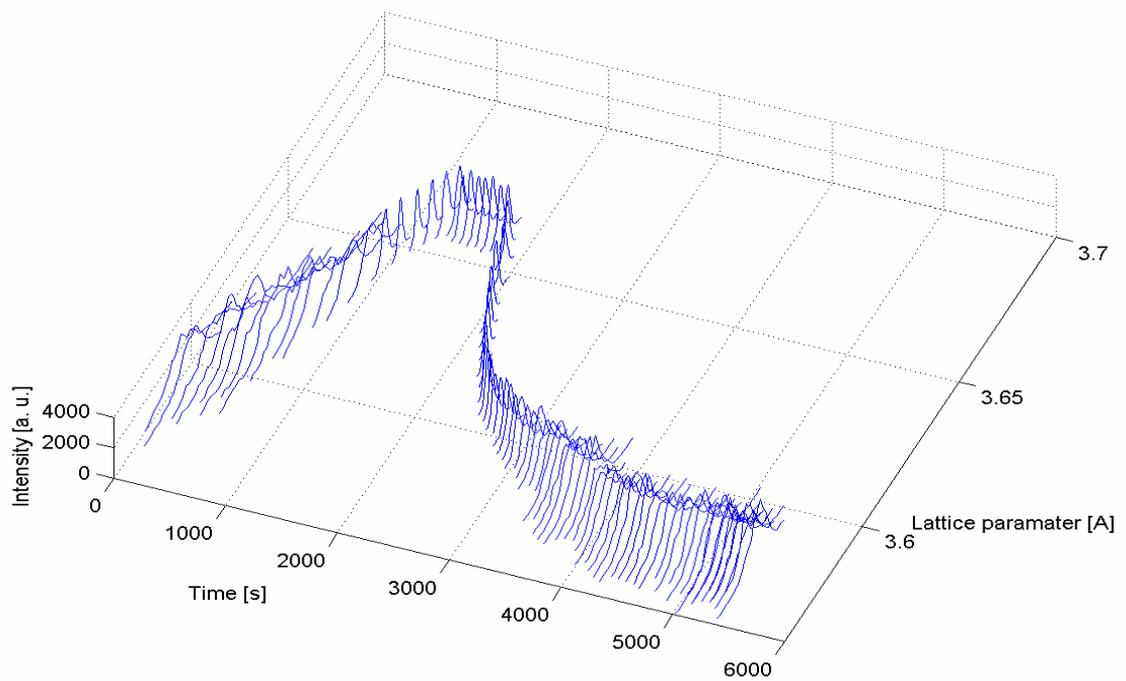


Abb. 10: Gitterparameter Austenit, Auswertung mittels Anwendung von *Gibbs-Sampling* auf die Rietveldmethode (Böhler N404)

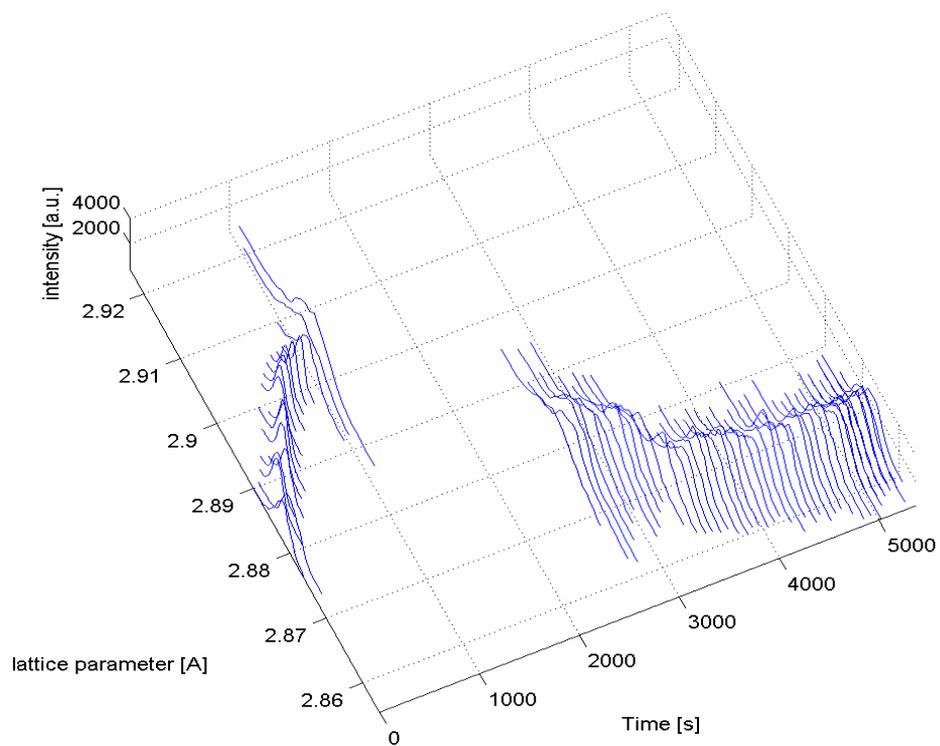


Abb. 11: Gitterparameter Martensit - Auswertung mittels Anwendung von *Gibbs-Sampling* auf die Rietveldmethode; zwischen 1100s und 2700s ist das Gefüge austenitisch (Böhler N404)

4 Differential-Scanning-Kalorimetrie

4.1 Beschreibung der Messmethode der Wärmeleitungs-DSC

Die Wärmetönungsmessungen werden an einer STA 449 C Jupiter der Firma Netzsch durchgeführt. Probe und Vergleichskörper werden in einem exakt regelbaren Ofen aufgeheizt. An beiden Positionen befindet sich ein Thermoelement. Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wird standardmäßig als Vergleichskörper ein leerer DSC-Becher verwendet. Die Differenz der Thermospannung ist proportional zum Temperaturunterschied. Da Probe und Vergleichskörper durch eine Wärmeleitungsbrücke gekoppelt sind, ist der Temperaturunterschied zwischen den beiden proportional zum vorherrschenden Wärmestrom. Eine ausführliche Erklärung der Funktionsweise ist z.B. in [44][45]und [46] dargestellt.

4.2 Beschreibung der verwendeten DSC

Die verwendete STA 449 C Jupiter kann zwischen Raumtemperatur und 1650°C verwendet werden. Als maximale Aufheizgeschwindigkeit lassen sich gerätebedingt 30K/min realisieren. Mittels Thermogravimetrie können mögliche Reaktionen zwischen verwendetem Gas und zu untersuchender Probe nachgewiesen werden. Ein zusätzlich aufgebrachtes Magnetfeld verändert bei ferromagnetischen Werkstoffen als Folge der Wechselwirkung zwischen Probe und Magnetfeld den Messwert der Masse. Findet eine „magnetische Umwandlung“ statt, ändert sich die Wechselwirkung zwischen aufgebrachtem Magnetfeld und dem Versuchskörper, was sich in einer Änderung der scheinbaren Masse niederschlägt.

4.3 Kalibrierung der verwendeten DSC

Die realisierbare Messgenauigkeit der DSC hängt in hohem Maße vom gewählten Kalibrieraufwand ab. Da mit dem Gerät zeitabhängige Vorgänge studiert werden sollen, ist es notwendig, für jede verwendete Heiz- und Abkühlgeschwindigkeit eine Temperatur- und Enthalpiekalibrierung vorzunehmen. Beim Abkühlen tritt die Phasenumwandlung bei einer Unterkühlung auf, so dass Umwandlungstemperaturen vom Auf-

heizen verwendet werden. Mit der getrennten Kalibrierung unterschiedlicher Heizgeschwindigkeiten wird erreicht, dass gemessene Temperaturverschiebungen nicht zu einem gewissen Anteil vom Messgerät, sondern allein von der Probe stammen. Die exakten Temperaturlagen werden vor allem bei der Bestimmung von Aktivierungsenergien benötigt, da zur Berechnung die Temperaturverschiebung als Funktion der Aufheizgeschwindigkeit benötigt wird.

4.3.1 Kalibrierung der Temperatur und Enthalpie mittels sekundären Standards

Zur Kalibrierung der Temperatur und der Enthalpie werden Stoffe mit bekannten Umwandlungstemperaturen sowie die Umwandlungsenthalpien verwendet (siehe Tab. 1 und Abb. 12). Der Bereich zwischen den Messpunkten wird interpoliert. Für raschere Aufheizgeschwindigkeiten wird die Umwandlungstemperatur bei zu hohen Werten gemessen, die Temperaturkorrektur in Abb. 12 nimmt negative Werte an. Starke Abweichungen werden für die freie Abkühlung gemessen. Die größte Temperaturkorrektur ist für Nickel notwendig.

Tab. 1: Typische Kalibrierstandards einer DSC

Standard	Umwandlungstemperatur [°C]	Umwandlungsenthalpie [J/g]	Quelle
Indium	156.6	-28.6	[47]
Zinn	231.9	-60.5	[47]
Bismut	271.4	-53.3	[48][49]
Zink	419.6	-107.5	[47]
Aluminium	660.3	-397	[47]
Silber	unter Luftabschluss 961.8	-107	[50][47]
Gold	1064.2	-63.7	[47]
Nickel	unter Luftabschluss 1455	-299.8	[48][51][52]

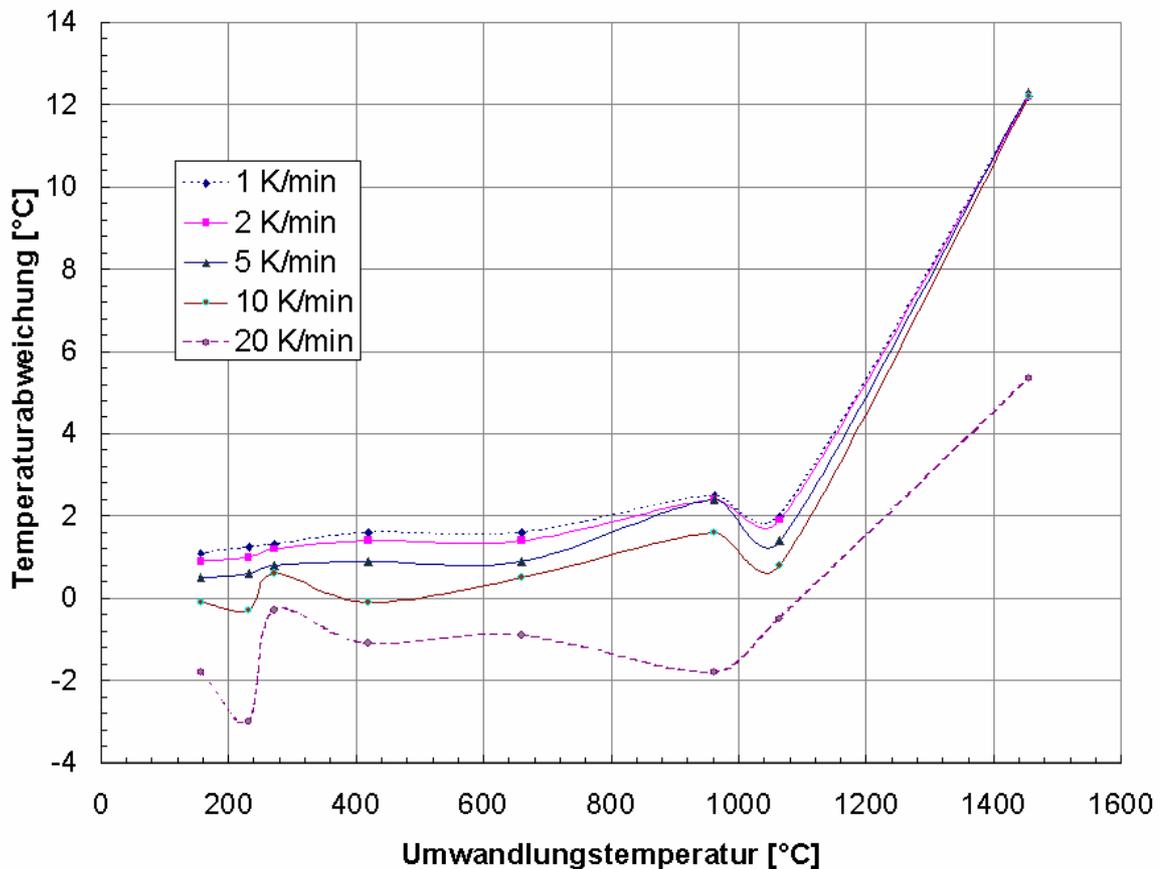


Abb. 12: Einfluss unterschiedlicher linearer Aufheizgeschwindigkeiten (zwischen 1K/min und 20K/min) auf die Temperaturkorrektur – negative Werte kennzeichnen zu hoch gemessene Umwandlungstemperaturen

Aus dem Verhältnis Umwandlungsenthalpie und Peak-Fläche (integriert über die Zeit) des jeweiligen Standards lässt sich die Empfindlichkeit der DSC für die jeweilige Umwandlungstemperatur bestimmen.

In der Abb. 13 a) und b) zeigt sich, dass die integrierte Peakfläche nahezu unabhängig von der Abkühlgeschwindigkeit bzw. Aufheizgeschwindigkeit ist. Nachteilig an dieser Methode ist, dass die Empfindlichkeit nur an den ausgewählten Umwandlungstemperaturen verfügbar ist. Zwischen diesen Punkten behilft man sich mittels Interpolation. Die Empfindlichkeit nimmt für höhere Temperaturen tendenziell ab.

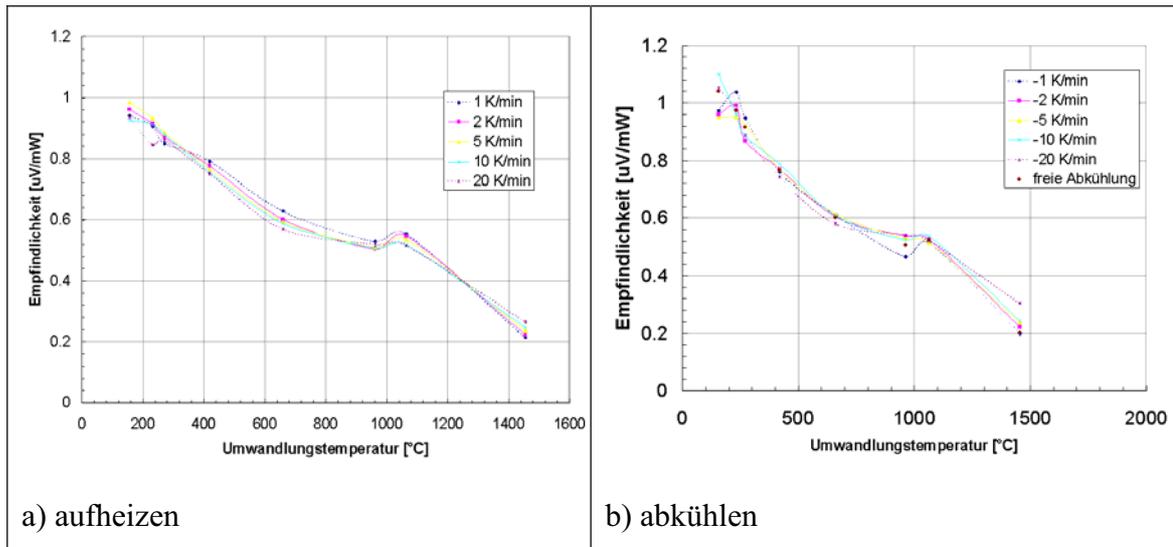


Abb. 13: Berechnete Empfindlichkeit aus dem Verhältnis der integrierten Peakfläche zur Umwandlungsenthalpie als Funktion unterschiedlicher a) Aufheizgeschwindigkeiten (zwischen 1K/min und 20K/min) und b) Abkühlgeschwindigkeiten (zwischen 1K/min und 20K/min sowie freie Abkühlung)

4.3.2 Kalibrierung der Wärmekapazität mit einem Wärmekapazitätsstandard

Die Linearität der DSC wird mittels Saphir-Standards bekannter spezifischer Wärmekapazität und Masse überprüft. Die spezifische Wärmekapazität ist in der Abb. 14 dargestellt ([53]). Die verwendeten Saphirscheibchen haben 21,512mg (0,25mm Dicke), 41,713mg (0,50mm), 63,960mg (0,75mm) und 83,924mg (1,00mm).

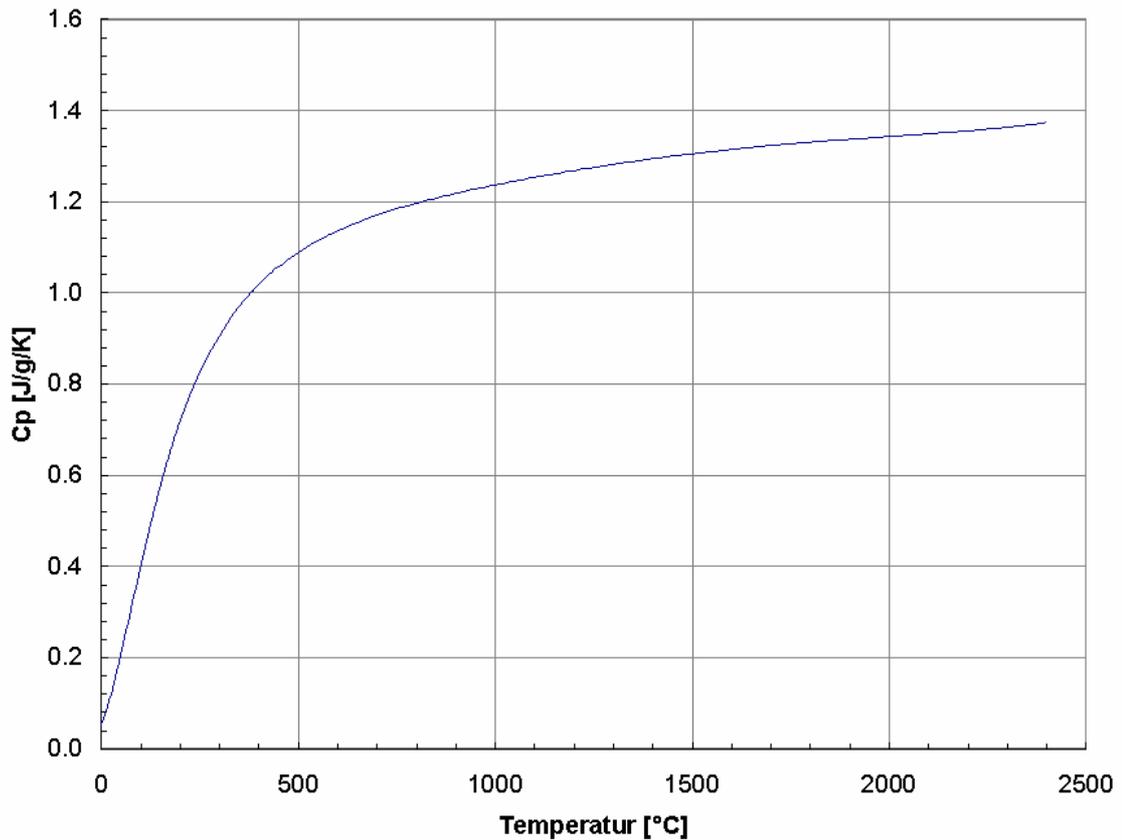


Abb. 14: Spezifische Wärmekapazität des verwendeten Saphirstandards als Funktion der Temperatur [53]

4.3.2.1 Kalibrierung der Wärmekapazität während des Aufheizens

Während des Aufheizens kann eine signifikante Änderung des DSC-Signals pro Masse in Abb. 15 nur für das Saphirscheibchen mit der größten Masse festgestellt werden (83.924mg) werden. Als Schlussfolgerung dieses Ergebnisses kann festgehalten werden, dass bei der Bestimmung der Wärmekapazität Abweichungen in den zu vergleichenden Wärmeflüssen die Messergebnisse maximal um wenige Prozent verfälschen (größte Abweichung in Abb. 15 20%). Idealerweise wird für die Messungen darauf geachtet, dass während der Messung für Probe und Vergleichsmessung des Standards ähnliche Wärmeflüsse vorherrschen.

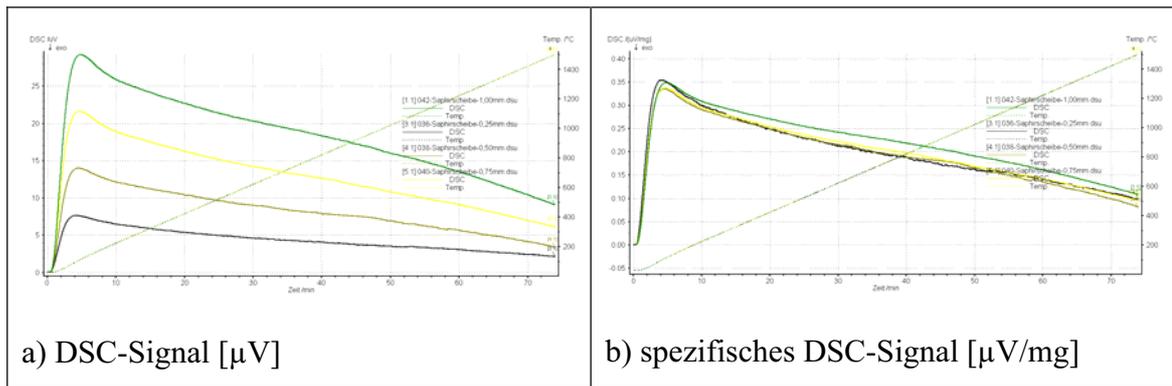


Abb. 15: a) DSC-Signal in μV und b) spezifisches DSC-Signal als Funktion der Zeit und Temperatur für unterschiedliche Saphir-Massen (21.512 mg, 41.713 mg, 63.960 mg und 83.924mg) während des Aufheizens

Da die Wärmekapazität der Saphir-Scheiben in Abb. 14 bekannt ist, kann aus dem DSC-Signal und der bekannten Wärmekapazität die experimentelle Empfindlichkeit nach Gl. 4.2 bestimmt werden (siehe Gl. 18).

$$E(T) = \frac{DSC_P^{S \text{ tan dard}}(T) - DSC \text{ Basislinie}_P^{S \text{ tan dard}}(T)}{m_P^{S \text{ tan dard}} \cdot C_P^{S \text{ tan dard}}(T) \cdot HR_P^{S \text{ tan dard}}(T)} \quad \text{Gl. 18}$$

$E(T)$	Empfindlichkeit bei der Temperatur T
T	Temperatur
$DSC_P^{\text{Standard}}(T)$	gemessene Spannungsdifferenz der Kalibriermessung
$DSC \text{ Basislinie}_P^{\text{Standard}}(T)$	gemessene Spannungsdifferenz der Basislinienmessung
m_P^{Standard}	Probenmasse der Kalibrierprobe
C_P^{Standard}	Spezifische Wärme der Kalibrierprobe
$HR_P^{\text{Standard}}(T)$	Heizrate (= 1. Ableitung des an der Probe aufgezeichneten Temperaturverlaufs nach der Zeit)

Mittels der experimentellen Empfindlichkeit in Abb. 16 kann das Messsignal der mit gleichen experimentellen Parametern untersuchten Probe in ein Wärmekapazitätssignal umgerechnet werden.

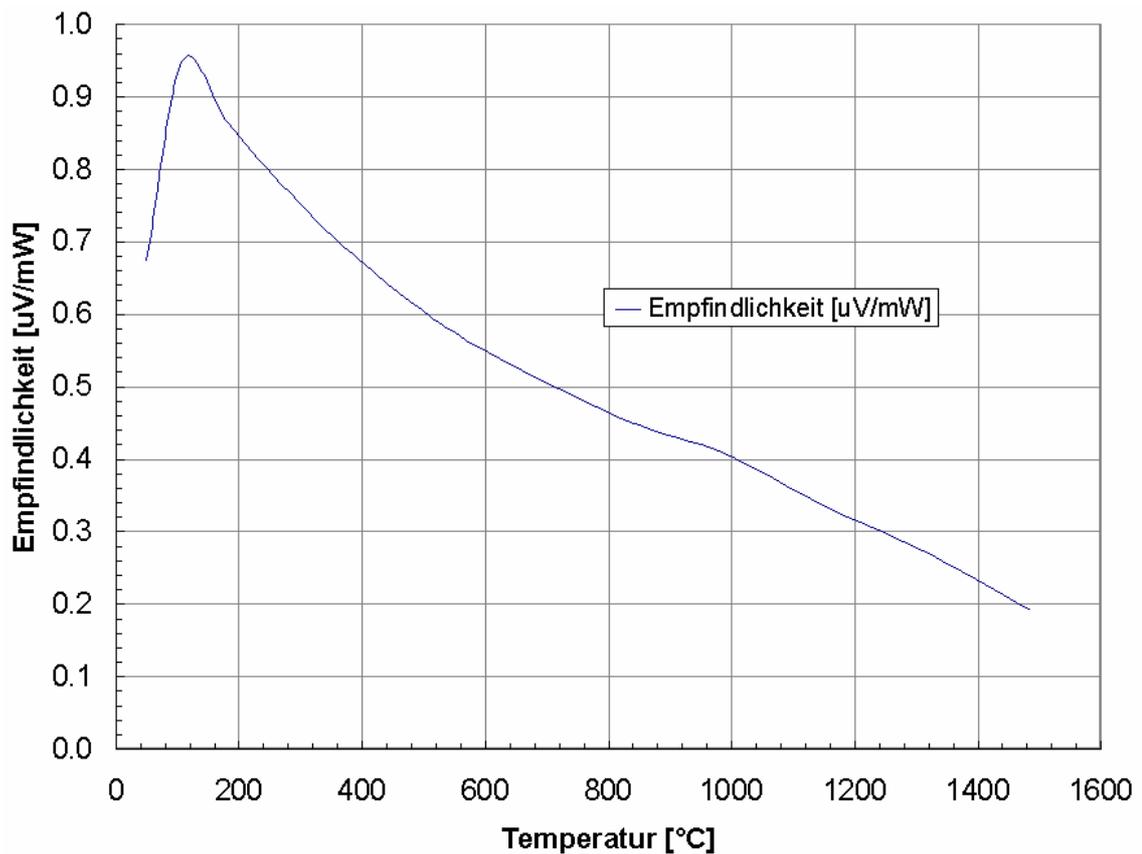


Abb. 16: Empfindlichkeit des Aufheizens bestimmt aus der bekannten Wärmekapazität für 5K/min (Saphirscheibchen: 41.713mg, 0.5mm Höhe)

4.3.2.2 Wärmekapazität während eines isothermen Schrittes

Mit einer DSC ist es nicht möglich während eines isothermen Schrittes die Wärmekapazität zu bestimmen. Die Heizrate ist 0 und die Empfindlichkeit nimmt nach Gl. 18 an. Als Alternative bleibt das pendeln um die isotherme Temperatur mit einer verhältnismäßig kleinen Amplitude.

4.3.2.3 Kalibrierung der Wärmekapazität während des Abkühlens

Beim Abkühlen hängt der Kalibrierfaktor für die Versuche in Abb. 17 maximal zu 20% von der Saphirmasse ab. Dies bedeutet, dass bei der Bestimmung der Wärmekapazität Abweichungen in den zu vergleichenden Wärmeflüssen die Messergebnisse nur gering verfälschen (maximal 20%). Unter 350°C weicht das DSC-Signal vom linearen Verlauf ab, da die Bedingung einer linearen Abkühlung nicht mehr erfüllt ist. Grundsätzlich wirkt sich die nichtlineare Abkühlrate nicht störend auf die Auswertung aus.

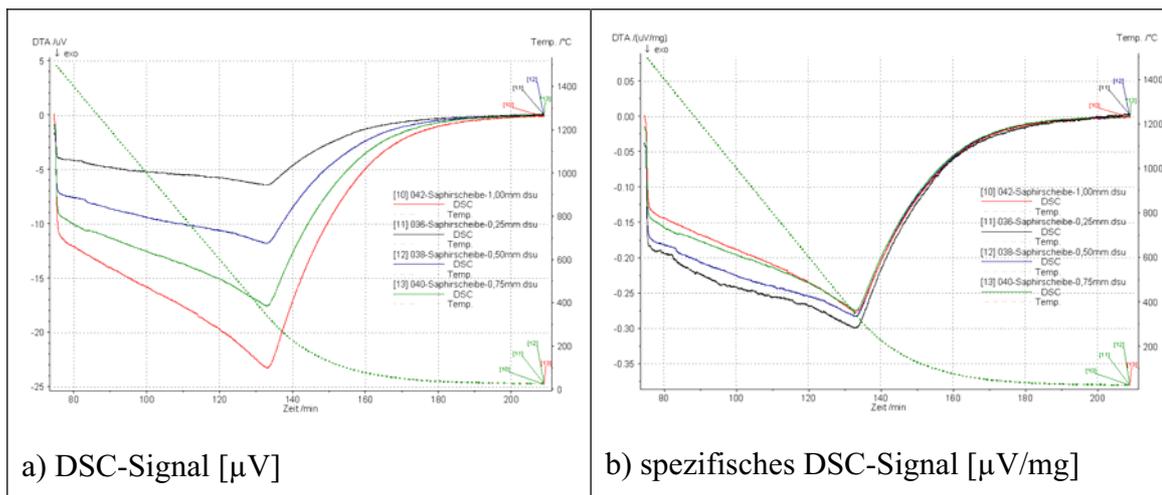


Abb. 17: a) DSC-Signal in μV und b) spezifisches DSC-Signal als Funktion der Zeit und Temperatur für unterschiedliche Saphir-Massen (schwarz: 21.512 mg, blau: 41.713 mg, grün: 63.960 mg und rot: 83.924 mg) während des Abkühlens

5 Hochtemperaturphasenanalyse am Schnellarbeitsstahl

5.1 Beschreibung Schnellarbeitsstähle

Eine kurze Beschreibung der Schnellarbeitsstähle ist aus [54] entnommen:

Schnellarbeitsstähle sind Werkzeugstähle, die vornehmlich für die Zerspanung eingesetzt werden und ihre hohe Härte auch bei Rotglut bewahren. Ihr optimales Eigenschaftsprofil erhalten sie durch das Härten bei etwa 1200°C und in weiterer Folge durch das mehrmalige Anlassen in einem Temperaturbereich zwischen 500 und 600°C. Nach dem Härten besteht ihr Gefüge aus eutektischen Karbiden, Martensit und aus 25% bis 35% Restaustenit. Der im Martensit zwangsgelöste Kohlenstoff verursacht bereits während des Aufheizens die Bildung von Karbiden. Während des Haltens auf Anlass-temperatur scheiden sich auch aus dem Restaustenit Nanometer große Karbide aus, die ebenfalls eine Ausscheidungshärtung bewirken. Der nun legierungsärmer und dadurch instabil gewordene Restaustenit wird während der Abkühlung in Martensit umgewandelt, wodurch die Härte noch weiter ansteigt. Dieser sogenannte Sekundärhärteeffekt führt zu einem Härtemaximum im Temperaturbereich zwischen 540 und 570°C, abhängig von Anlasstemperatur und -zeit. Das Härtemaximum ist sehr stabil und wird auch bei oftmaligem Anlassen in diesem Bereich nicht kleiner, wodurch sich die stabile Rotgluthärte erklärt.

Die Vorgänge bei der Sekundärhärtung sind im Hinblick auf die Zusammensetzung der Karbide (vgl. Arbeiten z.B. Karagöz und Andren [55]) und dilatometrisch hinsichtlich der ablaufenden Umwandlungsvorgänge (vgl. Arbeiten Kulmburg u. a. [56][57]) ausreichend untersucht. Die in den Arbeiten angewendeten Untersuchungsmethoden sind jedoch nicht dazu geeignet, Veränderungen der Gitterparameter von Martensit und (Rest-)Austenit zu bestimmen. Im Kapitel 5.7 werden auftretende Effekte während des Anlassvorgangs mittels Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie untersucht und mit der bestehenden Literatur verglichen.

5.2 Beschreibung des Legierungssystems von Schnellarbeitsstählen

Die grundlegenden Eigenschaften der einzelnen Legierungselemente im Schnellarbeitsstahl werden umfangreich im Werk „Tool Steels“ dargestellt [58](S686-719):

Kohlenstoff: Beeinflusst entscheidend die Stabilität des Restaustenits. Da es ein Hauptbestandteil der Karbide ist, wird damit auch die Zusammensetzung und Menge der Karbide bestimmt. Im Martensit und Austenit zwangsgelöster Kohlenstoff ist zur Bildung der Sekundärhärtekarbide notwendig.

Wolfram: Es begünstigt die Kornverfeinerung, erhöht die Warmhärte und die Anlassbeständigkeit. Es bildet das harte, komplexe M_6C -Karbid, welches für die hohe Verschleißbeständigkeit verantwortlich ist.

Molybdän: Durch die ähnlichen Eigenschaften wie Wolfram wird Molybdän als Ersatz für Wolfram eingesetzt. Restaustenit zeigt sich bei molybdänlegierten Schnellarbeitsstählen als wenig stabil. Die Rotgluhhärte wird gering herabgesetzt. 1.0 Gewichtsprozent Molybdän entsprechen bei ähnlichen Eigenschaften 1.6 bis 2.0 Gewichtsprozent Wolfram, was sich aus dem unterschiedlichen Atomgewicht der beiden Elemente ableiten lässt.

Vanadium: Vanadium erhöht die Effizienz des Zerspanungsprozesses, bildet M_8C_7 -Karbide, die härter als z.B. M_6C -Karbide sind. Während des Austenitisierens geht ein Teil des M_8C_7 -Karbids in Lösung.

Chrom: Ein Gewichtsanteil von 3-5% stellt den besten Kompromiss zwischen Härte und Zähigkeit dar. Das Vorhandensein von Chrom erschwert die Ausscheidung der Sekundärhärtekarbide. Außerdem reduziert es Oxidationsvorgänge und steigert die Zerspanungseffizienz. Es ist typisches Element von M_7C_3 und $M_{23}C_6$ Karbide.

Kobalt: Kobalt erhöht die Warmhärte und die Zerspanungseffizienz.

Zusammenfassend zeigt sich, dass Kohlenstoff die Bildung der Primärkarbide und der Sekundärkarbide, die Stabilität des Restaustenits und die Zwangslösung im Martensit, die sich als Tetragonalität bemerkbar macht, sehr beeinflusst. Da die Effekte, welche eine Änderung der Kohlenstoffmenge in den einzelnen Phasen hervorrufen, meistens sehr gering sind, ist es notwendig, in den Diffraktogrammen die vom Diffraktometer stammenden Einflüsse zu berücksichtigen (siehe Abschnitt 2.4).

5.3 Aufbau der Phasen im Schnellarbeitsstahl am Beispiel von Böhler S290PM

Bereits im Kapitel 5.1 erwähnt, sind die typischen Phasen in Schnellarbeitsstählen Restaustenit und raumzentrierte Phasen (Martensit, Bainit, Perlit), die durch den zwangsgelösten Kohlenstoff verzerrt sind, sowie M_8C_7 - und M_6C -Karbide. Die chemische Zusammensetzung dieser vier Phasen ist für diesen Werkstoff in der Arbeit [59] von 2005 analysiert. Nach einer Langzeitauslagerung (500h) bei 1150°C und anschließendem Abschrecken stellt sich für die Phasen die in Tab. 2 angegebene Zusammensetzung ein.

Tab. 2: Chemische Zusammensetzung in Gewichts% des pulvermetallurgisch hergestellten HSS (Böhler S290PM) – bei 1150°C ausgelagert und anschließend abgeschreckt (übernommen aus [59])

	Fe	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	W	Co
S290PM	60.4	2.0	0.6	0.3	3.7	2.5	4.9	14.5	11.1
Matrix	74.9	1.42	0.4	0.28	3.8	0.79	0.8	4.11	13.5
MC	3.04	10.1	0.0	0.08	5.58	7.02	38.2	36	0.53
M_6C	23.8	2.21	0.2	0.08	3.14	7.64	2.22	55.3	5.1

Mit Berücksichtigung der relativen Masse jedes Elements lässt sich Tab. 2 in Atom% umrechnen (siehe Tab. 3). Diese Werte werden weiters benötigt, um die Besetzungswahrscheinlichkeit mit dem jeweiligen Element für jede Phase und Atomposition zu bestimmen.

Tab. 3: Chemische Zusammensetzung in Atom% des pulvermetallurgisch hergestellten HSS (Böhler S290PM) – bei 1150°C ausgelagert und anschließend abgeschreckt (übernommen aus [59])

	Fe	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	W	Co
S290PM	62.32	9.59	1.23	0.31	4.10	1.50	5.54	4.55	10.85
Matrix	73.40	6.47	0.78	0.28	4.00	0.45	0.86	1.22	12.54
MC	2.69	41.50	0.0	0.07	5.01	3.61	37.01	9.67	0.44
M ₆ C	36.11	15.40	0.60	0.12	5.05	6.67	3.64	25.17	7.24

5.3.1 Austenit

Als Grundmodell für die Röntgendiffraktometrieauswertungen wird für den Austenit die Raumgruppe 225 gewählt. Der in Zwischengitterplätzen liegende Kohlenstoff bleibt unberücksichtigt. Da die Elektronenanzahl des Kohlenstoffs im Vergleich z.B. zu Eisen weniger als ein Viertel ausmacht, kann diese Näherung ohne größeren Fehler durchgeführt werden. Der Aufbau ist in der Abb. 18, die Struktur in Tab. 4 dargestellt.

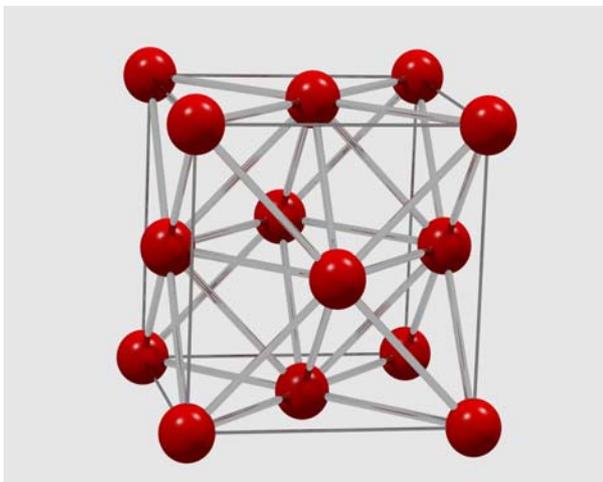


Abb. 18: Strukturmodell des Austenits (rot: „Eisenatome“), Raumgruppe: 225, Gitterparameter: $a=3.60\text{Å}$

Tab. 4: Strukturmodell des Austenits für Böhler S290PM: Raumgruppe: 225, Gitterparameter: $a=3.60\text{Å}$

Position	Anzahl	X	Y	Z	Atom	Besetzung	Temp.faktor
Fe	4	0	0	0	Fe	0.785	0
					C	0	0
					Si	0.008	0
					Mn	0.003	0
					Cr	0.043	0
					Mo	0.005	0
					V	0.009	0
					W	0.013	0
					Co	0.134	0

5.3.2 Martensit

Analog zum Austenit zeigt der im Martensit zwangsgelöste Kohlenstoff nur einen geringen Einfluss in den Intensitäten der Beugungspeaks, und wird deswegen vernachlässigt. Die tetragonale Verzerrung, die durch den Kohlenstoff entsteht, wird jedoch im Strukturmodell berücksichtigt (siehe Abb. 19 und Tab. 5).

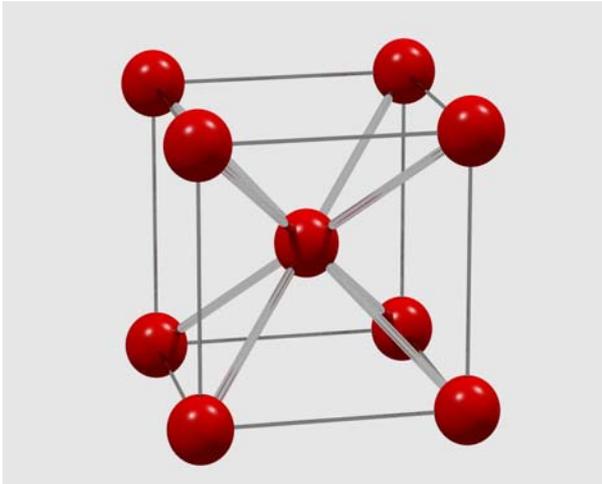


Abb. 19: Strukturmodell des Martensits (Bainits, Perlits) (rot: „Eisenatome“), Raumgruppe: 239, Gitterparameter: $a=2.87\text{\AA}$, $c=2.90\text{\AA}$

Tab. 5: Strukturmodell des Martensits (Bainits, Perlits): Raumgruppe: 239, Gitterparameter: $a=2.87\text{\AA}$, $c=2.90\text{\AA}$

Position	Anzahl	X	Y	Z	Atom	Besetzung	Temp.faktor
Fe	4	0	0	0	Fe	0.785	0
					C	0	0
					Si	0.008	0
					Mn	0.003	0
					Cr	0.043	0
					Mo	0.005	0
					V	0.009	0
					W	0.013	0
					Co	0.134	0

5.3.3 M_8C_7 -Karbid

Das ideale Verhältnis zwischen Metall- und Kohlenstoffatomen liegt für dieses Karbid 8 zu 7. Da laut Tab. 3 das Karbid zu 41.50% statt 46.66% Kohlenstoff besteht, ergibt sich

für die Kohlenstoffposition mit der Annahme, dass die Metallpositionen vollständig besetzt sind, die Besetzungswahrscheinlichkeit zu $\frac{41.50}{46.66} \cdot 100 = 96.98\%$. An den Metallpositionen soll hingegen kein Kohlenstoff vorhanden sein. Mit den Ergebnissen aus Tab. 3 und dem Grundmodell des V_8C_7 -Karbids [60][61] ergibt sich das M_8C_7 -Karbid aus Abb. 20 und Tab. 6.

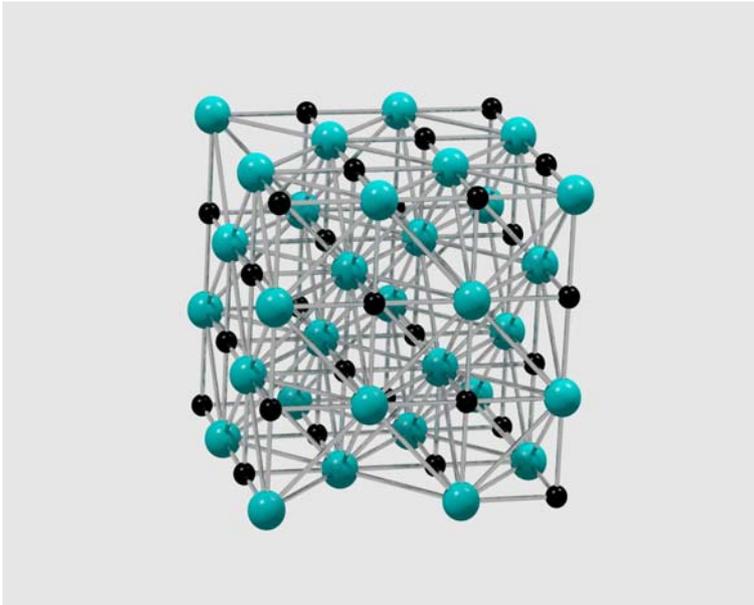


Abb. 20: Strukturmodell des M_8C_7 -Karbids: schwarz: Kohlenstoff, blau: Vanadiumpositionen, Raumgruppe: 212, Gitterparameter: $a=8.34\text{Å}$

Tab. 6: Strukturmodell des M_8C_7 -Karbids: Raumgruppe: 212, Gitterparameter: $a=8.34\text{\AA}$

Position	Anzahl	X	Y	Z	Atom	Besetzung	Temp.faktor
V	8	0.375	0.375	0.375	Fe	0.045	0
					C	0	0
					Si	0.008	0
					Mn	0.001	0
					Cr	0.009	0
					Mo	0.062	0
					V	0.633	0
					W	0.165	0
					Co	0.007	0
Position	Anzahl	X	Y	Z	Atom	Besetzung	Temp.faktor
V	24	0.125	0.375	0.125	Fe	0.045	0
					C	0	0
					Si	0.008	0
					Mn	0.001	0
					Cr	0.009	0
					Mo	0.062	0
					V	0.633	0
					W	0.165	0
					Co	0.007	0
C	4	0.125	0.125	0.125	C	0.970	0
C	12	0.125	0.625	0.625	C	0.970	0
C	12	0.125	0.375	0.875	C	0.970	0

5.3.4 M₆C-Karbid

Das M₆C-Karbid im S290PM lässt sich aus dem W₆C-Karbid ableiten [63][64][61]. Für das M₆C-Karbid wird der Kohlenstoffgehalt zu 15.40Atom% bestimmt (siehe Tab. 3 und [59]). Der ideale Anteil liegt bei 16.67Atom%. Damit ergibt sich die Besetzungswahrscheinlichkeit für die Kohlenstoffposition zu $\frac{15.40}{16.67} \cdot 100 = 93.38\%$. Für die restlichen Atompositionen, welche Metallpositionen sind, handelt es sich zur Hälfte um „Wolframpositionen“ sowie „Eisenpositionen“. Für die „Wolframpositionen“ wird die Annahme getroffen, dass sich neben dem Wolfram weiters das chemisch sehr ähnliche Element Molybdän dort befindet. Für die „Eisenpositionen“ wird die plausible Annahme getroffen, dass sich dort kein Wolfram oder Molybdän aufhält. Mit der chemischen Zusammensetzung aus Tab. 3 ergibt sich für die Molybdän- und Wolfram-Atome eine Auffüllung von 75.26%. Die restlichen 24.74% werden als Annahme im gleichen Verhältnis wie die „Eisenposition“ besetzt. Kleine Abweichungen von den getroffenen Annahmen können in der Realität zwar auftreten, bewirken aber nur unwesentliche Veränderungen in den Intensitäten der Röntgendiffraktometrieauswertungen. Um das exakte Strukturmodell des M₆C-Karbids im S290PM zu bestimmen, ist es weiters notwendig, die Atompositionen zu verfeinern. Die dafür notwendigen Röntgenbeugungsmessungen werden mit Cu K α durchgeführt (Messungen: [62]). Damit stehen mehr Linien für die Auswertung zur Verfügung als bei Cr K α -Strahlung, die für die restlichen Messungen verwendet wird. Mittels Siliziumpulver wird der Geräteinfluss des Diffraktometers bestimmt (siehe Abb. 21, Methodik siehe Abschnitt 2.4). Für die Auswertungen wird das in Kapitel 2.5 beschriebene Fundamentalparametermodell für die Rietveldauswertungen verwendet. Die Atompositionen im M₆C-Karbid werden mitverfeinert (Abb. 22).

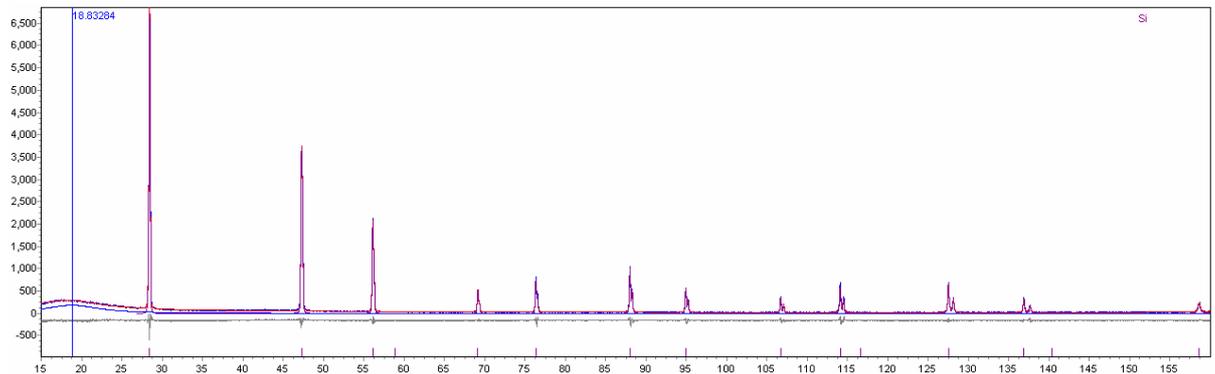


Abb. 21: Bestimmung des Diffraktometereinflusses mit näherungsweise defektfreiem Silizium, Strahlung: Cu-K α 1,2, (Messung: [62])

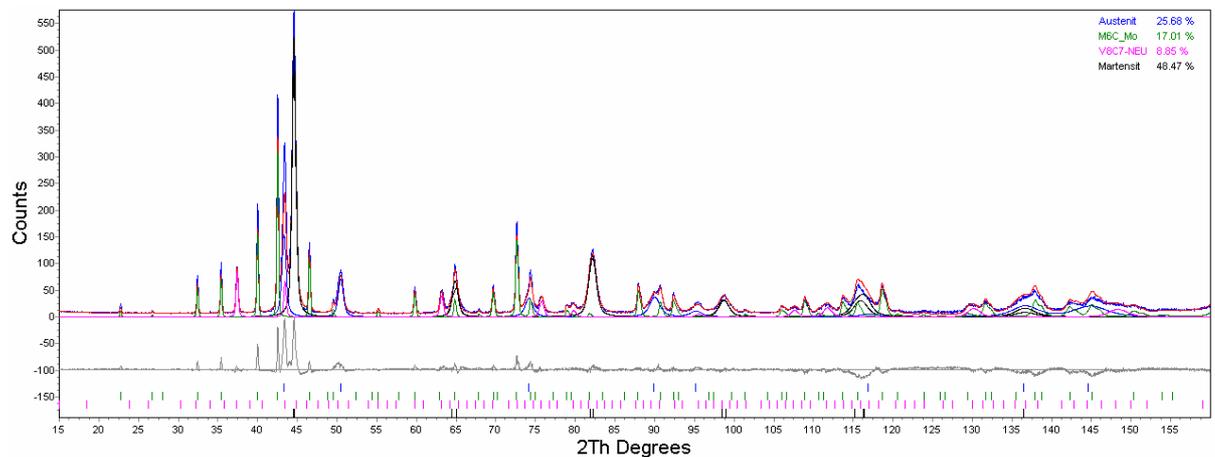


Abb. 22: Röntgendiffraktogramm eines pulvermetallurgisch hergestellten HSS (Böhler S290PM), 1150°C gehärtet, Abkühlgeschwindigkeit $\lambda=3$ (bestimmt nach Gl. 19), Strahlung: Cu-K α 1,2, (Messung: [62])

Es finden sich an den „Wolframpositionen“ neben den Wolfram- und Molybdänatomen auch auch z.B. Eisen (siehe Tab. 8), das jedoch einen deutlich geringeren Atomradius als Wolfram aufweist. Aus geometrischen Gründen verschieben sich die Wolframpositionen im Modell so, dass sich der Atomabstand zwischen benachbarten Wolframpositionen verringert. Die Position der „Eisenatome“ im Einheitsgitter weicht für diese Karbidzusammensetzung noch stärker vom idealen $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ in der Literatur ab (siehe Tab. 7 und Tab. 8).

Tab. 7: Grundstrukturmodell des $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ M_6C -Karbids [63][64]: Raumgruppe: 227, Gitterparameter: $a=11.05\text{\AA}$

Fe		0.625	0.625	0.625	V	0.017	0
Fe		0.875	0.875	0.875	W	0.595	0
W		0.1825	0	0	Co	0.034	0
C	16	0.125	0.125	0.125	C	0.924	0

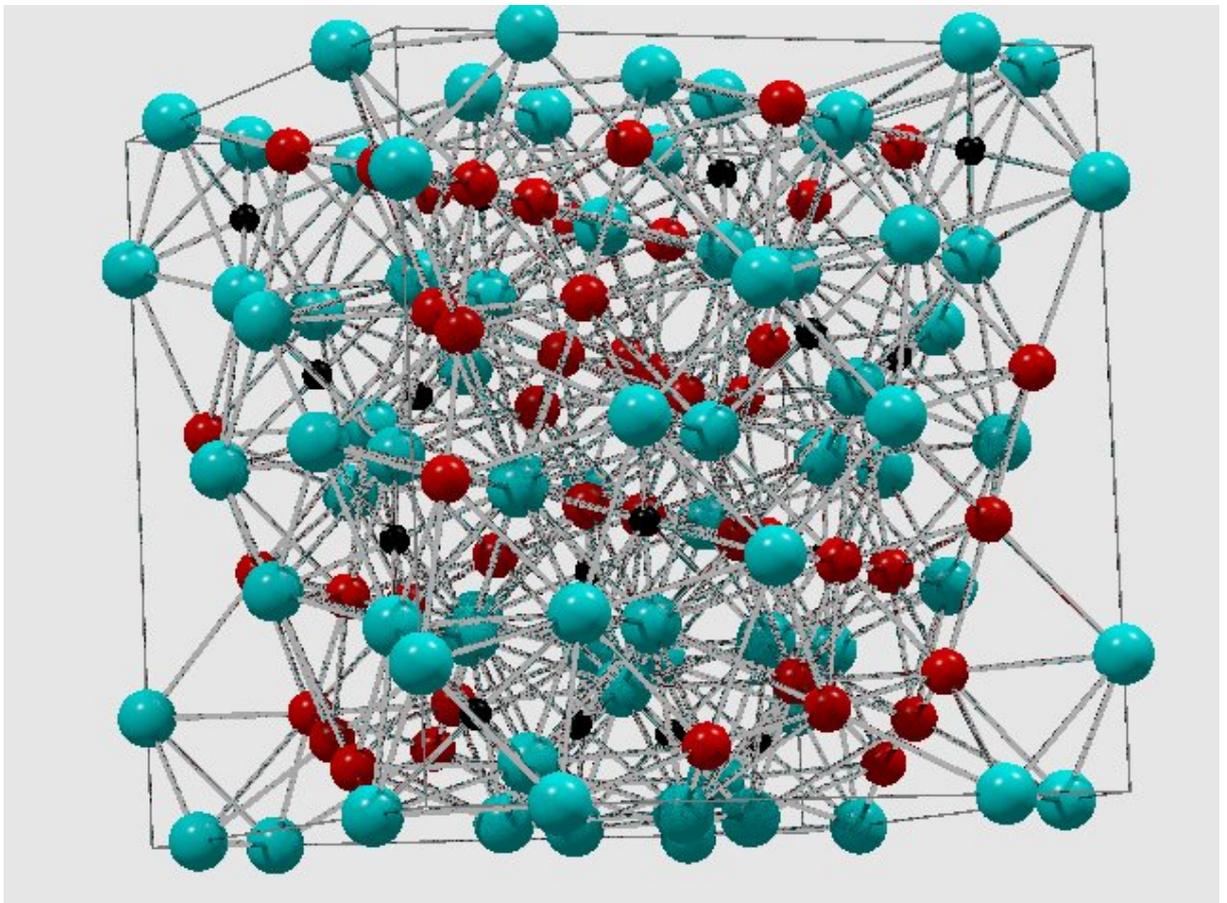


Abb. 23: Verfeinertes M_6C -Karbid des pulvermetallurgisch hergestellten HSS (Böhler S290PM), Schwarz: Kohlenstoffposition, Rot: Eisenposition, Türkis: Wolframposition, Modell aus Tab. 8.

Diese verfeinerten Phasenmodelle sind Ausgangspunkt für die in der Arbeit durchgeführten Analysen mittels (Hochtemperatur-)Röntgenbeugung an Schnellarbeitsstählen.

Tab. 8: Verfeinertes Strukturmodell des M₆C-Karbid: Raumgruppe: 227, Gitterparameter:
a=11.048Å

Position	Anzahl	X	Y	Z	Atom	Besetzung	Temp.faktor
Fe	16	0.625	0.625	0.625	Fe	0.685	0
					C	0.000	0
					Si	0.011	0
					Mn	0.002	0
					Cr	0.096	0
					Mo	0.000	0
					V	0.069	0
					W	0.000	0
					Co	0.137	0
Position	Anzahl	X	Y	Z	Atom	Besetzung	Temp.faktor
Fe	32	0.829	0.829	0.829	Fe	0.685	0
					C	0.000	0
					Si	0.011	0
					Mn	0.002	0
					Cr	0.096	0
					Mo	0.000	0
					V	0.069	0
					W	0.000	0
					Co	0.137	0
Position	Anzahl	X	Y	Z	Atom	Besetzung	Temp.faktor
W	48	0.196	0.000	0.000	Fe	0.169	0
					C	0.000	0
					Si	0.003	0
					Mn	0.001	0
					Cr	0.024	0
					Mo	0.157	0
					V	0.017	0
					W	0.595	0
					Co	0.034	0
C	16	0.125	0.125	0.125	C	0.924	0

5.4 Pulvermetallurgisch hergestellte Schnellarbeitsstähle

5.4.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden Umwandlungen und Veränderungen in einzelnen Phasen während Wärmebehandlungen am Beispiel von pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstählen mit Mitteln wie Hochtemperaturröntgenbeugung, Dilatometrie und Differential-Scanning-Kalorimetrie nachgewiesen.

Die Produktion von pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstählen erlaubt die Realisierung von Legierungskonzepten, die bei konventionellem „cast material“ nicht möglich wären. Während der Atomisierung werden im Pulver Abkühlungsraten von 10^5K/s [65] erreicht, so dass sich ein typischer Dendritenabstand von $1 \mu\text{m}$ [66] einstellt. Im normalen *Ingot Casting* stellen sich praktische Kühlraten von 10^{-3}K/s ein, was einen typischen Dendritenarmabstand von einigen $100 \mu\text{m}$ [66][67] bewirkt. Chemische Fluktuationen im Pulver befinden sich im Bereich des Mikrometer- oder Submikrometer-Bereiches da die Erstarrungszeit einige Größenordnungen kürzer ist als im konventionell erzeugten Stahl. Aus diesem Grund sind die Karbide, die sich während der Abkühlung bilden, derart fein dispersiv verteilt. Zusätzlich werden mögliche Ausscheidungsgebiete rascher durchlaufen als bei konventionell erschmolzenem Material. Da diese Diffusionseffekte geschwindigkeitsabhängig sind, ergibt sich eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung der Matrix im Vergleich zu einem konventionell erschmolzenen Material. Vor allem die homogen eingebetteten Karbide bewirken einen positiven Effekt auf die Zähigkeit [68][69][70][71][72][73]. Danach wird das Pulver unter hohen Drücken und Temperaturen über 1000°C gepresst (*Hot Isostatic Pressed*) [74][75].

5.4.2 Charakterisierung von Schnellarbeitsstahlpulver mittels Hochtemperaturdiffraktometrie und Differential-Scanning-Kalorimetrie

In diesem Kapitel soll typisches Schnellarbeitsstahlpulver mittels Hochtemperaturdiffraktometrie, Differential-Scanning-Kalorimetrie und REM (EDX) mit dem Ziel der Charakterisierung des Phasenumwandlungsverhaltens untersucht werden. Ein Teil

dieser Ergebnisse ist mit Schwerpunkt Hochtemperaturdiffraktometrie in [76] veröffentlicht. Am Ende wird ein Vergleich mit dem fertigen Schnellarbeitsstahl in lösungsgeglühter Form durchgeführt. Auch wenn die verwendete Wärmebehandlung in der Hochtemperaturkammer und in der DSC vom Produktions-Prozess abweicht, ist eine sinnvolle Charakterisierung mit diesen Methoden möglich. Zudem lässt sich damit eine Idee über die Vorgänge, die in den einzelnen Prozessschritten auftreten, ableiten.

5.4.2.1 Untersuchungsobjekt

Als Test-Pulver wird pulvermetallurgisches Schnellarbeitsstahlpulver der Stahlmarke Böhler S290PM verwendet, welches die folgende chemische Zusammensetzung (in Gewichtsprozent) aufweist.

Tab. 9: Chemische Zusammensetzung in Gewichts% des Schnellarbeitsstahlpulvers der Böhlermarke S290PM

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	W	Co
2,01	0,44	0,27	0,019	0,025	3,65	2,40	5,07	14,13	11,00

5.4.3 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktogramme zeigen, dass das Pulver vorwiegend aus Austenit, kleinen Anteilen Martensit sowie aus M_8C_7 -Karbiden besteht. Typische M_6C -Karbide werden trotz des hohen Anteils an Wolfram und Molybdän in diesem Legierungssystem nicht detektiert. Aus Untersuchungen des Erstarrungsprozesses von Schnellarbeitsstählen geht hervor, dass Morphologie und Menge der Karbide kritisch von den Kühlraten abhängig sind. In Differential-Thermo-Analysen [77][78][79] kann verifiziert werden, dass gerade die Bildung der kohlenstoffarmen M_6C -Karbide für höhere Kühlraten in unterschiedlichen Schnellarbeitsstahl-Legierungssystemen vollständig unterdrückt wird. Für eine Kühlrate von ca. $10^5 K/s$ am Pulver liegen die bei durchgeführten Röntgendiffraktometriemessungen die M_6C -Karbide in diesem Legierungssystem unter der nachweisbaren Menge. Das zur Bildung von M_6C -Karbiden typisch notwendige Molybdän und Wolfram zeigt als Folge der großen Atomradien beider Atomsorten, im Vergleich zu den restlichen Legierungselementen im Schnellarbeitsstahl, besonders

niedrige Diffusionsgeschwindigkeiten. Ziel dieser Untersuchung ist der Vergleich zwischen Typ und Menge der Karbide für die unterschiedlichen Wärmebehandlungszustände. Gitterparameter dienen als Basis zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts des Austenits und des Martensits. Die volle Halbwertsbreite bei halbem Maximum (FWHM) der Beugungspeaks wird zur Beschreibung von Gitterdefekten benötigt. Aus den Integralen Breiten der Beugungslinien wird eine „size-strain“-Analyse durchgeführt, die trotz Linienüberlappung zu brauchbaren Ergebnissen führt (siehe Abschnitt 2.5 und 2.6). Die relativ hohe Eindringtiefe der Röntgenstrahlen des Chroms z.B. gegenüber Kupfer reduziert den Einfluss möglicher Oxidation der Pulveroberfläche während der Wärmebehandlung.

Die Rietveld-Auswertungen der Röntgendiffraktogramme werden mit TOPAS 3.0 durchgeführt, die Analyse der Gitterdefekte erfolgt mittels der in der Software implementierten Double-Voigt-Näherung.

5.4.4 REM und XRD am Ausgangspulver

Eine Übersichtsaufnahme des Ausgangspulvers wird in der Abb. 24 für mit den oberflächensensitiveren Sekundärelektronen und den stärker vom Materialkontrast abhängigen Rückstreuelektronen dargestellt. Das atomisierte Schnellarbeitsstahl-Pulver wird bei Raumtemperatur mittels Röntgenbeugung charakterisiert. Eine durchschnittliche Phasen-Zusammensetzung zu 61%±4% Austenit, 20%±3% Martensit und 19%±3% M_8C_7 -Karbide wird mit der Rietveld-Methode nachgewiesen.

