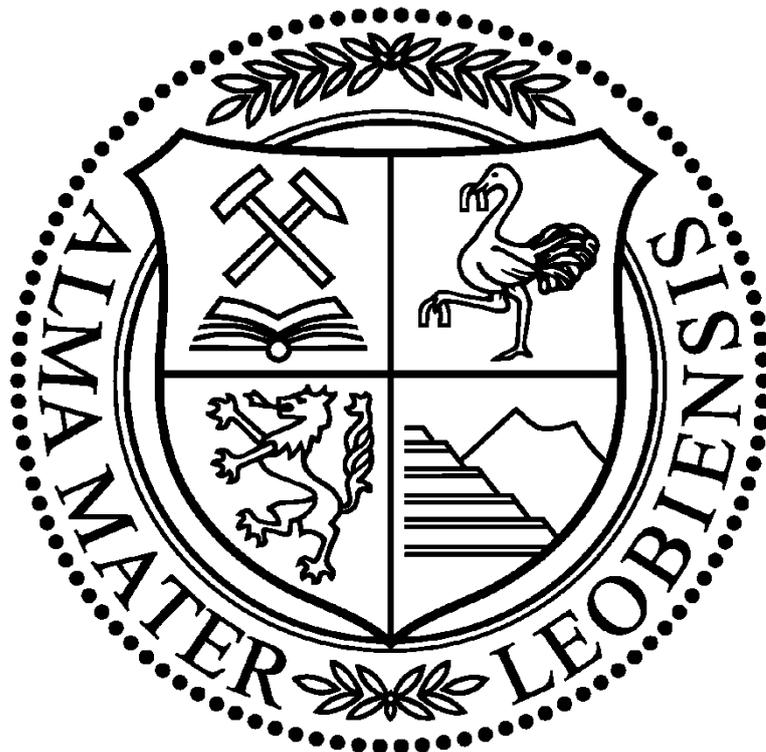


Montanuniversität Leoben

# Restaustenit in ultra-hochfestem Schweißgut

Masterarbeit

Hannah SCHÖNMAIER



Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des K-Projekts „metal JOINing“ am Lehrstuhl für Stahl-Design des Departments Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanuniversität Leoben durchgeführt.

**Leoben, Mai 2018**

**Eidesstattliche Erklärung:**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Leoben, am 4. Mai 2018

Hannah SCHÖNMAIER

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung zum Gelingen dieser Masterarbeit beigetragen haben.

Mein großer Dank gilt Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont Ronald Schnitzer, Leiter des Lehrstuhls für Stahldesign am Department Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanuniversität Leoben für die Bereitstellung des interessanten Themas dieser Masterarbeit, die Diskussion der Ergebnisse, sowie die Durchsicht und Korrektur.

Besonders danken möchte ich auch meinem Betreuer am Lehrstuhl für Stahldesign Dipl.-Ing. Dr. mont Phillip Haslberger, der mich über die gesamte Dauer meiner Diplomarbeit stets bestens unterstützt hat und immer ein offenes Ohr für alle Fragen hatte, sei es zu den praktischen Versuchen oder zur Verfassung der Masterarbeit. Und daher zum Gelingen meiner Arbeit maßgeblich beigetragen hat.

Weiters gebührt mein Dank Frau Silvia Pölzl für die Hilfestellung und Tipps bei der Probenvorbereitung, sowie Herrn Gerhard Hawranek für die Einschulung und Unterstützung bei den EBSD-Messungen am FIB.

Abschließend möchte ich mich ganz herzlich bei meinen Eltern bedanken, die mir mein Studium ermöglicht haben und mich über die gesamte Studienzeit hinweg tatkräftig unterstützt haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt auch meinem Freund Christian Fleißner-Rieger, der mir immer zur Seite steht und für jedes Problem die passenden, aufmunternden Worte findet.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>III</b>
<b>1. Einleitung und Zielsetzung .....</b>	<b>- 1 -</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen .....</b>	<b>- 2 -</b>
2.1. Hochfestes Schweißgut.....	- 2 -
2.1.1. Erstarrung von hochfestem Schweißgut.....	- 2 -
2.1.2. Einflussgrößen auf die Gefügeentstehung in Schweißverbindungen..	- 3 -
2.2. Martensit.....	- 5 -
2.2.1. Martensit-Morphologie .....	- 7 -
2.2.2. Einfluss der Mikrostruktur auf die Festigkeit .....	- 8 -
2.2.3. Einfluss der Legierungselemente.....	- 9 -
2.3. Restaustenit.....	- 10 -
2.3.1. RA-Morphologie.....	- 10 -
2.3.2. Einfluss der Legierungselemente auf die RA-Bildung.....	- 11 -
2.3.3. Einfluss des RA auf Bruchverhalten und Kaltrissbildung .....	- 13 -
2.3.4. Einfluss von RA auf die mechanischen Eigenschaften .....	- 14 -
2.4. Martensit-Austenit Phase .....	- 15 -
2.4.1. Bildung von MA-Phasenbereichen.....	- 15 -
2.4.2. Morphologie der MA-Phase und Einfluss auf die Zähigkeit .....	- 16 -
2.5. Methoden zur Bestimmung des RA-Gehaltes.....	- 18 -
2.5.1. Röntgendiffraktometrie (XRD) .....	- 19 -
2.5.2. Magnetische Methode .....	- 22 -
2.5.3. Elektronen-Rückstreubeugung (EBSD) .....	- 24 -
<b>3. Experimentelles .....</b>	<b>- 31 -</b>
3.1. Probennahme in der Schweißnaht .....	- 31 -
3.2. Untersuchte Legierungen .....	- 32 -
3.2.1. Chemische Zusammensetzung .....	- 32 -
3.2.2. Mechanische Eigenschaften .....	- 33 -
3.3. Probenvorbereitung .....	- 34 -
3.3.1. Schliffherstellung .....	- 34 -
3.3.2. Elektrolytische Politur .....	- 36 -
3.4. Verwendete Messparameter .....	- 43 -
3.4.1. EBSD-Messparameter.....	- 43 -
3.4.2. XRD-Messparameter .....	- 44 -
3.5. Auswertung der Messergebnisse .....	- 45 -

---

3.5.1. Auswertung XRD .....	- 45 -
3.5.2. Auswertung EBSD .....	- 52 -
<b>4. Ergebnisse .....</b>	<b>- 54 -</b>
4.1. Tabellarische Auflistung der ermittelten RA-Gehalte .....	- 54 -
4.1.1. Mit EBSD bestimmte RA-Gehalte .....	- 54 -
4.1.2. Mit XRD bestimmte RA-Gehalte .....	- 60 -
4.1.3. Mit magnetischen Messungen bestimmte RA-Gehalte .....	- 61 -
4.2. Graphische Darstellungen der ermittelten RA-Gehalte.....	- 62 -
4.2.1. Verfahren der RA-Bestimmung im Vergleich .....	- 62 -
4.2.2. Vergleich RA-Gehalt in Schweißnahtmitte und letzter Schweißraupe-	- 65 -
4.2.3. Einfluss der Legierungszusammensetzung auf den RA-Gehalt.....	- 66 -
4.2.4. Einfluss des RA-Gehalts auf die mechanischen Eigenschaften .....	- 75 -
<b>5. Diskussion.....</b>	<b>- 82 -</b>
5.1. Geeignete Methoden zur RA-Bestimmung in Schweißgütern .....	- 82 -
5.2. Einfluss des RA-Gehaltes auf Festigkeit und Zähigkeit .....	- 85 -
5.3. Einfluss der Schweißgut-Chemie auf den RA-Gehalt .....	- 86 -
<b>6. Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>- 88 -</b>
<b>7. Kurzfassung .....</b>	<b>- 90 -</b>
<b>8. Abstract .....</b>	<b>- 91 -</b>
<b>9. Literaturverzeichnis.....</b>	<b>- 92 -</b>

