



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN



Christian Doppler
Forschungsgesellschaft

Diplomarbeit

Untersuchung der Bildung von σ -Phase in einem Hyper-Duplex-Stahl während isothermer Wärmebehandlung

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieurs
(Dipl. Ing oder DI) eingereicht an der TU Wien, Fakultät für Maschinenwesen und
Betriebswissenschaften

von

László Sólyom, B.Sc.

Mat.Nr.: 01226784

unter der Leitung von

Associate Prof. Dr.sc. Erwin Povoden-Karadeniz

und

Projektass. Mag. Dr.rer.nat. Roman Schuster

Institut für Werkstoffwissenschaften und Werkstofftechnologie

Wien, 13.06.2023

Ich nehme zur Kenntnis, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

Diplomarbeit

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen von mir selbstständig erstellt wurde. Alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, sind in dieser Arbeit genannt und aufgelistet. Die aus den Quellen wörtlich entnommenen Stellen, sind als solche kenntlich gemacht.

Das Thema dieser Arbeit wurde von mir bisher weder im In- noch Ausland einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt. Diese Arbeit stimmt mit der von den Begutachterinnen/Begutachtern beurteilten Arbeit überein.

Ich nehme zur Kenntnis, dass die vorgelegte Arbeit mit geeigneten und dem derzeitigen Stand der Technik entsprechenden Mitteln (Plagiat-Erkennungssoftware) elektronisch-technisch überprüft wird. Dies stellt einerseits sicher, dass bei der Erstellung der vorgelegten Arbeit die hohen Qualitätsvorgaben im Rahmen der geltenden Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis „Code of Conduct“ an der TU Wien eingehalten wurden. Zum anderen werden durch einen Abgleich mit anderen studentischen Abschlussarbeiten Verletzungen meines persönlichen Urheberrechts vermieden.

Wien, 13.06.2023



„Non exiguum temporis habemus, sed multum perdidimus“

(Es ist nicht wenig Zeit, die wir haben, sondern es ist viel Zeit, die wir nicht nutzen)

Lucius Annaeus Seneca

Abstract

Duplex stainless steels, especially hyper-duplex stainless steels, are known for their extraordinary combination of good mechanical properties and high resistance to corrosion. These properties result from the high fraction and combination of alloying elements and the well-balanced ferrite and austenite duplex structure. However, certain high temperature ranges must not be avoided to prevent formation of nitrides, carbides and other intermetallic phases, like the σ -phase. All of these change the properties of the material, but especial the σ -phase has a massive impact on the material and leads to degraded mechanical properties and corrosion resistance. In this work mainly the early stage σ -phase formation, evolution and growth, as well as the secondary austenite formation ($\alpha \rightarrow \gamma_2$) were investigated in a hyper-duplex stainless steel after isothermal holding at 900-1025 °C in the dilatometer, by using EBSD. The goal was to find locations and sites with respect to the crystallographic orientation relationship between ferrite and austenite and the spatial distribution of those phases where σ -phase forms preferentially. As well as to analyse the σ -phase precipitates in terms of their evolution over the holding time. The EBSD measurements show a clear picture about the influence of the isothermal holding and the grain size on the σ -phase formation. It is shown that the σ -phase absolutely not prefer to form in the early stage at low energy phase boundaries with orientation relationships after Kurdjumov-Sachs and Nishiyama-Wassermann between the austenite and ferrite phases. The observations of this work lead to the conclusion that preferred nucleation sites of the σ -precipitates in the early stage result from local accumulations of alloying elements, mainly molybdenum, due to specific local morphologies of the ferrite- and austenite-phases. This includes areas in which ferrite grains are constricted or completely surrounded by the austenite phase.

Additionally, nanoindentation-mappings were made to demonstrate the significant hardness differences between those 3 phases.

Kurzfassung

Duplex-Stähle, insbesondere Hyper-Duplex-Stähle, verfügen über eine außergewöhnliche Kombination von sehr guten mechanischen Eigenschaften und sehr hoher Korrosionsbeständigkeit. Diese Eigenschaften resultieren aus dem hohen Anteil an Legierungselementen, sowie deren genaue Abstimmung aufeinander und aus einem sehr ausgewogenen 2-phasigen Aufbau aus Ferrit und Austenit. Allerdings müssen bestimmte Hochtemperaturbereiche gemieden werden, um die Bildung von Nitriden, Karbiden und intermetallischen Phasen, wie die σ -Phase, zu verhindern. All diese verändern die Eigenschaften des Materials, insbesondere die σ -Phase hat massive Auswirkungen auf das Material und führt zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften und der Korrosionsbeständigkeit. In dieser Arbeit wurden in erster Linie die σ -Ausscheidung im Frühstadium, sowie deren weitere Entwicklung und Wachstum und die sekundäre Austenit-Bildung ($\alpha \rightarrow \gamma_2$) in einem Hyper-Duplex-Stahl nach isothermer Auslagerung bei 900–1025 °C im Dilatometer, mittels EBSD-Messungen, untersucht. Das Ziel war es bevorzugte Stellen und lokale morphologische Gegebenheiten des Materials, mit Augenmerk auf die kristallographische Orientierungsbeziehung zwischen Ferrit und Austenit, zu charakterisieren, an denen es bevorzugt zur Bildung der σ -Phase kommt. Des Weiteren auch die Analyse der Evolution der σ -Ausscheidungen in Abhängigkeit der Auslagerungszeit. Die EBSD-Messungen zeigen ein klares Bild über den Einfluss der Temperatur, Haltezeit und Korngröße auf die σ -Phasenbildung. Es ist auch ersichtlich, dass die Bildung der σ -Phase im Frühstadium absolut nicht bevorzugt an niederenergetischen Phasengrenzen mit Orientierungsbeziehungen nach Kurdjumov-Sachs oder Nishiyama-Wassermann zwischen der Austenit- und Ferritphase stattfindet. Die Beobachtungen dieser Arbeit lassen Schlussfolgerungen zu, dass sich präferierte Nukleationsstellen der σ -Ausscheidungen im Frühstadium durch lokale Konzentrationserhöhungen von Legierungselementen, hauptsächlich Molybdän, ergeben, resultierend durch lokale morphologische Gegebenheiten der Ferrit- und Austenit-Phasen. Darunter verstehen sich Bereiche in denen Ferrit-Körner durch die Austenit-Phase eingeeengt bzw. komplett umschlossen werden.

Zusätzlich wurden Nanoindentation-Mappings erstellt, um die signifikanten Härteunterschiede zwischen diesen drei Phasen zu demonstrieren.

Danksagung

Mein besonderer Dank gebührt meinem Betreuer Mag. Dr.rer.nat. Roman Schuster, der mir mit einer unendlichen Geduld während der Erstellung der Arbeit zur Seite stand, immer bemüht war meine Fragen zu beantworten und mich in die Welt des EBSD und deren Auswertungsmethoden eingeführt hat. Großer Dank gebührt auch Prof. Dr.sc. Erwin Povoden-Karadeniz, dem Christian-Doppler-Labor für Grenzflächen-Ausscheidungs-Engineering und Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Ernst Kozeschnik für die Ermöglichung meiner Forschungsarbeit auf diesem Gebiet.

An dieser Stelle möchte ich mich auch noch bei den folgenden Personen für ihre Unterstützung und Zusammenarbeit bedanken: Edith Asiemo und Ing. Christian Zaruba für die lehrreichen Tipps in der Metallographie und für ihre hilfsbereite und lösungsorientierte Mentalität, Dipl.Ing. Tomasz Wojcik für die Einschulung am SEM, Ing. Heinz Kaminski für jegliche Hilfe am Dilatometer und ganz besonders Dipl.Ing. Dr.techn. Kurt Caloun, der kurz gesagt nicht nur ein Mentor sondern auch ein Freund seit meinen Anfängen am Institut ist.

Ganz allgemein möchte ich mich bei allen Kolleginnen und Kollegen am Institut bedanken, mit denen ich zusammengearbeitet habe, für ihre Hilfsbereitschaft und das produktive und angenehme Arbeitsklima.

Besonderer Dank gilt auch meinen Eltern und Großeltern, welche mir eine akademische Ausbildung überhaupt ermöglicht haben und meiner Freundin Niki, die mich immer unterstützt hat und in schwierigen Zeiten immer möglichst viel Ballast von meinen Schultern nehmen wollte.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Zielsetzung.....	3
3	Stand der Technik.....	4
3.1	Duplex-Stähle.....	4
3.1.1	Allgemeine Eigenschaften, Geschichte & Herstellung	4
3.1.2	Klassen und Klassifikation	6
3.1.3	Legierungselemente & ihre Funktion	7
3.1.4	Phasenbildung & σ -Phase	9
3.1.5	Orientierungsbeziehungen nach Kurdjumov-Sachs & Nishiyama-Wassermann	13
3.2	Experimentelle Untersuchungsmethoden	14
3.2.1	BSE - Rückstreuielektronen.....	15
3.2.2	EBSD	16
4	Experimenteller Teil, Material & Methoden.....	18
4.1	Material.....	18
4.2	Versuche & Probenpräparation	21
4.3	Schliffpräparation	23
4.4	Elektronenmikroskopische Untersuchung	25
4.5	Nanohärtemessung	27
4.6	Datenauswertung/-aufbereitung EBSD:.....	29
5	Resultate.....	33
5.1	EBSD-Messungen.....	33
5.2	Nanoindentierung.....	50
6	Diskussion	52
7	Zusammenfassung.....	57
8	Literaturverzeichnis.....	59

9	Abbildungsverzeichnis.....	62
10	Tabellenverzeichnis.....	66

1 Einleitung

Durch den ständigen technologischen und wissenschaftlichen Fortschritt werden Bauteile und Materialien immer extremeren Bedingungen ausgesetzt. Bei aggressiven Medien, hohen mechanischen Belastungen und der Anforderung nach einer möglichst langen Lebensdauer wird immer mehr auf Duplex-Stähle zurückgegriffen. Ganz im besonderen Hyper-Duplex-Stähle verfügen über sehr gute Eigenschaften was die Kombination aus Festigkeit, Härte, Korrosionsbeständigkeit und Verarbeitbarkeit angeht. Diese hochlegierten Stähle verfügen über einen sehr geringen Kohlenstoffgehalt ($<0,03$ w%) und ihre Hauptlegierungselemente Chrom, Molybdän, Nickel und Stickstoff sind nicht nur für die guten mechanischen Eigenschaften und die hohe Korrosionsbeständigkeit verantwortlich, sondern auch für ihren zwei-phasigen Aufbau aus Ferrit (α) und Austenit (γ) [1]–[3]. Seit Beginn der Entwicklung von Duplex-Stählen war es das Ziel die Vorteile von austenitischen und ferritischen korrosionsbeständigen Stählen zu kombinieren [4]. Die spezifischen Eigenschaften von Duplex-Stählen motivieren immer mehr Ingenieure und Architekten zum Einsatz des Materials im Bauwesen, bei der Energiegewinnung, in der Verfahrenstechnik, oder bei Tiefbohrungen in der Öl- & Gasindustrie und Geothermie [1]. Eine Herausforderung in der Anwendung dieser Stähle ist jedoch, dass sich abhängig von der chemischen Zusammensetzung in einem Temperaturfenster von 650 °C bis etwas über 1000 °C, aufgrund des hohen Anteils an Legierungselementen, vorrangig Chrom und Molybdän eine hohe Neigung zur Bildung von unerwünschten Ausscheidungen besteht. Diese können Karbide, Nitride oder intermetallische Phasen sein. All diese wirken durch ihre hohe Härte versprödet, verschlechtern die Korrosionseigenschaften, hauptsächlich durch die Bindung von Cr und stören den sonst nahezu 50/50 Aufbau des Materials aus Austenit- und Ferrit-Phasen [3], [5]–[9].

Die untersuchte Ausscheidung in dieser Arbeit war die intermetallische σ -Phase, welche abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Stahls, bei der jeweiligen „Nasen-Temperatur“ sich innerhalb weniger Sekunden bilden und innerhalb weniger Minuten große Volumen erreichen kann [6]. Diese intermetallische Phase mit einem erhöhten Cr- und Mo-Anteil, welche ein tetragonales Kristallgitter aufweist, nukleiert bevorzugt an Austenit/Ferrit-Phasengrenzen (γ/α -PhG) oder an Ferrit/Ferrit Korngrenzen (α/α -KG). Generell stellen solche kristallographischen Grenzregionen bevorzugte Nukleationspunkte für Ausscheidungen dar,

aber verstärkt wird diese Präferenz noch durch eine heterogene Verteilung der Legierungselemente Cr und Mo entlang von den Phasengrenzen [10], [11]. Einmal gebildet kann σ bei weiterer Temperaturbelastung des Materials entlang dieser Grenzen weiterwachsen bzw. in den Ferrit hineinwachsen, bis zum kompletten eutektoiden Zerfall des Ferrits und Entstehung von eutektoiden σ /tert. Austenit (γ_3) Gebilden [7], [12], [13]. Deswegen kann sich das Material, während einer unbedachten Temperaturbelastung von einem 2-phasigen Material aus α & γ zu einem 3-phasigen Material aus α & γ & σ und schlussendlich wieder zu einem 2-phasigen Material aus γ & σ entwickeln, welches wegen seinen neuen mechanischen und korrosionstechnischen Eigenschaften den gestellten Anforderungen nicht mehr entsprechen wird [7], [9], [10], [13], [14].

Bei dieser Arbeit wurde eine Hyper-Duplex-Stahllegierung in 3 verschiedenen Korngrößen untersucht. Analysiert wurden vorrangig die bevorzugten Nukleationspunkte der σ -Phase im Frühstadium und ob und wie sich diese in Abhängigkeit der Korngröße und Temperatur unterscheiden. Des Weiteren, wie sich die gebildeten σ - und Austenit-Phasen über die Dauer der Temperaturbelastung entwickeln und sich in ihrer Morphologie verändern.

Hierfür wurden am Abschreckdilatometer unter Vakuum isotherme Auslagerungsversuche bei Temperaturen von 900 – 1025 °C mit verschiedenen Haltezeiten unternommen. Im Anschluss wurden die Proben EBSD-Messungen unterzogen. Anhand der gewonnenen Daten wurden die Phasen visuell dargestellt und analysiert, Phasenanteile berechnet und die kristallographischen Orientierungsbeziehungen (OB) zwischen den Phasen ebenfalls analysiert. In den Phasenkarten wurden zudem die Phasengrenzflächen zwischen Austenit und Ferrit hervorgehoben welche die kristallographischen Orientierungsbeziehungen nach Kurdjumov-Sachs (KS) und Nishiyama-Wassermann (NW) erfüllen. Dies war notwendig um analysieren zu können, ob diese niederenergetischen, kristallographisch idealen Phasengrenzen bei der early-stage σ -Phasenbildung eine ähnlich wichtige Rolle spielen wie bei der Ferrit- bzw. Austenit-Phasenbildung [15]. Dank der EBSD-Phasenkarten konnten aber dementsgegen eindeutig lokale morphologische Gegenheiten der Ferrit- bzw. Austenit-Phasen charakterisiert werden, welche sich als bevorzugte Nukleationsstellen der σ -Ausscheidungen im Frühstadium bei allen untersuchten Proben herausgestellt haben.

Zusätzliche wurden einige Nanoindentation-Mappings durchgeführt, welche einen enormen Härteunterschied der σ -Phase zur Matrix belegen.

2 Zielsetzung

σ -Phasen führen zu Versprödung und Herabsetzung der Korrosionsbeständigkeit von Duplex-Stählen und sind somit reglementierender Faktor in der Verwendung und Weiterverarbeitung dieses Stahltyps. Das Ziel dieser Arbeit war es die kristallographischen und morphologischen Kriterien der „early-stage“ σ -Phasentstehung und -entwicklung in einem Hyper-Duplex-Stahl zu charakterisieren. Hierfür wurden isotherme Auslagerungsversuche im Dilatometer mit 3 verschiedenen Korngrößen durchgeführt, um den Einfluss der Temperatur und der Haltezeit auf die σ -Phase zu untersuchen. Mittels EBSD-Analyse wurden die Proben nach den Phasenanteilen, Länge der Phasengrenzflächen und den Orientierungsbeziehungen entlang dieser analysiert. Es wurden bevorzugte Nukleationspunkte bzw. -bereiche von σ -Phasen charakterisiert, sowie deren morphologische Entwicklung von einphasigen zu eutektoiden Gebilden bei verschiedenen Temperaturen, Haltezeiten und Korngrößen des verwendeten Materials. Besonderes Augenmerk bei der Analyse von Nukleationspunkten der σ -Phase an α/γ -Phasengrenzen richtete sich auf deren Zusammenhang mit niederenergetischen Phasengrenzen, speziell mit Orientierungsbeziehungen nach Kurdjumov-Sachs bzw. Nishiyama-Wassermann.

3 Stand der Technik

3.1 Duplex-Stähle

3.1.1 Allgemeine Eigenschaften, Geschichte & Herstellung

Duplex-Stähle und ihre Varianten, insbesondere hochlegierte Hyper-Duplex-Stähle, zählen zu den korrosionsbeständigsten Stählen. Ihre Entwicklung begann in den 1930er Jahren als versucht wurde ferritische Chromstähle und austenitische Chrom-Nickel-Stähle wegen ihren spezifischen Eigenschaften miteinander zu kombinieren. Diese positiven Eigenschaften sind zum Beispiel die relativ hohe Festigkeit und Beständigkeit gegen Spannungsrisskorrosion von korrosionsbeständigen ferritischen Stählen und die relativ hohe Zähigkeit, gute Umformbarkeit und die hohe Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung von korrosionsbeständigen austenitischen Stählen [1], [2], [4]. Abbildung 1 verdeutlicht schematisch in einer Gegenüberstellung im Spannungs-Dehnungsdiagramm die genannte mechanische Eigenschaftskombination. Um möglichst optimal die positiven Eigenschaften kombinieren zu können, haben diese Stähle in der Regel ein nahezu ausgeglichenes Verhältnis von 50/50 der Ferrit-Phase, mit einer kubisch raumzentrierten Gitterstruktur (krz) und die der Austenit-Phase, mit einer kubisch flächenzentrierten Gitterstruktur (kfz). Dieses Verhältnis ist bei den meisten kommerziellen Duplex-Stählen aber eher 60/40 zugunsten des Ferrits [2], [4], [7]–[9]. Diese Stähle sind nicht mit herkömmlichen Dualphasen-Stählen zu verwechseln, welche eine Ferritmatrix mit einem geringen Prozentsatz festigkeitssteigerndem Martensit besitzen [16].

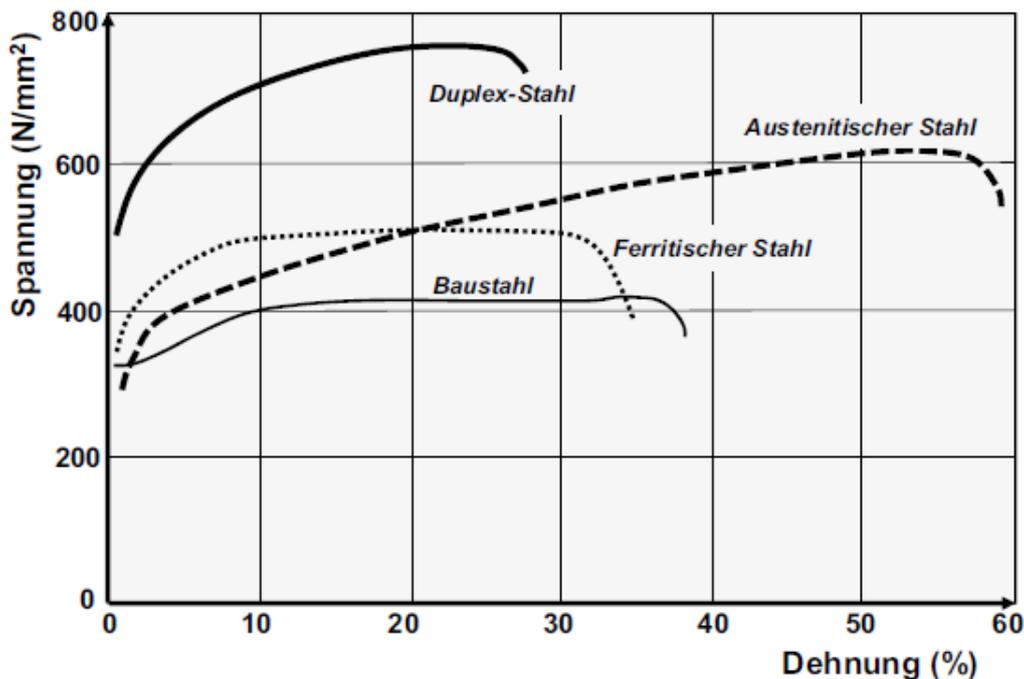


Abbildung 1: schematische Gegenüberstellung der mech. Eigenschaften eines Duplex-Stahl, eines ferritischen und eines austenitischen korrosionsbeständigen Stahl, sowie eines Baustahls [2]

Ab den 1970er Jahren kam es zu einer vermehrten industriellen und kommerziellen Erzeugung solcher Duplex-Stähle, vorwiegend motiviert durch immer größere Nachfrage nach Stählen mit einer sehr hohen Korrosionsbeständigkeit und sehr guten mechanischen Eigenschaften, wie etwa in der Verfahrenstechnik und der Petrochemie [1], [2], [7].

Hergestellt werden Duplex-Stähle in der Regel in mehrstufigen Verfahren. Als primärmetallurgischer Schritt wird der Rohstahl mit den meisten seiner Legierungselementen in einem Lichtbogenofen geschmolzen. Dieses Schmelzgut wird anschließend in Vakuum- oder Inertgasöfen (VOD, AOD) mittels Sauerstoffs entkohlt, um einen möglichst geringen Kohlenstoffgehalt zu erreichen. Während dieses Vorgangs wird auch der Stickstoffgehalt eingestellt, aber es können auch noch weitere Legierungselemente hinzugegeben werden. In manchen Fällen wird noch wegen hohen Reinheitsanforderungen ein Vakuum-Umschmelzverfahren angereicht. Im Anschluss zu dieser sekundärmetallurgischen Behandlung wird die Schmelze zu Blöcken oder als Strangguss vergossen. Essentiell für eine Ausschöpfung des Potentials des Materials sind anschließende Warm- bzw. Kaltumformprozesse, welche die typische Gussstruktur mit einem widmannstätten-artigen bzw. dendritischen Austenit aufbrechen und für den typischen schichtweisen Aufbau des Materials sorgen. Diese mikrostrukturelle Umwandlung ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt. Anschließend müssen die Stähle zum Homogenisieren und Lösungsglühen bei $\approx 1100\text{ °C}$ ausgelagert werden, um eine gleichmäßigere Verteilung der Legierungselemente zu erzielen und alle möglichen Ausscheidungen, wie Karbide, Nitride, σ -Phase, χ -Phase aufzulösen. Die genaue Prozessführung und das schnelle Abkühlen sind für das gewünschte ausgeglichene 2-Phasengefüge essenziell [1], [2], [4].

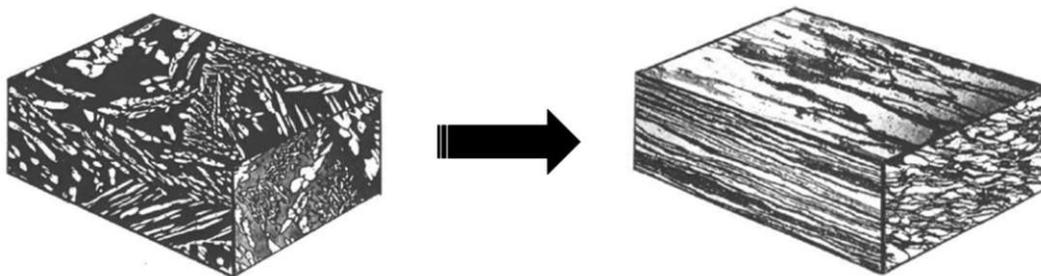


Abbildung 2: typische Mikrostruktur eines Duplex-Stahls gegossen und umgeformt, abgeändert nach [8]

3.1.2 Klassen und Klassifikation

Klassifiziert werden Duplex-Stähle nach ihren Legierungselementen und deren Konzentrationen. Oft wird die Pitting Resistance Equivalent Number (PREN-Wert) zur Klassifizierung von Duplex-Stählen verwendet, welcher die Widerstandsfähigkeit des Materials gegen Lochfraß abschätzt [2], [4]. Dieser Wert kann durch mehrere empirischen Formeln bestimmt werden [1], [17], [18]. Wie bei allen korrosionsbeständigen Stählen sind die Legierungselemente Chrom und Nickel bzw. deren Oxide an der Oberfläche für die Korrosionsbeständigkeit verantwortlich. Bei genügender Konzentration kommt es zu dichten, gut haftenden und elektronenleitenden Passivschichten, welche sich auf allen Oberflächen gleichmäßig bilden, sofern auch genügend Sauerstoff zur Verfügung steht. Daher sind korrosionstechnische Schädigungen, wie bei den meisten korrosionsbeständigen Stählen, nur auf lokale Korrosion, Lochkorrosion zurückzuführen [19], [20].