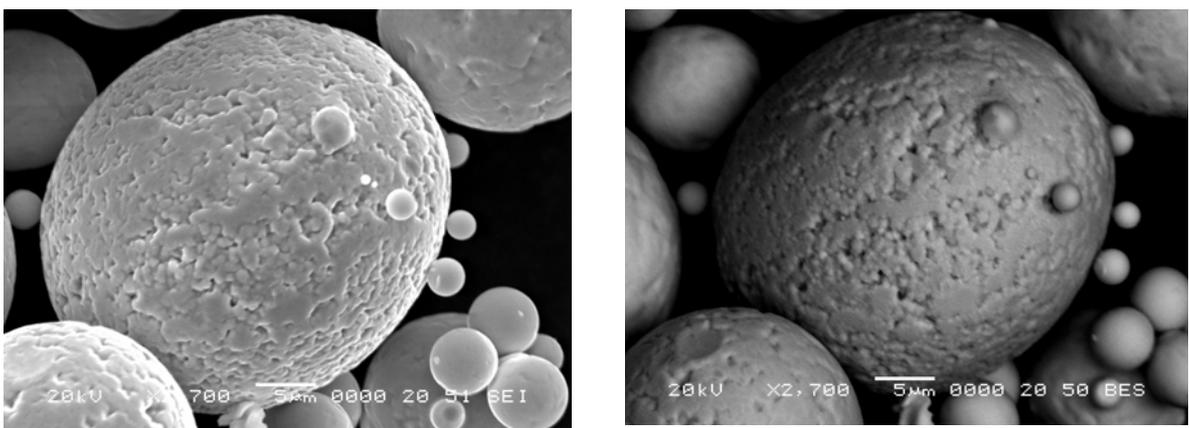


Abb. 24: Ausgang Schnellarbeitsstahlpulver des S290PM vor der Wärmebehandlung – Aufnahmeeinstellungen: Sekundärelektronen (links) und rückgestreute Elektronen (rechts): 20kV, 2700x, 20mm Arbeitsabstand

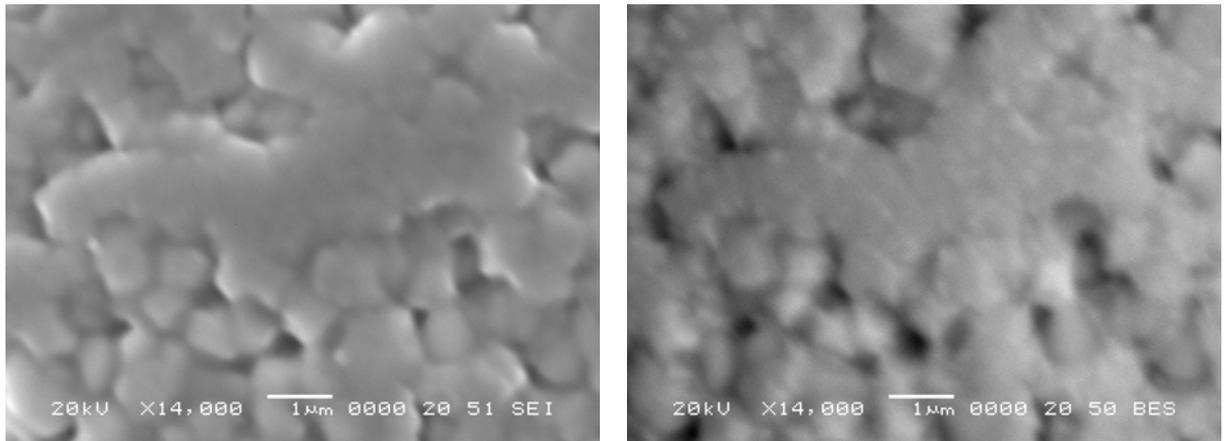


Abb. 25: Schnellarbeitsstahlpulver vor der Wärmebehandlung. Die Karbide sind nicht sichtbar - Aufnahmeeinstellungen: Sekundärelektronen und Rückgestreute Elektronen: 20kV, 14000x, 20mm Arbeitsabstand

Mittels Ausnutzung der Tiefenschärfe wird aus mehreren Aufnahmen eine dreidimensionale Oberfläche des Schnellarbeitsstahlpulvers berechnet. Für die Auswertung kommt die *AnalySIS docu 5.0*-Software (Olympus) zum Einsatz. Das Ergebnis ist in der Abb. 26 dargestellt. Die Rauheit des Schnellarbeitsstahlpulvers entsteht durch die Tatsache, dass die Körner mit um mehrere Größenordnungen kleineren Körner „verschmolzen“ sind. In der Abb. 39 wird der Schnitt durch ein Schnellarbeitsstahlkorn dargestellt. Die dunklen runden Bereiche zeigen in der lichtmikroskopischen Aufnahme kleine Schnellarbeitsstahlkörner dar, die mit dem größeren Schnellarbeitsstahlkorn „verwachsen“ sind.

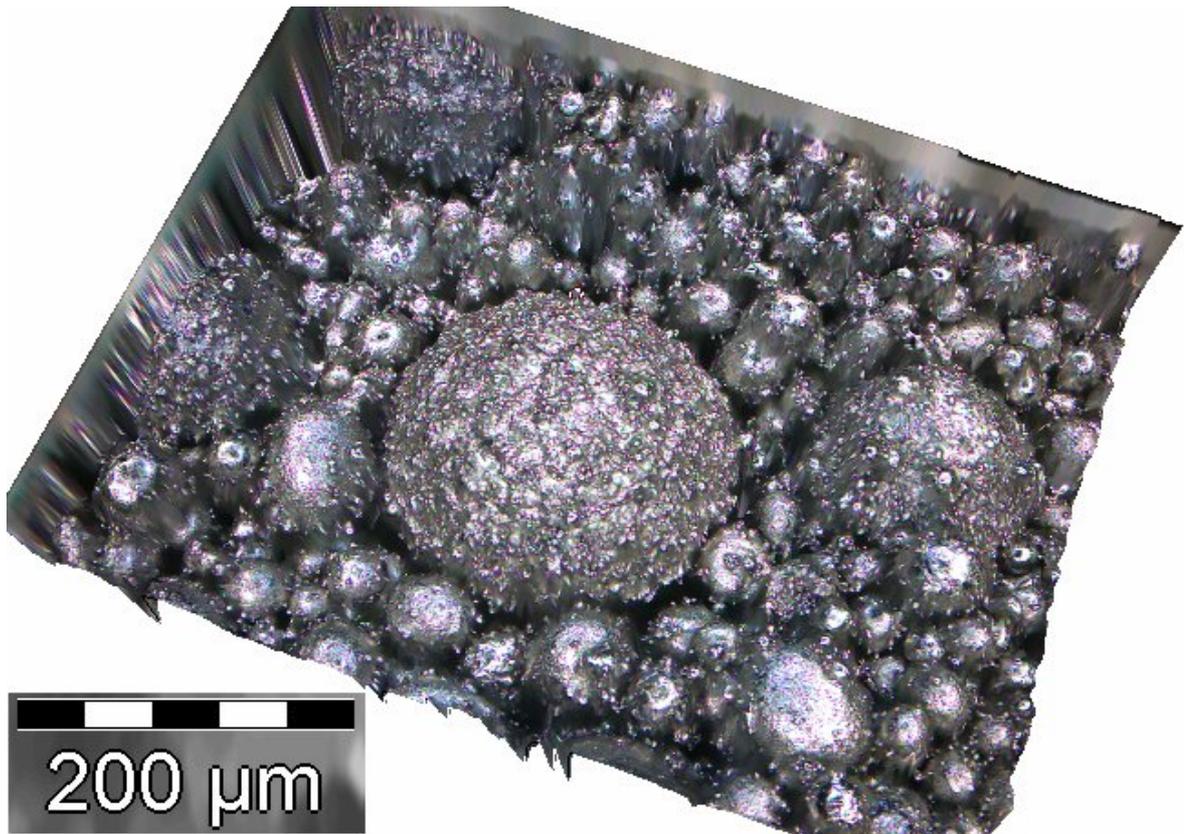


Abb. 26: Schnellarbeitsstahlpulver vor der Wärmebehandlung: 3D-Aufnahme aus lichtmikroskopischen Aufnahmen (AnalySIS docu 5.0, Olympus) rekonstruiert

Auffällig ist der hohe Austenitgehalt und der damit verknüpfte relativ niedrige Martensitgehalt analog zu Arbeit [80], in welchem Schnellarbeitsstahl mit hohen Erstarrungsgeschwindigkeiten untersucht wird. Der Austenit im Pulver hat einen aus den Diffraktogrammen bestimmten Gitterparameter von 3.6250Å . Im Vergleich dazu zeigt der fertiggestellte Schnellarbeitsstahl nach dem Härten einen signifikant niedrigeren Gitterparameter des Austenits. An einer Probe, die für 10 Minuten bei 1200°C austenitisiert und anschließend abgeschreckt wird, stellt sich ein Gitterparameter von 3.5975Å ein (siehe Abschnitt 5.6.2.4). In einigen Studien wie in [81][82][83] zeigt sich eine lineare Korrelation zwischen dem interstitiell gelösten Kohlenstoff und dem Anstieg im Gitterparameter.

In diesem Fall ist der Anstieg des Gitterparameters im Schnellarbeitsstahlpulver im Vergleich zur abgeschreckten Probe nicht nur durch den Kohlenstoffgehalt verursacht. Ein kleiner Einfluss sollte auch durch andere Legierungselemente wie Molybdän und Wolfram in Betracht gezogen werden, schon als Konsequenz der unterschiedlichen Mengen der beiden möglichen Karbidarten M_8C_7 und M_6C in beiden Fällen. Der Unter-

schied im Gitterparameter zeigt, dass der Austenit im Originalpulver interstitiell ungefähr 0.6%Gewichtsprozent mehr Kohlenstoff gelöst hat als der Restaustenit im fertig gehärteten Stahl. Es ist bekannt, dass Kohlenstoff die Starttemperatur der Martensitumwandlung M_s zu tieferen Temperaturen verschiebt und gleichzeitig den Austenit stabilisiert, so dass bei Raumtemperatur eine höhere Menge an Restaustenit auftritt [58]. Zusätzlich verstärkt der hohe Kohlenstoffgehalt die Triebkräfte zu Karbidausscheidungen.

5.4.5 Ergebnisse der Hochtemperaturrentgenbeugung an Schnellarbeitsstahlpulver

Nach der Analyse der Messungen bei Raumtemperatur werden die Ergebnisse der Hochtemperaturrexperimente präsentiert. Das Schnellarbeitsstahlpulver wird mit 10K/min von Raumtemperatur auf 1100°C aufgeheizt. Danach wird die Temperatur 30min isotherm konstant gehalten. Schließlich wird das Pulver wieder mit 10K/min abgekühlt. Während des gesamten Thermozyklus erfolgt die Aufnahme von Röntgendiffraktogrammen. Der gleiche Versuch mit der selben Wärmebehandlung wird auch in der DSC durchgeführt, sodass neben den Röntgendiffraktogrammen auch die Wärmestönungen für den gesamten Versuch vorliegen.

Während des Aufheizens kann zwischen 600°C und 760°C die Transformation des kubischflächenzentrierten Austenits zum kubisch-raumzentrierten Perlit in den Röntgendiffraktogrammen beobachtet werden (siehe Abb. 27). Aus den Röntgendaten kann nicht ausgeschlossen werden, dass es sich um kubisch raumzentrierten Bainit handelt.

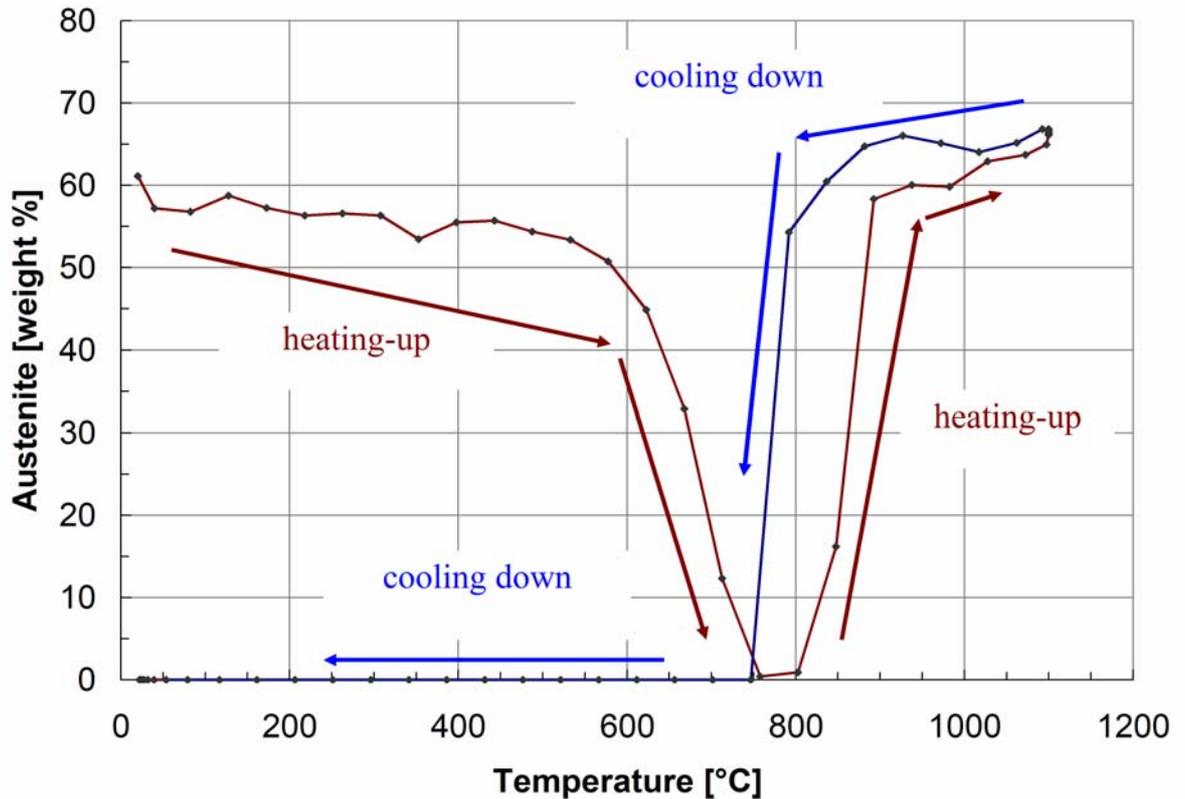


Abb. 27: Austenitanteil als Funktion der Temperatur, Messung mittels Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie für den gesamten Wärmebehandlungszyklus

Während des Aufheizens: Über 600°C erfolgt die Umwandlung von Austenit zu Bainit oder Perlit, über 800°C erfolgt die Rücktransformation des Bainits oder Perlits und Martensits zu Austenit

Während des Abkühlens: Es erfolgt die scharfe Umwandlung des Austenits zu Perlit zwischen 790°C und 750°C.

Eine grundsätzliche Unterscheidung zwischen angelassenem Martensit und Perlit bzw. Bainit mittels Röntgenbeugung wird durch die Ähnlichkeit der Gitterparameter erschwert.

Nach [58] kann nicht eindeutig ausgeschlossen werden, dass es sich bei dieser Phase auch um Bainit bzw. sekundären Bainit - in Abgrenzung zu Bainit, der sich nach dem Austenitisieren während der Abkühlung bilden kann - handeln könnte.

Für Temperaturen über 620°C weicht der Gitterparameter des Austenits von der linearen thermischen Ausdehnung ab, eine Darstellung ist in der Abb. 28 zu finden.

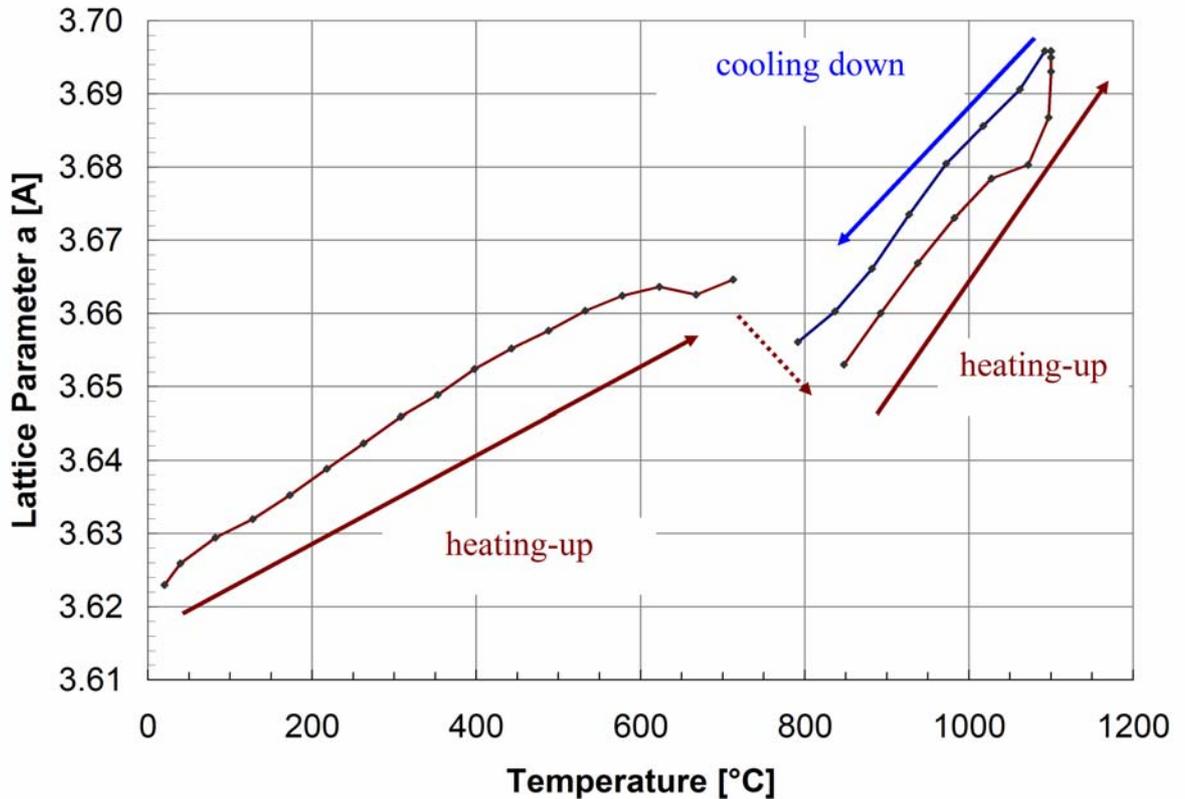


Abb. 28: Gitterparameter Austenit mittels der Rietveldmethode aus den Röntgendiffraktogrammen als Funktion der Temperatur für den gesamten Wärmebehandlungszyklus bestimmt

Während des Aufheizens: Über 600°C findet eine Abweichung von der thermischen linearen Ausdehnung statt, die durch die Ausscheidung von Karbiden erklärt werden kann.

Diese Tatsache kann auf die Ausscheidung von Nanometer kleinen Karbiden, ähnlich der Sekundärhärtekarbide in konventionell hergestelltem Schnellarbeitsstahl während des Anlassens, zurückgeführt werden. Die Reduzierung der Karbidbildner führt zu einer Reduzierung der Austenitstabilität, eine Tatsache die sehr gut untersucht ist [58]. Dies erklärt das Auftreten der Transformation von Restaustenit zu sekundärem Bainit oder Perlit. Gleichzeitig kann ein Anstieg in der Gitterspannung des Austenits nachgewiesen werden (siehe Abb. 29). Ein Teil der Gitterstörung ist möglicherweise auch der inhomogenen Kohlenstoffverteilung im Austenit zuzuordnen [84][85].

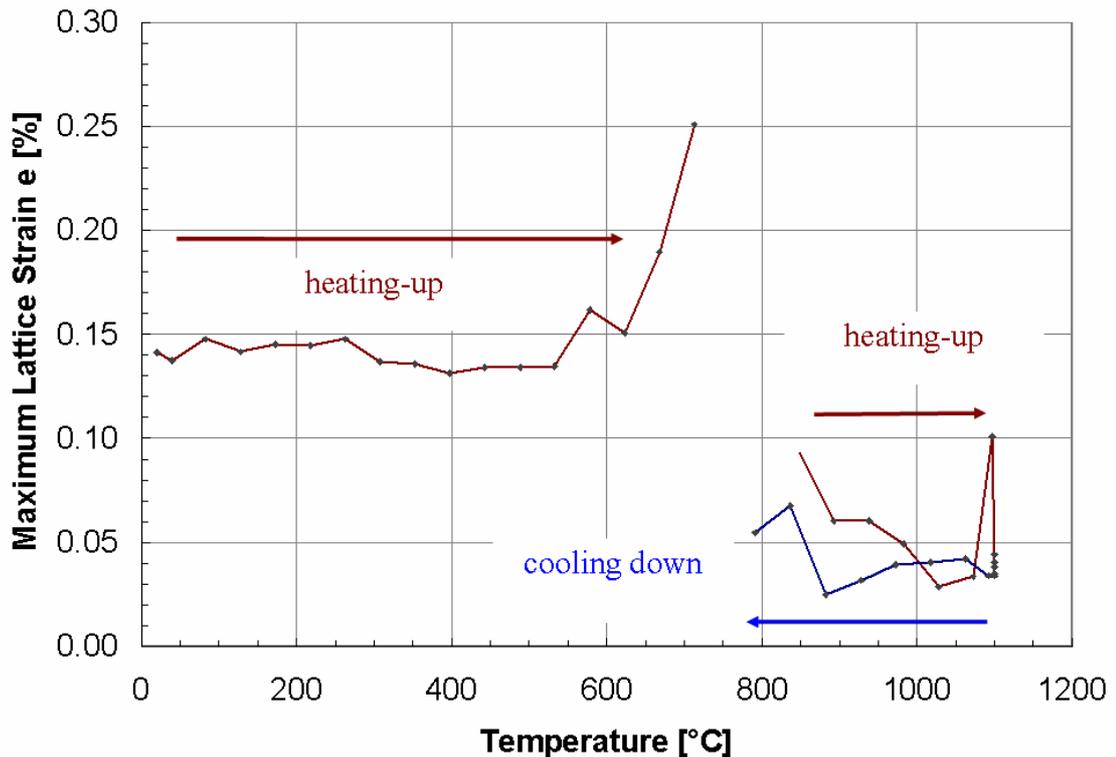


Abb. 29: Gitterverspannung e des Austenits, bestimmt mittels *size-strain* Analyse aus den Röntgendiffraktogrammen als Funktion der Temperatur für den gesamten Wärmebehandlungszyklus

Über 600°C findet ein Anstieg in der Gitterspannung während der auftretenden Bainitumwandlung statt. Der bei 800°C neugebildete Austenit zeichnet sich durch extrem niedrige Gitterspannungen aus, was mit dem niedrigen Kohlenstoffgehalt erklärt wird.

Über 800°C findet eine rasche Rücktransformation zu Austenit statt. Der neu gebildete Austenit zeigt ein verändertes thermisches Ausdehnungsverhalten im Vergleich des Bereiches von Raumtemperatur bis 600°C. Es kann angenommen werden, dass der neu gebildete Austenit einen um einige Zehntel Gewichtsprozent geringeren Kohlenstoffgehalt aufweist als das ursprüngliche Pulver.

Während des isothermen Schrittes bei 1100°C werden ungefähr 4.5Gewichts% der M_8C_7 -Karbide, wie in Abb. 30 ersichtlich, aufgelöst. Der beobachtete Anstieg des Gitterparameters vom Austenit legt die Vermutung nahe, dass der Austenit den vom M_8C_7 -Karbid freiwerdenden Kohlenstoff interstitiell aufnimmt. Denn gleichzeitig werden nur 2.5Gewichts% vom M_6C -Karbid gebildet (siehe Abb. 33). Dieser Karbidtyp beinhaltet außerdem einen geringeren Kohlenstoffgehalt als die M_8C_7 -Karbide.

Somit kann angenommen werden, dass der zusätzliche Kohlenstoff im Austenit gelöst wird.

Über 800°C kann eine signifikante Reduzierung der M_8C_7 -Menge in der Abb. 30 beobachtet werden. Eine Überlappung eines Austenitpeaks und eines M_8C_7 -Peaks verhindert die exakte Separierung in diesem Temperaturbereich. Die Bildung der M_6C -Karbide tritt laut den Diffraktogrammen ab einer Temperatur von 720°C auf. In Abb. 30. ist die Menge der M_8C_7 -Karbide als Funktion der Temperatur dargestellt. Wie bereits erwähnt, können nur die M_8C_7 -Karbide, jedoch keine M_6C -Karbide im ursprünglichen Pulver gefunden werden.

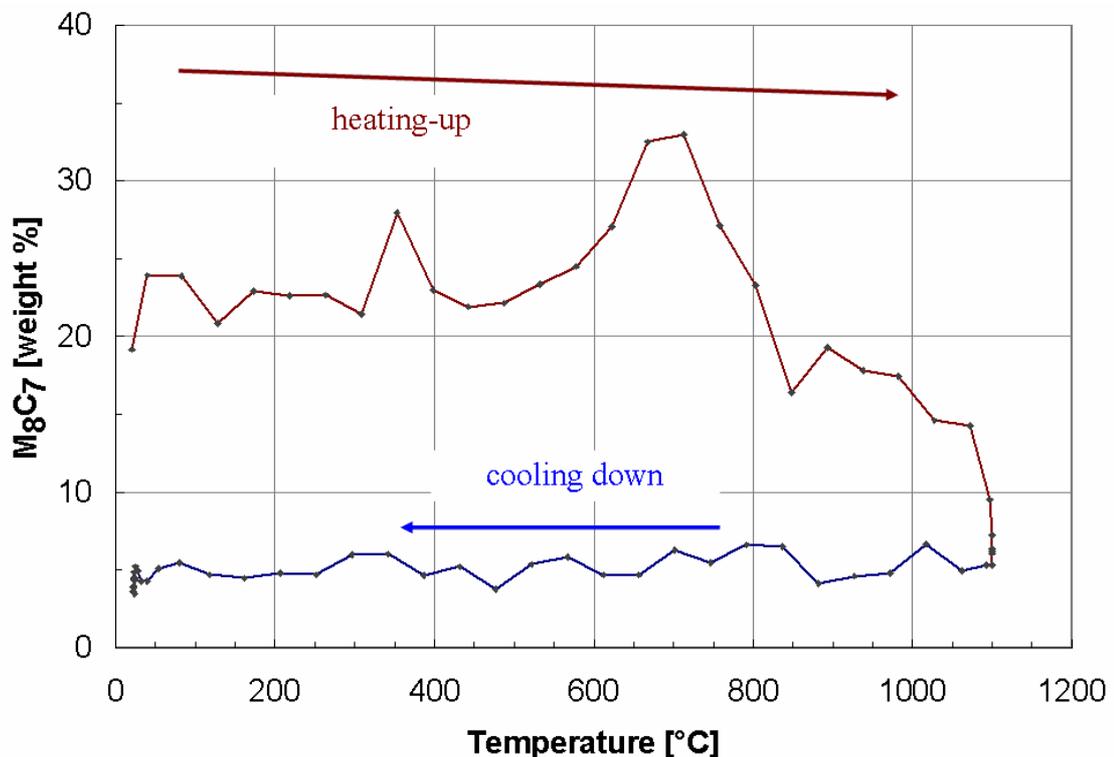


Abb. 30: Anteil der M_8C_7 -Karbide, bestimmt mittels der Rietveldmethode, als Funktion der Temperatur während des gesamten Wärmebehandlungszyklus

Über 600°C findet ein Anstieg in der Gitterspannung während der auftretenden Bainitumwandlung statt. Der bei 800°C neugebildete Austenit zeichnet sich durch extrem niedrige Gitterspannungen aus, was auf den niedrigen Kohlenstoffgehalt erklärt zurückgeführt werden kann.

Über 800°C, in der neu gebildeten austenitischen Matrix, findet eine kontinuierliche Abnahme der M_8C_7 -Karbide statt. Bei 1100°C (isothermer Schritt) kann eine Reduzierung von 4,5 Gewichts% an M_8C_7 beobachtet werden.

Die M_6C -Karbide, die normalerweise in Schnellarbeitsstahl anzutreffen sind, liegen im Ausgangspulver unter einer möglichen Nachweisgrenze der Röntgendiffraktometrie. Während des Aufheizens werden standardmäßig M_8C_7 -Karbide aufgelöst. Diese Reaktion startet nach den durchgeführten Analysen näherungsweise bei der gleichen Temperatur, bei welcher auch die Alpha-Gamma-Umwandlung auftritt (Transformation von Martensit und Bainit/Perlit zu Austenit).

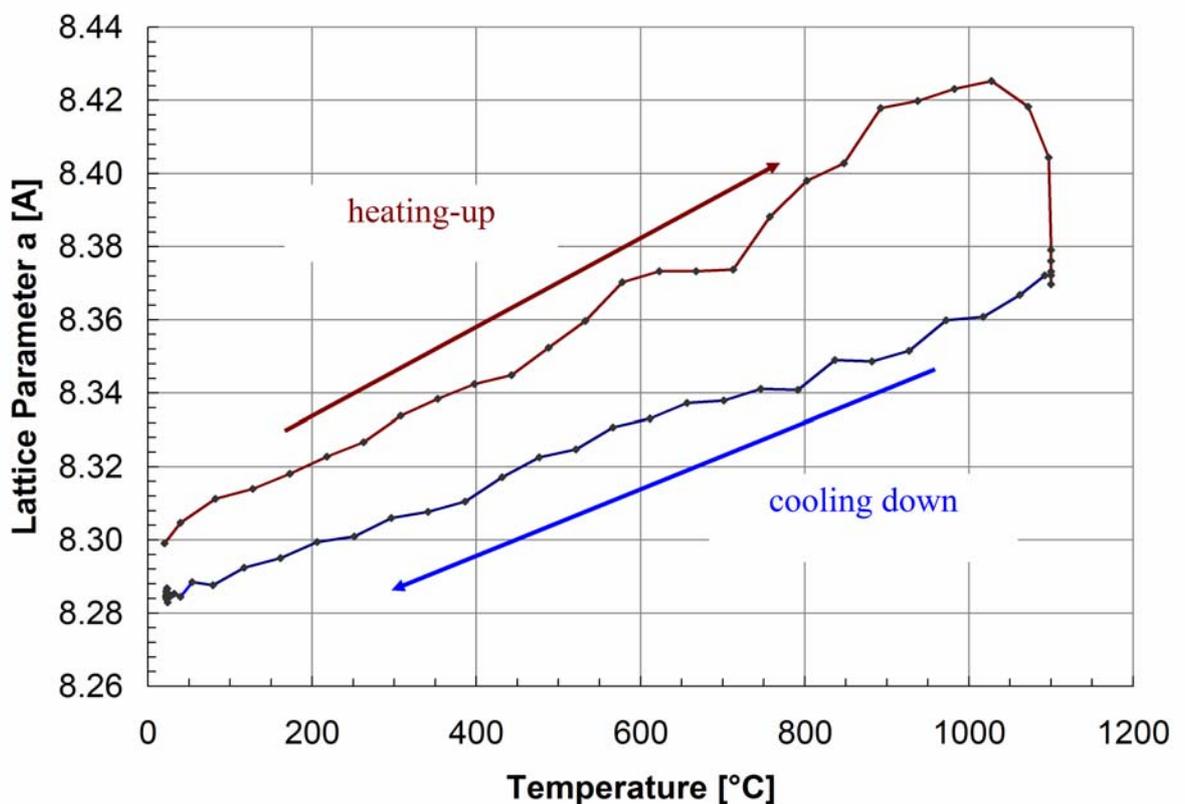


Abb. 31: Gitterparameter des M_8C_7 -Karbids, bestimmt mittels der Rietveldmethode, dargestellt als Funktion der Temperatur für den gesamten Wärmebehandlungszyklus

Während des isothermen Temperaturschrittes tritt ein signifikanter Abfall des Gitterparameters auf und der thermische Ausdehnungskoeffizient ist für das Abkühlsegment um 38,8% gegenüber dem Aufheizsegment reduziert.

Die interstitielle Aufnahmefähigkeit des zusätzlichen Kohlenstoffs, der von den aufgelösten Karbiden stammt, ist für die kubisch-flächenzentrierte Phase um einige Größenordnungen höher als für die kubisch-raumzentrierten Phasen Bainit/Perlit und Martensit. Während des Aufheizens auf 1100°C bleiben nur 9,5 Gewichts% der ursprünglichen 19 Gewichts% an M_8C_7 Karbiden bestehen. Während des isothermen Schrittes bei 1100°C tritt eine Reduktion des Gitterparameters vom M_8C_7 -Karbid von 0,38% auf (siehe Abb. 31).

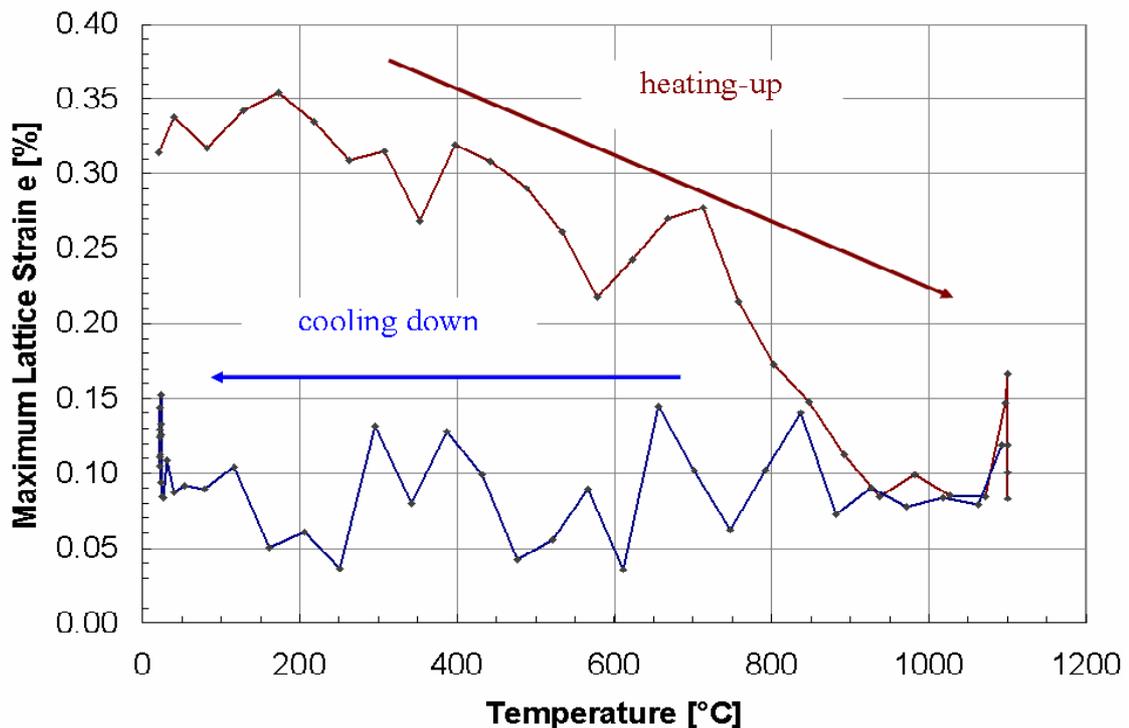


Abb. 32: Gitterverspannungen e des M_8C_7 -Karbids, bestimmt mittels eines kombinierten Rietveld- und Double-Voigt Mikrostruktur-Modelles, dargestellt als Funktion der Temperatur während des gesamten Wärmebehandlungszyklus

Während des Aufheizens tritt ein Abfall in den Gitterspannungen auf, beim Abkühlen bleiben die bereits sehr niedrigen Gitterspannungen dagegen konstant.

Dieses Verhalten des Karbids kann nur durch eine Veränderung in der chemischen Zusammensetzung erklärt werden. Zusätzlich ist der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient während des Abkühlvorgangs um 38,8% niedriger als während des Aufheizens. Während des isothermen Temperaturschrittes sinkt die M_8C_7 -Karbidmenge auf die endgültigen 5 Gewichts% (siehe Abb. 27 und Abb. 30). Eine Reduktion in den Gitterspannungen findet während der gesamten Aufheiz-Schrittes statt, eine

signifikante Reduktion kann für Temperaturen über 600°C beobachtet werden. Während des Abkühlens sind aus den Rietveld-Analysen keine zusätzlichen Veränderungen in den bereits sehr niedrigen Gitterverspannungen festzustellen (siehe Abb. 32).

Über 710°C kann die Bildung der M_6C -Karbide gemessen werden. Der erste signifikante Anstieg (10Gewichts%) zwischen 710°C und 760°C tritt simultan mit der Transformation des Austenits zu Bainit auf (siehe Abb. 27 und Abb. 33). Zwischen 760°C und 870°C werden im Anschluss weitere 10Gewichts% der M_6C -Karbide, nun aber mit der halben Geschwindigkeit, gebildet.

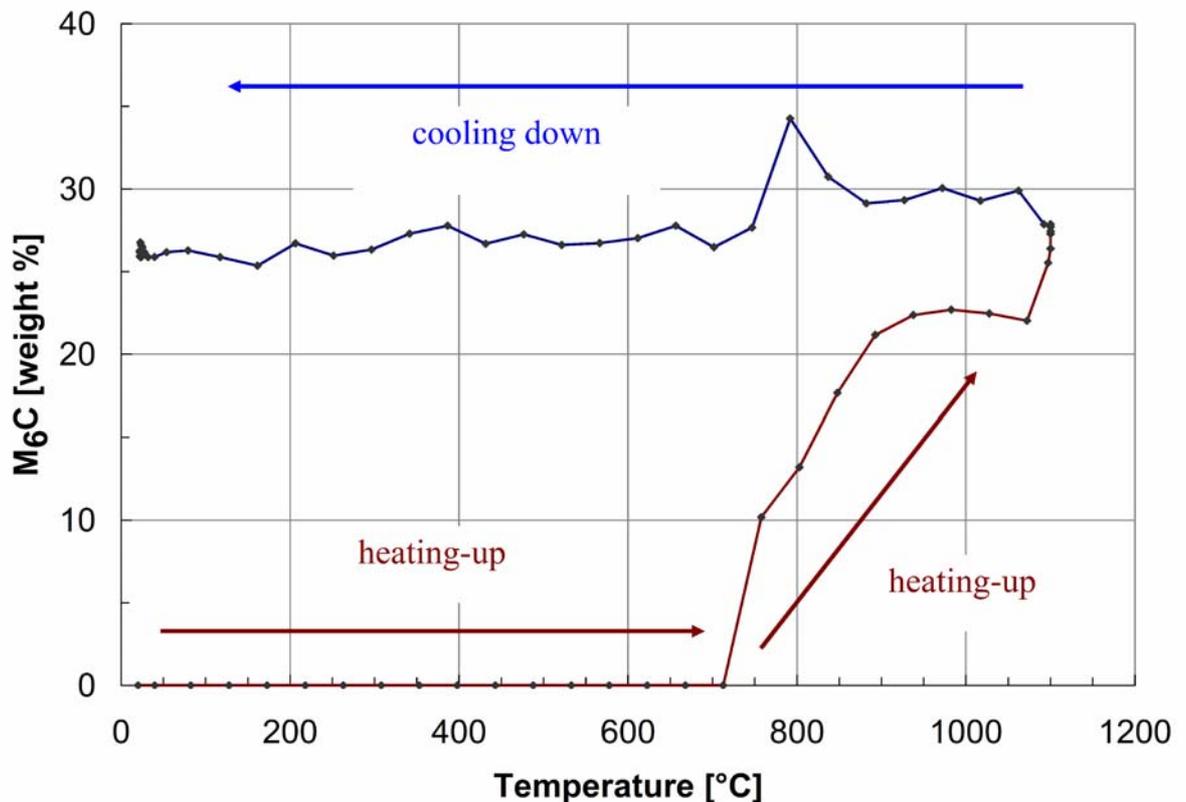


Abb. 33: Anteil der M_6C -Karbide, Bestimmung mittels der Rietveld-Methode, dargestellt als Funktion der Temperatur während des Wärmebehandlungszyklus

Ein signifikanter Anstieg (10Gewichts%) zwischen 710°C und 760°C erfolgt simultan mit der Transformation des Austenits zu Bainit. Der endgültige Anteil an M_6C -Karbiden ist am Ende des isothermen Zeitschrittes erreicht.

Da die Gitterparameterauswertungen des neugebildeten Austenits darauf hindeuten, dass die kubischflächenzentrierte Matrix arm an Kohlenstoff ist, kann eine weitere Bildung von M_6C -Karbiden nur dann möglich sein, wenn es gleichzeitig zu einer

Reduktion des M_8C_7 -Karbids kommt. Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Phasenzusammensetzung demonstrieren, dass es zu keiner direkten Umwandlung von M_8C_7 zu M_6C kommt. Die Abweichung bei 790°C (siehe Abb. 33) ist nur durch Messunsicherheit bei der Phasentransformationstemperatur von Austenit zu Perlit aufgetreten.

Während des Aufheizens kommt es für das M_6C -Karbid, wie in Abb. 34 sichtbar, in der Steigung des Gitterparameters zu einer Diskontinuität. Bei dieser Temperatur ist die Umwandlung des Martensits und Bainits zu Austenit vollendet.

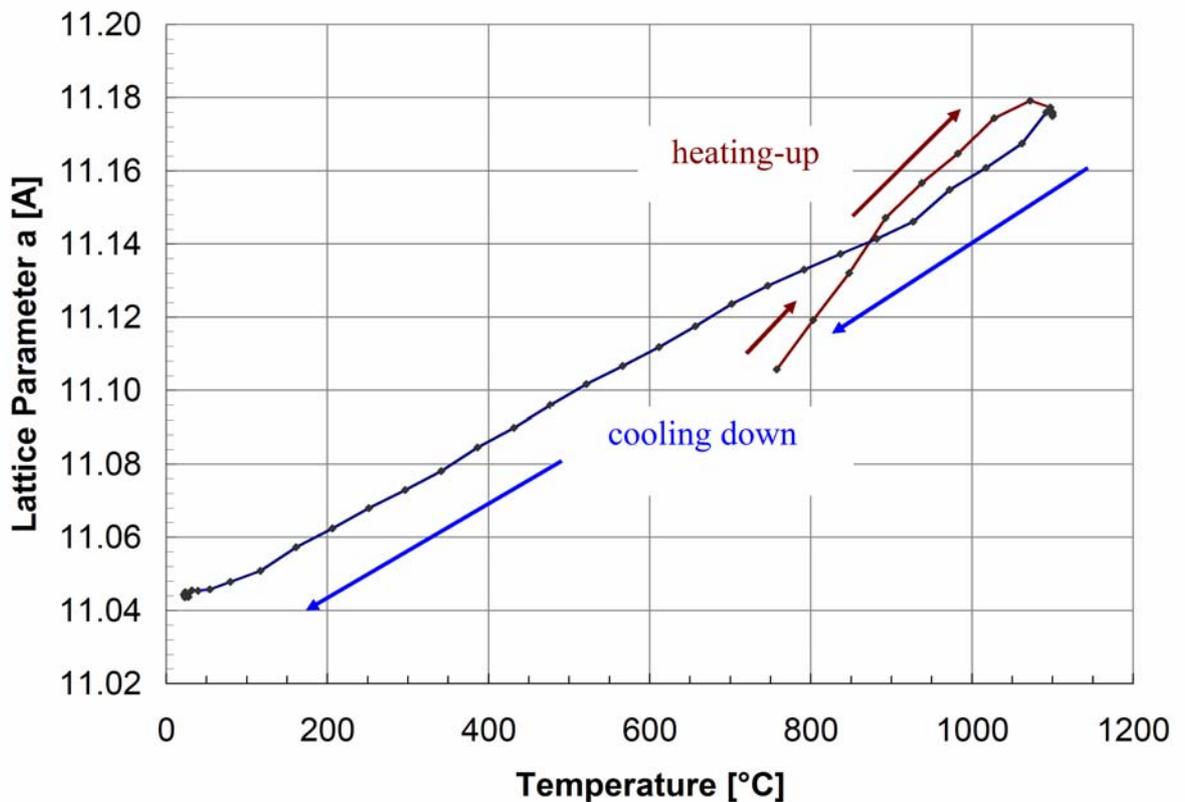


Abb. 34: Gitterparameter des M_6C -Karbids dargestellt als Funktion der Temperatur während des gesamten Wärmebehandlungszyklus, die Auswertung erfolgt mittels der Rietveldmethode

Beim Aufheizen kommt es bei 890°C zu einer Diskontinuität in der Steigung, gleichzeitig ist bei dieser Temperatur die Transformation des Martensits und Perlits/Bainits zu Austenit vollständig abgeschlossen.

Die Bildung dieser Karbide stoppt bei 1070°C im Abkühlzyklus. Während des gesamten Abkühlens bleibt die Menge näherungsweise konstant. Die neugebildeten

M_6C -Karbide zeigen relativ hohe Gitterverspannungen, die sich während des weiteren Aufheizenschrittes abbauen (siehe Abb. 35).

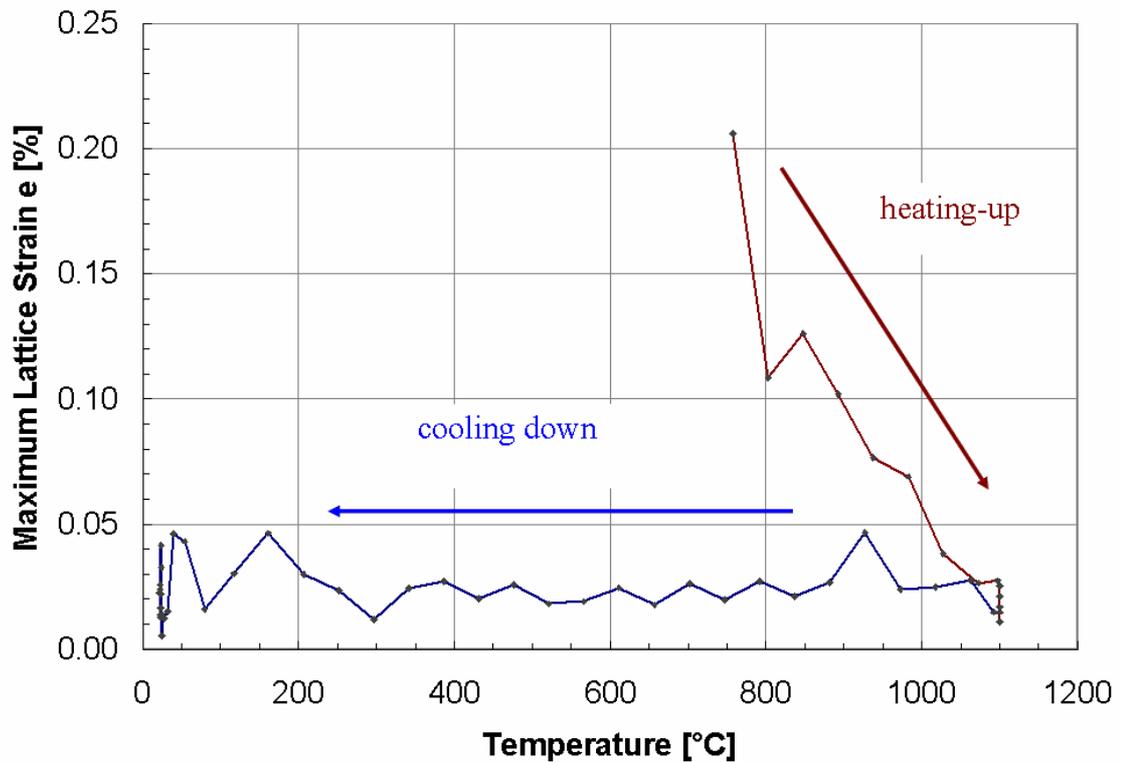


Abb. 35: Gitterverspannung e des M_6C -Karbids, bestimmt mit Hilfe der Rietveldmethode und des Double-Voigt Modells, dargestellt als Funktion der Temperatur während des gesamten Wärmebehandlungszyklus

Zwischen 760°C und 1100°C tritt während des Aufheizenschrittes eine starke Reduzierung der Gitterverspannung auf. Während des isothermen Schrittes und des Abkühlens bleibt die geringe Gitterverspannung nahezu konstant

Die dabei notwendigen Diffusions-Prozesse werden durch eine höhere Temperatur begünstigt. Während des isothermen Zeitschrittes und des Abkühlens bleibt die Gitterverspannung näherungsweise auf niedrigem Niveau konstant. Als eine Konsequenz der relativ niedrigen Abkühlrate von $10\text{K}/\text{min}$ tritt eine komplette perlitische Transformation des Austenits zwischen 790°C und 750°C auf (siehe Abb. 27).

5.4.6 Differential-Scanning-Kalorimetrie-Messungen am Schnellarbeitsstahlpulver, im Vergleich zu HT-XRD-Ergebnissen

Als ergänzende Methode zur Hochtemperaturröntgenbeugung werden in diesem Abschnitt die Wärmetönungen, die während der Wärmebehandlung auftreten,

untersucht. Die Messungen erfolgen an einer STA 449 C Jupiter der Firma Netzsch. Eine Zuordnung der Effekte der Wärmetönungsmessungen aus Abb. 36 (Rohsignal) kann nun mit Unterstützung der gewonnenen Ergebnisse der Hochtemperaturdiffraktometrie durchgeführt werden.

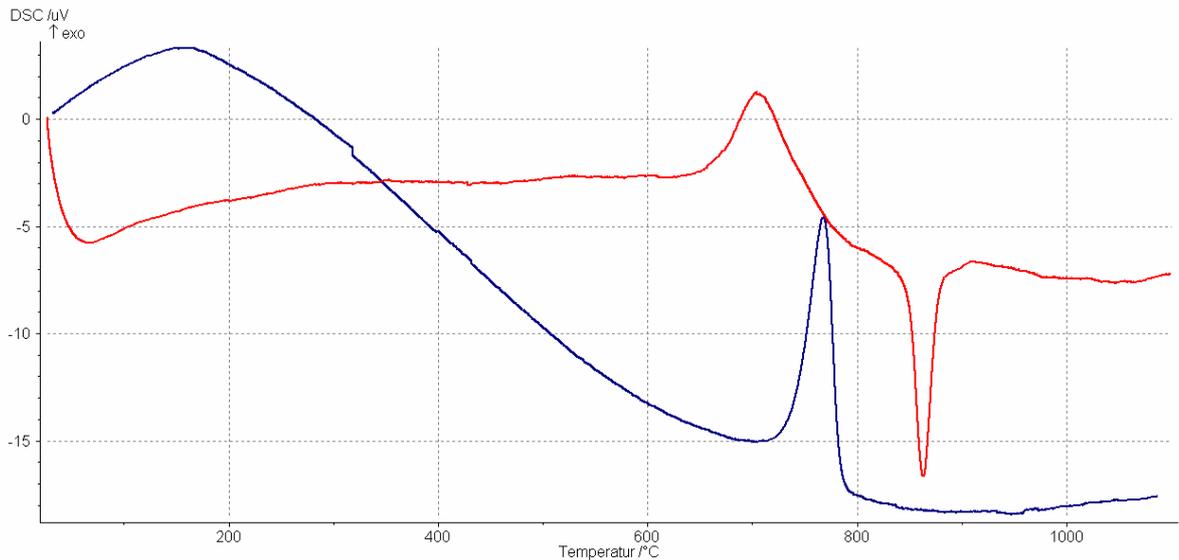


Abb. 36: Wärmetönungen als Differenz der Thermoelements Spannungen des Schnellarbeitsstahlpulvers für den Aufheiz- und Abkühlvorgang (Rohsignal)

Die Umrechnung des Rohsignals in Abb. 36 in Wärmetönungen erfolgt mit Hilfe eines Saphirstandards mit bekannter Wärmekapazität. Die Abkühlung weicht für Temperaturen unter 200°C vom linearen Verlauf ab. Die Wärmetönung des Schnellarbeitsstahlpulvers in Abb. 37 und Abb. 38 wird mit der Saphirvergleichsmessung bestimmt.

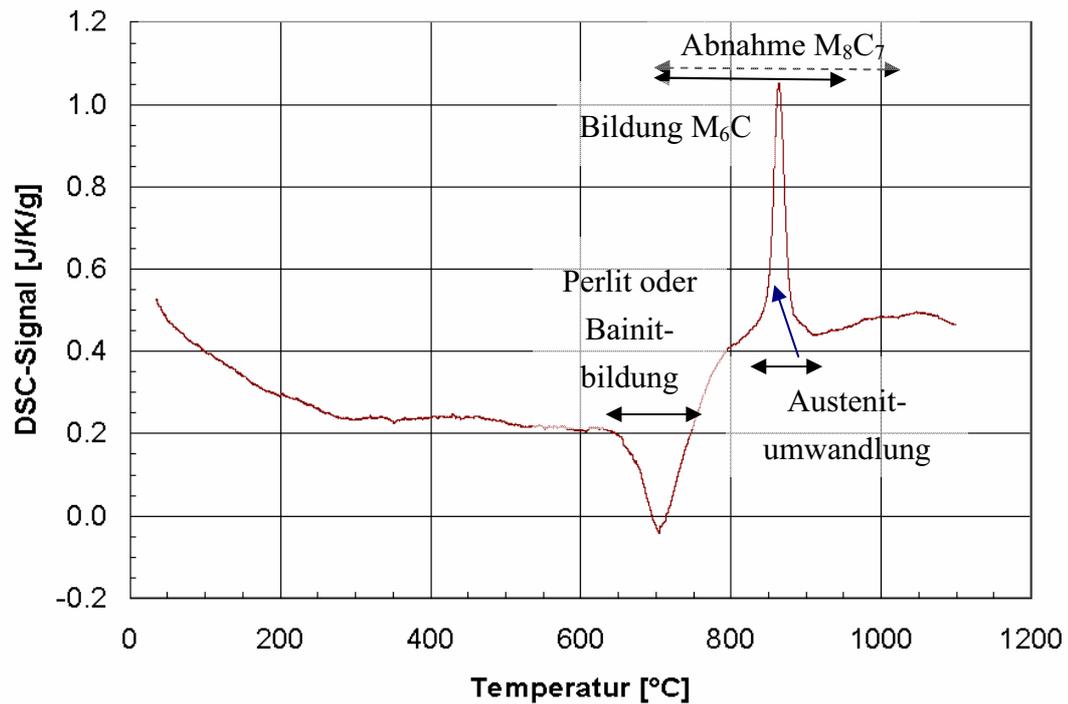


Abb. 37: DSC-Messung des Schnellarbeitsstahlpulvers (aufheizen), die Reaktionen sind aus den Hochtemperaturauswertungen übernommen: Die Abnahme der M_8C_7 -Karbide und Bildung der M_6C -Karbide ist im DSC-Signal nicht sichtbar, Temperaturlage nicht klar definiert; (exotherm: negativ)

Eine Identifizierung der Umwandlungen in den Wärmetönungskurven kann nur in Kombination mit anderen Untersuchungsmethoden durchgeführt werden. In diesem Fall werden die Ergebnisse der Hochtemperaturdiffraktometrie herangezogen. Im Gegensatz zur Diffraktometrie liegen die Messdaten in einem kürzeren Zeitabstand vor, so dass die Umwandlungstemperaturen genauer bestimmt werden können. Trotzdem tritt der wesentliche Nachteil dieser Untersuchungsmethode deutlich hervor: Als allein stehende Charakterisierungsmethode ist die DSC zur Beschreibung von Wärmebehandlungseffekten nur beschränkt einsetzbar.

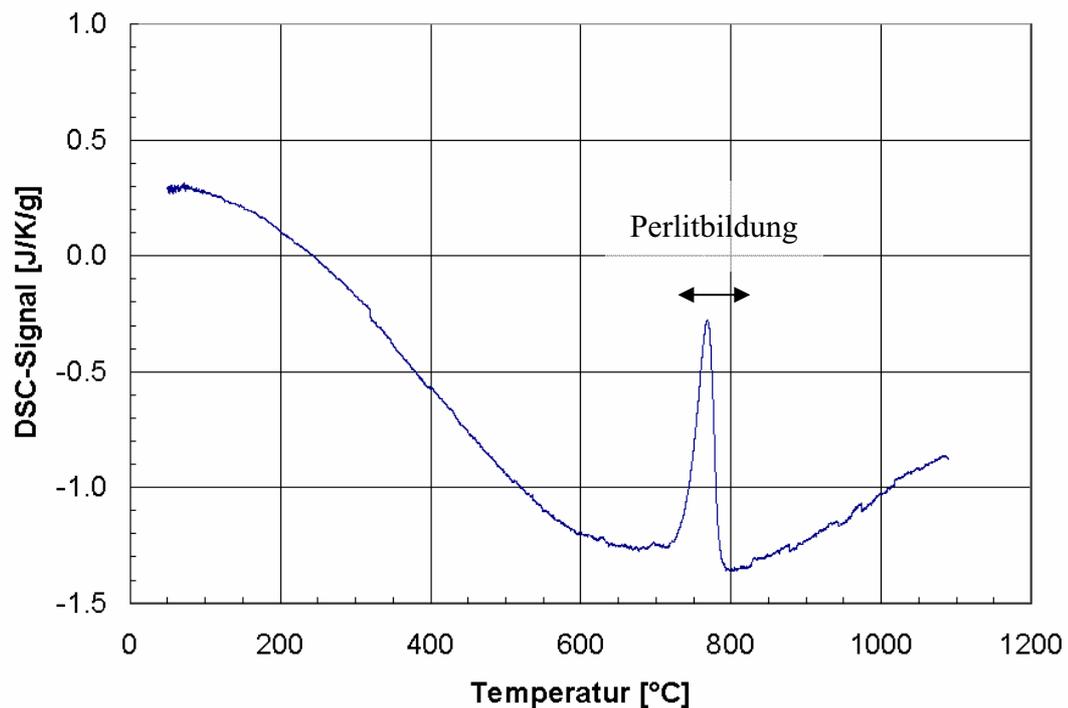


Abb. 38: DSC-Messung des Schnellarbeitsstahlpulvers (abkühlen): (lineare Interpolation)

Während der Abkühlung tritt die in der Temperaturlage klar sichtbare Perlitumwandlung auf.

5.4.7 Mikrostrukturelle Untersuchung des Schnellarbeitsstahlpulvers

Die Mikrostrukturelle Charakterisierung erfolgt mittels Lichtmikroskop und Rasterelektronenmikroskop. Als Folge der geringen Tiefenschärfe im Lichtmikroskop muss das Pulver eingebettet, geschliffen und poliert werden, so dass ebene Schnitte durch einzelne Schnellarbeitsstahlkörner entstehen.

5.4.7.1 Lichtmikroskopie Charakterisierung

Das eingegossene, geschliffene, polierte und mittels Pikrin geätzte Pulver wird im Lichtmikroskop vor und nach der Wärmebehandlung aufgenommen. Eine 3D-Aufnahme des ursprünglichen Pulvers ist in der Abb. 26 dargestellt. Die Abb. 39 und Abb. 40 zeigen Großaufnahmen des präparierten ursprünglichen Pulverkorns. In den Abbildungen wird die Dendritenstruktur innerhalb des Korns sichtbar. Die mittels Röntgenbeugung gemessenen MC-Karbid sind zu diesem Zeitpunkt im Schliff nicht sichtbar.

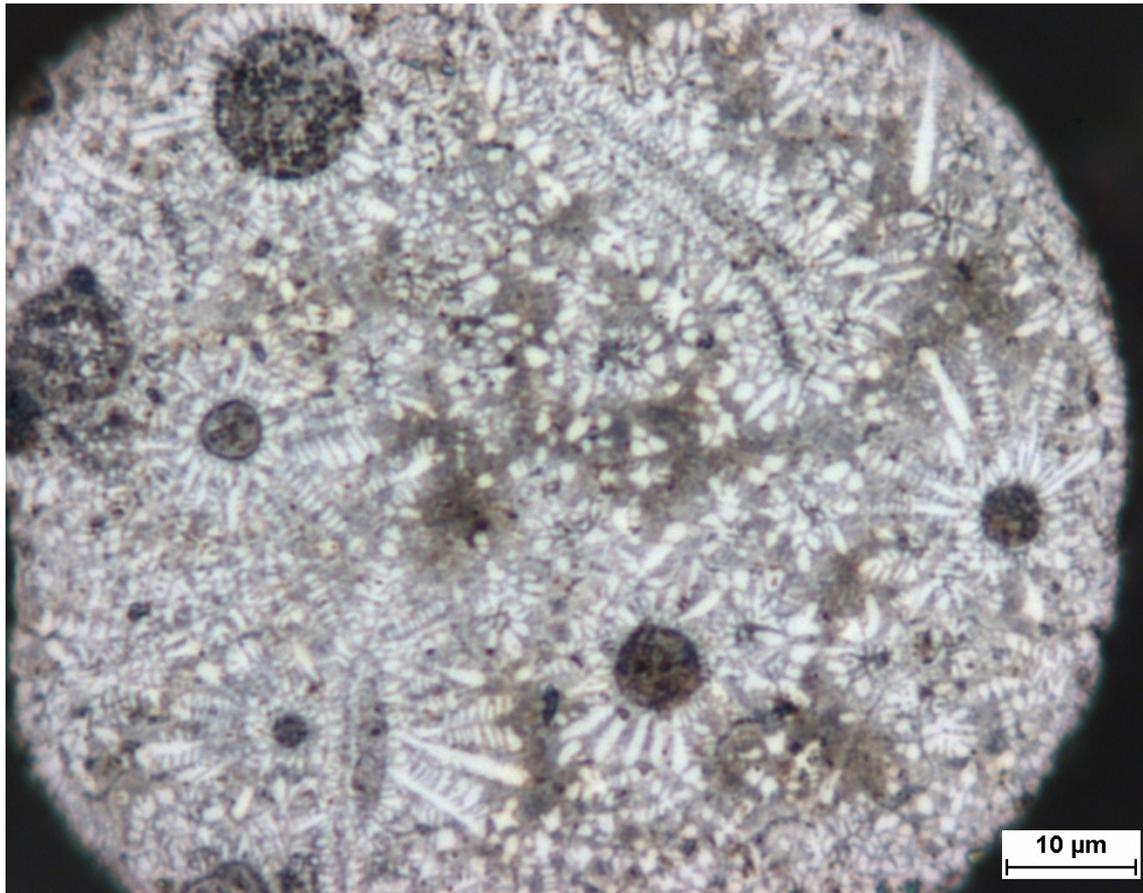


Abb. 39: Lichtmikroskopische Aufnahme eines einzelnen Schnellarbeitsstahlkorns (Schliff)

Die Dendritenstruktur innerhalb des Korns wird durch die Pikrinätzung sichtbar

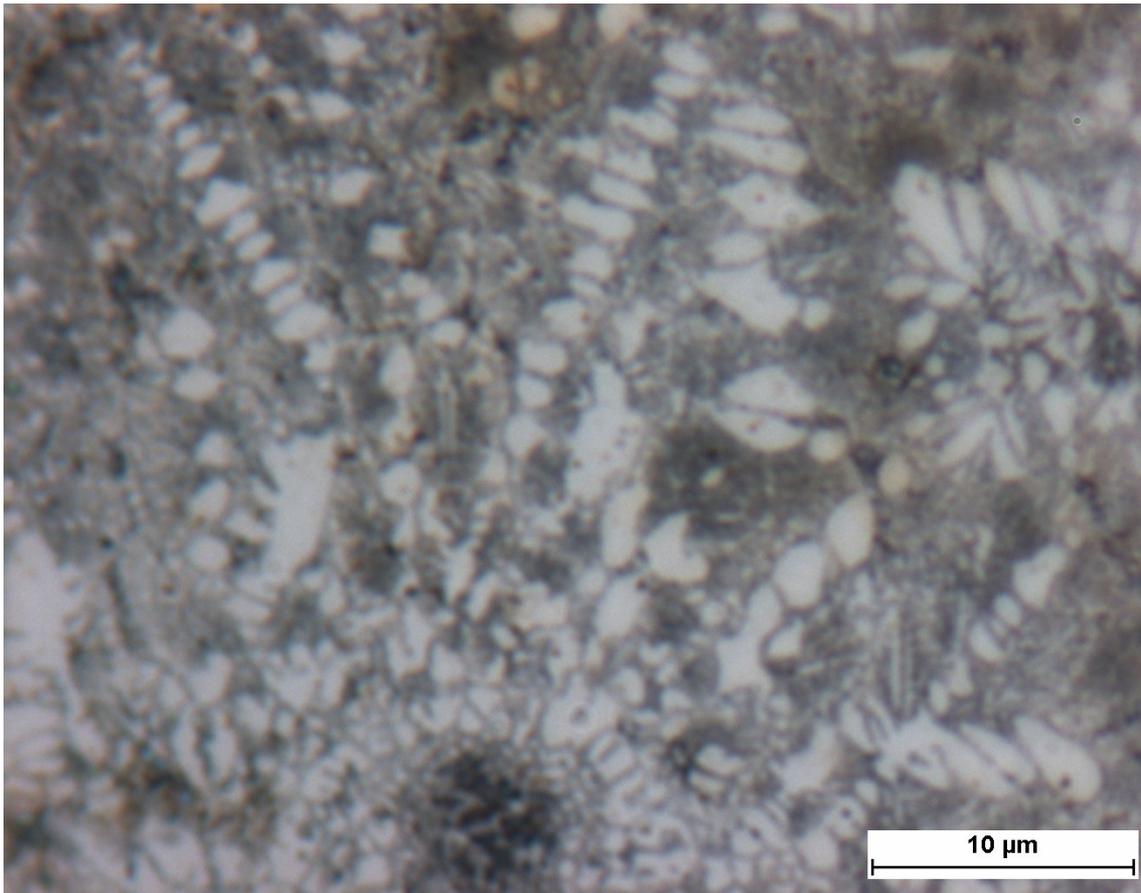


Abb. 40: Ausschnitt eines einzelnen Schnellarbeitsstahlkorns (Schliff) – lichtmikroskopische Aufnahme

Nach der Wärmebehandlung ist das Pulver bereits teilweise „zusammengesintert“. Weiters ist die ursprüngliche Dendritenstruktur in den pikringätzten Pulverschleifen nicht mehr sichtbar. Dafür lässt sich die Karbidstruktur erkennen. Durch die begrenzte Auflösung des Lichtmikroskops erscheint der Übergang Karbid und Matrix in den Abb. 41 und Abb. 42 verschwommen.