## Abkürzungsverzeichnis

Av.....	Kerbschlagarbeit
CET .....	Carbon Equivalent Thyssen
CI.....	Confidence Index
EBSD .....	Elektronen-Rückstreu-Beugungsmethode (Electron Backscatter Diffraction)
EDX.....	energiedispersive Röntgenspektroskopie (energydispersive X-ray spectroscopy)
FIB.....	Focused Ion Beam (fokussierter Ionenstrahl)
GWKG .....	Großwinkelkorngrenzen
IQ .....	Image Quality
IPF-Map.....	Inverse Pole Figure-Map
kfz.....	kubisch flächenzentriert
krz .....	kubisch raumzentriert
KS .....	Kurdjumov-Sachs
KWKG .....	Kleinwinkelkorngrenzen
MAG .....	Metall-Aktivgas
MA-Phase.....	Martensit-Austenit Phase
M <sub>s</sub> .....	Martensit-Starttemperatur
M <sub>f</sub> .....	Martensit-Finishtemperatur
m.% .....	Massen-Prozent
NW .....	Nishiyama-Wassermann
OIM .....	Orientation Imaging Microscopy
ppm .....	parts per million (Millionstel)
Q&P.....	quenching and partitioning (abgeschreckt und partitioniert)
RA .....	Restaustenit
REM .....	Rasterelektronenmikroskop
R <sub>m</sub> .....	Zugfestigkeit
R <sub>p0,2</sub> .....	0,2%-Dehngrenze
RT .....	Raumtemperatur
SMSS .....	super-martensitic stainless steel (super-martensitischer Edelstahl)
TRIP .....	Transformation Induced Plasticity
WEZ .....	Wärmeeinflusszone
XRD.....	X-Ray Diffraction (Röntgendiffraktometrie)

## 1. Einleitung und Zielsetzung

Diese Masterarbeit wurde im Rahmen des K-Projektes „metal JOINing“ erstellt, welches neben den Industriepartnern voestalpine Böhler Welding Austria GmbH, voestalpine Stahl GmbH und Fronius International GmbH, die Montanuniversität Leoben, die Technische Universität Graz, sowie die Technische Universität Wien als wissenschaftliche Partner einschließt.

Ein Teil des K-Projektes „metal JOINing“ umfasst die Entwicklung eines Schweißzusatzwerkstoffes für die Verbindung hochfester Stahlbleche mittels Metall-Aktivgas (MAG)-Schweißen. Die Motivation hierfür ist die steigende Nachfrage nach hochfesten Stählen für Leichtbauanwendungen bei gleichzeitig immer höheren Traglastanforderungen für Anwendungsbereiche wie z.B. den Kranbau [1].

Ziel ist es daher, durch Veränderung der Legierungszusammensetzung und Zugabe von Mikrolegierungselementen die Festigkeit der Schweißverbindungen an jene des Grundmaterials anzupassen. Dies bedeutet eine Erhöhung der garantierten 0,2%-Dehngrenze von 960 MPa auf 1100 MPa bei gleichzeitig möglichst hoher Zähigkeit [1]. Bei bisher vorgenommenen mikrostrukturellen Untersuchungen unterschiedlich legierter Schweißgutproben wurde das Vorhandensein von Restaustenit (RA) im martensitischen Gefüge aufgezeigt und auch durch magnetische Messungen bestätigt.

Im Zuge dieser Masterarbeit sollen jeweils zwei Schweißgutproben von insgesamt 13 Legierungen mit weiteren Methoden auf Gehalt und Verteilung des RA untersucht werden. Neben den bereits durchgeführten magnetischen Messungen sollen Elektronen Rückstreubeugungs (EBSD)- und Röntgendiffraktometrie (XRD)-Messungen herangezogen werden, sowie auf die optimale Vorbereitung der Schweißgutproben für die RA-Messungen eingegangen werden. Anschließend sollen die mit EBSD und XRD bestimmten RA-Gehalte, sowie jene aus den magnetischen Messungen den mechanischen Eigenschaften der Legierungen (0,2%-Dehngrenze  $R_{p0,2}$  und Kerbschlagarbeit  $A_v$  bei Raumtemperatur (RT) und bei  $-20\text{ °C}$ ) gegenübergestellt werden. Dadurch sollen Korrelationen zwischen den RA-Gehalten und Zähigkeiten bzw. Festigkeiten der Legierungen untersucht und beschrieben werden.

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1. Hochfestes Schweißgut

Hochfeste Schweißverbindungen spielen für viele Anwendungen wie z.B. dem Kran-, Pipeline-, Schiffbau, sowie bei der Herstellung von Baumaschinen und bei allen Leichtbauanwendungen, bei denen große Traglasten bei geringem Materialeinsatz gefragt sind, eine große Rolle [2,3]. Für die Einstellung der gewünschten mechanischen Eigenschaften der Schweißverbindung ist, neben dem angewendeten Schweißverfahren und den Schweißparametern, auch die Zusammensetzung des Schweißzusatzwerkstoffs von entscheidender Bedeutung. Durch einen auf den Grundwerkstoff abgestimmten Schweißzusatzwerkstoff können Festigkeits- und Zähigkeitseigenschaften gezielt eingestellt werden, sowie eine nachträgliche, aus Kostengründen nachteilige Wärmebehandlung vermieden werden [4].

#### 2.1.1. Erstarrung von hochfestem Schweißgut

Die Erstarrung des hochfesten Schweißgutes ist von mehreren Faktoren wie beispielsweise dessen Zusammensetzung, der Schweißpool-Geometrie und den Abkühlbedingungen, unter denen die Erstarrung erfolgt, abhängig [5].

Niedriglegiertes Schweißgut, wie jenes das im Rahmen dieser Masterarbeit untersucht wurde, bildet bei der Erstarrung groben Deltaferrit und säulenartige Austenitkörner. Die Erstarrung des Schweißgutes beginnt dabei epitaktisch an den teilweise angeschmolzenen Körnern des Grundmaterials, die als Keimstellen fungieren, und schreitet ins Innere der Schweißnaht fort. Dabei bilden sich Körner mit bevorzugter kristallographischer Orientierung in  $\langle 100 \rangle$ -Richtung aus. Durch das bis zum Zusammenstoß der Körner fortschreitende Wachstum in Richtung des maximalen thermischen Gradienten kommt es zur Ausbildung einer dendritischen Struktur in Wärmeflussrichtung [5]. Die Mikrostruktur des erstarrten, niedriglegierten Schweißguts wird darüber hinaus stark von der Anzahl und Art der aufgrund der Desoxidation vorliegenden Oxide beeinflusst. Diese können als inerte Keimstellen für die Deltaferritbildung in der Schmelze wirken [5]. Je nach Stöchiometrie, d.h. Metall-Sauerstoff-Verhältnis, der vorliegenden Oxide im aufgeschmolzenen Schweißgut, unterscheidet sich die Morphologie des aus der Schmelze ausgeschiedenen Deltaferrits, sowie der Ort der Austenitkeimbildung. Unterstöchiometrische Oxide führen zur Ausscheidung von nadelförmigem Ferrit und zur Keimbildung des Austenits an dessen Grenzflächen. Der Austenit wächst dabei unter Einhaltung der Kurdjumov-Sachs (KS)-Beziehung mit dem Deltaferrit von den Keimbildungsstellen am Rand in das Innere des Deltaferrits hinein [5].

Für den Fall des Vorliegens stöchiometrischer Oxide, stellen die Oxide günstigere heterogene Keimbildungsstellen dar als die Grenzflächen des nun plattenförmig vorliegenden Ferrits. Die Austenitbildung erfolgt daher primär an den in der Schmelze zwischen den Dendriten vorliegenden Oxiden. Dabei entsteht, anders als beim Vorliegen unterstöchiometrischer Oxide, keine KS-Orientierungsbeziehung zwischen Austenit und Deltaferrit [5].

Der gebildete Austenit wandelt anschließend bei ausreichend hoher Abkühlgeschwindigkeit diffusionslos mittels Scherprozessen in Martensit um [6,7]. Hochfestes, niedriglegiertes martensitisches Schweißgut, enthält oft geringe Mengen an RA oder einer martensitisch-austenitischen Mischphase, kurz MA-Phase. Diese RA- bzw. MA-Bereiche resultieren aus einer nicht vollständigen martensitischen Umwandlung des austenitischen Gefüges und treten besonders bei hohen Gehalten an Austenit-Stabilisatoren, welche den Austenit bis zu niedrigen Temperaturen stabilisieren, auf [8]. Innerhalb der Schweißnaht tritt die höchste RA-Konzentration meist in der letzten Schweißraupe auf, da bei Wiedererwärmung durch benachbarte Schweißraupen in der Regel eine Umwandlung des RA in Martensit stattfindet [8].