Allgemein kann man die Familie der Duplex-Stähle wie folgt unterteilen:

- Lean-Duplex: niedriger legiert als die Standardgüte 1.4462; PREN-Wert: $\approx 22-27$; vergleichsweise niedriger Nickelgehalt; kein oder nur wenig Molybdän [1], [2], [4]
- Standard-Duplex (z.B.: EN 1.4462): PREN-Wert: $\approx 28-38$; höherer Chromgehalt; signifikanter Nickel- und Molybdängehalt; kann auch Kupfer, Mangan und weitere Legierungselemente enthalten [1], [2], [4]
- Super-Duplex: PREN-Wert: $\approx 39-45$; noch höhere Konzentration an Legierungselementen; kann auch Wolfram enthalten [1], [2], [4]
- Hyper-Duplex: PREN-Wert: >45 ; höchstlegierte Duplex-Sorte, höchste Korrosionsbeständigkeit, hohe Festigkeit, gute Schweißbarkeit; kann auch Cobalt enthalten [1], [2], [4]

Der PREN-Wert kann nach der in der Norm DIN EN ISO 15156-3 definierten Formel berechnet werden:

$$PREN_W = w_{Cr} + 3,3 \cdot (w_{Mo} + 0,5 \cdot w_W) + 16 \cdot w_N \quad [17]$$

In der Fachliteratur finden sich noch viele gängige Formeln, welche auf positive oder auch negative Auswirkungen bestimmter, signifikant vorkommenden Legierungselemente Rücksicht

nehmen, wobei w_M die Gewichtsprozent des jeweiligen Legierungselements sind [1], [4], [20].

3.1.3 Legierungselemente & ihre Funktion

Nicht nur die genaue Prozessführung, sondern auch die präzise Abstimmung der Legierungselemente und deren Konzentrationen zueinander sind essentiell um das gewünschte Phasenverhältnis, sowie die gewünschten mechanischen und korrosionstechnischen Eigenschaften zu erhalten.

Typische Legierungsanteile in Duplex-Stählen:

Element	Gewichts-%
C	max. 0,03
Cr	19,5-33
Ni	1,5-9,5
Mn	≤ 6
Si	max. 1
Mo	≤ 5
N	0,1 – 0,6

Tabelle 1: Typische Legierungsanteile in Duplex-Stählen [2]

Die wichtigsten Legierungselemente und ihr Einfluss:

- Chrom (Cr): Hauptlegierungselement; ≥ 13 w% stabile, dünne, dichte selbstaushheilende Passivschicht, welche den Stahl schützt; je höher der Cr-Gehalt desto reiner die Passivschicht und desto stabiler gegen korrosiven Angriff; Ferrit-Bildner; steigert Dehngrenze und Zugfestigkeit; Herabsetzung der Bruchdehnung; generell erhöht es die Härbarkeit und die Vergütbarkeit; Hoher Chromgehalt erhöht die Wahrscheinlichkeit zur Bildung intermetallischen Phasen; Segregation an den Korng- bzw. Phasengrenzen [2], [3], [21], [22];
- Molybdän (Mo): nach Chrom zweitwichtigstes Legierungselement für Korrosionsbeständigkeit; verbessert maßgeblich die Lochkorrosionsbeständigkeit; starker Ferrit-Bildner; generell verbessert es die Härbarkeit, Dehngrenze und Zugfestigkeit; fördert die Feinkornbildung; ebenfalls hohe Neigung zur Bildung intermetallischer Phasen; Segregation an den Korng- bzw. Phasengrenzen; ähnlich zu Cr

fördert es verschiedenste Ausscheidungsvorgänge und erweitert deren Temperaturbereich (s. Abbildung 3) [2], [3], [11], [21], [22];

- Nickel (Ni): Austenit-Bildner; für ein ausgewogenes Phasenverhältnis muss der Nickelgehalt dem Chromgehalt angepasst sein; verbessert stark die Zähigkeit und die Korrosionsbeständigkeit; sehr positive Auswirkungen auf die Repassivierungsfähigkeit [2], [3], [21], [22];
- Mangan (Mn): wirkt als Austenit-Bildner; erhöht die Dehngrenze, Festigkeit und Härtebarkeit; Mangan bindet Schwefel und bildet Mangansulfide, welche einen negativen Einfluss auf die Lochkorrosionsbeständigkeit haben können; Mangan erhöht aber die Löslichkeit für Stickstoff im Austenit; durch gezieltes Legieren und Kombinieren mit einem höheren N-Gehalt überwiegen die positiven Auswirkungen [2], [3], [21], [22];
- Wolfram (W): Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit; Verbesserung der Dehngrenze, Zugfestigkeit und Zähigkeit; Erhöhung der Warmfestigkeit und Verschleißfestigkeit; starke Neigung zu Karbidbildung; Ferrit-Bildner [2], [3], [21], [22];
- Kupfer (Cu): ist entweder nur als Spurenelement vorhanden oder gezielt auf bis zu 3 w% hinzulegiert; Verbessert vor allem die Säurebeständigkeit; schwacher Austenit-Bildner [2], [3], [21], [22];
- Silizium (Si): Desoxidationselement, zum Abbinden des gelösten Sauerstoffs; starker Ferritbildner; Silizium ist zumindest als Spurenelement immer enthalten; kann unter Umständen Korrosionsbeständigkeit positiv beeinflussen [2], [3], [21], [22];
- Stickstoff (N): ist neben Nickel und Mangan der wichtigste Austenit-Bildner in Duplex-Stählen; trägt maßgeblich zur Festigkeit von Duplex-Stählen bei; verbessert Zähigkeit, Schweißeigenschaften und Korrosionsbeständigkeit; Neigung Bildung von Nitriden (Cr_2N & CrN) [2], [3], [21], [22];
- Kohlenstoff (C): Gehalt $\leq 0,03$ w% angestrebt (Extra Low-Carbon), kein Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit; Austenit-Bildner; geringer Kohlenstoffgehalt verringert die Neigung zur Sensibilisierung des Materials durch die Bildung von Karbiden (z.B. Cr_{23}C_6), welche interkristalline Korrosion und Versprödung zur Folge haben [2], [3], [21], [22];

3.1.4 Phasenbildung & σ -Phase

Durch die hohe Konzentration der Legierungselemente können sich in verschiedenen Temperaturbereichen verschiedene Ausscheidungen bilden, welche die mechanischen und korrosionstechnischen Eigenschaften und das Phasenverhältnis maßgeblich ändern können. In Abbildung 3 sind diese in einem schematischen ZTU-Diagramm dargestellt, wobei der Einfluss der Legierungselemente auf diese auch gezeigt ist.

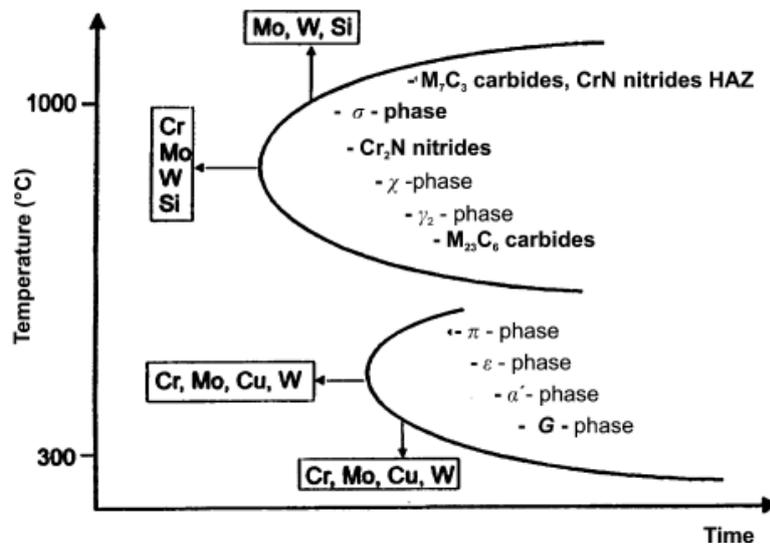


Abbildung 3: schematische ZTU-Diagramme zu verschiedensten Ausscheidungen bei Duplex-Stählen und die Beeinflussung der Legierungselemente [12]

Besondere Bedeutung hat die σ -Phase, welche eine stark mit Chrom und Molybdän angereicherte Ausscheidung ist. Sie entsteht abhängig von der chemischen Zusammensetzung in einem Temperaturfenster von ≈ 650 °C bis etwas über 1000 °C [8]. Diese zeichnet sich aus durch: Herabsetzung der Zähigkeit, starke Versprödung, sehr hohe Härte im Vergleich zum restlichen Material, Herabsetzung der Korrosionsbeständigkeit, hauptsächlich durch Entzug der korrosionstechnisch wichtigen Elemente wie Cr und Mo aus ihrer Umgebung [9], [12].

Schon in den 1920er Jahren haben Bain und Griffiths von einer sehr harten und spröden Ausscheidung innerhalb des Fe-Cr-Ni Systems berichtet, aber erst in den 1950er Jahren wurde diese kristallographisch charakterisiert und σ -Phase genannt [7], [23]. Diese kann nicht nur in Duplex-Stählen, sondern auch in ferritischen und austenitischen korrosionsbeständigen Stählen vorkommen. Diese intermetallische Phase verfügt über eine tetragonale Gitterstruktur

(tp) mit 30 Atomen je Einheitszelle. In Abbildung 4 sind bildhaft die zwei Gitterstrukturen der Matrix von Duplex-Stählen zu sehen, das kubisch raumzentrierte Gitter (krz) des Ferrits und das kubisch flächenzentrierte Gitter (kfz) des Austenits und im Vergleich dazu die der σ -Phase [6], [7].

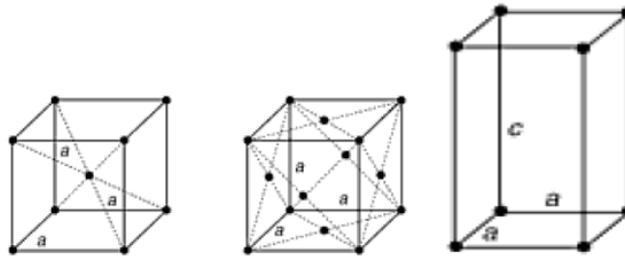


Abbildung 4: Darstellung der Kristallgitter, v.l.n.r. Ferrit (krz), Austenit (kfz), Sigma (tp) [24]

Das von Jacob und Povoden-Karadeniz [14] modellierte Phasenanteils-Temperatur-Diagramm (s. Abbildung 5) des verwendeten Hyper-Duplex-Stahls zeigt die thermodynamischen Gleichgewichts-Phasenanteile über ein großes Temperaturspektrum. Die Modellierung erfolgte mittels Calphad, unter Verwendung einer verbesserten Version der Matcalc Stahl Datenbank mc_fe [25]. Die vertikale Linie bei 1125 °C markiert die Temperatur des Lösungsglühens, wobei ersichtlich ist welches Phasenverhältnis aus α & γ sich hier einstellen würde und dass sich bei dieser Temperatur strikt kein σ mehr bildet. Zu sehen ist noch, dass sich beim verwendeten Material bei etwa 1035 °C ein Gleichgewicht aus α & γ einstellen würde, aber bereits in der Gegenwart von minimaler Menge an σ . Der grau markierte Bereich symbolisiert den bei dieser Arbeit untersuchten Temperaturbereich.

Abbildung 5 zeigt, dass sich durch thermodynamische Triebkräfte beim Abkühlen aus der Schmelze zuerst ein 2-Phasengebiet aus $\alpha+\gamma$, beim weiteren Abkühlen ein 3-Phasengebiet aus $\alpha+\gamma+\sigma$ und in weiterer Folge wieder ein 2-Phasengebiet aus $\gamma+\sigma$ einstellt.

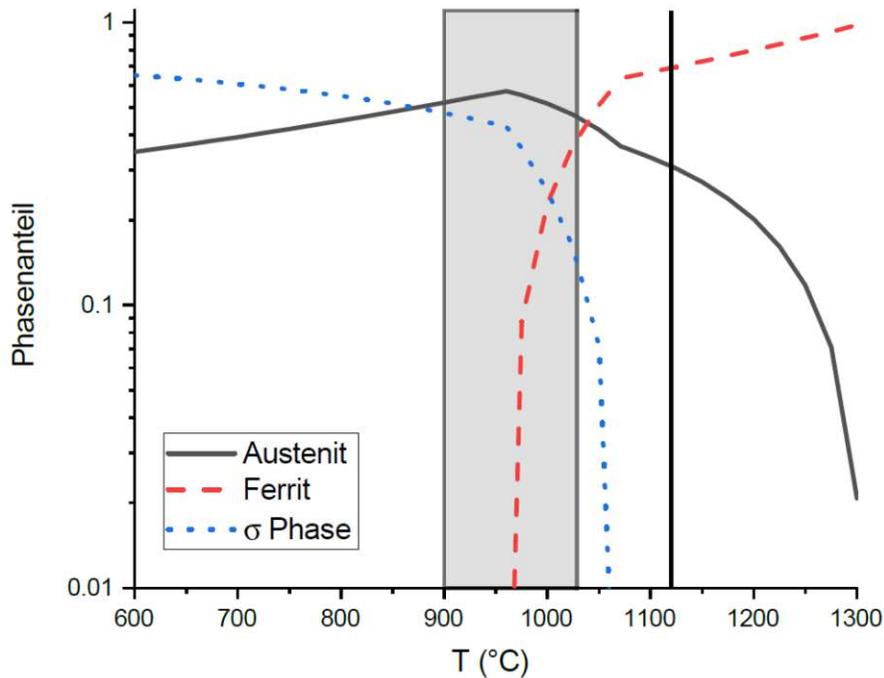


Abbildung 5: Modelliertes Gleichgewicht der Phasenanteile abhängig von der Temperatur; Berücksichtigung von α , γ & σ ; zu sehen ist noch die Temperatur des Lösungsglühens (1125 °C) und das sich theoretisch einzustellende Phasengleichgewicht aus α & γ ; der graue Balken zeigt den analysierten Temperaturbereich 900-1025 °C; abgeändert nach Schuster [10]

Die Phasenbildung aus der Schmelze und die Entwicklung der Phasen hängt sehr stark mit den Anteilen der Legierungselemente und dem Abkühlvorgang zusammen. Die 2 folgenden gängigen Szenarien sind möglich. Bei einem Übergewicht der ferrit-bildenden Legierungselemente, erstarrt die Schmelze völlig in Ferrit (α_1). Durch weitere Unterkühlung kommt es zur Austenit-Phasenbildungen, in Form von Bildung von primärem Austenit (γ_1), mitten in Ferrit-Körnern und an Ferrit/Ferrit-Korngrenzen (α/α -KG), dies geschieht bis ca. 1000 °C. Diese Austenit-Bildung erfolgt ähnlich wie die eines Widmannstätten-Gefüges, da der Austenit hier auch nadelförmig, länglich nukleiert und weiterwächst [12]. Ein anderes Szenario erfolgt bei höherem Anteil an austenit-bildenden Elementen. Hierbei kommt es bei der Unterkühlung der Schmelze zuerst zu Ferrit-Bildung (α_1) und dann zu Austenit-Bildung (γ_1). Diese sogenannte Flip-Flop-Erstarrung entsteht durch primäre Erstarrung von Ferrit und das Einfangen der hochschmelzenden Ferrit-Bildner wie Cr und Mo. Durch die Verarmung der Schmelze an diesen Elementen und weiterer Unterkühlung, da Austenit generell bei tieferen Temperaturen erstarrt, wird die Austenit-Bildung begünstigt, bis auch die Austenit-Bildner verarmt sind und somit die Ferritbildung wieder bevorzugt wird. Dies geht so lange bis die Schmelze komplett erstarrt ist [5], [13]. Zu einem weiteren Wachstum des Austenit-Anteils

kommt es durch diffusionsgetriebenes Wachstum und Phasenumwandlung des Ferrits in sekundären Austenit ($\alpha \rightarrow \gamma_2$). Das gewünschte Phasenverhältnis kann anschließend, sofern es durch den Anteil an Legierungselementen möglich ist, durch präzise geführte Auslagerungen über 1000 °C und Abschrecken erfolgen. Für das klassische schichtweise Gefüge, welches für Konstruktionsteile wichtig ist, sind eine Reihe von Umformarbeiten notwendig [5], [8], [12].

Bei einer langsamen Unterkühlung oder Auslagerung in einem Temperaturfenster von 650 °C bis etwas über 1000 °C, kommt es nicht nur zu weiterer γ_2 -Bildung sondern auch zur Ausscheidung von σ und in Folge zur Bildung von tertiärem Austenit (γ_3) durch eutektoide Phasenumwandlungen des Ferrits ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_3$) [7], [8], [10].

Begünstigt wird die Bildung von σ durch die heterogene Verteilung der Legierungselemente im Ferrit und die Neigung zur Konzentrationserhöhung von Cr und Mo an den Phasengrenzen zu Austenit aber auch an α/α -KG, sowie durch die höheren Diffusionsgeschwindigkeiten in krz-Gitter [10]–[12], [26]. Dadurch kommt es tendenziell und vermehrt in Ferrit-Körnern, an α/α -Kleinwinkelkorngrenzen und an α/α -KG und an α/γ -Phasengrenzen zur σ -Phasenbildung. Zur Anhäufung dieser Ferrit-Bildner an den α/γ -PhG kommt es auch dadurch, dass die Austenit-Phasen beim Wachsen diese eher vor sich her schieben als lösen [5], [8], [12], [13], [26].

Die σ -Phase kann sich innerhalb weniger Sekunden bilden und durch weiteren Verbleib in den genannten Temperaturregionen oder langsames Durchfahren dieser kann sie innerhalb weniger Minuten große Volumen entwickeln, bis sich nahezu der gesamte Ferrit in σ bzw. γ_2 oder γ_3 umgewandelt hat. Großen Einfluss auf diese Kinetik hat nicht nur die Temperaturbelastung, sondern auch die Korngröße, denn bei kleiner Korngröße gibt es mehr potentielle und günstige Nukleationsstellen [6].

Die Morphologie des gebildeten Sigmas wechselt mit steigender Auslagerungstemperatur von einer korallenförmigen, zu kompakten bis hin zu eutektoiden mit lamellaren γ_3 . Dies ist auf höhere Triebkräfte für die Nukleation bei geringeren Temp. und höheren Diffusionsgeschwindigkeiten bei höheren Temp. zurückzuführen [9].

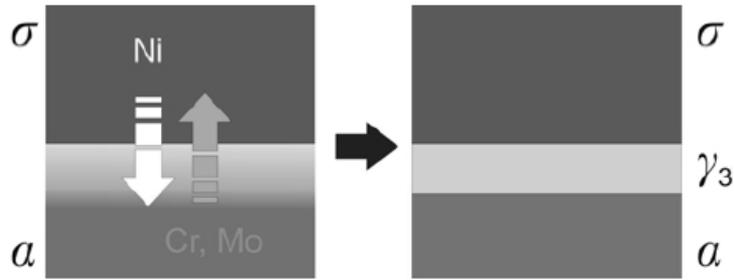


Abbildung 6: γ_3 -Bildung an Sigma/Ferrit-Phasengrenzen [12]

Die Abbildung 6 zeigt die eutektoide Phasenumwandlung von α in σ und γ_3 indem es durch die σ -Phasenbildung an α -KG zu einer Destabilisierung des Ferrits durch den Entzug der ferritstabilisierenden Elemente, wie Cr und Mo, kommt. Durch das Eindiffundieren von Ni aus der gebildeten σ -Phase in diese destabilisierte Ferrit-Zone, kann es dort zu einer Umwandlung in Austenit kommen (γ_3) [12]. Die hauptsächlichen Förderer der σ -Phasenentwicklung sind: Cr, Mo, Si, W und Mn [8], [12]. Um den Einfluss dieser Elemente und die Neigung von Duplex-Stählen zur σ -Bildung zu verdeutlichen haben Noström et al. folgende Formel entwickelt:

$$\sigma_{equivalent} = X_{Cr}^{\alpha} + (4 - 5) \cdot X_{Mo}^{\alpha} + (1 - 2) \cdot X_{Si}^{\alpha} + \dots \quad [27]$$

Diese zeigt, dass z.B. Mo einen 4-5fachen und Si einen bis zu doppelt so hohen Einfluss auf die σ -Bildung haben wie Cr, wobei X_M^{α} der Gehalt des Elements M im Ferrit ist. Zu den Inhibitoren bzw. Verzögerern gehören generell: Cu, C und N [12].

3.1.5 Orientierungsbeziehungen nach Kurdjumov-Sachs & Nishiyama-Wassermann

Bei der Bildung der Phasen aus der Schmelze, der Umwandlung des Ferrits in sek. Austenit an den α/α -Korngrenzen oder im Ferrit selber, oder beim eutektoiden Zerfall des Ferrits und der Bildung von tert. Austenit, ordnen sich diese zwei Phasen bevorzugt so an, dass ihre dichtest gepackten Ebenen, die $\{111\}$ des kfz Gitters und die $\{110\}$ des krz Gitters, parallel zueinander sind. Die Parallelität der jeweiligen Gleitebenen zueinander bewirkt eine energetisch besonders

günstige Anordnung. Bestimmte Orientierungen bzw. zusätzliche Richtungsparallelitäten dieser Ebenen zueinander sind als Orientierungsbeziehungen (OBs) nach Kurdjumov-Sachs (KS) und Nishiyama-Wassermann (NW) bekannt und sind in Tabelle 2 zu sehen [5], [7]. Die Arbeit zeigt ähnlich wie andere jüngere wissenschaftliche Arbeiten, dass diese Phasengrenzen keine bevorzugten Nukleationspunkte für die „early-stage“ σ -Phasenbildung sind [15], [26]. Diese sind eher Grenzflächen mit abweichenden Orientierungsbeziehungen, bei denen die höheren Grenzflächenenergien idealere Nukleationstellen bietet. Die Untersuchung und Charakterisierung der tatsächlich bevorzugten Phasengrenzen ist auch trotz moderner Methoden nicht einfach, denn zur genauen Charakterisierung einer Phasengrenze sind 5 Parameter notwendig. 3 zur Charakterisierung der Orientierungsbeziehung der zwei angrenzenden Phasen und 2 zur Charakterisierung der Lage der Phasengrenzfläche [15].

Orientierungsbeziehungen	Beziehung der räumlichen Ausrichtung der Kristallgitter	Misorientierung Winkel / Achse
Kurdjumov-Sachs (KS)	$\{111\} \gamma // \{110\} \alpha$ $\langle 110 \rangle \gamma // \langle 111 \rangle \alpha$	42,8° / $\langle 211 \rangle$
Nishiyama-Wassermann (NW)	$\{111\} \gamma // \{110\} \alpha$ $\langle 112 \rangle \gamma // \langle 110 \rangle \alpha$	45,9° / $\langle 254 \rangle$

Tabelle 2: Definition der Orientierungsbeziehungen nach Kurdjumov-Sachs & Nishiyama-Wassermann, nach [5]

3.2 Experimentelle Untersuchungsmethoden

Zur Analyse der Proben und zur Bestimmung und Veranschaulichung der Phasenanteile, deren Verteilung und Aussehen, sowie der Phasengrenzen wurde auf elektronenmikroskopische Verfahren zurückgegriffen. Zur Bild- und Informationsgewinnung wurden bildgebende Verfahren mittels BSE, EBSD und FSE – Detektoren angewandt. Um möglichst repräsentative Daten zu erhalten wurden von allen Proben mehrere Bilder und EBSD-Karten angefertigt. Geachtet wurde bei der Auswahl der Bereiche Randzoneneinflüsse zu vermeiden. Ausgehend von den Daten aus 3-5 Messungen pro Probe wurde auf das gesamte Probenvolumen geschlossen.

3.2.1 BSE - Rückstreuelektronen

Die Bildgebung erfolgt mittels eines ringförmigen Detektors, welcher knapp unter den Austritt des Primärstrahles hineingeschoben wird. Der Detektor umgibt den Primärstrahl und detektiert die auftreffenden rückgestreuten Elektronen. Diese sind elastisch an den Atomkernen zurückgestreute Primärelektronen. Die Häufigkeit der Rückstreuung hängt maßgeblich von der Ordnungszahl des Materials bzw. der Größe des Atomkerns ab. Je größer diese sind desto höher wird auch die Intensität der detektierten rückgestreuten Elektronen. Die unterschiedliche chemische Zusammensetzung und Dichte einzelner Phasen beeinflusst die Kontrastbildung bei der Bildgebung [28]. Durch diese Methode kann man bei dem bestehenden Material sehr gut die Ferrit- bzw. Austenit-Phase von der σ -Phase unterscheiden, da diese, vor allem durch den lokal höher konzentrierten Molybdängehalt, über die höchste Dichte verfügt. Der Kontrastunterschied der σ -Phase gegenüber der Stahl-Matrix ist beispielhaft in der Abbildung 7 zu sehen. Der BSE-Modus wurde verwendet um interessante Bereiche auf der Probenoberfläche zu identifizieren, an denen EBSD-Untersuchungen durchgeführt wurden.