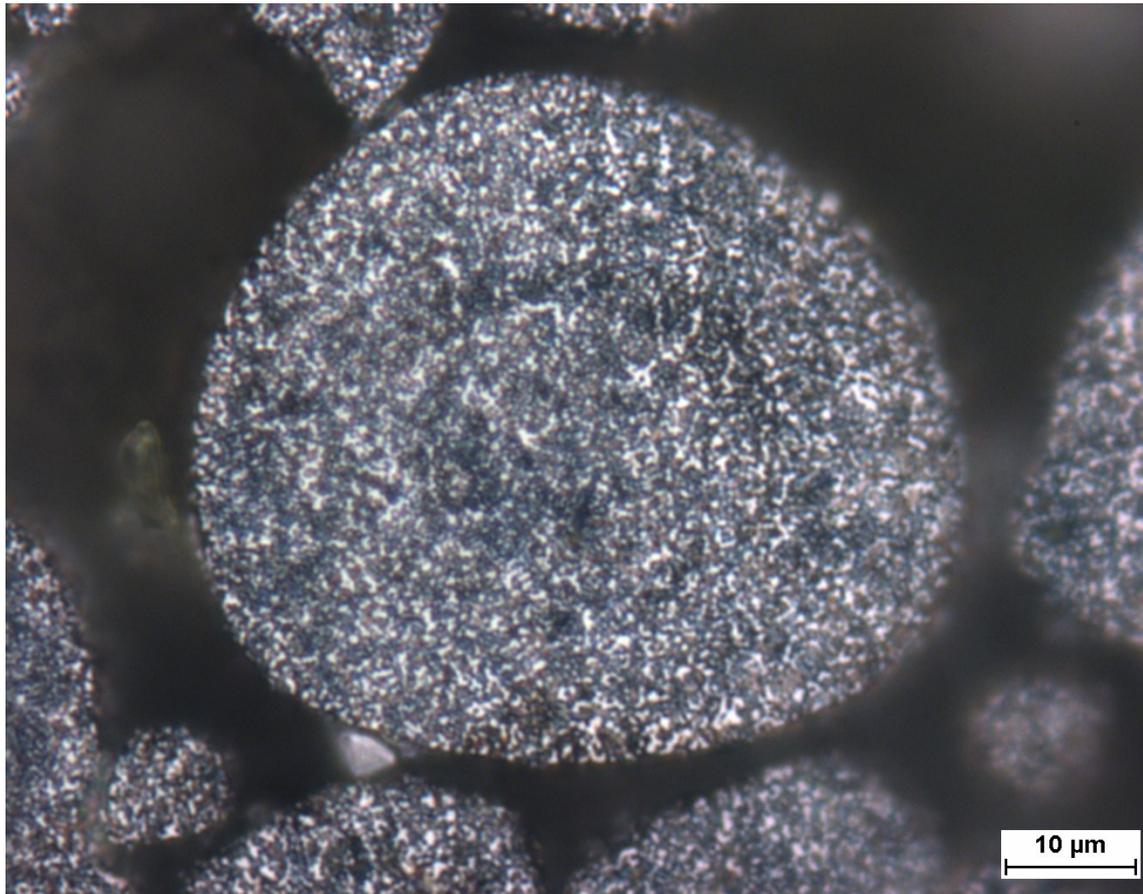


Abb. 41: Lichtmikroskopische Aufnahme durch mittels Pikrin geätzten Schnellarbeitsstahlkörner, Aufbereitung als Schliff

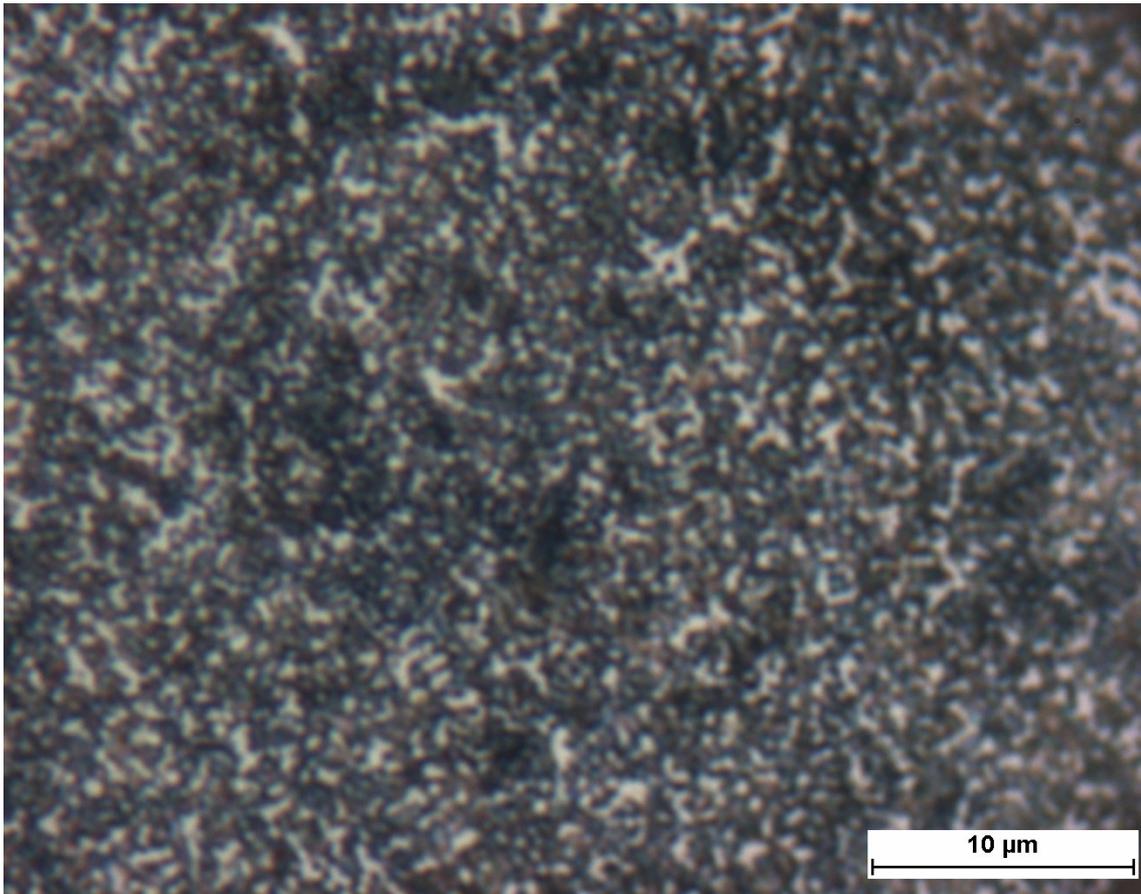


Abb. 42: Lichtmikroskopische Aufnahme durch mittels Pikrin geätzten Schnellarbeitsstahlkörner, Ausschnitt eines Schliffes von einem Schnellarbeitsstahlkorn

5.4.7.2 Charakterisierung mittels REM

Zur weiteren Charakterisierung des Pulvers wird es im Rasterelektronenmikroskop analysiert. Zur Darstellung der Oberfläche des Pulvers werden Sekundärelektronen sowie Rückstreuelektronen herangezogen.

In der Abb. 43 ist eine Gegenüberstellung des Pulvers vor und nach der Wärmebehandlung mittels Rückstreuelektronen dargestellt. Vor der Wärmebehandlung zeigen die einzelnen Körner eine raue Oberfläche mit einigen Vertiefungen. Nach der Wärmebehandlung lassen sich diese Rauheiten durch ein Minimieren der Oberflächenenergie nicht mehr nachweisen. Die Hochtemperaturröntgenbeugung ergibt Änderungen in der Karbidzusammensetzung, durch Vergrößerungen werden sie nun an der Oberfläche sichtbar.

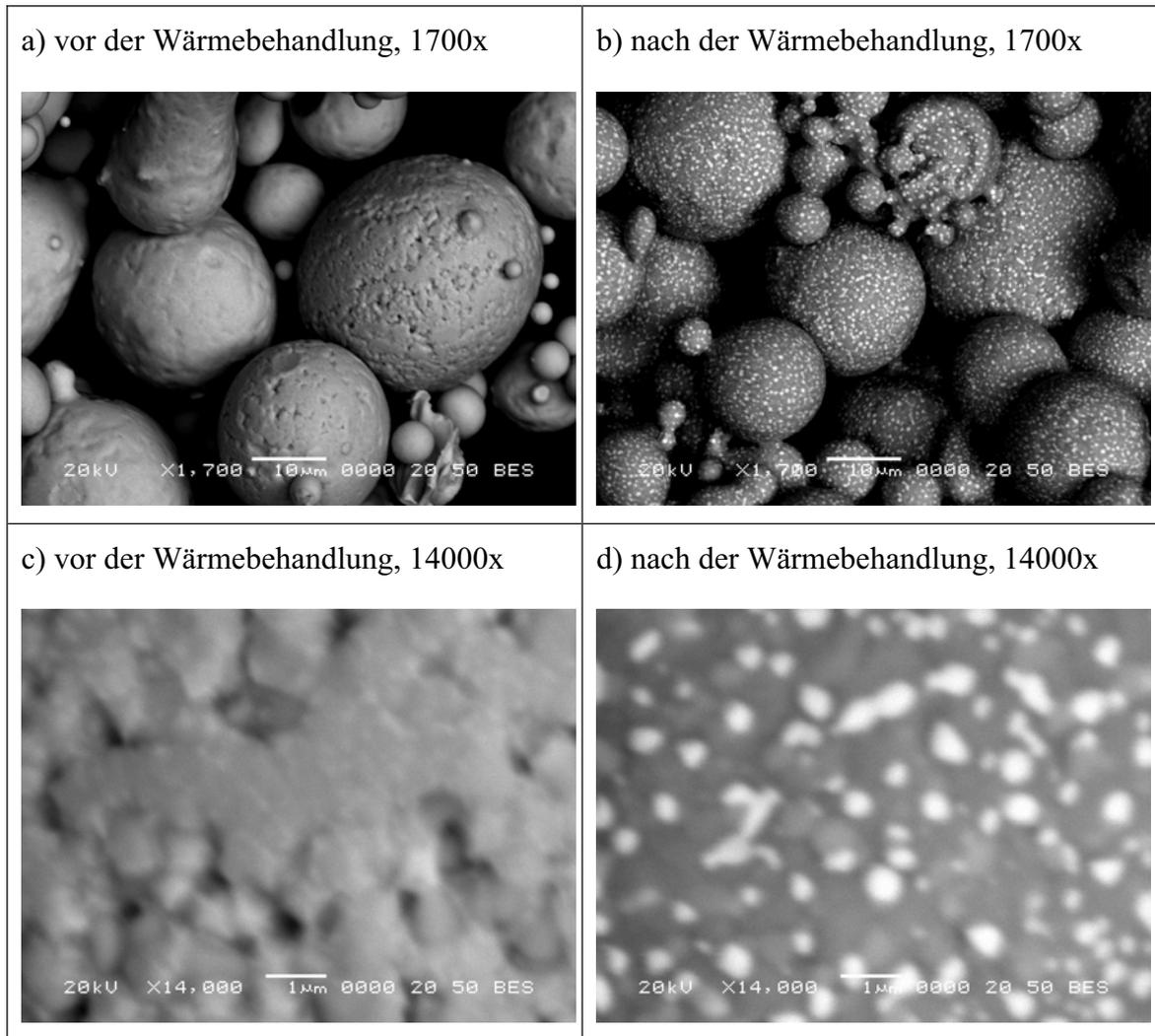


Abb. 43: Oberfläche des Schnellarbeitsstahlpulver (Böhler S290PM) vor und nach der Wärmebehandlung mittels Rückstreuelektronen aufgenommen (a) und c) vor sowie b) und d) nach der Wärmebehandlung – Aufnahmeeinstellungen: Rückstreuelektronen, 20kV, 1700x (a und b) bzw. 14000x (c und d), 20mm Arbeitsabstand)

Die lokalen Schwankungen in den Elementverteilungen sind im ursprünglichen Pulver wegen der lateralen Auflösungsgrenze von einigen 100nm des EDX-Detektors und des Rasterelektronenmikroskops nur erschwert darstellbar. Erst nach der Wärmebehandlung treten die Karbide eindeutig hervor. Da die Karbidbildung während der Wärmebehandlung in einer festen Matrix vor sich geht, sind die Karbide auch nach der Wärmebehandlung trotz der erwähnten Vergrößerung sehr feindispersiv und isotrop verteilt. Die so eingestellte Mikrostruktur ist es, die für die günstigen Zähigkeitseigenschaften im pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstahl im Vergleich zu konventionell erschmolzenen Schnellarbeitsstählen verantwortlich gemacht werden kann. Bei der

Herstellung des Pulvers treten Abkühlgeschwindigkeiten von 10^5 K/s auf, was zu massiven Abweichungen vom Gleichgewicht führt. Nach der Wärmebehandlung hat sich das abgeschreckte Schnellarbeitsstahlpulver jedoch wieder an das Gleichgewicht angenähert.

Die Schliffe aus den Abb. 39 bis Abb. 42 werden auch im REM (Abb. 44 und Abb. 45) untersucht, im Speziellen, um die Elementverteilung sichtbar zu machen. Außerdem zeigen die Abb. 44 d) und e) hochauflösende Aufnahmen (ZEISS, Auriga, Feldemitter) mit ESB-Detektor, der bei einer Beschleunigungsspannung von 2.0 kV und einer Gridspannung von 1.2 kV empfindlich auf Materialkontraste bei gleichzeitig hoher Auflösung reagiert. Der *Sekundärelektronen-Sekundärionendetektor (SESI)* wird vorwiegend von der Topographie der Probe beeinflusst.

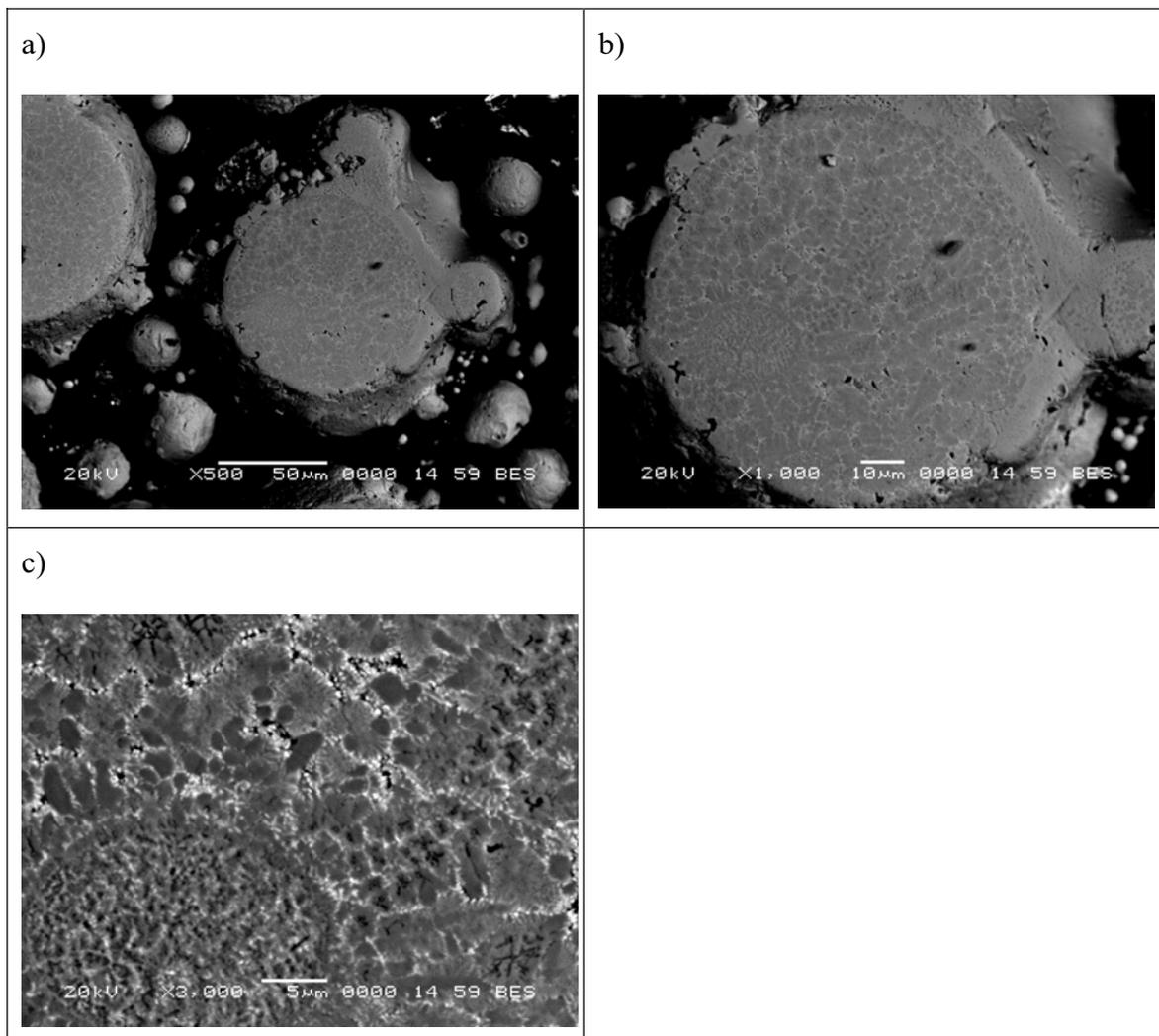


Abb. 44: REM-Aufnahme mittels Rückstreuelektronen an Schliffen des ursprünglichen Schnellarbeitsstahlpulvers, Vergrößerung: a) 500x, b) 1000x, c) 3000x und hochauflösende Aufnahmen (Zeiss, Auriga, Feldemissionsgerät) d) ESB-Detektor, e) SESI-Detektor

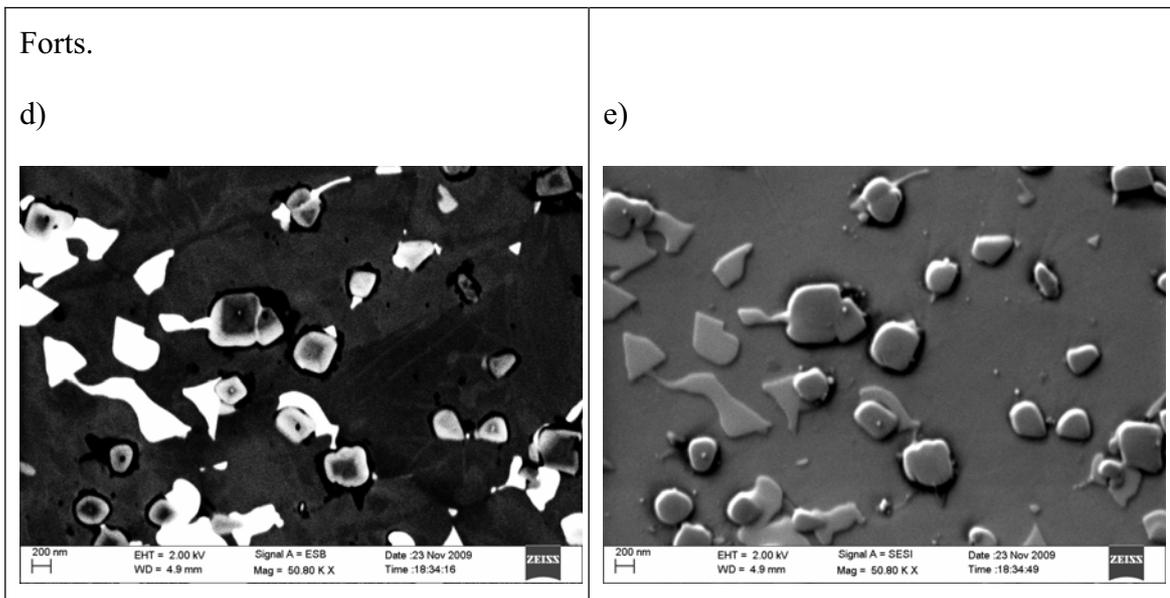


Abb. 44: REM-Aufnahme mittels Rückstreuelektronen an Schlifflinien des ursprünglichen Schnellarbeitsstahlpulvers, Vergrößerung: hochauflösende Aufnahmen (Zeiss, Auriga, Feldemissionsgerät) d) ESB-Detektor, e) SESI-Detektor

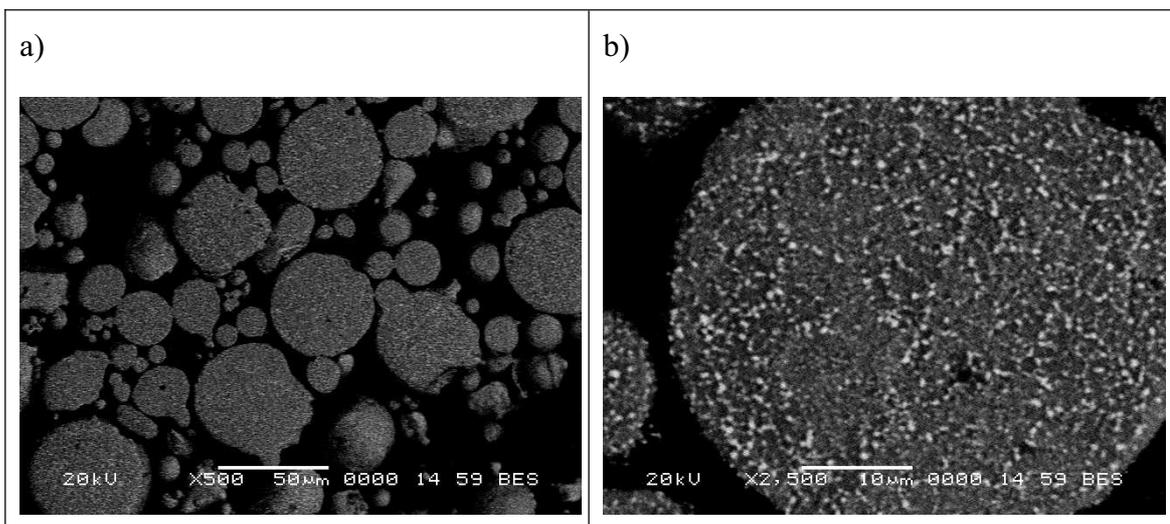


Abb. 45: REM-Aufnahme mittels Rückstreuelektronen an Schlifflinien des wärmebehandelten Schnellarbeitsstahlpulvers, Vergrößerung: a) 500x, b) 2500x

Die Ergebnisse der Elementverteilung, aufgenommen mit dem EDX-Detektor, sind in der Abb. 46 dargestellt. Im Ausgangspulver bilden sich als Folge der raschen Abkühlung eisenarme und eisenreiche Stellen. Zu diesem Zeitpunkt lassen sich röntgenografisch nur M_8C_7 -Karbide nachweisen. Gleichzeitig lassen sich lokal chrom- und molybdänreiche Stellen nachweisen. An diesen Positionen lässt sich zudem eine

Anhäufung von Wolfram feststellen. Zusätzlich befinden sich Wolframanhäufungen auch an weiteren Orten, die jedoch nicht immer mit Molybdänanhäufungen einhergehen. Die beinahe doppelt so schweren Wolframatome weisen im Gegensatz zu Molybdän eine nicht ausreichend hohe Diffusionsgeschwindigkeit auf, so dass dem Diffusionsweg während der Erstarrung des Pulvers Grenzen gesetzt sind. Die wolframreichen Positionen sind gleichzeitig vanadiumarm, die vanadiumreichen Gebiete strecken sich über einige μm . In den vanadiumreichen Gebieten befindet sich auch die M_8C_7 -Phase. Der Rest der Fläche lässt sich zwischen den beiden Extremen einordnen.

Während der Wärmebehandlung werden die M_6C -Karbide ausgeschieden, M_8C_7 -Karbide werden teilweise aufgelöst. In den EDX-Analysen finden sich die molybdän- und wolframreiche Karbide. Sie erscheinen wie Ausscheidungen an Korngrenzen, im Rückstreuелеktronenbild sind diese Bereiche weiß. Die vanadiumreichen M_8C_7 -Karbide sind im 1- μm -Bereich angesiedelt.

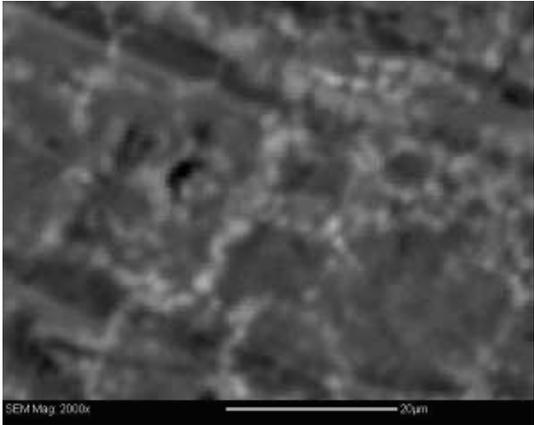
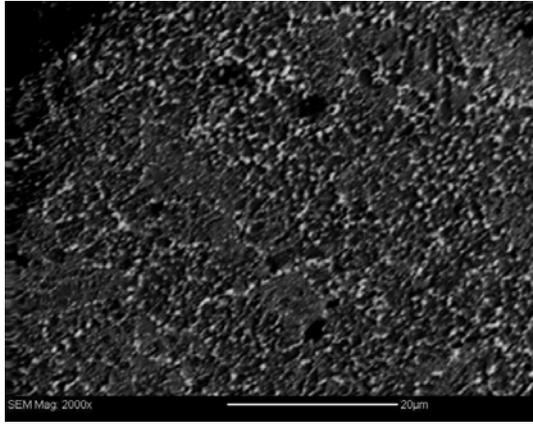
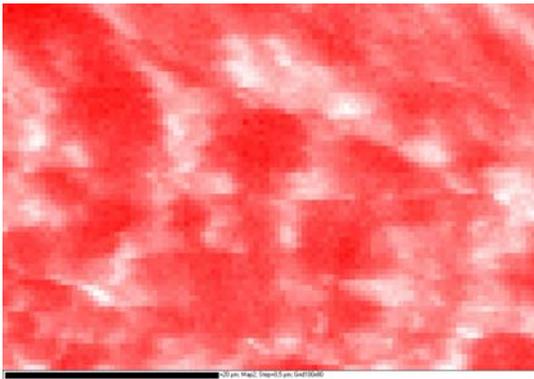
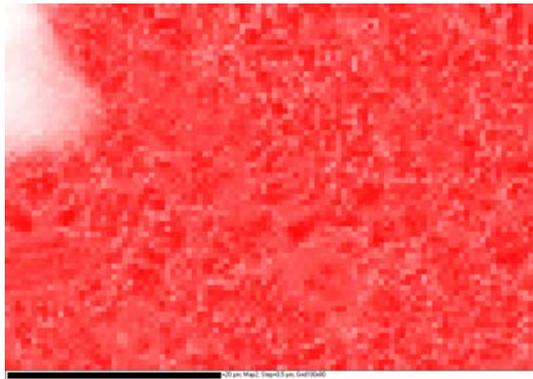
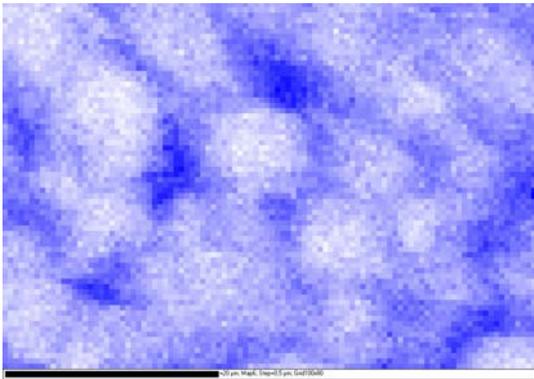
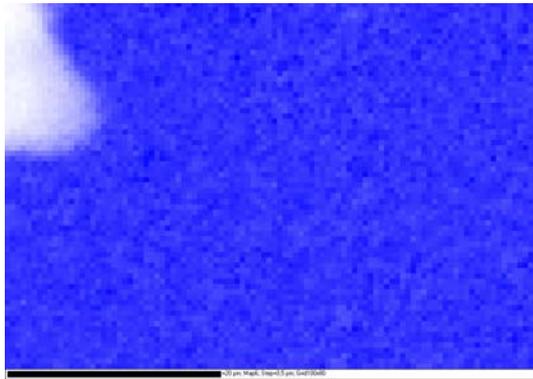
Ausgangspulver	Wärmebehandeltes Pulver
<p>a) Rückstreuelektronen</p> 	<p>b) Rückstreuelektronen</p> 
<p>EDX: Eisen $K\alpha$</p> 	<p>EDX: Eisen $K\alpha$</p> 
<p>EDX: Chrom $K\alpha$</p> 	<p>EDX: Chrom $K\alpha$</p> 

Abb. 46: Elementmapping eines Schliffes des Schnellarbeitsstahlpulvers vor und nach der Wärmebehandlung (EDX-Detektor)

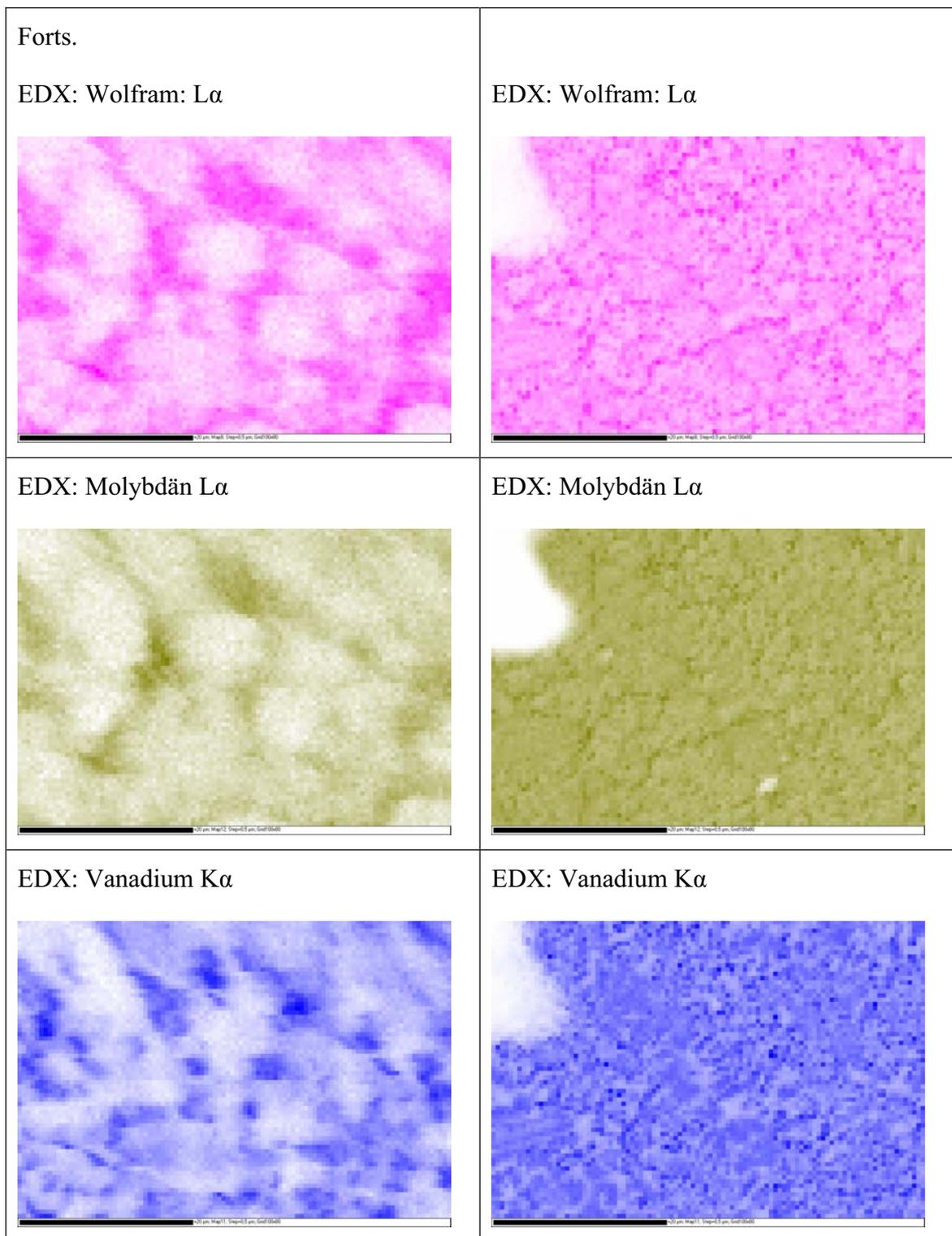


Abb. 46: Elementmapping eines Schliffes des Schnellarbeitsstahlpulvers vor und nach der Wärmebehandlung (EDX-Detektor)

5.4.8 Zusammenfassung der Untersuchungen am Schnellarbeitsstahlpulver

Pulver, das als Ausgangsmaterial eines pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstahls (Böhler S290PM) Anwendung findet, wird von 20°C bis 1100°C mittels Hochtemperatur-Röntgenbeugung und Differential-Scanning-Kalorimetrie charakterisiert. Analysen mit dem Rasterelektronenmikroskop und EDX sowie der Lichtmikroskopie ergänzen die Analysen. Die Röntgendiffraktogramme werden mittels einer kombinierten Rietveldmethode und Double-Voigt-Mikrostrukturmodell ausgewertet. Als Konsequenz der extrem hohen Kühlraten, die während des Atomisierens erreicht werden, zeigt die Röntgenbeugungsanalyse eine stark abweichende Phasenzusammensetzung im Vergleich zum Gleichgewichtszustand. Im originalen Pulver werden nur Karbide vom M_8C_7 -Typ beobachtet. Der gemessene hohe Gitterparameter des Austenits indiziert eine hohe Menge an gelöstem Kohlenstoff. Die hohe Phasenmenge an Austenit kann durch Stabilisierungseffekte, verursacht durch den interstitiell gelösten Kohlenstoff, erklärt werden. Mit Hilfe der Hochtemperatur-Röntgenbeugung werden Gitterparameter, Phasenanteile und Gitterverspannungen im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1100°C gemessen. Über 710°C findet die Bildung der M_6C -Karbide gleichzeitig mit der Transformation des Austenits zu Perlit oder Bainit statt. Die endgültige Menge des M_6C -Karbids von ungefähr 28Gewichts% wird am Ende des isothermen Temperaturschritts erreicht. Fehlender Kohlenstoff destabilisiert die Austenit-Phase und eine Transformation zu Perlit/Bainit tritt zwischen 600°C und 760°C auf. Der Gitterparameter des rückumgewandelten Austenits indiziert einen niedrigen Kohlenstoffgehalt. M_8C_7 -Karbide werden nun verstärkt im rückumgewandelten Austenit, der ursprünglich noch kohlenstoffarm ist, aufgelöst. Während des isothermen Schrittes kann eine weitere Abnahme um 4.5Gewichts% an M_8C_7 -Karbiden gemessen werden und die M_8C_7 -Karbide erreichen die endgültige Phasenmenge von 5Gewichts%, welche sich auch während der Abkühlung nicht mehr verändert. Beim Abkühlen findet zwischen 750°C und 790°C eine komplette Umwandlung des Austenits zu Perlit statt, beeinflusst durch die langsame Abkühlrate. Als zusätzliches Ergebnis kann im Vergleich zum ursprünglichen Pulver eine veränderte Karbidzusammensetzung gemessen werden. Als Resultat der Röntgenbeugungsauswertungen zeigt sich, dass die Bildung der M_6C -Karbide nicht direkt mit dem Auflösen von M_8C_7 -Karbide stattfindet, sondern sich aus dem Austenit ausscheidet. Nach dem gesamten Wärmebehandlungszyklus kommt das System näher

an das Gleichgewicht. Die Karbide sind im Gegensatz zu einem konventionellem produzierten Schnellarbeitsstahl fein verteilt.

5.5 Erstarrungsgefüge des in der DTA aufgeschmolzenen und erstarrten S290PM

5.5.1 Einleitung

Im Abschnitt 5.4.7 wird das Schnellarbeitsstahlpulver, das während der Erstarrung mit 10^5 K/s abgeschreckt wird, analysiert. Die hohe Abkühlgeschwindigkeit ist verantwortlich für den geringen Sekundärdendritenabstand in der Abb. 39 und Abb. 40 und für das Fehlen der M_6C -Karbide. Vergleichend wird der pulvermetallurgische Schnellarbeitsstahl S290PM von 1500°C mit der 10^6 langsameren Geschwindigkeit abgekühlt. Das Erstarrungsgefüge wird mittels Lichtmikroskop, Rasterelektronenmikroskopie in Kombination mit EDX und Röntgenbeugung analysiert.

5.5.2 Gefügedarstellung einer mit 5K/min abgekühlten Probe

Im Vergleich zum Schnellarbeitsstahlpulver wird S290PM im weichgeglühten Zustand in einer DTA Netzsch DSC 404 S auf 1500°C erhitzt und gezielt linear mit 5K/min abgekühlt. Durch die 10^6 langsamere Abkühlgeschwindigkeit gegenüber der Abkühlrate während der Erzeugung des Schnellarbeitsstahlpulvers können sich auch molybdän- und wolframreiche M_2C -Karbide bilden. Die Abb. 47 zeigt den mit Pikrin geätzten Längsschliff der DTA-Probe. Die sehr homogene Temperaturverteilung und der exakt symmetrische Wärmestrom werden auch im Schliff sichtbar.

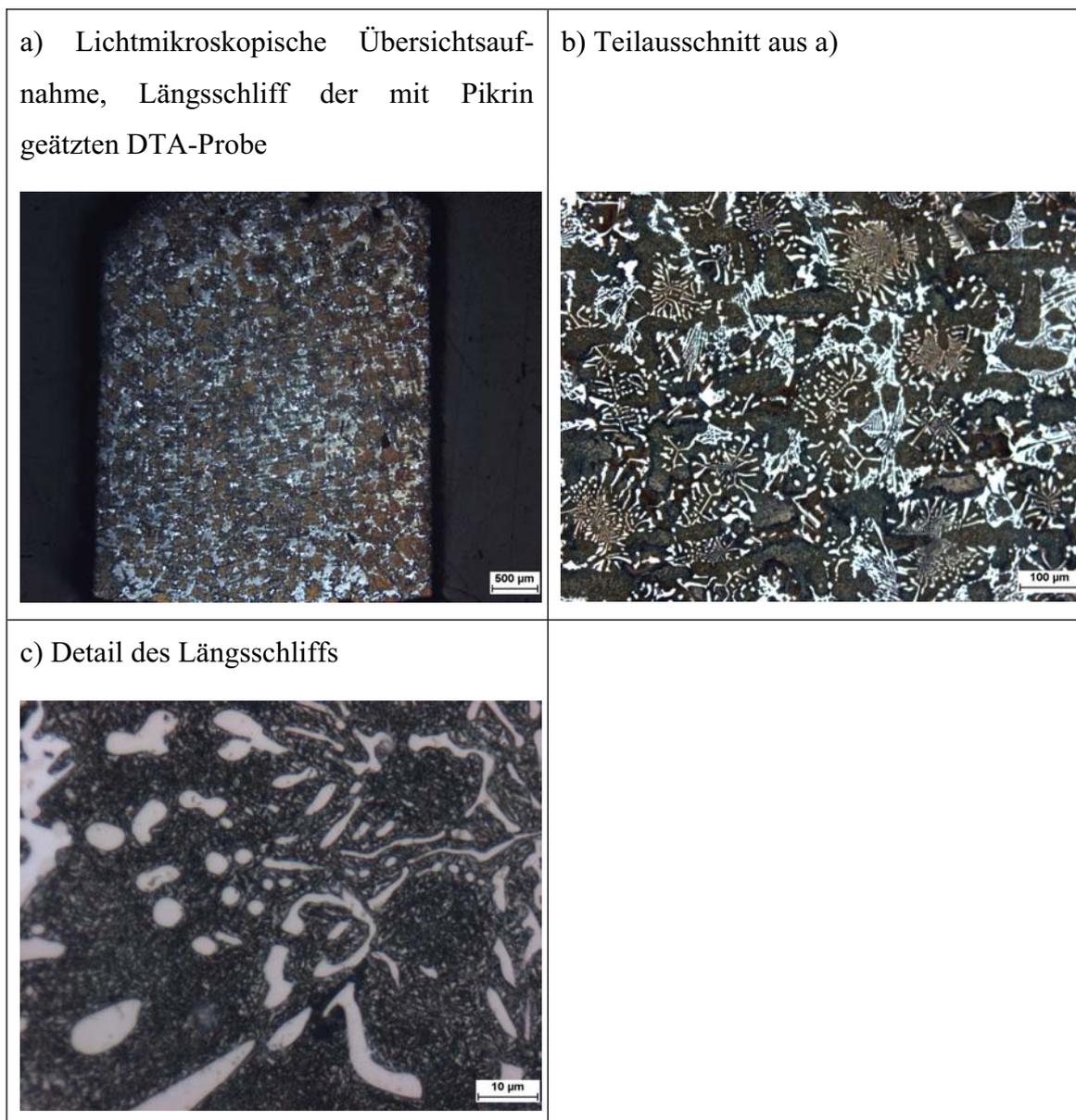


Abb. 47: Lichtmikroskopische Aufnahmen der mit 5K/min abgekühlten Erstarrungsprobe, Maximaltemperatur 1500°C, Abkühlgeschwindigkeit 5K/min, Erstarrung in einer DTA: a) Längsschliff, b) Teilausschnitt des eutektischen Geüges c) Detail des Längsschliff

Für die Interpretation werden außerdem Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop in Kombination mit EDX-Messungen herangezogen. In der Abb. 48 werden zwei unterschiedliche Karbidsorten, die im Rückstreubild der Abb. 48 in unterschiedlichen Grautönen erscheinen.

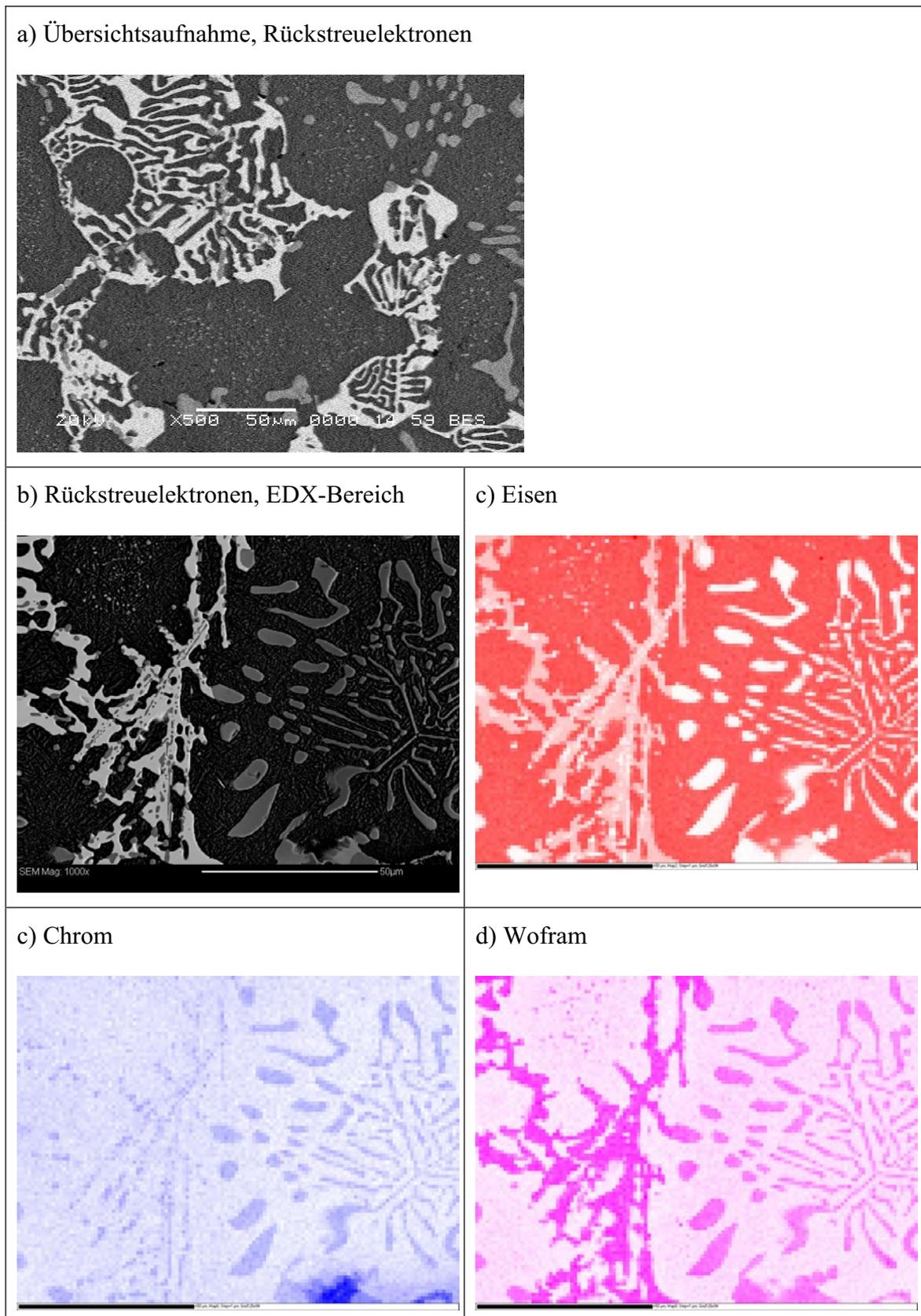


Abb. 48: REM und EDX-Aufnahmen der mit 5K/min abgekühlten Erstarrungsprobe vom Schnellarbeitsstahl S290PM, Maximaltemperatur 1500°C, Abkühlgeschwindigkeit 5K/min

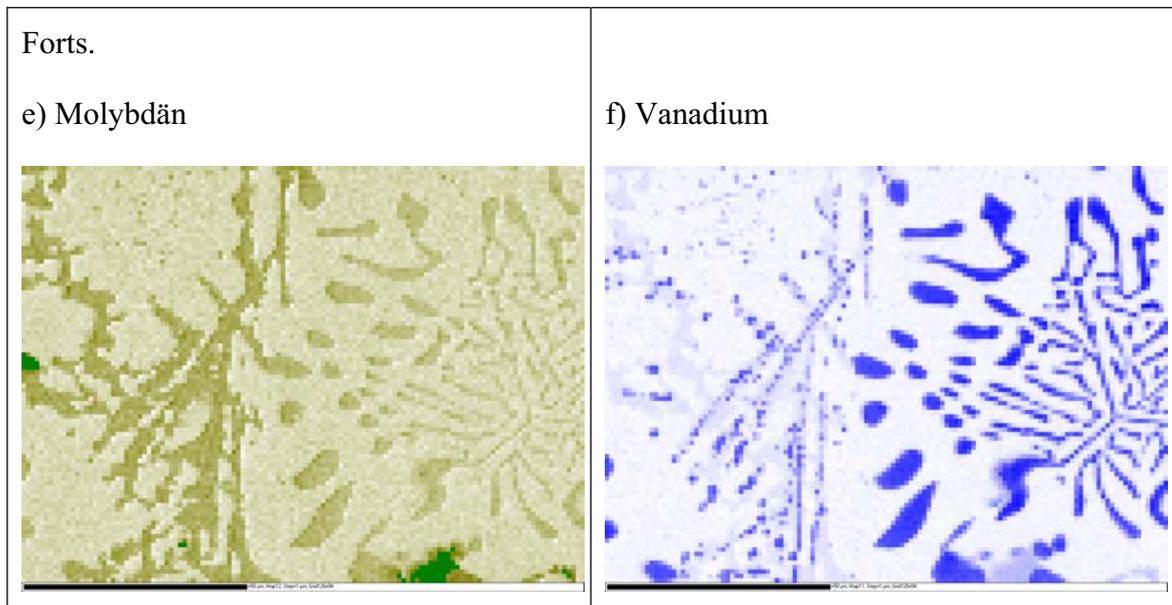


Abb. 48: REM und EDX-Aufnahmen der mit 5K/min abgekühlten Erstarrungsprobe vom Schnellarbeitsstahl S290PM, Maximaltemperatur 1500°C, Abkühlgeschwindigkeit 5K/min

Mit Hilfe des EDX-Detektors wird die chemische Zusammensetzung der einzelnen Phasen durchgeführt. Wie Röntgendiffraktometrieauswertungen noch zeigen werden, handelt es sich beim mittelgrauen Karbid um das vanadiumreiche M_8C_7 -Karbid (Abb. 49) und beim hellen Karbid um das M_2C -Karbid (Abb. 50).

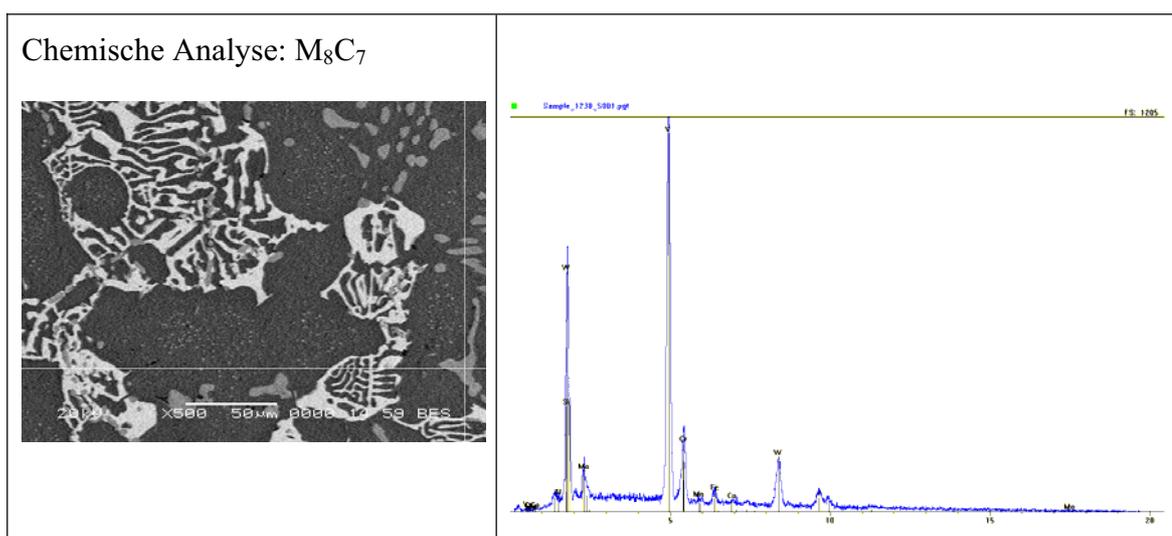


Abb. 49: Chemische Analyse vom M_8C_7 -Karbid mit Hilfe des EDX-Detektors; ohne Berücksichtigung von Kohlenstoff vom Schnellarbeitsstahl S290PM

Tab. 10: Chemische Zusammensetzung des M_8C_7 -Karbids in Gewichts- und Atomprozent; ermittelt mit dem EDX-Detektor; ohne Berücksichtigung des Kohlenstoffs vom Schnellarbeitsstahl S290PM

Element	Line	keV	Kratio	Wt%	At%
Si	KA1	1,740	0,0000	0,00	0,00
Mn	KA1	5,898	0,0000	0,00	0,00
Al	KA1	1,487	0,0010	0,15	0,46
V	KA1	4,951	0,4009	40,11	65,44
Fe	KA1	6,403	0,0160	1,57	2,33
Co	LA1	0,776	0,0000	0,00	0,00
Mo	LA1	2,293	0,0519	8,03	6,96
W	MA1	1,774	0,3874	48,27	21,81
Cr	KA1	5,414	0,0197	1,88	3,00
Total			0,8768	100,00	100,00

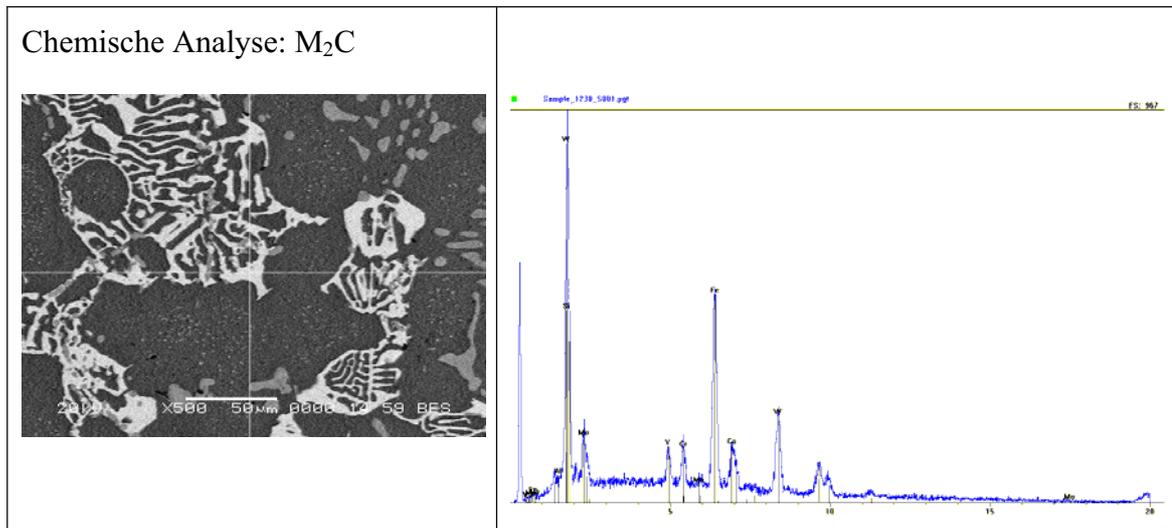


Abb. 50: Chemische Analyse vom M_2C -Kamid mit Hilfe des EDX-Detektors; ohne Berücksichtigung von Kohlenstoff vom Schnellarbeitsstahl S290PM

5.5.3 XRD-Phasenanalyse der Erstarrungsprobe bei Raumtemperatur

Im vorigen Abschnitt zeigt sich in den Rückstreuelektronenaufnahmen im REM und in den chemischen Aufnahmen mittels EDX-Detektors, dass sich zwei Karbidarten ausgebildet haben. Die Bestimmung der Karbidarten mittels Röntgenbeugung ergeben M_2C und M_8C_7 . Für die Bestimmung der Phasenmengenanteile sind im Gusszustand als Folge der gerichteten Erstarrung Modelle zu verwenden, welche die Textur mit-

berücksichtigen. Die Rietveldauswertung liefert für das M_8C_7 -Karbonid einen Phasenanteil von 8.7Gewichts% und 7.7Gewichts% für das M_2C . M_6C -Karbonate können mit dieser Messmethode nicht nachgewiesen werden. Im Vergleich dazu zeigt das rasch abgekühlte Pulver nur M_8C_7 -Karbonate. Weiters ist in der Erstarrungsprobe im Vergleich zum Pulver kein Restaustenit nachweisbar.

5.5.4 Differentialthermoanalyse bis zur Schmelzphase an einem pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstahl

Die Differentialthermoanalyse wird mit der NETSCH DSC 404 S durchgeführt. Während des Aufheizens findet bei 853°C die α - γ Umwandlung statt. Im Temperaturbereich 1220°C bis 1335°C werden, wie in Abb. 51 dargestellt, zuerst die Matrix und anschließend die Karbide des pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstahls (S290 PM) flüssig. Beim Abkühlen liegt der Solidusbereich zwischen 1299°C (Beginn) und 1201°C (Ende) wobei sich bei höheren Temperaturen zuerst die Karbide bilden.

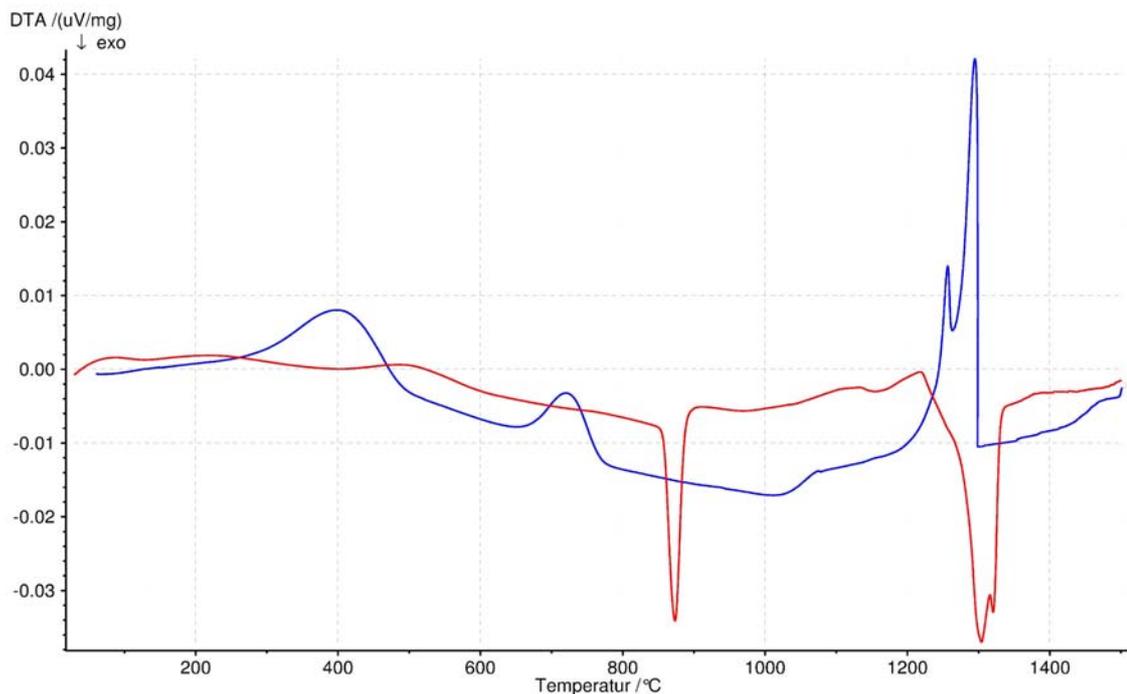


Abb. 51: DTA-Kurve: rot – aufheizen, blau – abkühlen

Aufheizen: 853°C : α - γ Umwandlung, 1220°C Beginn, 1335°C Ende Liquidus

Abkühlen: 1299°C Beginn, 1202°C Ende Solidus

5.5.5 Zusammenfassung

In den Erstarrungsuntersuchungen zeigt sich, dass die Phasenzusammensetzung sowie die Form und Größe der Phasen des S290PM bei 5K/min gegenüber dem mit 10^5 K/s abgeschreckten Schnellarbeitsstahlpulver stark abweichen. Während im Schnellarbeitsstahlpulver die Größe der M_8C_7 -Karbide im Submikrometerbereich liegt, zeigen die eutektischen M_8C_7 - und M_2C -Karbide in der Erstarrungsprobe eine Ausdehnung von 50-100 μ m.

5.6 Charakterisierung der Phasen beim Härten von Schnellarbeitsstahl

Die Vorgänge des Härtevorgangs an Schnellarbeitsstählen werden an zwei unterschiedlichen Legierungssystemen untersucht. Das erste Beispiel befasst sich mit einem konventionell produzierten Stahl. Durch die Größe der einzelnen Phasen wird dieses Gefüge zudem mit dem Lichtmikroskop auf quantitative Phasenbestandteile ausgewertet. Im Gegensatz dazu ist eine Charakterisierung von pulvermetallurgisch hergestellten Stählen um einiges problematischer, da eine Unterscheidung verschiedener Matrixanteile wie Martensit, Austenit, Bainit und Perlit kaum möglich ist. Aus diesem Grund werden andere Möglichkeiten der Phasenanalyse, wie z.B. Dilatometrie und die Phasenanalyse durch Röntgenbeugung, angewandt.

5.6.1 Härteverhalten von konventionell erschmolzenem Schnellarbeitsstahl

Das konventionell erschmolzene Probenmaterial liegt im geglähten Zustand vor. Die chemische Zusammensetzung des untersuchten Materials ist in der folgenden Tab. 11 dargestellt.

Tab. 11: Chemische Zusammensetzung in Gewichts% des Schnellarbeitsstahl Böhler S504SF – konventionell erschmolzen

	Fe	C	Cr	Mo	W	V	Co	Si	Mn	Ni
S504SF	79.7	0.8	4.0	4.9	1.0	1.0	7.9	0.3	0.2	0.2

Die gezielte Wärmebehandlung wird im Dilatometer durchgeführt. So werden die Proben bei 1170°C austenitisiert, die Aufheizung erfolgt linear innerhalb von 2 min. Anschließend werden die Proben im Austenitgebiet 5 min isotherm bei dieser Temperatur gehalten. Danach erfolgt eine exponentielle Abkühlung mittels unterschiedlicher Abkühlgeschwindigkeiten auf Raumtemperatur. Eine exponentielle Abkühlung kann zum Beispiel mit der Gl. 19 definiert werden, λ entspricht daher der Kühlzeit von 800°C auf 500°C in 100s.

$$T(t) = T_0 e^{-\ln \frac{800}{500} \frac{t}{100\lambda}} \quad \text{Gl. 19}$$

t	Zeit
λ	Kühlzeit von 800°C auf 500°C in 100s
T_0	Temperatur zum Zeitpunkt t=0
T(t)	Temperatur zum Zeitpunkt t

Die temperaturabhängigen Phasenanteile können aus den Dilatometerkurven mit einigen wenigen Voraussetzungen, die in der Praxis jedoch sehr gut erfüllt sind, bestimmt werden:

- Die Umwandlung geschieht in einem kleinen Temperaturbereich.
- Während der Umwandlung ändern sich die Ausdehnungskoeffizienten der Phasen nicht.

Die Auswertung erfolgt mittels Hebelgesetz. Der Ausdehnungskoeffizient des entstehenden Martensits und Bainits wird bei unvollständiger Umwandlung aus der Aufheizkurve abgeschätzt, wenn die Umwandlung der kubischflächenzentrierten Phase in eine tetragonraumzentrierte Phase bei Raumtemperatur noch nicht abgeschlossen ist. Da jedoch die Ausdehnungskoeffizienten als Funktion der Temperatur der einzelnen Phasen nicht konstant sind, werden zur Beschreibung der Ausdehnungskoeffizienten quadratische und kubische Terme mitberücksichtigt. Mittels Röntgenbeugung ist die Phasenzusammensetzung bei Raumtemperatur bekannt. Bei den kubischen/tetragonalen Phasen lässt sich eine Unterscheidung zwischen Martensit und Bainit bzw. zwischen Bainit und Perlit nicht durchführen. Trotzdem diese Phasen bei unterschiedlichen Temperaturen gebildet werden, reicht der Unterschied nicht aus, um die Phasen als Folge unterschiedlicher Linienlage voneinander zu trennen. In lichtmikroskopischen Auswertungen hilft das unterschiedliche Ätzverhalten der einzelnen Phasen, um sie sichtbar zu machen. Im Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubild der Abb. 52 wird das

Umwandlungsverhalten der Böhlermarke S504 mit der chemischen Zusammensetzung aus Tab. 11 dargestellt.