### **2.1.2. Einflussgrößen auf die Gefügeentstehung in Schweißverbindungen**

Zur Herstellung von hochfesten, martensitischen Schweißverbindungen, welche dem Festigkeitsniveau des Grundwerkstoffes entsprechen, muss das Schweißgut höher legiert sein als der Grundwerkstoff. Grund hierfür ist, dass als festigkeitssteigernde Mechanismen im Schweißgut nur Mischkristallverfestigung und Ausscheidungshärtung zur Verfügung stehen. Im Gegensatz zum Grundmaterial sind Mechanismen wie Kornfeinung und Verfestigung durch Versetzungen nicht für die Festigkeits- und Duktilitätsverbesserung verfügbar. Der höhere Gehalt an Legierungselementen soll darüber hinaus ein martensitisches oder bainitisches Gefüge des Schweißgutes garantieren. Der negative Einfluss des höheren Legierungsgehaltes zeigt sich in einer höheren Tendenz zu Aufhärtung und Kaltrissanfälligkeit des Schweißguts [2].

Des Weiteren ist bei Schweißverbindungen von hochfesten Stahlblechen mit Fülldrähten als Schweißzusatzwerkstoff eine 15-30 %ige Aufmischung mit dem Grundmaterial zu berücksichtigen. Dadurch unterscheidet sich die Chemie des Schweißgutes wesentlich von jener des reinen Füllmaterials, was sich auch in einer Abweichung der mechanischen Eigenschaften widerspiegelt [2].

Je nach geforderter Dicke der Verbindung unterscheidet sich die ideale Anzahl an Schweißraupen und mit ihr auch die Eigenschaften der Schweißverbindung. Bei nur einer Schweißraupe sind die Eigenschaften ähnlich jenen von gegossenem Material.

Bei mehreren Schweißraupen ähneln die Eigenschaften mehr jenen von abgeschrecktem und angelassenem Stahl [2]. Neben der Anzahl der Schweißraupen spielen auch Parameter wie der Wärmeeintrag und die Kühlrate beim Schweißprozess eine entscheidende Rolle [2,9]. Ist der Wärmeeintrag beim Schweißen zu hoch, kann eine starke Reduktion von Festigkeit und Duktilität des Schweißgutes die Folge sein. Darüber hinaus entsteht eine breitere Wärmeeinflusszone (WEZ). Zu geringer Wärmeeintrag resultiert hingegen in einem erhöhten Risiko für Bindefehler [2]. Abb. 1 zeigt eine schematische Darstellung vom Einfluss des Wärmeeintrags auf das ausgebildete Gefüge von hochfesten Unterpulverschweißungen [9]. Eine hohe Kühlrate, dies entspricht einem geringen Wärmeeintrag, führt demnach zu einer rein martensitischen Mikrostruktur. Die Kurve mit der mittleren Kühlrate weist einen Schnittpunkt mit der Bainitnase auf, was die Ausbildung eines martensitisch-bainitischen Mischgefüges zur Folge hat. Ferritanteile im Schweißgut sind nur durch eine sehr geringe Kühlrate, die einem hohen Wärmeeintrag entspricht, erreichbar [9].

Durch Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Schweißgutes kann erreicht werden, dass sich beim Schweißen trotz eines breiteren Spektrums an Kühlraten dasselbe Gefüge einstellt. Ein höheres C-Äquivalent führt durch Stabilisierung des Austenits zu einer Verschiebung der Bainit- und Ferritnase nach rechts, zu größeren Abkühlzeiten. Neben dem C-Äquivalent, hat auch die Konzentration von Einschlüssen Einfluss auf die Position der Ferritnase und soll, sofern ein rein martensitisches Schweißgut erwünscht ist, möglichst gering sein [9].

Für die Einstellung eines Gefüges mit Azikular-Ferrit-Anteilen, wie es bei hochfesten niedriglegierten Schweißgütern zur Erhöhung von Zähigkeit und Festigkeit gewünscht ist, ist jedoch eine hohe Einschlusssdichte vonnöten. Dabei bilden sich beim Abschrecken voreutektoide Ferritbereiche entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen und einzelne Azikular-Ferritplatten, welche in ihrer Morphologie bainitischem Gefüge ähneln, innerhalb der Austenitkörner. Die Keimbildung dieser intragranularen Ferrit-Platten findet dabei bevorzugt heterogen an Einschlüssen im Schweißgut statt [10].

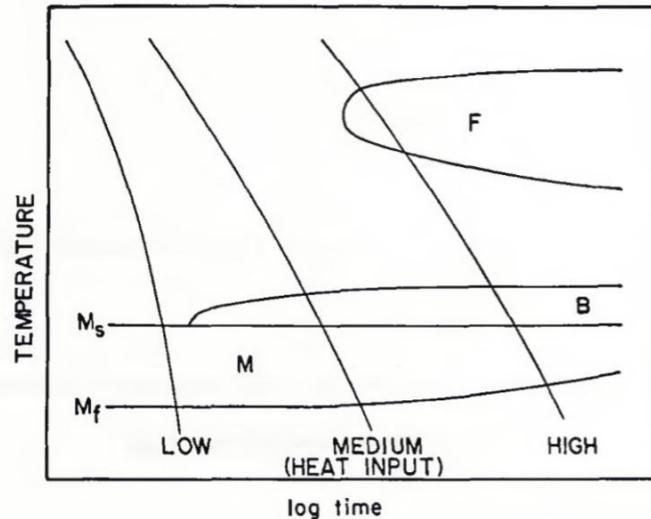


Abb. 1: Einfluss des Wärmeeintrags auf das Schweißgut-Gefüge hochfester Unterpulverschweißungen [9].

In hochfestem martensitischem Schweißgut spielt der hierarchische Aufbau, d.h. die die die Block- und Paketgröße, des Martensits eine große Rolle für die erzielbare Festigkeit. Dabei ist die Blockgröße die kleinste Struktureinheit, welche Einfluss auf die Dehngrenze und die Festigkeit ausübt und die Paketgröße ist, aufgrund der größeren kristallographischen Missorientierung ihrer Grenzfläche und damit höheren Energie die für einen Rissfortschritt benötigt wird, die kleinste Einheit, welche die Zähigkeit des martensitischen Gefüges kontrolliert [11]. Eine genauere Erklärung des hierarchischen Aufbaus von Martensit folgt in Kap. 2.2.2. Im Gegensatz zur Korngröße des ehemaligen austenitischen Gefüges und damit der Paket- und Blockgröße haben die Dendritenabstände im Schweißgut keinerlei direkten Einfluss auf die Festigkeits- und Zähigkeitseigenschaften der Schweißverbindung [4].

## 2.2. Martensit

Wird ein austenitisches Gefüge mit ausreichend hoher Geschwindigkeit abgekühlt, wandelt der kubisch flächenzentrierte (kfz) Austenit diffusionslos mittels Scherprozessen in tetragonal verzerrten Martensit um [7,12].

Wie in Abb. 2 ersichtlich, setzt sich die resultierende Deformation bei der diffusionslosen martensitischen Umwandlung (RB) aus zwei Teilschritten zusammen: Zuerst wirkt eine ebene Spannung  $P_1$ , anschließend tritt eine homogene Scherung  $P_2$  auf. Nach dem zweiten Teilschritt liegt zwar bereits das umgewandelte, martensitische Gitter vor, in einem weiteren Schritt muss jedoch noch eine Formanpassung folgen. Diese Formanpassung erfolgt entweder durch Zwillingsbildung oder durch Abgleitung [13,14].