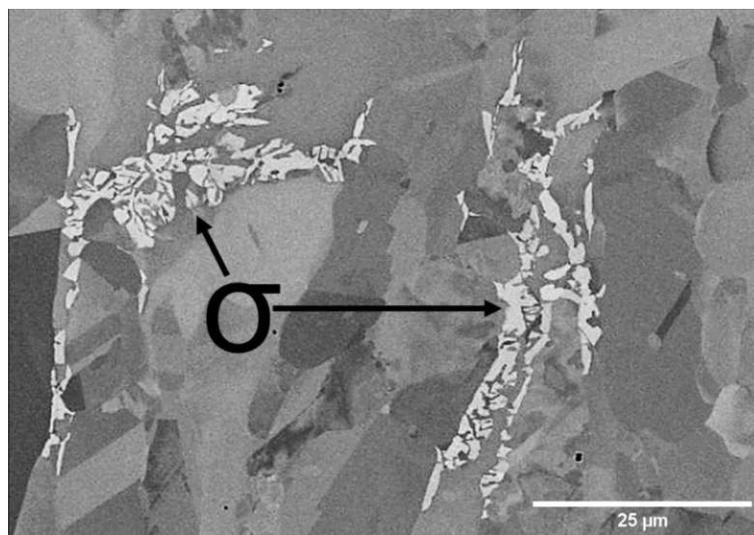


Abbildung 7: Veranschaulichung der σ -Phase in einem BSE-Bild, Probe: LG_1000_600

3.2.2 EBSD

Mittels EBSD-Messungen können hochauflösend Kornorientierungen, lokale Texturen, Orientierungsbeziehungen einzelner Bereiche und unterschiedliche Phasen identifiziert werden. Hierzu werden die Proben typischerweise in einer Vorrichtung 70 ° zur Horizontalen positioniert. Dieses Verfahren beruht auf den selben Prinzipien und Grundlagen wie die BSE-Bildgebung, nur wird hier noch von der Beugung dieser elastisch zurückgestreuten Elektronen an Gitterebenen Gebrauch gemacht [29], [30]. Wenn diese so auf Gitterebenen treffen, dass die Bragg'sche Gleichung erfüllt wird, resultiert durch die entstehende konstruktive Interferenz ein Kossel-Kegel, ein doppelter Kreiskegel, dessen Kegelachse senkrecht auf die beugende Gitterebene steht. Der Komplementärwinkel des Öffnungswinkels des Kegels entspricht dem Braggwinkel der Streuung [31]. Der EBSD-Detektor welcher seitlich in die Kammer des SEM vor die Probe hineingefahren wird, verfügt über eine CCD-Kamera (charge-coupled device) welche das Bild am Phosphorschirm am Ende des Detektors aufnimmt. Wie in Abbildung 8 zu sehen schneiden die entstehenden Kossel-Kegel den Phosphorschirm. Diese hyperbolischen Linien erscheinen aber optisch, wegen der großen Öffnungswinkel der Kegel, als Geraden, welche Kikuchi-Bänder genannt werden. So ein Beugungsmuster mit den Kikuchi-Bändern in auch in Abbildung 8 zu sehen. Jedes Band entspricht der bestimmten Gitterebene, von der die Kossel-Kegel ausgehen und die Breite der Bänder ist ausgehend von der Bragg'schen-Gleichung umgekehrt proportional zum Zwischengitterabstand der jeweiligen Gitterebene [31], [32]. Mittels einer Hough-Transformation werden die Kikuchi-Bänder detektiert. Die Winkel der einzelnen Bänder zueinander wird analysiert und mit einem Satz an möglichen Orientierungslösungen aus einer Datenbank verglichen und die wahrscheinlichste Orientierung und Phasenzugehörigkeit wird vergeben. Der Confidence-Index (CI) repräsentiert die Konfidenz in der gefundenen Lösung. Berechnet wird er anhand der unten stehenden Formel [33].

$$CI = \frac{V_1 - V_2}{V_{ideal}}$$

V_1Anzahl der Lösungen der wahrscheinlichsten Lösung

V_2Anzahl der Lösungen der zweit-wahrscheinlichsten Lösung

V_{ideal}Anzahl der möglichen verglichenen Lösungen

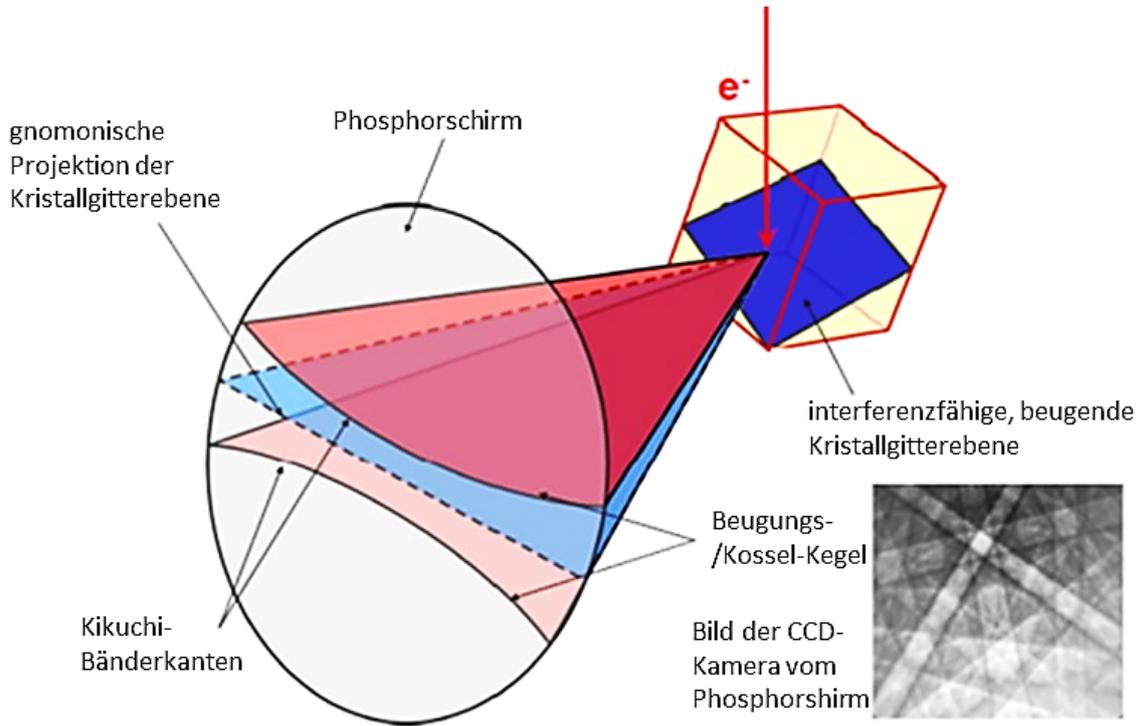


Abbildung 8: schematische Darstellung der Bildentstehung bei EBSD, abgeändert nach [32]

4 Experimenteller Teil, Material & Methoden

4.1 Material

Das Material für diese Arbeit stammt von der Fa. voestalpine BÖHLER Edelstahl GmbH & Co KG. Dieser HDSS-Stahl erreichte seinen gelieferten Zustand durch ein mehrstufiges Walzen im warmen und kalten Zustand, sowie anschließende Wärmebehandlung. Das Material stammt aus der selben Schmelze und weist somit auch die selbe chemische Zusammensetzung auf, wie jenes das bereits durch Schuster [10] und Jacob und Povoden-Karadeniz [14] untersucht worden ist (s. Tabelle 3).

C	Cr	Ni	Mo	Cu	Mn	N	Si	Fe
<0,01	26,3	6,9	4,6	0,2	2,9	0,37	0,2	Rest

Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung des untersuchten Materials in wt%

Wie schon in vorangegangenen Kapiteln beschrieben, wird der PREN-Wert oft zur Klassifizierung von Duplex-Stählen herangezogen. Für die Berechnung des PREN-Wertes dieses Materials wurde folgende gängige empirische Formel herangezogen:

$$PREN_{Mn} = w_{Cr} + 3,3 \cdot w_{Mo} + 16 \cdot w_N - w_{Mn} \quad [4]$$

$$F_{PREN} = 44,5$$

Der Grund für die Verwendung dieser Formel liegt in der Berücksichtigung des signifikanten Legierungsanteils von Mangan [4]. Dieser hat in der Regel, wegen der Neigung zur Bildung von Mangansulfiden, eine negative Auswirkung auf die Lochkorrosionsbeständigkeit [21]. Trotzdem wird dank den anderen berücksichtigten Legierungselementen ein hoher PREN-Wert erreicht. Da der Ursprung aller untersuchten Proben eine Schmelze war, haben somit auch alle Proben aller drei „Korngrößen“ die selbe chemische Zusammensetzung. Klassifiziert wurden das Material nach den mittleren Abständen der Austenit-Bereiche normal zur Walzrichtung. Erreicht wurde dies durch unterschiedlich große Umformgrade in der Fertigung. Je höher der Umformgrad, desto feiner die einzelnen Bestandteile und auch die Körner.

Bezeichnung	Ø mittl. Abstand [µm]
LG (grobe Korngröße)	50
MG (mittlere Korngröße)	25
SG (feine Korngröße)	10

Tabelle 4: mittlere Abstände der Austenit-Lamellen bei den verwendeten Korngrößen

Lichtmikroskopische Aufnahmen der geätzten Schliefflächen, zu sehen in Abbildungen 9-11, des verwendeten Materials im lösungsgeglühten Zustand (5 min bei 1120 °C) zeigen die typische Mikrostruktur von gewalzten Duplexstählen, mit dem typischen nahezu 50/50 Verhältnis der Ferrit- und Austenit-Phasen. Diese klassische Mikrostruktur besteht aus einem schichtweisen Aufbau von länglichen Austenit-Körner bzw. Austenit-Ansammlungen, welche von einer, in der Regel, grobkörnigeren Ferrit-Matrix umgeben sind. Außerdem sind auch die in Tabelle 4 aufgelisteten mittleren Abstände zwischen den Austenit-Lamellen nachvollziehbar. In den lichtmikroskopischen Aufnahmen der geätzten Schliefflächen sind sowohl fein verteilte α -Inseln bzw. ganz schmale, längliche α -Ansammlungen im Austenit zu erkennen und vor allem in Abbildung 11 eine sehr starke Anhäufung von feinen, nadelförmigen γ -Körnern im Ferrit. Bei der Abbildung 11 handelt es sich um eine Probe mit der groben Korngröße. In diesem Fall kommt es, bedingt durch große zusammenhängende Ferrit-Bereiche, bevorzugt zu Phasenumwandlungen des Ferrits in γ_2 entlang den Ferrit-Korngrenzen und in den Ferrit-Körner selber. Solche sekundären Phasenbildungen können vor allen durch die Orientierungsbeziehungen entlang den Phasengrenzen, ersichtlich in den EBSD-Phasenkarten, von primären Phasen, entstanden aus der Schmelze, unterschieden werden.

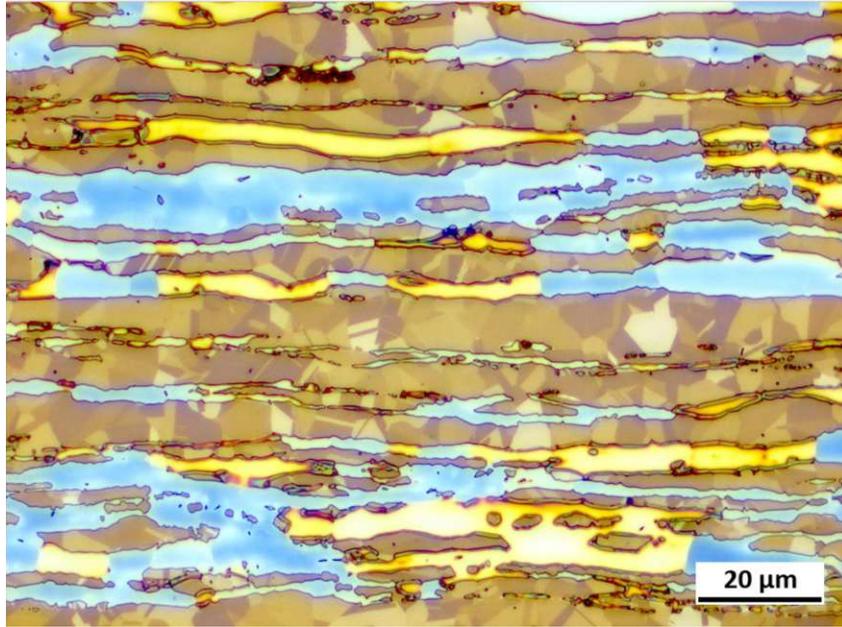


Abbildung 9: Lichtmikroskopische Aufnahme einer geätzten Probe mit feiner Korngröße; Austenit: bräunlich; Ferrit: gelb & blau

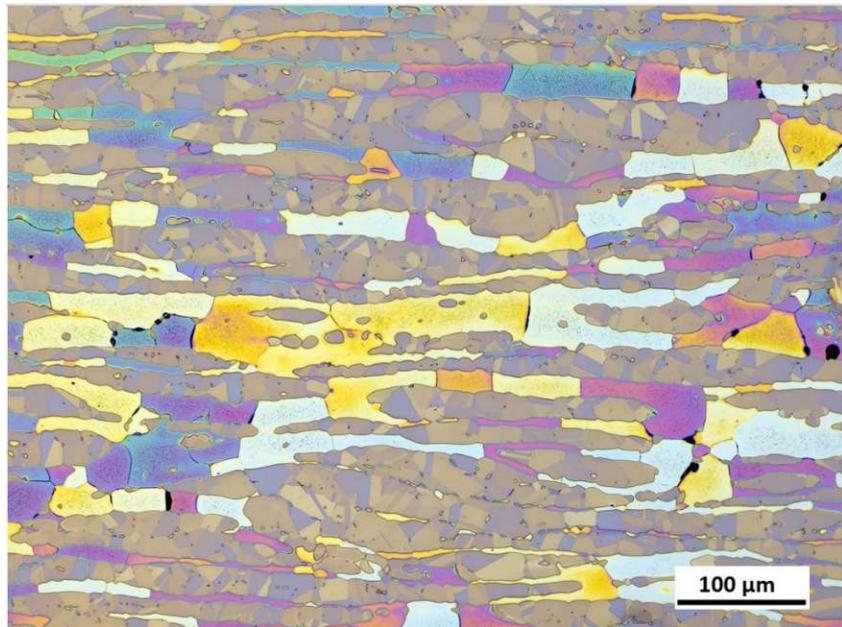


Abbildung 10: Lichtmikroskopische Aufnahme einer geätzten Probe mit mittlerer Korngröße; Austenit: bräunlich & grau; Ferrit: gelb, hellblau, violett & bläulich

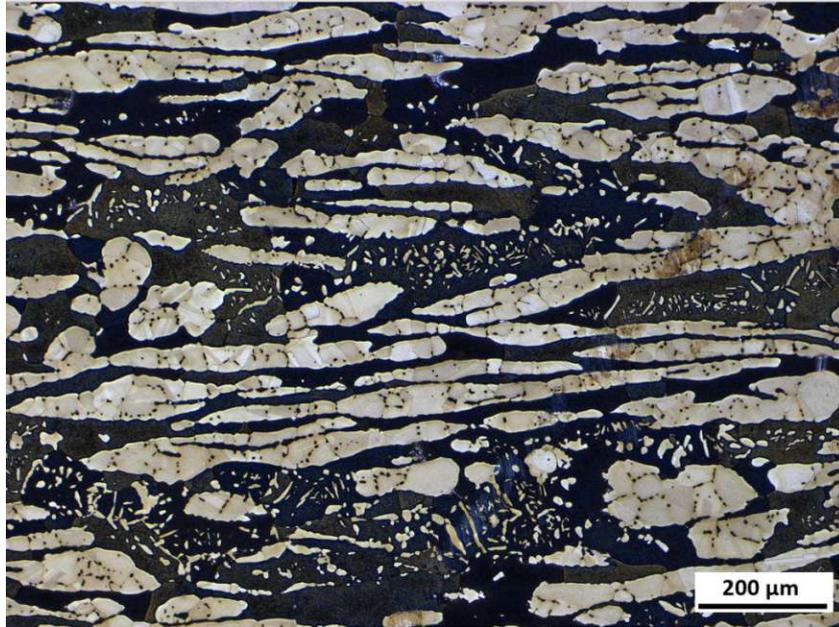


Abbildung 11: Lichtmikroskopische Aufnahme einer geätzten Probe mit grober Korngröße; Austenit: perlmuttfarben und gräulich; Ferrit: schwarz & dunkelblau

4.2 Versuche & Probenpräparation

Das Material wurde in allen 3 Korngrößen in Form von zylindrischen Stäben mit 4 mm Durchmesser zur Verfügung gestellt. Aus diesen Stäben wurden die 10 mm lange Dilatometerproben, mittels einer Nasstrennmaschine, entnommen.

Die Auslagerungsversuche wurden in einem Abschreckdilatometer der Firma Bähr TYP DIL 805 A-V4, unter Vakuum, durchgeführt. Die Temperaturmessung und -steuerung erfolgte mit Thermoelementen des Typs S. Die Thermoelemente wurden unter Schutzgasspülung an der Mantelfläche der Proben mittels Punktschweißung angebracht. Zum Abschrecken wurde Helium verwendet, um die hohen Abschreckraten verlässlich zu erreichen.

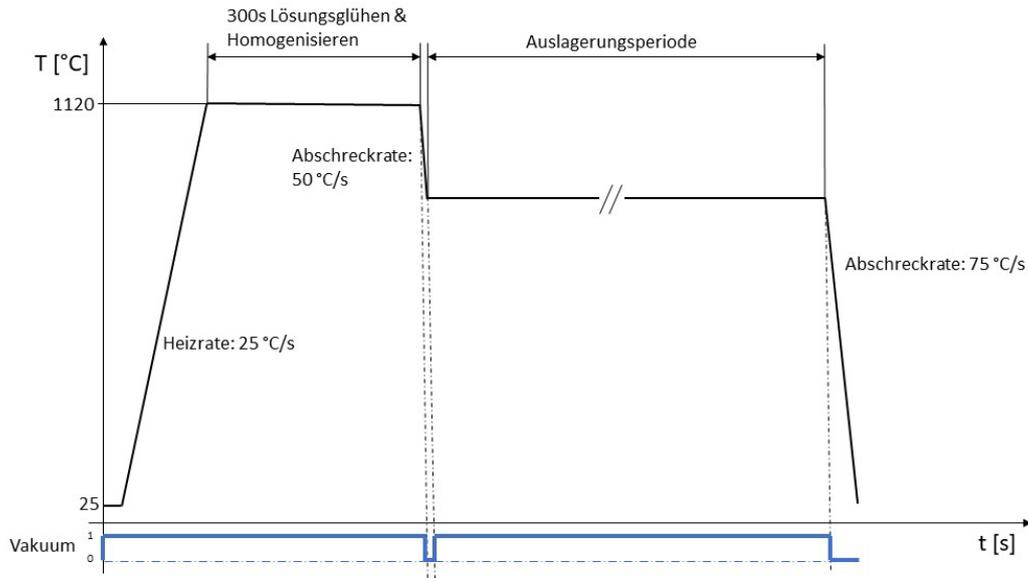


Abbildung 12: Schematischer Verlauf der Dilatometerversuche inkl. schematischem Verlauf des vorherrschenden Drucks; V=0: atmosphärischer Druck unter Schutzgasatmosphäre, V=1: Vakuum bis zu 10^{-3} - 10^{-4} mbar

In Abbildung 12 ist ein schematischer Verlauf der Dilatometerversuche zu sehen, wobei auch ersichtlich ist, dass die Aufheiz- und Haltephasen unter Vakuum stattfanden. Bei allen Versuchen waren die Aufheiz- und Abkühlraten gleich, sowie ein Lösungsglühen für 5 min bei 1120 °C, um bei allen Versuchen einen einheitlichen und vergleichbaren Ausgangszustand zu schaffen. Dieser Schritt des Lösungsglühens wurde ident zu der Arbeit von Schuster [10] gewählt, da die Synchrotronmessungen am selben Material zeigen, dass sich bei dieser Temperatur keine σ -Phase bildet bzw. sollten welche in kleinen Mengen vorhanden sein, diese während der Auslagerungszeit aufgelöst werden.

Tabelle 5 zeigt die Versuchsmatrix für die isothermen Wärmebehandlungen und die Probenbezeichnung für den jeweiligen Versuch:

Bezeichnung	Korngröße	Halttemp. [°C]	Haltezeit [s]
LG_900_50	LG	900	50
LG_900_100	LG	900	100
LG_900_175	LG	900	175
LG_1000_600	LG	1000	600
LG_1000_2000	LG	1000	2000
LG_1025_4000	LG	1025	4000
LG_1025_10000	LG	1025	10000
MG_900_30	MG	900	30
SG_900_10	SG	900	10
SG_900_25	SG	900	25
SG_1000_140	SG	900	140

Tabelle 5: Informationen zu den Dilatometerversuchen

Des Weiteren wurde noch mit einer Probe mit grober Korngröße eine Referenzprobe hergestellt, welche nach dem Schritt des Lösungsglühens auf Raumtemperatur abgeschreckt wurde.

4.3 Schliffpräparation

Wie in Abbildung 13 zu sehen ist, wurden alle Proben flach liegend eingebettet, sodass parallel zur Walzrichtung präpariert werden konnte. Hierzu wurden die Proben mittels eines elektrisch leitenden Wärmeinbettmittels eingebettet. Abbildung 14 zeigt eine Probe in der verwendeten Probenhalterung für die EBSD-Messungen im Rasterelektronenmikroskop mit der typischen 70 ° - Neigung zur Horizontalen.



Abbildung 13: Position und Anordnung der Probe und von Wälzlagerkugeln in der Einbettung, diese dienen als „Stützen“ für eine gerade Schliffoberfläche

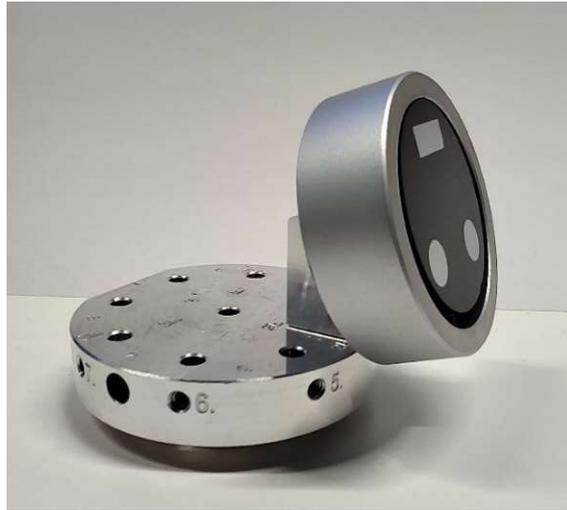


Abbildung 14: Probe in der Halterung für die EBSD-Untersuchung, 70° Neigung

Die Präparation erfolgte mit einem Schleifpolierautomat der Firma Struers Modell TegraForce 5.

Zum Schleifen und Polieren wurde folgende Abfolge angewendet:

Stufe	Schleif-/ Polierscheibe	Körnung / Korngröße [µm]	Zeit [min]	Schmiermittel	Kraft/Probe [N]	Drehzahl [min ⁻¹] und Drehrichtung	
Schleifen	SiC-Folie	#120	1,5	Wasser	50	300	↻
Schleifen	SiC-Folie	#320	3	Wasser	15	150	↻
Schleifen	SiC-Folie	#500	5	Wasser	25	150	↻
Schleifen	SiC-Folie	#1000	2 x 5	Wasser	25	150	↻
Polieren	Struers MD Largo	9	5	DP Blue	20	150	↻
Polieren	Struers MD Dur	6	5	DP Blue	20	150	↻
Polieren	Struers MD Mol	3	4	DP Blue	20	150	↻
Polieren	Struers MD Nap	3	4	DP Blue	20	150	↻
Polieren	Struers MD Nap	1	10	DP Blue	10	150	↻
Polieren	Struers MD Chem	OPU	15	OPU-Suspension	10	150	↻

Tabelle 6: Abfolge und Informationen zur Probenpräparation; Der letzte Polierschritt erfolgte mittels einer alkalischen kolloidalen Siliziumoxidsuspension mit 0,04 µm Körnung.

4.4 Elektronenmikroskopische Untersuchung

Die Abbildung 15 zeigt die Vakuumkammer des FEGSEM der Firma Zeiss Modell Sigma 500 VP mit einer Probe in der für EBSD-Untersuchungen typischen Vorrichtung und mit allen verwendeten Detektoren. Die Scheibe unter dem Austritt des Elektronenstrahls ist der BSE-Detektor, rechts oben der SE-Detektor und rechts horizontal der EBSD-Detektor, mit Phosphorschirm und unten einem FSD-Detektor inkl. Kollisionsfühler.

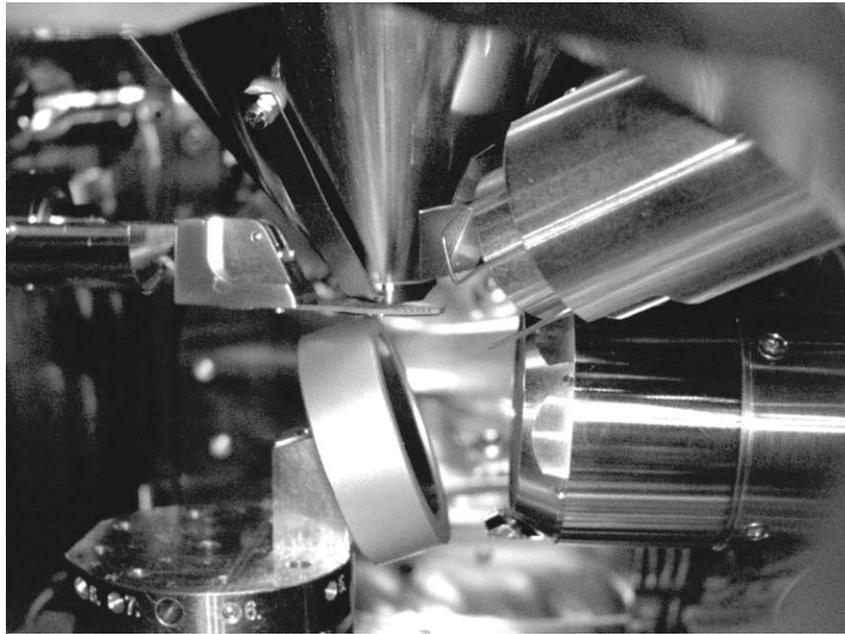


Abbildung 15: SEM-Kammer mit allen verwendeten Detektoren

Bei allen durchgeführten Aufnahmen und Messungen wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV und einem Blendendurchmesser von 120 μm gearbeitet. Die EBSD - Messungen wurden mit einem Detektor der Firma EDAX Modell Velocity Plus und der dazugehörigen Software APEX EBSD Version 8 durchgeführt. Bei der Positionierung der Probe konnte meist ein Arbeitsabstand von 12mm erreicht werden. In Abbildung 16 ist die Benutzeroberfläche der Software zu sehen. Nachdem im SE- oder BSE-Modus ein Bereich zur Analyse ausgewählt worden ist, wurde mit der APEX-Software von diesem Bereich ein FSD-Bild aufgenommen. So ein FSD-Bild ist in der Abbildung 16 zu sehen. Rechts davon ist das von der CCD-Kamera aufgenommene Beugungsbild, mit den indizierten Kikuchi-Bändern eines ausgewählten Punktes des beobachteten Bereichs, zu sehen. Wichtige Einstellungen sind noch die Auswahl der zu analysierenden Phasen und die Kamera-Einstellungen, sowie die Methodik

der Bildverarbeitung. Wichtig für die Qualität der Messung ist die Verweilzeit des Primärstrahls in jedem einzelnen Punkt des Messbereichs, diese wurde meistens im Bereich von 2,5-3,5 ms gewählt. Dies kombiniert mit der Fläche des analysierten Bereichs und der gewählten Schrittweite bestimmen die Dauer einer Messung. Die Schrittweite zwischen den einzelnen zu analysierenden Punkten wurde auf die zu analysierende Fläche so abgestimmt, dass immer qualitativ ähnliche Bilder entstehen. Eine Richtlinie dafür waren 10^6 Punkte oder mehr für ein Bild.