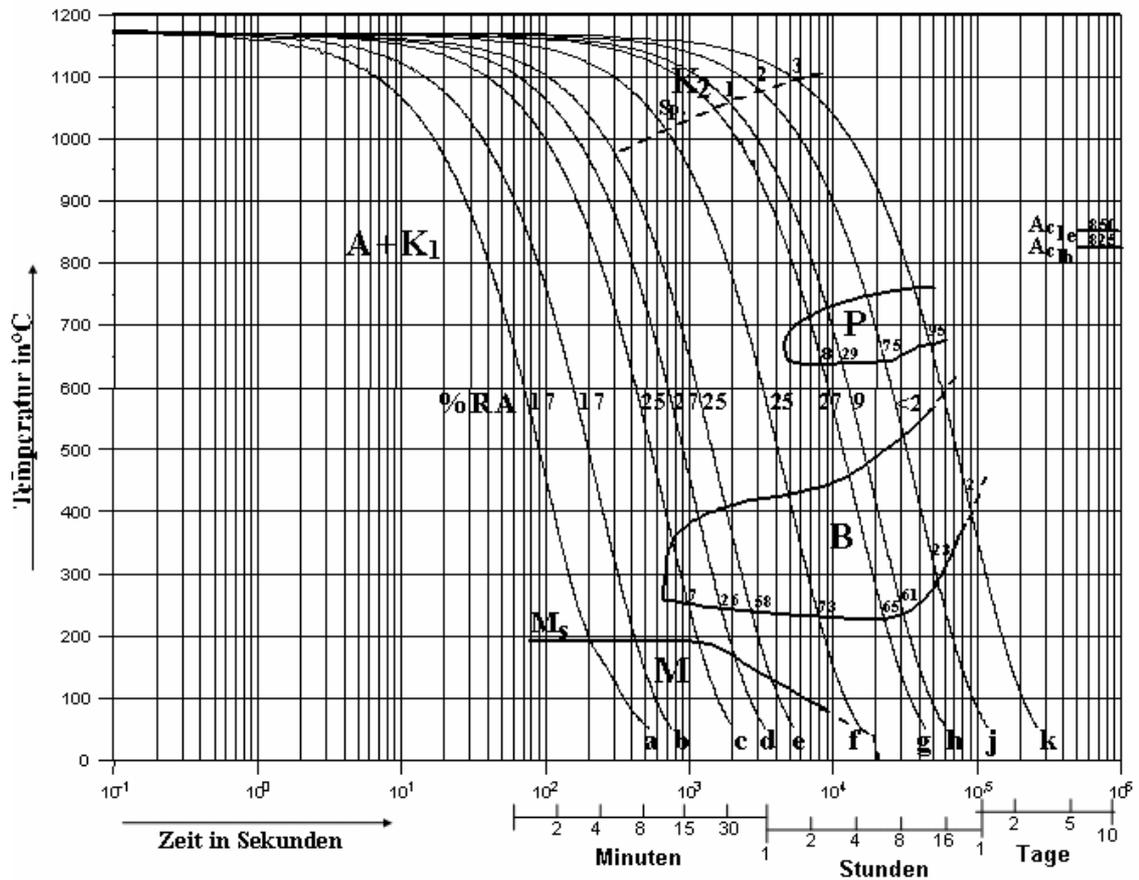


Abb. 52: Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubild des konventionellen Schnellarbeitsstahls Böhler S504 [86][87]

A...Austenit, M...Martensit, K1...Karbid1, K2...Karbid2, B...Bainit, P...Perlit

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 53 der geätzten im Dilatometer wärmebehandelten Proben stellen die Grundlage für die gebildeten Phasenmengen dar.

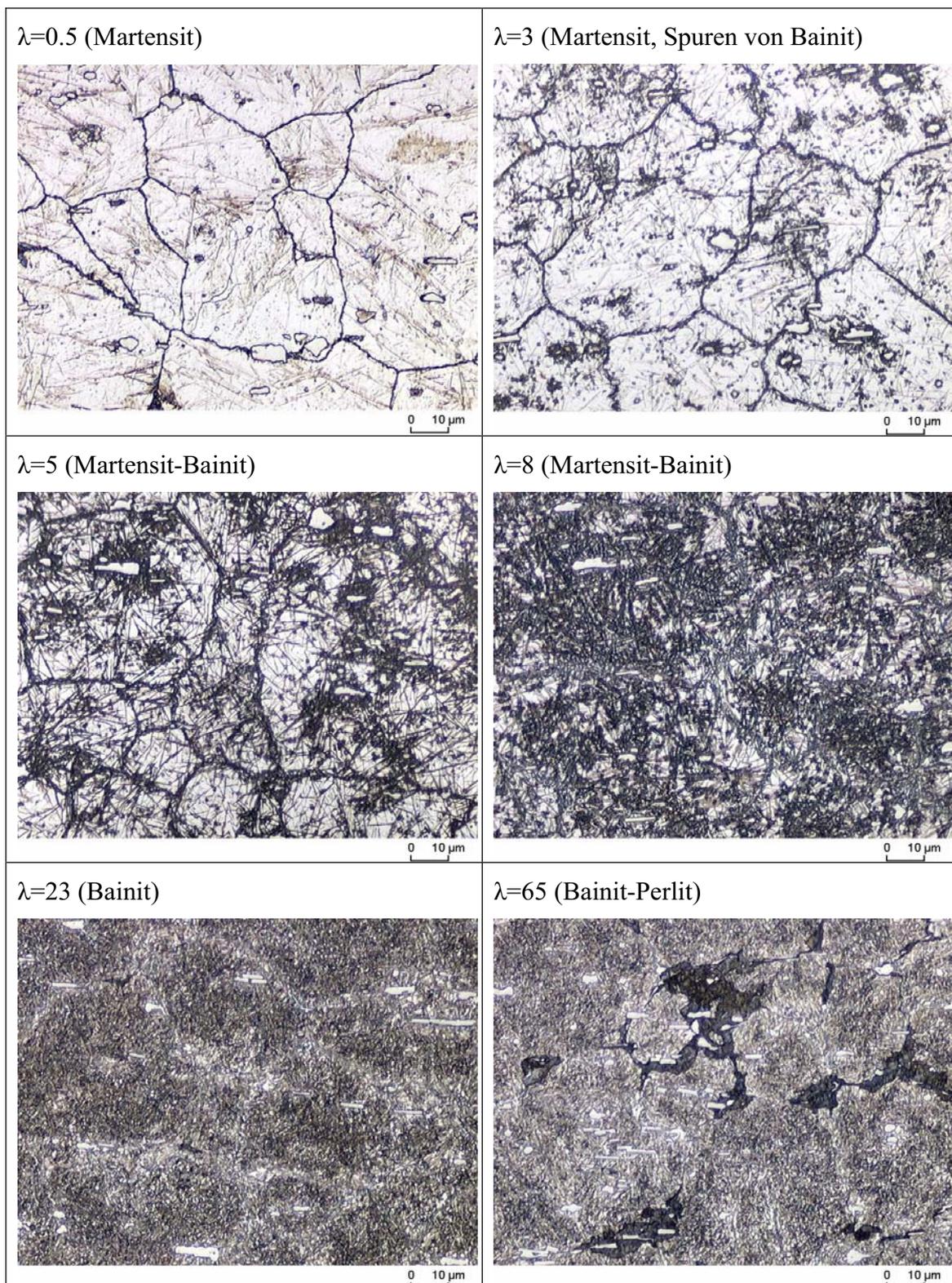


Abb. 53: Lichtmikroskopische Aufnahmen von konventionell erschmolzenem Schnellarbeitsstahl (Böhler S504) unterschiedlicher Abkühlgeschwindigkeiten

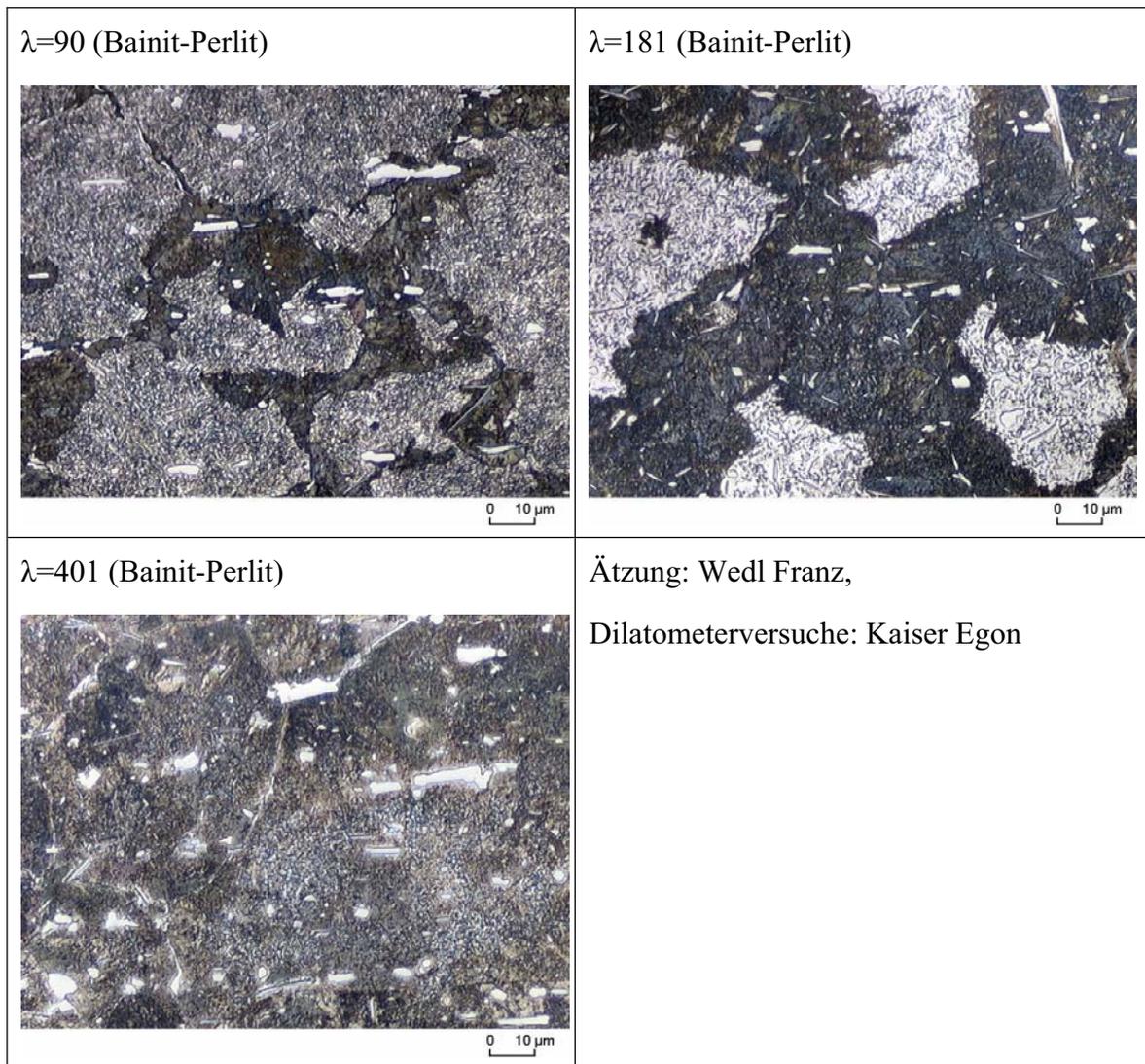


Abb. 53: Lichtmikroskopische Aufnahmen von konventionell erschmolzenem Schnellarbeitsstahl (Böhler S504) unterschiedlicher Abkühlgeschwindigkeiten

5.6.1.1 Röntgenbeugungsuntersuchungen

Nach dem Härten und Abkühlen auf Raumtemperatur ist die Umwandlung des Austenits in Martensit, Bainit und Perlit nicht abgeschlossen. Die exakten Restaustenitmengen werden mittels Röntgenbeugung ermittelt. Beim Abschrecken bildet sich Martensit, wobei die Umwandlung bei Raumtemperatur nicht vollständig abgeschlossen ist. Bei einer Abkühlgeschwindigkeit von $\lambda=3$ werden Spuren von Bainit beobachtet. Eine signifikante Bildung von Bainit geht im Vergleich zu einem martensitischen Gefüge mit einem Anstieg der zu beobachtenden Restaustenitmenge einher (siehe Abb.

54). Das massive Auftreten von Perlit ist hingegen mit einer Abnahme des Restaustenits verbunden.

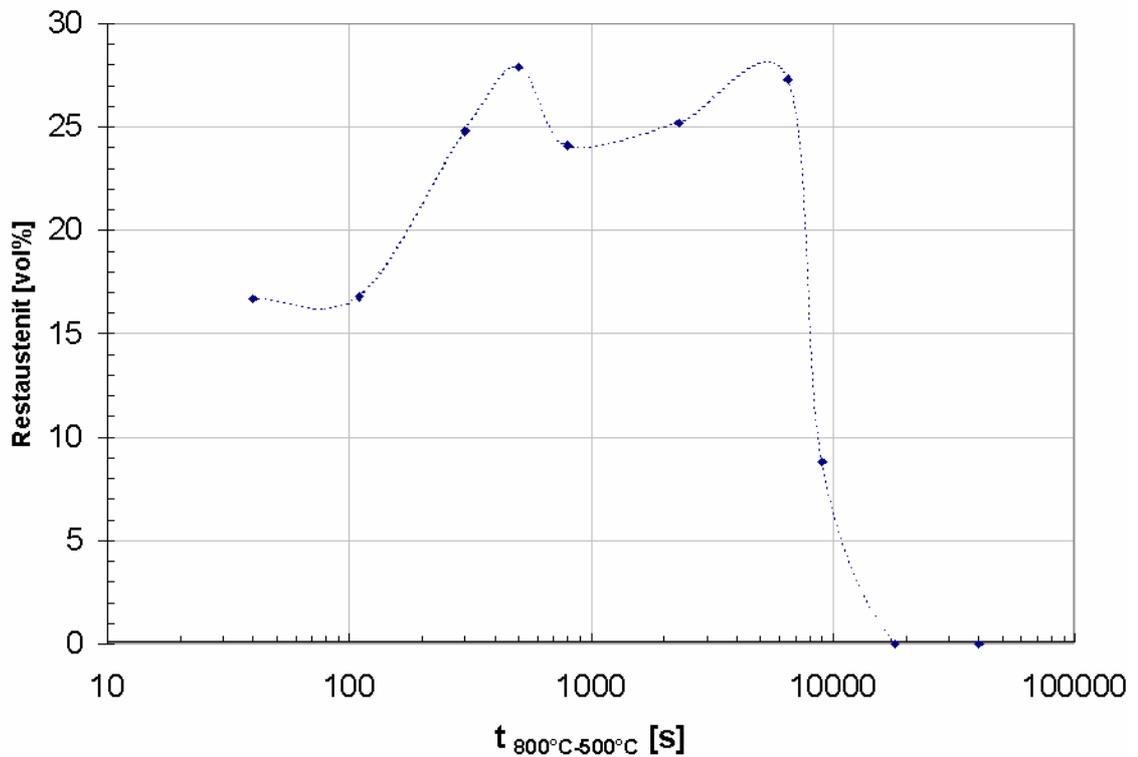


Abb. 54: Bei Raumtemperatur bestimmte Restaustenitmenge als Funktion verschiedener Abkühlgeschwindigkeiten $t_{800^{\circ}\text{C}\rightarrow 500^{\circ}\text{C}}$ am Beispiel des konventionell erschmolzenen Schnellarbeitsstahls S504; Auswertung mit Hilfe der Rietveldmethode aus den Röntgendiffraktogrammen

Die Diffraktogramme werden mit der Rietveldmethode ausgewertet, um Phasenanteile und Gitterparameter zu bestimmen. Abb. 55 zeigt das bei Raumtemperatur gemessene Röntgendiffraktogramm sowie das modellierte Röntgendiffraktogramm für die Abkühlzeit $t_{800^{\circ}\text{C}\rightarrow 500^{\circ}\text{C}}=40\text{s}$ (Abkühlparameter $\lambda=0.4$).

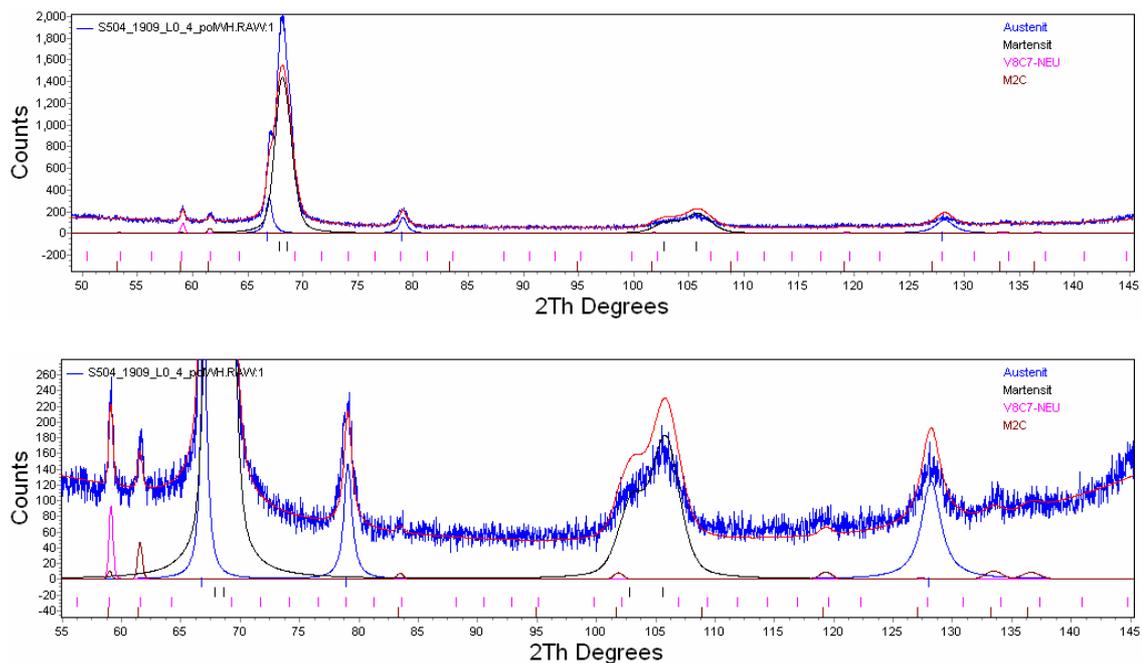


Abb. 55: Gemessenes und modelliertes Röntgendiffraktogramm (Rietveldauswertung) am konventionell erschmolzenen Schnellarbeitsstahl S504 für die Abkühlzeit $t_{800^{\circ}\text{C} \rightarrow 500^{\circ}\text{C}} = 40\text{s}$ ($\lambda=0.4$) – martensitisches Gefüge

Bei raschen Abkühlgeschwindigkeiten (kleinen Lambda) bildet sich Martensit. Der Kohlenstoff bleibt in der kubischraumzentrierten Phase zum größten Teil zwangsgelöst, was zur Aufspaltung der kubischraumzentrierten Beugungspeaks zu tetragonalen Beugungspeaks führt. Diese Proben zeigen die höchste Härte.

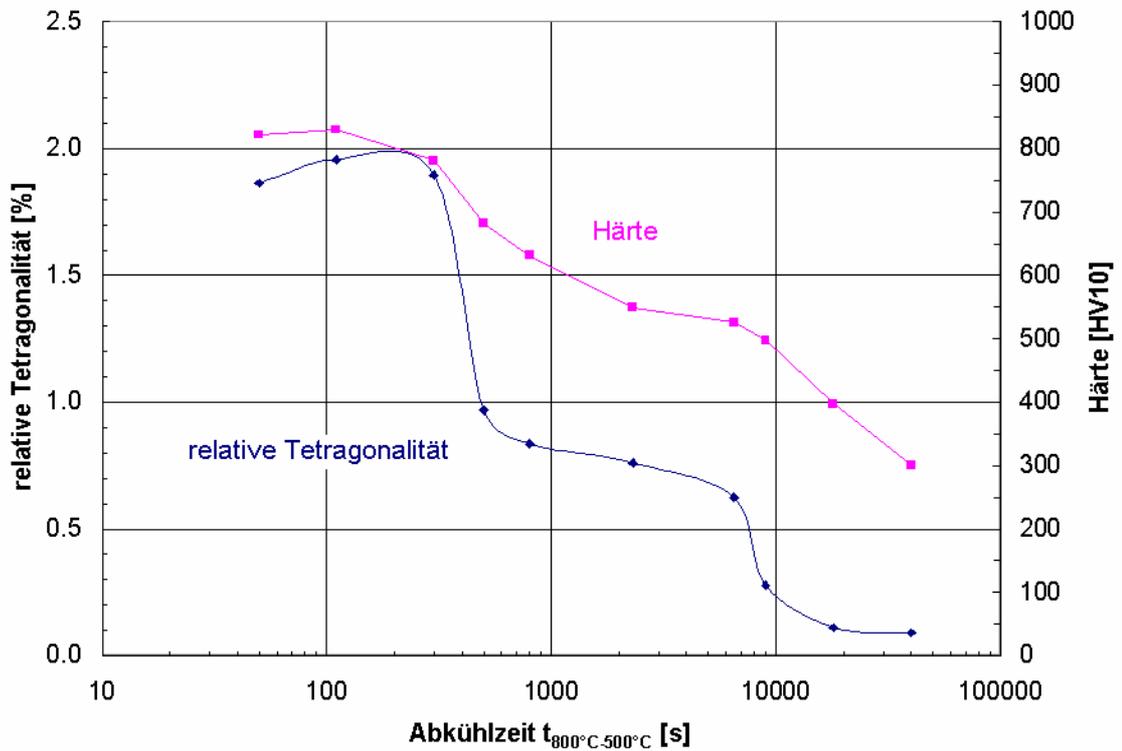


Abb. 56: Vergleich der Tetragonalität und Härte als Funktion der Abkühlgeschwindigkeit am konventionell erschmolzenen Schnellarbeitsstahl S504

blaue Linie: Härte, violette Linie: Tetragonalität raumzentrierte Phase

Für die Proben mit bainitischem Anteil nimmt die Tetragonalität, wie in Abb. 56 ersichtlich, im Vergleich zur martensitischen Probe von 2% auf 0.5% ab. Verbunden mit dieser Tatsache ist eine weitere Abnahme der Härte. Das perlitische Gefüge zeigt eine an der Auflösungsgrenze liegende Tetragonalität, die gemessene Härte sinkt parallel dazu.

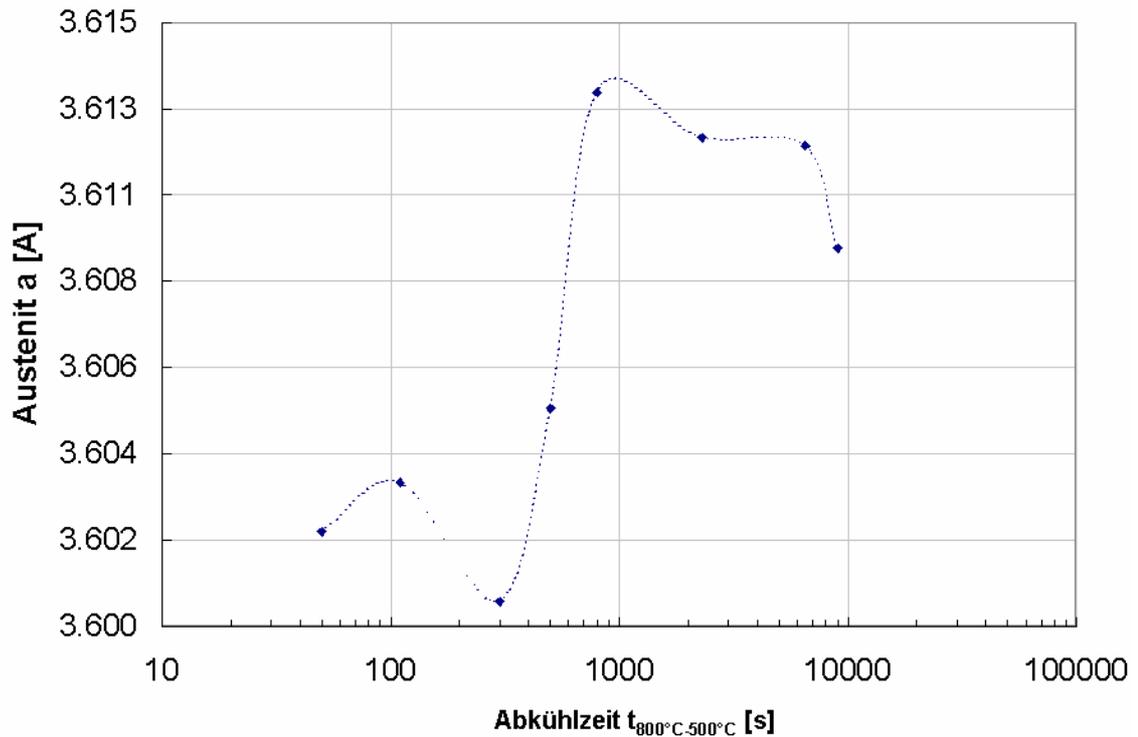


Abb. 57: Gitterparameter des Austenits als Funktion der Abkühlzeit $t_{800^{\circ}\text{C}\rightarrow 500^{\circ}\text{C}}$ des Schnellarbeitsstahls S504; bestimmt aus bei Raumtemperatur gemessenen Röntgendiffraktogrammen; Auswertung mittels der Rietveldmethode

Mit dem ersten Auftreten von Bainit nimmt der Gitterparameter von Austenit zu (siehe Abb. 57). Der Gitterparameter ist eine Funktion der Druck-Zugspannungen auf den Austenit, der chemischen Zusammensetzung und der Menge des Kohlenstoffes in den Zwischengitterplätzen. Der größere Gitterparameter des Austenits bei bainitscher Matrix gegenüber einer martensitischen Matrix lässt sich auf eine Nettodiffusion von Kohlenstoff der kubischraumzentrierten Phase in die kubischflächenzentrierte Phase zurückführen. Dieser Mechanismus wird zudem in Abschnitt 5.6.2.4 detailliert ausgeführt.

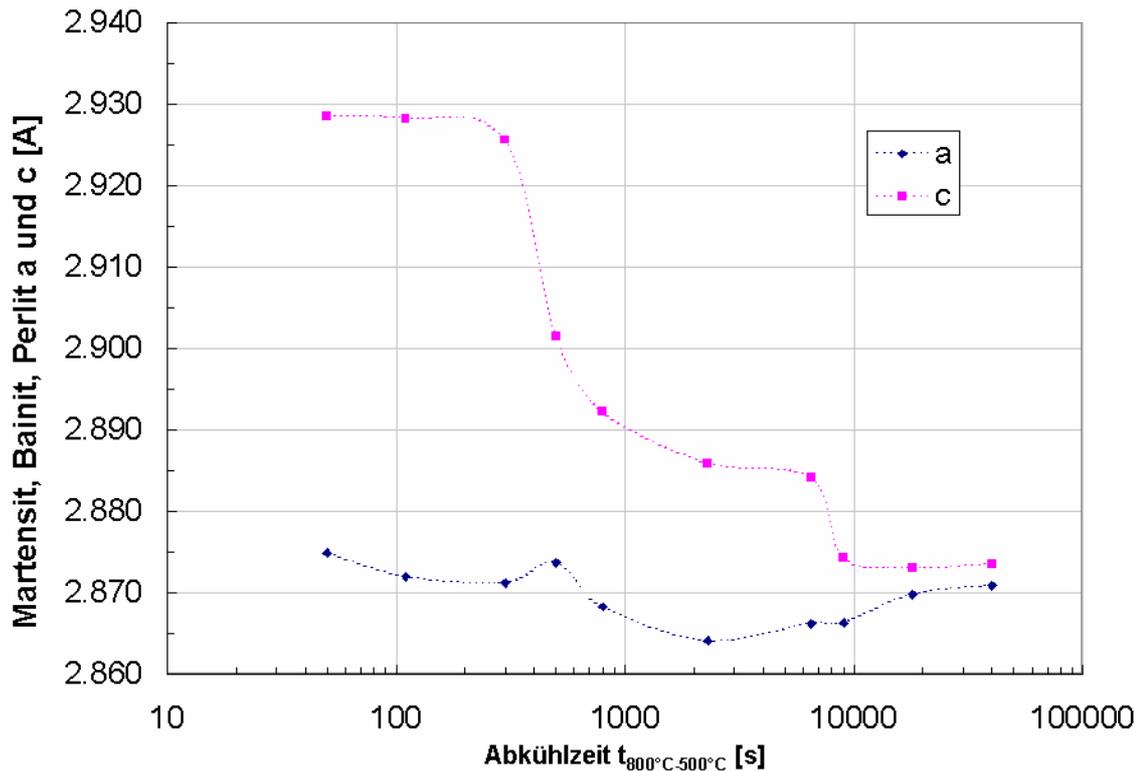


Abb. 58: Gitterparameter der tetragonal raumzentrierten Phase (Martensit, Bainit, Perlit) bei Raumtemperatur als Funktion der Abkühlzeit $t_{800^{\circ}\text{C}-500^{\circ}\text{C}}$ des Schnellarbeitsstahl S504 (Bestimmung mit der Rietveldmethode)

Wie in Abb. 58 ersichtlich, nimmt die Tetragonalität für höhere Abkühlparameter λ ab. Die Tetragonalität stellt ein Maß für die Kohlenstoffkonzentration in den Zwischengitterplätzen dar.

5.6.1.2 Dilatometerauswertungen

In erster Näherung ändert sich die Ausdehnung der einzelnen Phasen linear als Funktion der Temperatur. Es zeigt sich, dass die raumzentrierten Phasen Martensit, Bainit und Perlit röntgenografisch nicht voneinander separiert werden können. Dies bedeutet unter anderem, dass sich die Ausdehnungskoeffizienten nur geringfügig unterscheiden. Abweichungen von der Linearität werden vor allem durch die sich ändernde Menge an Kohlenstoff in den Zwischengitterplätzen verursacht. Die Bildung von Ausscheidungen hat aber auch einen Einfluss auf Konzentration von karbidbildenden Elementen wie Molybdän, Wolfram, Vanadium oder Chrom. Abweichungen von der Linearität der Ausdehnung werden durch Polynome höherer Ordnung berücksichtigt. Die Polynome für die Ausdehnungskoeffizienten werden so gewählt, dass in den umwandlungsfreien

Räumen in den Rechnungen die Phasenanteile konstant bleiben. Karbidumwandlungen, die vorwiegend in der Austenitphase auftreten, stellen die Hauptursache für die Abweichungen von einem linearen Ausdehnungsverlauf dar. Die Bildungsgeschwindigkeit der Ausscheidungen ist sehr stark temperaturabhängig. Die Abb. 59 zeigt die Dilatometerkurve für eine Abkühlzeit $t_{800^{\circ}\text{C} \rightarrow 500^{\circ}\text{C}} = 9000\text{s}$ ($\lambda=90$). Die violette Kurve stellt den berechneten Ausdehnungsverlauf der Summe von Austenit und Karbid, die grüne Kurve die des Martensits und Bainits dar. Die ca. 14% Restaustenitanteil bei Raumtemperatur werden mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt.

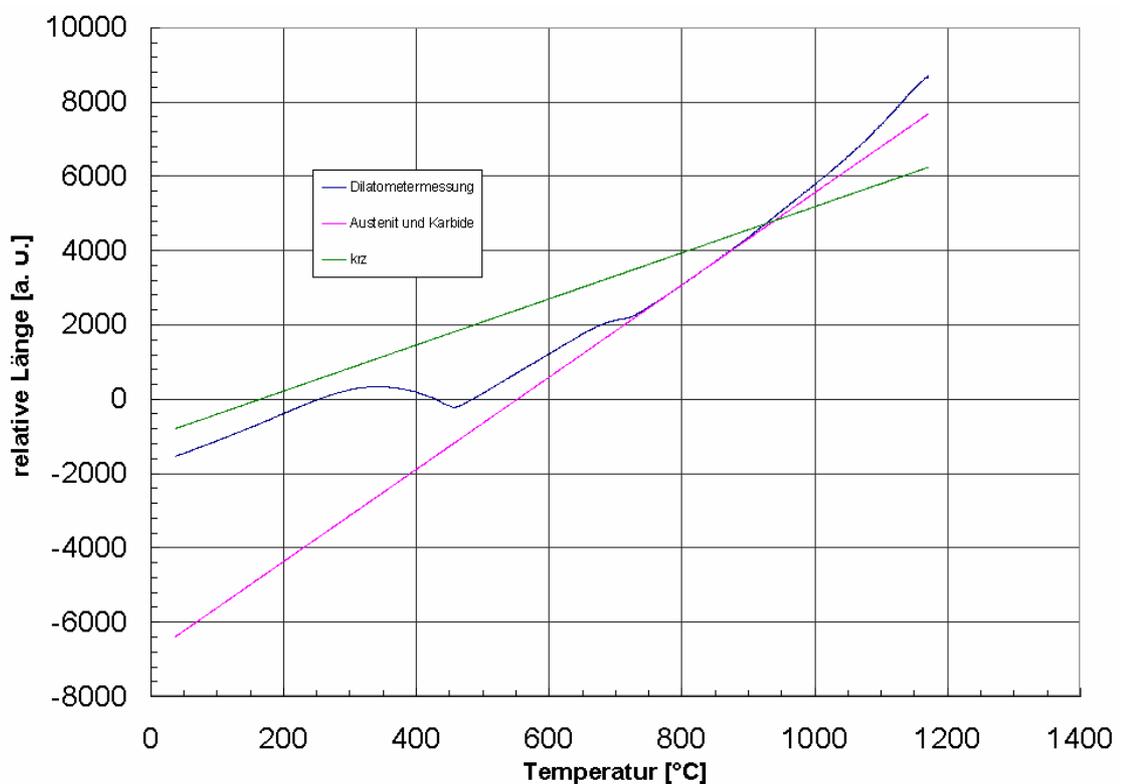


Abb. 59: Dilatometerauswertung für die Abkühlzeit $t_{800^{\circ}\text{C} \rightarrow 500^{\circ}\text{C}} = 9000\text{s}$ ($\lambda=90$), Umwandlung in Bainit und Perlit für den konventionell erschmolzenen Schnellarbeitsstahl S504

Aus der Dilatometerkurve wird mit Anwendung des Hebelgesetzes die Summe von Austenit und ausgeschiedenen Karbide (siehe Abb. 59) bzw. die Summe der kubischraumzentrierten Phasen Bainit und Perlit (Abb. 60) bestimmt. Eine Darstellung der Perlit- und Bainitumwandlung erfolgt in der Abb. 61.

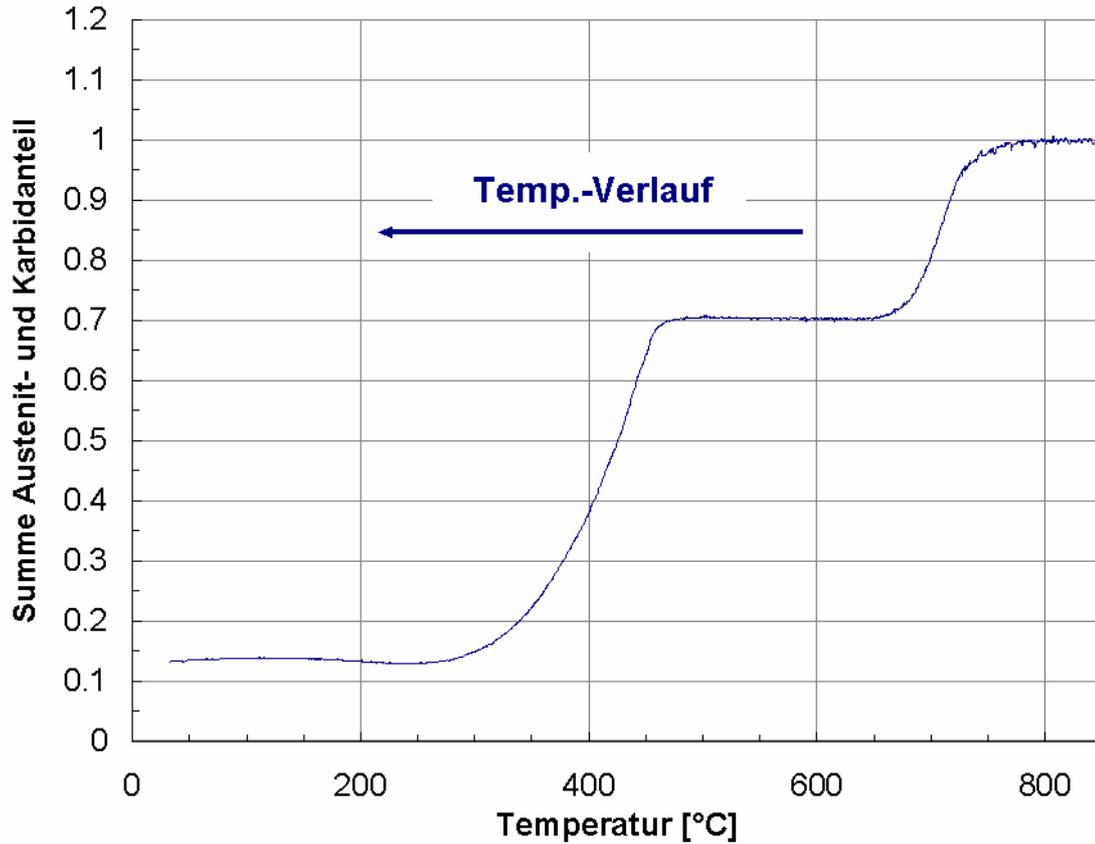


Abb. 60: Summe Austenit- und Karbidanteil für die Abkühlzeit $t_{800^{\circ}\text{C}\rightarrow 500^{\circ}\text{C}} = 9000\text{s}$ ($\lambda=90$) vom S504; Phasenmengen aus den Dilatometerkurven berechnet, Restaustenit mittels Röntgenbeugung bestimmt

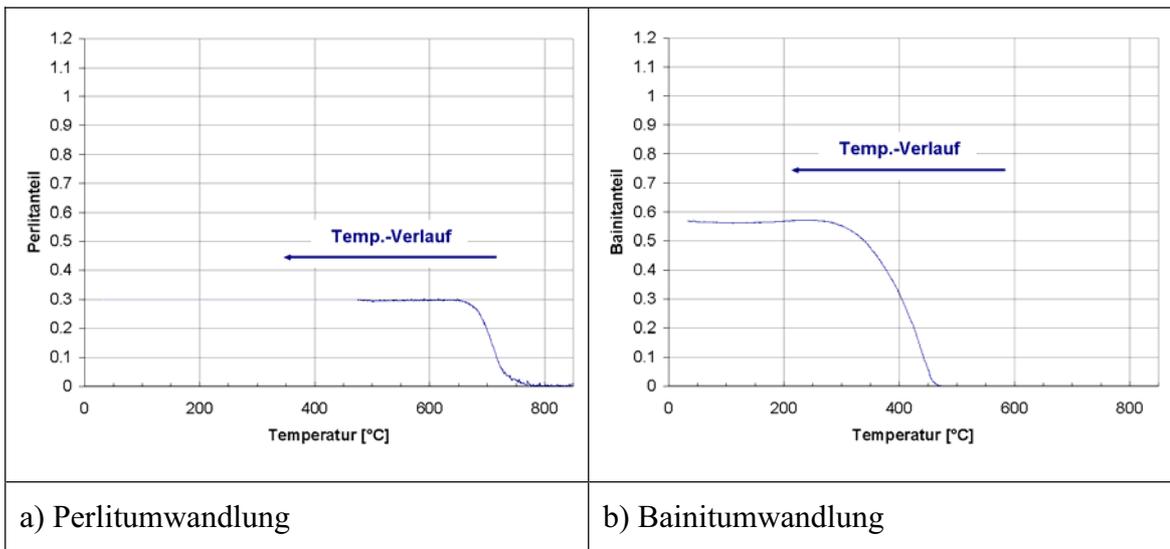


Abb. 61: Perlit- (a) und Bainitanteil (b) während der Abkühlung für die Abkühlzeit $t_{800^{\circ}\text{C}\rightarrow 500^{\circ}\text{C}} = 9000\text{s}$ ($\lambda=90$); Phasenmengen aus der Dilatometerkurve bestimmt

Bei Temperaturen unter 470°C bildet sich der Bainit, der durch ein „Umklappen“ von Austenit in eine kubischraumzentrierte Phase, die durch zwangsgelösten Kohlenstoff tetragonal verzerrt ist, und die Ausscheidung von Karbiden begleitet wird. Analog zeigt die Abb. 62 die Dilatometerkurven für unterschiedliche Abkühlgeschwindigkeiten sowie für das Abkühlen der aus der Dilatometerkurve bestimmten Summe des Austenit- und Karbidanteils.

Mit dem Auftreten von Bainit erhöht sich der Restaustenitgehalt, welcher bei Raumtemperatur im Gegensatz zu einem martensitischen Gefüge stabil ist. Parallel nimmt der Gitterparameter des Austenits zu. Eine metallkundliche Erklärung dieses Phänomens findet sich im Abschnitt 5.6.2.4.

Im Temperaturbereich von 1120°C bis 1040°C ist eine nichtlineare Längenänderung sichtbar. Die röntgenografischen und Messungen im Rasterelektronenmikroskop ergeben, dass deren Ursache in der Bildung von Karbiden liegt. Die Menge der sich bildenden Karbide nimmt für steigende Abkühlzeiten λ -Werte stetig zu (siehe Abb. 63).

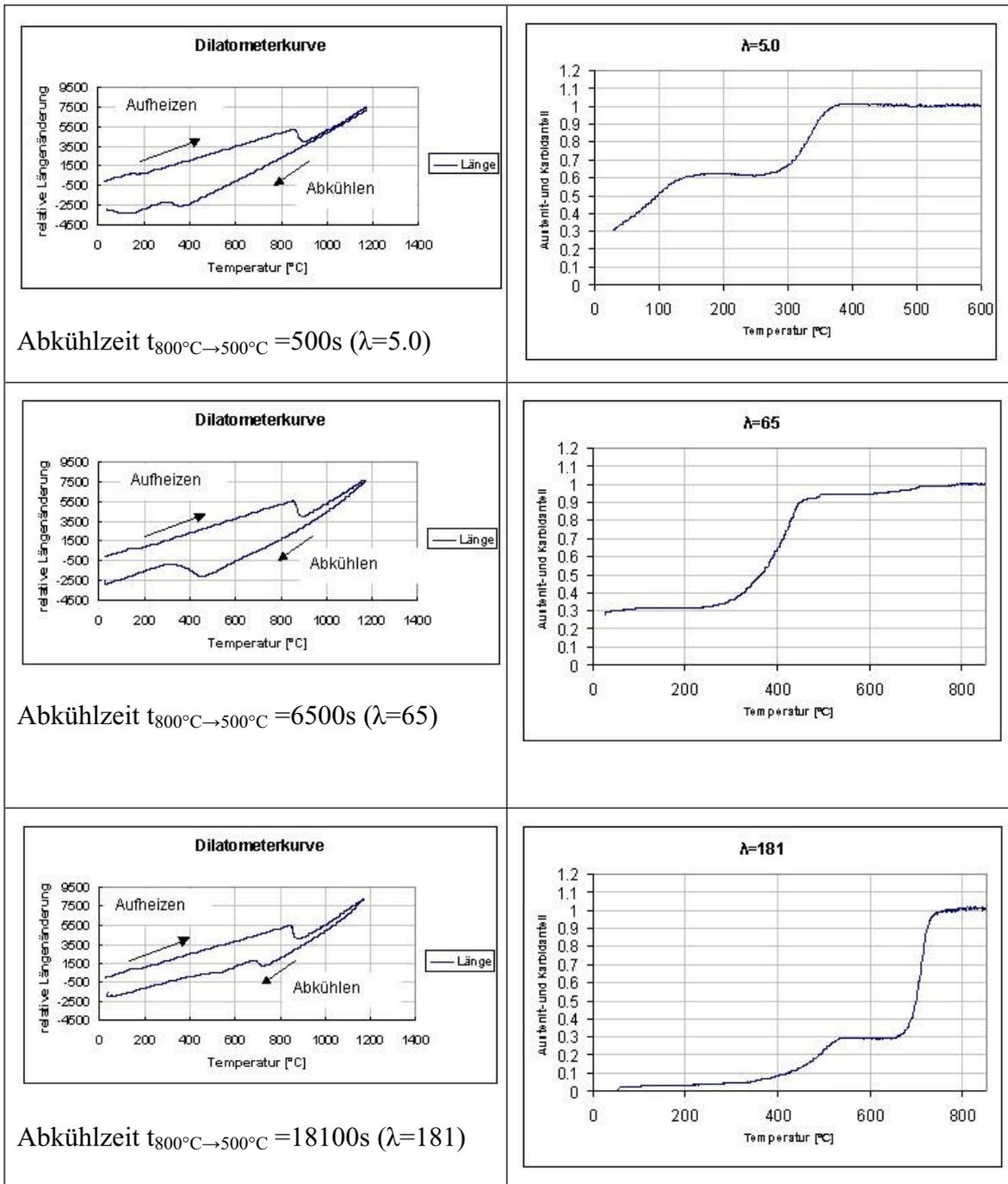


Abb. 62: Summe Austenit- und Karbidanteil für die Abkühlzeit $t_{800^{\circ}\text{C} \rightarrow 500^{\circ}\text{C}} = 500\text{s}$ ($\lambda=5$) bis 18100s ($\lambda=181$) am S504; Phasenmengen aus den Dilatometerkurven berechnet, Restaustenit mittels Röntgenbeugung bestimmt

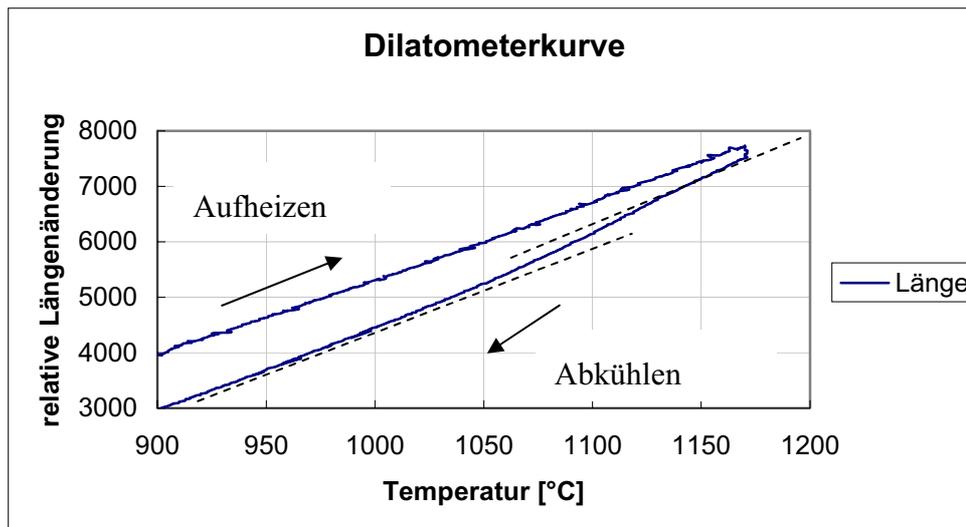


Abb. 63: Lage der Karbidausscheidungen dargestellt an der Dilatometerkurve für eine Abkühlzeit $t_{800^{\circ}\text{C} \rightarrow 500^{\circ}\text{C}} = 6500\text{s}$ ($\lambda=65$) am S504

5.6.2 Charakterisierung eines P/M Schnellarbeitsstahls während des Härtens für unterschiedliche Abkühlgeschwindigkeiten

5.6.2.1 Einleitung

Am Beispiel eines pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstahls wird das Umwandlungsverhalten für unterschiedliche Abkühlgeschwindigkeiten dargelegt. Die chemische Zusammensetzung des untersuchten Materials ist in der Tab. 12 dargestellt.

Tab. 12: Chemische Zusammensetzung in Gewichts% des Schnellarbeitsstahls Böhler S690PM – pulvermetallurgisch hergestellt

C	Si	Cr	Mo	V	W
1,4	0,3	4,2	4,7	4,0	6,0

An Proben verschiedener Abkühlgeschwindigkeiten, an denen das Zeit-Temperatur-Umwandlungsverhalten (Böhler S690PM) erstellt wird, finden Untersuchungen mittels Röntgenbeugung statt. An diesen Röntgendiffraktogrammen werden mit Hilfe einer modifizierten Rietveld-Methode, bei der auch der Einfluss des Diffraktometers berücksichtigt wird, Volumsanteile, Gitterparameter, relative Gitterverzerrung sowie die volumsgewichtete Domänengröße bestimmt. Diese Parameter werden an ausgewählten

Phasen des Werkstoffs als Funktion der Abkühlgeschwindigkeit dargestellt und interpretiert. Einige der hier dargestellten Ergebnisse sind auch in [88] veröffentlicht.

5.6.2.2 Beschreibung der Wärmebehandlung

Proben eines pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstahl (Böhler S690PM) werden im Dilatometer linear in 3 Minuten auf 1130°C aufgeheizt und danach isotherm für 15 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Im Anschluss erfolgt für die Proben eine exponentielle Abkühlung. Die exponentielle Abkühlung kann zum Beispiel mit der Gl. 19 definiert werden, λ entspricht dabei der Kühlzeit von 800°C auf 500°C in 100s. Die Abkühlgeschwindigkeit wird zwischen $\lambda=0.1$ bis 400 variiert. Dies würde einer Abkühlung von Rundmaterial mit einem Durchmesser von ungefähr 1mm bis über 1000mm für verschiedene Abkühlbedingungen (Luft, Öl) entsprechen. Die Abkühlintervalle werden so gewählt, dass sich rein martensitisches, martensitisch-bainitisches, bainitisch-perlitisches Mischgefüge oder rein perlitisches Gefüge einstellt. An diesen einzelnen Proben werden anschließend die röntgendiffraktometrischen Messungen durchgeführt.

Im Vergleich zum im Abschnitt 5.4.2 und Abschnitt 5.7 beschriebenen pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstahl S290PM (chemische Zusammensetzung in Tab. 13) besitzt der S690PM (chemische Zusammensetzung: Tab. 12) einen um 0.6Gewichts% niedrigeren Kohlenstoffgehalt, kein Kobalt, und geringere Mengen an Karbidbildner wie Vanadium und Molybdän.

5.6.2.3 Röntgendiffraktometrie – Ergebnisse und Wärmebehandlung

An den wärmebehandelten Proben werden Röntgendiffraktogramme aufgenommen. Aus den Messungen werden die Phasenmengen des Austenits, der Karbide und die röntgenografisch nicht separierbaren Phasen Martensit/Bainit und Perlit bestimmt. Die Peakverbreiterung in den Diffraktogrammen der Karbide und der Matrix sind vorwiegend auf Gitterverzerrungen und nicht auf die endliche Domänengröße zurückzuführen. Um gegenüber den Gitterverzerrungen signifikante Beugungspeakverbreiterungen als Folge der endlichen Domänengröße zu erhalten, müsste bei diesen Proben die volumsgewichtete Domänengröße deutlich kleiner als 100 nm sein. EBSD-Auswertungen und REM-Aufnahmen an pulvermetallurgisch hergestellten Schnell-

arbeitsstählen zeigen, dass dies zumindest für den Martensit und die Karbide nicht zutrifft (siehe Abb. 77).

5.6.2.3.1 Tetragonal-kubischraumzentrierte Phase (Martensit, Bainit, Perlit)

Bei rascher Abkühlung ($\lambda=0.1$) stellt sich ein Gefüge ein, das martensitisch ist. Diese Phasenumwandlung entsteht durch eine diffusionslose koordinierte Bewegung der Atome. Es kommt zu keiner „Vermischung“ der Atome. Zwischen den Atomen im ursprünglichen Gitter und im transformierten Gitter besteht jedoch ein eindeutiger Zusammenhang [89].

Die typische Aufspaltung der Beugungsreflexe wird durch den nun interstitiell zwangsgelösten Kohlenstoff verursacht, der zur typisch kollektiven tetragonalen Verzerrung innerhalb einer Martensit-Domäne führt. Gleichzeitig verursacht die hohe Anzahl von Gitterdefekten eine massive Verbreiterung der Beugungspeaks, wodurch eine Überlagerung der paarweise auftretenden Beugungspeaks auftritt (Abb. 64) [90].

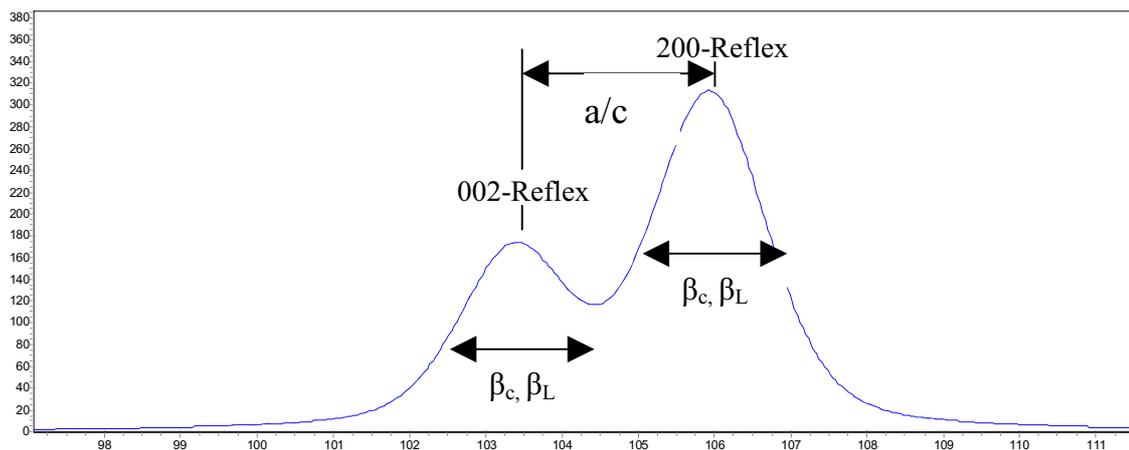


Abb. 64: Peakaufspaltung der martensitischen Phase – siehe auch Abb. 4

Für die martensitische Phase ist die Tetragonalität ein Maß der pro Einheitszelle mittleren interstitiell gelösten Kohlenstoffmenge [82][91]. Nach der Umwandlung von Austenit zu Martensit zeigen die Beugungspeaks große Halbwertsbreiten. Es entsteht Martensit mit hoher Versetzungsdichte, die Breite der Beugungspeaks sind eine Funktion des jeweiligen Reflexes (Kupfer: [32][33][34][35], Eisen: [36]).

In den durchgeführten Auswertungen wird dieser Effekt nicht mitberücksichtigt. Es dient eine im Mittel isotrope Gitterverzerrung als Ausgangspunkt. Da die Halbwerts-

breiten der Beugungspeaks von Gl. 5, Gl. 6 und Gl. 7 abweichen können, ist die Modellierung der Beugungspeaks mit größeren Fehlern behaftet.

Bei dieser Untersuchung wird der Zusammenhang zwischen dem Ausmaß der tetragonalen Verzerrung und der interstitiell gelösten Kohlenstoffmenge dargelegt. Diese stellt für die metallkundliche Interpretation eine wichtige Kenngröße dar, da sie als enorme Triebkraft bei der Bildung von Sekundärhärtekarbiden auftritt.

Bei rascher Abkühlung ($\lambda=0.1$, Abkühlzeit $t_{800^{\circ}\text{C}\rightarrow 500^{\circ}\text{C}}=10\text{s}$) wird an den ausgewerteten Diffraktogrammen die höchste Gitterverzerrung der kubisch-raumzentrierten bzw. tetragonalen Phase gemessen (siehe Abb. 65).

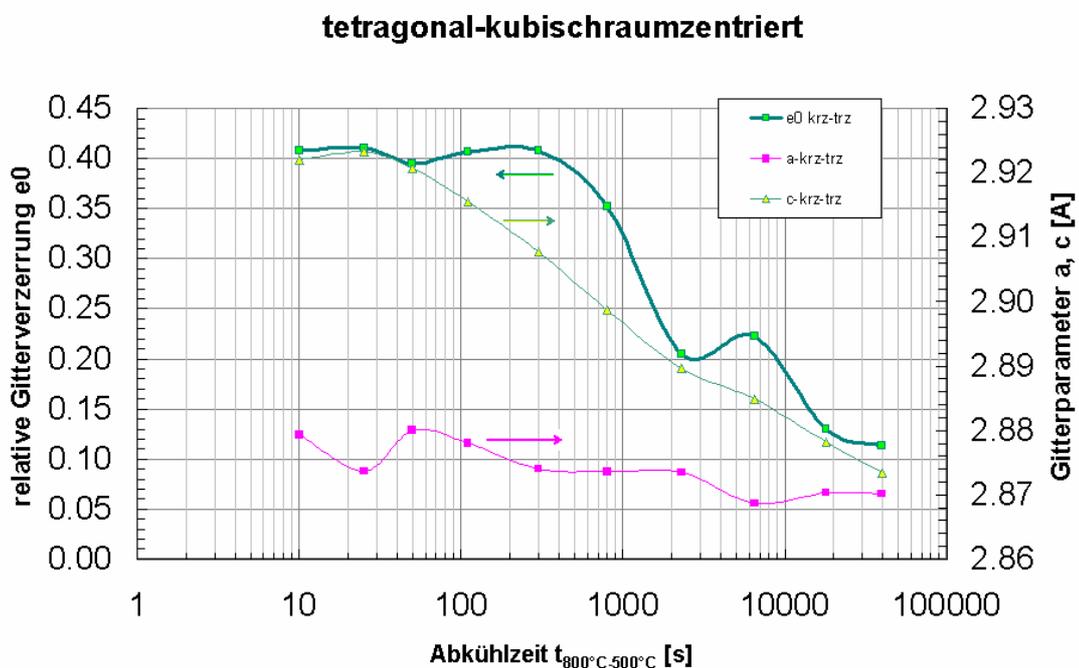


Abb. 65: Gemittelter Gitterparameter und relative Gitterverzerrung der tetragonal-kubischraumzentrierten Phase als Funktion der Abkühlgeschwindigkeit λ für den pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstahl S690PM

Die Auswertung der Gitterparameter zeigt, dass für $\lambda > 3$ (Abkühlzeit $t_{800^{\circ}\text{C}\rightarrow 500^{\circ}\text{C}}=300\text{s}$) bereits eine messbare Abnahme der Tetragonalität der Einheitszelle messbar ist. Die Arbeiten von Cohen [81] und Cheng et al. [82] stellen den linearen Zusammenhang zwischen Tetragonalität der Gitterparameter a und c und der in Zwischengitterplätzen gelösten Kohlenstoffmenge dar. Da mit der Abnahme der Tetragonalität zunächst keine Verringerung der relativen Gitterverzerrung e_0 zu beobachten ist, kann der Kohlenstoff nur teilweise für diese Verzerrung verantwortlich gemacht werden. Bei der

Umwandlung des Austenit in Martensit werden als Folge der „Bain distortion“ [92][93] während der Umwandlung Spannungen erzeugt, die nur durch Versetzungsgleiten reduziert werden können [23]. In der Arbeit von Hurley et al. [22] wird zu diesem Thema röntgendiffraktometrisch die relative Gitterverbreiterung an mehreren martensitischen Proben verschiedener chemischer Zusammensetzung bestimmt. Weiters wird als Ursache der relativen Gitterverzerrung vorwiegend die Versetzungsdichte genannt. Da Versetzungen zu den Fehlern 1.Ordnung gehören und die örtliche Gitterverzerrung entlang einer Geraden auftritt, werden diese Gitterverzerrungen um eine Größenordnung stärker gewichtet als Gitterdefekte 0.Ordnung. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei den untersuchten Proben vorwiegend die Versetzungsdichte als Ursache für die relative Gitterverzerrung angesehen werden kann. Ein Abfall dieser Gitterverzerrung tritt erst mit dem massiven Auftreten von Bainit auf, wobei jedoch bereits für langsamere Abkühlgeschwindigkeiten ein Abfall in der Tetragonalität von über 20% zwischen raschster Abkühlung und der Abkühlrate bei welcher gerade noch keine Bainitbildung gemessen werden kann, zu beobachten ist. Diese über 20% geringere Anzahl an interstitiell gelösten Kohlenstoffatomen bewirkt keine messbare Änderung in der Gitterverzerrung. Diese Tatsache unterstützt die These, dass vorwiegend Versetzungen für die Gitterverzerrung im Martensit verantwortlich gemacht werden können. In perlitischen bzw. teil-perlitischen Gefügen ist ein weiterer Abfall in der Kurve der Gitterverzerrung zu beobachten (Abb. 66). Die Auswertung der Phasenzusammensetzungen erfolgt aus den Dilatometerversuchen, wie in Kapitel 5.6.1 beschrieben.

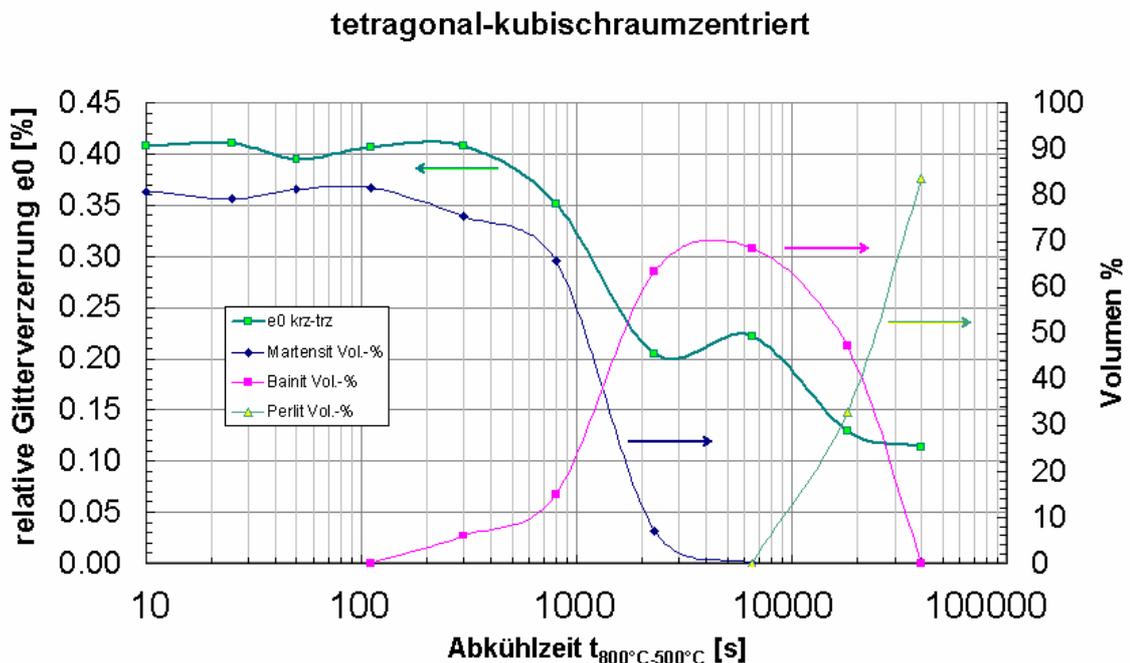


Abb. 66: Phasenanteile der tetragonal-kubischraumzentrierten Phase und relative Gitterverzerrung als Funktion der Abkühlzeit $t_{800^{\circ}\text{C} \rightarrow 500^{\circ}\text{C}}$ für den pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstahl S690PM

5.6.2.4 Restaustenit

Aus den Röntgendiffraktogrammen werden mit der Rietveldmethode mit dem kombinierten size-strain-Modell der Restaustenitanteil, Gitterparameter und Gitterverzerrung (lattice strain) an den Proben unterschiedlicher Abkühlgeschwindigkeit bestimmt. Die Abb. 67 zeigt die Entwicklung des Gitterparameters und der Gitterverzerrung als Funktion der Abkühlzeit $t_{800^{\circ}\text{C} \rightarrow 500^{\circ}\text{C}}$.

Der Gitterparameter des Restaustenits ändert sich nach Arbeiten von Cohen [81] und Cheng et al. [82] linear mit der prozentuellen, in den Zwischengitterplätzen gelösten, Kohlenstoffmenge. Für rasche Abkühlungen (z.B. $t_{800^{\circ}\text{C} \rightarrow 500^{\circ}\text{C}}=10\text{s}$) befindet sich im Restaustenit die nahezu gleiche Menge an Kohlenstoff wie im Martensit, der sich bei dieser chemischen Zusammensetzung und Austenitisierungstemperatur ab ungefähr 180°C bildet. Die Martensitstarttemperatur ist sehr sensibel von der gelösten Kohlenstoffmenge abhängig. Dies bedeutet, dass Gebiete mit reduziertem Kohlenstoff eine höhere Martensitstarttemperatur als restliche Bereiche aufweisen. Gebiete mit erhöhtem Kohlenstoffgehalt bleiben demnach wahrscheinlicher bestehen als Restaustenit. Für

langsamere Abkühlungsgeschwindigkeiten (z.B. $t_{800^{\circ}\text{C}\rightarrow 500^{\circ}\text{C}}=100\text{s}$) kann bereits eine Reduzierung in der relativen Tetragonalität im Gegensatz zur Probe mit der raschesten Abkühlung ($t_{800^{\circ}\text{C}\rightarrow 500^{\circ}\text{C}}=10\text{s}$) beobachtet werden.