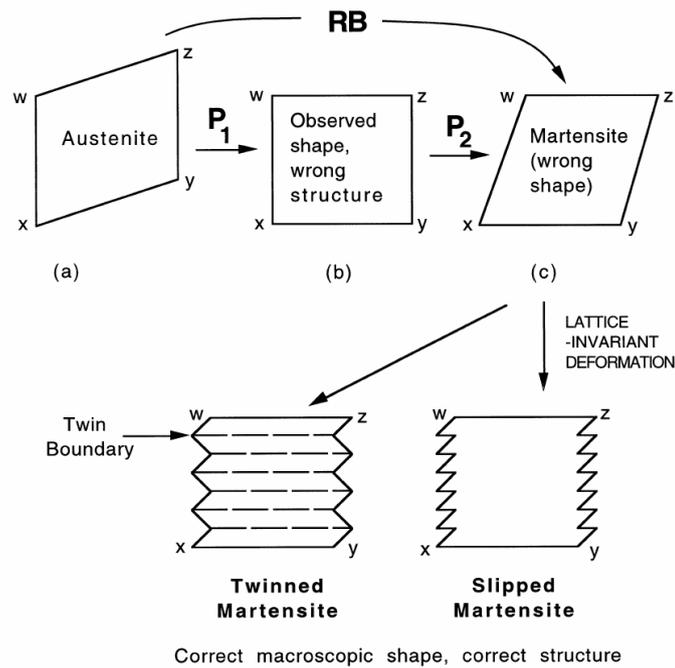


Abb. 2: Schematische Darstellung der Einzelschritte im Zuge der martensitischen Umwandlung [14].

In Stählen existieren, je nach C-Gehalt zwei verschiedene Martensit-Typen: Lanzetten- und Plattenmartensit. In Stählen mit weniger als 0,6 % C liegt Lanzettenmartensit und in Stählen mit mehr als 1 % C, bzw. hohen Ni- oder N-Gehalten liegt Plattenmartensit vor. Für C-Gehalte zwischen 0,6 und 1 % treten Mischformen der beiden Martensitarten auf, siehe Abb. 3 [7,12,15].

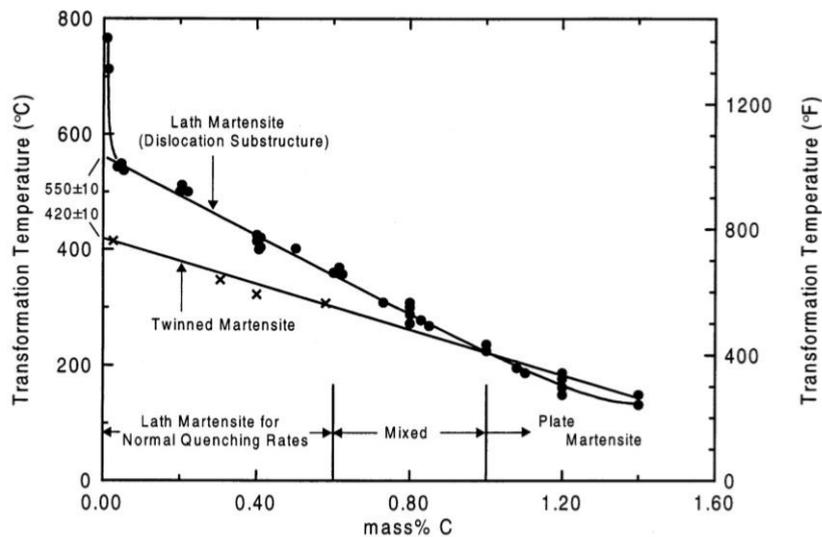


Abb. 3: Martensitart in Abhängigkeit vom C-Gehalt und der Umwandlungstemperatur [12].

### 2.2.1. Martensit-Morphologie

Die Substruktur von Lanzetten- und Plattenmartensit unterscheidet sich stark voneinander: Lanzettenmartensit weist eine hohe Versetzungsdichte innerhalb der feinen, parallel angeordneten Latten auf, während die Hauptrippen beim Plattenmartensit Zwillinge beinhalten [15].

Die Mikrostruktur von Martensit ist hierarchisch und hängt stark vom C-Gehalt der Legierung ab [16]. Auch die Orientierungsbeziehung zwischen Martensit und Austenit variiert mit dem Gehalt an Legierungselementen, folgt jedoch, wie bei allen ferritischen Legierungen, der Kurdjumov-Sachs (KS)-Beziehung, siehe Formel (1) [13]. Die beiden Richtungsgruppen  $\langle \bar{1}01 \rangle_\gamma$  und  $\langle \bar{1}11 \rangle_\alpha$  sind jedoch nicht perfekt parallel, wie in der KS-Beziehung beschrieben. Abweichungen von bis zu  $5,5^\circ$  in Richtung Nishiyama-Wassermann (NW)-Beziehung (Formel (2)) sind möglich [13].

$$\langle \bar{1}01 \rangle_\gamma \parallel \langle \bar{1}11 \rangle_\alpha \quad (1)$$

$$\langle 11\bar{2} \rangle_\gamma \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle_\alpha \quad (2)$$

In Legierungen mit geringem C-Gehalt (0 - 0,4 %) bildet sich Lanzettenmartensit mit einer hierarchischen Mikrostruktur auf vier Ebenen, bestehend aus Paketen, Blöcken und Sub-Blöcken, sowie Latten aus [16,17], siehe Abb. 4. Das ehemalige Austenitkorn ist dabei in Pakete unterteilt und die Pakete sind wiederum jeweils in Blöcke, welche alle dieselbe Habitusebene aufweisen, unterteilt. Die Latten innerhalb eines solchen Blocks weisen eine sehr ähnliche kristallographische Orientierung auf. Jeder Block innerhalb eines Pakets kann ein weiteres Mal in jeweils zwei Subblöcke unterteilt werden. Hierbei weist jeder Subblock eine von sechs möglichen KS-Richtungsbeziehungen mit dem ehemaligen Austenitkorn auf. Jedes Paket innerhalb des ehemaligen Austenitkorns beinhaltet somit alle sechs KS-Varianten, wobei die zwei ähnlichsten KS-Varianten jeweils in Form eines Subblocks zusammengefasst sind [16,18].

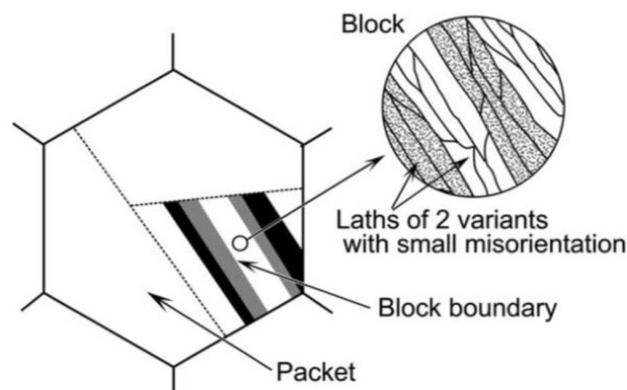


Abb. 4: Hierarchischer Aufbau von Lanzettenmartensit [16].

Die Blockgrenzen weisen untereinander einen Winkel von mehr als  $15^\circ$  auf und sind daher Großwinkel-Korngrenzen (GWKG), die Subkorngrenzen zählen mit einem Winkel von weniger als  $15^\circ$  zu den Kleinwinkel-Korngrenzen (KWKG) und sind darüber hinaus parallel zu den Blockgrenzen ausgerichtet. Obwohl die Subkorngrenzen KWKG sind, wirken sie als Barrieren für gleitende Versetzungen und tragen daher maßgeblich zur Festigkeitssteigerung im Lanzettenmartensit bei [18].

Mit steigendem C-Gehalt kommt es zu einer Verkleinerung der Paket- und Blockgröße. Bei höheren C-Gehalten von mehr als 0,6 % beträgt die Blockgröße nur wenige  $\mu\text{m}$  [16]. Darüber hinaus ist die Größe der martensitischen Pakete umso geringer, je kleiner die Korngröße des ehemaligen austenitischen Gefüges ist [11].