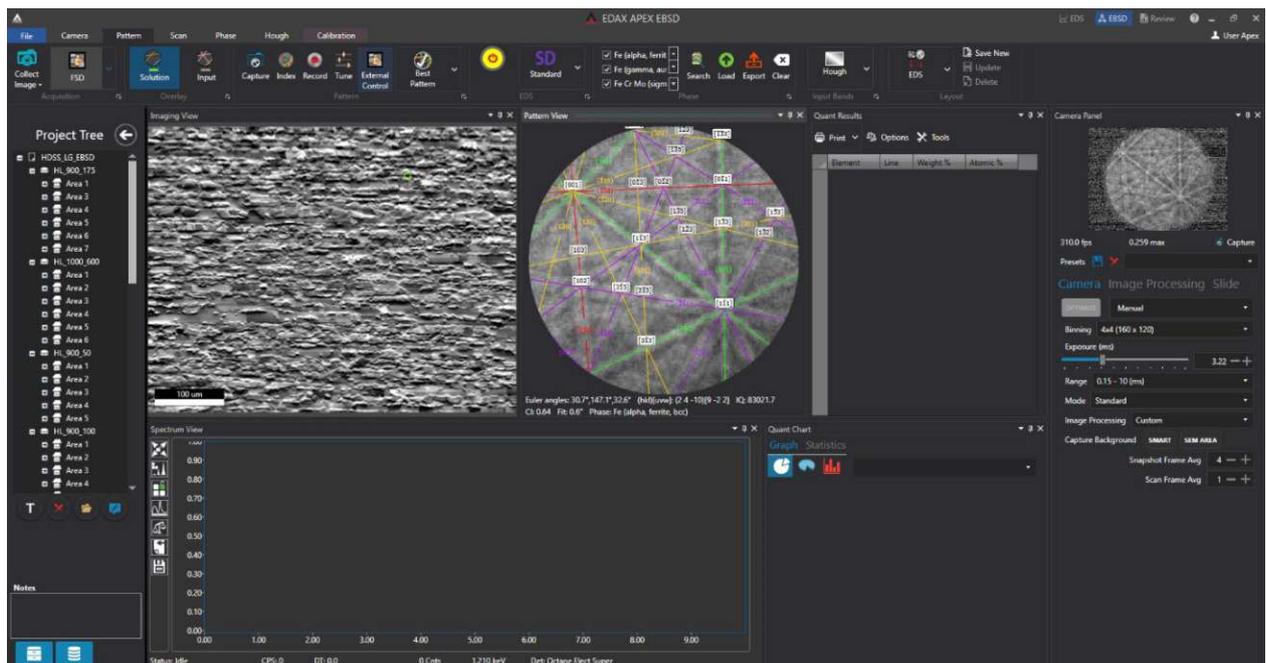


Abbildung 16: Benutzeroberfläche und Übersichtsbild der EBSD-Software

Bildverarbeitungsfunktionen können maßgeblich die Gesamtästhetik der Bilder verbessern, aber nicht zwingend die Fähigkeit der Hough-Transformation die Bänder zu erkennen. Vor allem die Filterung von Überlagerungen der Beugungsbilder aus der Tiefe des Materials können große Verbesserungen schaffen. Die verwendeten Einstellungen waren folgende:

Static Background Division: Es wird das eingehende Bild von einem Hintergrundbild getrennt. Dieses stammt aus einer Datenbank. Dieses Vorgehen erhöht den Kontrast.

Dynamic Background Subtraction: Ein Hintergrundbild wird aus dem eingehenden Bild konstruiert, indem ein Glättungsfilter auf das Bild angewendet wird. Das Ergebnis wird vom Originalbild subtrahiert.

Intensity Histogram Normalization: Bietet im Wesentlichen eine automatische Helligkeits-/Kontrastanpassung. Das Bildintensitätshistogramm wird in eine Normalverteilung transformiert, zentriert in der Mitte des Intensitätsbereichs und das Intensitätshistogramm kann gestreckt oder gestaucht werden, um sich der Kurve bestmöglich anzunähern.

Die Auswirkung all dieser 3 Bildverarbeitungsfunktionen ist an einem beispielhaften Beugungsbild in Abbildung 17 demonstriert.

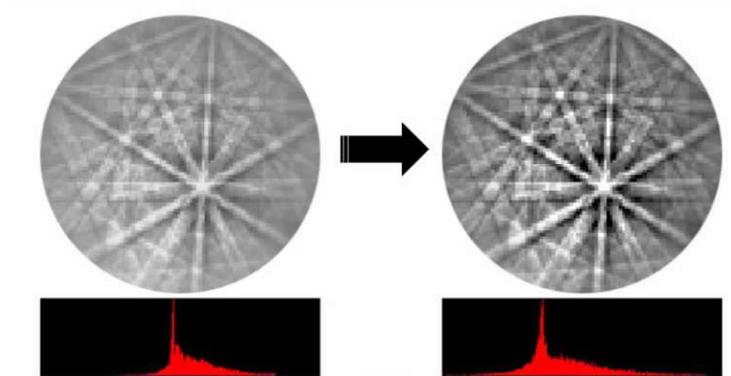


Abbildung 17: Beispielhafte Illustration des Resultats der ausgewählten Bildverarbeitungsfunktionen; zu sehen sind ein EBSD-Beugungsmuster (Kikuchi-Bänder) und darunter das dazugehörige Intensitätshistogramm

4.5 Nanohärtemessung

Für die Nanoindentierung welche im selben FEGSEM durchgeführt worden ist, wie die EBSD-Messungen, wurde eine Apparatur der Firma Femto-Tools Modell FT-NMT04-XYZ mit einer FT-S200'000 Berkovich-Spitze, wie auf Abbildung 18 zu sehen ist, verwendet.



Abbildung 18: Nanohärteprüfeinrichtung für SEM

Nanoindentierung ist ein Verfahren zur Bestimmung lokaler mechanischer Eigenschaften durch

die Erzeugung von Eindrücken mittels Prüfkörpern und der Messung der Kräfte und Wege im Nano-Bereich. Im Falle der verwendeten Apparatur belaufen sich die Toleranzen auf 0,05nm bzw. 500nN [34], [35]. Dieses Verfahren dient zur mechanischen Charakterisierung von Dünnschichten, wird aber auch bevorzugt bei mehrphasigen Werkstoffen oder Werkstoffverbunden, wegen der guten örtlichen Auflösung, angewendet. Bei Letzteren können direkt die Unterschiede einzelner Bereiche zueinander dargestellt werden. Die Indentierungs-Versuche ergeben Kraft-Eindringtiefe-Kurven, ähnlich wie in Abbildung 19. Bei der Ermittlung des Härtewerts spielt die Fläche des erzeugten Eindrucks eine große Rolle, welche im Gegensatz zu klassischen Härteprüfverfahren nicht mikroskopisch vermessen, sondern unter Last bestimmt wird [34], [36].

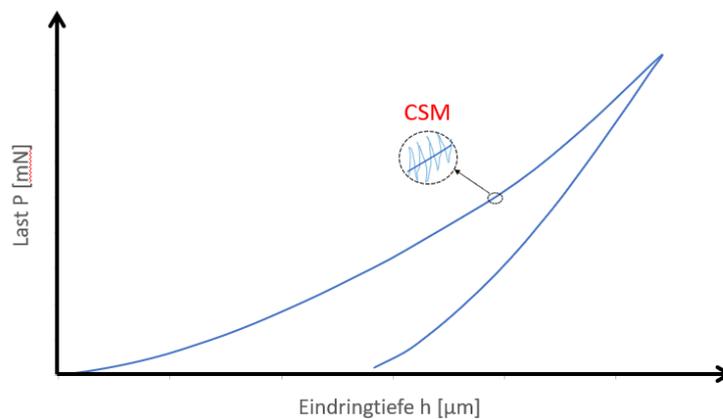


Abbildung 19: beispielhafte Kraft-Eindringtiefe-Kurve einer Nanoindentierung, mit Veranschaulichung der CSM-Methode

Die Versuche wurden weggesteuert durchgeführt, wobei das Maß immer die Eindringtiefe von 0,4 μm waren. Des Weiteren erfolgten die Messungen nach der Continuous Stiffness Measurement (CSM) Methode. Hierbei wird die Prüfkraft mit einem oszillierenden Kraftsignal, deren Amplitude um Größenordnungen kleiner ist als die Nennkraft, überlagert (s. Abbildung 19). Dadurch kann schon während des Eindringvorganges kontinuierlich die Kontaktsteifigkeit und Härte automatisch als Funktion der Eindringtiefe ermittelt werden [34], [37].

Es wurden insgesamt 3 Nanohärte-Mappings am Material mit der groben Korngröße nach Auslagerungen bei 900 $^{\circ}\text{C}$ durchgeführt, 2 Versuche an der Probe mit 100 s und eine an der mit 50 s Haltezeit. Es erfolgten keine einzelnen Messungen, sondern flächige, bei denen die eingegeben Koordinaten in einer rechteckigen Form abgefahren wurden. Die allgemeinen Einstellungen und die Größen der einzelnen Untersuchungsbereiche sind in Tabelle 7 zu sehen. Bei der Auswahl der zu messenden Bereiche und den Verfahrenswegen wurde versucht möglichst

alle 3 Phasen mitzumessen, um auch so direkte Vergleiche in den Ergebnissen zu erhalten.

	Probe	Verfahrwege [μm]		Abstand zw. Eindrücken, in Y & Z Richtung [μm]	Tiefe der Eindrücke [μm]	Anzahl der Eindrücke
		Y	Z			
Map 1	LG_900_50	100	32	4	0,4	200
Map 2	LG_900_100	152	52	4	0,4	494
Map 3	LG_900_100	52	52	4	0,4	169

Tabelle 7: Einstellungen und Informationen zu den Härtemessungen

Die Daten der Nanoindentierung wurden mit Hilfe von Microsoft Excel ausgewertet und 3D-Topographiekarten erstellt. Diese zeigen visuell sehr anschaulich die Änderung der Härtewerte und im direkten Vergleich mit den EBSD-Phasenkarten von dem Bereich der Messungen können die Schwankungen bzw. Spitzenwerte einzelnen Phasen zugeordnet werden.

4.6 Datenauswertung/-aufbereitung EBSD:

Die Aufarbeitung und Auswertung der EBSD-Daten erfolgte mit der Software OIM Analysis Version: 8.6.0101 der Firma EDAX.

Die getroffenen Einstellungen, Filter- und Bild-Bereinigungseinstellungen waren:

- Korndefinition: einzelne Körner werden durch eine Fehlorientierung einzelner Pixel zueinander erkannt. Als Toleranzwinkel wurden 6° gewählt und als Mindestpixelanzahl für eine Kornbildung 6 Pixel. Bei den verwendeten Schrittweiten bedeutet dies im Durchschnitt eine Mindestfläche für die Kornbildung bei den feinen Korngrößen von $0,2 \mu\text{m}^2$ bis zu $7,5 \mu\text{m}^2$ bei den groben Korngrößen.

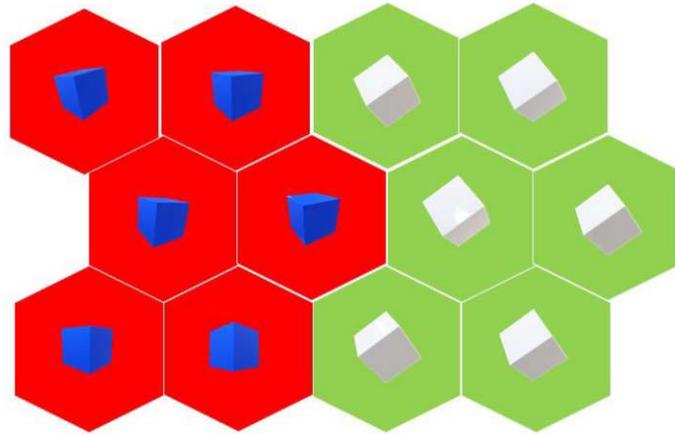


Abbildung 20: Korndefinition, Punkte mit Orientierungsunterschieden innerhalb der Toleranz gehören zum selben Korn

- **Bildbereinigung:** Dient zur Bereinigung von fehlindizierten Punkten. Die gängigsten Gründe dafür sind schlechte Beugungsbilder (Kikuchi-Pattern) wegen schlechter Oberflächenqualität, Löcher, Materialfehler, Schmutz oder durch Überlagerung der Beugungsmuster an Korngrenzen. Diese Methoden bereinigen im allgemeinen einzelne Datenpunkte basierend auf die benachbarten Ausrichtungen. Bei der Veränderung der Daten muss aber darauf geachtet werden, dass Artefakte nicht eingeführt werden.

Die 3 durchgeführten Clean-Up Methoden waren:

- **Grain CI Standardization:** Diese Methode ändert den Konfidenzindex (CI) aller Punkte in einem Korn auf dessen maximalen CI-Wert. Es kommt bei dieser Bereinigungsmethode zu keiner kristallographischen Orientierungsänderung, sondern rein zu einer Erhöhung und Vereinheitlichung des CI in den detektierten Körnern. Vor allem an den Korngrenzen können sich die Beugungsmuster mit denen von den Nachbarpunkten überlagern und diese Punkte bekommen geringere CI-Werte. In Abbildung 21 ist dieser Prozess bildhaft dargestellt, indem jeder CI-Wert einer Graustufe entspricht und nach dem Prozess jedes Korn einen einheitlichen CI aufweist.

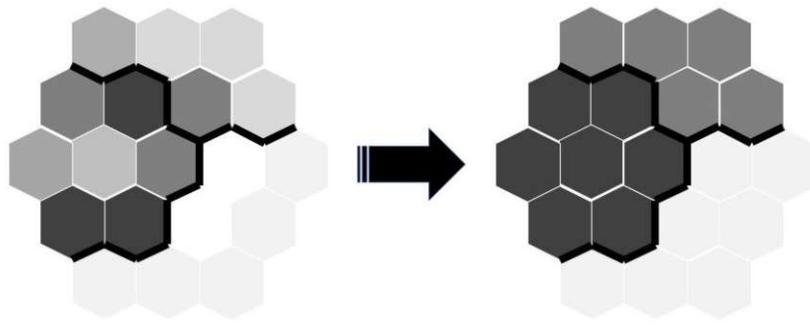


Abbildung 21: Bildbereinigungsverfahren: Grain CI Standardization; Vereinheitlichung des CI innerhalb eines Kornes

- Neighbour Orientation Correlation: Dieses Bildbereinigungsverfahren prüft jeden einzelnen Datenpunkt und testet diese auf 3 verschiedene Bedingungen um einzelne falsche Punkte in einem Korn zu korrigieren. Erstens wird geprüft welche Datenpunkte ein geringeres CI als das angegebene Minimum von 0,02 haben. Zweitens wird bei diesen Punkten geprüft ob sich die Orientierung von den angrenzenden Punkten unterscheidet, bzw. von wie vielen. Drittens wird geprüft ob 4 oder mehr direkt benachbarte Punkte zum selben Korn gehören. Wenn alle Bedingungen, erfüllt sind, vergibt die Software dem Punkt die Orientierung des umgebenden Kornes. Die beschriebene Bereinigungsstufe 2 ist auch in der Abbildung 22 ersichtlich.



Abbildung 22: Bildbereinigungsverfahren: Neighbour Orientation Correlation

- Grain Dilation: An Korn- bzw. Phasengrenzen können durch Überlagerung der Beugungsbilder manche Punkte falsch oder nicht indiziert werden. Diese Punkte gehören zu keinem der umliegenden Körner, erfüllen die minimale Pixelanzahl für ein Korn nicht oder haben einen CI unter der Toleranzgrenze. Für diese tritt dieses Bereinigungsverfahren in Kraft, wobei solchen Punkten die Orientierung des dominanten angrenzenden Kornes gegeben wird.

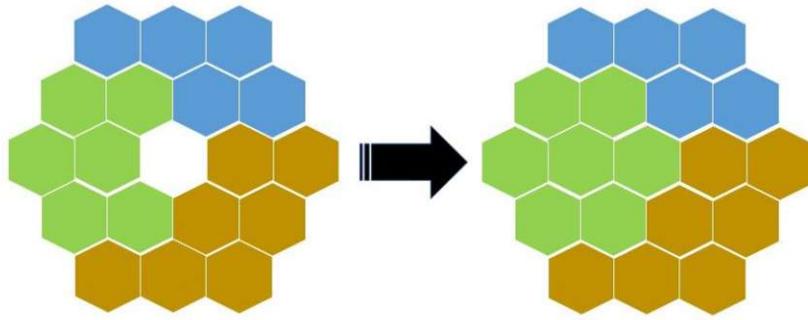


Abbildung 23: Bildbereinigungsverfahren: Grain Dilation

- Filterung & Datengewinnung: Alle Phasenkarten wurden nach einem CI-Wert $> 0,1$ gefiltert. Bereiche mit einer geringerer Konfidenz wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Durchschnitt über alle Karten waren dies $0,1-0,3\%$ der analysierten Pixel pro Bild. Diese sind auf Schmutz auf der Oberfläche, Punkte an Korngrenzen oder Phasengrenzen welche trotz Bereinigungsverfahren nicht zugeordnet werden konnten oder bei eutektoiden σ -Phasen eine zu starke Überlagerung von Beugungsbildern. Neben den Phasenanteilen und den Phasenentwicklungen wurden auch die Längen der Phasengrenzflächen und die Längen der Phasengrenzflächen mit besonderen Orientierungsbeziehungen nach Kurdjumov-Sachs und Nishiyama-Wassermann ausgewertet. Diese wurden der Software genannt und auch farblich herausgehoben. Es wurde eine Toleranz von 2° angegeben, damit es zu keiner Überschneidung der Orientierungsbeziehungen an den selben Phasengrenze kommen kann. Dies ist z.B. in Abbildung 24 zu sehen, sowie auch die unterschiedliche farbliche Darstellung der einzelnen Phasen. Somit konnte der Anteil an Phasengrenzen mit KS- & NW-Orientierungsbeziehungen an der Gesamtlänge der Phasengrenzen berechnet werden. Die Phasenkarten wurden noch nach der Größe der Austenit- & Ferrit-Phasen gefiltert, um so den erhöhten Anteil an Phasengrenzen mit KS- & NW-Orientierungsbeziehungen bei sekundär gebildeten Phasen und den Unterschied zu den primären Phasen zu verdeutlichen. Bei Proben mit geringem σ -Phasenanteil ist die Verfälschung der berechneten Anteile durch die minimale Verkürzung der α/γ -Phasengrenzen für die Gesamtstatistik vernachlässigbar.

5 Resultate

5.1 EBSD-Messungen

Die Zahlen in der Tabelle 8 geben Aufschluss über die Phasenzusammensetzung nach jeweiliger Auslagerung und den Anteil an Phasengrenzen mit Orientierungsbeziehungen nach Kurdjumov-Sachs und Nishiyama-Wassermann an der gemessenen gesamten Phasenlänge. Zu sehen ist das Phasengleichgewicht der Probe mit grober Korngröße im lösungsgeglühten Ausgangszustand und wie sich diese durch σ - bzw. γ_2 & γ_3 -Bildung bei entsprechender Auslagerung ändert.

Probe			Phasenzusammensetzung [%]			OB rel. gesamt [%]	OB	OB
KG	T [°C]	t [s]					sek. γ	sek. α
			γ	α	σ	[%]	[%]	
LG	900	50	46	54	0,1	15	33	20
LG	900	100	47	51	1,7	11	32	16
LG	900	175	58	29	12,6	6	36	24
LG	1000	600	49	50	1,2	13	29	16
LG	1000	2000	63	27	10	11	39	21
LG	1025	4000	51	48	0,1	16	35	23
LG	1025	10000	68	11	20,4	6	38	32
MG	900	30	51	49	0,2	3	6	6
SG	900	10	50	49	0,2	3	4	7
SG	900	25	49	50	0,6	4	-	-
SG	1000	140	54	46	0,3	4	5	6
Referenzprobe, rein lösungsgeglüht			44	55	-	9	24	15

Tabelle 8: Probenmatrix mit Messergebnissen; KG: Korngröße; T: Auslagerungstemperatur; t: Haltezeit; Summe der Phasenanteile ergeben wegen Aufsummierung von Rundungsfehlern nicht immer 100%; „OB rel. gesamt“ zeigt den Anteil von α/γ Phasengrenzen mit KS- und NW-OBs an den α/γ PhG insgesamt; „OB sek. γ “ und „OB sek. α “ ident, nur bei nach Korngröße gefilterten Karten, für sek. Phasenbildungen

Um den Phasengrenzcharakter zwischen Ferrit und sekundärem bzw. tertiärem Austenit und den zwischen Austenit und sekundärem Ferrit auszuwerten, wurden die EBSD-Karten nach der Korngröße der Austenit- bzw. Ferritpartitionen gefiltert. Dadurch ließ sich speziell bei diesen Phasenanteilen der Anteil der α/γ -PhG mit KS- oder NW-OB errechnen. Generell wurden diese

Orientierungsbeziehungen herangezogen um kleine Körner als sekundäre Phasenanteile zu identifizieren, welche sich mit großer Wahrscheinlichkeit während den Dilatometerversuchen gebildet haben. Denn bei der Entstehung von neuen Austenit- bzw. Ferrit-Phasen nehmen diese äußerst bevorzugt diese Orientierungen zueinander an.

Unter dem Begriff sekundärer Ferrit (α_2) verstehen sich kleine Ferrit-Körner oder Ansammlungen mitten in großen Austenit-Phasen an γ/γ -Korngrenzen bzw. -Zwillingsgrenzen. Die Phasenanteile und die Anteile der PhG mit KS- oder NW-OBs repräsentieren bei allen Auslagerungszuständen ein gewichtetes Mittel der Daten aus den einzelnen Phasenkarten.

Bei einem hohen σ -Phasengehalt kommt es aber zu einer Verfälschung der Daten bei Betrachtung der Gesamtphasenlänge, denn die Gesamtlänge der Phasengrenzen, auf welche bezogen wird, beinhaltet auch die σ - α & σ - γ Phasengrenzen. Bei der groben Korngröße bilden sich nach 10.000 s bei 1025 °C von allen Versuchen das meiste σ mit 20,4 % Flächenanteil. Bei dieser Probe verlaufen nur mehr 20 % der Phasengrenzen zwischen Ferrit und Austenit.

Abbildung 24 zeigt welche Farben für welche Phasen in den EBSD-Phasenkarten verwendet wurden und was generell unter sek. Austenit- bzw. Ferrit-Phasenbildung (γ_2 & α_2) gemeint ist.

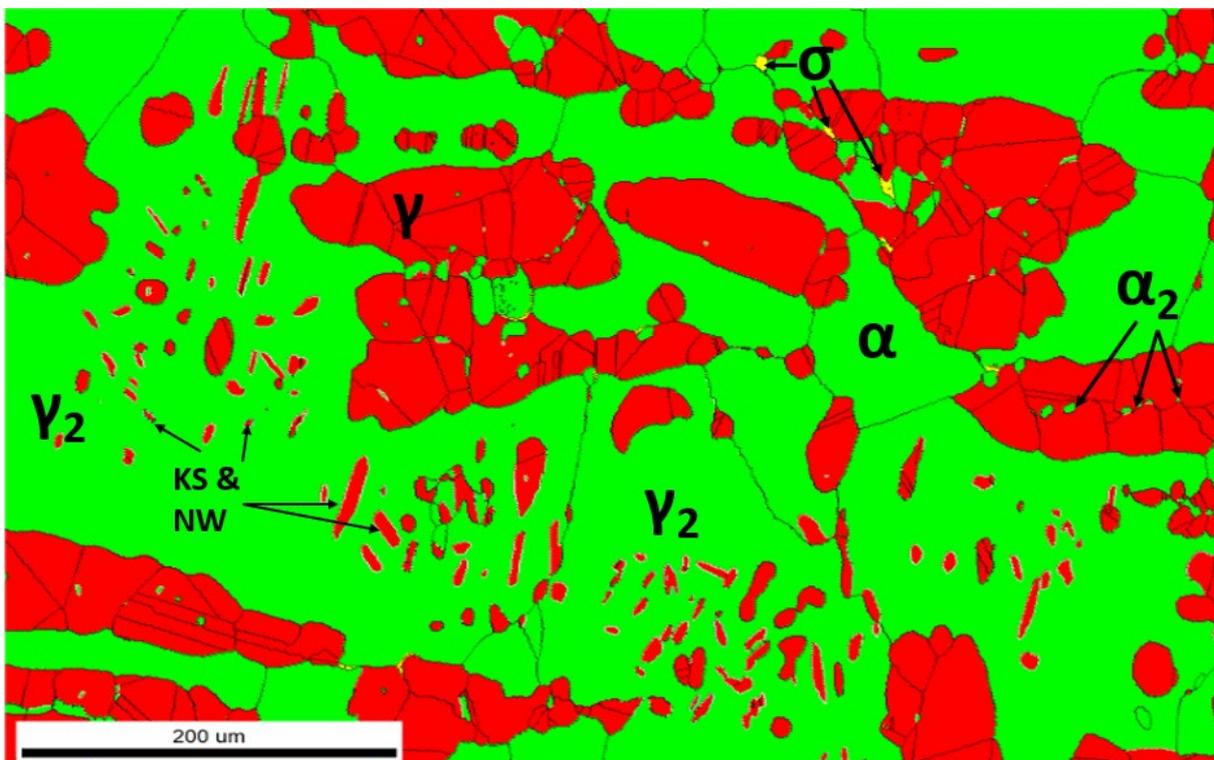


Abbildung 24: Phasenkarte der Probe: LG_900_50; Farbschlüssel: α : grün, γ : rot, σ : gelb, PhG mit KS-OB: weiß, PhG mit NW-OB: türkis, sonstige KG und PhG: schwarz; Des Weiteren sind auch typische γ_2 & α_2 Formationen zu sehen.