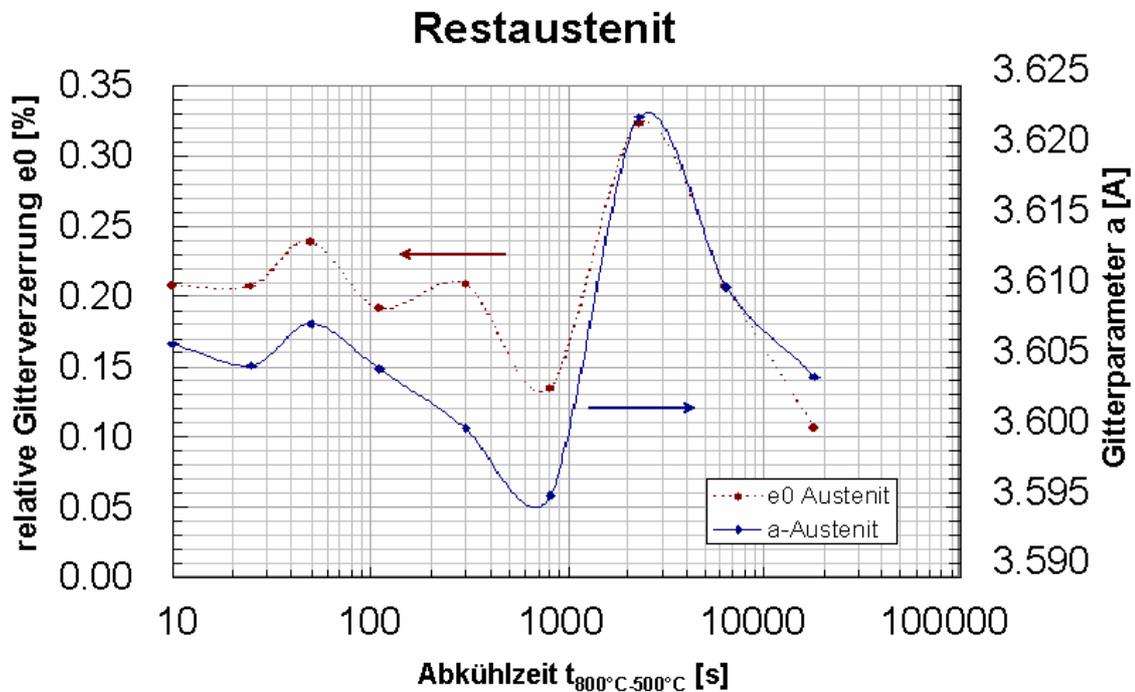


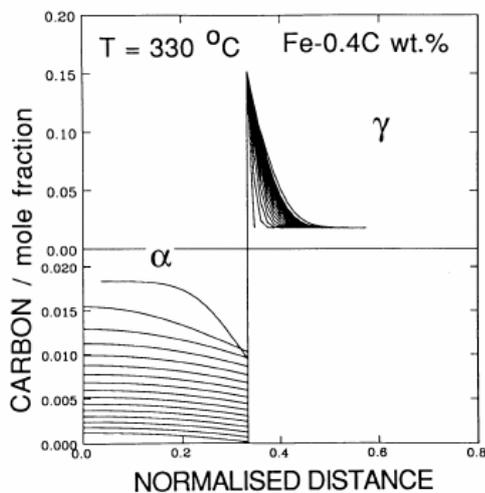
Abb. 67: Relative Gitterverzerrung e_0 und Gitterparameter a des Restaustenits als Funktion der Abkühlzeit $t_{800^{\circ}\text{C}\rightarrow 500^{\circ}\text{C}}$ für den pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstahl S690PM

Die in Abb. 67 starke Korrelation zwischen dem Verlauf des Gitterparameters und der Gitterverzerrung e_0 als Funktion der Abkühlgeschwindigkeit lässt den Schluss zu, dass vorwiegend der im Restaustenit in Zwischengitterplätzen gelöste Kohlenstoff für die Gitterverzerrung verantwortlich ist.

Der Restaustenit hat bei bainitischem Gefüge im Gegensatz zum martensitischen Gefüge einen größeren Gitterparameter. Diese Tatsache wird mit der Nettodiffusion von Kohlenstoff, der nach der Umwandlung im kubischraumzentrierten Gitter zwangsgelöst ist, von Bainit in den umliegenden Restaustenit in Verbindung gebracht [84] (siehe Abb. 68). Dieser Effekt erklärt sich durch die unterschiedlichen Lösungswärmen des Kohlenstoffs im Austenit und im Martensit. Da die Diffusionskonstante des Kohlenstoffs im Austenit um einige Größenordnungen kleiner ist als jene im Martensit oder Bainit, kommt es zu einer „Aufstauung“ von Kohlenstoff an der Phasengrenze. Der

hohe Kohlenstoffgehalt an der Phasengrenze begünstigt die Bildung von Ausscheidungen. Badeshia analysiert diesen Effekt für die Modelllegierung Fe-0.4C Gewichts%. Für diesen einfachen Fall lässt sich das System auch quantitativ beschreiben. Der Effekt wird nochmals im Abschnitt 5.7.1.2 im Zusammenhang von Anlassvorgängen diskutiert, wobei dieses Phänomen zur Erklärung des überproportionalen Anstiegs des Gitterparameters des Austenits verwendet wird.

a)



b)

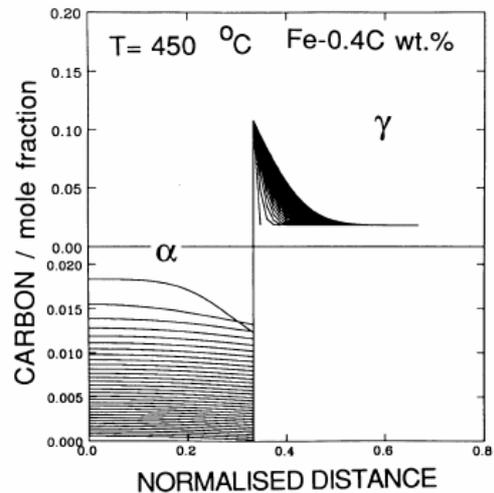


Abb. 68: Simulierte Verteilung des Kohlenstoffs an der Bainit-Austenit-Phasengrenze (Darstellung aus [107]) - a) 330°C, das Zeitintervall zwischen den Konzentrationskonturen in jeder Phase beträgt 0.094s – b) 450°C, das Zeitintervall beträgt 0.007s

5.6.2.5 Karbide

Für eine Abkühlzeit $t_{800^{\circ}\text{C} \rightarrow 500^{\circ}\text{C}} > 2300\text{s}$ wird eine Zunahme der M_6C -Karbidgehalt festgestellt. Dies führt zu einer Verringerung des Kohlenstoffs in der Matrix, welche sich um das Karbid befindet. Wie bereits beim konventionell erschmolzenem Schnellarbeitsstahl in Abschnitt 5.6.1.2 dargestellt, findet die Bildung der Karbide auch bei dieser Legierung bei Temperaturen von 1100°C bis 1000°C statt. Die Matrix ist zu diesem Zeitpunkt zu 100% kubischflächenzentriert. Die Karbidausscheidung reduziert jene im Austenit gelöste Kohlenstoffmenge sowie die für die Bildung weiters notwendigen Legierungselemente Molybdän und Wolfram der Matrix.

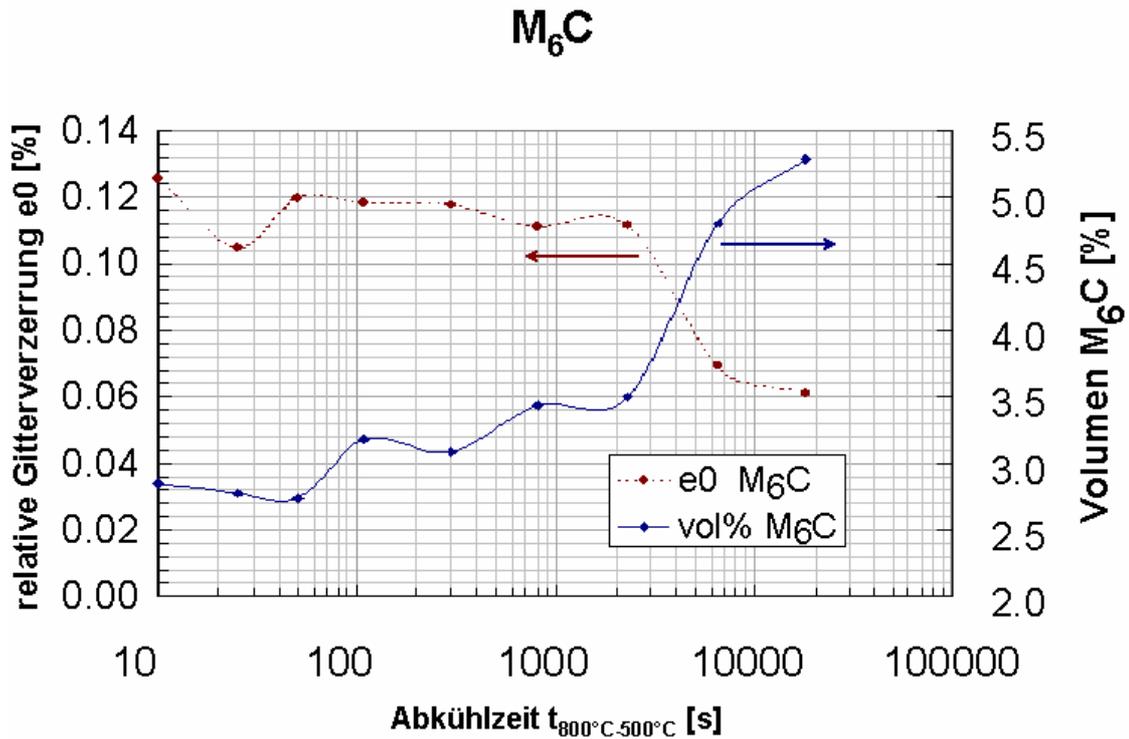


Abb. 69: Relative Gitterverzerrung e_0 und Volumen der M_6C -Phase als Funktion der Abkühlzeit $t_{800^{\circ}\text{C} \rightarrow 500^{\circ}\text{C}}$ für den pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstahl S690PM

In der Abb. 69 wird der Volumsanteil des M_6C -Karbids röntgendiffraktometrisch bestimmt. Die gemittelte Gitterverzerrung des ursprünglichen M_6C -Karbids und der neugebildeten Karbide ist auffallend geringer (Abkühlzeit $t_{800^{\circ}\text{C} \rightarrow 500^{\circ}\text{C}} \geq 500\text{s}$). Wie in Abb. 65 gezeigt wird, steigt die Gitterverzerrung durch die Scherbewegungen während der Martensit- und Bainitumwandlung an. Die Perlitumwandlung, welche diffusionsgesteuert ist, steht demnach nicht im ursachlichen Zusammenhang mit den Spannungen, die sich in einer geringen Gitterverzerrung des Karbids niederschlagen.

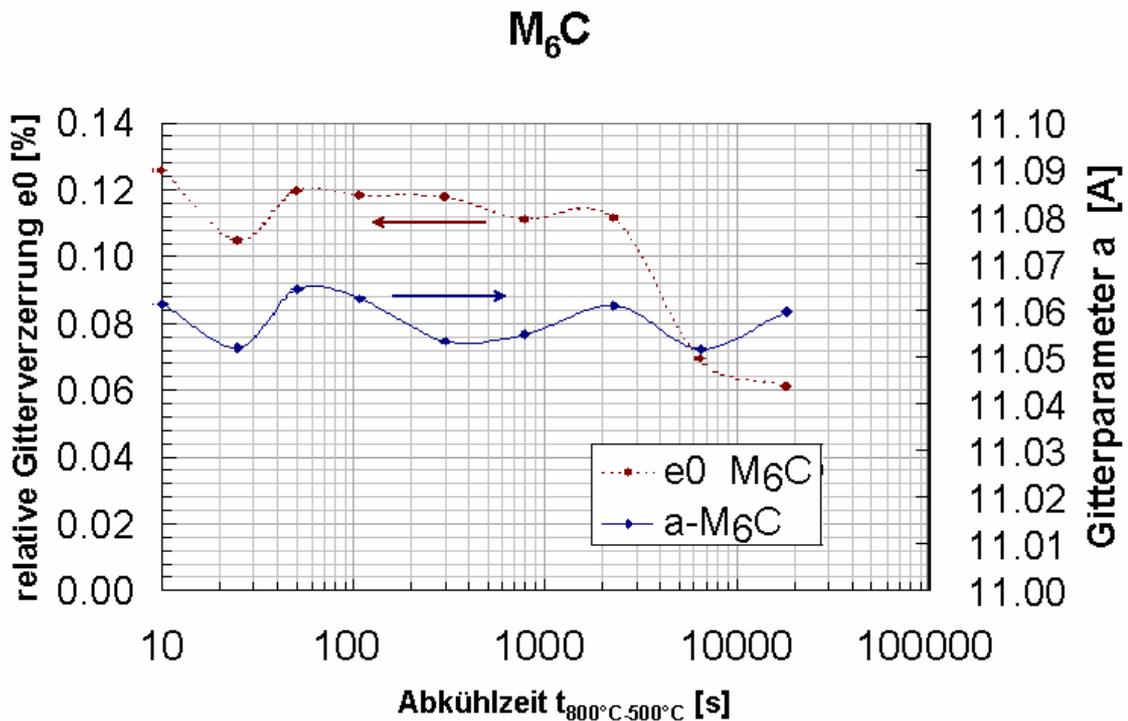


Abb. 70: Relative Gitterverzerrung e_0 und Gitterparameter a des M_6C -Karbids als Funktion der Abkühlzeit $t_{800^{\circ}\text{C} \rightarrow 500^{\circ}\text{C}}$ für den pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstahl S690PM

Der Gitterparameter des M_6C -Karbids in der Abb. 70 ändert sich nicht für die unterschiedlichen Abkühlzeiten $t_{800^{\circ}\text{C} \rightarrow 500^{\circ}\text{C}}$ im Rahmen der Messgenauigkeit der Methode. Dies legt die Vermutung nahe, dass die mittlere chemische Zusammensetzung auch durch neugebildete Karbide unverändert bleibt.

Bei den M_8C_7 -Karbiden kann für langsamere Abkühlgeschwindigkeiten ebenfalls eine Zunahme detektiert werden, die jedoch nicht so signifikant ausfällt wie jene für das M_6C -Karbid (siehe Abb. 71). Die Gitterverzerrung in Abb. 71 ist für die beiden langsamen Abkühlgeschwindigkeiten, die zu einer Perlitumwandlung führen, merklich kleiner als für die restlichen Datenpunkte, analog wie beim M_6C -Karbid.

Die Messung des Gitterparameters für das M_8C_7 -Karbid in Abb. 72 zeigt keine signifikante Abhängigkeit von der Abkühlzeit $t_{800^{\circ}\text{C} \rightarrow 500^{\circ}\text{C}}$, so dass von keiner Änderung in der Chemie beim neugebildeten M_8C_7 -Karbid für die langsamen Abkühlzeiten ausgegangen werden kann.

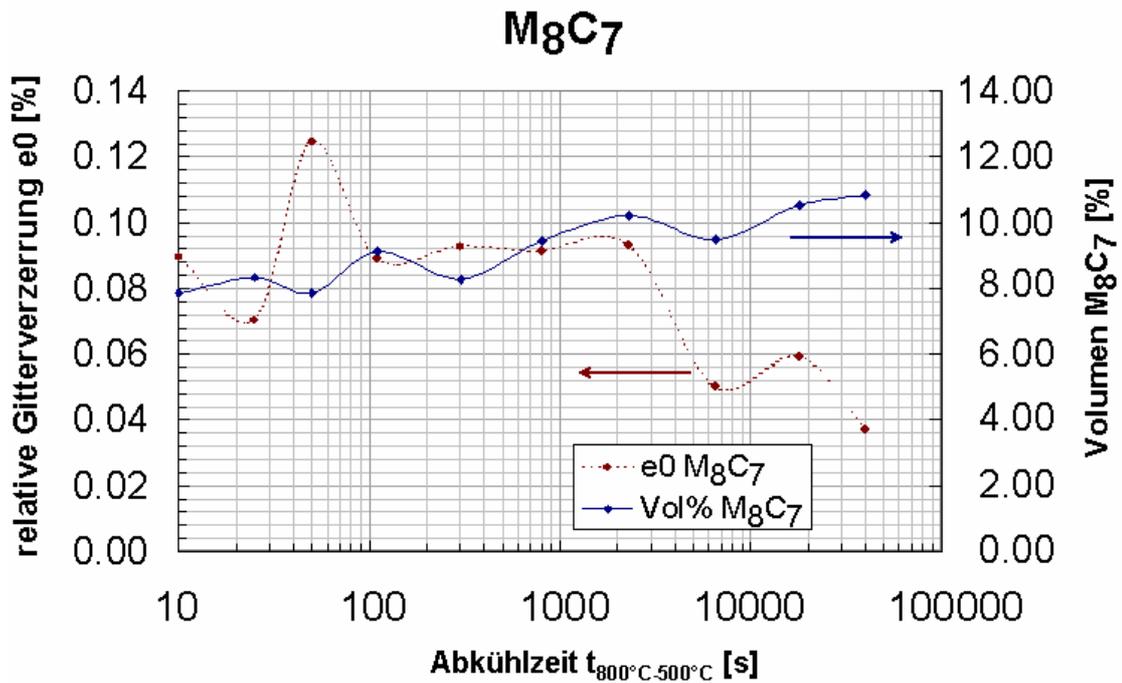


Abb. 71: Relative Gitterverzerrung e_0 und Volumen der M₈C₇-Phase als Funktion der Abkühlzeit $t_{800^{\circ}\text{C}\rightarrow 500^{\circ}\text{C}}$ für den pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstahl S690PM

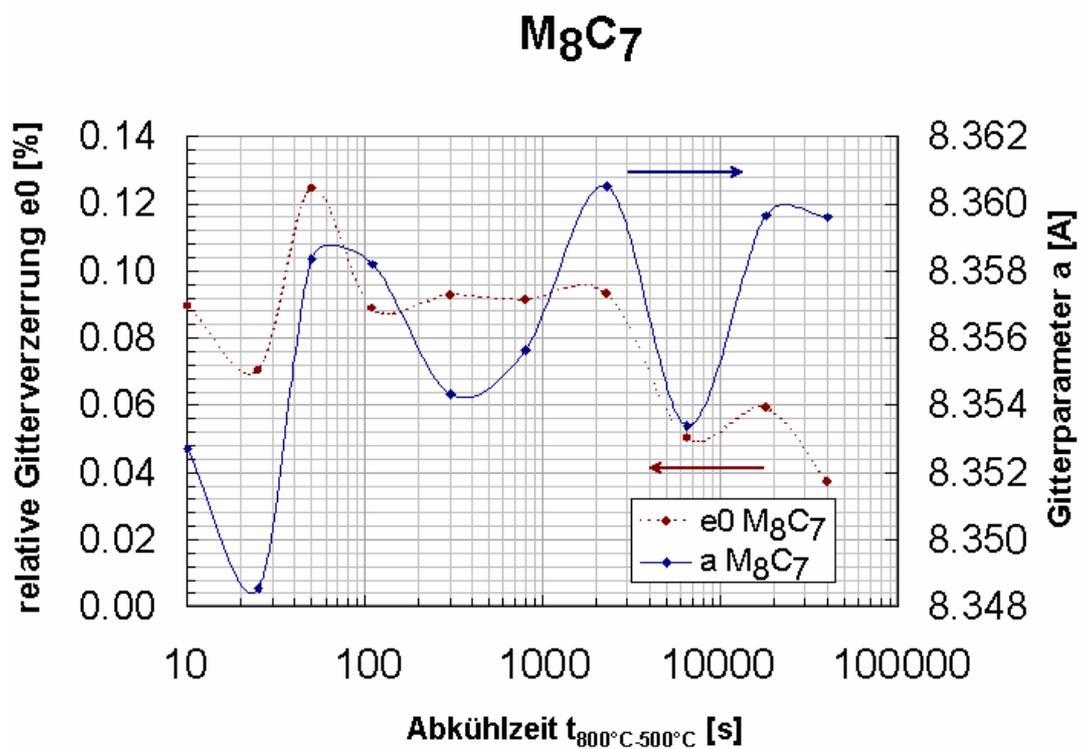


Abb. 72: Gitterparameter a und relative Gitterverzerrung e_0 des M₈C₇-Karbids als Funktion der Abkühlzeit $t_{800^{\circ}\text{C}\rightarrow 500^{\circ}\text{C}}$ für den pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstahl S690PM

5.7 Anlassen von Schnellarbeitsstahl – Einfluss des Tiefkühlens auf das Anlassverhalten

Das endgültige Eigenschaftsprofil (z.B. Zähigkeit und Härte) wird durch das mehrmalige Anlassen des Schnellarbeitsstahls zwischen 500°C und 600°C eingestellt. Dies geschieht z.B. durch das Ausscheiden von nanometergroßen Sekundärhärtekarbiden, Abbau der tetragonalen Verzerrung im Martensit durch den zwangsgelösten Kohlenstoff und der Umwandlung von Austenit zu Martensit. Die Analysuntersuchung mittels Hochtemperaturröntgenbeugung wird an gehärteten pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstählen durchgeführt. Eine der Proben wird beim Härten auf Raumtemperatur abgeschreckt und die zweite Probe von der Härtetemperatur in flüssigem Stickstoff auf dessen Siedetemperatur von -196°C abgeschreckt. An beiden Proben werden anschließend mittels Hochtemperaturröntgenbeugung die metallkundlichen Effekte während des Anlassens analysiert.

5.7.1 Versuchsdurchführung und Messergebnisse

Als Testwerkstoff werden scheibchenförmige Proben (Durchmesser 16.5 mm, Höhe 2.4mm) der Böhlermarke S290PM, die vor dem Härten in weichgeglühtem Zustand vorliegen, mit folgender chemischen Zusammensetzung (in Massenprozent) verwendet.

Tab. 13: Chemische Zusammensetzung in Gewichts% des verwendeten Schnellarbeitsstahls der Böhlermarke S290PM

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	W	Co
2,00	0,43	0,30	0,021	0,018	3,77	2,49	4,83	14,27	11,00

Die Austenitisierungstemperatur beträgt 1200°C, für die Haltedauer auf dieser Temperatur werden 15min gewählt. Im Anschluss daran wird eine Probe in Wasser bzw. in flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Danach werden die Proben in einer Hochtemperaturkammer von Anton Paar (HTK 1200) angelassen. Während dieser Wärmebehandlung werden Röntgendiffraktogramme aufgenommen. Der in der Hochtemperaturkammer eingestellte Zeit-Temperaturverlauf ist in Abb. 73 ersichtlich. Die Diffraktogramme werden während der isothermen Haltezeiten aufgenommen. Die

Messzeit pro Beugungswinkel wird mit 1s so gewählt, dass sich ein ausreichendes Signal-zu-Rauschverhältnis einstellt. Die Gesamtmesszeit pro Diffraktogramm und Temperatur ergibt sich zu 3512s. Die Erwärmung und Abkühlung zwischen den isothermen Haltezeiten erfolgt linear.

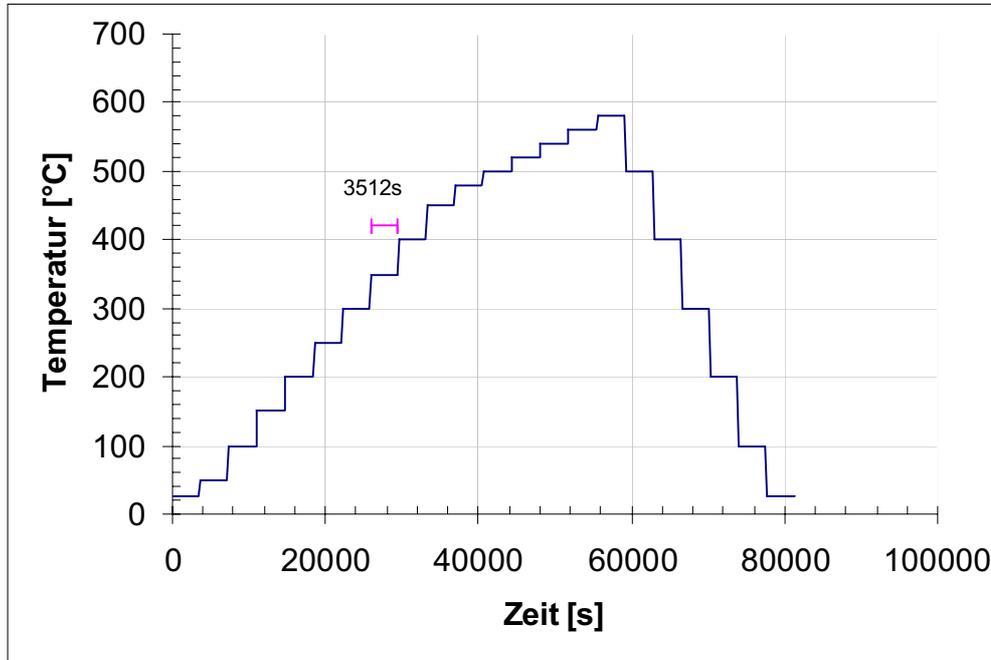


Abb. 73: Zeit – Temperaturverlauf während der Anlassversuche in der Hochtemperaturkammer

In weichgeglühtem Zustand besteht das Gefüge, wie die Rietveldauswertung an den Röntgendiffraktogrammen zeigt, aus Ferrit und Karbidtypen wie M_6C , und M_8C_7 , in gehärtetem Zustand aus Martensit, (Rest)-Austenit sowie M_6C und M_8C_7 . Es kommt zu Peaküberlagerungen für die Austenit-, Martensit- und Karbidpeaks. Die Abb. 74 zeigt ein mit dem Programmpaket Topas 2.1 ausgewertetes Diffraktogramm der in Wasser abgeschreckten Probe bei einer Anlasstemperatur von 100 °C.

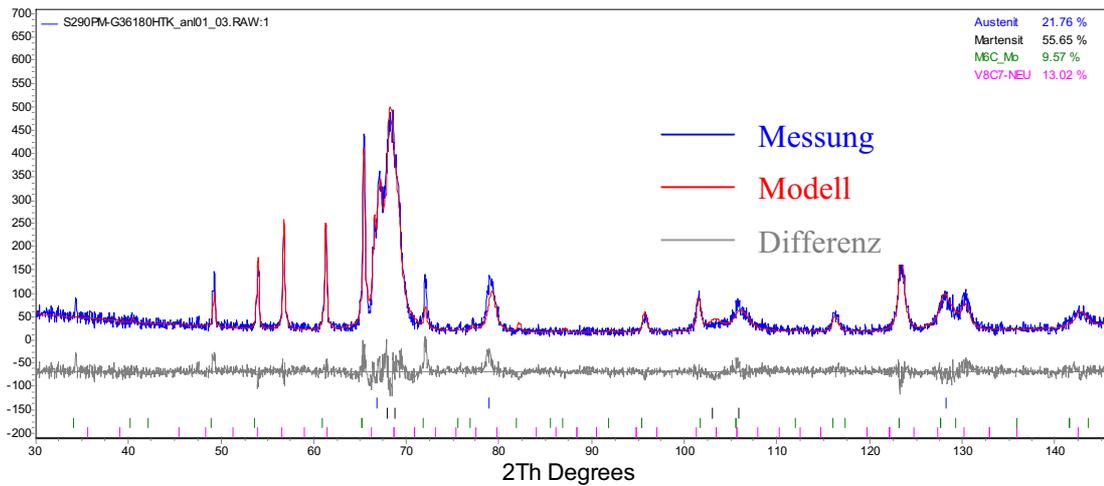


Abb. 74: Mit Topas 2.1 ausgewertetes Diffraktogramm, S290PM, Anlasstemperatur 100°C, in Wasser abgeschreckt

5.7.1.1 Martensit

Die typische Aufspaltung der Beugungsreflexe wird durch den interstitiell zwangsgelösten Kohlenstoff verursacht, der zur typisch kollektiven tetragonalen Verzerrung innerhalb einer Domäne führt. Gleichzeitig verursacht die hohe Anzahl von Gitterdefekten eine massive Verbreiterung der Beugungspeaks, wodurch eine Überlagerung der paarweise auftretenden Beugungspeaks zu beobachten ist (Abb. 4, Abb. 64) [94].

Die tetragonale Gitterverzerrung ist proportional zur interstitiell gelösten Kohlenstoffmenge. Sie stellt für die metallkundliche Interpretation eine wichtige Kenngröße dar, da der interstitiell gelöste Kohlenstoff als wichtigste Triebkraft bei der Bildung von Sekundärhärtekarbiden bezeichnet werden kann. In Abb. 75 sind die aus den einzelnen Diffraktogrammen für das Erwärmen bis 580°C und anschließende Kühlen bestimmten Gitterparameter als Funktion der Temperatur zusammengefasst.

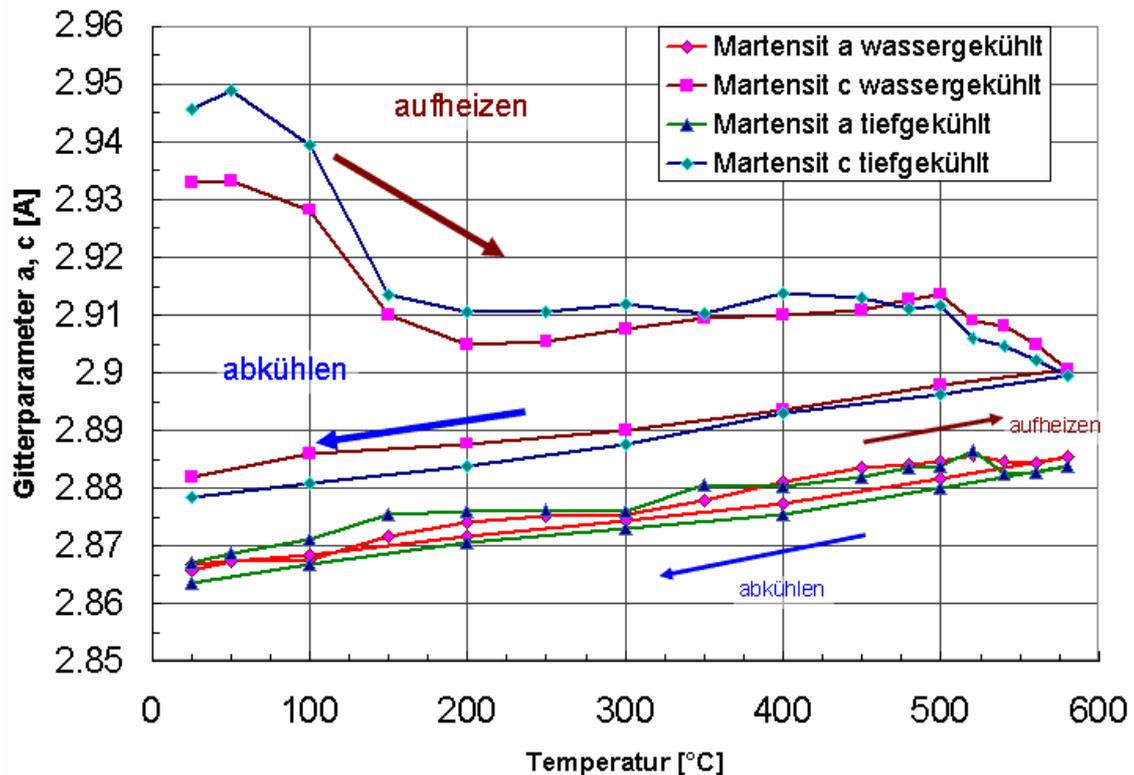


Abb. 75: Gitterparameter a und c des Martensits als Funktion der Temperatur während des Anlassvorganges für die in Wasser bzw. flüssigem Stickstoff gehärtete S290PM Proben

Aus Abb. 75 wird ersichtlich, dass die tiefgekühlte Probe im Vergleich zu der auf Raumtemperatur abgekühlten Probe eine stärkere tetragonale Aufspaltung aufweist. Die röntgenographisch ermittelten Gitterparameter stellen einen Mittelwert von lokalen Schwankungen des Parameters für den Martensit dar. Da die Austenit-Martensit-Temperatur sehr stark vom Kohlenstoff abhängig ist, neigen die bei tieferen Temperaturen umgeklappten Bereiche, die kohlenstoffreicher sind, zu stärkerer Tetragonalität. Nach der Umwandlung sind in diesen Bereichen mehr Kohlenstoffatome zwangsgelöst. Außerdem erreicht die Abkühlgeschwindigkeit für die tiefgekühlte Probe einen höheren Wert. Die „Selbstanlasseffekte“, die bereits während der Abkühlung auftreten, verursachen im Martensit eine Reduktion der Tetragonalität. Durch die höhere Abkühlgeschwindigkeit der tiefgekühlten Probe gegenüber der wassergekühlten Probe fallen diese Effekte während der Abkühlung geringer aus.

Werden die Proben erwärmt, beginnt ab einer Anlassstemperatur von 100°C die Tetragonalität zu sinken. In Arbeiten von Eckstein [96] oder Krisement [97] wird dieser Effekt durch Ausscheidungen von ϵ -Karbiden erklärt. Dabei geht man von der Vorstellung aus, dass Kohlenstoffatome aus ihrer Zwangslage heraus eine energetisch

günstige Position in Form eines kohärenten Clusters einnehmen. Von weiterem metallkundlichen Interesse scheint die Tatsache, dass die Tetragonalität der tiefgekühlten Probe im Vergleich zu jener auf Raumtemperatur gekühlten Probe während der Erwärmung für den gesamten Anlassbereich auf einem höheren Niveau bleibt. Es ist davon auszugehen, dass durch das Tiefkühlen auf Grund der höheren inneren Spannungen durch mikroplastische Vorgänge mehr Gitterstörungen induziert werden, die in weiterer Folge diesen Effekt verursachen. Für den zwangsgelösten Kohlenstoff ist es energetisch günstiger, sich in der Nähe von Gitterdefekten aufzuhalten. Jedenfalls liegen auch die Gitterverzerrungen während des Aufheizens für die tiefgekühlte Probe immer über der auf Raumtemperatur abgekühlten Probe (siehe Abb. 78). Eine messbare Peakverbreiterung als Folge der endlichen Domänengröße kann nicht festgestellt werden (wie z.B. auch in der Arbeit von Hurley et al. [22] und von Kochendörfer [26]), was sich mit Electron-Backscatter-Diffraction Gefügaufnahmen an der weichgeglühten Probe von Haase-Schramm [98] am S290PM deckt Die Abb. 76 und folgende zeigen einige Ergebnisse aus [98].

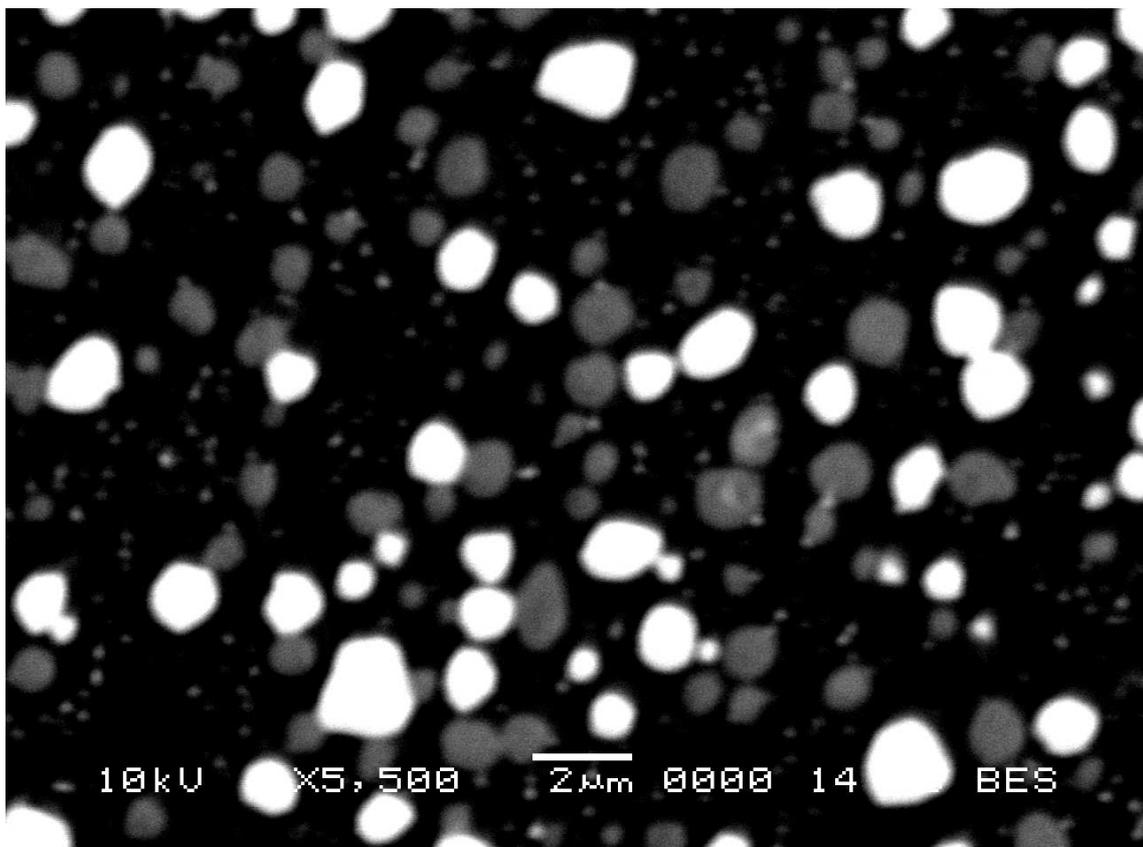


Abb. 76: REM-Aufnahme mit Backscatter-Detektor – geglühter Zustand des pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstahls S290PM: schwarz – Matrix, grau: M₈C₇-Karbide, M₆C-weiß – Aufnahme aus [98] entnommen

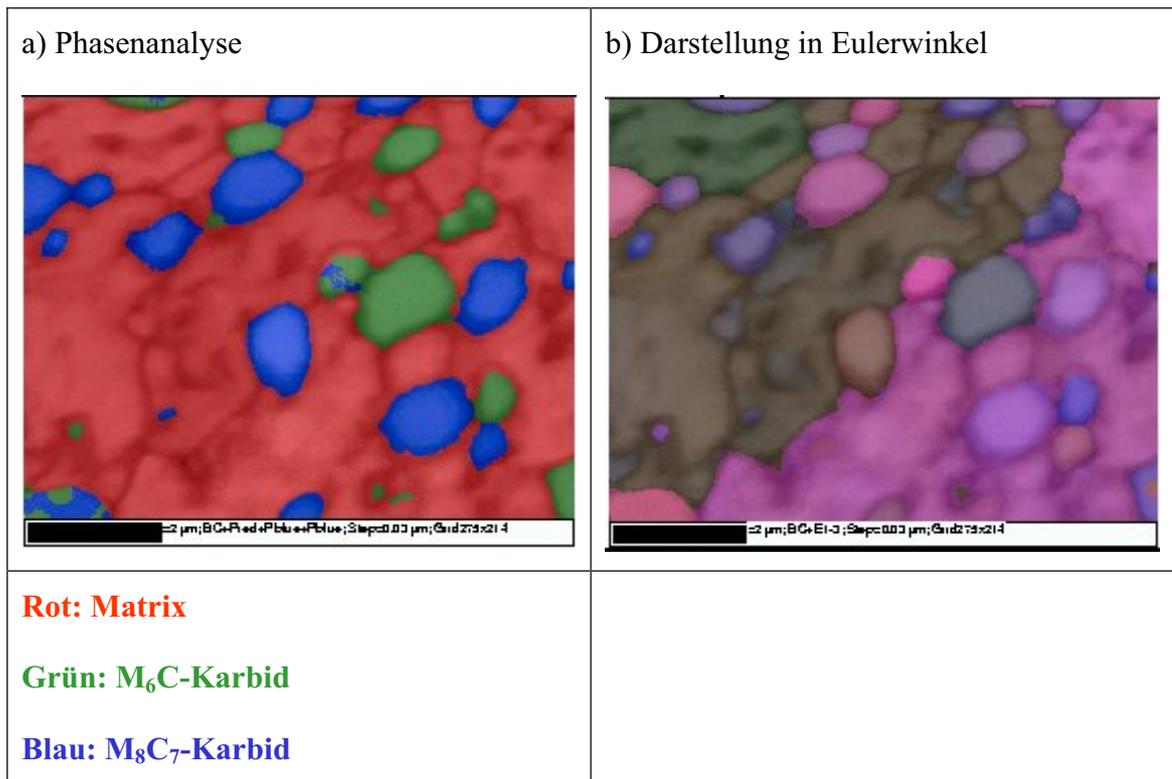


Abb. 77: a) Phasenanalyse aus EBSD-Aufnahmen am pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstahl S290PM im geglühten Zustand: rot: Matrix, grün: M_6C , blau: M_8C_7 – b) Auswertung Eulerwinkel, (EBSD-Aufnahme) – Aufnahme aus [98] entnommen

Enorme Missorientierungen in den Martensitlatten ergeben sich durch hohe Versetzungsdichten und bewirken eine Erhöhung der nur isotrop bestimmten Gitterverzerrung (siehe Abb. 78).

Da den Gitterparametern eine thermische Längenausdehnung überlagert ist, erscheint es sinnvoll, eine relative Tetragonalität zu definieren, um dadurch ein besseres Maß zur Abschätzung der gelösten Kohlenstoffmenge zu erhalten. Die relative Tetragonalität, wie in Gl. 8 definiert, ist direkt proportional zu der tatsächlich im Martensit interstitiell gelösten Kohlenstoffmenge. Abb. 79 zeigt für beide Proben die interstitiell gelöste Kohlenstoffmenge im Martensit für den Erwärm- und Kühlvorgang als Funktion der Temperatur.

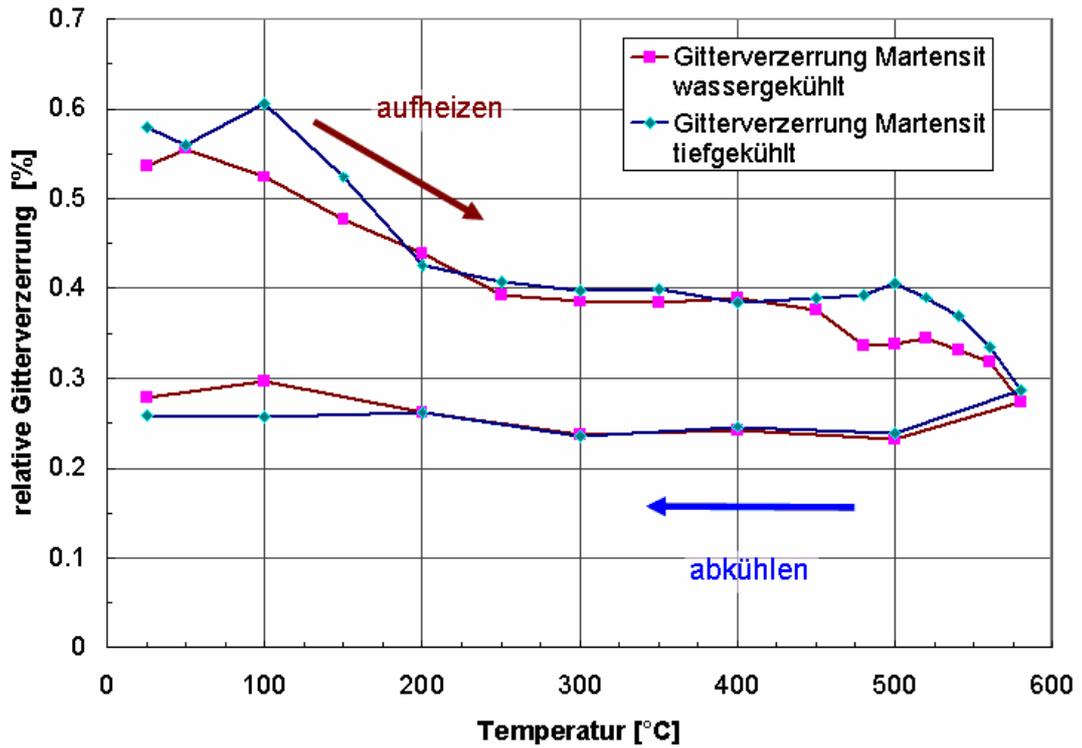


Abb. 78: Gitterverzerrung des Martensits als Funktion der Temperatur während des Anlassvorganges für die in Wasser bzw. in flüssigem Stickstoff gehärteten S290PM Proben

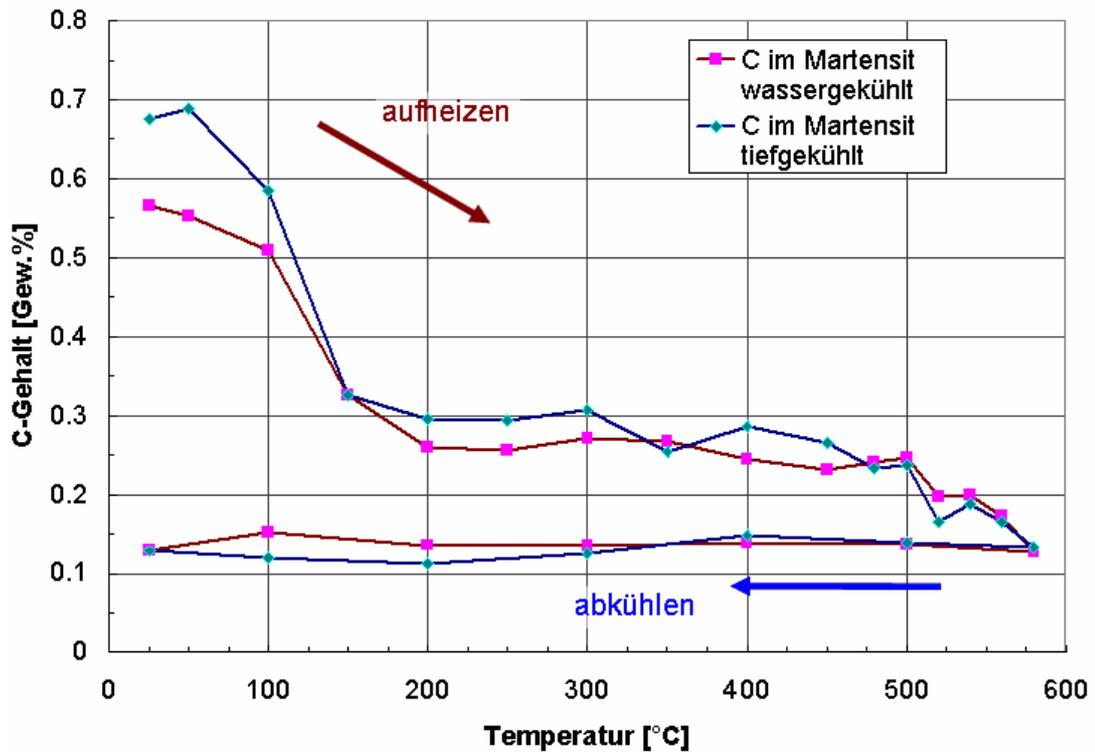


Abb. 79: Interstitiell gelöster Kohlenstoffgehalt des Martensits als Funktion der Temperatur während des Anlassvorganges für die in Wasser und flüssigem Stickstoff gehärteten S290PM Proben

Zwischen 200°C und 500°C ist der interstitiell gelöste Kohlenstoff für beide Proben im Rahmen der Messgenauigkeit temperaturunabhängig. Im Bereich der Sekundärhärteauscheidungen ab 500 °C nimmt der zwangsgelöste Kohlenstoff durch weitere Ausscheidungen ab in der Matrix ab. Bei 580°C besitzen beide Proben den gleichen Kohlenstoffgehalt (Abb. 75 und Abb. 79). Während der Abkühlphase gibt es nur gering messbare Unterschiede zwischen den beiden gehärteten Zuständen. Die auf Raumtemperatur abgeschreckte Probe bildet auf Grund ihrer anfänglich höheren Restaustenitmenge in der Kühlphase einen größeren Anteil an neu gebildetem Martensit. Der Unterschied zwischen den neugebildeten Martensitmengen beträgt ca. 10 Gewichts% der Gesamtfraktion. Auch die Gitterverzerrung ist beim Abkühlen für beide Wärmebehandlungsvarianten vergleichbar. Für die auf Raumtemperatur abgekühlte Probe nimmt die Gitterverzerrung für Temperaturen unter 300°C leicht zu (siehe Abb. 78). Wie im folgenden Abschnitt ausgeführt wird, stimmt dieser Effekt mit der Restaustenitumwandlung überein, sodass der höhere Anteil an neugebildetem Martensit, der üblicherweise durch mehr Gitterfehler gekennzeichnet ist als angelassener Martensit, dafür verantwortlich gemacht werden kann. Dies wird auch in Abb. 80 deutlich, in der die Restaustenitmenge beider Proben als Funktion der Temperatur für den Erwärm- und Kühlvorgang gezeigt wird.

5.7.1.2 Restaustenit

Die Anlasseffekte in der tetragonal verzerrten Phase Martensit stehen in Wechselwirkung zu den Effekten der kubisch-flächenzentrierten Phase des Restaustenits. Daher werden die Phasenmengen und Gitterparameter für den Restaustenit ebenfalls bestimmt. Der Gitterparameter des Restaustenits als Funktion der Temperatur ist in Abb. 81 wiedergegeben.

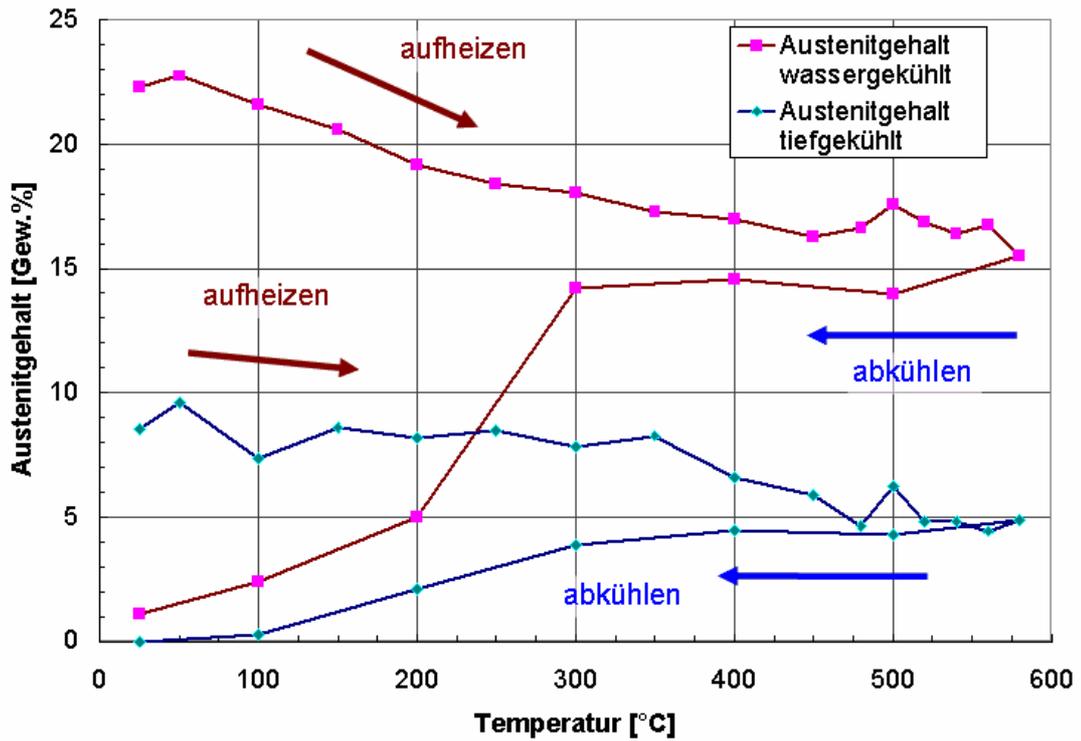


Abb. 80: Restaustenitmengen während des Anlassvorganges für die in Wasser und flüssigem Stickstoff gehärteten S290PM Proben

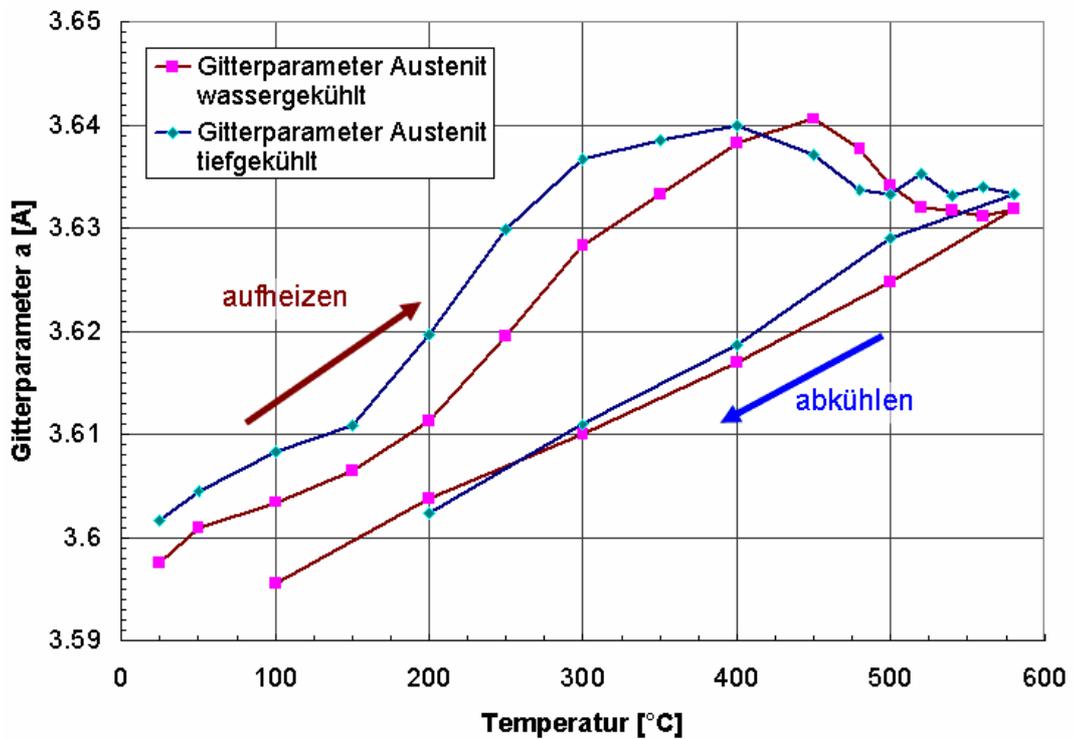


Abb. 81: Gitterparameter von Restaustenit während des Anlassvorganges für die in Wasser und flüssigem Stickstoff gehärteten Proben vom pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstahl S290PM

Besonders interessant ist der – bezogen auf die thermische Ausdehnung überproportionale – Anstieg des Gitterparameters. In unterschiedlichen Literaturquellen wird dies darauf zurückgeführt, dass die Restaustenitphase während der Erwärmung interstitiell zusätzlich Kohlenstoff löst [97][101][102][103][104][105][106]. Mit Hilfe der Hochtemperaturröntgenbeugung kann dieser Effekt über den Gitterparameteranstieg nachgewiesen werden. Abb. 82 zeigt in diesem Modell, welches auf der Annahme beruht, dass ein Teil des im Martensit zwangsgelösten Kohlenstoffs während des Aufwärmens in den Restaustenit gedrängt wird, den Kohlenstoffverlauf an einer angelassenen Martensit-Austenit-Phasengrenze. Ähnliche Vorgänge finden auch an der Bainit-Austenit-Phasengrenze statt und werden im Abschnitt 5.6.2.4 näher erläutert.

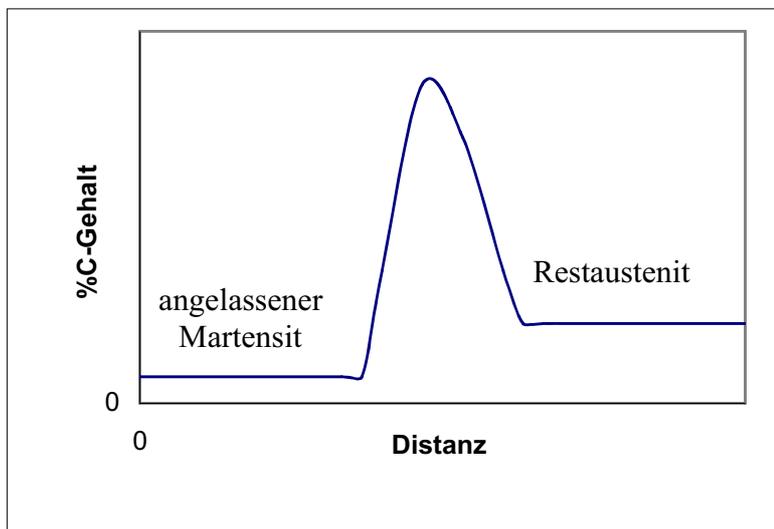


Abb. 82: Verteilung des Kohlenstoffs an der Martensit-Austenit-Phasengrenze (Darstellung nach [91]), Abbildung ähnlich Abb. 68

Daraus folgt, dass unmittelbar im Bereich der Grenzfläche eine sehr hohe lokale Kohlenstoffkonzentration vorliegt, die im ersten Schritt zur Bildung der ϵ -Karbide führt. Diese noch nicht im thermodynamischen Gleichgewicht stehenden ϵ -Karbide können entweder während des weiteren Anlassens aufgelöst oder in eine stabilere Modifikation umgewandelt werden, was indirekt mittels kalorimetrischer Methoden wie von Krisement in [97] dargestellt oder direkt mittels 3D-Atom Probe wie in Arbeiten von Leisch et al. [99] oder Leitner et al. [100] gezeigt werden kann. Die unterschiedlichen Lösungswärmen des Kohlenstoffs im Austenit und Martensit bewirken jedenfalls einen effektiven Diffusionsstrom von Kohlenstoff in den Restaustenit. Da die C-Diffusion im Martensit wegen des wesentlich höheren Diffusionskoeffizienten im krz-Gitter leichter

vonstatten geht als im Austenit, ist die Wahrscheinlichkeit höher, dass ein Kohlenstoffatom bei näherungsweise gleicher Konzentration in beiden Phasen vom Martensit über die Phasengrenze in den Austenit diffundiert als umgekehrt. Solche Phänomene werden auch bei der Bainitbildung beobachtet [89][107].

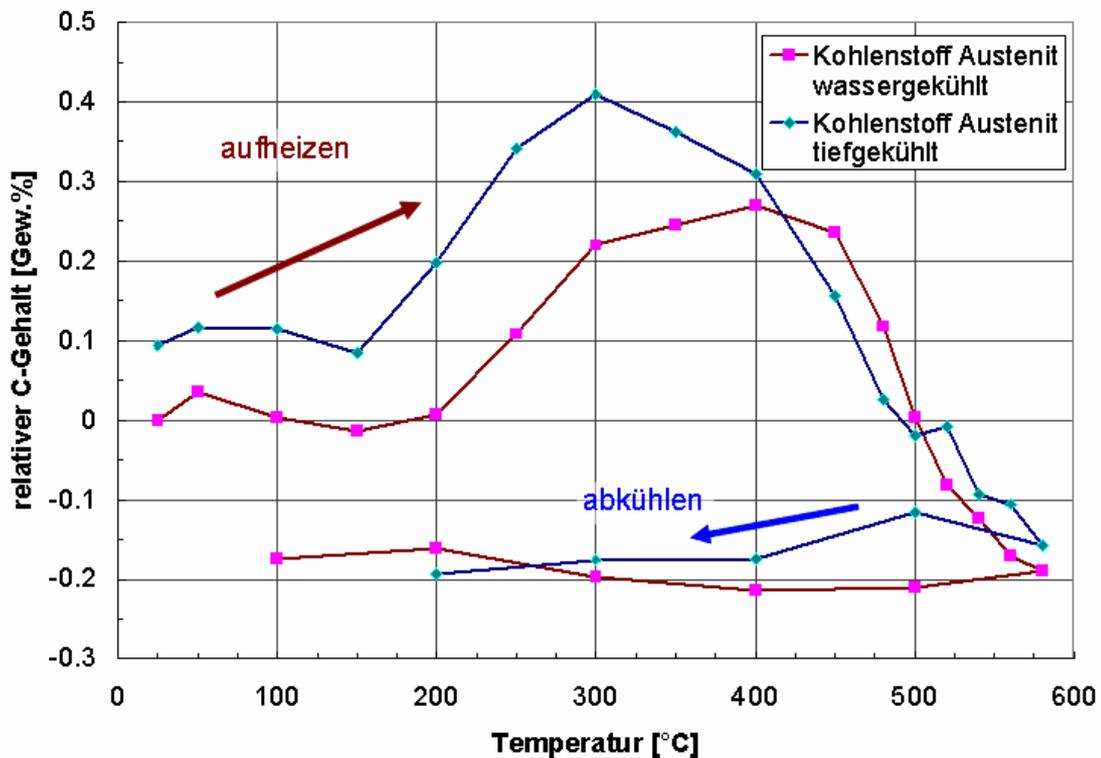


Abb. 83: Relativer Kohlenstoffgehalt im Restaustenit (relativ bezogen auf die wassergehärtete Probe bei Raumtemperatur)

Da bei der tiefgekühlten Probe eine geringere Restaustenitmenge vorhanden ist (Abb. 80) und die Austenitbereiche deswegen kleiner sind, ist das Verhältnis zwischen Phasenfläche und Phasenvolumen höher. Es diffundiert bei dieser Probe mehr Kohlenstoff pro Volumen in den Austenit als bei der auf Raumtemperatur abgekühlten Probe. Zudem sind die Triebkräfte der Diffusion bei der tiefgekühlten Probe höher, sodass der Anstieg des Gitterparameters für die tiefgekühlte Probe bereits bei niedrigeren Temperaturen stärker vonstatten geht. Bei der auf Raumtemperatur abgekühlten Probe wird dieses Stadium erst bei 200°C erreicht. Der Gitterparameter des Restaustenits nimmt ab 400°C bei der tiefgekühlten Probe bzw. ab 450°C bei der auf Raumtemperatur abgekühlten Probe ab. Dies ist ein aus der Messung abgeleiteter Hinweis dafür, dass sich auch im Restaustenit Karbide ausscheiden [108]. In [83] ist der Zusammenhang zwischen Gitterparameteränderung als Funktion von Temperatur und Kohlenstoff

bestimmt. Wird dieses Modell für den S290PM angewendet, ergibt sich der im Folgenden dargestellte relative Kohlenstoffverlauf (siehe Abb. 83). Der Ursprung der Skala ist für die wassergekühlte Probe bei Raumtemperatur willkürlich mit 0 gewählt.

Im Verlauf der Anlasswärmebehandlung nimmt der röntgenographisch bestimmte Restaustenitgehalt beim Kühlen unter 300°C stark ab, da er in Martensit umgewandelt wird (Abb. 80). Beim Erreichen der Raumtemperatur ist der Restaustenit nicht mehr nachweisbar.

5.7.1.3 Karbide

Die für den Einsatz von Schnellarbeitsstählen geforderten Materialeigenschaften werden durch den beträchtlichen Phasenanteil an eutektischen Karbiden erreicht [108][109]. Der gemessene Gitterparameteranstieg in Abb. 84 für die M_8C_7 -Karbide und in Abb. 86 für die M_6C -Karbide erfolgt linear.

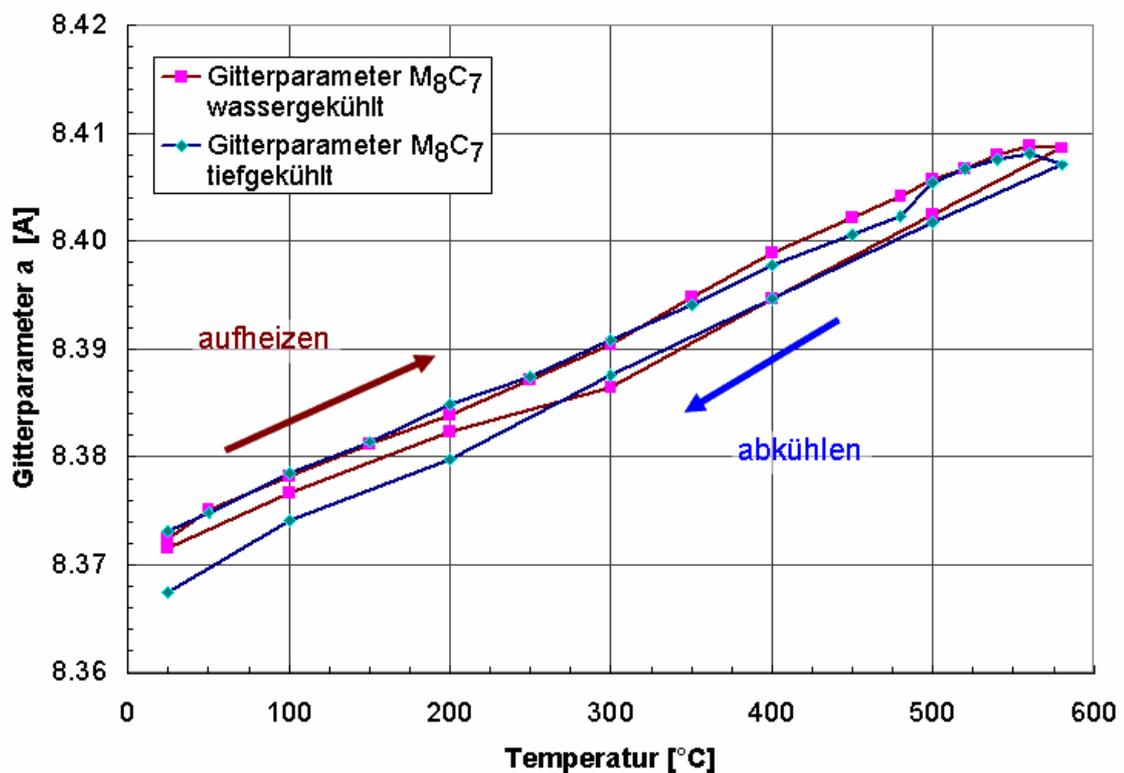


Abb. 84: Gitterparameter M_8C_7 während des Anlassvorganges für die in Wasser und flüssigem Stickstoff gehärteten S290PM Proben

Nach dem Abkühlen fällt auf, dass nicht mehr der ursprüngliche Gitterparameter erreicht wird. Möglicherweise ist dies auf die Reduktion der Gitterdefekte zurück-

zuföhren. Aber auch eine geringe Änderung in der stöchiometrischen Zusammensetzung kann nicht ganz ausgeschlossen werden.