### 2.2.2. Einfluss der Mikrostruktur auf die Festigkeit

Paket- und Blockgröße des Martensits steigen mit zunehmender Größe des ehemaligen Austenitkorns an, während die durchschnittliche Lattenbreite unabhängig von der ehemaligen Austenitkorngröße ist [19,20]. Die durchschnittliche Lattengröße wird, im Gegensatz zur Paket- bzw. Blockgröße, von der Größe der Cottrellwolken und von der für die Segregation verfügbaren Konzentration an C-Atomen bestimmt. Darüber hinaus ist die Lattengröße im Martensit invers proportional zur Versetzungsdichte im Gefüge [20].

Folgende Zusammenhänge ergeben sich zwischen der martensitischen Mikrostruktur und der Dehngrenze  $R_p$  [19]:

$$R_p \propto \frac{1}{\sqrt{d_A}} \quad (3)$$

$$R_p \propto \frac{1}{\sqrt{d_P}} \quad (4)$$

$$R_p \propto \frac{1}{\sqrt{d_B}} \quad (5)$$

Die Größen  $d_A$ ,  $d_P$  und  $d_B$  in den Formeln (3), (4) und (5) stehen jeweils für die Größe des ehemaligen Austenitkorns, die Paketgröße und die Blockgröße [19].

Es ist ersichtlich, dass die Beziehungen zwischen der martensitischen Mikrostruktur und der Dehngrenze der klassischen Hall-Petch-Gleichung für Festigkeitssteigerung durch Kornfeinung, siehe Formel (6), entsprechen [7,19].

$$R_p = \sigma_0 + k_y \frac{1}{\sqrt{d}} \quad (6)$$

Hierbei ist  $k_y$  eine Konstante für den Einfluss der Korngrenzen und  $\sigma_0$  die kritische Spannung des Einkristalls, wenn Versetzungen barrierefrei gleiten können, d.h. keine Verfestigungsmechanismen wirksam sind [7]. Eine Kornfeinung des austenitischen Ausgangsgefüges kann daher zu einer Steigerung der Dehngrenze des umgewandelten martensitischen Gefüges beitragen [19].

### 2.2.3. Einfluss der Legierungselemente

In binären Fe-Legierungen kommt es, abhängig von den vorliegenden Legierungselementen, zur Ausbildung eines von zwei möglichen Systemen im Phasendiagramm: Entweder bildet sich ein System mit begrenztem  $\gamma$ -Phasenfeld oder es bildet sich ein  $\gamma$ -stabilisiertes System. Elemente, welche Systeme mit begrenztem  $\gamma$ -Phasenfeld bilden, sind Ferritstabilisatoren wie z.B. Cr, Mo, Sn, V und W. Zu den sogenannten Austenitstabilisatoren, welche zu  $\gamma$ -stabilisierten Systemen führen, zählen unter anderem C, Mn, N und Ni [15].

Legierungselemente, die das austenitische Gefüge durch Mischkristallverfestigung stärken, bewirken eine Zunahme der benötigten Triebkraft für die martensitische Schertransformation [15]. Das bedeutet die Martensit-Start ( $M_s$ )-Temperatur, jene Temperatur bei der 1 % martensitisches Gefüge vorliegt [7], wird durch diese Legierungselemente erniedrigt. Je nach Gehalt und Art der Legierungselemente ändert sich die  $M_s$ -Temperatur und es kommt bei der martensitischen Umwandlung entweder zur Bildung von Lanzetten- oder Plattenmartensit. Austenitstabilisatoren bewirken eine starke Reduktion der  $M_s$ -Temperatur und begünstigen damit die Ausbildung von RA und Plattenmartensit, Ferritstabilisatoren hingegen unterdrücken die Bildung von RA und Plattenmartensit [7,15].

Ein steigender C-Gehalt im Martensit bewirkt einen Anstieg der Fließspannung und Zugfestigkeit, bei gleichzeitigem Absinken der Elastizitätsgrenze. Trotz des Härteanstiegs durch Mischkristallverfestigung mit zunehmendem C-Gehalt im Martensit, können größere Mengen an RA zu einer verbesserten Duktilität führen [12]. In hochfesten voll-martensitischen Schweißgütern zeigt sich ein geringerer C-Gehalt in einem Abfall der Zugfestigkeit und der Dehngrenze bei gleichzeitiger Erhöhung der Kerbschlagzähigkeit [1].

## 2.3. Restaustenit

Das Vorliegen von RA in martensitischem Schweißgut ruft verschiedene Effekte hervor: Einerseits wird RA ein positiver Einfluss auf Zähigkeit und Duktilität zugeschrieben, wodurch es zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften kommen soll, andererseits wirkt RA als Wasserstoffquelle im martensitischen Gefüge und reduziert somit die Gefahr der Kaltrissbildung [21].

Die mechanische Stabilität des RA ist dabei von zwei Faktoren abhängig, dem C-Gehalt und der Temperatur. Mit steigendem C-Gehalt, bzw. sinkender Temperatur nimmt die Stabilität des RA zu [21].

### 2.3.1. RA-Morphologie

RA ist im martensitischen Gefüge sowohl als dünner Film zwischen den martensitischen Latten, als auch inselförmig an Paketgrenzen zu finden. Diese RA-Filme können sowohl bei unregelmäßig angeordneten Latten mit gebogenen Grenzflächen, als auch zwischen geordneten Lattenstrukturen mit planaren Grenzflächen auftreten. Die Dicke der RA-Filme innerhalb eines Pakets hängt dabei von deren Lage im Gefüge ab. RA zwischen gleichmäßigen, parallelen Latten liegt in Form dickerer Filme vor, während RA zwischen unregelmäßigen Latten dünnere Filme ausbildet. Die Orientierung des RA entspricht jener des austenitischen Ausgangsgefüges, d.h. alle RA-Regionen, Teilchen oder Filme innerhalb eines ehemaligen Austenitkorns weisen dieselbe Orientierung auf [22].

Für Fe-0,22C-1,40Si-1,8Mn Quenching and Partitioning (Q&P)-Stahl [23] unterscheiden sich die dünnen Austenitfilme von den inselförmigen Austenitbereichen vor allem in ihrem C-Gehalt: Filmförmiger Austenit hat im Gegensatz zu inselförmigem Austenit einen deutlich geringeren C-Gehalt. Darüber hinaus weist die filmartige Austenitform eine höhere Stabilität gegen äußere Spannungen auf. D.h. filmartiger Austenit wandelt erst bei höheren Spannungen in Martensit um, verglichen mit inselartigem Austenit. Dieser Widerspruch bei filmartigem RA zwischen geringerem C-Gehalt und damit niedrigerer Streckgrenze gleichzeitig aber höherer Stabilität gegenüber spannungsinduzierter Umwandlung in Martensit, kann mittels folgender Hypothese begründet werden: Filmartige Austenitbereiche sind aufgrund ihrer Form und Einbettung zwischen Martensitlatten einem höheren hydrostatischen Druck ausgesetzt als inselartige Austenitbereiche [23,24]. Dieser höhere hydrostatische Druckspannungszustand bewirkt eine Zunahme des Widerstands gegen die martensitische Umwandlung und die damit verbundene Volumenzunahme [23].

Dieser Effekt des stabilisierenden hydrostatischen Druckspannungszustandes der umliegenden Matrix auf dünne RA-Filme wurde von Shen et al. [24] auch für

TRIP-Stahl bestätigt. Die RA-Stabilität wird zwar hauptsächlich von dessen Morphologie und C-Gehalt bestimmt, die RA-Beständigkeit gegen Spannungen wird jedoch sehr stark durch die umliegende Matrix beeinflusst, in welche der RA eingebettet ist. Der sehr feine lamellare RA liegt meist gleichmäßiger in der bainitisch-ferritischen Matrix des TRIP-Stahls vor und weist eine hohe Stabilität gegen anliegende äußere Spannungen auf, während der inselartige RA aufgrund seines geringeren Widerstandes gegen äußere Spannungen schlagartig in Martensit umwandeln kann und daher eine große Rolle bei der Riss- und Hohlrauminitiierung spielt. Parallele ultrafeine RA-Filme können, im Gegensatz zu inselartigen RA-Bereichen, durch eine stabilere, schrittweise Umwandlung die Festigkeit und Duktilität von TRIP-Stählen verbessern [24].