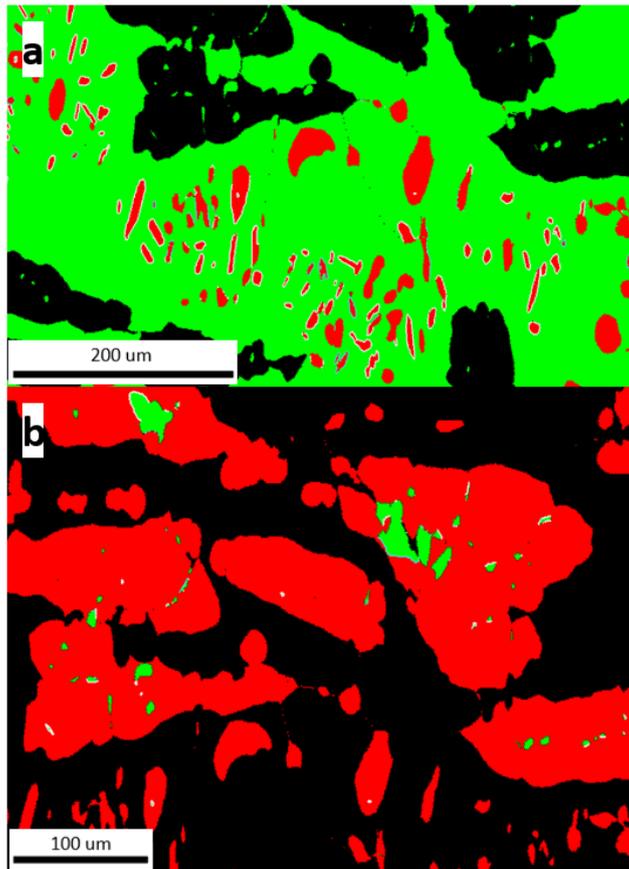


Abbildung 25: Phasenkarten der Probe: LG_900_50 an unterschiedlichen Stellen, gefiltert nach Phase und Korngröße; (a) γ_2 -Körner $\leq 56\mu\text{m}^2$, komplett umgeben von Ferrit; (b) α_2 -Körner $\leq 60\mu\text{m}^2$, komplett umgeben von Austenit

Die Abbildungen 25 (a) & (b) zeigen wie die EBSD-Phasenkarten nach der Korngröße der jeweils einen Phase (Ferrit oder Austenit) gefiltert wurden, um die sekundären Phasenbildungen besser sichtbar zu machen und so gezielt für diese die Anteile der Phasengrenzen mit KS- oder NW-OBs berechnen zu können.

- o Referenzprobe, grobe Korngröße im lösungsgeglühten Zustand

σ -Ausscheidungen welche sich eventuell während des Abschreckens hätten bilden können, wurden nicht detektiert. Ansonsten zeigen die EBSD-Karten ein ganz typisches Bild für die große Korngröße, was Phasenanteile, Aufteilung, Aufbau, OB und Phasenbildung betrifft. Wie in Abbildung 26 zu sehen ist, ist der grobkörnigere Ferrit stark mit Austenit-Körnern angereichert, welche mitten in den α -Körnern als auch an den α/α -KG zu finden sind. Ihre Größe und die Tatsache, dass diese vorwiegend K-S- oder N-W-OB zur Ferrit-Matrix aufweisen, lässt darauf schließen, dass diese γ_2 -Körnern sind ($\alpha \rightarrow \gamma_2$). Auch sind im Austenit viele Ferrit-Einschlüsse, hauptsächlich an KG oder Zwillingsgrenzen zu finden. Diese α_2 -Körner habe mit 15 % einen

geringeren Anteil an Phasengrenzen mit K-S- oder N-W-OB als die γ_2 mit 24 %.

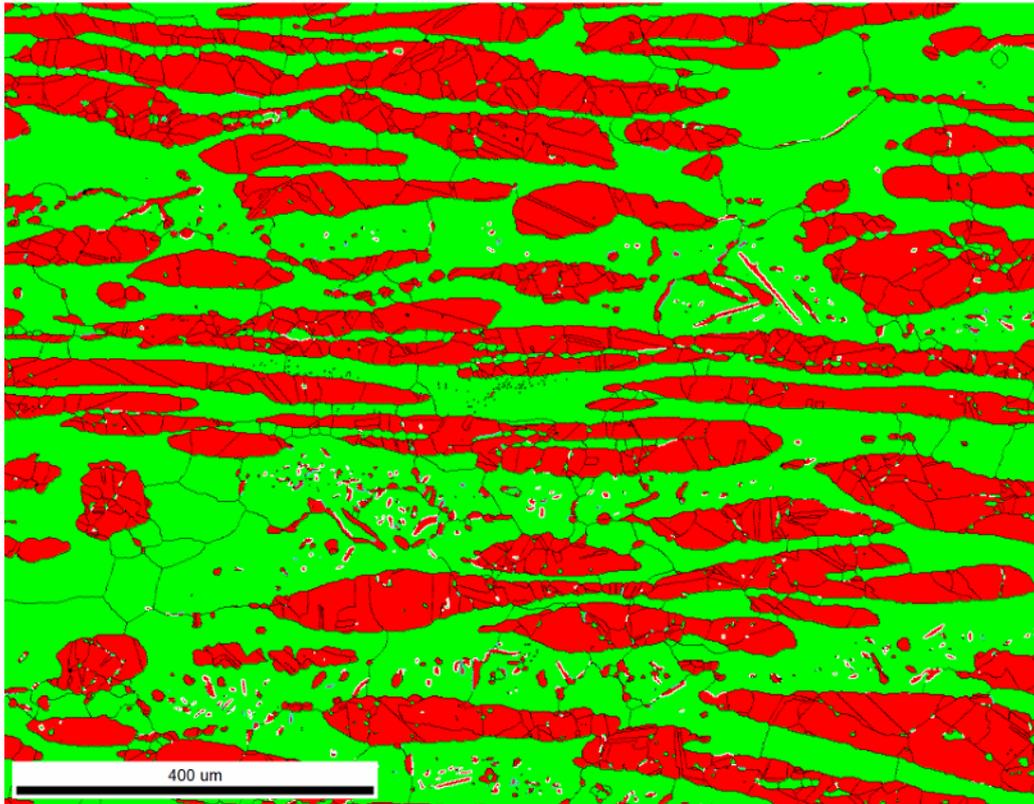


Abbildung 26: Referenzprobe, grobe Korngröße, rein Lösungsgeglüht, 1120°C, 5min, α/α -KG und α -Körner sehr stark angereichert mit γ -Körnern, großteils γ_2 , hoher Anteil der PhG mit KS- oder NW-OB

- ❖ Grobe Korngröße
- ◆ 900 °C & 50 s Haltezeit

Die σ -Phase macht flächenmäßig bereits 0,1 % aus und kommt in kompakter Form fein verteilt ausschließlich an α/α -KG vor, bevorzugt in Kontakt mit α/γ -PhG. Nukleation an solchen Keimstellen im Frühstadium ist in der Abbildung 24 bzw. herausgehoben in den Abbildungen 27 (a) & (b) zu sehen. Aus den Abbildungen ist ersichtlich, dass die Keimstellen der σ -Nukleation in diesem frühen Stadium keine Präferenzen zu PhG mit KS- oder NW-OBs zeigen. In Abbildung 24 ist noch zu sehen, dass sich sehr viele γ_2 -Körner mitten im Ferrit bilden. Austenit-Körner mit einer Fläche $< 56 \mu\text{m}^2$, zu sehen in Abbildung 25 (a), verfügen zu 33 % der Länge ihrer Phasengrenzen über KS- oder NW-OBs. In Abbildung 25 (b) ist ein kleiner Ausschnitt von α_2 -Körnern zu sehen, welche zu einem Anteil von 20 % KS- oder NW-OBs zum umliegenden primären Austenit vorweisen.

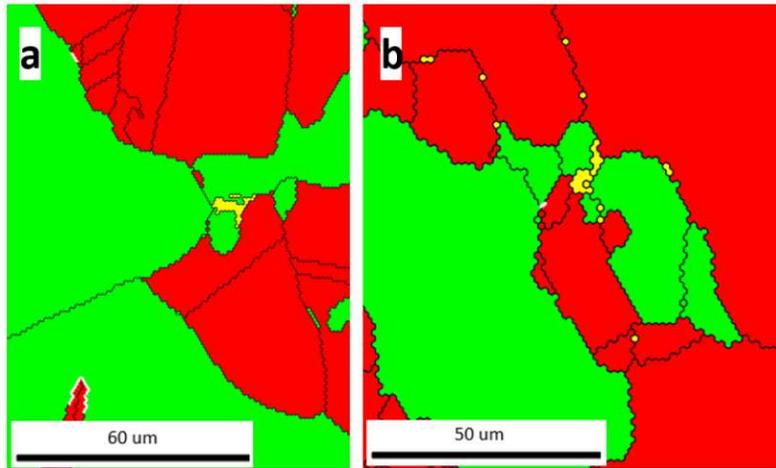


Abbildung 27: (a) & (b) typische σ -Vorkommen bei LG_900_50 an α/α -KG mit Kontakt von α/γ -PhG

- ◆ 900 °C & 100 s Haltezeit

Bei 900 °C und der Verdopplung der Haltezeit von 50 auf 100 Sekunden, steigt der flächenmäßige Anteil von σ auf das 170-fache, auf 1,7%. Es kommt bereits zu Nukleationen von σ mitten in Ferrit-Körnern, zu sehen in den Abbildungen 28 (b) & (c). Bevorzugt sind aber α/α -KG und α/γ -PhG, auch vermehrt in Bereichen wo kleine α -Körner von viel größeren γ -Körnern umgeben sind. Es ist auch schon an vielen α/α -KG der eutektoide Zerfall von Ferrit in σ und γ_3 zu beobachten. Des Weiteren beginnen schon σ -Ausscheidungen verzweigt in den Ferrit hineinzuwachsen (s. Abbildungen 28 (a)-(c)). Die Anteile der sek. γ - bzw. α - Phasenbildungen ($\gamma < 75 \mu\text{m}^2$ & $\alpha < 125 \mu\text{m}^2$) mit KS- oder NW-OBs bleiben konstant hoch, wobei zu den „OB sek. γ “-Werten die PhG der bereits gebildeten γ_3 -Körner dazugezählt werden. σ nukleiert auch bereits an kleinen γ -Körnern, mitten im Ferrit, aber nicht an solchen bzw. nicht an den PhG welche KS- oder NW-OBs zum Ferrit haben. Generell ist noch keine Keimbildung der σ -Phase an PhG mit den genannten OBs zu beobachten.

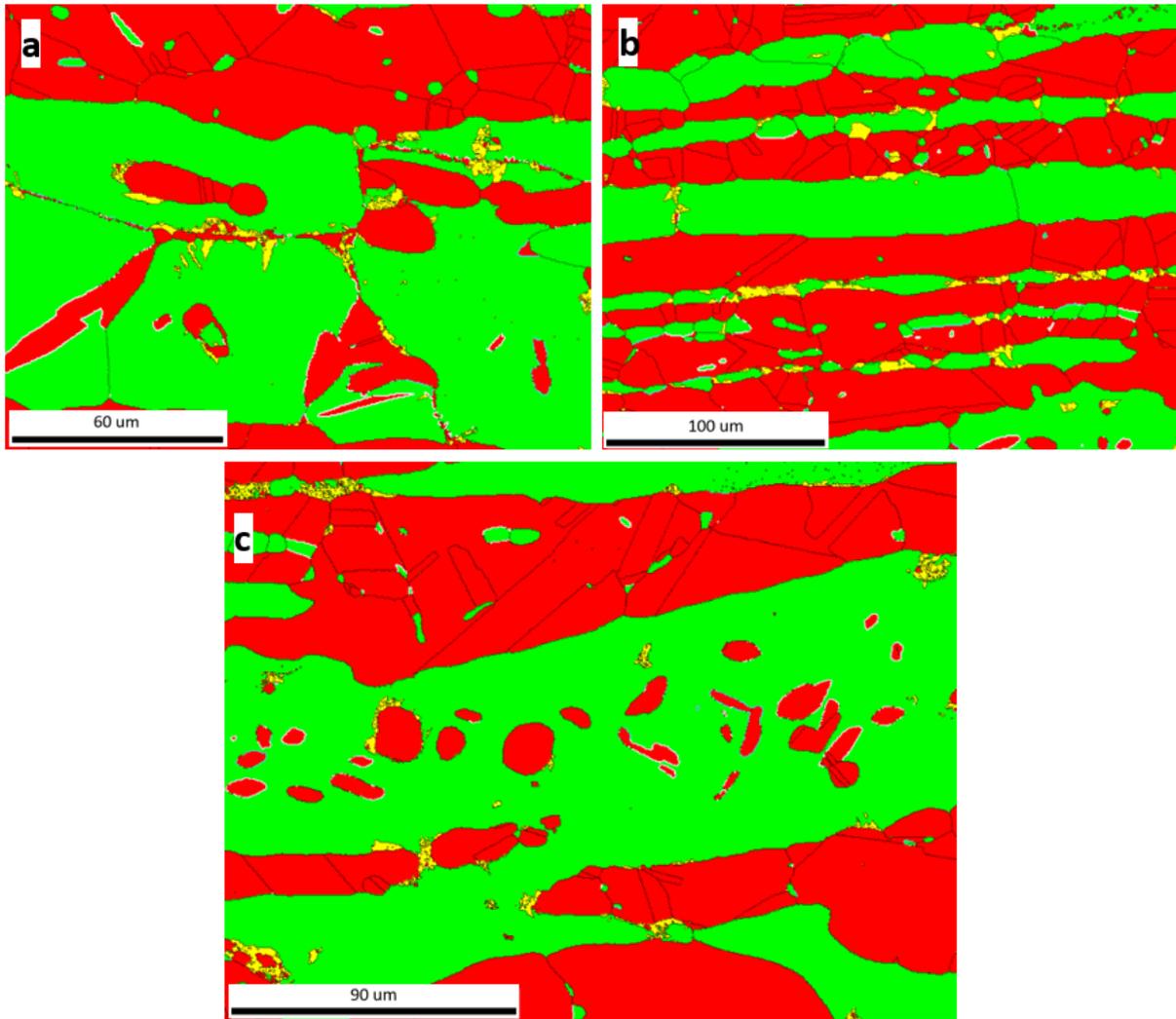


Abbildung 28: Phasenkarten der Probe: LG_900_100; (a) eutektoider Zerfall des Ferrits entlang seiner KG, σ wächst in den Ferrit; (b) bevorzugte σ -Bildung entlang α/α -KG bei kleinen α -Körnern, umgeben von großen γ -Gebieten. Sowie σ -Bildung mitten im Ferrit; (c) σ -Bildung mitten im Ferrit und an γ -Körnern im Ferrit, aber nie an PhG mit KS- oder NW-OB

◆ 900 °C & 175s Haltezeit

Nach 175 s Auslagerung bei 900°C der groben Korngröße macht der Austenit 58 % und die σ -Phase bereits über 12 % der Gesamtphasenfläche aus. Im Vergleich zu 50 s Haltezeit bei der selben Temperatur ist das eine Zunahme von 26 % beim Austenit, wobei der flächenmäßige Anteil der σ -Phase auf das 126-fache angewachsen ist. Der Ferrit ist sehr stark angereichert mit Austenit-Körnern und nadelförmig weit verzweigten σ -Strukturen. Vor allem die anfänglich als σ -Nukleationsstellen bevorzugten α/α -KG gibt es kaum mehr, da es entlang derer bereits komplett zu σ - und γ_2 - bzw. γ_3 -Bildung gekommen ist (Abbildung 29). Bei genauer Betrachtung der σ -Phasen sind bereits hauptsächlich eutektoide σ -Strukturen mit einem lamellaren Aufbau mit γ_3 zu erkennen. Der „OB rel. gesamt“-Wert sinkt sukzessive bei zunehmender σ -Phase, aber

der „OB sek. α “ - & „OB sek. γ “-Wert steigt durch zunehmende Bildung von α_2 bzw. γ_2 & γ_3 . Bei dieser Haltezeit sind zum ersten Mal Stellen detektierbar, bei denen σ an PhG mit KS- oder NW-OBs nukleiert ist oder an diese angewachsen ist.

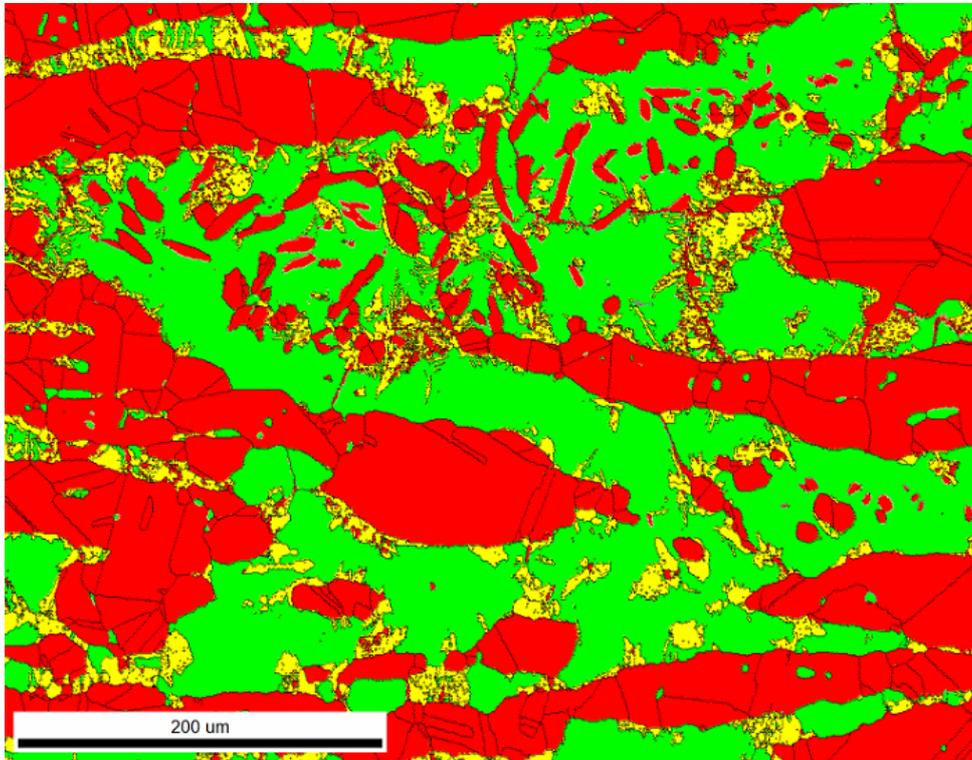


Abbildung 29: Phasenkarte der Probe: LG_900_175; starker Rückgang des Ferrits durch σ - und γ -Bildung; kaum mehr α / α -KG wegen stark vorangeschrittener eutektoiden Umwandlung in σ und γ_2 bzw. γ_3

In den Abbildungen 30 (a) & 31 (a) sind noch weitere Phasenkarten der Probe zu sehen, welche diese eutektoiden σ -Struktur mit dem lamellaren Aufbau mit γ_3 noch besser verdeutlichen und zeigen wie diese verzweigt und nadelförmig in den Ferrit wachsen. Die dazugehörigen IPF-Karten (Abbildungen 30 (b) & 31 (b)) rein von der σ -Phase zeigen welche Dimensionen einzelne σ -Strukturen annehmen und wie weit verzweigt sie sein können.

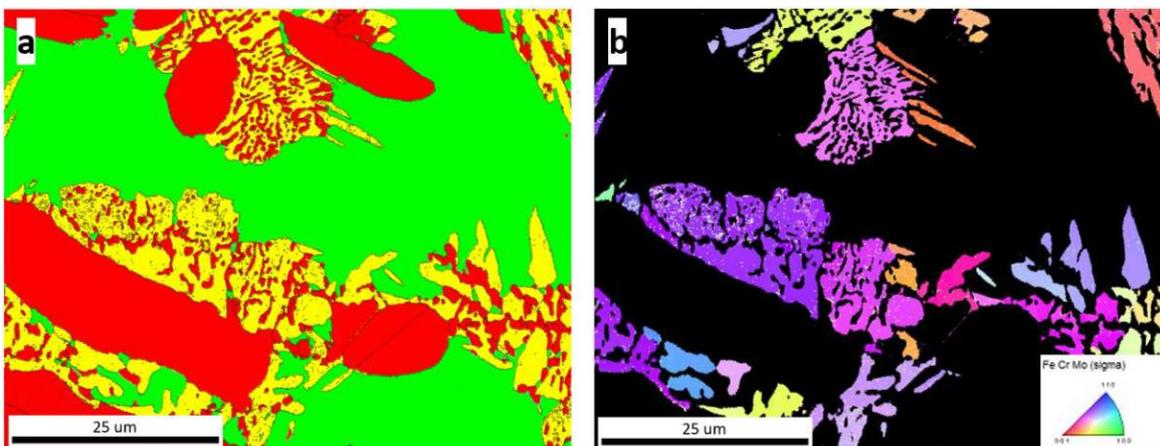


Abbildung 30: (a) Phasenkarte und (b) σ -IPF-Map der Probe: LG_900_175; eutektoiden σ -Strukturen mit γ_3

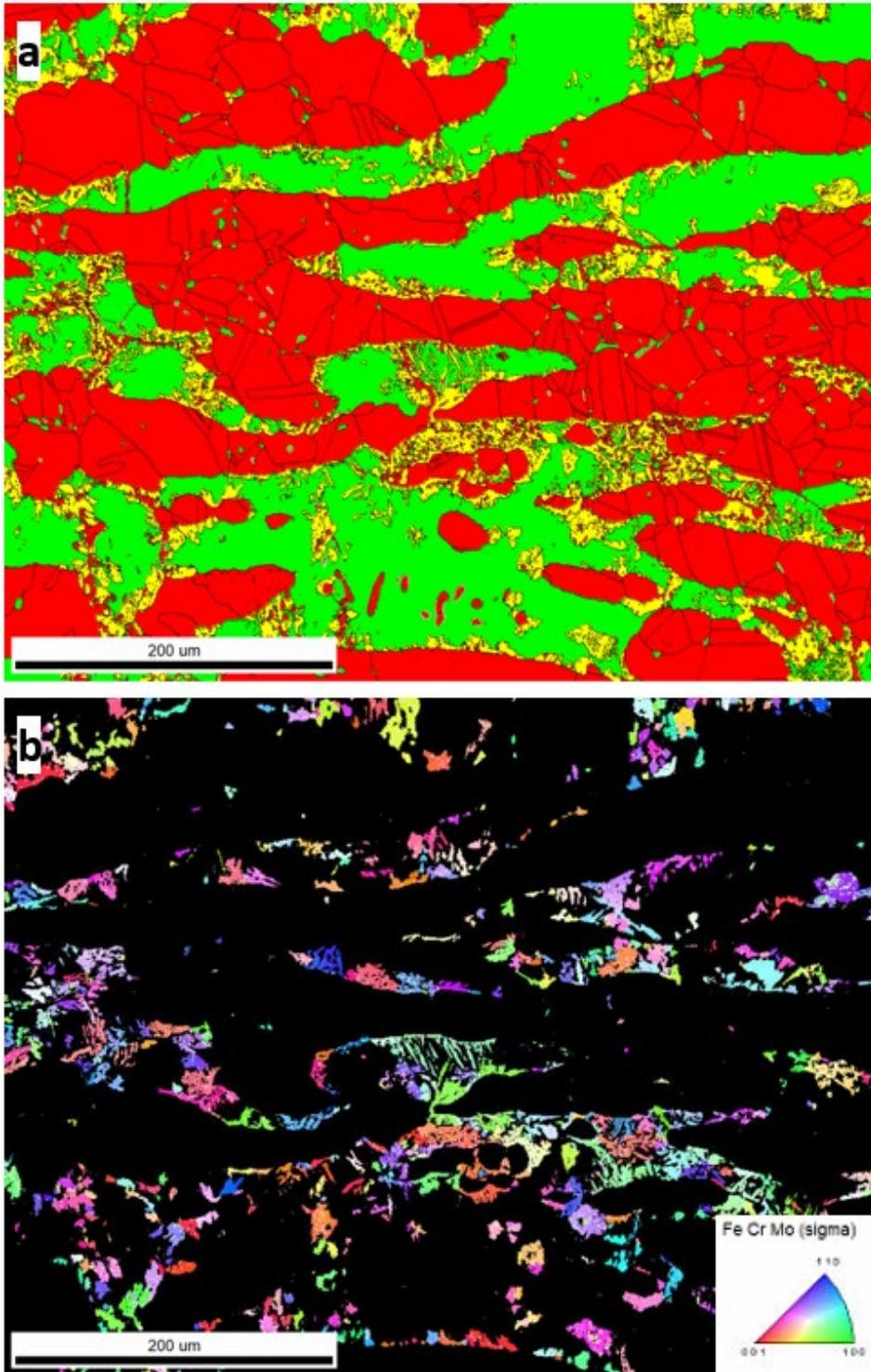


Abbildung 31: (a) Phasenkarte und (b) σ -IPF-Map der Probe: LG_900_175; eutektoiden σ -Strukturen mit γ_3

- ◆ 1000 °C & 600 s Haltezeit

Bei einer Haltetemperatur von 1000 °C und einer Haltezeit von 10 min zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei der selben Korngröße bei 900 °C nach 100 s, was den Anteil an σ Ausscheidungen

und die OBs angeht. Es wurden flächenanteilmäßig 1,2% σ detektiert und 13 % aller Phasengrenzen verfügen über KS- oder NW-OBs zwischen Ferrit und Austenit. Es kommt hier auch schon zu einem ähnlich starken eutektoiden Zerfall des Ferrits an seinen Korngrenzen. Auch bilden sich an vielen σ/α -PhG γ_3 -Körner. Interessanterweise kommt es bei dieser Auslagerungstemperatur mit 1,2 % σ lokal bereits auch zu eutektoiden Zerfall des Ferrits mitten im Korn und der Bildung von eutektoiden σ -Strukturen mit lamellaren γ_3 . Es kommt aber noch zu keinem verzweigten Wachstum von σ in die Ferrit-Körnern. Auch ist bei dieser Temperatur in der nahezu „early-stage“ Keimbildung keine Präferenz der σ -Phase zur Nukleation an PhG mit KS- oder NW-OBs bemerkbar. Wenn solche Phasengrenzen in der Nähe von σ vorkommen, dann weil σ an solche Körner anwächst oder die gebildeten γ_3 -Körner diese zum Ferrit aufweisen. In den Abbildungen 32 (a) & (b) sind die genannten σ -Strukturen zu sehen.