Die relative Gitterverzerrung der M_8C_7 -Karbide nimmt in der Abb. 85 für die tiefgekühlte Probe und die auf Raumtemperatur gekühlte Probe näherungsweise den gleichen Wert an. Außerdem wird bereits in der Aufheizphase eine Verringerung der relativen Gitterverzerrung der Karbidphasen gemessen, der Verlauf ist für beide Härtezustände ähnlich. Dies deutet auf Ausheilprozesse von Gitterfehlern bereits während der Aufheizphase hin (Abb. 85). Während des Abkühlens bleibt die Gitterverzerrung für die tiefgekühlte Probe konstant, die wassergekühlte Probe zeigt mit der Umwandlung von Austenit zu Martensit nochmals einen an der Auflösungsgrenze liegenden geringen Anstieg in der Verzerrung.

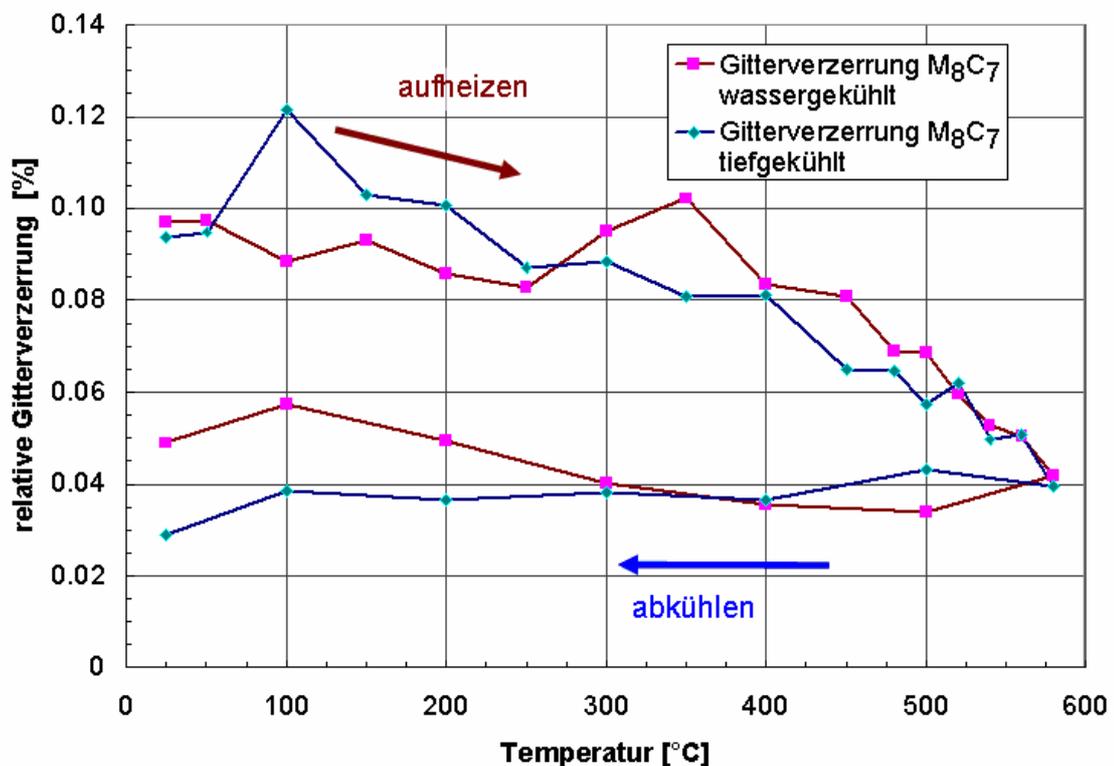


Abb. 85: Relative Gitterverzerrung vom M_8C_7 -Karbide während des Anlassvorganges für die in Wasser und flüssigem Stickstoff gehärteten S290PM Proben

Ein ähnliches Verhalten des Gitterparameters (siehe Abb. 86) und der Gitterverzerrung (siehe Abb. 87) während der Anlasswärmebehandlung kann auch für das M_6C -Karbide beobachtet werden.

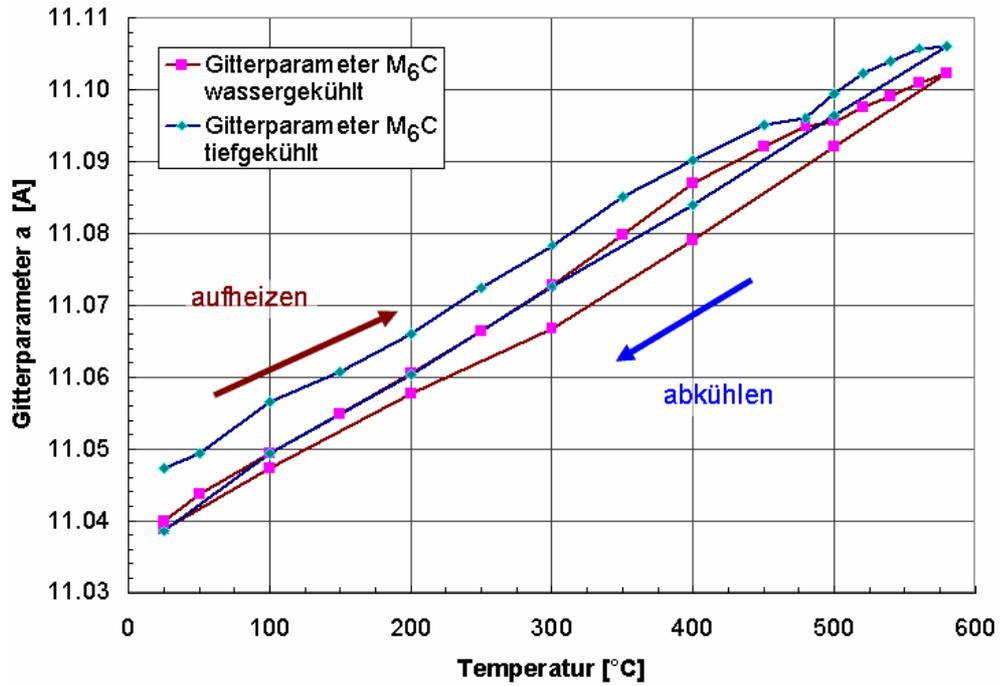


Abb. 86: Gitterparameter M_6C während des Anlassvorganges bestimmt aus den Röntgendiffraktogrammen für die in Wasser und flüssigem Stickstoff gehärteten S290PM Proben

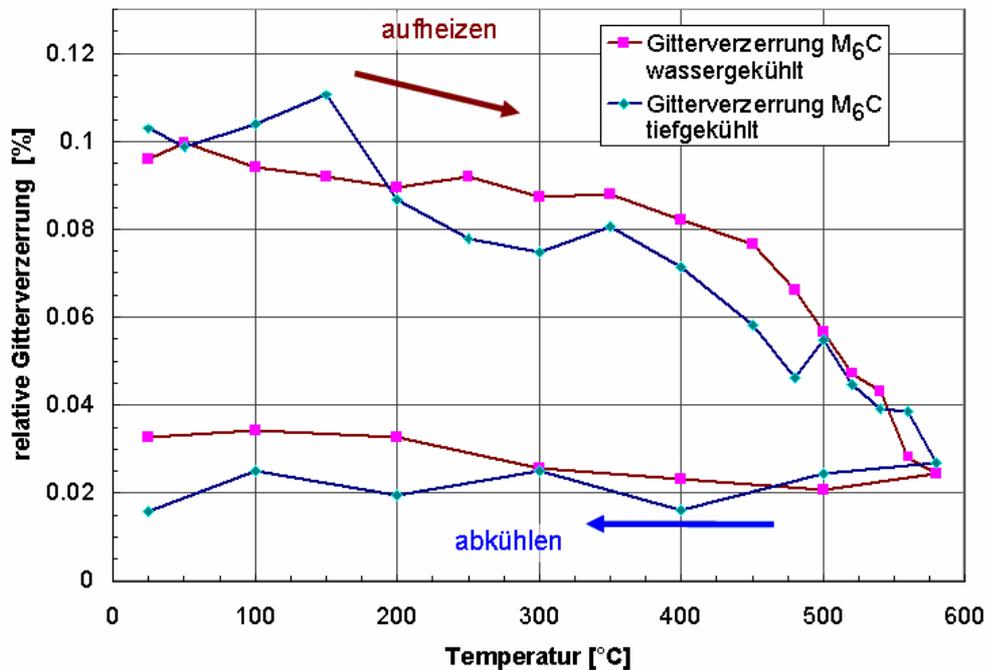


Abb. 87: Relative Gitterverzerrung M_6C , Auswertung mittels der Rietveldmethode in Kombination mit *size-strain* Auswerteroutine während des Anlassvorganges für die in Wasser und flüssigem Stickstoff gehärteten S290PM Proben

5.7.2 Zusammenfassung

Durch den kombinierten Einsatz eines Röntgendiffraktometers und einer Hochtemperaturkammer können im Gegensatz zur dilatometrischen Methode thermisch bedingte Gefügeänderungen direkt den einzelnen Phasen zugeordnet werden. Der in dieser Arbeit angewandte Auswertalgorithmus kann auch bei komplexen Phasenzusammensetzungen verwendet werden. Am Beispiel des pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstahl S290PM wird während des Anlassens mittels Röntgenbeugung die Umwandlung des Restaustenits in Martensit bestimmt. Aus der Tetragonalität, verursacht durch interstitiell gelösten Kohlenstoff, wird absolut der Kohlenstoffgehalt bestimmt. Die temperaturabhängigen Gitterparameterverläufe vom Austenit werden herangezogen, um Änderungen im Kohlenstoffgehalt in dieser Phase zu bestimmen. Der Kohlenstoff im Austenit und Martensit beeinflusst die Sekundärhärtete Karbidbildung während der Anlassvorgänge. Außerdem kann gezeigt werden, dass die Wärmebehandlungsvorgaben für tiefgekühlte Schnellarbeitsstähle nicht a priori vom Anlassverhalten herkömmlich gehärteter Zustände abgeleitet werden sollten, da in Folge des unterschiedlich konditionierten Gefügestandes mit differierenden Phasenteilen und verschiedenen Spannungszuständen zu rechnen ist.

6 Umwandlungsverhalten eines nichtrostenden martensitischen Chromstahls mit 5% Nickel

6.1 Einleitung

An einem nichtrostenden martensitischen Chromstahl mit 5% Nickel werden mittels Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie das Umwandlungsverhalten sowie im Besonderen die Bildung von „Reverted Austenite“ untersucht. Durch den gekoppelten Einsatz von Hochtemperaturkammer und Röntgendiffraktometer werden die mikrostrukturellen Änderungen, die während der Wärmebehandlung auftreten, *in-situ* gemessen. Aus den Röntgendiffraktogrammen werden Phasenumwandlungen, Gitterparameteränderungen und mittlere Gitterdefektdichten der kubisch-raumzentrierten Phase Martensit sowie der kubisch-flächenzentrierten Phase Austenit bestimmt. Messungen des spezifischen Widerstandes und der Koerzitivfeldstärke ergänzen die Röntgenbeugungsmessungen.

Die Untersuchungen werden an Stahlproben mit der chemischen Zusammensetzung, wie sie in Tab. 14 dargestellt ist, durchgeführt.

Tab. 14: Chemische Zusammensetzung der Proben in Gewichts% (Böhler N404)

C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	N
0,04	0,4	0,4	15,4	0,9	5,3	0,04

6.2 Untersuchungsergebnisse der wärmebehandelten Proben

6.2.1 Härten der Proben

Die vorliegenden Proben werden in der Hochtemperaturkammer HTK1200 von Anton Paar linear innerhalb von 20min auf 1010°C aufgeheizt. Anschließend erfolgt bei dieser Temperatur ein isothermer Halteschritt von 10min. Im nächsten Schritt werden

exponentielle Abkühlungen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten gewählt. Als typisches Maß der Abkühlgeschwindigkeit wird die Zeit $t_{800^{\circ}\text{C}\rightarrow 500^{\circ}\text{C}}$ herangezogen, die zur Abkühlung von 800°C auf 500°C benötigt wird (Gl. 19).

Während der gesamten Wärmebehandlung werden Röntgendiffraktogramme aufgezeichnet. Aus den Diffraktogrammen können mittels kombinierten Fundamentalparametermodells, Double-Voigt-Näherung (*size-strain-Analyse*) und der Rietveldmethode die Bestimmung der Phasenanteile, Gitterparameter und integrale Gitterdefektdichten erfolgen (siehe Abschnitt 2.5.).

Abb. 88 zeigt die Mikrostruktur im Lichtmikroskop einer gehärteten Probe, die mit Flusssäure geätzt wurde. Die exponentielle Abkühlung wird mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 300s für 800°C auf 500°C gewählt. Aus der Aufnahme in Abb.1 kann die Lage der ursprünglichen Austenitkorn Grenzen rekonstruiert werden.

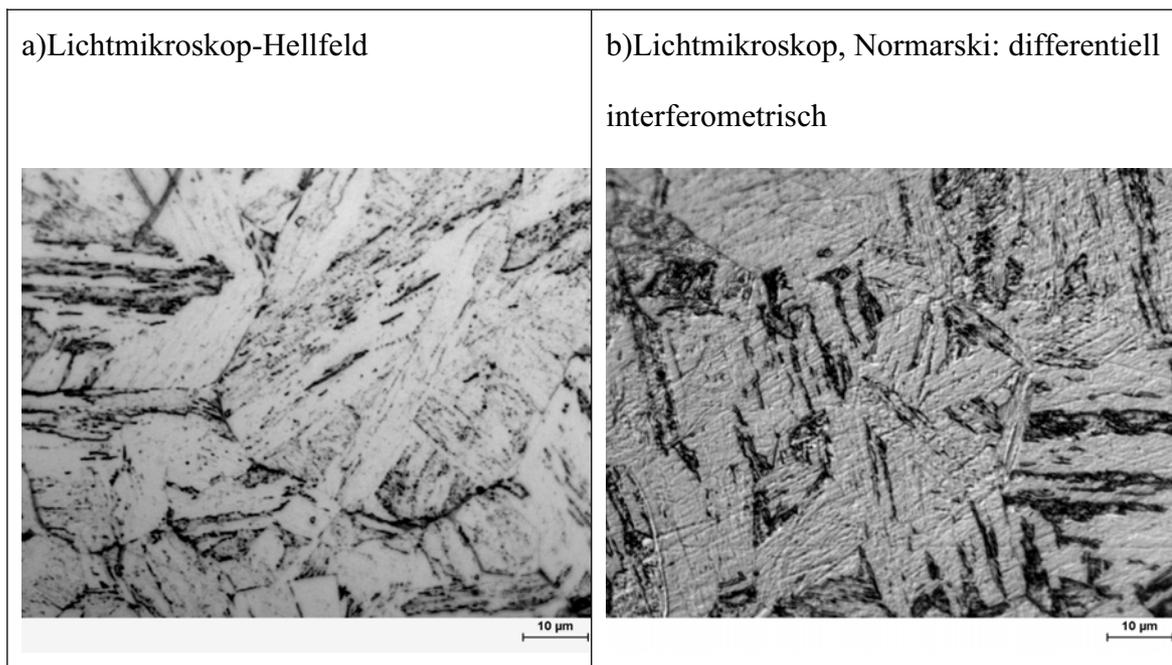


Abb. 88: Mikrostruktur der gehärteten Probe (Böhler N404) – Ätzung mittels Flusssäure, $t_{800^{\circ}\text{C}\rightarrow 500^{\circ}\text{C}}=300\text{s}$ (Ätzung: F. Wedl)

Im Rasterelektronenmikroskop wird an der geätzten Probe die martensitische Lamellenstruktur sichtbar (siehe Abb. 89).

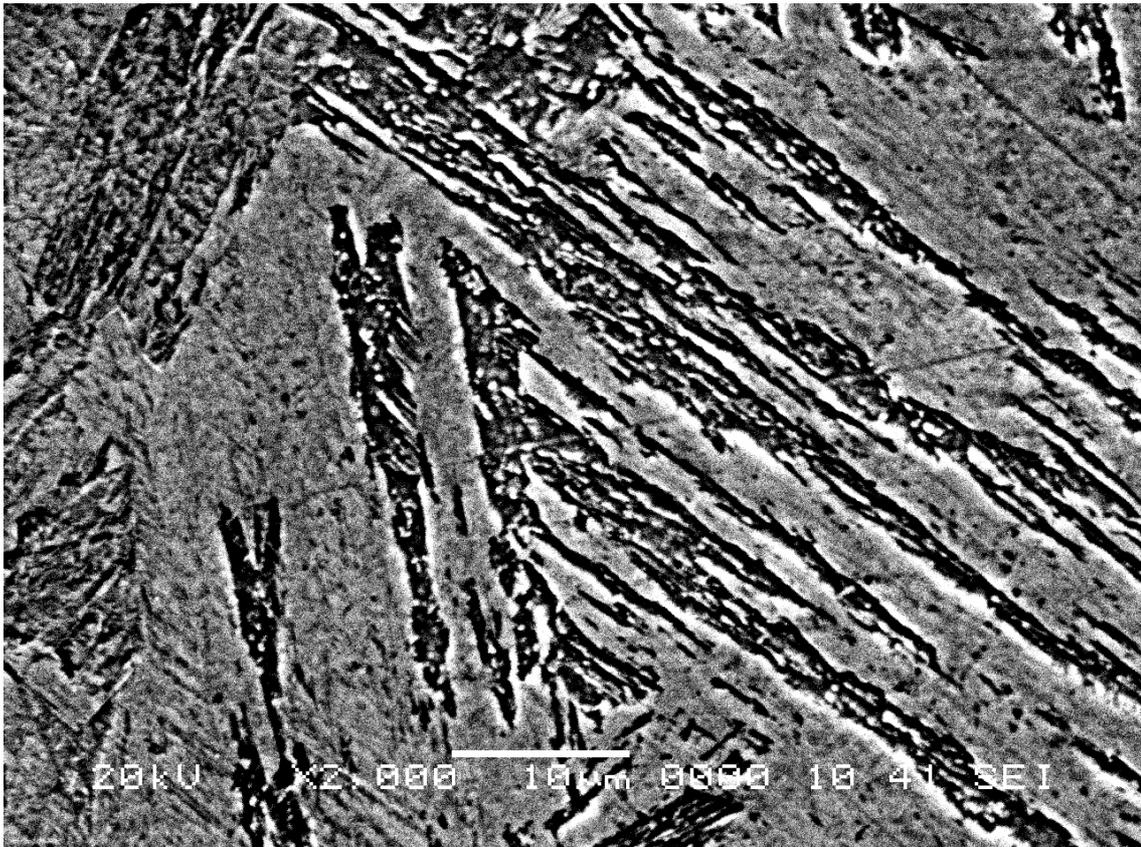


Abb. 89: REM-Aufnahme, Sekundärelektronen: Martensitstruktur (Böhler N404) – Ätzung mittels Flusssäure – exponentielle Abkühlung: von 800°C nach 500°C innerhalb von 300s (Ätzung: Wedl Franz)

Je nach Kristallorientierung erfolgt eine unterschiedlich starke Anätzung, die zu unterschiedlicher Rauigkeit einzelner Lamellen führen. Bei der Analyse des Zeit-Temperatur-Umwandlungsverhaltens dieser Legierung werden einzelne Proben mit unterschiedlichen exponentiellen Abkühlgeschwindigkeiten von 1200°C auf Raumtemperatur gekühlt. Während der gesamten Wärmebehandlung werden Röntgendiffraktogramme aufgenommen, welche die Grundlage für die Phasenmengenbestimmung darstellen. Die aus der Rietveldmethode gewonnenen Phasenmengen als Funktion der Zeit und Temperatur sind in der Abb. 90 dargestellt. Für die Auswertungen sind das Fundamentalparametermodell zur Berücksichtigung der Verbreiterung sowie das Double-Voigt-Modell zur Bestimmung der Mikrostruktur mitberücksichtigt.

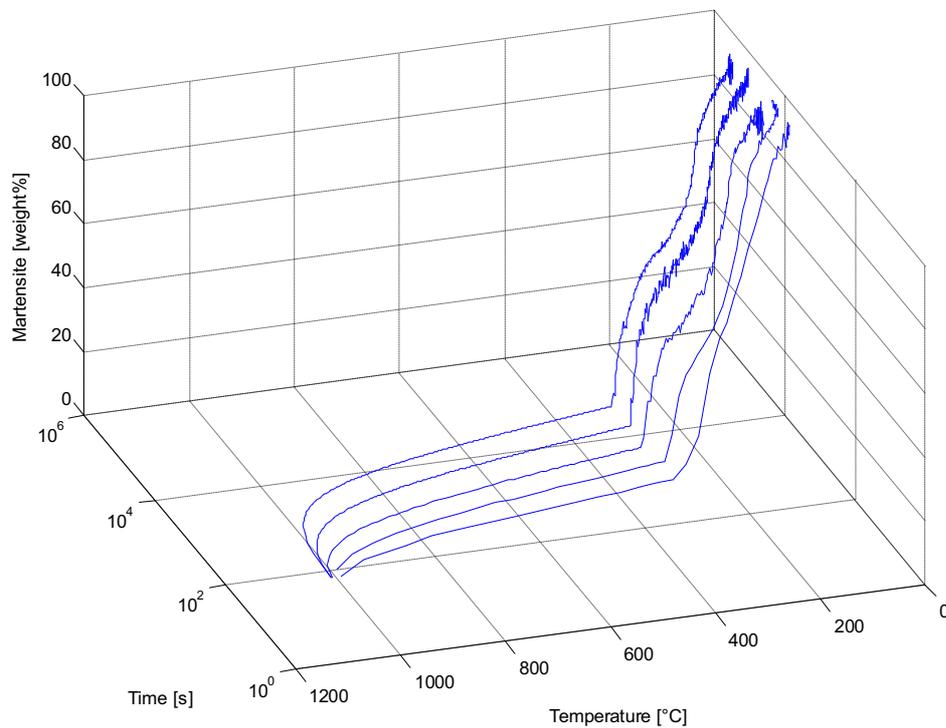
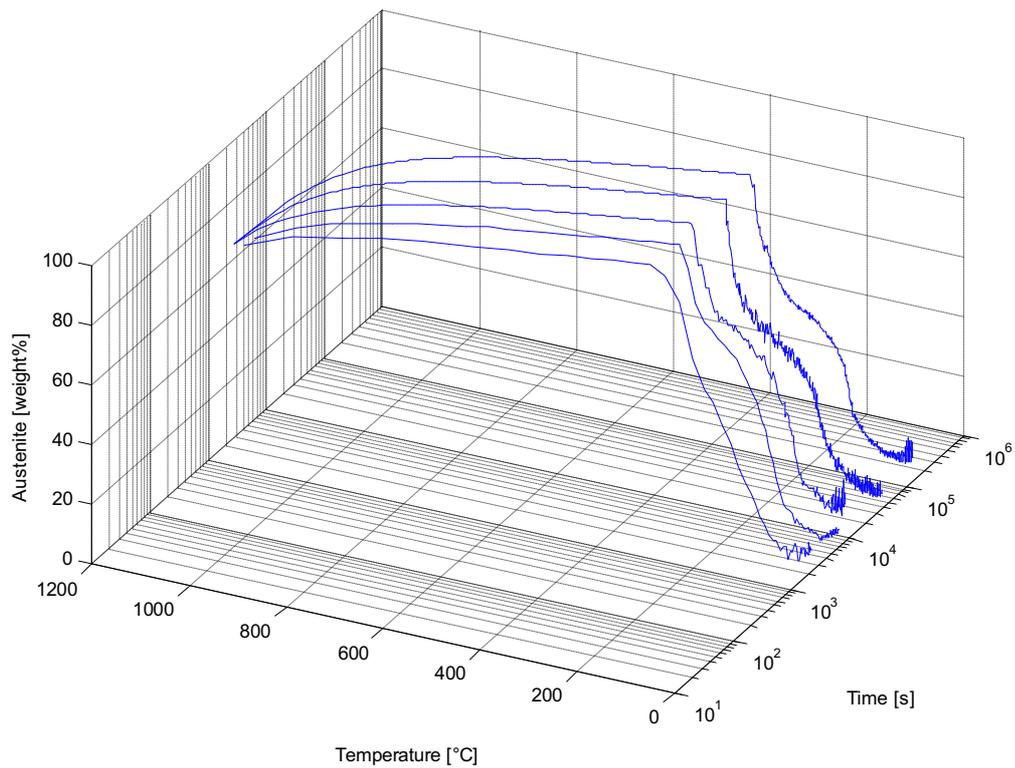


Abb. 90: Phasenmengen des Austenits (oben) und Martensits (unten) als Funktion der Zeit und Temperatur, bestimmt aus Hochtemperatur-Röntgendiffraktogrammen mittels der Rietveldmethode während der Abkühlung für die Abkühlparameter $t_{800^{\circ}\text{C}\rightarrow 500^{\circ}\text{C}} = 300\text{s}$ ($\lambda=3$) bis $t_{800^{\circ}\text{C}\rightarrow 500^{\circ}\text{C}} = 18000\text{s}$ ($\lambda=180$)

Als Ergebnis der Auswertungen zeigt sich, dass die Starttemperatur für die Martensitumwandlung sowie die temperaturabhängigen Phasenanteile nahezu unabhängig von den Abkühlgeschwindigkeiten sind. Der sich durch Umklappvorgänge bildende Martensit besitzt eine kleinere Dichte als der Austenit. Durch den höheren Platzbedarf des neugebildeten Martensits gegenüber dem ursprünglichen Austenit entstehen Spannungen in der Umgebung des noch bestehenden Austenits. Diese Tatsache führt letztlich zu einer Erhöhung der Gitterverzerrung im restlichen Austenit (siehe Abb. 91). Für Temperaturen unter 60°C werden die Gitterverspannungen als Folge des bereits geringen Austenitanteils nur noch sehr ungenau bestimmt, was sich in einer größeren Streuung der Messwerte auswirkt.

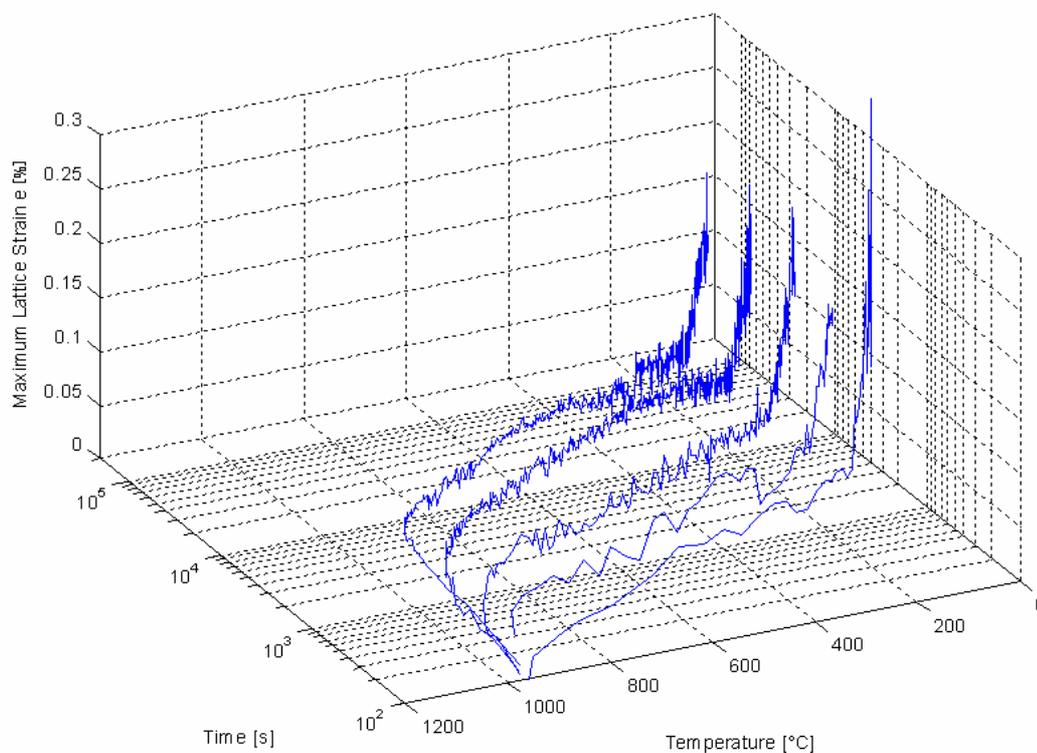


Abb. 91: Gitterverspannung im Austenit, bestimmt mit Hilfe der Rietveldmethode und des Double-Voigt Modells als Funktion der Temperatur und Zeit während der Abkühlung für die Abkühlparameter $t_{800^{\circ}\text{C} \rightarrow 500^{\circ}\text{C}} = 300\text{s}$ ($\lambda=3$) bis $t_{800^{\circ}\text{C} \rightarrow 500^{\circ}\text{C}} = 18000\text{s}$ ($\lambda=180$)

Im Rahmen der Messgenauigkeit der Methode zeigt sich, dass die Gitterverspannung im Austenit aus Abb. 91 unabhängig von der Abkühlgeschwindigkeit ist. In der Abb. 92 werden die temperaturabhängigen Gitterverspannungen im Austenit der Abkühlung $t_{800 \rightarrow 500} = 300\text{s}$ und $t_{800 \rightarrow 500} = 15000\text{s}$ gegenübergestellt.

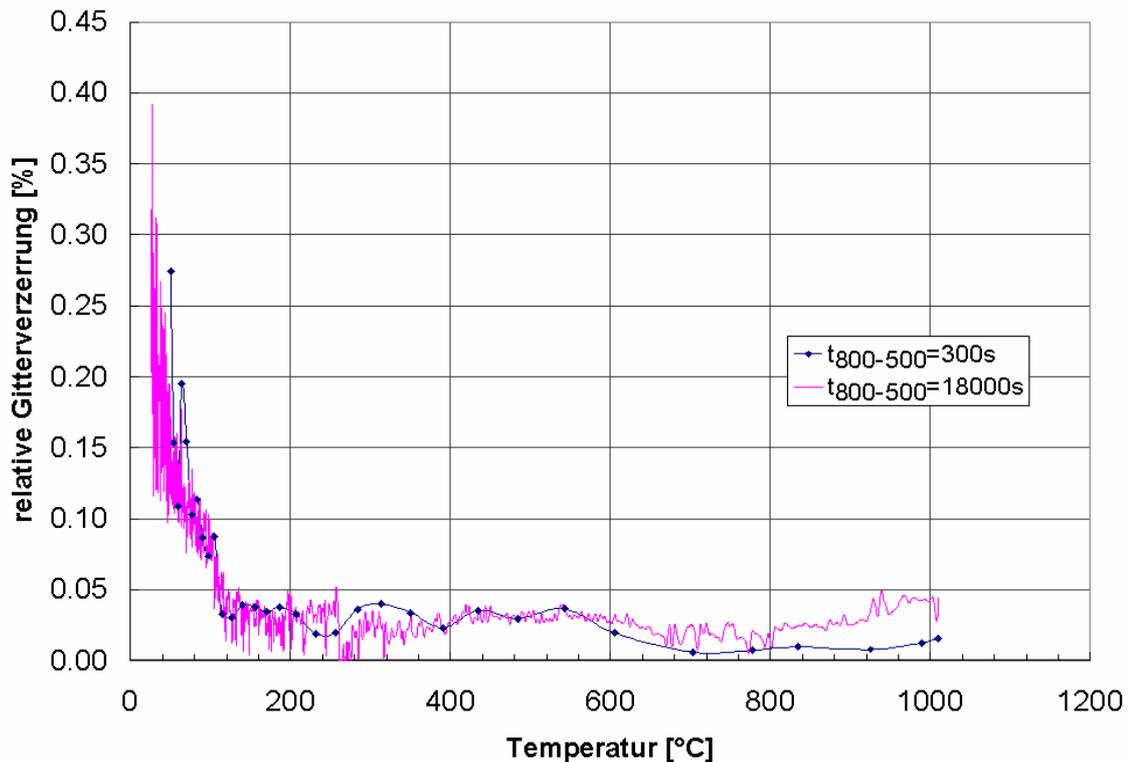


Abb. 92: Gitterverspannung Austenit als Funktion der Temperatur für die Abkühlung $t_{800^{\circ}\text{C} \rightarrow 500^{\circ}\text{C}} = 300\text{s}$ (rasche Abkühlung) und $t_{800^{\circ}\text{C} \rightarrow 500^{\circ}\text{C}} = 18000\text{s}$ (langsame Abkühlung) (Böhler N404)

Der bei dem Umklappvorgang entstehende Martensit besitzt eine niedrigere Dichte als der ursprüngliche Austenit und baut um sich ein Spannungsfeld auf. Dieses Spannungsfeld verlangsamt die martensitische Umwandlung, so dass in der Folge weitere Unterkühlung notwendig ist und die Umwandlung über einen sehr breiten Temperaturbereich von über 260°C vonstatten geht. Bei Raumtemperatur ist die martensitische Umwandlung nahezu vollständig abgeschlossen. Die Ergebnisse der Rietveldauswertungen an den Röntgendiffraktogramme zeigen einen Restaustenit unter 5% an.

Parallel mit dem Anstieg in den Gitterverspannungen wird bei 110°C ein „Knick“ im Verlauf des Gitterparameters im Austenit beobachtet (siehe Abb. 93). Der Ausdehnungskoeffizient ist für Temperaturen unter 110°C bis 40°C um 150% größer als z.B. zwischen 110°C und 250°C .

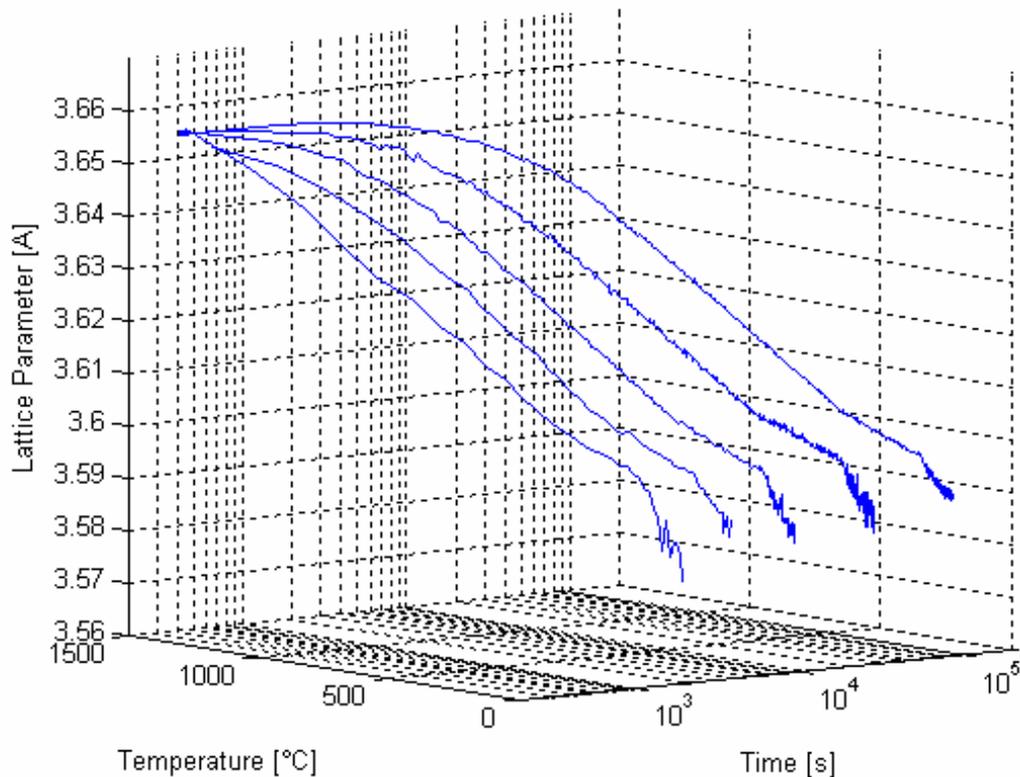


Abb. 93: Gitterparameter des Austenits bestimmt mit Hilfe der Rietveldmethode und des Double-Voigt Modells als Funktion der Temperatur und Zeit während der Abkühlung für einen Chromstahl mit 5% Nickel (N404)

Für Temperaturen unter 110°C weicht der Gitterparameter des Martensits ebenfalls von dem linearen Verhalten ab und sinkt überproportional (siehe Abb. 94). Der Verlauf im Gitterparameter des Martensits hängt nicht von der Abkühlgeschwindigkeit ab. In der Abb. 95 werden einander zur Verdeutlichung die rascheste Abkühlung $t_{800^{\circ}\text{C} \rightarrow 500^{\circ}\text{C}} = 300\text{s}$ und die langsamste durchgeführte Abkühlung $t_{800^{\circ}\text{C} \rightarrow 500^{\circ}\text{C}} = 18000\text{s}$ gegenübergestellt.

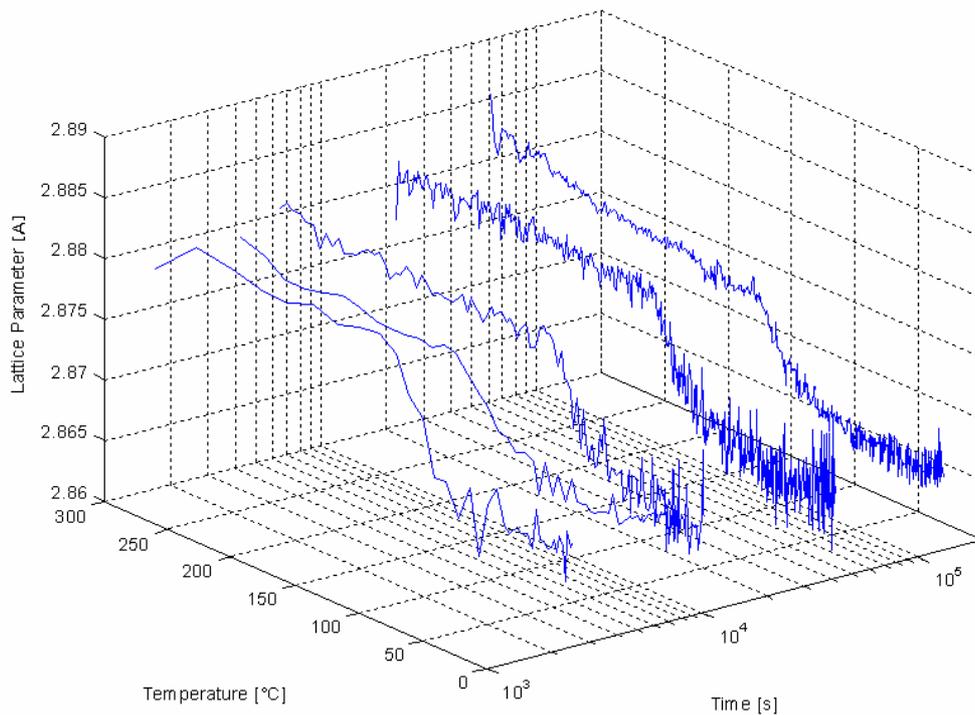


Abb. 94: Gitterparameter des Martensits, bestimmt mit Hilfe der Rietveldmethode und des Double-Voigt Modells als Funktion der Temperatur und Zeit für unterschiedlich schnelle exponentielle Abkühlungen für einen Chromstahl mit 5% Nickel (N404) als Funktion der Temperatur und Zeit

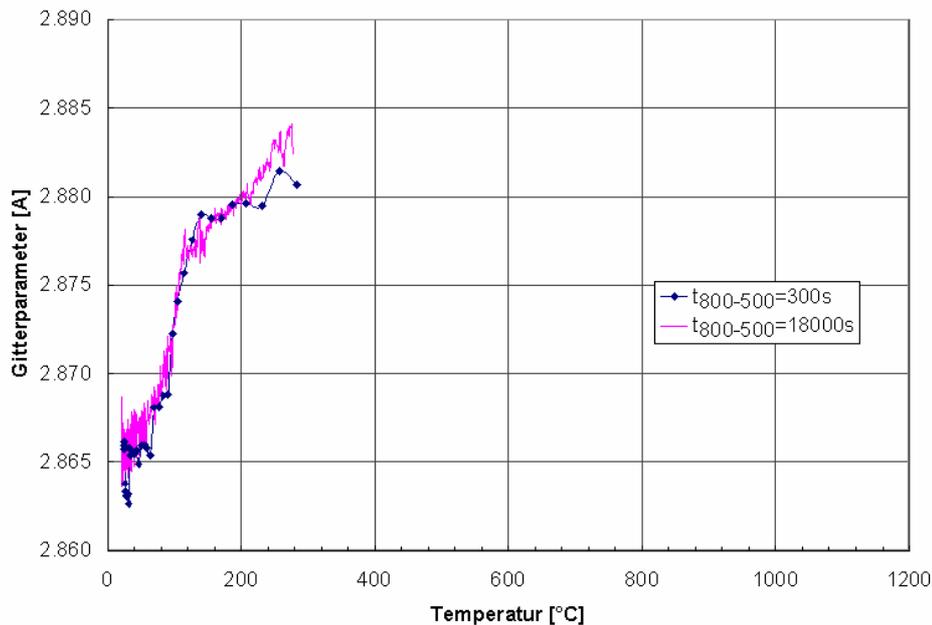


Abb. 95: Gitterparameter Martensit, bestimmt mit Hilfe der Rietveldmethode und des Double-Voigt Modells als Funktion der Temperatur für die Abkühlung $t_{800^{\circ}\text{C} \rightarrow 500^{\circ}\text{C}} = 300\text{s}$ (rasche Abkühlung) und $t_{800^{\circ}\text{C} \rightarrow 500^{\circ}\text{C}} = 18000\text{s}$ (langsame Abkühlung) für einen Chromstahl mit 5% Nickel (N404)

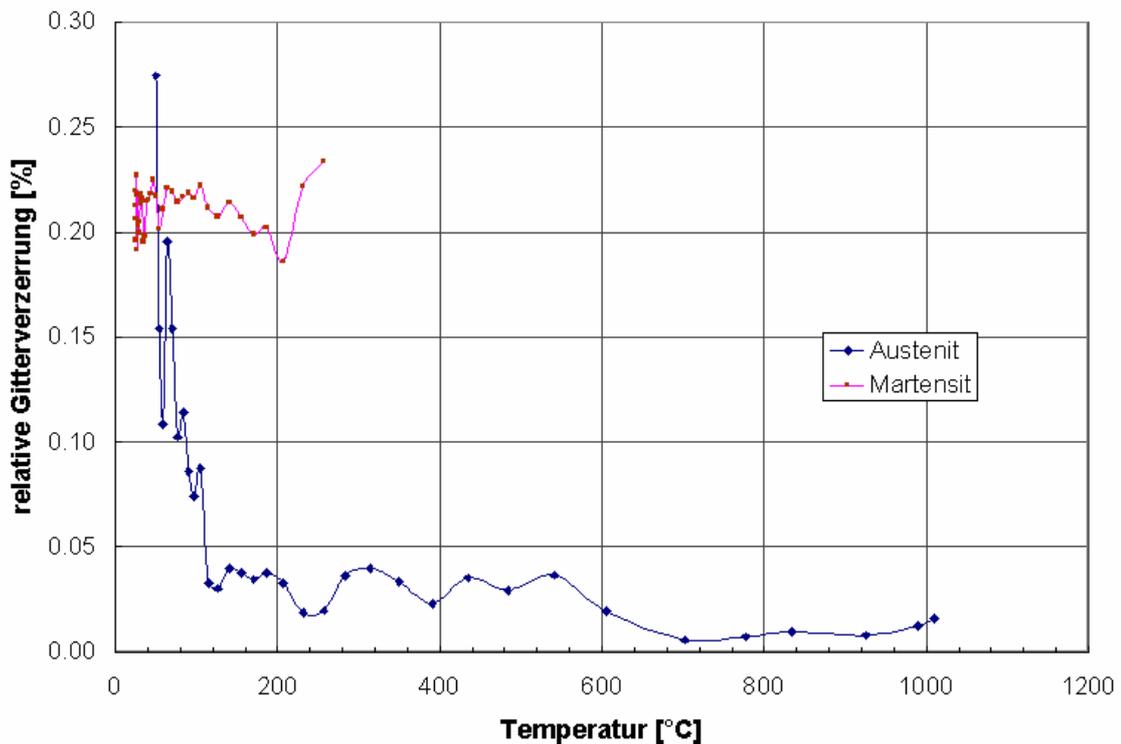


Abb. 96: Vergleich der Gitterverzerrung von Austenit und Martensit, bestimmt aus den Hochtemperatur-Röntgendiffraktogrammen mit Hilfe der Rietveldmethode und des Double-Voigt Modells während der exponentiellen Abkühlung ($t_{800^{\circ}\text{C}\rightarrow 500^{\circ}\text{C}} = 300\text{s}$) für einen Chromstahl mit 5% Nickel (N404)

Der neugebildete Martensit besitzt beträchtliche Gitterverspannungen. Ein Vergleich mit dem Austenit ist in der Abb. 96 dargestellt. Diese Gitterverspannungen zeigen hohe Versetzungsdichten im neu gebildeten Martensit an. Der Knick bei 110°C im Gitterparameterverlauf des Austenits geht mit einem Anstieg der Gitterverzerrung im Austenit einher. Der Knick für Martensit kann bereits bei ca. 130°C beobachtet werden.

6.2.2 Auslagerungsversuche

Das Einstellen der endgültigen mechanischen und magnetischen Eigenschaften erfolgt beim Auslagern der Proben. In diesem Abschnitt wird die Auswirkung der Auslagerung metallkundlich analysiert. Für die Versuche werden die Proben im ersten Schritt bei 1010°C für 10min austenitisiert und anschließend exponentiell mit einer Kühlgeschwindigkeit von $t_{800^{\circ}\text{C}\rightarrow 500^{\circ}\text{C}} = 300\text{s}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Die anschließenden Auslagerungsversuche erfolgen in einem Temperaturbereich von 200°C

bis 750°C. Als typische Auslagerungszeit wird 2h gewählt, gleichzeitig wird eine Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit von 1,02K/min gewählt. Während der gesamten Wärmebehandlung werden Röntgendiffraktogramme aufgenommen, aus denen die temperatur- und zeitabhängigen Phasenanteile, Gitterparameter und Gitterverspannungen des kubischraumzentrierten Martensits und des kubischflächenzentrierten Austenits bestimmt werden. In der Abb. 97 ist der nach den Auslagerungsversuchen bei Raumtemperatur bestimmte Austenitgehalt dargestellt.

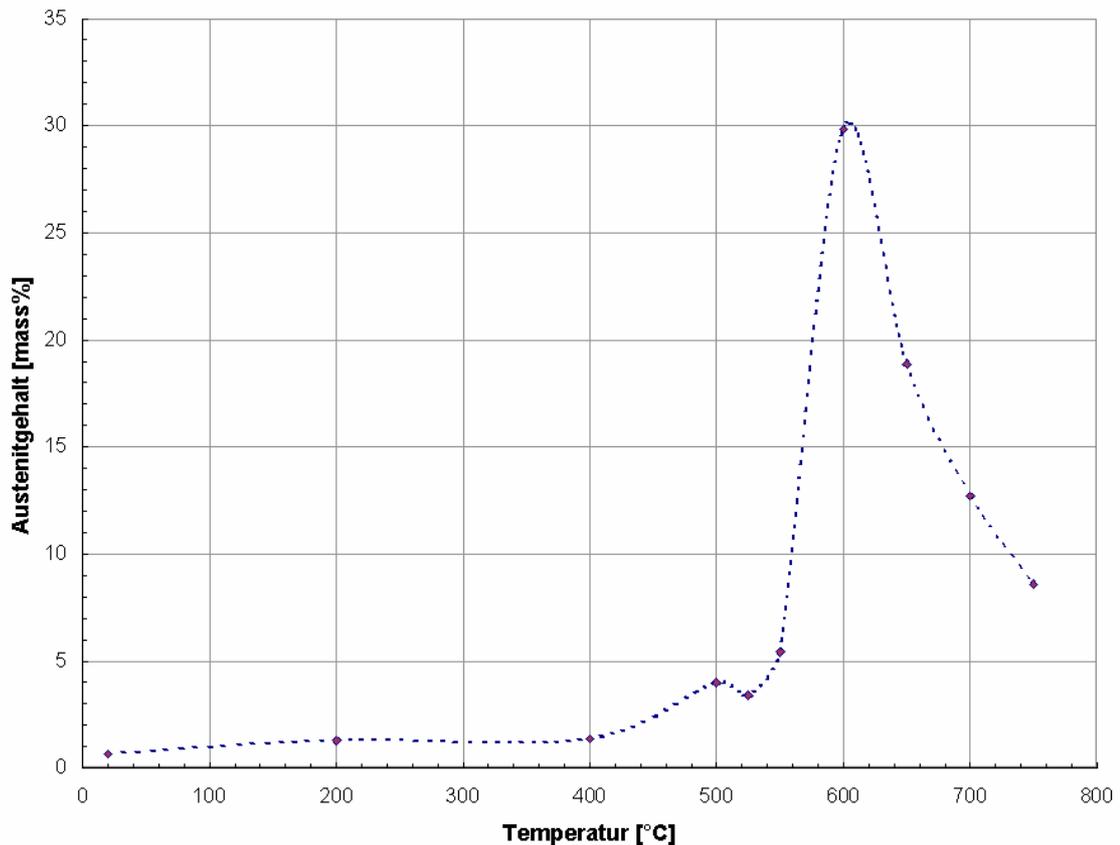


Abb. 97: Austenitgehalt mittels der Rietveldmethode als Funktion der Auslagerungstemperatur bestimmt– Messungen der Röntgendiffraktogramme bei Raumtemperatur einen Chromstahl mit 5% Nickel (N404)

Während des Auslagerns bildet sich bei Temperaturen ab 500°C „Reverted Austenite“, was typisch für nickel- und manganlegierte Stählen ist [110][111]. Umfangreiche Literatur existiert für *Maraging*-Stähle mit ca. 20% Nickelgehalt, in welcher der Einfluss auf mechanische Eigenschaften [112], Mikrostruktur [113][114], sowie Umwandlungs- und Ausscheidungsverhalten [115][116] beschrieben wird. Die Triebkraft dieses metallkundlichen Phänomens liegt in den unterschiedlichen Lösungs-

wärmen von beispielsweise Nickel und Mangan in der kubischraumzentrierten und der kubischflächenzentrierten Phase. Daraus ergibt sich, dass es zu einer Anreicherung von Nickel und Mangan in der kubischflächenzentrierten Phase kommt. Die Dynamik des Vorgangs wird von der temperaturabhängigen Diffusionsgeschwindigkeit beeinflusst. Außerdem wird die kubischflächenzentrierte Phase bereits bei niedrigeren Temperaturen stabil.

Die Gleichgewichtsverteilung eines Elements als Funktion der Lösungswärme und der Temperatur kann nach Gl. 20 und Gl. 21 bestimmt werden [117].

$$\frac{C^\alpha}{C^\gamma} = \beta \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad \text{Gl. 20}$$

C^α	Elementkonzentration in der α -Phase im Gleichgewicht bei einer Temperatur T
C^γ	Elementkonzentration in der γ -Phase im Gleichgewicht bei einer Temperatur T
β	Koeffizient: 1 für Substitution-Festkörper-Lösung, 3 für interstitielle Festkörper-Lösung
ΔH	Differenz der Lösungswärme zweier Phasen
R	Gaskonstante
T	absolute Temperatur

und

$$\frac{C_{Fe}^\alpha}{C_{Fe}^\gamma} = \frac{1 - C^\alpha}{1 - C^\gamma} = \exp\left(\frac{\Delta F_{Fe}}{RT}\right) \quad \text{Gl. 21}$$

C^α	Elementkonzentration in der α -Phase im Gleichgewicht bei einer Temperatur T
C^γ	Elementkonzentration in der γ -Phase im Gleichgewicht bei einer Temperatur T
β	Koeffizient:
C_{Fe}^α	Eisenkonzentration in der α -Phase im Gleichgewicht bei einer Temperatur T
C_{Fe}^γ	Eisenkonzentration in der γ -Phase im Gleichgewicht bei einer Temperatur T
ΔH	Differenz der Lösungswärme zweier Phasen
R	Gaskonstante
T	absolute Temperatur
$\Delta F_{Fe} = F_\gamma - F_\alpha$	Änderung der freien Energie für reines Eisen bei der Temperatur T

Für niedrigere Temperaturen steigt der Exponentialterm in der Gl. 21, sodass die Gleichgewichtskonzentrationsunterschied ansteigt. Gleichzeitig nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit mit tieferer Temperatur ab, die Zeit zum Erreichen des Gleichgewichts steigt an. Die Triebkraft als Folge der unterschiedlichen Lösungswärmen von Nickel in der kubischraumzentrierten Phase und der kubischflächenzentrierten Phase steigt mit tieferen Temperaturen. Mit der Lösung von Nickel und Mangan im Austenit ist eine Reduzierung der Gibbschen Enthalpie der kubischflächenzentrierten Phase verbunden. Aus diesem Grund ist die Bildung von „Reverted Austenite“, wie in der Abb. 97 am Beispiel des Chromstahls mit 5% Nickel (Böhler N404) bereits ab 500°C möglich.

In Abb. 97 und Abb. 98 lassen sich insgesamt 3 Bereiche identifizieren:

a) Auslagern von Raumtemperatur bis 500°C

In diesem Bereich bleibt der Austenitgehalt im Rahmen der röntgenografischen Messgenauigkeit ungefähr bei einem Wert knapp unter 5% konstant und die Diffusionsgeschwindigkeit ist so stark verlangsamt, dass es zu keiner Änderung des Nickelgehalts im Austenit kommt.

b) Auslagern zwischen 500°C und 600°C

Der Austenitgehalt steigt in diesem Bereich auf maximal 27% an. Für Auslagerungen in diesem Temperaturbereich ist der neugebildete Austenit stabil. Während der Abkühlung bleibt der Austenit- und Martensitanteil konstant. Die Anreicherung von Nickel im „Reverted Austenite“ stabilisiert diesen, während die Martensitstarttemperatur unter Raumtemperatur sinkt.

c) Auslagern zwischen 600°C und 750°C

Es kann erneut eine Reduzierung des neugebildeten Austenits beobachtet werden. In der Abb. 98 werden einander der maximale Austenitgehalt im Auslagerungsexperiment sowie der bei Raumtemperatur vorhandene Austenitgehalt gegenübergestellt. Umfangreiche Ergebnisse der Hochtemperaturrentgenbeugung werden im Abschnitt 6.2.3 dargestellt. Bei der maximalen Menge des neugebildeten Austenits wird ab 550°C ein steiler Anstieg beobachtet. Bei 750°C erreicht der neugebildete Austenitgehalt Werte von 90%. Für Auslagerungstemperaturen über 600°C ist ein Teil des sich nun bildenden rückumgewandelten Austenits nicht mehr stabil und wandelt sich während der Abkühlung wieder in Martensit um. Der Nickelgehalt im Austenit reicht nun nicht mehr aus, um den gesamten Anteil zu stabilisieren.

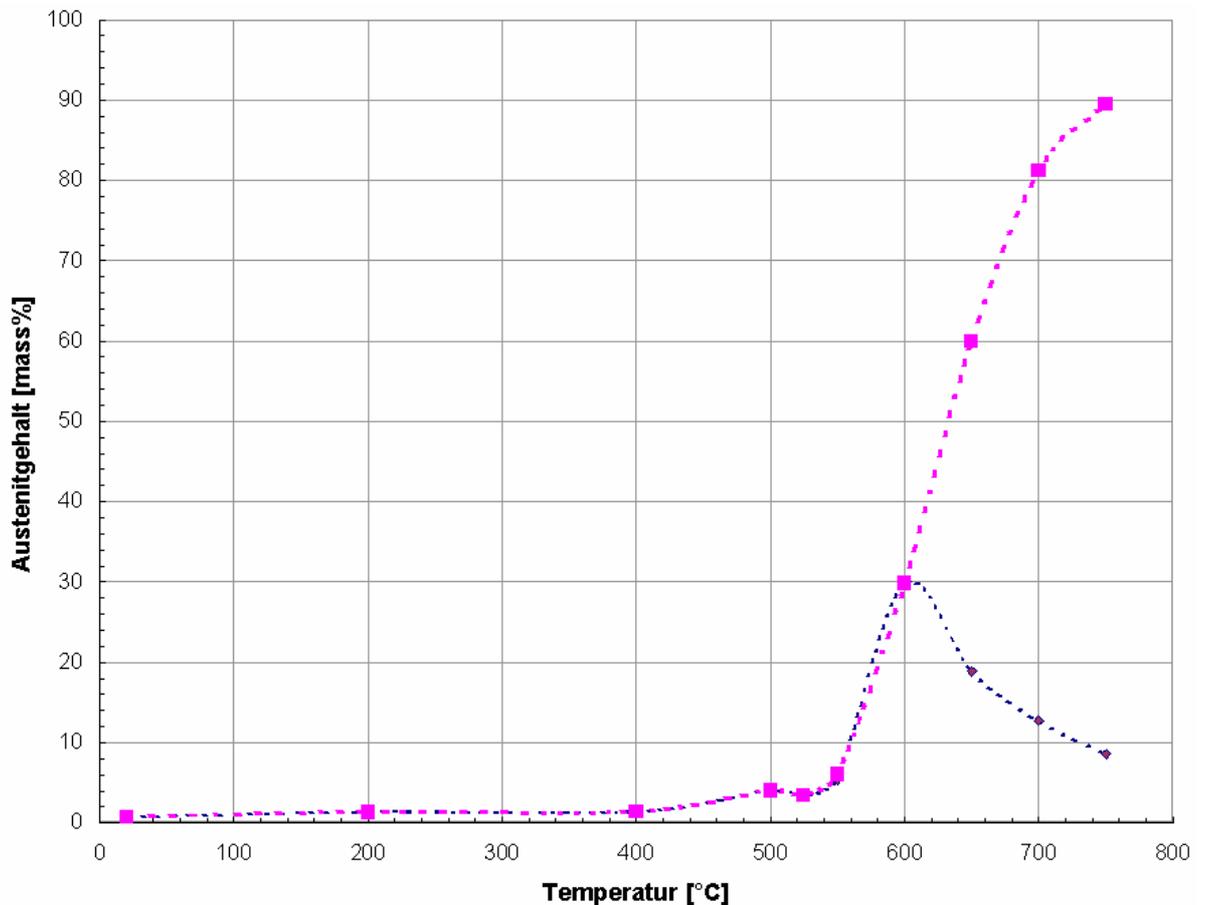


Abb. 98: Maximaler Austenitgehalt während der Auslagerung (violette Kurve) und Austenitgehalt nach der Auslagerung bei Raumtemperatur (blaue Kurve) als Funktion der Auslagerungstemperatur, für jede Auslagerungstemperatur wird ein eigener Hochtemperaturversuch durchgeführt, bestimmt aus den Hochtemperaturröntgen-diffraktogrammen mittels der Rietveldmethode an Chromstahl mit 5% Nickel (N404)

6.2.3 Hochtemperaturdiffraktometrie zur Charakterisierung der Auslagerungsversuche

Die zeit- und temperaturabhängige Phasenzusammensetzung wird für die Auslagerungsexperimente mit Hilfe der Hochtemperaturdiffraktometrie bestimmt. Zusätzlich kommt die in Abschnitt 2.5 beschriebene *size-strain*-Auswertung zum Einsatz. Im Bereich 1 – (Auslagerungstemperaturen bis 500°C) – kommt es zu einer Abnahme der röntgenografisch bestimmten Gitterverzerrung im Martensit (siehe Abb. 99). Die beim Härten auftretende martensitischen Phasenumwandlung zeichnet sich dadurch aus, dass der neugebildete Martensit von einer großen Anzahl an Versetzungen durchzogen ist. Während des Auslagerns wird ein Teil der Gitterdefekte wieder abgebaut.

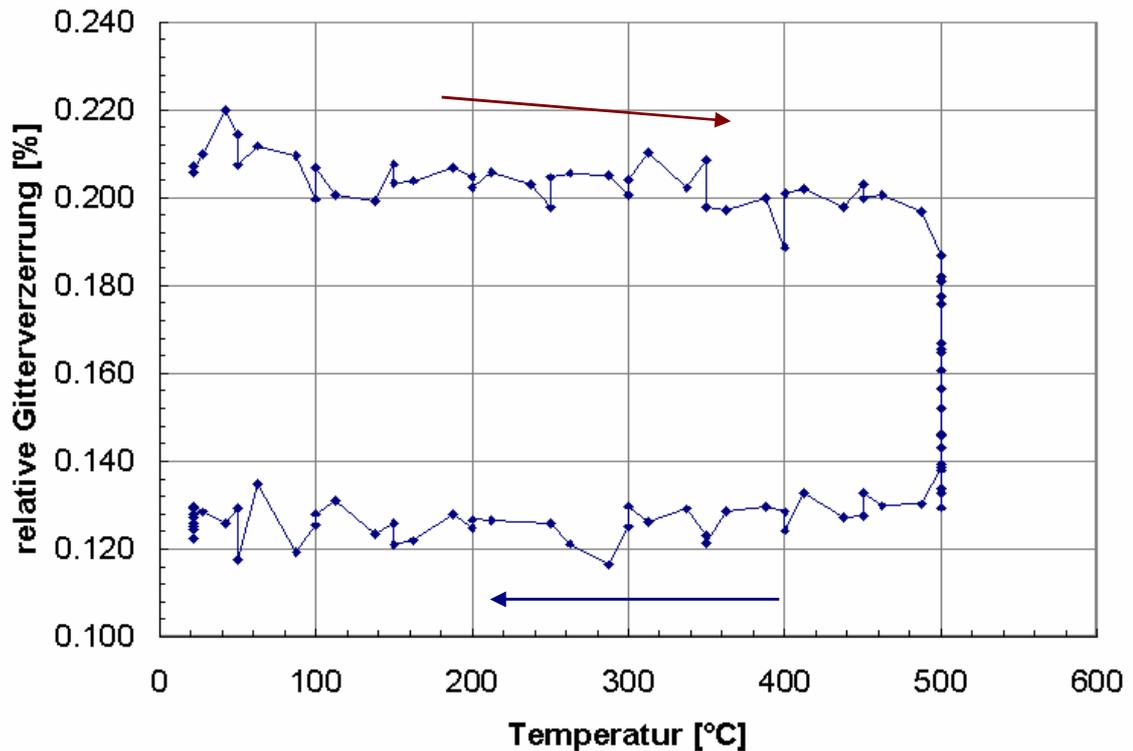


Abb. 99: Gitterverzerrung des Martensits, bestimmt aus den Hochtemperatur-Röntgendiffraktogrammen mit Hilfe der Rietveldmethode und des Double-Voigt Modells für die Auslagerungstemperatur von 500°C (rot: aufheizen, blau: abkühlen) an Chromstahl mit 5% Nickel (N404)

Bei der Auslagerungstemperatur von 500°C erhöht sich der Gitterparameter des Martensits als Funktion der Auslagerungszeit (siehe Abb. 100). Beim Abkühlen erhöht sich minimal der Ausdehnungskoeffizient, bei Raumtemperatur erreicht der Martensit trotzdem nicht mehr ganz den ursprünglichen Wert des Gitterparameters.