### **2.3.2. Einfluss der Legierungselemente auf die RA-Bildung**

Hohe Ni-, Cr- und Mo-Gehalte, sowie geringe C-Gehalte resultieren in höheren RA-Gehalten in der martensitischen Matrix, wobei Cr und Ni den größten Effekt haben. Die erzielbaren RA-Gehalte im Martensit sind i.A. eng gekoppelt mit der  $M_s$ -Temperatur einer Legierung. Legierungen mit einer hohen  $M_s$ -Temperatur weisen einen niedrigen RA-Gehalt auf und umgekehrt [21,25]. Grund hierfür ist, dass der Volumenanteil der martensitischen Phase, im Gegensatz zum Volumenanteil der diffusionsgesteuert umwandelnden Gleichgewichtsphasen, nicht zeit-, sondern nur temperaturabhängig ist. Mit sinkendem Temperaturlevel auf welches abgeschreckt wird, d.h. steigender Unterkühlung  $\Delta T$ , nimmt die Triebkraft zur Martensitbildung zu und infolgedessen der Anteil an RA ab. Die martensitische Umwandlung findet dabei zwischen der  $M_s$ - und der Martensit-Finish ( $M_f$ )-Temperatur statt und ist somit abhängig von der Höhe der Unterkühlung  $\Delta T$ , siehe Abb. 5 [7].

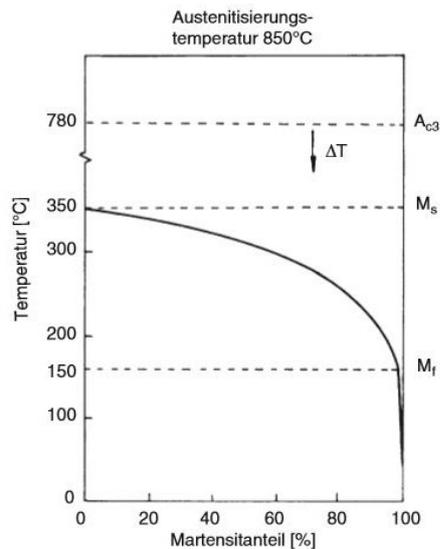


Abb. 5: Schematische Darstellung des Martensitanteils im Gefüge in Abhängigkeit der Unterkühlung  $\Delta T$  [7].

Hierbei ist die  $M_s$ -Temperatur als jene Temperatur definiert, bei der 1 % martensitischer Gefügeanteil vorliegt und die  $M_f$ -Temperatur ist jene Temperatur, bei der 99 % des Werkstoffs martensitisch ist. Mit steigendem Gehalt an Legierungselementen sinken sowohl  $M_s$ -, als auch  $M_f$ -Temperatur ab. Dies führt dazu, dass größere Unterkühlungen  $\Delta T$  nötig sind, um ein voll-martensitisches Gefüge zu erreichen, als bei niedriglegierten Stählen [7]. Der Gehalt an RA kann über das Ni-Äquivalent, siehe Formel (7), abgeschätzt werden. Die C-, Mn-, Ni- und N-Gehalte sind dabei in m.% einzusetzen [21].

$$Ni_{eq} = 30C + 0,5Mn + Ni + 30N \quad (7)$$

Mit steigendem Wert für das Ni-Äquivalent nimmt der RA-Gehalt im Martensit, wie in Abb. 6 dargestellt, zu [21].

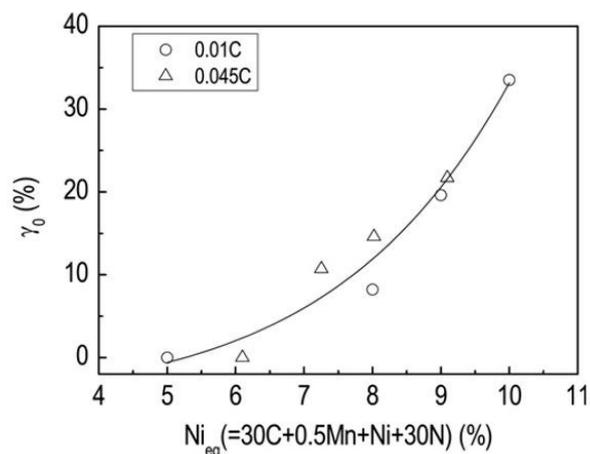


Abb. 6: Zusammenhang zwischen RA-Gehalt ( $\gamma_0$ ) und Ni-Äquivalent ( $Ni_{eq}$ ) [21].

### 2.3.3. Einfluss des RA auf Bruchverhalten und Kaltrissbildung

RA-Filme oder Inseln in Bereichen rund um Risse werden, ähnlich wie teilweise nichtmetallische Einschlüsse, bei der Rissausbreitung stark deformiert und sind von mikroporösen Regionen umgeben. Im Gegensatz dazu kann es jedoch in unmittelbarer Umgebung der Risse, wo große plastische Deformationen auftreten, zur Umwandlung des RA in Martensit kommen. Diese martensitische Umwandlung (TRIP-Effekt) in der plastischen Zone der Rissfront nimmt Rissenergie auf und hat daher einen positiven Einfluss auf Duktilität, Kerbschlag- und Bruchzähigkeit des martensitischen Werkstoffs. Mit steigender aufgebrachter plastischer Dehnung wandelt zunehmend RA in Martensit um, siehe Abb. 7 [26].

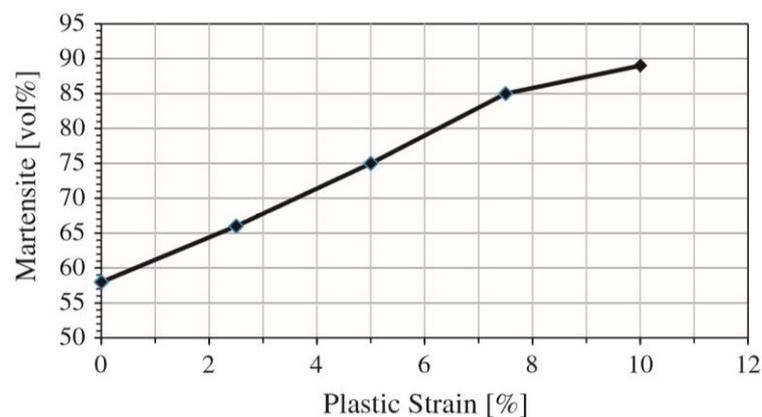


Abb. 7: Martensitanteil in Abhängigkeit der aufgebrachten plastischen Dehnung für super-martensitischen, rostfreien Stahl (SMSS) [27].

Darüber hinaus führt die spannungsinduzierte Umwandlung des weicheren Austenits in härteren Martensit schlagartig zu einer Steigerung der Festigkeit [26].

Mit steigender Festigkeit von Schweißverbindungen steigt auch die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von H-unterstützter Rissbildung, die bei Kombination von zu hohen gelösten H-Gehalten und hohen Zugspannungen in einem Temperaturbereich zwischen -100 und 100 °C oder bei RT auftritt. RA verzögert nicht nur die Rissausbreitung im martensitischen Schweißgut, sondern fungiert auch als Falle für Wasserstoff [28]. Begründet wird dies durch den stark unterschiedlichen Wasserstofftransport im RA und der umgebenden martensitischen Matrix: Während RA aufgrund der größeren Oktaederlücken eine höhere Löslichkeit für Wasserstoffatome aufweist, ist die H-Diffusivität im RA, verglichen mit der umliegenden martensitischen Matrix, gering [7,28]. Aufgrund dieser sehr geringen H-Diffusivität wirkt RA wie eine Falle für atomaren Wasserstoff. Diese Fallenwirkung für H-Atome geht jedoch verloren, sobald es bei ausreichend hohen Beanspruchungen durch den TRIP-Effekt zur Umwandlung des RA in Martensit kommt. Die gelösten H-Atome werden dabei schlagartig in die umliegende martensitische Mikrostruktur

eingbracht und der Widerstand gegen die wasserstoffinduzierte Rissbildung sinkt plötzlich stark ab [28].