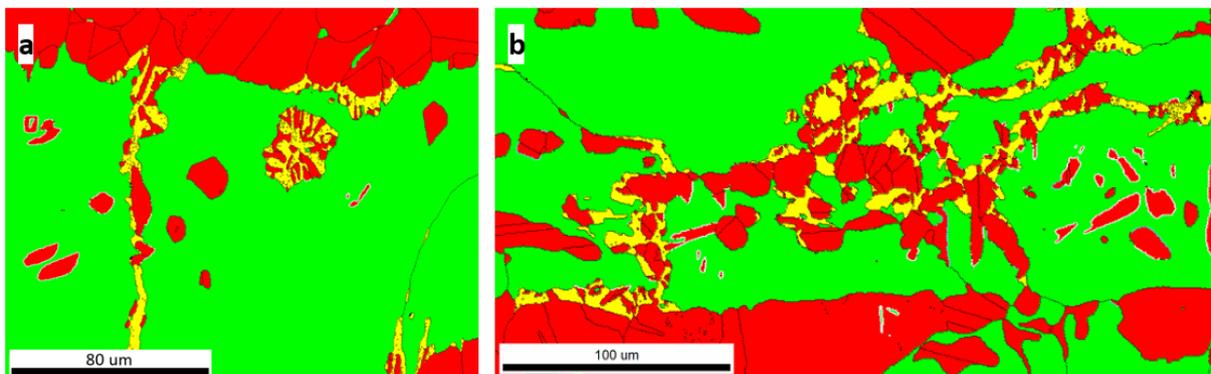


Abbildung 32: Phasenkarten der Probe: LG_1000_600; (a)&(b) eutektoider Zerfall des Ferrits an seinen Korngrenzen, σ & γ_3 -Bildung, (a) eutektoides σ -Struktur mit γ_3 mitten im Ferrit

- ◆ 1000 °C & 2000 s Haltezeit

Nach 2000 s ist bereits fast das 10-fache an σ -Phase im Vergleich zur vorigen Probe detektierbar. 10 % σ und 39 % PhG mit KS- oder NW-OBs der γ_2 - und γ_3 -Körner zum Ferrit sind sehr ähnliche Werte wie nach 175 s bei 900 °C. Anteilsmäßig besteht das Material nach 2000 s bei 1000 °C nur mehr zu 27 % aus Ferrit. Die Abbildungen 33 (b) & 34 zeigen, dass σ nicht mehr nur an α/α -KG und α/γ -PhG vorkommt, sondern nadelförmig verzweigt in den Ferrit wächst und eutektoides Strukturen mit neuen γ_3 -Körnern bildet. Abbildung 33 (a) zeigt eine BSE-Aufnahme von der selben Stelle wie die EBSD-Phasenkarte in der Abbildung 33 (b) um den Kontrastunterschied der σ -Phase noch einmal zu demonstrieren.

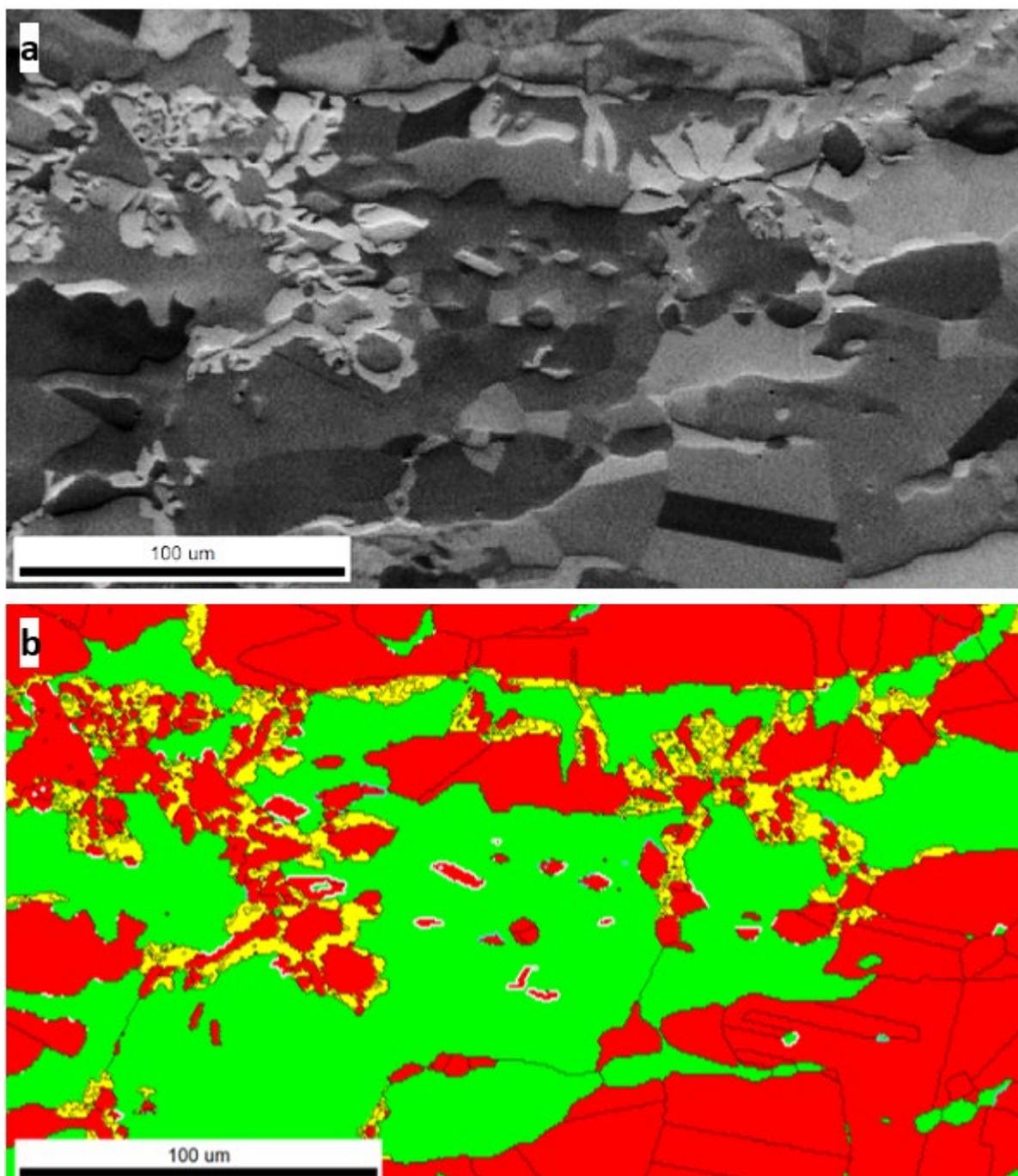


Abbildung 33: (a) BSE-Bild, hellen Regionen sind das σ , (b) EBSD-Phasenkarte der Probe: LG_1000_2000; Veranschaulichung des eutektoiden Zerfalls von Ferrit in σ & γ_3

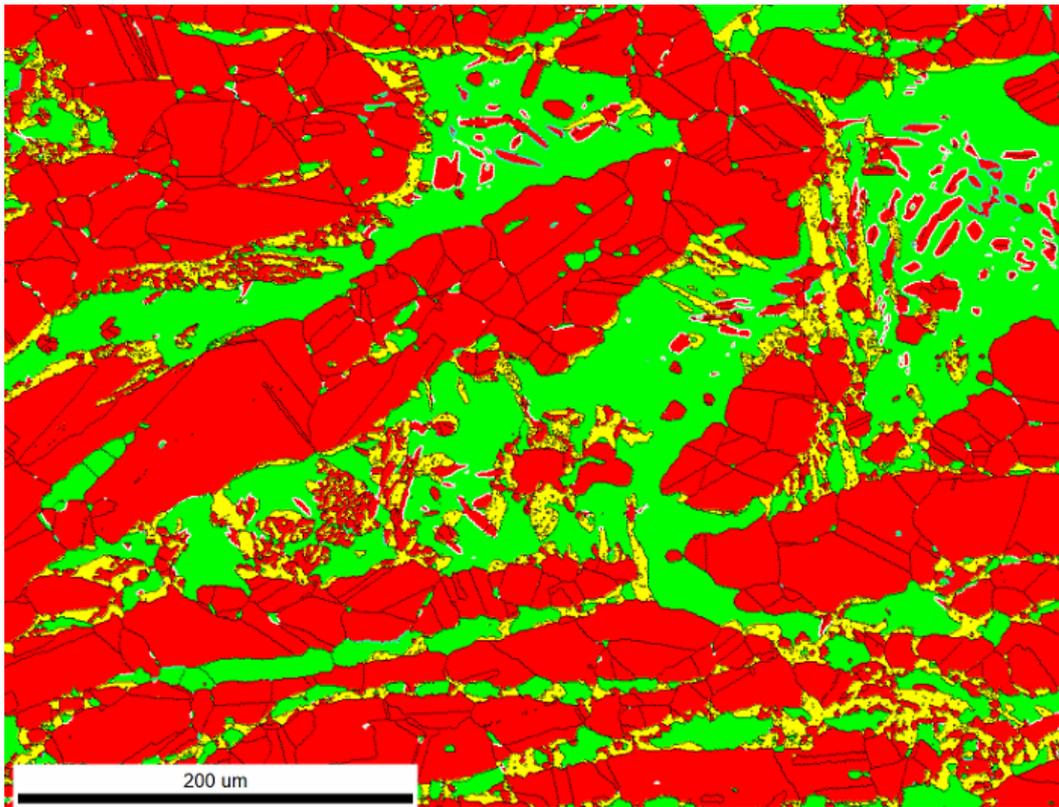


Abbildung 34: Phasenkarte zur Probe: LG_1000_2000; Veranschaulichung der starken Auflösung der α -Phase in γ_2 bzw. σ & γ_3

- ◆ 1025 °C & 4000 s Haltezeit

Die EBSD-Karten dieser Probe sind visuell die der Referenzprobe sehr ähnlich, vor allem was die Menge γ_2 -Körner im Ferrit betrifft. Es entsteht nach 4000 s bei 1025 °C, einer relativ hohen Temperatur sehr nahe der theoretischen Lösungstemperatur von σ bei 1050 °C, mit 0,1 % σ am Flächenanteil ähnlich viel wie bei 900 °C nach nur 50 s. Die Karten zeugen auch hier von einem sehr hohen Anteil an PhG mit OBs entlang kleiner Phasenpartitionen (γ & $\alpha < 38 \mu\text{m}^2$). Die detektierten σ -Phasen sind kleine kompakte Ausscheidungen an α/α -KG in der Nähe von γ -Phasen, an α/γ -PhG bzw. in engen „Austenit-Buchten“. Mit letzterem sind sehr schmale α -Bereiche oder kleine Ferrit-Körner gemeint, welche ganz oder zumindest größtenteils von massiveren γ -Phasen umgeben sind. Einige dieser Stellen der σ -Bildung sind in den Abbildungen 35 (a) & (b) zu sehen. Bei dieser hohen Temperatur befindet sich die σ -Phasenbildung nach 4000 s noch in einem Frühstadium und auch hier ist keine Präferenz zur Keimbildung an α/γ -PhG mit KS- oder NW-OB zu erkennen.

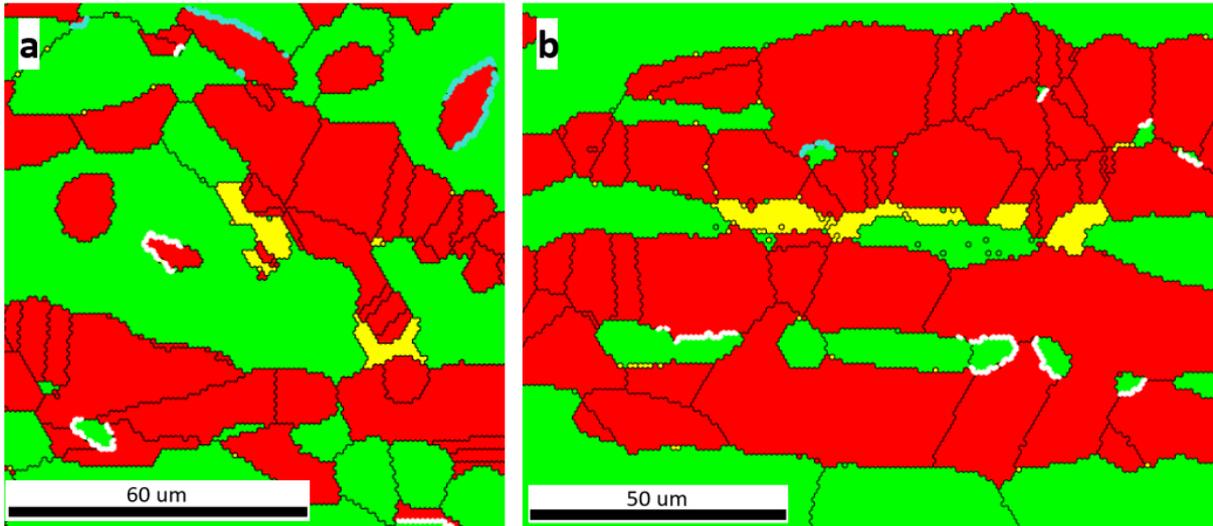


Abbildung 35: Phasenkarten der Probe: LG_1025_4000; (a) & (b) zeigen typische Keimbildungsstellen von σ an α/α -KG, α/γ -PhG, auch die genannten Austenit-buchten sind zu sehen

- ◆ 1025 °C & 10.000 s Haltezeit

Nach 10.000 s Haltezeit bei 1025 °C besteht das Material zu fast 90 % nur mehr aus γ und σ . Von der gesamten Fläche macht σ 20,4 % aus. Es kommt auf Kosten des Ferrits zu einem enormen Austenit-Wachstum durch eine starke γ_2 - bzw. γ_3 -Bildung und einer massiven Ausbreitung der σ -Phase. Der Anteil von KS- und NW-OB an γ/α -PhG ($\gamma < 38 \mu\text{m}^2$) ist bei dieser Probe mit 38 % im Vergleich zu den meisten anderen Proben sehr hoch. Von dem zeugt auch die Abbildung 36 (a), welche auch zeigt, dass kaum mehr größere zusammenhängende Ferrit-Phasen existieren. Die IPF-Karte der σ -Phase der selben Stelle in Abbildung 36 (b) lässt auch hier sehen, dass einige σ -Gebilde sehr weitläufig und weit verzweigt sein können, teilweise auch mit Unterbrechungen durch andere Phasen im 2D Schnitt, aber 3-dimensional miteinander verbunden sein müssen.

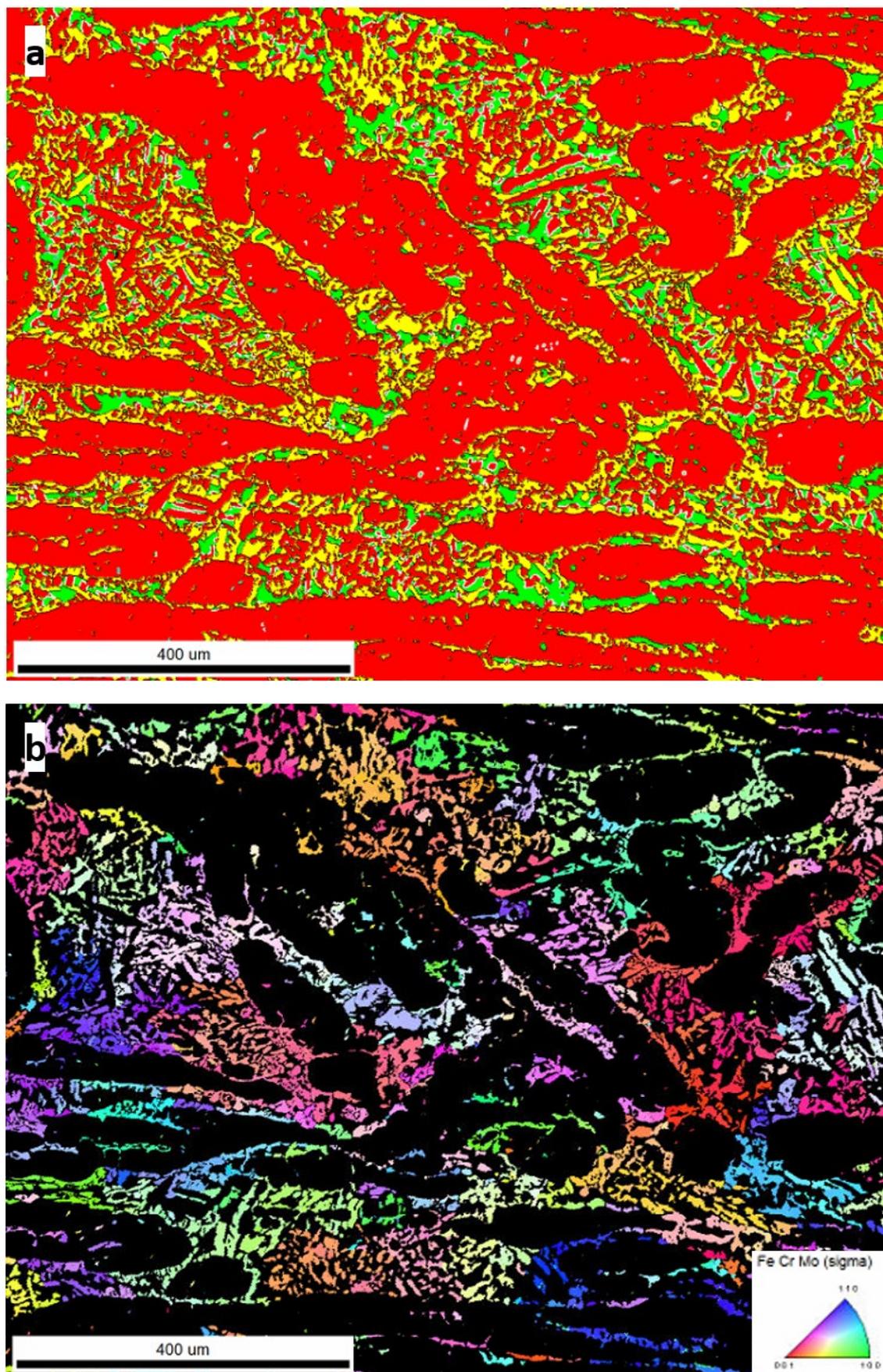


Abbildung 36: (a) Phasenkarte und (b) σ -IPF-Karte der Probe: LG_1025_10000; (a) fast komplette Auflösung des Ferrits in σ & γ ; (b) örtliche Nähe und idente Orientierung deuten auf weit verzweigte, komplexe 3D σ -Strukturen

- Mittlere Korngröße, 900 °C & 30 s Haltezeit

Die EBSD-Karten der Probe mit der mittleren Korngröße (s. Abbildung 37) zeigen einen viel mehr geordneten und regelmäßigeren schichtweisen Aufbau des Materials aus langgestreckten Austenit- und Ferritphasen. σ -Phasen sind hier schon nach 30 Sekunden mit 0,2 % ähnlich viele zu finden wie bei der groben Korngröße bei 900 °C nach 50 s Haltezeit. Diese sind wieder hauptsächlich an Ferrit-Ferrit-Korngrenzen, aber meistens in der Nähe von Austenit oder wieder als „Verbindungsbrücke“ zwischen zwei Austenit-Regionen, entlang schmalen ehemaligen α/α -KG, zu finden. Großer Unterschied bei dieser Korngröße ist der geringere Anteil der KS- und NW-OB an γ/α -PhG mit γ -Körnern $<38 \mu\text{m}^2$. Auch bei dieser Korngröße sind im Frühstadium der σ -Bildung keine Präferenzen bzgl. γ/α -PhG mit KS- oder NW-OBs zu erkennen.

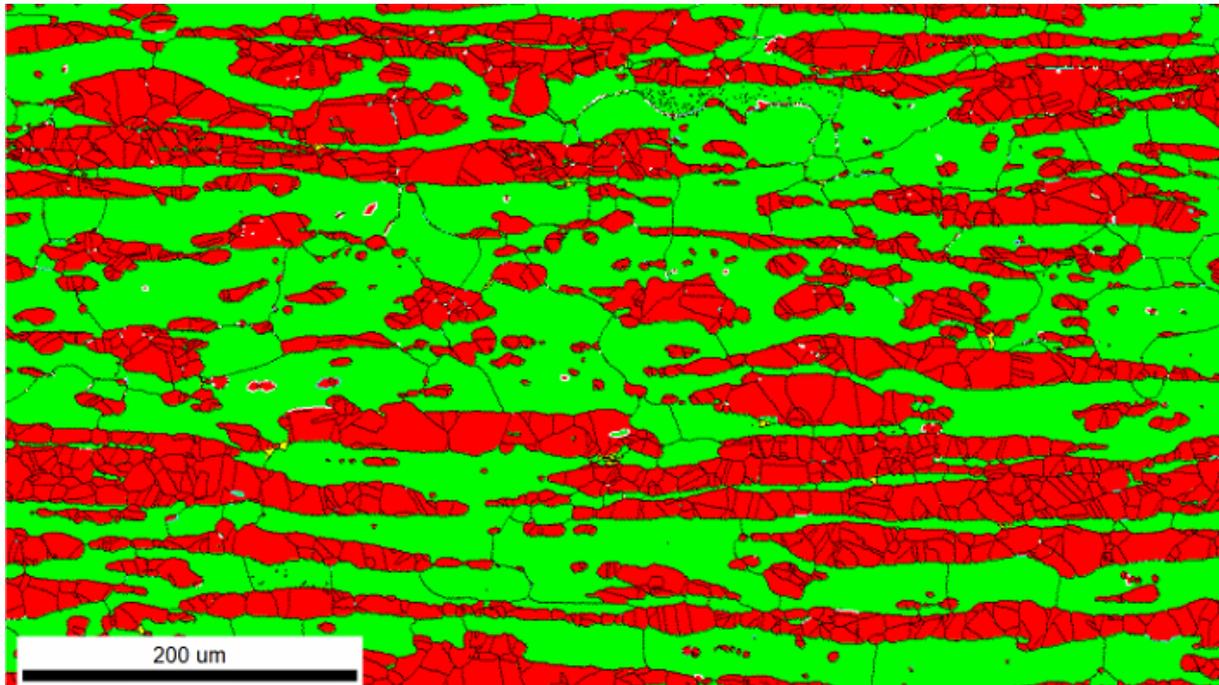


Abbildung 37: Phasenkarte der Probe: MG_900_30, deutlich anderer mikrostruktureller Aufbau des Materials, vor allem γ feinkörniger, vereinzelte kompakte σ -Phasen

- Feine Korngröße
- ◆ 900 °C & 10 s Haltezeit

Bei den Proben mit der feinsten Korngröße ist der regelmäßige schichtweise Aufbau noch viel stärker ausgeprägt (s. Abbildung 38). Bei 900 °C und einer sehr kurzen Haltezeiten von 10 s sind schon ähnliche Flächenanteile von σ (0,2 %) wie bei der mittleren Korngröße mit der 3-fachen

und bei der groben Korngröße mit 5-facher Haltezeit zu erkennen. σ kommt als kompakte Ausscheidung vor. Auch bei der feinsten Korngröße sind die bevorzugten Stellen für die Nukleation im Frühstadium α/α -KG in Kontakt mit γ/α -PhG, wobei hier bereits nach 10 Sekunden „Verbindungsbrücken“ aus σ zwischen zwei Austenit-Regionen, entlang schmalen ehemaligen α/α -KG, zu finden sind. Teilweise haben sich in kleinen „Austenit-Buchten“ feine Ferrit-Körner bereits komplett in σ umgewandelt. In Abbildung 38 ist zusätzlich zur beschriebenen Morphologie und dem σ -Vorkommen noch zu sehen, dass sehr viel weniger farblich markierte γ/α -PhG mit KS- oder NW-OBs detektiert wurden. Auch bei dieser Korngröße sind im Frühstadium der σ -Bildung keine Präferenzen bzgl. γ/α -PhG mit K-S- oder N-W-OBs zu erkennen.