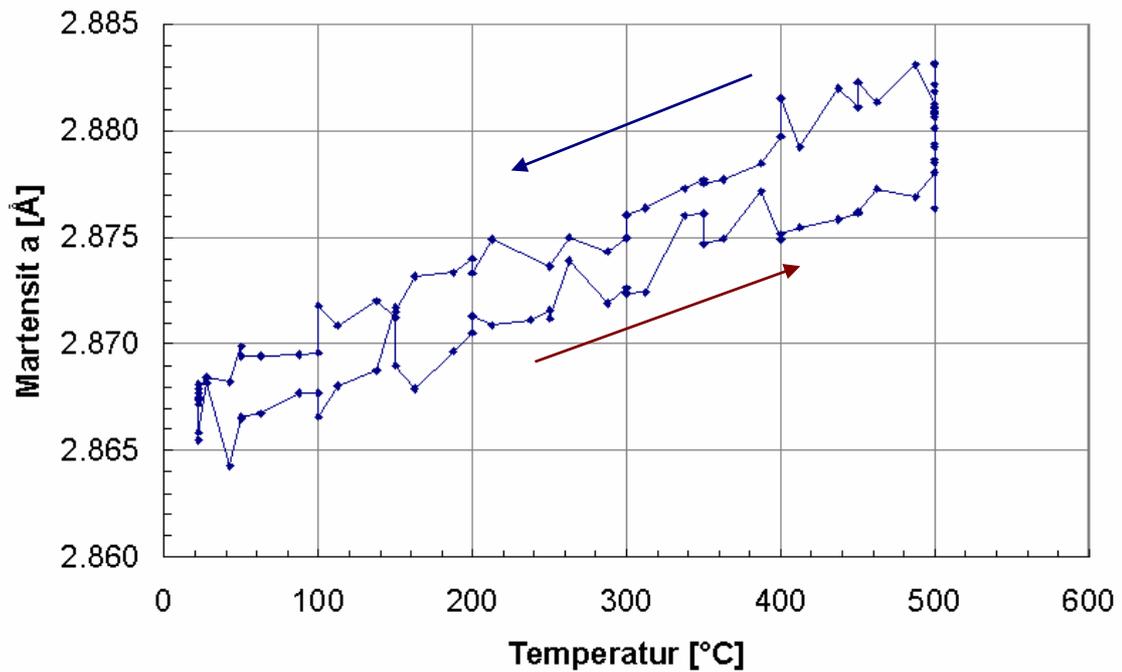


Abb. 100: Gitterparameter des Martensits, bestimmt aus den Hochtemperatur-Röntgendiffraktogrammen mit Hilfe der Rietveldmethode und des Double-Voigt Modells für die Auslagerungstemperatur von 500°C (rot: aufheizen, blau: abkühlen) an Chromstahl mit 5% Nickel (N404)

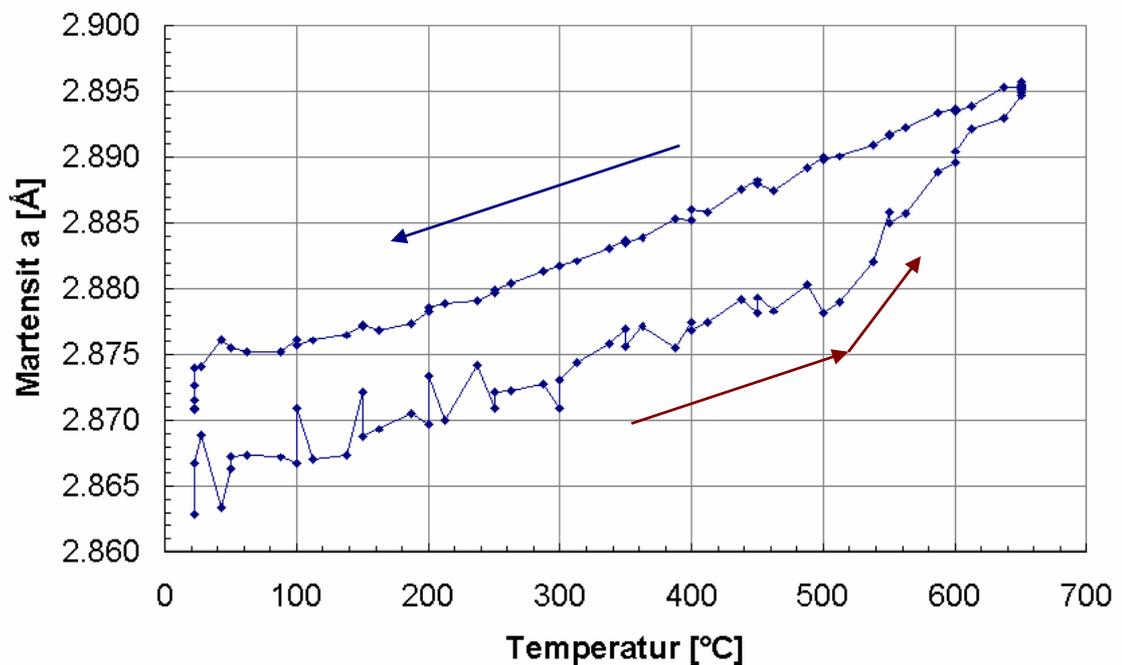


Abb. 101: Gitterparameter des Martensits, bestimmt aus den Hochtemperatur-Röntgendiffraktogrammen mit Hilfe der Rietveldmethode und des Double-Voigt Modells für die Auslagerungstemperatur von 650°C (rot: aufheizen, blau: abkühlen) an Chromstahl mit 5% Nickel (N404)

Für eine gewählte Auslagerungstemperatur von 650°C wird während des Aufheizens bei 500°C eine Abweichung vom linearen Gitterparameterverlauf des Martensits beobachtet (siehe Abb. 101). Dies ist auch die Temperatur, bei der die Bildung von „Reverted Austenite“ beobachtet wird. Wie im Kapitel 6.2.2 beschrieben, stellt sich die unterschiedliche Lösungswärme von z.B. Nickel als wichtige Triebkraft bei der Bildung von „Reverted Austenite“ dar. Die Bildung der kubischflächenzentrierten Phase ist mit einer Nettodiffusion des Nickels vom Martensit in den Austenit verbunden. Die relative Änderung der Legierungselementzusammensetzung der Martensitphase nimmt Einfluss auf den Gitterparameterverlauf der Phase.

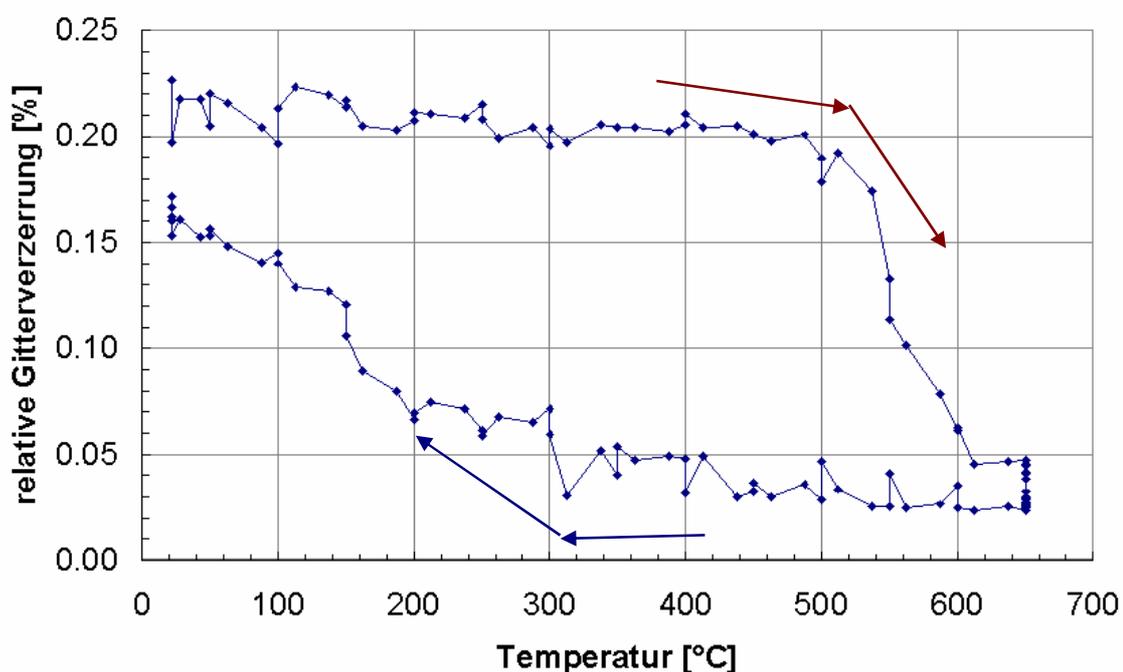


Abb. 102: Gitterverzerrung des Martensits, bestimmt aus den Hochtemperatur-Röntgendiffraktogrammen mit Hilfe der Rietveldmethode und des Double-Voigt Modells für die Auslagerungstemperatur von 650°C (rot: aufheizen, blau: abkühlen) an Chromstahl mit 5% Nickel (N404)

Die mögliche Diffusion der einzelnen Legierungselemente führt weiters dazu, dass bereits während des Aufheizens ab 500°C eine massive Verringerung in der in Abb. 102 dargestellten Gitterverzerrung des Martensits auftritt. Die Gitterverzerrung ist nach dem isothermen Auslagerungsschritt signifikant geringer als bei einer deutlich niedrigeren Auslagerung von 500°C in Abb. 99. Gegenüber Abb. 99 bleibt die Gitterverzerrung während des Abkühlens nicht auf dem niedrigen Niveau. Bereits knapp vor der Transformation in Martensit ab einer Temperatur unter 410°C beginnt der Anstieg der

Gitterverzerrung. Am Ende der Wärmebehandlung erreicht der Martensit nahezu die Gitterverzerrung, wie sie unmittelbar nach dem Härten auftritt.

Für eine Auslagerungstemperatur von 750°C werden beim rückumgewandelten Austenit Werte um die 90% erreicht (siehe Abb. 97 und Abb. 98). Während der Abkühlung ist der Großteil des neugebildeten Austenits jedoch nicht stabil, sondern es kann nur eine Fraktion von ca 9% Austenit bei Raumtemperatur gemessen werden.

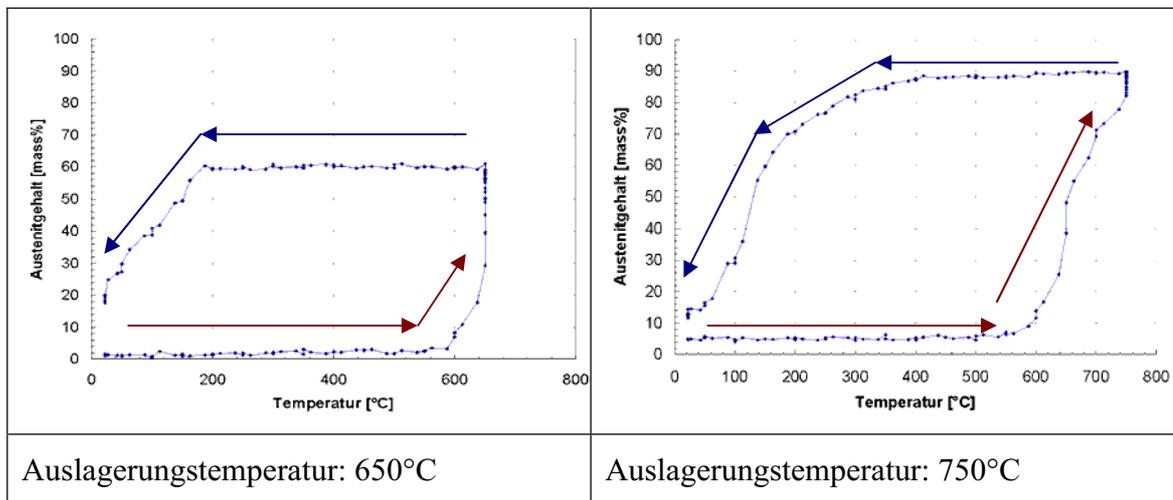


Abb. 103: Austenitgehalt während des Auslagerungsversuchs - Auslagerungstemperatur 650°C und 750°C (rot: aufheizen, blau: abkühlen) bestimmt aus den Hochtemperatur-Röntgendiffraktogrammen mit Hilfe der Rietveldmethode und des Double-Voigt Modells an Chromstahl mit 5% Nickel (N404)

Der bei tiefen Temperaturen gebildete Austenit benötigt zur Kompensation des größeren Unterschieds zwischen den freien Enthalpien von Austenit und Martensit als Kompensation einen größeren Lösungswärmeanteil als der bei hohen Temperaturen gebildete Austenit. Die erhöhte Lösungswärme stammt aus einem größeren Anteil an gelöstem Nickel im Austenit. Damit verbunden ist die Verarmung des Martensits an Nickel. Diese Interpretation der Messungen stimmt sehr gut mit Ergebnissen in Bezug auf nickel- und manganhaltige Stähle der Arbeit [118]. Die Martensitstart-Temperatur während des Abkühlens hängt sehr stark von der Auslagerungstemperatur ab. Dieser Sachverhalt ergibt, dass als Folge der Phasenumwandlung der Nickelgehalt sehr inhomogen im Austenit verteilt ist. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Nickel in der kubischflächenzentrierten Phase reicht nicht aus, um die örtlichen Konzentrationsunterschiede während der zwei Stunden bei 750°C gänzlich abzubauen. Da die Martensitstart-Temperatur sehr stark von der örtlichen Nickelkonzentration abhängig ist, beginnen sich Bereiche mit niedriger Nickelkonzentration zuerst in die

martensitische Phase umzuwandeln. Durch die inhomogene Nickelverteilung während der 750°C Auslagerung findet die Martensitumwandlung während des Abkühlens über einen Temperaturbereich von fast 400°C statt. Für höhere Auslagerungstemperaturen und die sich daraus ergebende erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit sinkt der Umwandlungsstart erneut (siehe Abb. 104).

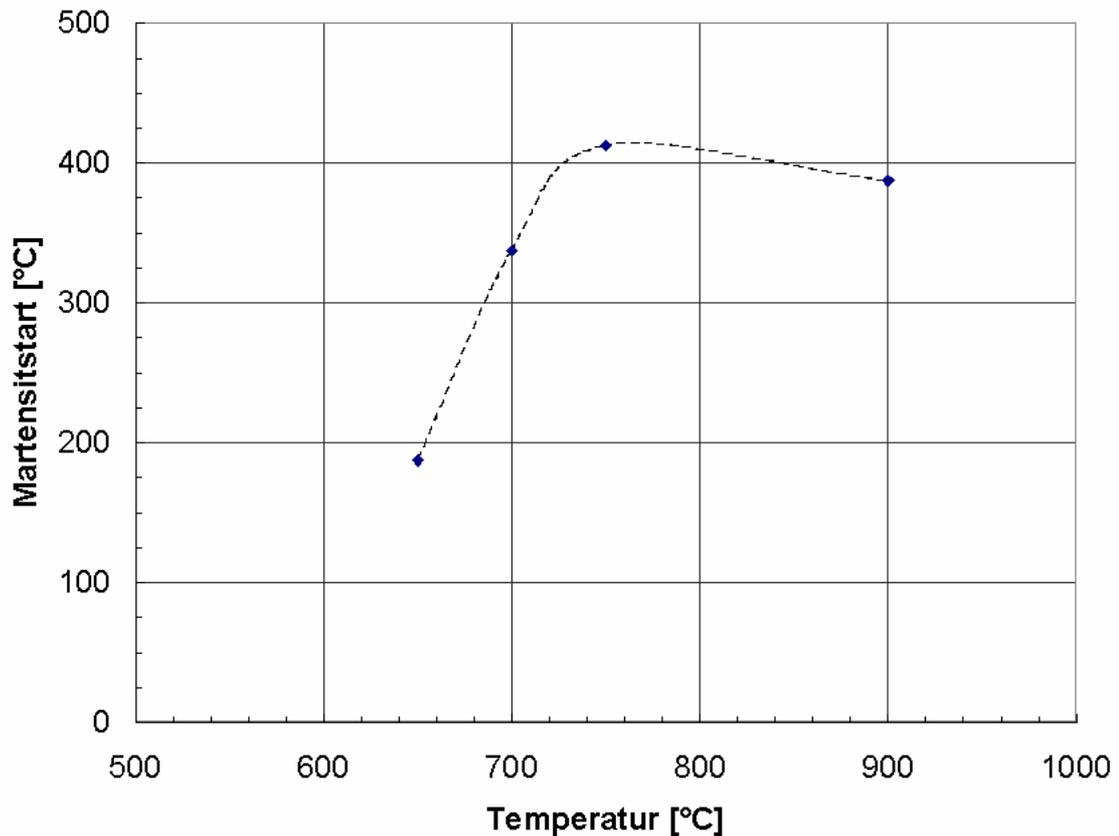


Abb. 104: Martensitstart als Funktion der Auslagerungstemperatur bestimmt aus den Hochtemperaturröntgendiffraktogrammen mittels der Rietveldmethode

Unmittelbar nach dem Härten liegt der Austenitgehalt unter 5%. Die aus der Peakverbreiterung bestimmte Gitterverzerrung in Abb. 105 (Auslagerungstemperatur 750°C) ist durch den geringen Phasenanteil mit einem erhöhten Fehleranteil behaftet, was sich in einem erhöhten Rauschanteil in den Messpunkten bemerkbar macht. Während des Aufheizens wird ab 500°C eine signifikante Abnahme der röntgenografisch messbaren Gitterdefekte beobachtet. Zwei Effekte laufen hier wahrscheinlich simultan ab. Die Gitterdefekte des bestehenden Austenits reduzieren sich in weiterer Folge. Der neugebildete Austenit besitzt von Grund auf geringere Gitterdefektdichten. Während des isothermen Schrittes bleibt die Gitterdefektdichte auf dem niedrigen Niveau, beim

Abkühlen wird ein geringer Anstieg bis 160°C beobachtet. Bei 162°C ist ein Knick im Verlauf zu beobachten. Ab 160°C lässt sich zudem ein massiver Anstieg in der pro Grad Celsius in Martensit umgewandelte Phasenmenge beobachten. Da der neugebildete Martensit eine geringere Dichte als der ursprüngliche Austenit aufweist, bauen sich auf dem restlichen Austenit starke Spannungen auf, welche zu plastischen Verformungen im Austenit führen, was sich in einer Verbreiterung der Austenitpeaks in den Röntgendiffraktogrammen äußert.

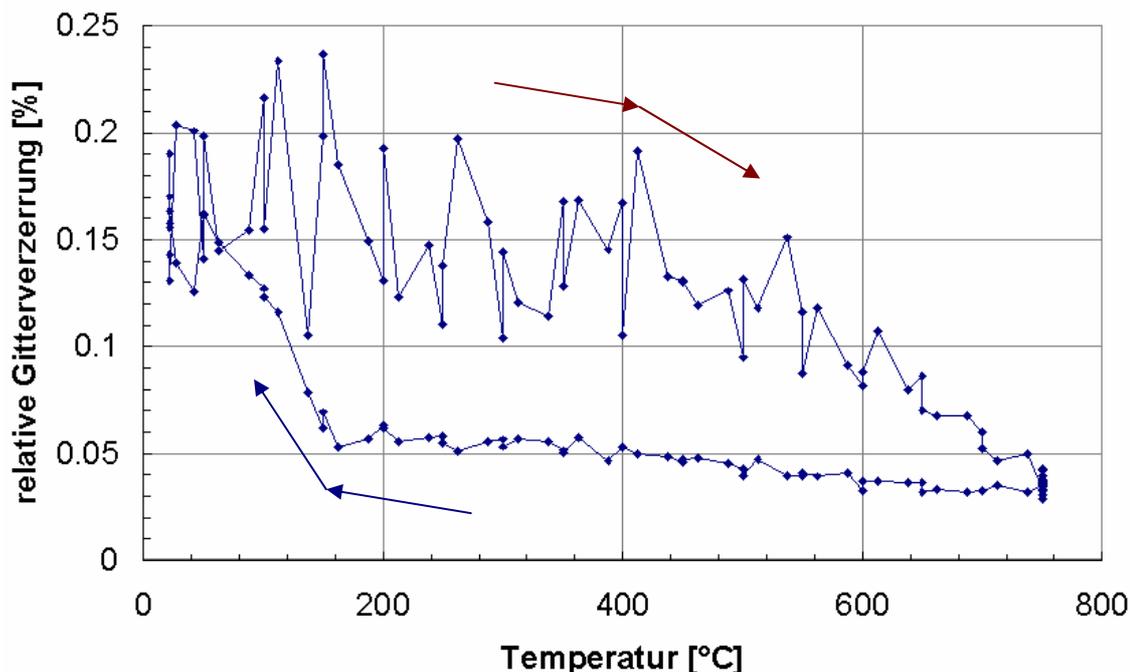
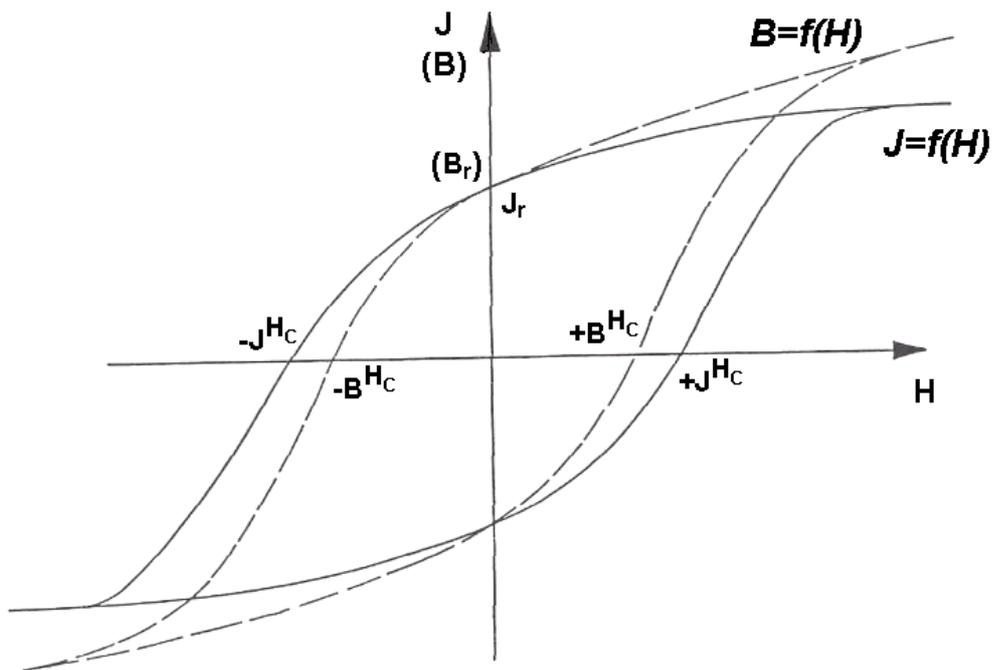


Abb. 105: Gitterverzerrung des Austenits, bestimmt aus den Hochtemperatur-Röntgendiffraktogrammen, bestimmt mit Hilfe der Rietveldmethode und des Double-Voigt Modells für die Auslagerungstemperatur von 750°C (rot: aufheizen, blau: abkühlen) an Chromstahl mit 5% Nickel (N404)

6.2.4 Auswirkungen der Auslagerungen auf die magnetischen Eigenschaften an Cromstahl mit 5% Nickel (N404)

Änderungen in der Mikrostruktur wirken sich nicht nur in den Röntgendiffraktogrammen aus, sondern auch in Änderungen der charakteristischen Kenngrößen der magnetischen Hysteresekurve (Abb. 104) aus. Die Parameter aus magnetischer Hysteresekurve wie Remanenz oder die Koerzitivfeldstärke können zur Prozesskontrolle herangezogen werden. Eine Anwendung zu diesem Thema wird im Abschnitt 6.2.4.1 angeführt.



Koerzitivfeldstärke	H_c [A/m]
Koerzitivfeldstärke der magnetischen Polarisation nach vorangegangener Sättigung	J^H_c [A/m]
Koerzitivfeldstärke der magnetischen Flussdichte nach vorangegangener Sättigung	B^H_c [A/m]
Magnetische Feldstärke	H [A/m]
Remanenzflussdichte	$J_r (B_r)$ [T]
Magnetische Polarisation	J [T]
Magnetische Flussdichte (Induktion)	B [T]

Abb. 106: Darstellung geläufiger Kenngrößen einer magnetischen Hysteresekurve (nach [119])

In der Arbeit von Yardley [120] wird dargestellt, dass eine Interpretation der Ergebnisse mit den heute existierenden Modellen nicht immer möglich ist. Bei Vishwanathan et al. [112] werden an einem nickelhältigen Ausscheidungshärter die magnetischen Kenngrößen herangezogen, um Auswirkungen der Wärmebehandlung und der Ausscheidungsmechanismen darzustellen. Die hier untersuchte Legierung ist sehr gut als Modell geeignet, um die typischen Matrixeffekte in ausscheidungshärtenden Legierungen auf Basis von Aluminium und Kupfer aus Tab. 15 zu beschreiben.

Tab. 15: Chemische Zusammensetzung (Anhaltswerte in Gewichts%) von ausscheidungshärtenden Legierungen auf Basis von Cu und Al (Böhler N404, N700, N701 und N709)

N404	C	Cr	Ni	Si	Mn	Mo	Al	Cu	Nb
	0,04	15,40	5,30	0,40	0,40	0,90	-	-	-
N700	C	Cr	Ni	Si	Mn	Mo	Al	Cu	Nb
	0,04	15,40	4,40	0,25	0,40	-	-	3,3	0,3
N701	C	Cr	Ni	Si	Mn	Mo	Al	Cu	Nb
	0,04	14,9	5,1	0,3	0,6	-	-	3,3	0,3
N709	C	Cr	Ni	Si	Mn	Mo	Al	Cu	Nb
	0,03	12,7	8,2	-	-	2,2	1,1	-	-

Die prinzipiellen Ausscheidungsmechanismen sind von Nieminen [110], Kim und Wayman [115] und Ping et al. [116] umfangreich untersucht. Die magnetische Hysteresekurve wird mit dem SMT 600 von Magnetic Instruments gemessen, die Koerzitivfeldstärke auch mit Koerzimat 1.095 von Foerster. Vor allem die Koerzitivfeldstärke hängt sehr sensibel von Gitterdefekten und der Korngröße ab (1/D-Gesetz von Mager [121]). Beim Auslagern wird von Raumtemperatur bis zu einer Auslagerungstemperatur von 500°C wird bei Chromstahl mit 4% Nickel (N404) eine geringe Verringerung der Koerzitivfeldstärke in Abb. 107 beobachtet. Ab 500°C nehmen Diffusionsvorgänge eine immer größere Rolle in dieser Legierung ein. Die

Mobilität der Legierungselemente bewirkt ein Verringern der Gitterdefekte, die Koerzitivfeldstärke nimmt für 550°C ein Minimum ein.

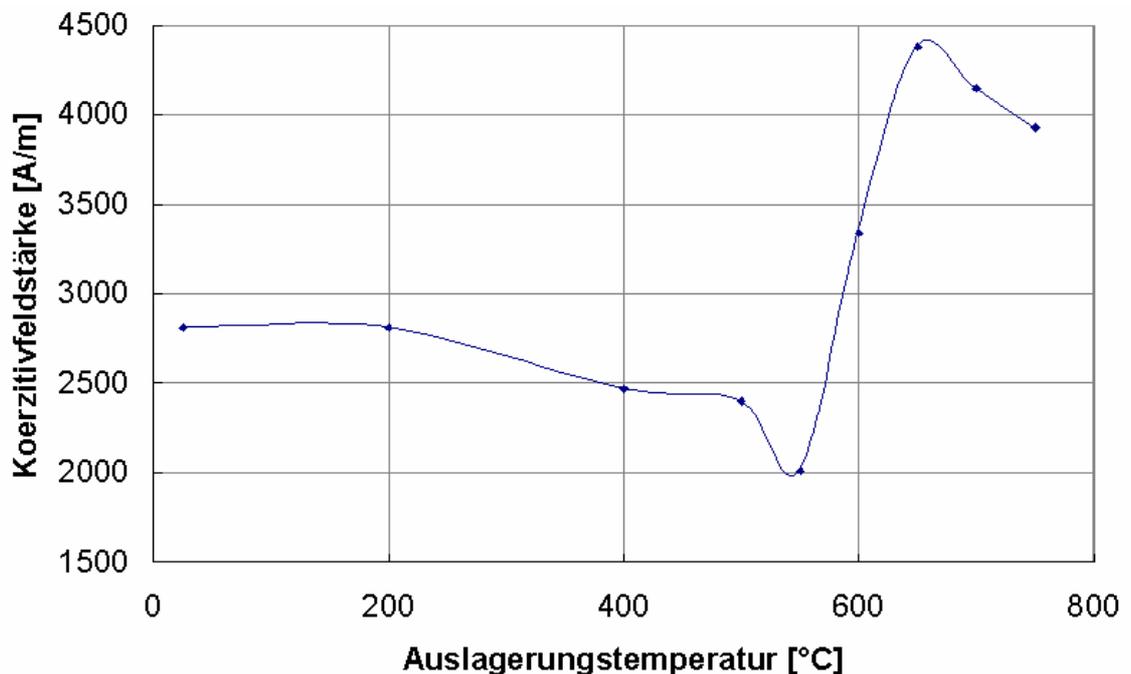


Abb. 107: Koerzitivfeldstärke als Funktion der maximalen Auslagerungstemperatur, Auslagerungszeit 2h an Chromstahl mit 5% Nickel (N404)

Für die Interpretation der magnetischen Messungen werden zusätzlich die Ergebnisse aus den Röntgendiffraktometermessungen herangezogen. Im Martensit hingegen verringert sich während des Auslagerns bei 600°C die röntgenografisch gemessene Gitterverzerrung des Martensits beträchtlich (siehe Abb. 108). Für 600°C liegt der kubischflächenzentrierte Anteil bereits bei ca. 30%. Das Gefüge liegt ähnlich eines Duplexgefüges vor. Mit einem EBSD-System, das eine Auflösungsgrenze von 0,5µm zeigt, lassen sich die Phasenbestandteile aber dennoch nicht darstellen. Das 2-Phasengefüge, welches wie ein „Verbundwerkstoff“ aufgebaut ist, sowie die geringe Korngröße der Phasenbestandteile erschweren während des Ummagnetisierens das Umklappen der Weiß'schen Bezirke der martensitischen Phase. Der erhöhte Nickelanteil in der Austenitphase reicht jedoch nicht aus, damit die Austenitphase ebenfalls magnetisch wird, wie durch Messungen der Sättigungsmagnetisierung gezeigt werden kann.

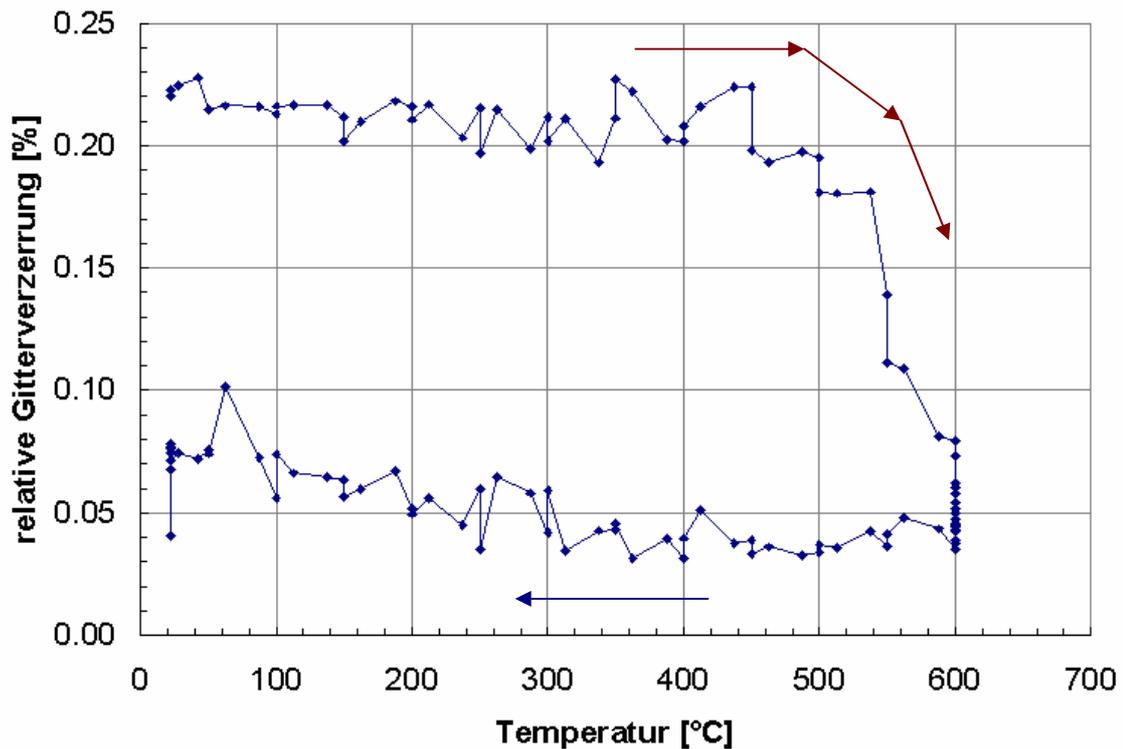


Abb. 108: Gitterverzerrung des Martensits, bestimmt aus den Hochtemperaturröntgendiffraktogrammen mit der Rietveldmethode und dem Double-Voigt Modell als Funktion der Temperatur für die Auslagerungstemperatur von 750°C (rot: aufheizen, blau: abkühlen) an Chromstahl mit 5% Nickel (N404)

Für die Auslagerungstemperatur von 650°C nimmt die Koerzitivfeldstärke ein Maximum an. Ca. 40% an der Gesamtfraction der 60% des neugebildeten Austenits werden während des Abkühlens erneut zu Martensit umgewandelt. Die Gitterverzerrung des Martensits ist deutlich geringer als vom Martensit nach dem Härten bei 1010°C. Die inhomogene Elementverteilung für 650°C sowie der feinstrukturige Aufbau des Gefüges in Abb. 109 bewirken ein Steigen, die geringe relative Gitterverzerrung des Martensits nach der Auslagerung ein Absenken der Koerzitivfeldstärke. Insgesamt überwiegen die Effekte, die für höhere Koerzitivfeldstärken verantwortlich sind. Mit der Aufnahmemethode nach Normarski ist es nicht mehr möglich, das Höhenrelief lichtmikroskopisch darzustellen. Bei den 700°C und 750°C ausgelagerten Proben ist die feinstrukturige Zusammensetzung des Gefüges für den Anstieg der Koerzitivfeldstärke verantwortlich. Der Austenit liegt knapp über 10% für 700°C bzw. knapp unter 10% für 750°C.

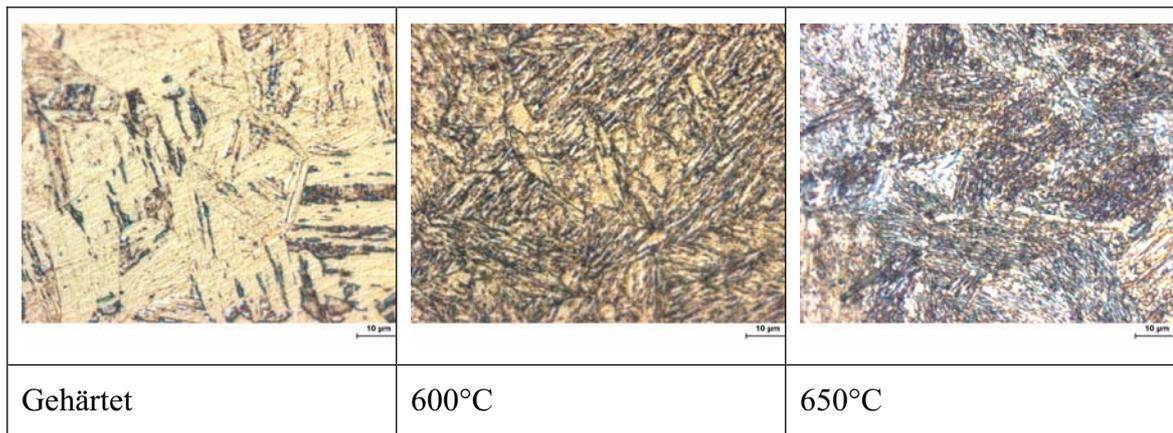


Abb. 109: Gefüge als Funktion der Auslagerungstemperatur, Auslagerungszeit 2h, Ätzung mittels Flusssäure an Chromstahl mit 5% Nickel (N404) (Ätzung: Wedl F.)

Neben den magnetischen hängen auch die elektrischen Eigenschaften, wie z.B. der spezifische elektrische Widerstand sehr sensitiv von der Defektdichte ab. Die Messungen in der Abb. 111 werden mit der Methode nach *Van der Pauw* durchgeführt [122], eine kurze Beschreibung ist auch in Wikipedia [126] dargestellt. Der elektrische Widerstand $R_{AB,CD}$ wird gemessen, indem, wie in Abb. 110 dargestellt, zwischen den Kontakten A und B ein Strom eingepreßt wird und zwischen den Kontakten C und D die abfallende Spannung gemessen wird. In entsprechender Weise wird der elektrische Widerstand $R_{BC,DA}$ nach zyklischer Vertauschung der Kontakte gemessen (siehe Gl. 22).

$$R_{AB,CD} = \frac{U_{CD}}{I_{AB}}$$

$$R_{BC,DA} = \frac{U_{DA}}{I_{BC}}$$

Gl. 22

$R_{AB,CD}$	elektrischer Widerstand (Strom: A und B, Spannung: C und D)
I_{AB}	eingepreßter Strom zwischen A und B
U_{CD}	Spannungsabfall zwischen C und D
$R_{BC,DA}$	elektrischer Widerstand (Strom: B und C, Spannung: D und A)
I_{BC}	eingepreßter Strom zwischen B und C
U_{DA}	Spannungsabfall zwischen D und A

Im Falle zylindrischer Proben errechnet sich der spezifische elektrische Widerstand ρ mit Hilfe von Gl. 23.

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \cdot \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} \quad \text{Gl. 23}$$

mit $f = 1$

ρ	spezifischer elektrischer Widerstand
d	Dicke der Zylinderscheibe
$R_{AB,CD}$	elektrischer Widerstand (Strom: A und B, Spannung: C und D)
$R_{BC,DA}$	elektrischer Widerstand (Strom: B und C, Spannung: D und A)
f	Korrekturfaktor: bei einem Zylinder $f=1$

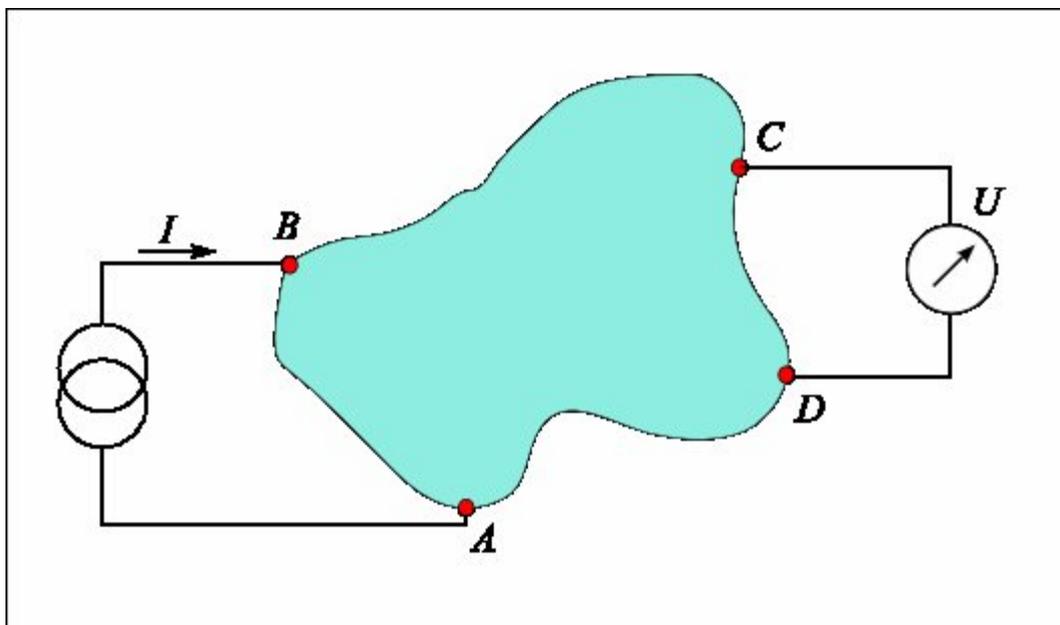


Abb. 110: Skizze über das Messen des spezifischen elektrischen Widerstands nach der Van der Pauw-Methode (Skizze aus [126] übernommen)

Im Verlauf in Abb. 111 wird bis 500°C eine deutliche Verringerung des spezifischen elektrischen Widerstands beobachtet. Ab 550°C kommt es zur Bildung von Austenit, während der Widerstand gering ansteigt. Für 600°C nimmt die Gitterverzerrung im Martensit minimale Werte an, was auch für die Gitterverzerrung des neugebildeten Austenits beobachtet werden kann. Gleichzeitig nimmt der spezifische Widerstand ebenfalls ein Minimum an, für höhere Temperaturen steigt der spezifische Widerstand wieder an.

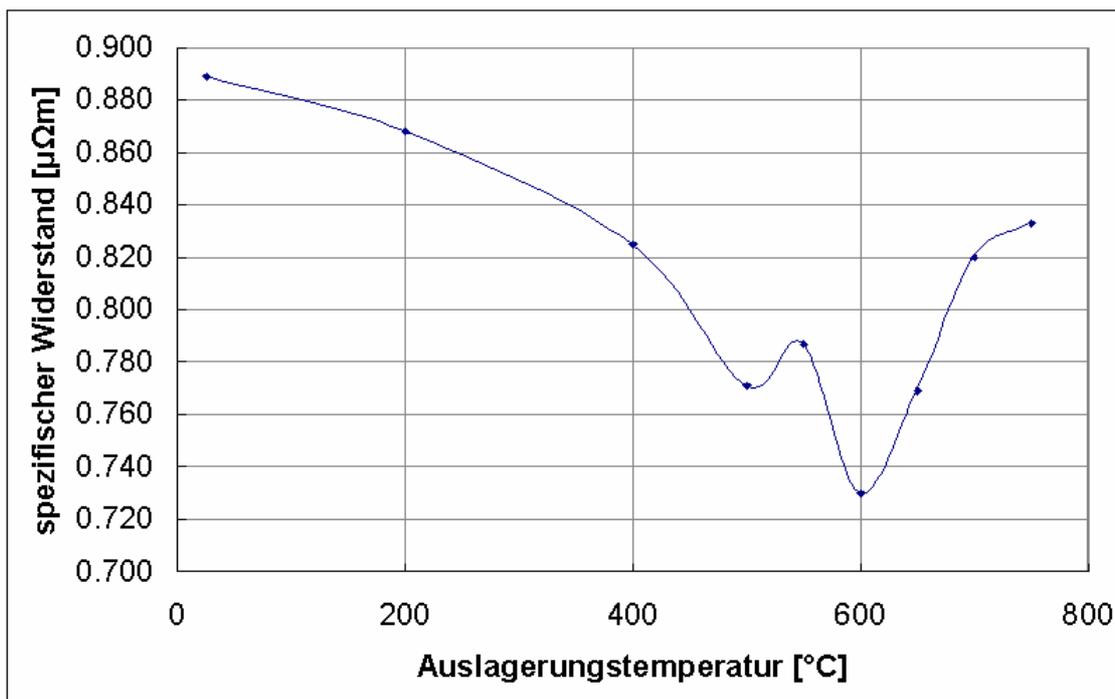


Abb. 111: Spezifischer Widerstand als Funktion der Auslagerungstemperatur – Messung mit der *Van der Pauw*-Methode – an Chromstahl mit 5% Nickel (N404)

6.2.4.1 Anwendung magnetischer Messungen zum Nachweis von Produktionsabweichungen

An einem Maraging-Stahl mit 12.7 % Chrom mit 8.2% Nickel sowie 1.1% Aluminium (Böhler N709) wird gezeigt, dass magnetische Messungen hervorragend dazu geeignet sind, Veränderungen in der Mikrostruktur darzustellen. Das gehärtete und ausgelagerte Rundmaterial (Durchmesser 10mm) wurde während des unsachgemäßen Richtens massiv in der Mikrostruktur verändert. An der Oberfläche wandelt ein geringer Teil des beim Auslagern rückumgewandelten Austenits wieder in Martensit um (Abb. 112). Die magnetische Phase steigt an der Oberfläche von 67% auf 87% an. Dieser enorme Anstieg erklärt sich vorwiegend durch die starke Reduzierung der relativen Gitterverzerrung, die in der Abb. 113 dargestellt ist.

Es zeigt sich, dass zur Qualitätskontrolle auch magnetische Messungen wie die Röntgendiffraktometrie geeignet sind, um lokale Abweichungen in der Mikrostruktur nachzuweisen.

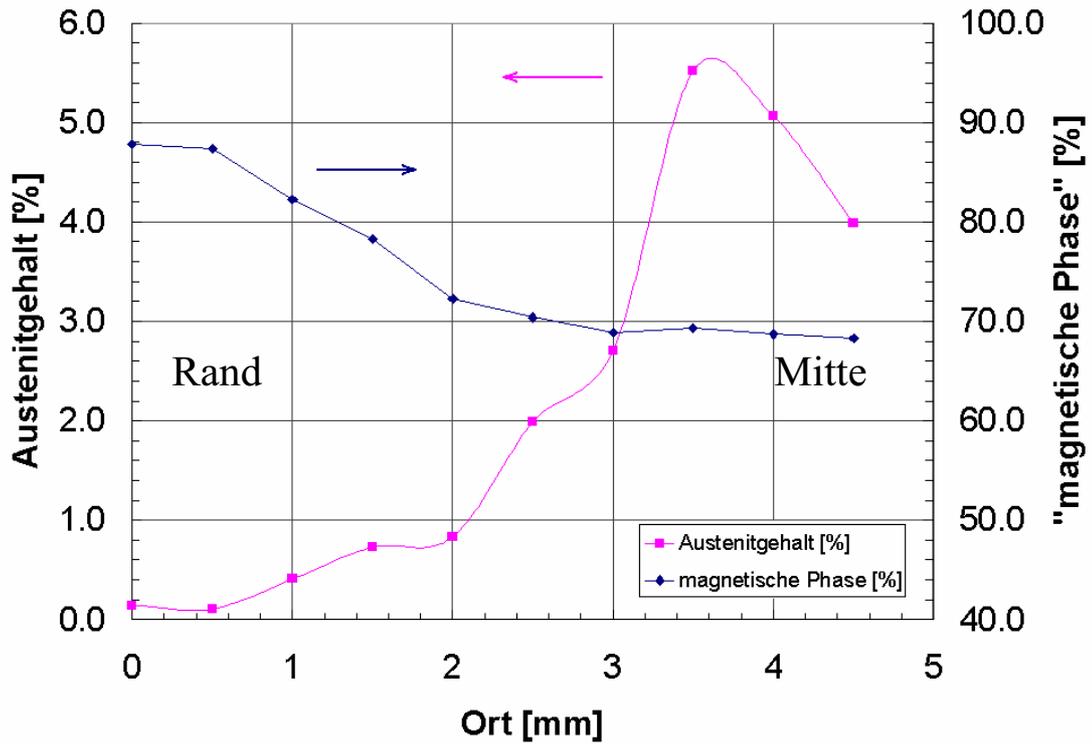


Abb. 112: Verlauf vom Rand zur Mitte des **Austenitgehalts** und der „**Magnetischen Phase**“ nach unsachgemäßen richten von Rundmaterial (Böhler N709)

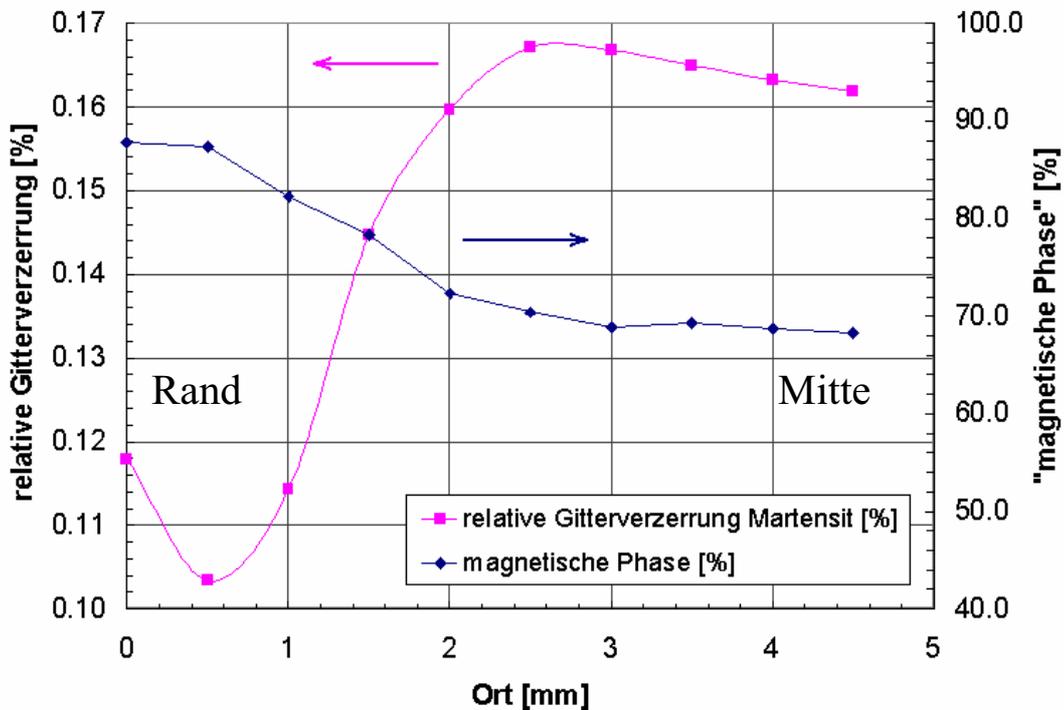


Abb. 113: Verlauf vom Rand zur Mitte der **relativen Gitterverzerrung im Martensit** und der „**Magnetische Phase**“ nach unsachgemäßen richten von Rundmaterial (Böhler N709)

7 Anwendung der Hochtemperatur-Röntgenbeugung auf Nichtmartensitische Edelstähle

Im letzten Abschnitt der Arbeit wird die Hochtemperaturrentgendiffraktometrie nicht an Edelstähle, die nicht martensitisch sind, wie an einem Duplex-Stahl, angewandt. Ziel der Untersuchung ist es, Phasenumwandlungen sowie Gitterdefekte als Funktion der Temperatur darzustellen. Im zweiten Beispiel werden „kaltgezogene“ Austenite mit unterschiedlichen Verformungsgraden, die unterschiedliche Gitterdefektdichten aufweisen, mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie charakterisiert. Im zweiten Teil wird eine kaltverformte Probe in der Hochtemperaturkammer aufgeheizt und es werden die Röntgendiffraktogramme gemessen. Mittels des Double-Voigt Modells wird aus den Diffraktogrammen die Änderung in den Gitterdefekten bestimmt.

7.1 Hochtemperatur-Röntgenbeugung an einem Nichtrostenden Duplex Stahl

Die chemische Zusammensetzung der Duplexlegierung (Böhler A903) ist in Tab. 16 dargestellt.

Tab. 16: Chemische Zusammensetzung (Anhaltswerte) der Böhlermarke A903

A903	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	N
	0,025	0,60	1,30	22,80	3,20	5,8	0,17

Die Abb. 114 zeigt das lichtmikroskopische Gefüge längs und quer zur Walzrichtung. Um in den vibrationspolierten Proben die unterschiedlichen Phasen sichtbar zu machen, wird die differentielle Interferometrie herangezogen (Methode nach Normarski). Der Ferrit erscheint gegenüber dem Austenit in der Abbildung hell.

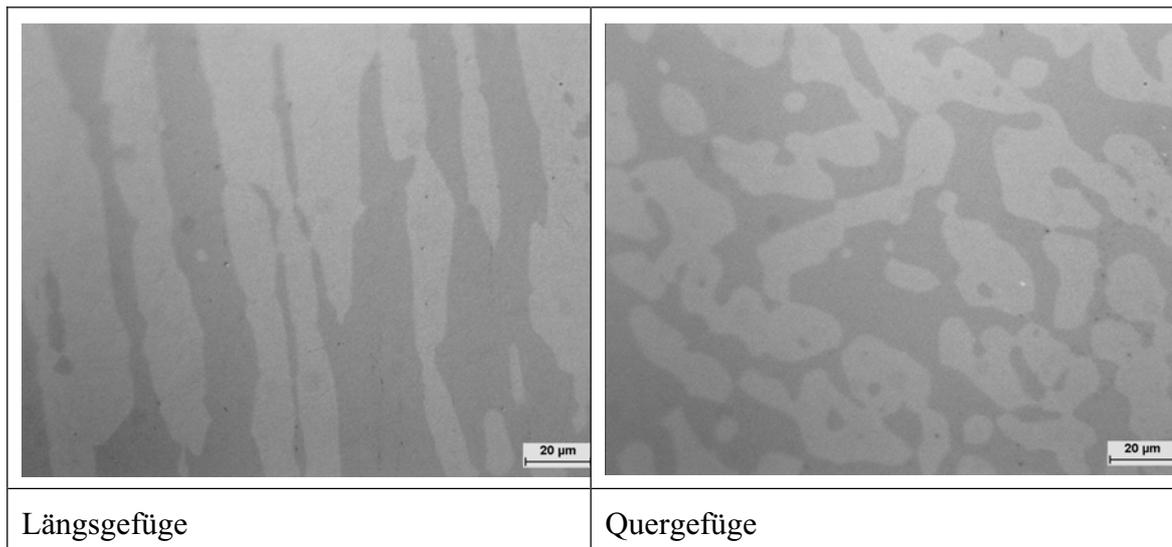


Abb. 114: Lichtmikroskopische Ausgangsgefügeaufnahmen – Duplexstahl (Böhler A903);
Präparation: vibrationspoliert, ungeätzt, Aufnahmebedingung: Aufnahme nach Normarski –
differentielle Interferometrie, Ferrit erscheint hell, Austenit erscheint dunkel

7.1.1 Charakterisierung des Gefüges mittels EBSD und EDX im Rasterelektronenmikroskop

Eine ausführliche Charakterisierung des Gefüges erfolgt mittels EBSD und EDX im Rasterelektronenmikroskop. Die EBSD-Aufnahmen werden an einem *HKL Channel 5* Auswertesystem [123] ausgewertet. Mittels EBSD wird jedem Punkt an der Gefügeoberfläche eine Kristallrichtung zugeordnet. Das Ergebnis in Abb. 115 zeigt das Gefüge in Längs- und Querrichtung. Die Zuordnung zwischen Farbe und Kristallrichtung, bezogen auf das Probenkoordinatensystem, wird in der Legende dargestellt.

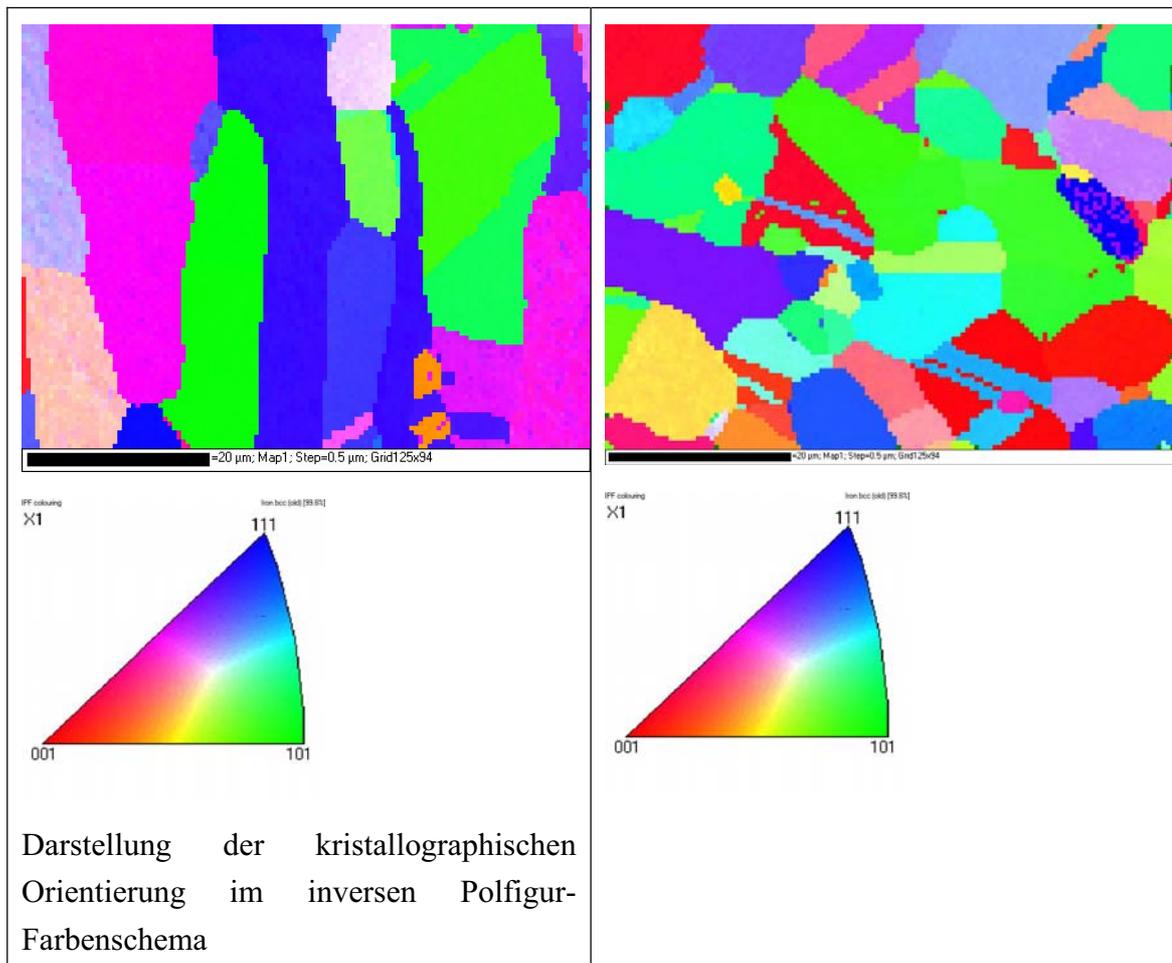


Abb. 115: EBSD-Aufnahme in Längs- und Querrichtung am Duplexstahl (Böhler A903), Darstellung der kristallographischen Orientierung im Probenkoordinatensystem

Die unterschiedlichen Lösungswärmen der Elemente im kubischflächenzentrierten Austenit und im kubischraumzentrierten Ferrit bewirken eine phasenabhängige Separation der Legierungselemente in der Abb. 116. Die Triebkräfte sind ähnlich dem Beispiel im Kapitel 6.2.2. Die Missorientierung, die ein Maß für kleine Orientierungsänderungen um einen Punkt darstellt, ist ebenfalls in der Abb. 116 dargestellt.

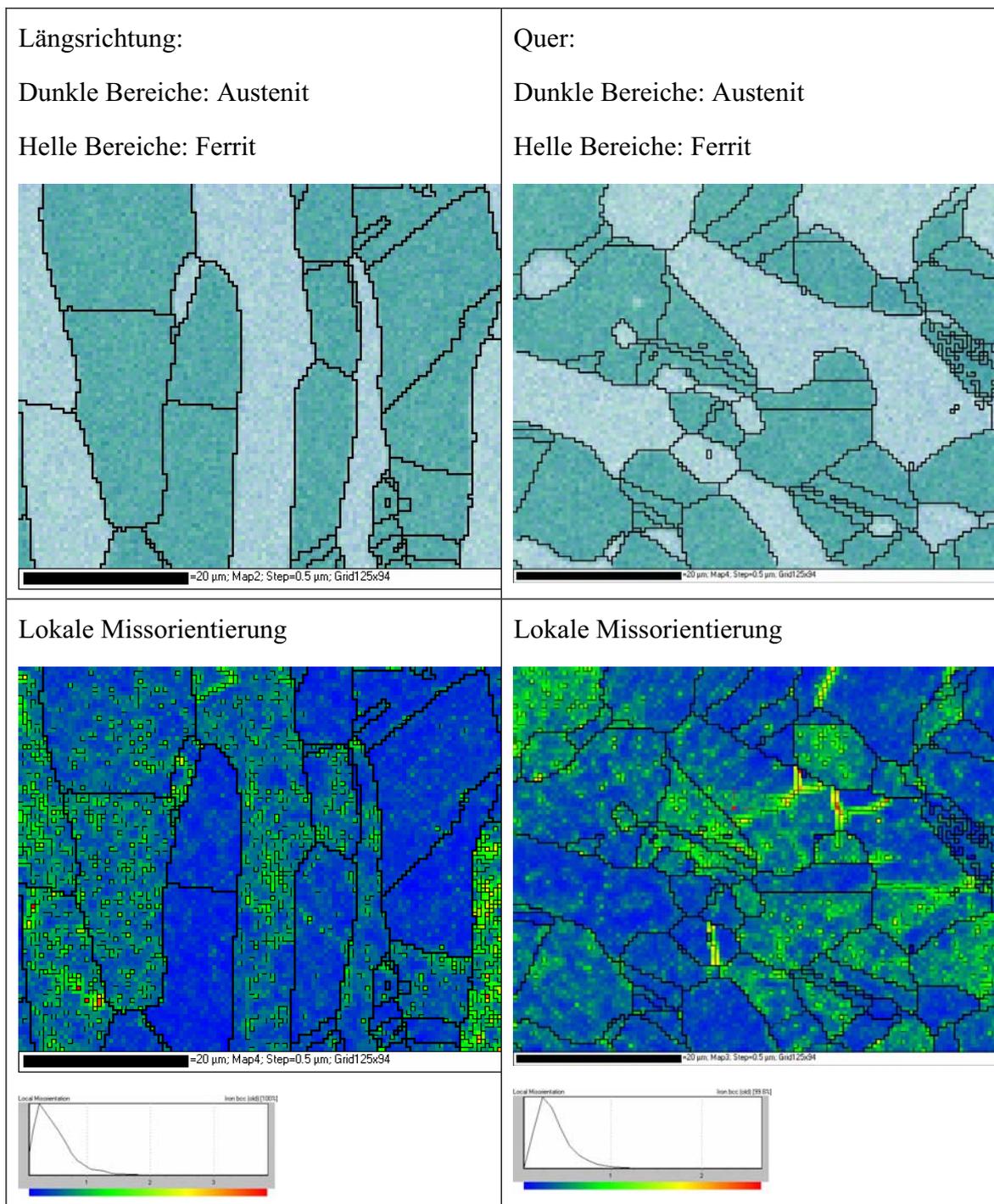


Abb. 116: Oben: Phasen: Helle Bereiche: Ferrit, dunkle Bereiche: Austenit; bestimmt aus EDX-Messungen von Eisen und Nickel – Unten: lokale Missorientierung berechnet aus den EBSD-Messungen: blau: nieder, rot: hoch – von Duplexstahl (Böhler A903)

Erhöhte Missorientierungen sind nicht auf eine der beiden Phasen beschränkt, sondern treten sowohl im Austenit und Ferrit auf. Die Abb. 117 zeigt an Längs- und Quer- richtung mit dem EDX-Detektor bestimmte Konzentrationen der unterschiedlichen

Legierungselemente an. Gleichzeitig sind Groß- und Kleinwinkelkorngrenzen dargestellt, die aus den EBSD-Messungen stammen.