### 2.3.4. Einfluss von RA auf die mechanischen Eigenschaften

Die Festigkeit und Duktilität von martensitischem Schweißgut hängt neben der Temperatur und dem C-Gehalt auch vom RA-Anteil im Gefüge ab. Mit steigendem Gehalt an RA nehmen Dehngrenze und Zugfestigkeit ab. Hierbei ist anzumerken, dass der RA-Gehalt auf die Zugfestigkeit einen geringeren Einfluss hat als auf die Dehngrenze. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der RA-Gehalt in der martensitischen Matrix vom Zeitpunkt des Erreichens der 0,2 %-Dehngrenze bis hin zum Zeitpunkt, wo die maximale Spannung erreicht ist und damit die Einschnürung beginnt, durch spannungsinduzierte Martensitbildung kontinuierlich reduziert wird. Bei Erreichen der maximalen Spannung (Zugspannung) liegt zwar noch RA in der Matrix vor, jedoch in sehr viel geringerer Menge als zu Beginn der plastischen Deformation. Dies führt zu einer geringeren Abhängigkeit der Zugspannung vom RA-Gehalt verglichen mit der 0,2%-Dehngrenze [21].

Größere Mengen an RA im Gefüge wirken sich aufgrund des TRIP-Effektes positiv auf die Gleichmaßdehnung aus. Bei kleinen RA-Gehalten ist dieser Effekt jedoch marginal [21]. Für hochlegiertes Schweißgut mit hohem Ni- und Cr-Gehalt, sowie geringem C-Gehalt, zeigte sich, dass RA nur bei sehr geringen Temperaturen weit unter 0 °C einen Einfluss auf die Festigkeit-Zähigkeits-Balance, das Produkt aus Zugfestigkeit und Bruchdehnung, hat, siehe Abb. 8 [21].

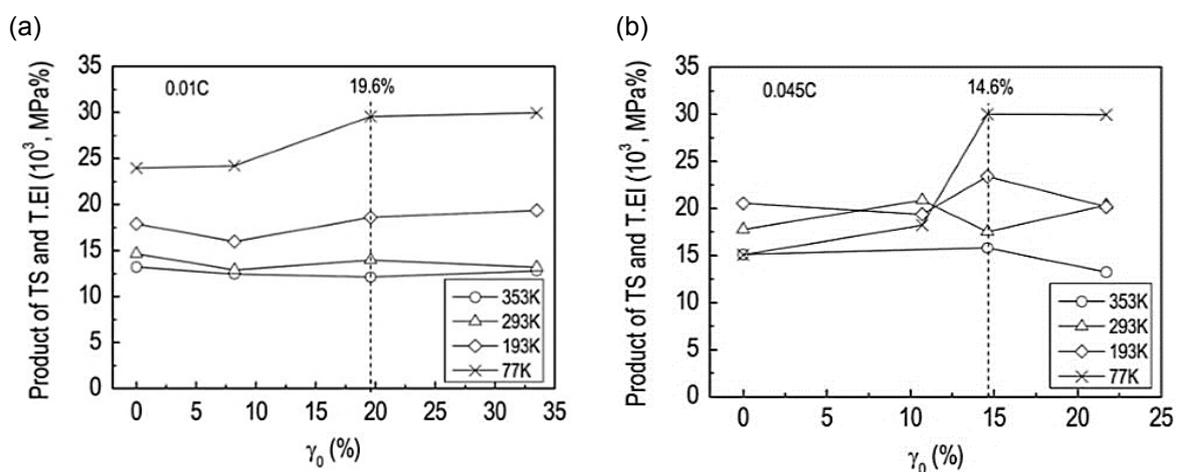


Abb. 8: Einfluss des RA-Gehaltes  $\gamma_0$  auf die Festigkeits-Zähigkeits-Balance (Produkt aus Zugfestigkeit und Bruchdehnung) für hochlegiertes Schweißgut mit niedrigem (a) und höherem (b) C-Gehalt [21].

Dies deutet darauf hin, dass RA nur dann einen positiven Einfluss auf die Festigkeit-Zähigkeits-Balance hat, wenn die Temperaturen ausreichend niedrig sind, um trotz des hohen RA-Gehaltes von bis zu ca. 15-20 % (je nach C-Gehalt des Schweißgutes), welcher für die Erhöhung der Gleichmaßdehnung und damit der Duktilität ausschlaggebend ist, ein ausreichendes Festigkeitsniveau zu erreichen. Bei RA-Gehalten von mehr als 15-20 % bewirkt eine weitere Zunahme der RA-Menge keine Steigerung der Festigkeit-Zähigkeits-Balance, die Festigkeitsabnahme durch den steigenden RA-Gehalt gleicht den zähigkeitssteigernden Effekt des höheren RA-Gehaltes aus. Die Einstellung des optimalen RA-Gehaltes ist daher essentiell um die Zähigkeit zu verbessern, ohne dabei die Festigkeit stark negativ zu beeinflussen [21].

## **2.4. Martensit-Austenit Phase**

Das Vorliegen von MA-Phasenbereichen in bainitischem oder martensitischem Schweißgut ist unerwünscht, da diese die Zähigkeit stark absenken. Wie stark der negative Einfluss auf die Zähigkeit des Schweißgutes ist, hängt dabei nicht nur von der Menge an MA-Phase, sondern auch von deren Zusammensetzung und Verteilung ab [29,30]. Durch Reduzierung der Größe der MA-Phasenbereiche und Vergrößerung deren Abstände zueinander, kann die Schweißnaht-Zähigkeit deutlich verbessert werden [30].

### **2.4.1. Bildung von MA-Phasenbereichen**

Bei Mehrlagenschweißnähten bewirken lokale spröde Zonen in der WEZ einen Zähigkeitsverlust der Schweißnaht. Besonders in der interkritisch geglühten Grobkorn-WEZ innerhalb des Schweißgutes ist die Zähigkeit aufgrund des Vorliegens von MA-Phasenbereichen sehr gering. Diese MA-Phasenbereiche setzen sich aus hoch C-haltigem Martensit und RA zusammen und können unterschiedlichste Morphologien aufweisen [30].

Ob MA-Phasenbereiche in der WEZ von Schweißgütern vorliegen, ist stark von der lokalen Aushärtbarkeit, d.h. dem Gehalt an gewissen Legierungselementen, und der  $M_s$ -Temperatur abhängig. Hohe C-, Al- und Si-Gehalte, d.h. hohe lokale Aushärtbarkeit, wirken sich förderlich auf die Bildung von zähigkeitsverringernenden und daher unerwünschten MA-Phasenbereichen aus [29,31]. Si und Al erweitern den Temperaturbereich für die Bildung von MA-Phasenbereichen. Das führt zu einer Erhöhung der MA-Phasenmenge und zu vergrößerten MA-Phasenbereichen [29,31].

Hohe C-Gehalte führen, wie auch hohe Si-Gehalte, zu einem starken Anstieg der MA-Phasenmenge. Im Gegensatz dazu ist der C-Gehalt in der MA-Phase nahezu unabhängig vom C-Gehalt der Basislegierung [31].

Die Bildung von MA-Phasenbereichen beim findet im interkritischen Temperaturbereich statt, beginnt dabei i.A. leicht unterhalb der  $A_{c1}$ -Temperatur und erreicht ein Maximum in der Grobkorn-WEZ bei Temperaturen von 20 bis 50 K oberhalb der  $A_{c1}$ -Temperatur [29,30].

#### 2.4.2. Morphologie der MA-Phase und Einfluss auf die Zähigkeit

MA-Phasenbereiche wirken, je nach Morphologie und Position in der interkritisch geglühten Grobkorn-WEZ bei Mehrlagenschweißungen, unterschiedlich stark versprödet auf das Schweißgut. Sie können beispielsweise in Form dünner Filme zwischen den einzelnen Bainitlatten in bainitischem Schweißgut, bei Schweißungen mit hohem Wärmeeintrag inselartig inmitten der Körner, oder aber, wie in Abb. 9 dargestellt, an den ehemaligen Austenitkorngrenzen angeordnet sein. Je nach interkritischer Wiedererwärmungstemperatur, d.h. Temperatur zwischen der  $A_{c1}$ - und  $A_{c3}$ -Temperatur, unterscheiden sich die MA-Phasenbereiche in ihrer Form, Größe, Verteilung und in ihrem C-Gehalt erheblich und wirken daher unterschiedlich stark versprödet auf das Schweißgut [30].