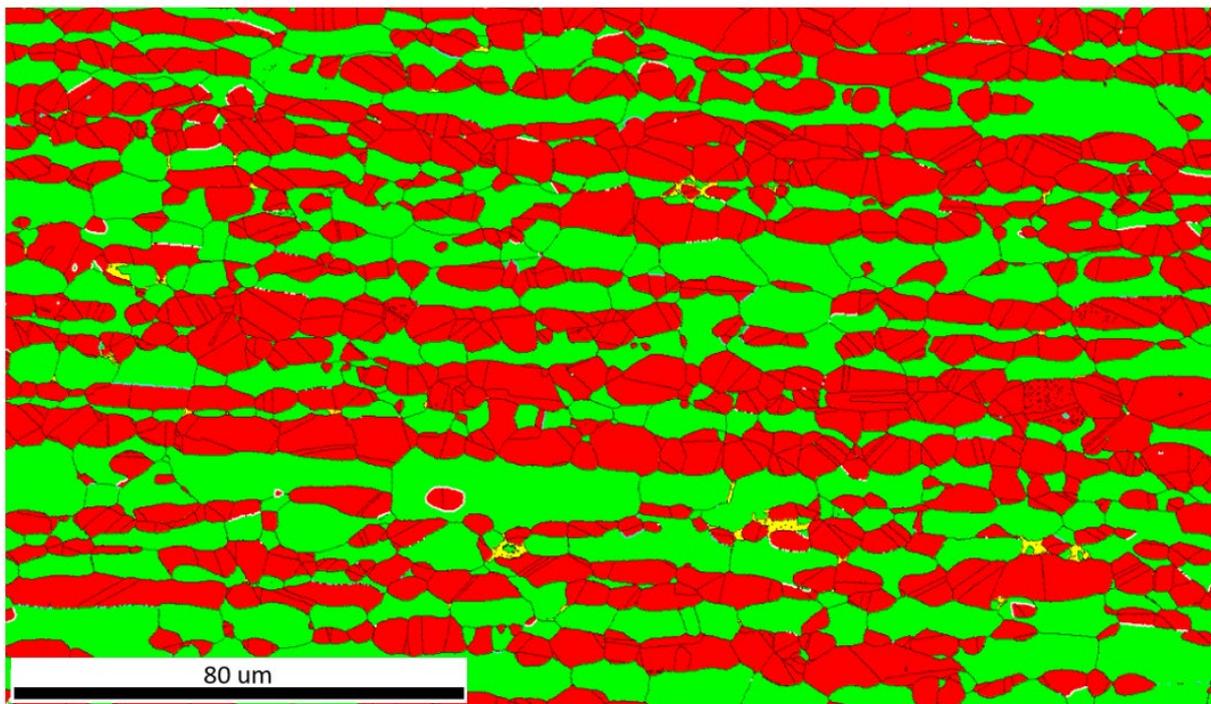


Abbildung 38: Phasenkarten der Probe: SG_900_10, feinkörniger schichtweise Aufbau den Materials; kompakte σ -Ausscheidungen entlang α/α -KG und γ/α -PhG, teilweise komplette Umwandlung von feinsten α -Körnern

- ◆ 900 °C & 25 s Haltezeit

Nach 25 s Haltezeit verdreifacht sich der Anteil der σ -Phase im Vergleich zu 10 s auf 0,6 %. Die σ -Ausscheidungen sind noch immer kompakte Gebilde, welche entlang α/α -KG bzw. γ/α -PhG wachsen und in Abbildung 39 zu sehen sind. In Abbildung 40 ist ein großer Unterschied zur Probe mit 10 s Haltezeit zu sehen. Nach nur 15 Sekunden längerer Auslagerung sind hier bereits

σ -Ausscheidungen mit ganz feinen γ -Körnern versetzt, deren Analyse auf γ_3 -Bildung hindeutet. Des Weiteren kann das entlang α/α -KG wachsende σ auch kleine γ -Körner umschließen. Diese unterschiedlichen Phänomene sind in Abbildung 40 ebenfalls ersichtlich. Wie schon bei der Auslagerung von 10 Sekunden, sind bei dem Material mit der feinen Korngröße sehr wenige γ/α -PhG mit KS- oder NW-OBs zu sehen. Insgesamt beläuft sich deren Anteil auf 3-4 % der Gesamtlänge an PhG.

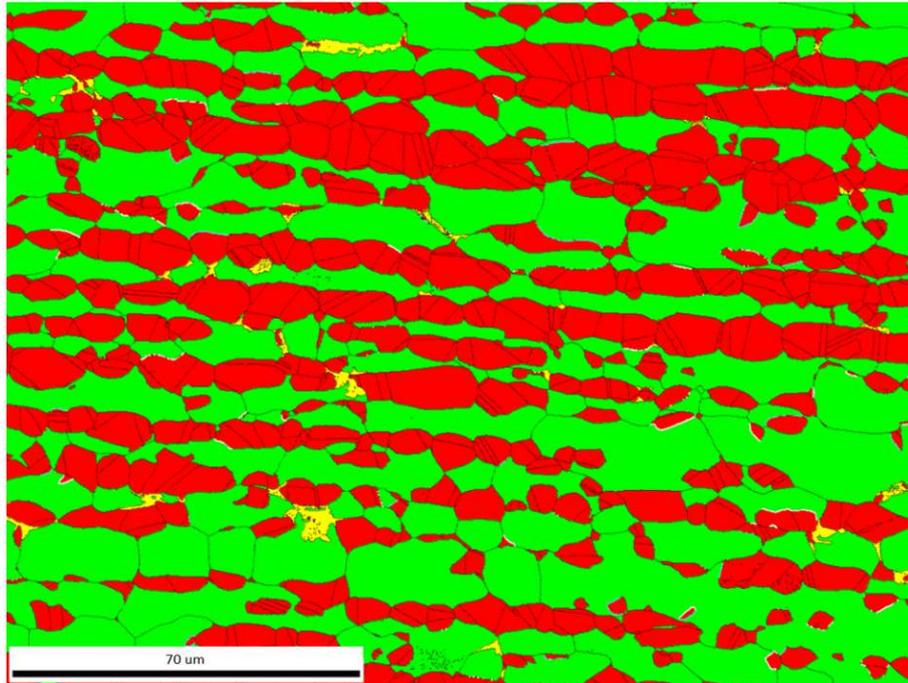


Abbildung 39: Phasenkarten der Probe: SG_900_25, σ -Ausscheidungen nach 25s; sehr geringer der Anteil der γ/α -PhG mit KS- oder NW-OBs

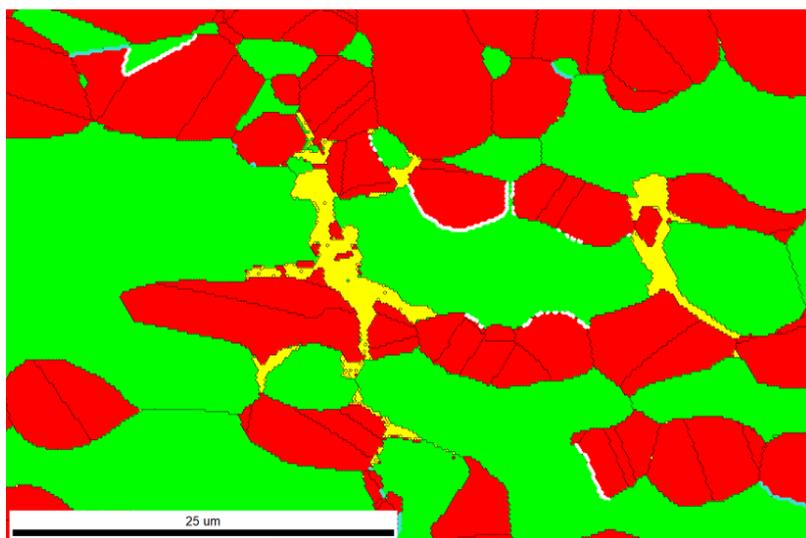


Abbildung 40: Phasenkarten der Probe: SG_900_25, σ -Ausscheidungen nach 25s, bereits Bildung von feinen γ_3 -Körnern bei der großen linken σ -Ausscheidung, an anderen Stellen umwächst σ kleine γ -Körner (rechts)

- ◆ 1000 °C & 140 s Haltezeit

Nach der Auslagerung von 140 s bei 1000 °C können bei der feinen Korngröße 0,3 % σ detektiert werden. Dies ist ein halb so großer flächenmäßiger Anteil der analysierten EBSD-Phasenkarten wie bei der feinen Korngröße bei 900 °C nach nur 25 s. Bei der groben Korngröße wurden bei 1000 °C und 600s 1,2 % σ detektiert, dies ist das 4-fache an σ nach dem fast 4-fachen an der Zeit. Die σ -Ausscheidungen kommen in kompakter Form vor. In Abbildung 41 sind wieder γ -Körner in der σ -Phase zu sehen. Hier ist aber deutlicher zu erkennen, dass diese kleinen γ -Körner entlang α/α -KG vom σ umwachsen wurden und dass es sich nicht um γ_3 handelt. Eine Morphologie der σ -Ausscheidungen, welche auf den eutektoiden Zerfall des Ferrits schließen würde, sind in keiner der Phasenkarten zu beobachten. Grundsätzlich nukleieren σ -Ausscheidungen auch hier an α/α -KG mit Kontakt zu α/γ -PhG bzw. in engen „Austenit-Buchten“. Auch bei dieser Probe ist ein sehr geringer Anteil von 4 % an α/γ -PhG mit KS- oder NW-OBs zu beobachten. Auch hier ist keinerlei Präferenz der „early-stage“ Nukleation der σ -Phase an α/γ -PhG mit KS- oder NW-OBs zu erkennen.

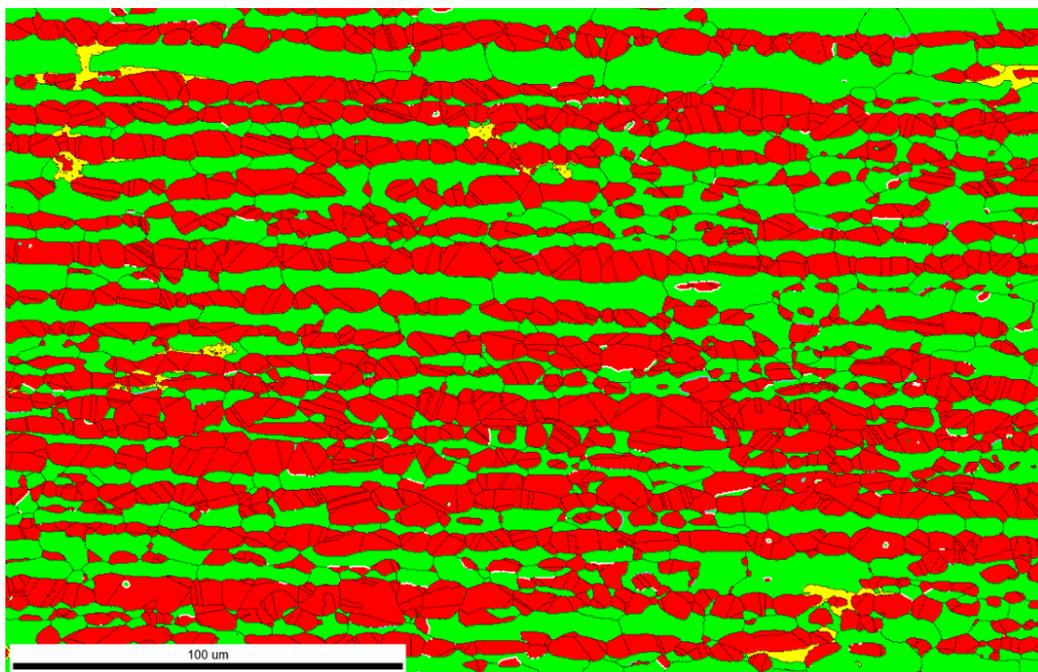


Abbildung 41: Phasenkarten der Probe: SG_1000_140, viele σ -Ausscheidungen umschließen γ_1 - oder γ_2 -Körner entlang α -KG; eutektoiden Umwandlungen $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_3$ sind keine zu erkennen; σ -Ausscheidungen vermehrt in „Austenit-Buchten“

5.2 Nanoindentierung

Bei den durchgeführten Messungen ergeben sich im Durchschnitt Härtewerte für die Ferrit-Phase im Bereich von 3-3,75 GPa, für die Austenit-Phase von 3,25-4,25 GPa und für die σ -Phase bzw. deren Umfeld bis zu 6,2 GPa.

Als Beispiel der Messergebnisse und deren Auswertungsmethodik sei hier die Messung der Probe mit 100 s Haltezeit bei 900 °C demonstriert. Die gemessenen Nano-Härtewerte wurden, zu sehen in Abbildung 44, entsprechend den dazugehörigen Koordinaten in 3D-Topografiekarten dargestellt. In Abbildung 42 ist die anschließend durchgeführte BSE-Aufnahme des untersuchten Bereichs zu sehen, sowie der erste Indentierungspunkt und die Reihenfolge der weiteren. Abbildung 43 zeigt die EBSD-Phasenkarte vom selben Bereich. Mit Hilfe derer können die Härteverläufe aus Abbildung 44 den einzelnen Phasen zugeordnet werden. Die mitgemessenen σ -Körner im Austenit müssen Ferrit-Inseln an Austenit-Korngrenzen gewesen sein, welche sich nach 100 Sekunden Auslagerung komplett umgewandelt haben.

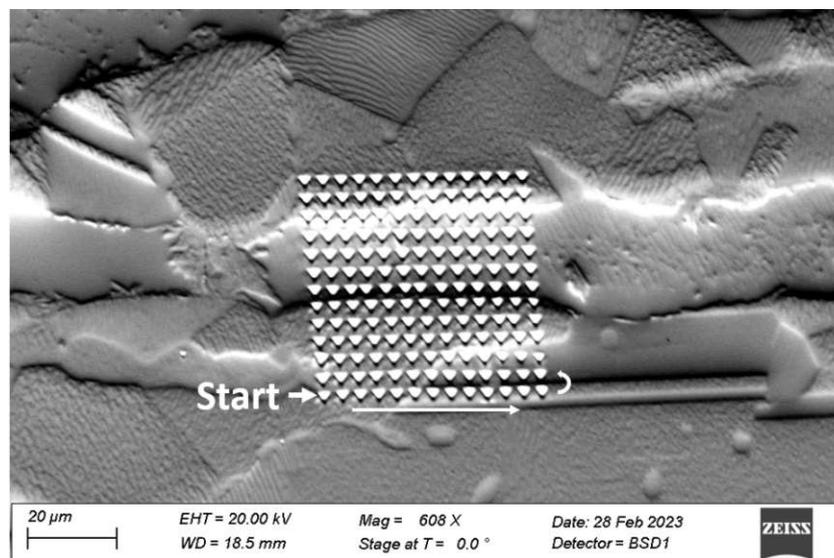


Abbildung 42: BSE-Aufnahme des untersuchten Bereichs; Probe: LG_900_100; Messung 02

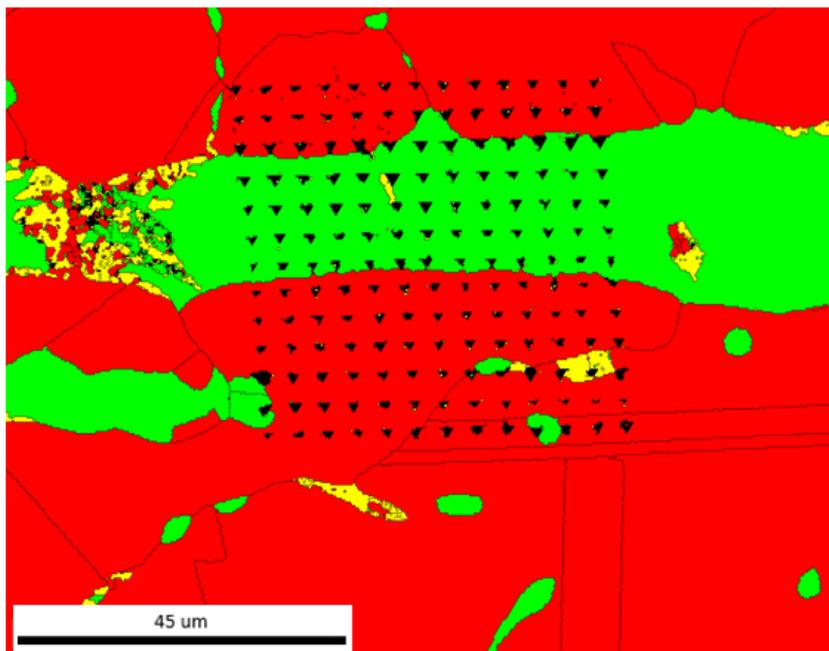


Abbildung 43: EBSD-Aufnahme des untersuchten Bereichs; Probe: LG_900_100; Messung 02

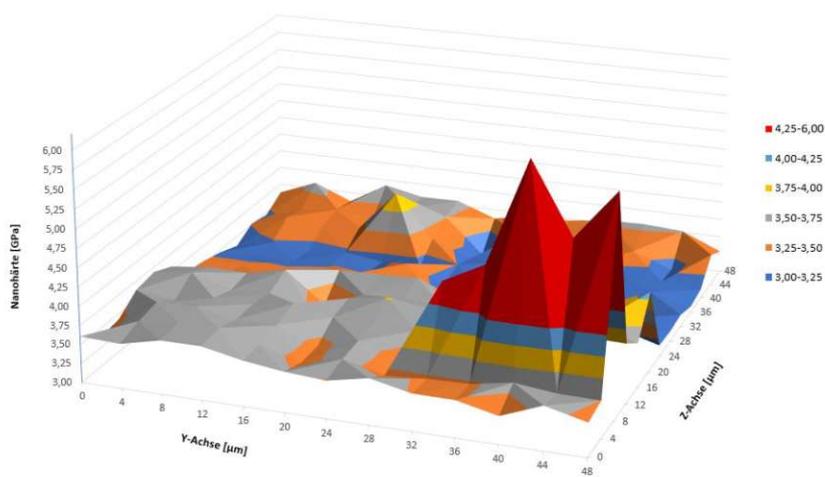


Abbildung 44: Härte-Topographiekarte, Probe: LG_900_100; Messung 02

6 Diskussion

- Bevorzugte Nukleationsstellen der σ -Ausscheidungen im Frühstadium

Anhand der Analyse der EBSD-Karten konnten als bevorzugte „early-stage“ Nukleationsstellen der σ -Ausscheidungen, im Falle dieser Arbeit bei den Proben mit einem σ -Phasenanteil $< 1\%$ (Tabelle 8), ähnlich zum gängigen Wissensstand α/α -KG bzw. α/γ -PhG identifiziert werden [5], [8], [9], [12]. Besonderer Aspekt bei dieser Arbeit war noch eine Bevorzugung von energetisch besonders günstigen α/γ -Phasengrenzen, Phasengrenzen mit Orientierungsbeziehungen nach Kurdjumov-Sach oder Nishiyama-Wassermann, zu überprüfen. Eine Präferenz kann im Frühstadium der σ -Ausscheidungen ausgeschlossen werden, womit andere jüngere Forschungen bestätigt werden [15], [26]. Haghdadi et al. zeigen statistisch, dass σ -Ausscheidungen bevorzugt an allgemeinen Phasengrenzen nukleieren. Dies wird auf die geringe Grenzflächenenergie und die geringeren Diffusionsraten an Phasengrenzen mit den genannten besonderen Orientierungsbeziehungen zurückgeführt [15]. Es konnte aber eine eindeutig sichtbare Präferenz der Nukleation für folgende bestimmte lokale morphologische Gegebenheiten der Ferrit- bzw. Austenit-Phasen festgestellt werden und somit Annahmen in Zuge von Arbeiten am selben oder ähnlichen Duplex-Stählen weiter bestätigt werden [10], [13]. σ -Ausscheidungen präferieren α/α -KG bzw. α/γ -PhG in Bereichen bei denen kleine Ferrit-Körner oder -Ansammlungen bzw. zumindest kurze α/α -KG von vergleichsweise größeren Austenit-Strukturen umgeben oder ganz eingeschlossen sind und eingeengt werden. Bereits in dem genannten frühen Stadium können σ -Ausscheidungen 2 voneinander durch schmale Ferrit-Bereiche getrennte Austenit-Phasen entlang ehemaliger Ferrit-Korngrenzen miteinander verbinden. Die Länge dieser „Verbindungsbrücken“ kann abhängig von der mittleren Korngröße des Materials bereits 5-10 μm betragen. Solche Stellen sind z.B. in den Abbildungen 27, 35 & 38 zu sehen. Zu den beschriebenen mikrostrukturellen Ferrit- und Austenit-Anordnungen kommt es durch die notwendigen Walzvorgänge um den typischen schichtweisen Aufbau zu erhalten und durch Phasenumwandlungen ($\alpha \rightarrow \gamma_2$ & $\gamma \rightarrow \alpha_2$) bzw. Wachstum der Austenit-Phase während den Wärmebehandlungen. Die thermodynamischen Triebkräfte zum Erreichen des Phasengleichgewichts (Abbildung 5) führen zu einer Zunahme des Austenit-Phasenanteils, ersichtlich auch in Tabelle 8, auch bei ganz geringen σ -Phasenanteilen, nicht nur durch die

vermehrte γ_2 -Phasenbildung, sondern auch durch ein Wachstum der primären Austenit-Regionen in den Ferrit. Dies untermauern auch die in-situ Synchrotronmessungen von Schuster [10]. Außerdem ist bei den Messungen bei hohen Temperaturen von 1000 – 1125 °C, für eine von der Temperatur abhängigen Zeit und der daraus folgenden σ -Bildung, nach einem Anstieg des Austenit-Anteils und Fall des Ferrit-Anteils eine Oszillation der beiden Phasenanteile feststellbar, was auf das Phänomen von bewegten Grenzflächen - „moving boundaries“ hinweist [10]. Wie schon öfters in der Literatur erwähnt, werden beim Wachsen der primär Austenit-Regionen in den Ferrit, wie schon beim Erstarren aus der Schmelze, Elemente wie Cr und Mo hauptsächlich nicht gelöst, sondern an den Phasengrenzen vor sich hergeschoben, wodurch es zu einer weiteren Konzentrationserhöhung an den Phasengrenzen von z.B. Cr und Mo kommt [5], [7], [13]. Durch die „moving boundaries“ kommt es lokal in den beschriebenen Regionen zu einer noch weiteren Erhöhung der Konzentration von Molybdän in kleinen Ferrit-Körnern und entlang von den beschriebenen α/α -KG bzw. α/γ -PhG. Durch eine Einengung durch Austenit-Regionen oder deren komplette Umschließung wird die Diffusion von Mo in größere Ferrit-Bereiche erschwert oder überhaupt behindert und diese starke Heterogenität bleibt erhalten.

- Morphologie der σ -Phase im Frühstadium und deren Entwicklung

Bereits bei den kürzesten Wärmebehandlungen aller drei Korngrößen, welche alle bei 900 °C durchgeführt wurden, welche laut Schuster [10] auch der „Nasen-Temperatur“ der σ -Ausscheidungsbildung beim verwendeten Material entspricht, wurden bereits nur kompakte σ -Ausscheidungen detektiert. Im Vergleich zu den Arbeiten von Pohl et al. [9], [12] wo in der Nähe der „Nasen-Temperatur“ bei 850 °C im Frühstadium σ -Ausscheidungen mit korallenförmiger Struktur detektiert wurden, ist der Unterschied zu dem hier verwendeten Material wahrscheinlich auf den höheren Molybdängehalt zurückzuführen. Nach erfolgter Keimbildung überwiegt im Falle dieser Arbeit bereits ein diffusionsgesteuertes Wachstum den Triebkräften weiterer vereinzelter Keimbildungen in nächster Nähe.

Die EBSD-Phasenkarten zeigen generell eine sehr starke Abhängigkeit der σ -Phasenbildung und -entwicklung von der Temperatur, Haltezeit und Korngröße des Materials. Die Abhängigkeit von der Korngröße zeigt, dass bei 900 °C bei der groben Korngröße nach 50 s 0,1 % σ -Phase detektiert wurden, wobei bei der feinen nach bereits 10 s 0,2 %. Dies ist darauf zurückzuführen,

dass bei der feinen Korngröße mit einer hohen Wahrscheinlichkeit mehr von den bereits beschriebenen morphologisch bevorzugten Nukleationsstellen existieren.