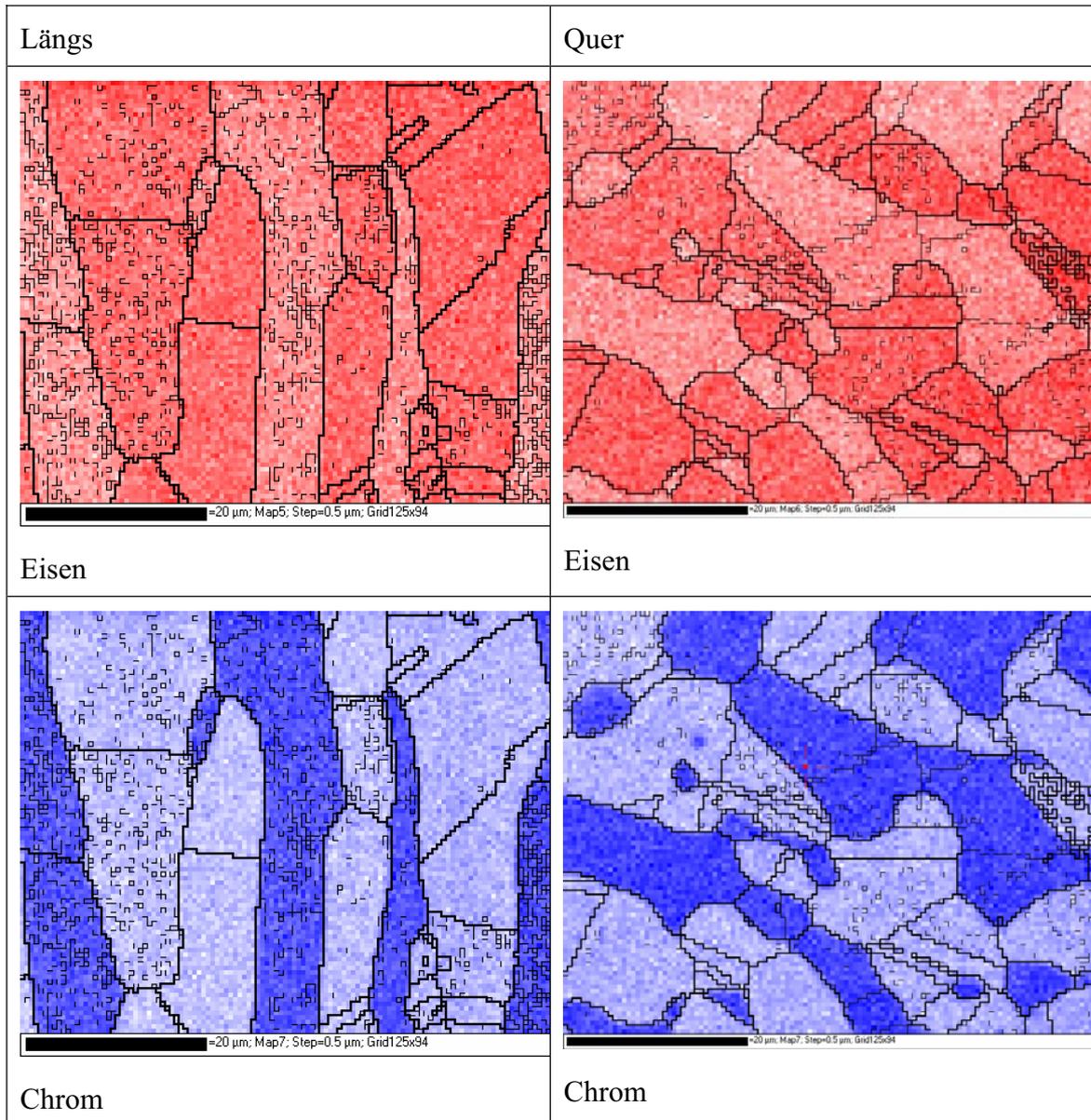


Abb. 117: EDX-Messung zur Darstellung der unterschiedlichen Konzentration an Legierungselemente im Austenit und Ferrit (dunkel entspricht einer hohen Konzentration) an Duplexstahl (Böhler A903)

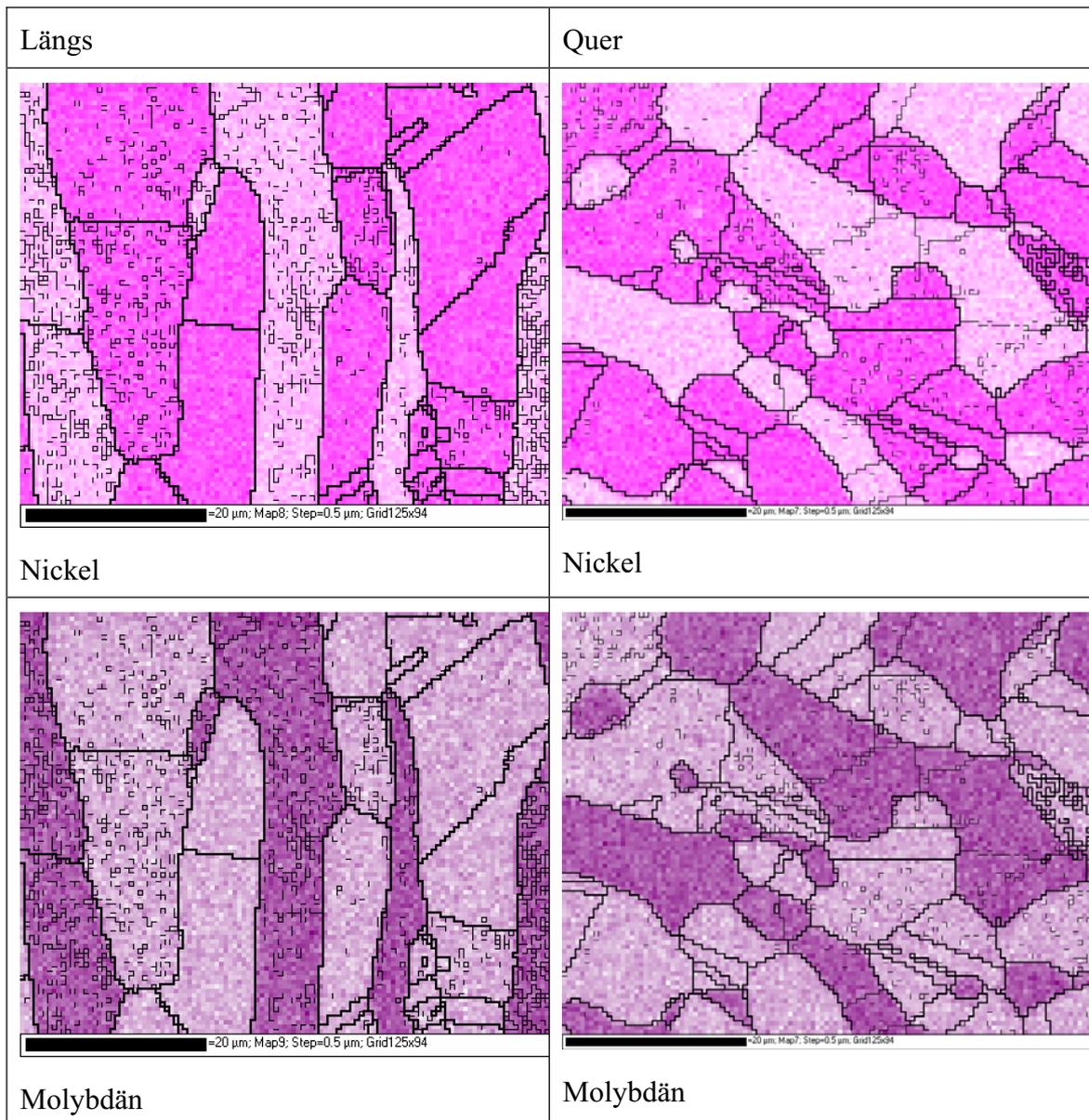


Abb. 117: EDX-Messung zur Darstellung der unterschiedlichen Konzentration an Legierungselemente im Austenit und Ferrit (dunkel entspricht einer hohen Konzentration) an Duplexstahl (Böhler A903)

Die Konzentrationsmessungen mit dem EDX-Detektor zeigen, dass es im Austenit zu einer Anreicherung von Nickel und zu einer Anreicherung von Molybdän und Chrom im Ferrit kommt.

7.1.2 Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrieanalyse

Eine Probe des Duplex A903 wird linear in 4 Stunden auf 1050°C aufgeheizt, anschließend 30 Minuten auf dieser Temperatur gehalten und in 4 Stunden erneut linear auf Raumtemperatur abgekühlt. Während der gesamten Wärmebehandlung werden Röntgendiffraktogramme aufgenommen. Aus den Diffraktogrammen werden Phasenteile, Gitterparameter und Gitterverzerrungen bestimmt.

Während des Aufwärmens steigt der Austenit zwischen Raumtemperatur und 760°C von ca. 42 Gewichts% auf 50 Gewichts% an (siehe Abb. 118). Zwischen 760°C und 850°C erhöht sich der Austenitanteil auf 79% an, bis 1000°C wird sogar ein geringer Abfall bis auf 71% beobachtet. Während des isothermen Bereiches steigt der Austenit von 73% auf 84% an. Während des Abkühlens sinkt der Austenitgehalt gering auf 80%.

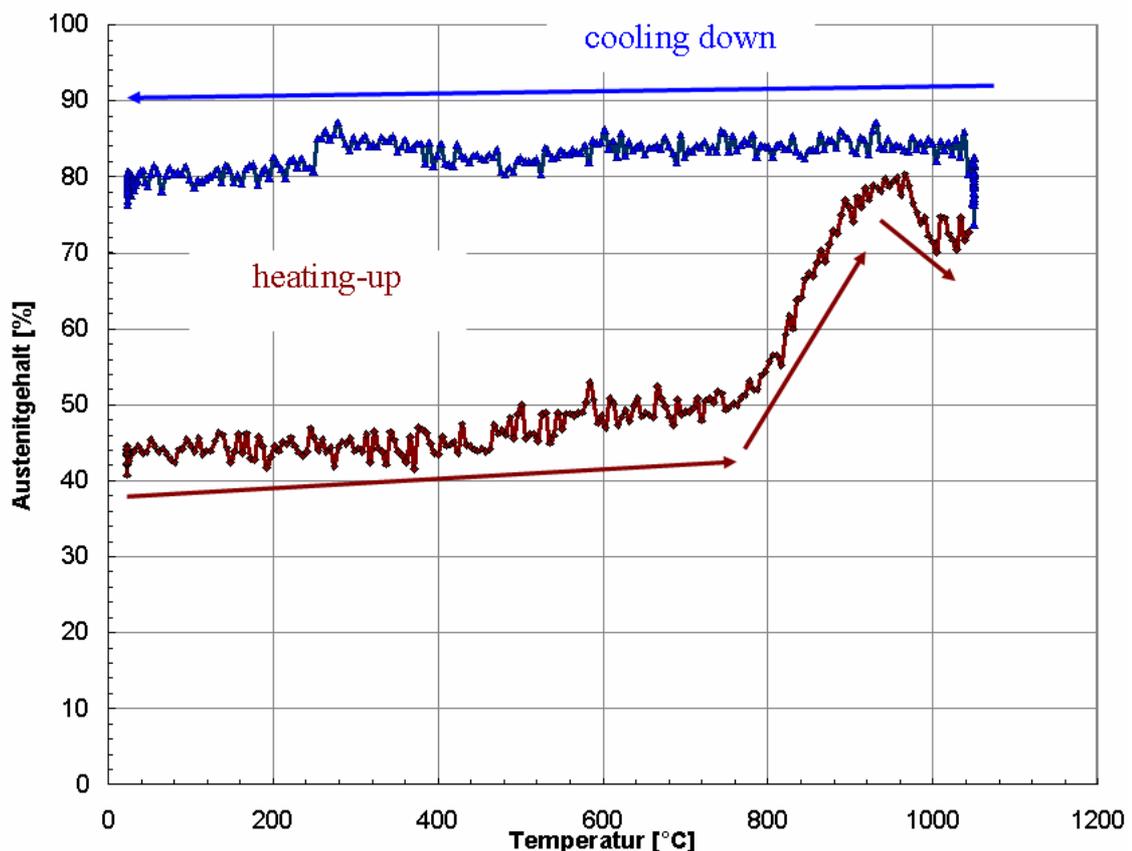


Abb. 118: Austenitgehalt, bestimmt mit Hilfe der Rietveldmethode und des Double-Voigt Modells als Funktion der Temperatur während des Aufheizens und Abkühlens am Duplexstahl A903

Der Gitterparameter des Austenits in Abb. 120 verläuft von Raumtemperatur bis 705°C linear, bis 810°C bleibt er trotz der Temperaturerhöhung auf konstantem Niveau. Beim weiteren Erwärmen und Abkühlen verläuft er entlang einer verschobenen Geraden mit gleicher Steigung. Der neugebildete Austenit führt zu keiner Abweichung des dargestellten linearen Verlaufs des Gitterparameters.

Die REM-Aufnahme nach der Wärmebehandlung in Abb. 120 zeigt, dass sich an den Korngrenzen eine beachtliche Menge von intermetallischen Phasen bilden (dunkle Bereiche). Diese Phasen sind chemisch betrachtet molybdänreich aber eisenarm.

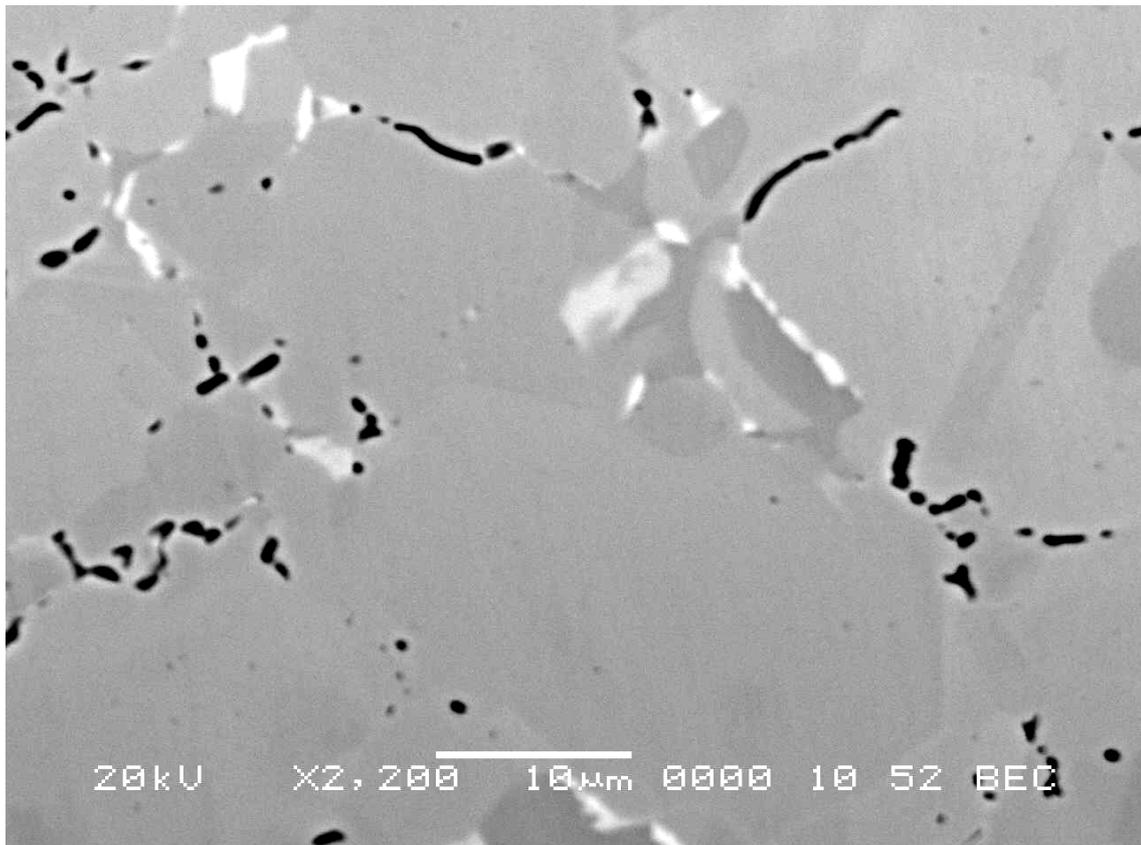


Abb. 119: REM-Aufnahme an der Querprobe nach der Wärmebehandlung vom Duplexstahl A903 - Ausscheidungen an den Korngrenzen und in den Zwickeln – Aufnahme mit rückgestreute Elektronen

Das zur Bildung notwendige Molybdän und Chrom führt zu einer Verarmung dieser Elemente im Ferrit. Vor allem Molybdän ist ein Element mit einem sehr großen Atomradius, eine Verringerung dieses Elements in der kubischraumzentrierten Phase führt zu einer Verringerung des Gitterparameters. Deswegen wird im Verlauf des Gitterparameters von Ferrit zwischen 515°C und 850°C trotz der Temperaturerhöhung nur ein minimaler Anstieg beobachtet. Zwischen 850°C und 1000°C wird ein über-

proportionaler Anstieg im Gitterparameter des Ferrits beobachtet, der mit dem Bereich der Umwandlung von Ferrit zur Austenit übereinstimmt. Wie bereits oben erwähnt, steigt der Gitterparameter des Austenits in diesem Bereich nur thermisch bedingt, der Überschuss an Molybdän und Chrom baut sich im restlichen Ferrit ein. Während des Abkühlens gibt es zwischen 910°C und 800°C eine geringe Abweichung vom linearen Verlauf, deren Ursache in der Bildung von Ausscheidungen erklärt werden kann.

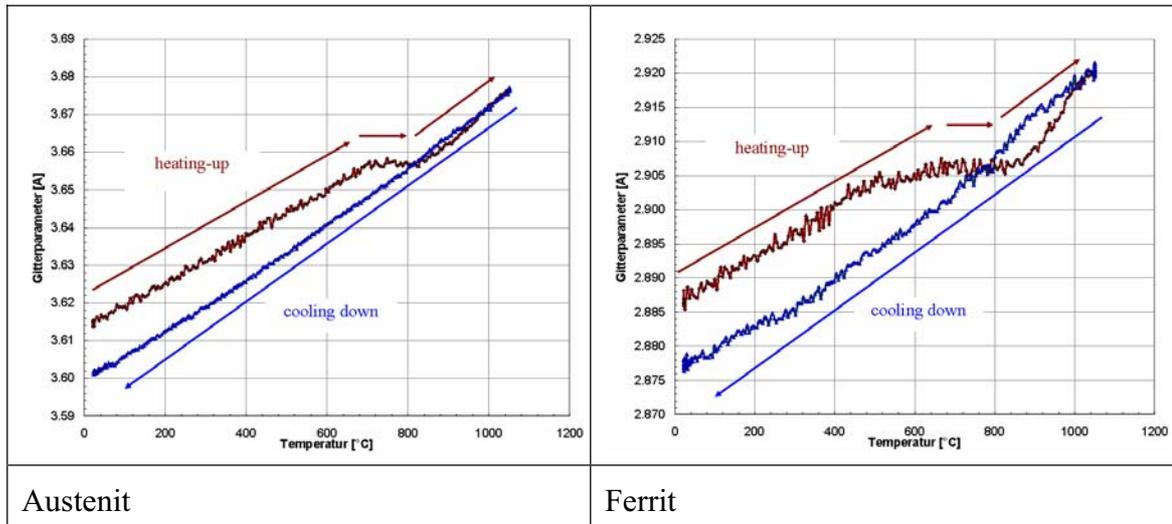


Abb. 120: Gitterparameter von Austenit und Ferrit bestimmt aus den Röntgendiffraktogrammen mittels der Rietveldmethode und dem Double-Voigt Modell als Funktion der Temperatur für das Aufheizen und Abkühlen am Duplexstahl A903

Der Verlauf der Gitterverzerrung im Austenit (siehe Abb. 121) bleibt bis 460°C nahezu unverändert. Bis 750°C nimmt die Gitterverzerrung ab, beginnt jedoch mit der Umwandlung von Ferrit zu Austenit erneut zu steigen, ohne den ursprünglichen Wert zu erreichen. Ab 820°C bis 1050°C nimmt die Gitterverzerrung ab und erreicht ein Maß, das an der Auflösungsgrenze des verwendeten Diffraktometers liegt. Dieses Niveau bleibt während des Abkühlens bis 500°C bestehen und steigt anschließend fast bis auf das ursprüngliche Niveau. Bei der Gitterverzerrung des Ferrits wird bis 600°C ein kleiner, dennoch messbarer Anstieg detektiert. Während des weiteren Aufheizens sinkt die Gitterverzerrung im Ferrit ebenfalls stark ab. Als Folge der bereits geringen Ferritmenge reduziert sich auch die Genauigkeit der Auswertung. Nach dem Abkühlen erreicht die Gitterverzerrung des Ferrits erneut den ursprünglichen Wert der Gitterverzerrung, welcher vor der Wärmebehandlung vorlag.

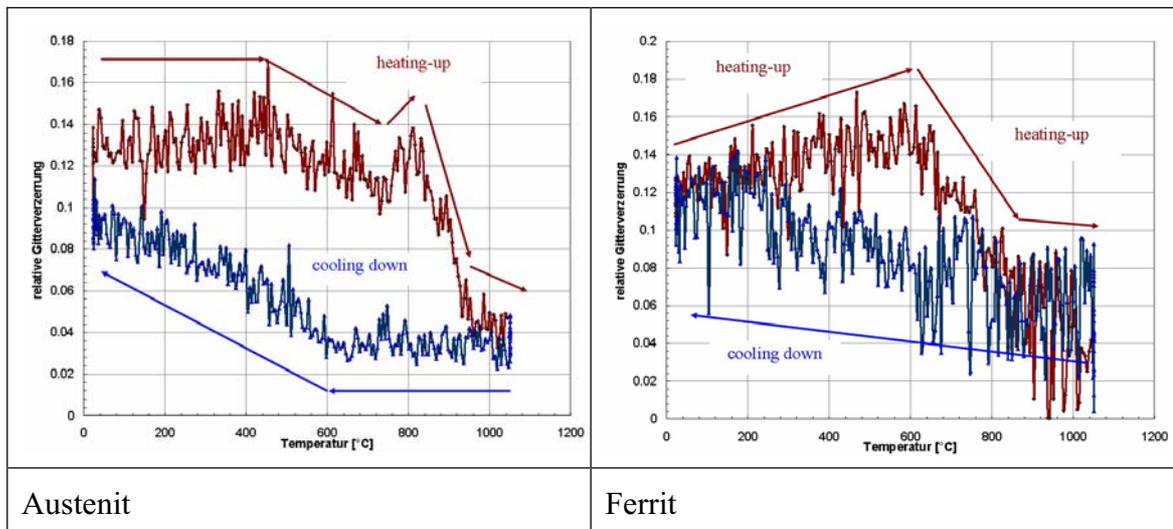


Abb. 121: Relative Gitterverzerrung von Austenit und Ferrit, bestimmt aus den Röntgendiffraktogrammen mit Hilfe des Double-Voigt Modells als Funktion der Temperatur während des Aufheizens und des Abkühlens am Duplexstahl A903

7.1.3 Gefüge nach der Wärmebehandlung

Nach der Wärmebehandlung wird von der Probe am Rasterelektronenmikroskop mittels des EBSD-Systems und dem EDX-Detektors das Gefüge aufgenommen. Die Abbildungen dazu finden sich in der Abb. 122. Hohe lokale Missorientierungen treten sowohl im Austenit als auch im Ferrit auf.

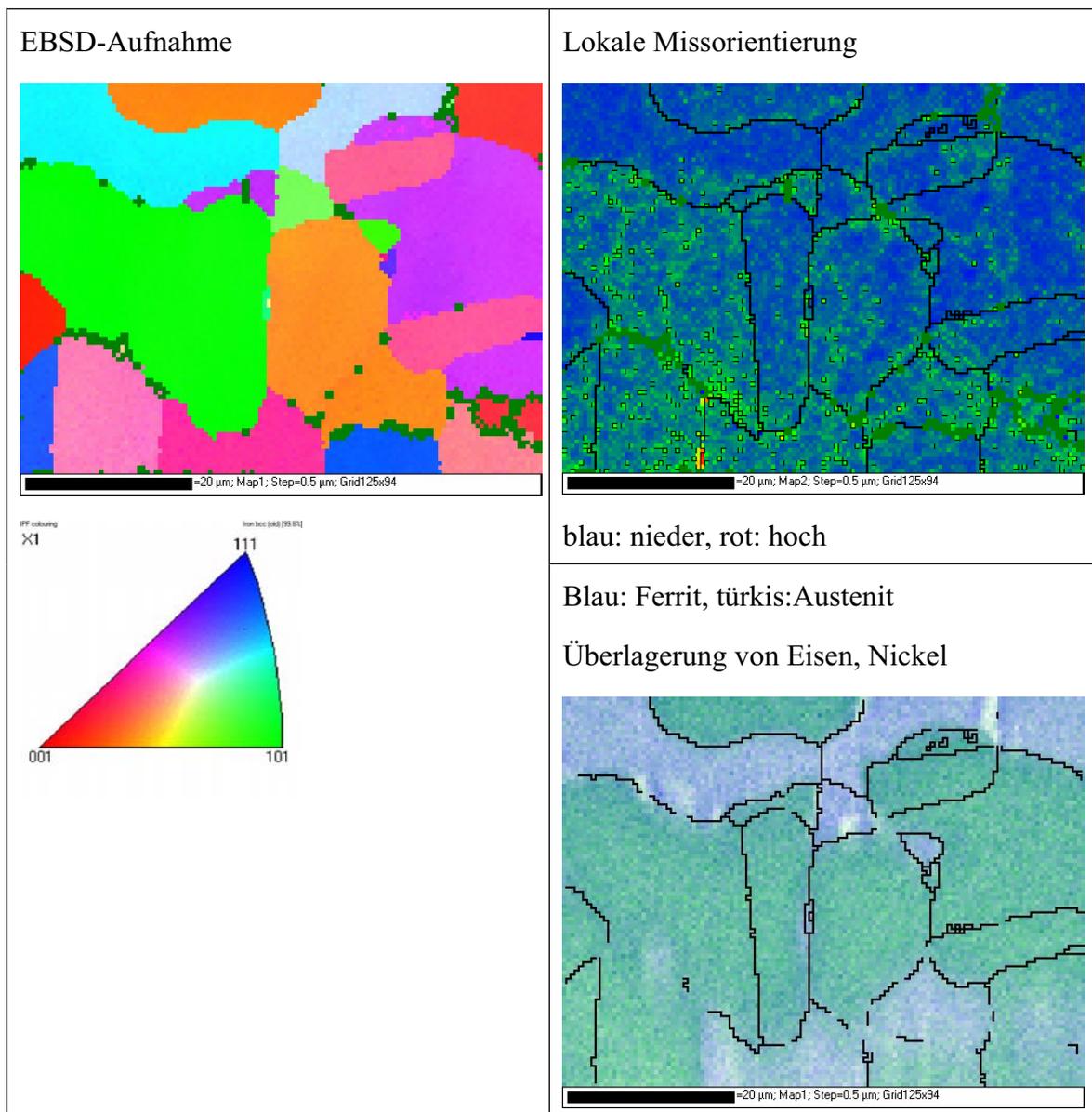


Abb. 122: EBSD-Aufnahme und lokale Missorientierung nach der Wärmebehandlung sowie Zuordnung des Gefüges zu Ferrit und Austenit mit den EDX-Messungen, Quergefüge vom Duplexstahl A903

Die örtliche chemische Zusammensetzung der wichtigsten Legierungselemente des A903 wird in der Abb. 123 dargestellt, die Korngrenzen sind den EBSD-Aufnahmen entnommen. In Abb. 123 so wie in Abb. 119 wird die Lage der Ausscheidungen im Quergefüge deutlich sichtbar.

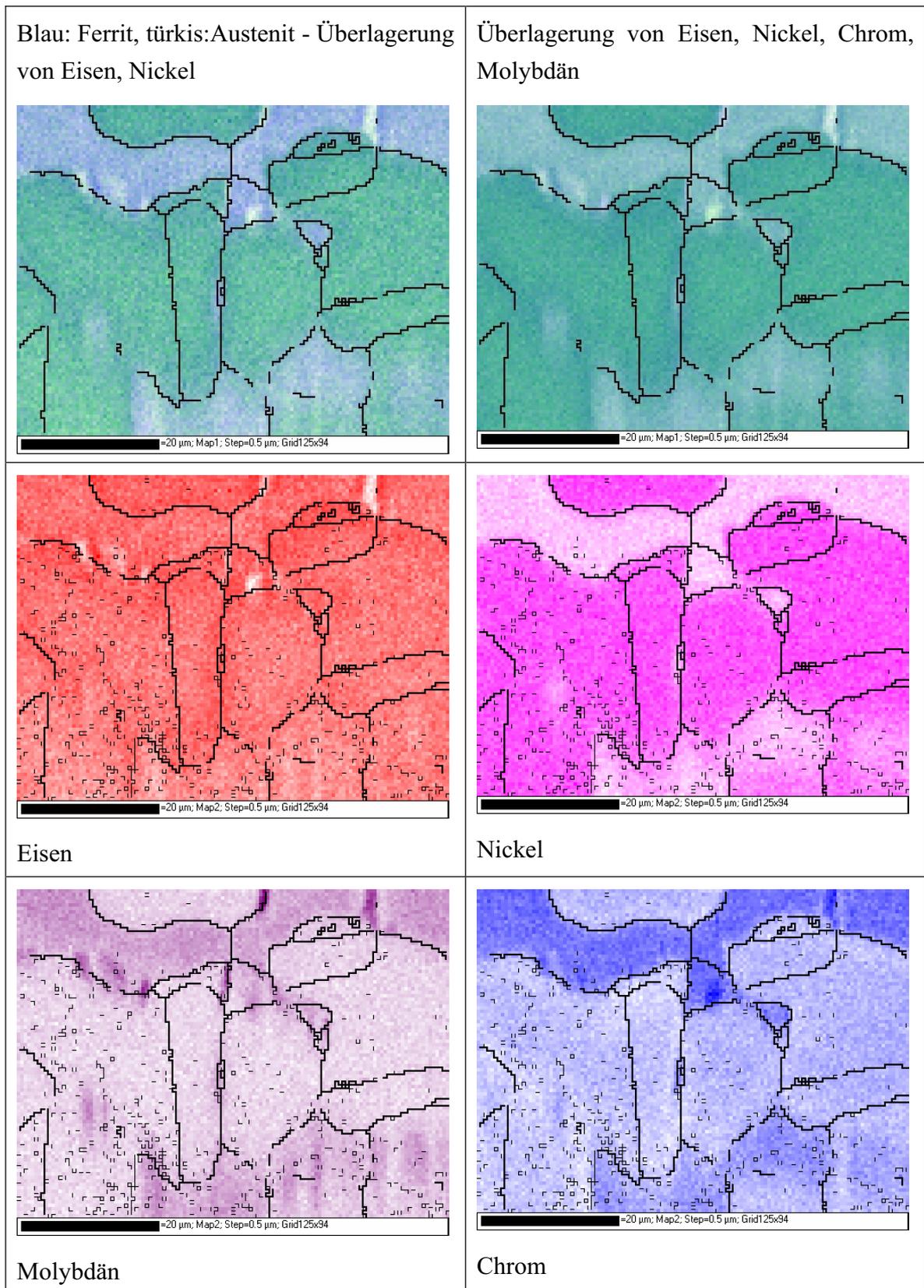


Abb. 123: Örtliche Aufnahme der chemischen Zusammensetzung mittels EDX-Detektor und aus den EBSD-Aufnahmen bestimmte Korngrenzen, Quergefüge vom A903

7.2 Anwendung der Röntgendiffraktometrie an einem kaltgezogene nickelfreien austenitischen Werkstoff

Die chemische Zusammensetzung des untersuchten nickelfreien Austenits (Böhler P558) ist in der folgenden Tab. 17 dargestellt.

Tab. 17: Chemische Zusammensetzung in Gewichts% (Anhaltswerte) der Böhlermarke P558

P558	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	N
	0,20	0,45	10,50	17,25	3,30	Max 0,05	0,53

Bei dieser Legierung handelt es sich um einen hochkorrosionsbeständigen, nickelfreien austenitischen Stahl, der sich durch seine exzellente Biokompatibilität sowie durch hohe Korrosionsbeständigkeit auszeichnet. Aufgrund der vorhandenen Eigenschaften wird diese Legierung vorzugsweise für den Einsatz in der Uhren- und Schmuckindustrie sowie für medizinische Anwendungen und in der Dentaltechnik verwendet [124].

Beim Einsatz für Hochfestanwendungen wird das große Kaltverfestigungspotential genutzt. Wie in der Arbeit von G. Saller [125] gezeigt wird, werden durch das Kaltziehen im kubisch flächenzentrierten Gitter eine hohe Defektdichte erzeugt. Es bilden sich Zwillinge, je nach Verformungsgrad auch sekundäre Zwillinge sowie eine ausgeprägte Textur, die durch die Vorzugsrichtung während des Kaltziehens beeinflusst wird. Die Zugfestigkeit und der Kaltverformungsgrad zeigen näherungsweise einen linearen Zusammenhang, eine Kaltverformung von 50% bewirkt ungefähr eine Verdoppelung der Zugfestigkeit. Die Festigkeitssteigerung mit zunehmender Kaltverformung geht mit einer Verminderung der Bruchdehnung einher. Die zunächst steil abfallende Kurve verflacht aber bei hohen Kaltumformgraden. Mit steigender Kaltverformung verschiebt sich die Kerbschlagübergangstemperatur zu höheren Temperaturen und die Kerbschlagarbeit in der Hochlage wird deutlich geringer. Durch die Kaltverformung kommt es zu einer deutlichen Verschiebung der Lochkorrosionspotentiale hin zu niedrigeren elektrischen Spannungswerten [125].

Proben des P558 werden zwischen 0% (lösungsgeglüht) und 70% kaltverformt. Der Kaltverformungsgrad KV-Grad wird mit Gl. 24 bestimmt.

$$KV - Grad = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \quad \text{Gl. 24}$$

KV-Grad	Kaltverformungsgrad
A_0	Querschnittsfläche vor der Kaltverformung
A_1	Querschnittsfläche nach der Kaltverformung

Aus den Röntgendiffraktogrammen der unterschiedlich kaltverformten Proben wird für jeden einzelnen Beugungsreflex eine Defektdichte bestimmt. Zur Darstellung der Defekte wird die röntgenographisch bestimmte relative Gitterverzerrung herangezogen. Die Gitterverbreiterung durch die endliche Domänengröße wird wegen der anisotropen Gitterverbreiterung jedes einzelnen Beugungsreflexes in Abb. 124 nicht berücksichtigt.

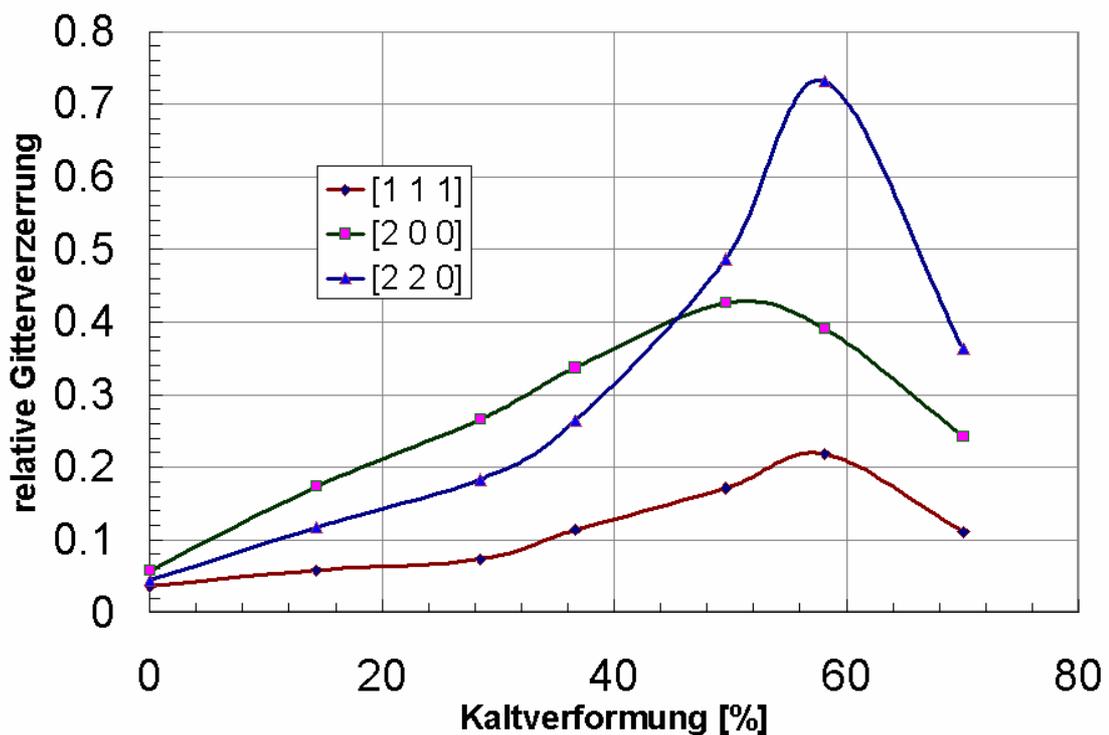


Abb. 124: Gitterdefekte der einzelnen Beugungsreflexe dargestellt mittels „relativer Gitterverzerrung“, bestimmt aus den Röntgendiffraktogrammen des kaltverformten Austenits P558

Die Gitterverzerrung als Funktion der Kaltverformung ist sehr stark vom jeweiligen Beugungsreflex abhängig. Ein isotropes Modell mit einer Standard *size-strain*-Analyse,

die standardmäßig in der vorliegenden Arbeit verwendet wird, liefert wegen der anisotropen Gitterverzerrungen bereits größere Abweichungen. Auffallend in der Abb. 124 erscheint, dass die die relative Gitterverzerrung je nach Reflex zwischen 50% und 60% Kaltverformung ein Maximum erreicht und anschließend wieder zu sinken beginnt. Das ist auch der Bereich, in welchem bei ähnlichen Legierungen sekundäre Zwillinge auftreten [125].

7.2.1 Hochtemperatur-Röntgenbeugung an einem Austenit mit 70% Kaltverformung

Die Probe mit dem höchsten Kaltverformungsgrad (70%) in Abb. 124 wird mit 5K/min auf 1050°C aufgeheizt, anschließend folgt ein isothermer Schritt von 30min. Die anschließende Abkühlung erfolgt mit 5K/min auf Raumtemperatur. Während des gesamten Versuches werden Röntgendiffraktogramme aufgezeichnet. Aus den Röntgendiffraktogrammen wird mit Berücksichtigung die relative Gitterverzerrung als isotrope Größe ausgewertet, das Ergebnis ist in der Abb. 125 dargestellt.

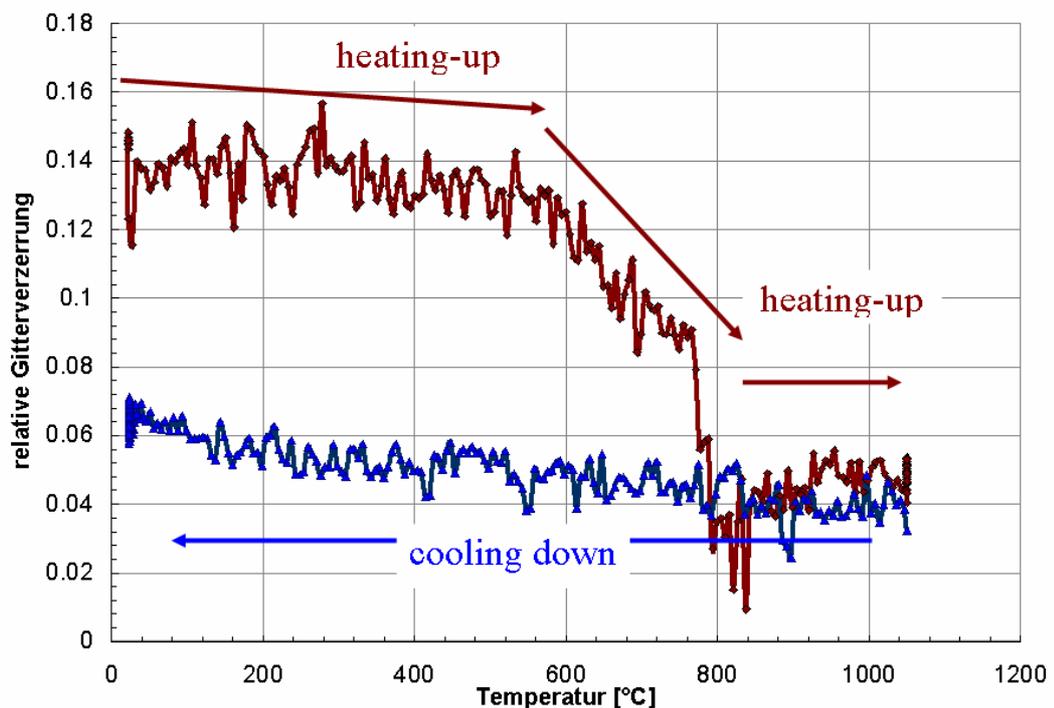


Abb. 125: Relative Gitterverzerrung, bestimmt aus den Hochtemperatur-Röntgendiffraktogrammen während der Wärmebehandlung an einem mit 70% kaltverformten Austenit (Böhler P558)

Bereits während des Aufheizens baut sich ab 580°C bis 765°C ein Teil der Gitterdefekte linear mit der Temperatur ab. Diese Abnahme verstärkt sich weiters im Temperaturbereich von 765°C bis 810°C. Bis 900°C kann erneut ein geringer Anstieg beobachtet werden. Typische Gitterdefekte sind Versetzungen, Leerstellen, interstitielle Atome, Stapelfehler und Zwillingsgrenzen. Die Mechanismen, welche zu einer Verringerung der Defektdichte im kubischflächenzentrierten Gitter führen, sind Erholungs- und Rekristallisationseffekte [92]. Die stattfindenden Erholungsmechanismen sind stark temperaturabhängig, in der Realität laufen viele dieser Prozesse jedoch simultan ab. Die Rekristallisationsmechanismen sind sehr stark von der Keimbildungs- sowie der Wachstumsrate abhängig und finden bei höheren Temperaturen als die Erholungsvorgänge statt. Während des Abkühlens nimmt die Gitterverzerrung über den gesamten Bereich, verstärkt ab 400°C, erneut gering zu. Insgesamt wird jedoch bei weitem nicht mehr das ursprüngliche Niveau erreicht.

Literaturverzeichnis

- [1] Harald Krischner und Brigitte Koppelhuber-Bitschnau: Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode. Eine Einführung. 5., neubearbeitete Auflage, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, Braunschweig/Wiesbaden, (1994).
- [2] Arnt Kern: Hochtemperatur-Rietveldanalysen: Möglichkeiten und Grenzen, Heidelberger Geowissenschaftliche Abhandlungen, Band 89, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (1998).
- [3] H.M. Rietveld: Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Cryst.* (1967), 22, 151-152.
- [4] H.M. Rietveld: A profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, *J. Appl. Cryst.* 2, (1969), 65-71.
- [5] Göbel Mirrors for Parallel-Beam Conditions. Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany (1998).
- [6] Analysis of Samples containing Fe with the SOL-X Detector. LAB REPORT XRD 42. Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany (2001).
- [7] Robert W. Cheary und Alan A. Coelho: Synthesizing and Fitting Linear Position-Sensitive Detector Step-Scanned Line Profiles. *J, Appl. Cryst.*, 27, (1994), 673-681.
- [8] HTK 1200, High Temperature Oven Camera Instruction Handbook. Document number: B40IB02-B, Anton Paar GmbH, Graz, Austria, (1999).
- [9] J. B. Nelson and D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc. (London)*, 57, (1945), 16.
- [10] A. Taylor: X-ray Metallography, John Wiley & Sons, Inc., New York, London, (1961).
- [11] B. E. Warren: X-Ray Diffraction, General Publishing Company, (1990). Nachdruck aus 1969, Addison-Wesley Publishing Company.

- [12] Robert W. Cheary und Alan A. Coelho: A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting. - *J. Appl. Cryst.*, 25, (1992), 109-121.
- [13] Diffrac plus, TOPAS/TOPAS R/TOPAS P, Version 3.0, User's Manual, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany (2005).
- [14] J. Bergmann, R. Kleeberg: Improving the Accuracy of Size/Micro Strain Estimation by First Principle Monte Carlo Raytraced Fundamental Parameter Profiles, <http://www.bgm.de/download/srm660a.pdf>, Downloaddatum 10.05.2010.
- [15] Robert W. Cheary und Alan A. Coelho: Axial Divergence in a Conventional X-ray Powder Diffractometer I, Theoretical Foundations, *J. Appl. Cryst.*, 31, (1998), 851-861.
- [16] Robert W. Cheary und Alan A. Coelho: Axial Divergence in a Conventional X-ray Powder Diffractometer I, Theoretical Foundations, *J. Appl. Cryst.*, 31, (1998), 851-861.
- [17] Jörg Bergmann: Beiträge zur Auswertung und Versuchsplanung in der Röntgenpulverdiffraktometrie, Dissertation, Dresden (1984).
- [18] Davor Balzar and Hassel Ledbetter: Accurate Modeling of Size and Strain Broadening in the Rietveld Refinement: The "Double-Voigt" Approach. *Advances in X-Ray Analysis*, Vol. 38, Edited by P. Predecki et al., Plenum Press, New York, (1995), 397-404.
- [19] Robert Haberkorn: Personal communication, (1999). (zitiert nach [13])
- [20] R. Stokes and J. C. Wilson, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 38, (1942), 313. (zitiert nach [11])
- [21] D. Balzar: Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis. – *Microstructure Analysis from Diffraction*, edited by R. L. Snyder, H. H. Bunge, and J. Fiala, International Union of Crystallography, (1999). (zitiert nach [13]).

- [22] D. C. Hurley, D. Balzar, P. T. Purtscher and K. W. Hollman: Nonlinear ultrasonic parameter in quenched martensitic steels, *Journal of Applied Physics*, 83, (1998), 4584-4588.
- [23] T. Ungar and A. Borbely: The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: A new approach to line profile analysis, *Appl. Phys. Lett.*, 69, (1996), 3173-3175.
- [24] H. Stroppe, D. Witzmann: Die röntgenographische Messung von inhomogenen Gitterverzerrungen und Versetzungsdichten an plastisch verformten polykristallinen Metallen, *Wissenschaftliche Zeitschrift der Technischen Hochschule Otto von Guericke Magdeburg*, 13, (1969). Heft 2.
- [25] Friedwin Sturm: Einfluß der tetragonalen Verzerrung kubischer Gitter auf die Breite von Röntgen-Beugungslinien, *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 41, (April 1970), Heft 4.
- [26] Albert Kochendörfer: Die Bestimmung der Teilchengröße und Gitterverzerrungen in kristallinen Stoffen aus der Breite der Röntgenlinien, *Z. Kristallogr. (A)* 105, (1944), 393-480.
- [27] Albert Kochendörfer und Friedrich Trimborn: Röntgenografische Ermittlung von Gitterstörungen an Karbonyleisenpulvern, *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 31, (August 1960), Heft 8.
- [28] http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1_ge/kap_4/illustr/g4_1_2.html
- [29] <http://www.gm.fh-koeln.de/~winkel/winkel/scriptwu/versetz.doc>
- [30] N. Ji, L. Lebrun, J. M. Sprael: Analysis of Broadened X-ray Diffraction Profiles: Application to the Characterization of Carbon Steels, *Materials Science and Engineering*, A127, (1990), 71-77.

- [31] B. Marinkovic, R. R. de Avillez, A. Saavedra, F. C. R. Assunção: A Comparison between the Warren-Averbach Method and Alternate Methods for X-Ray Diffraction Microstructure Analysis of Polycrystalline Specimens, *Materials Research*, Vol.4 No.2, (2001), 71-76.
- [32] T. Ungár, A Borbély: The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: A new approach to line profile analysis, *Appl. Phys. Lett.*, 69, (21), (1996), 3173-3175.
- [33] T. Ungár, J. Gubicza, G. Ribár and A. Borbély: Crystallite size distribution and dislocation structure determined by diffraction profile analysis: principles and practical application to cubic and hexagonal crystals, *J. Appl. Cryst.*, 34, (2001), 298-301.
- [34] T. Ungár, S. Ott, P. G. Sanders, A. Borbely, J. R. Weertman: Dislocations, Grain Size and Planar Faults in nanostructured Copper determined by high resolution x-ray diffraction and a new procedure of peak profile analysis, *Acta mater.*, 46, (1998), 3693-3699.
- [35] E. Schaeler, M. Zehetbauer, T. Ungár: Measuremt of screw and edge dislocations density by means of X-ray Bragg profile analysis, *Materials Science and Engineering A319-321*, (2001), 220-223.
- [36] Á. Révész, T. Ungár, A. Borbély and J. Lendvai: Dislocations and grains size in ball-milled iron powder, *NanoStructured Materials*, Vol. 7, No. 7, (1996), 779-788.
- [37] J. D. Eshelby: The continuum theory of lattice defects, *Solid State Phys.* Vol. 3, 79, (1956).
- [38] G. K. Williamson and R. E. Smallman: Dislocation densities insome annealed and cold-worked metals from Measurements on the X-Ray Debye-Scherrer Spectrum, *Philos. Mag.*, Vol. 1, No 34, (1956).
- [39] Thomas Bayes: An Essay Towards Solving a Probleme in the Doctrine of Chances, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, (1763).

- [40] William M. Bolstad: Introduction to Bayesian Statistics, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, (2004).
- [41] Peter Congdon: Bayesian Statistical Modelling, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, (2001).
- [42] David J.C. MacKay: Information Theory, Inference, and Learning Algorithms, Cambridge University Press, Version 7.2, (2005).
- [43] Metropolis-Hastings algorithm, Wikipedia, the free encyclopedia, Downloaddatum: 18.07.2008, Änderung der Seite 10. Juli 2008
http://en.wikipedia.org/wiki/Metropolis%E2%80%93Hastings_algorithm
- [44] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga: Methoden der Thermischen Analyse, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, (1989).
- [45] Dietrich Schultze: Differentialthermoanalyse, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, (1969), herausgegeben in der Reihe: Physikalisch-chemische Trenn- und Meßmethoden, Herausgegeben von E Krell, Band 14.
- [46] Harald Leitner: Zur Kinetik der Sekundärhärtekarbidausscheidungen in Schnellarbeitsstählen, Dissertation , Montanuniversität Leoben. Seite 97-107, (2002).
- [47] DIN 51007, Thermische Analyse; Differenzthermoanalyse; Grundlagen; Beuth-Verlag, Berlin, (1993).
- [48] ASTM E 967, Standard Practice for Temperature Calibration of Differential Scanning Calorimeters and Differential Thermal Analyzers.
- [49] S. Sarge and H.-K. Cammenga, Thermochemica Acta, 94, (1985), 17.
- [50] PTB-Mitteilungen 100, 102, 103 (GEFTA-Empfehlungen).
- [51] Vorschlag der ICTAC-Arbeitsgruppe Standardisierung 1985.
- [52] Dean, Lange's Handbook of Chemistry, 13th edition, (1985).

- [53] Donald G. Archer: Thermodynamic Properties of Synthetic Sapphire ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), Standard Reference Material 720 and the Effect of Temperature-Scale Differences on Thermodynamic Properties, J. Phys. Chem. Ref. Data, 22, (1993), 1441-1453.
- [54] M. Wießner, S. Kleber, A. Kulmburg: In-situ Untersuchungen während des Anlassens eines Schnellarbeitsstahls mit Hilfe der Röntgenbeugung, 7. Workshop Zeit- und temperaturlaufgelöste Röntgen-Pulver-Diffraktometrie: Industrielle Anwendungen in der Werkstofftechnik (2005).
- [55] S. Karagöz, H.-O. Andren: Secondary Hardening in High Speed Steels, Z. Metallkunde 1988, 83, 386-394
- [56] A. Kulmburg, E. Kaiser, S. Wilmes: Rationalisierungsmöglichkeiten beim Anlassen von Schnellarbeitsstählen, HTM 1987, 42, 133-138.
- [57] A. Kulmburg, E. Kaiser, F. Korntheuer, S. Wilmes, Einfluß der Haltedauer auf die Vorgänge beim Anlassen von Schnellarbeitsstählen, HTM 1988, 43, 224-228
- [58] G. A. Roberts, J. C. Hamaker, A. R. Johnson: Tool Steels, Third Edition, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1962.
- [59] Johan Bratberg: Investigation and modification of carbide sub-systems in the multicomponent Fe-C-Co-Cr-Mo-Si-V-W system, Z. Metallkd. 96 (2005) 4, p335-344.
- [60] Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, 8th Edition, Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin, 1994, V₈C₇, p1536.
- [61] Sabine Purger: Quantitative phase analysis on steel alloys by x-ray diffraction, Diplomarbeit Mai 2000.
- [62] Birgit Kunert : Messungen mit Cu K α -Strahlung, 2007.
- [63] ICSD Collection Code 63186, Iron tungsten carbide (3/3/1).

- [64] Yang Q., Andersson S.: Application of coincidence site lattices for crystal structure description. Part I: $\sigma=3$, Acta Crystallographica B 39, 1983.
- [65] Tornberg C, A. Fölzer. New Optimised Manufacturing Route for PM Tool Steels and High Speed Steels. Proceedings of the 6th International Tooling Conference: The Use of Tool Steels: Experience and Research, Vol. 1. Karlstadt, Sweden, September 10-13; 2002, p.305-316.
- [66] Mesquita RA, Barbosa CA. High Speed Steel Produced Through Conventional Casting, Spray Forming and Powder Metallurgy. Proceedings of the 6th International Tooling Conference: The Use of Tool Steels: Experience and Research, Vol. 1. Karlstadt, Sweden, September 10-13; (2002), 325-337.
- [67] Kulmburg A, Hribernik B, Kaiser E, Korntheuer F, Deutscher P. Beitrag zur Wärmebehandlung von pulvermetallurgisch hergestellten Werkzeugstählen. HTM, 45, (1990), 200-205.
- [68] Maili I, Rabitsch R, Liebfahrt W, Makovec H, Putzgruber E. New Powder Metallurgy High Speed Steel with Excellent Hot Hardness. Proceedings of the 6th International Tooling Conference: The Use of Tool Steels: Experience and Research, Vol. 1. Karlstadt, Sweden, September 10-13, (2002), 317-323.
- [69] Wojcieszynski AL, Kajinic A. New PM Super High Speed Steel with balanced properties for advanced applications. Proceedings of the 7th International Tooling Conference, Tooling materials and their applications from research to market, Vol. 1. Politecnico di Torino, Italy, May 2-5 May, (2006), 111-117.
- [70] Dixon RB, Stasko W, Pinnow KE. Particle Metallurgy Tool Steels, Metals Handbook. Materials Park, OH: ASM International, 11th Edition, (1998), 786-802.
- [71] Stasko W, Westin L, Wisell H. Powder metallurgical high speed steels. Scandinavian Journal of Metallurgy, 25, (1996), 41-46.

- [72] Rosso M. The Excellence of PM Tool Steels, their modern competitiveness, Reliability and Innovation. Proceedings of the 7th International Tooling Conference, Tooling materials and their applications from research to market, Vol. 2. Politecnico di Torino, Italy, May 2-5, (2006), 389-400.
- [73] Boccalini M, Goldenstein H. Solidification of high speed steels. International Materials Reviews, 46, (2001), 92-115.
- [74] Bradbury S. Powder Metallurgy Equipment Manual. Princeton, New Jersey: Powder Metallurgy Equipment Association; 3rd Edition, 1986.
- [75] German RM. Powder Metallurgy science. Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1984.
- [76] M. Wießner, M. Leisch, H. Emminger, A. Kulmburg: Phase Transformation study of a high-speed steel powder by high temperature x-ray diffraction, Mat. Char. 2008; 59:937-943.
- [77] Dobrański L A. Melting and crystallization behaviour of W-V-Si high-speed steels. steel research 1986;57:37-45.
- [78] Lichtenegger G. Entstehung und Stabilität des M_2C -Eutektikums in Schnellarbeitsstählen, Thesis, University Leoben, Leoben, Austria; 1995.
- [79] Riedl R, Karagöz S, Hellmut Fischmeister. Erstarrungsmorphologie der Primärcarbide in nioblegierten Schnellarbeitsstählen des Typs S 6-5-2. Z Metallkunde 1983;74:199-205.
- [80] Ozerskii A D, Fischmeister H, Olsson L, Panova G A. Structure of high-speed steel with high solidification rates. Metal Science and Heat Treatment 1984;26:204-209.
- [81] Cohen M. Retained Austenite. Trans ASM 1949;41:35-94.
- [82] Cheng L, Böttger A, de Keijser Th H, Mittemeijer E J. Lattice Parameters of Iron-Carbon and Iron-Nitrogen Martensites and Austenites. Scr Metall Mater 1990;24:509-514.

- [83] de Meyer M, Vanderschueren D, de Blauwe K, de Cooman BC. The Characterization of Retained Austenite in TRIP Steels by X ray diffraction. Proceedings 41st Mechanical Working and Steel Processing Conference. Baltimore, Maryland, October 24-27; 1999, p. 483-491.
- [84] Entin R I. The Elementary Reactions in the Austenite Pearlite and the Austenite Bainite Transformations. In: Zackay VF, Aaronson HI, editor. Decomposition of Austenite by Diffusional Processes. New York; Interscience Publishers; 1962, p. 295-311.
- [85] Wießner M, Kaiser E. Auswertung von Röntgendiffraktogrammen am Beispiel eines pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstahls. HTM, 60, (2005), 60, 279-283.
- [86] Böhler-Broschüre S504, Ausgabe 2003.
- [87] Wießner Manfred, Kleber Siegfried, Kaiser Egon, Kvas Gerold, Wedl Franz, Prüfbefund 06/2004, Zusammenfassung unterschiedlicher Auswertemethoden (Dilatometrie, Röntgenographie, Rasterelektronenmikroskopie, EDX und Metallographie) im Rahmen der ZTU-Schaubild-erstellung des S504SF, (2004). (Böhler-interner Prüfbericht)
- [88] Wießner M, Kaiser E. Auswertung von Röntgendiffraktogrammen am Beispiel eines pulvermetallurgisch hergestellten Schnellarbeitsstahls. HTM, 60, (2005), 279-283.
- [89] Zdzislaw Lawrynowicz, Andrzej Barbacki: Features of Bainite Transformation in Steels, Advances in Materials Science, Vol 2, No.1 (2), (November 2002).
- [90] T. Ungar, A. Borbely, Applied Phys. Lett. 69, (1970), 3173ff.
- [91] Larry Kaufman und S. V. Radcliffe: „Thermodynamics of the Bainite Reaction“, aus „Decomposition of Austenite by Diffusional Processes“ edited by Zackay and H. I. Aaronson, Mack Printing Company, (1962).
- [92] John D. Verhoeven: Fundamentals of Physical Metallurgy, John Wiley & Sons, New York, (1975).

- [93] C. M. Waymann, edited by R. W. Chan, P. Haasen: Physical Metallurgy, Third, revised and enlarged edition, Part II, (1983).
- [94] J. M. Sprael, H. Michaud: Contribution to X-ray analysis of carbonitrided steel layers, J. Appl. Cryst., 34, (2001) 549-557.
- [95] Günter Gottstein: Physikalische Grundlagen der Materialkunde, Springer-Verlag, (1998).
- [96] Hans-Joachim Eckstein: Wärmebehandlung von Stahl, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, (1969).
- [97] Otto Krisement: Kalorimetrische Untersuchungen zur Kinetik des Martensitanlassens, Archiv für Eisenhüttenwesen, 27, (1957) 731-742.
- [98] A. Haase-Schramm: high-speed steel Lab No. 140, EBSD analysis, Revision 1.0, (15.11.2006).
- [99] M. Leisch and E. Kozeschnik: Position sensitive Atom Probe Study of Precipitates in high speed Steel, Vacuum, 46, (1995), 1155-1157.
- [100] H. Leitner, K. Stiller, H-O. Andren, F. Danoix: Conventional and tomographic atom probe investigations of secondary-hardening carbides, Surface and Interface Analysis, 46, (2004), 540-545.
- [101] L. I. Kogan and R. I. Entin: X-Ray Diffraction Study of the Lattice Parameter of Austenite at Intermediate Transformation Temperatures, Fiz. metal. metalloved., 25, (1968), 2 383-384.
- [102] Franz Wever, Adolf Rose und Walter Peter: Umwandlungsverhalten und Anlassbeständigkeit von Stählen mit sonderkarbidbildenden Legierungselementen, dargestellt am Beispiel eines Vanadinstahls, Archiv für Eisenhüttenwesen, 21, (1950), 367-380.
- [103] Werner Jellinghaus: Anregung der Zwischenstufen-Umwandlung des Stahles durch kleine Mengen von α -Eisen, Archiv für Eisenhüttenwesen, 23, (1952), 459-470.

- [104] Angelica Schrader und Franz Wever: Zur Frage der Eignung des Elektronenmikroskops für die Gefügeuntersuchung von Stählen, Archiv für Eisenhüttenwesen, 23, (1952), 489-495.
- [105] Werner Jellinghausen: Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf den Austenitzerfall und dessen Teilreaktionen, Archiv für Eisenhüttenwesen, 28, (1957), 469-481.
- [106] A. Kulmburg, E. Kaiser und F. Korntheuer: Vorgänge beim Anlassen von Warm- und Kaltarbeitsstählen, HTM, 44, (1989), 83-87.
- [107] H. K. D. H. Badeshia: Bainite in Steels, The Institute of Materials, London, (1992).
- [108] A. Kulmburg: Das Gefüge der Werkzeugstähle – Ein Überblick für den Praktiker. Teil 1: Einteilung, Systematik und Wärmebehandlung der Werkzeugstähle, Prakt. Metallogr. 35, (1998), 180-202.
- [109] A. Kulmburg: Das Gefüge der Werkzeugstähle – Ein Überblick für den Praktiker. Teil 2: Besonderheiten des Gefüges der einzelnen Stahlgruppen, Prakt. Metallogr., 35, (1998), 267-279.
- [110] Makku Nieminen: Properties of powder metallurgically produced maraging steels, Dissertation an der Helsinki Universität,(2005).
- [111] Georg Oswald: Untersuchung an Martensitaushärtenden Stählen auf Eisen-Mangan-Kobalt Basis, Dissertation an der Technischen Universität Berlin, (1982).
- [112] U.K. Vishwanathan, G.K. Dey, V. Sethumadhava: Effects of austenite reversion during overageing on the mechanical properties of 18 Ni (350) maraging steel, Materials Science and Engineering A, 398, (2005), 367-372.
- [113] V.V. Sagaradze: An ultrafine grain structure formed as a result of cyclic $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma$ Transformations, NanoStructured Materials, Vol.9, (1997), 201-204.

- [114] B.N. Goshchitskii, V.V. Sagaradze, A.G. Mukoseev, V.A. Shabashov: Appearance of concentration oscillations during martensitic $\alpha \rightarrow \gamma$ transformation and control of the thermal expansion coefficient in Fe-Ni invars, *Materials Science and Engineering A273-275*, (1999), 453-456.
- [115] Sung-Joon Kim, C. Marvin Wayman: Precipitation Behavior and Microstructural Changes in Maraging Fe-Ni-Mn-Ti Alloys, *Materials Science and Engineering A128*, (1990), 217-230.
- [116] D.H. Ping, M. Ohnuma, Y. Hirakawa, Y. Kadoya, K. Hono: Microstructural evolution in 13Cr-8Ni-2.5Mo-2Al martensitic precipitation-hardened stainless steel, *Materials Science and Engineering A 394*, (2005), 285-295.
- [117] M. Vykliskii, F. Kralik, G. Tuma: Distribution of elements in the α - and γ -phases in chromium-nickel austenitic-ferritic steels, *Avt. Svarka.*, 2, (1964),3-37.
- [118] Yer-Ren Yang: Development of microstructure in high-strength weld deposits, *Dissertation Cambridge*, (1987).
- [119] Koerzimat 1.095, Gerätebeschreibung und Bedienungsanleitung, Institut Dr. Förster, Reutlingen.
- [120] Victoria Anne Yardley: Magnetic Detection of Microstructural Change in Power Plant Steels, *Dissertation Cambridge*, (2003).
- [121] A. Mager: Über den Einfluß der Korngröße auf die Koerzitivkraft, *Annalen der Physik*, 6.Folge, Band 11,(1952),15-16.
- [122] L. J. van der Pauw: A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape, *Philips Research Reports 13(1)*, (1958).
- [123] HKL Technology CHANNEL 5, (2004).
- [124] Böhler P558 ISOEXTRA - hoch korrosionsbeständiger, austenitischer, nickelfreier Stahl Broschüre Böhler-Edelstahl.

- [125] Gabriele Saller: Entwicklung von hoch stickstoffhaltigen austenitischen Cr-Mn-Mo-Ni-Stählen höchster Korrosionsbeständigkeit und Festigkeit, Dissertation, Montanuniversität Leoben, (2006).
- [126] <http://de.wikipedia.org/wiki/Van-der-Pauw-Messmethode>,
Downloaddatum: 22.02.2010