Bei σ -Phasenanteilen $> 1\%$ konnte schon der systematische eutektoide Zerfall des Ferrits entlang seiner Korngrenzen und die damit verbundene σ - und γ_3 -Bildung beobachtet werden. Vereinzelt konnte dies bei der feinen Korngröße bei 900°C bereits nach erst 25 s erkannt werden. Zusätzlich zu weiteren σ -Nukleationen an den beschriebenen morphologisch bevorzugten Stellen und deren Wachstum (Abbildung 28 (b)), konnten bereits kompakte Nukleationen mitten im Ferrit, sowie die Entstehung von eutektoiden σ -Strukturen mit lamellaren γ_3 mitten in Ferrit-Körnern anhand der Phasenkarten gezeigt werden. Die an den σ/α -PhG gebildeten γ -Körner entsprechen sehr gut den Beschreibungen von Pohl et al. [12] zur Bildung von tertiärem Austenit. Diese γ_3 -Körner verfügen auch bevorzugt über KS- oder NW-OB, gegenüber dem angrenzenden Ferrit. Die EBSD-Phasenkarten mit σ -Phasenanteilen von 10 bzw. 20 %, besonders die IPF-Karten der σ -Phase, zeigen die starke morphologische Änderung der σ -Phase in weit verzweigte, eutektoide komplexen 3D-Strukturen, resultieren aus einem Wachstum durch Phasenumwandlungen und Diffusion. Bei so hohen σ -Phasenanteilen sind bereits σ -Ausscheidungen an γ/α -Phasengrenzen mit Kurdjumov-Sachs- oder Nishiyama-Wassermann-Orientierungsbeziehungen vorhanden

- Morphologische Änderungen der Ferrit- und Austenit-Phasen

Generell werden bei Duplex-Stählen die gewünschten bzw. möglichen Phasenanteile von Austenit und Ferrit durch Wärmebehandlungen über 1000°C [5] erreicht. Abhängig von Temperatur und Legierungselementen werden durch thermodynamische Triebkräfte die Phasengleichgewichte angestrebt. Die starke Neigung der Bildung von Austenit-Inseln in Ferrit Körnern bzw. an α/α -KG ist bereits durch die Literatur bekannt [5], [8]. Dies ist auch sehr gut nach dem Lösungsglühen (Abbildungen 11 & 26) sowie nach weiteren Wärmebehandlungen (Abbildungen 24 & 29) sichtbar. Auffällig ist dieses Phänomen bei der groben Korngröße, wegen den größeren Ferrit-Körnern bzw. größeren zusammenhängenden Ferrit-Bereichen kann es hier auch leichter zu Phasenumwandlungen kommen. Des Weiteren sind bei den groben Korngrößen auch die Bildung von feinen Ferrit-Inseln im Austenit erkennbar. Identifiziert können diese sek. Phasenbildungen durch ihr lokales Vorkommen und ihre Präferenz zur energetisch optimalen Ausrichtung zu Ihrer umgebenden Matrix. Diese ergeben sich indem die

dichtest gepackten Ebenen parallel zueinander sind. Im Falle des vorliegenden Systems, wenn die {111}-Ebenen des Austenits parallel zu den {110}-Ebenen des Ferrits angeordnet sind. Bestimmte Ausrichtung und Rotationen der Ebenen sind als Kurdjumov-Sachs und Nishiyama-Wassermann definiert [5], [7]. Diese sekundären Phasenbildungen sind absolut keine präferierten Nukleationsstellen der σ -Ausscheidungen im Frühstadium. Dies muss durch geringere Grenzflächenenergie und die abweichende Konzentration an Legierungselementen in diesen Phasenbildungen verglichen zu den primären Phasen bzw. entlang dieser neu gebildeten Phasengrenzen im verglichen zu den regulären erklärbar sein. Bei längeren Auslagerungen und vermehrten σ -Phasenbildung können aber genau diese sek. Phasenbildungen präferierte Orte für neue Keimstellen der σ -Nukleation bilden. Durch das Wachstum der γ_2 -Körner kann es lokal zur Einengung von Ferrit-Bereichen und in denen eine Erhöhung der Mo-Konzentration bzw. an ihren Korn- bzw. Phasengrenzen kommen. Durch den Effekt der „moving boundaries“ bedingt durch Diffusion kann es in den komplett von Austenit eingeschlossenen Ferrit-Inseln (α_2) ebenfalls zu einer starken Erhöhung der Mo-Konzentration kommen, was die bevorzugte Nukleation der σ -Ausscheidungen an diesen Stellen im fortgeschrittenen Zustand, ungeachtet der Orientierungsbeziehung der Phasengrenzen, bis zur kompletten Umwandlung dieser erklären muss. In den EBSD-Phasenkarten der kleineren Korngrößen sind kaum solche sekundären Phasenbildungen feststellbar. Dies ist auf den viel geringeren mittleren Abstand zwischen den Austenit-Lamellen und die geringere Ferrit-Korngröße zurückzuführen. Die messbare Zunahme des Austenit-Phasenanteils ist somit fast ausschließlich durch das Wachstum der primären Austenit-Regionen in den Ferrit zu erklären.

- Nanoindentierung

Durch den direkten Vergleich der 3D-Härte-Topografiekarten mit den erstellten EBSD-Phasenkarten der untersuchten Bereiche, können den einzelnen Phasen Wertebereiche für die Nano-Härte zugeordnet werden. Auch die Farbverläufe der Karten geben sehr gut das Vorkommen und die Verläufe der einzelnen Phasen wieder (Abbildungen 43 & 44). Der Durchschnitt der gemessenen Nanohärtewerte in den ferritischen und austenitischen Bereichen erweisen sich im Vergleich mit anderen Arbeiten als gängig [38], [39], allein die Härtewerte welche σ -Ausscheidungen bzw. deren nächstem Umfeld zugerechnet werden können, erweisen sich als bisschen niedriger. Dies kann aber auf die geringe Anzahl solcher

Werte zurückzuführen sein. Die Schwankungen der Härtewerte innerhalb des Grundmaterials, ersichtlich in Abbildung 44, können auf Phasen- bzw. Korngrenzen zurückgeführt werden. Die Schwankungen sind vor allem in den Austenit-Phasen stärker, dies ist durch die feinkörnigere Struktur und das Vorhandensein von Zwillingskorngrenzen zu erklären.

7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der σ -Phasenbildung in einer Hyper-Duplex-Stahllegierung der Fa. voestalpine BÖHLER Edelstahl GmbH & Co KG in 3 unterschiedlichen Korngrößen nach isothermen Auslagerungsversuchen in einem Dilatometer bei 900 °C, 1000 °C und 1025 °C und nach unterschiedlichen Haltezeiten mittels EBSD-Messungen.

Es konnten präferierte „early-stage“ Keimbildungsstellen der σ -Phase, deren morphologische Entwicklung bei längerer Auslagerung, sowie die generelle Entwicklung der Phasen des Materials aufgezeigt werden. Mittels den gewonnenen EBSD-Phasenkarten konnte auch die starke Neigung des Materials mit der groben Korngröße (mittlerer Abstand zw. den Austenit-Schichten $\approx 50 \mu\text{m}$) zur Bildung von sekundären Austenit-Körnern ($\alpha \rightarrow \gamma_2$) entlang von Ferrit-Korngrenzen oder mitten in Ferrit-Körnern abhängig von Temperatur und Haltezeit, sowie deren bevorzugte Ausrichtung entlang den Orientierungsbeziehungen nach Kurdjumov-Sachs oder Nishiyama-Wassermann, typisch für neue Phasenbildungen zwischen Ferrit und Austenit, ersichtlich gemacht werden.

Die EBSD-Phasenkarten zeigen beim verwendeten Material bei allen Korngrößen und bei allen Auslagerungstemperaturen σ -Ausscheidungen mit kompakter Struktur bereits im Frühstadium ($0,1\% < \sigma < 0,6\%$). Als bevorzugte „early-stage“ Nukleationsstellen konnten ähnlich zu früheren Arbeiten [5], [7], [9], [12] α/α -Korngrenzen bzw. α/γ -Phasengrenzen identifiziert werden, aber mit ganz klaren örtlichen Präferenzen. Diese bereits von Schuster [10] erwähnte Präferenz konnte in dieser Arbeit mittels der Illustration der Phasen durch die EBSD-Phasenkarten noch weiter bestärkt werden. Schlussfolgerungen legen nahe, dass Nukleationsstellen im Frühstadium hauptsächlich durch die heterogene Verteilung bzw. starke lokale Konzentrationserhöhung des Molybdängehalts beeinflusst werden. Solche Bereiche ergeben sich hauptsächlich bei kleinen Ferrit-Körnern oder Ferrit-Ansammlungen welche von größeren Austenit-Zonen umgeben oder umschlossen sind und durch das Wachsen der Austenit-Bereiche und dem Phänomen der „moving boundaries“ diese Ferrit-Bereiche noch mehr eingengt und die Mo-Konzentration im Ferrit bzw. an den Korn- oder Phasengrenzen noch weiter erhöht wird.

Weitere Präferenzen im „early-stage“ sind gemäß Literatur [15], [26] Phasengrenzen welche

von niederenergetischen α/γ -Phasengrenzen mit Orientierungsbeziehungen nach Kurdjumov-Sachs oder Nishiyama-Wassermann abweichen.

Bei den längeren Auslagerungen mit einem σ -Phasenanteil von bis zu 20 % konnten anhand der EBSD-Phasenkarten morphologische Veränderung des gesamten Materials, besonders der σ -Phase und deren Wachstum von kompakten kleinen Ausscheidungen zu großen, weit verzweigten, 3-dimensional komplexen eutektoiden Strukturen mit γ_3 -Körnern gezeigt werden. Generell zeugen die Messungen von einer sehr starken Temperatur- und Zeitabhängigkeit der σ -Ausscheidungen, was den Phasenanteil und die Morphologie betrifft.

Die anschließend durchgeführte Härteprüfung mittels Nanoindentierung verdeutlicht die eklatante Härtezunahme von bis zu 200% der σ -Ausscheidungen im Vergleich zur Stahl-Matrix.

8 Literaturverzeichnis

- [1] T. P. Viersen, "Nichtrostende Duplex-Stähle," Düsseldorf (D). Accessed: May 04, 2023. [Online]. Available: www.worldstainless.org
- [2] J. Schlegel, *Duplex-Stahl, EinStahlporträt*. Springer Vieweg.
- [3] R. N. Gunn, "Alloy design," in *Duplex Stainless Steels*, Cambridge: Abington Publ., 1997, pp. 14–23. doi: 10.1533/9781845698775.14.
- [4] R. N. Gunn, "Developments, grades and specifications," in *Duplex Stainless Steels*, Cambridge: Abington Publ., 1997, pp. 1–13. doi: 10.1533/9781845698775.1.
- [5] M. Knyazeva and M. Pohl, "Duplex Steels: Part I: Genesis, Formation, Structure," *Metallography, Microstructure, and Analysis*, vol. 2, no. 2, pp. 113–121, Apr. 2013, doi: 10.1007/s13632-013-0066-8.
- [6] A. Fernando Padilha, W. Reick, and F. Cerqueira Pimenta, "A. F. Padilha et al.: σ -Phasenausscheidung in rostfreiem Superferrit und Duplex-Stahl."
- [7] T. Berecz, "Hő hatására kialakuló σ -fázis egyes kristálytani vonatkozásai és a fázis megjelenésének következményei SAF-2507 típusú duplex korrózióálló acélokban," Budapest Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 2007.
- [8] R. N. Gunn, "Microstructure," in *Duplex Stainless Steels*, Cambridge: Abington Publ., 1997, pp. 24–49. doi: 10.1533/9781845698775.24.
- [9] M. Pohl, O. Storz, and T. Glogowski, " σ -phase morphologies and their effect on mechanical properties of duplex stainless steels," 2008.
- [10] R. Schuster *et al.*, "In-situ XRD investigation of σ phase precipitation kinetics during isothermal holding in a hyper duplex stainless steel." [Online]. Available: <https://ssrn.com/abstract=4415726>
- [11] B. Zhang *et al.*, "Non-uniform phase separation in ferrite of a duplex stainless steel," *Acta Mater*, vol. 140, pp. 388–397, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2017.08.044.
- [12] M. Pohl and O. Storz, "Sigma-phase in duplex-stainless steels," 2004. [Online]. Available: www.hanser-elibrary.com
- [13] A. Jacob and E. Povoden-Karadeniz, "Predictive computations of intermetallic σ phase evolution in duplex steel. II) Thermo-kinetic simulation in duplex and hyper duplex stainless steels," *CALPHAD*, vol. 71, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.calphad.2020.101810.

- [14] A. Jacob and E. Povoden-Karadeniz, "Predictive computations of intermetallic σ phase evolution in duplex steel. I) Thermodynamic modeling of σ phase in the Fe–Cr–Mn–Mo–Ni system," *CALPHAD*, vol. 71, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.calphad.2020.101998.
- [15] N. Haghdadi, D. Abou-Ras, P. Cizek, P. D. Hodgson, A. D. Rollett, and H. Beladi, "Austenite-ferrite interface crystallography dependence of sigma phase precipitation using the five-parameter characterization approach," *Mater Lett*, vol. 196, pp. 264–268, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.matlet.2017.03.090.
- [16] Paul Heinz Mayrhofer, "Ingenieurwerkstoffe, Vorlesungsteil metallische und keramische Werkstoffe," 2016. [Online]. Available: <http://www.tuwien.ac.at/>
- [17] "DIN EN ISO 15156-3:2020." [Online]. Available: www.din.de
- [18] "Duplex rostfreie Werkstoffe." Accessed: May 04, 2023. [Online]. Available: www.dew-stahl.com
- [19] W. Allertshammer, "WERKSTOFFE UND KORROSION Teil 4 Korrosion von nichtrostendem Stahl," 2020.
- [20] H. S. Klapper, "Lochkorrosion-Vom Mechanismus bis zu Vorbeugungsstrategien."
- [21] "Einfluß wichtiger Legierungs- und Spurenelemente auf die Werkstoffeigenschaften." <https://www.edelstahl-rostfrei.de/werkstoff/werkstoffdaten/chemische-bestaendigkeit-nichtrostender-staehle-1> (accessed Apr. 27, 2023).
- [22] "Allgemeines - Wissenswertes über die Legierungs- und Begleitelemente im Stahl | Verlag Stahlschlüssel Wegst GmbH." <http://www.stahlschluessel.de/de/info/allgemeines.aspx> (accessed Apr. 27, 2023).
- [23] E. C. Bain and W. E. Griffiths, "Trans AIME," p. 166, 1927.
- [24] P. J. Blau *et al.*, *Metals Handbook*. ASM International, 1998.
- [25] E. Povoden-Karadeniz, "mc_fev2.059," 2016. <https://www.matcalc.at/index.php/databases/open-da>
- [26] V. A. Hosseini, L. Karlsson, C. Örnek, P. Reccagni, S. Wessman, and D. Engelberg, "Microstructure and functionality of a uniquely graded super duplex stainless steel designed by a novel arc heat treatment method," *Mater Charact*, vol. 139, pp. 390–400, May 2018, doi: 10.1016/j.matchar.2018.03.024.
- [27] L. -Å Norström, S. Pettersson, and S. Nordin, " σ -Phase Embrittlement in Some ferritic-austenitic stainless steels," *Materwiss Werksttech*, vol. 12, pp. 229–234, Jul. 1981, doi:

10.1002/mawe.19810120703.

- [28] H. Riedl, "Surface Technology - Unit III," 2021.
- [29] A. J. Schwartz, M. Kumar, B. L. Adams, and D. P. Field, *Electron backscatter diffraction in materials science*. Springer US, 2009. doi: 10.1007/978-0-387-88136-2.
- [30] A. Guesnier, "Präparation von Eisenwerkstoffen für die EBSD-Analyse (Electron BackScatter Diffraction)."
- [31] S. Zaefferer, "Theory of electron channelling and electron backscatter diffraction."
- [32] EDAX, "Electron Diffraction in EBSD Electron BackScatter Diffraction." Accessed: May 09, 2023. [Online]. Available: <https://www.edax.com/>
- [33] EDAX, "EBSD pattern processing and indexing," Confidence Index Field, D. P.
- [34] K. Durst and M. Göken, "Nanoindentierung-Eine Sonde für die lokalen mechanischen Eigenschaften." [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/266295546>
- [35] "FT-NMT04 SOFTWARE SUITE SOFTWARE MANUAL."
- [36] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," 1992.
- [37] D. Kyung Kim, "Nanoindentation Lecture 1 Basic Principle."
- [38] G. Argandoña *et al.*, "Effect of the temperature in the mechanical properties of austenite, ferrite and sigma phases of duplex stainless steels using hardness, microhardness and nanoindentation techniques," *Metals (Basel)*, vol. 7, no. 6, Jun. 2017, doi: 10.3390/met7060219.
- [39] S. Kumar *et al.*, "Microstructures and element distributions in an aged hyper duplex stainless steel and corresponding hardness variation," *Mater Des*, vol. 194, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.matdes.2020.108951.

9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: schematische Gegenüberstellung der mech. Eigenschaften eines Duplex-Stahl, eines ferritischen und eines austenitischen korrosionsbeständigen Stahl, sowie eines Baustahls [2]	4
Abbildung 2: typische Mikrostruktur eines Duplex-Stahls gegossen und umgeformt, abgeändert nach [8]	5
Abbildung 3: schematische ZTU-Diagramme zu verschiedensten Ausscheidungen bei Duplex-Stählen und die Beeinflussung der Legierungselemente [12]	9
Abbildung 4: Darstellung der Kristallgitter, v.l.n.r. Ferrit (krz), Austenit (kfz), Sigma (tp) [24] ..	10
Abbildung 5: Modelliertes Gleichgewicht der Phasenanteile abhängig von der Temperatur; Berücksichtigung von α , γ & σ ; zu sehen ist noch die Temperatur des Lösungsglühens (1125 °C) und das sich theoretisch einzustellende Phasengleichgewicht aus α & γ ; der graue Balken zeigt den analysierten Temperaturbereich 900-1025 °C; abgeändert nach Schuster [10]	11
Abbildung 6: γ_3 -Bildung an Sigma/Ferrit-Phasengrenzen [12]	13
Abbildung 7: Veranschaulichung der σ -Phase in einem BSE-Bild, Probe: LG_1000_600	15
Abbildung 8: schematische Darstellung der Bildentstehung bei EBSD, abgeändert nach [32] ..	17
Abbildung 9: Lichtmikroskopische Aufnahme einer geätzten Probe mit feiner Korngröße; Austenit: bräunlich; Ferrit: gelb & blau	20
Abbildung 10: Lichtmikroskopische Aufnahme einer geätzten Probe mit mittlerer Korngröße; Austenit: bräunlich & grau; Ferrit: gelb, hellblau, violett & bläulich	20
Abbildung 11: Lichtmikroskopische Aufnahme einer geätzten Probe mit grober Korngröße; Austenit: perlmuttfarben und gräulich; Ferrit: schwarz & dunkelblau	21
Abbildung 12: Schematischer Verlauf der Dilatometerversuche inkl. schematischem Verlauf des vorherrschenden Drucks; V=0: atmosphärischer Druck unter Schutzgasatmosphäre, V=1: Vakuum bis zu 10^{-3} - 10^{-4} mbar	22
Abbildung 13: Position und Anordnung der Probe und von Wälzlagerkugeln in der Einbettung, diese dienen als „Stützen“ für eine gerade Schliffoberfläche	23
Abbildung 14: Probe in der Halterung für die EBSD-Untersuchung, 70° Neigung	24
Abbildung 15: SEM-Kammer mit allen verwendeten Detektoren	25
Abbildung 16: Benutzeroberfläche und Übersichtsbild der EBSD-Software	26

Abbildung 17: Beispielhafte Illustration des Resultats der ausgewählten Bildverarbeitungsfunktionen; zu sehen sind ein EBSD-Beugungsmuster (Kikuchi-Bänder) und darunter das dazugehörige Intensitätshistogramm27

Abbildung 18: Nanohärteprüfeinrichtung für SEM.....27

Abbildung 19: beispielhafte Kraft-Eindringtiefe-Kurve einer Nanoindentierung, mit Veranschaulichung der CSM-Methode28

Abbildung 20: Korndefinition, Punkte mit Orientierungsunterschieden innerhalb der Toleranz gehören zum selben Korn30

Abbildung 21: Bildbereinigungsverfahren: Grain CI Standardization; Vereinheitlichung des CI innerhalb eines Kornes31

Abbildung 22: Bildbereinigungsverfahren: Neighbour Orientation Correlation31

Abbildung 23: Bildbereinigungsverfahren: Grain Dilation32

Abbildung 24: Phasenkarte der Probe: LG_900_50; Farbschlüssel: α : grün, γ : rot, σ : gelb, PhG mit KS-OB: weiß, PhG mit NW-OB: türkis, sonstige KG und PhG: schwarz; Des Weiteren sind auch typische γ_2 & α_2 Formationen zu sehen.34

Abbildung 25: Phasenkarten der Probe: LG_900_50 an unterschiedlichen Stellen, gefiltert nach Phase und Korngröße; (a) γ_2 -Körner $\leq 56\mu\text{m}^2$, komplett umgeben von Ferrit; (b) α_2 -Körner $\leq 60\mu\text{m}^2$, komplett umgeben von Austenit.....35

Abbildung 26: Referenzprobe, grobe Korngröße, rein Lösungsgeglüht, 1120°C, 5min, α/α -KG und α -Körner sehr stark angereichert mit γ -Körnern, größtenteils γ_2 , hoher Anteil der PhG mit KS- oder NW-OB36

Abbildung 27: (a) & (b) typische σ -Vorkommen bei LG_900_50 an α/α -KG mit Kontakt von α/γ -PhG.....37

Abbildung 28: Phasenkarten der Probe: LG_900_100; (a) eutektoider Zerfall des Ferrits entlang seiner KG, σ wächst in den Ferrit; (b) bevorzugte σ -Bildung entlang α/α -KG bei kleinen α -Körnern, umgeben von großen γ -Gebieten. Sowie σ -Bildung mitten im Ferrit; (c) σ -Bildung mitten im Ferrit und an γ -Körner im Ferrit, aber nie an PhG mit KS- oder NW-OB38

Abbildung 29: Phasenkarte der Probe: LG_900_175; starker Rückgang des Ferrits durch σ - und γ -Bildung; kaum mehr α/α -KG wegen stark vorangeschrittener eutektoiden Umwandlung in σ und γ_2 bzw. γ_3 39

Abbildung 30: (a) Phasenkarte und (b) σ -IPF-Map der Probe: LG_900_175; eutektoide σ -

Strukturen mit γ_3	39
Abbildung 31: (a) Phasenkarte und (b) σ -IPF-Map der Probe: LG_900_175; eutektoide σ -Strukturen mit γ_3	40
Abbildung 32: Phasenkarten der Probe: LG_1000_600; (a)&(b) eutektoider Zefall des Ferrits an seinen Korngrenzen, σ & γ_3 -Bildung, (a) eutektoide σ -Struktur mit γ_3 mitten im Ferrit	41
Abbildung 33: (a) BSE-Bild, hellen Regionen sind das σ , (b) EBSD-Phasenkarte der Probe: LG_1000_2000; Veranschaulichung des eutektoiden Zerfalls von Ferrit in σ & γ_3	42
Abbildung 34: Phasenkarte zur Probe: LG_1000_2000; Veranschaulichung der starken Auflösung der α -Phase in γ_2 bzw. σ & γ_3	43
Abbildung 35: Phasenkarten der Probe: LG_1025_4000; (a) & (b) zeigen typische Keimbildungsstellen von σ an α/α -KG, α/γ -PhG, auch die genannten Austenit-buchten sind zu sehen.....	44
Abbildung 36: (a) Phasenkarte und (b) σ -IPF-Karte der Probe: LG_1025_10000; (a) fast komplette Auflösung des Ferrits in σ & γ ; (b) örtliche Nähe und idente Orientierung deuten auf weit verzweigte, komplexe 3D σ -Strukturen	45
Abbildung 37: Phasenkarte der Probe: MG_900_30, deutlich anderer mikrostruktureller Aufbau des Materials, vor allem γ feinkörniger, vereinzelt kompakte σ -Phasen	46
Abbildung 38: Phasenkarten der Probe: SG_900_10, feinkörniger schichtweise Aufbau den Materials; kompakte σ -Ausscheidungen entlang α/α -KG und γ/α -PhG, teilweise komplette Umwandlung von feinsten α -Körnern.....	47
Abbildung 39: Phasenkarten der Probe: SG_900_25, σ -Ausscheidungen nach 25s; sehr geringer der Anteil der γ/α -PhG mit KS- oder NW-OBs.....	48
Abbildung 40: Phasenkarten der Probe: SG_900_25, σ -Ausscheidungen nach 25s, bereits Bildung von feinen γ_3 -Körnern bei der großen linken σ -Ausscheidung, an anderen Stellen umwächst σ kleine γ -Körner (rechts)	48
Abbildung 41: Phasenkarten der Probe: SG_1000_140, viele σ -Ausscheidungen umschließen γ_1 - oder γ_2 -Körner entlang α -KG; eutektoide Umwandlungen $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_3$ sind keine zu erkennen; σ -Ausscheidungen vermehrt in „Austenit-Buchten“	49
Abbildung 42: BSE-Aufnahme des untersuchten Bereichs; Probe: LG_900_100; Messung 02.50	
Abbildung 43: EBSD-Aufnahme des untersuchten Bereichs; Probe: LG_900_100; Messung 02	51

Abbildung 44: Härte-Topographiekarte, Probe: LG_900_100; Messung 02.....51

10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Typische Legierungsanteile in Duplex-Stählen [2]	7
Tabelle 2: Definition der Orientierungsbeziehungen nach Kurdjumov-Sachs & Nishiyama-Wassermann, nach [5].....	14
Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung des untersuchten Materials in wt%	18
Tabelle 4: mittlere Abstände der Austenit-Lamellen bei den verwendeten Korngrößen.....	19
Tabelle 5: Informationen zu den Dilatometerversuchen.....	23
Tabelle 6: Abfolge und Informationen zur Probenpräparation; Der letzte Polierschritt erfolgte mittels einer alkalischen kolloidalen Siliziumoxidsuspension mit 0,04 µm Körnung.....	24
Tabelle 7: Einstellungen und Informationen zu den Härtemessungen	29
Tabelle 8: Probenmatrix mit Messergebnissen; KG: Korngröße; T: Auslagerungstemperatur; t: Haltezeit; Summe der Phasenanteile ergeben wegen Aufsummierung von Rundungsfehlern nicht immer 100%; „OB rel. gesamt“ zeigt den Anteil von α/γ Phasengrenzen mit KS- und NW-OBs an den α/γ PhG insgesamt; „OB sek. γ “ und „OB sek. α “ ident, nur bei nach Korngröße gefilterten Karten, für sek. Phasenbildungen	33