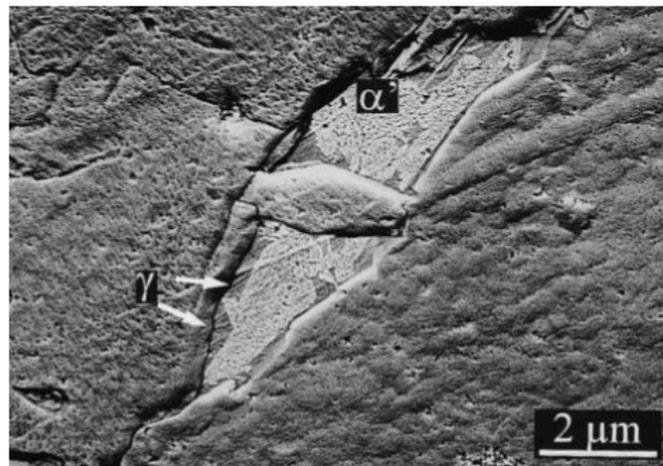


Abb. 9: Inselartige MA-Phase in einem hochfesten, niedriglegierten Vilella-geätzten Stahl an einer ehemaligen Austenitkorngrenze. Die Austenitbereiche in der MA-Phase sind mit  $\gamma$  und die Martensitbereiche mit  $\alpha$  bezeichnet [32].

Für die Schweißnaht eines X100-Pipelinestahls wurden laut Li et al. [30] folgende Veränderungen mit unterschiedlichen Wiedererwärmungs-Temperaturen zwischen  $A_{c1}$  und  $A_{c3}$  festgestellt: Mit steigender Wiedererwärmungs-Temperatur durch den

weiteren Schweißvorgang bei Mehrlagenschweißungen verbessert sich die Kerbschlagzähigkeit der Schweißnaht. Wiedererwärmungs-Temperaturen in der unteren Hälfte des interkritischen Temperaturbereichs zwischen  $A_{c1}$  und  $A_{c3}$  führen im Gegensatz dazu zu geringeren Kerbschlagzähigkeitswerten der Schweißnaht [30]. Der MA-Phasenanteil bleibt, unabhängig von der interkritischen Wiedererwärmungs-Temperatur, konstant. Die Verbesserung der Kerbschlagarbeit bei steigender Wiedererwärmungs-Temperatur resultiert aus einer Änderung der Morphologie und Lage der MA-Phasenbereiche in der Schweißgut-WEZ. Geringe Wiedererwärmungs-Temperaturen führen zu groben, an den ehemaligen Austenitkorngrenzen gelegenen, MA-Phasenbereichen, siehe Abb. 10 (a). Mit steigender Wiedererwärmungs-Temperatur werden die MA-Phasenbereiche kleiner und die Abstände zwischen ihnen nehmen zu, siehe Abb. 10 (b). Dies resultiert in einer Verbesserung der Zähigkeit verglichen mit geringeren Wiedererwärmungs-Temperaturen. Für hohe Wiedererwärmungs-Temperaturen nahe der  $A_{c3}$ -Temperatur wandeln die meisten MA-Phasenbereiche in Austenit um. Dadurch ergibt sich nach der Abkühlung eine von Ferrit, Widmansstättenferrit und Bainit durchwachsene Mikrostruktur, in welcher die verbliebenen MA-Phasenbereiche kaum noch erkennbar sind, siehe Abb. 10 (c). Die besten Zähigkeitswerte können durch Einstellung der in Abb. 10 (c) gezeigten Mikrostruktur erreicht werden [30].

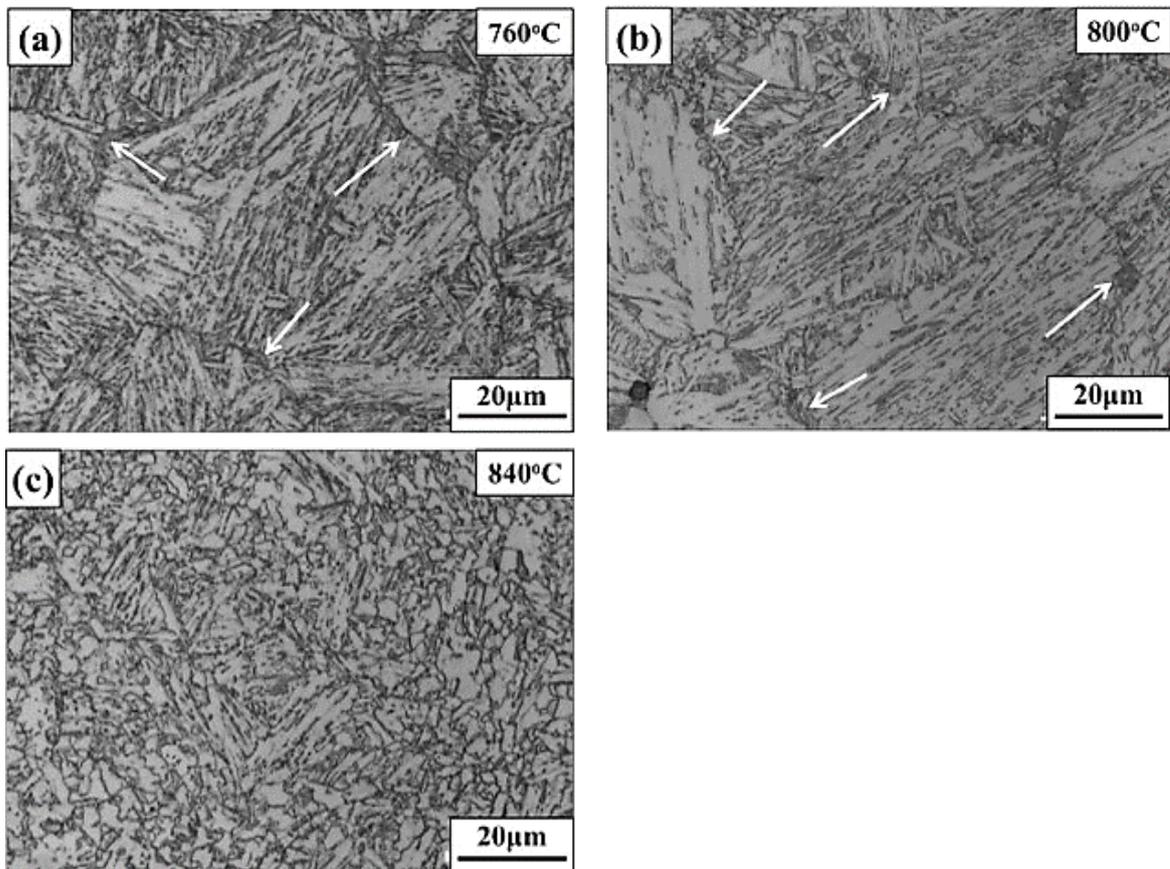


Abb. 10: Mikrostruktur der interkritisch geglühten Grobkorn-WEZ einer mit Le Pera-Ätzung aufbereiteten Schweißnaht eines X100 Pipeline-Stahls für niedrige Wiedererwärmungs-Temperaturen (a), mittlere Wiedererwärmungs-Temperaturen (b) und Wiedererwärmungs-Temperaturen nahe der  $A_{c3}$ -Temperatur (c). Die MA-Phasenbereiche sind jeweils mit weißen Pfeilen markiert [30].

Die geringere Zähigkeit bei Vorhandensein von MA-Phasenbereichen in der Schweißgut-WEZ ist auf Mechanismen wie Rissbildung innerhalb der MA-Phasenbereiche oder Ablösungen der Matrix von MA-Phasenbereichen zurückzuführen. Darüber hinaus bewirken MA-Phasenbereiche eine Verschiebung der Spröd-Duktil-Übergangstemperatur der Schweißnaht zu höheren Temperaturen [30].

## 2.5. Methoden zur Bestimmung des RA-Gehaltes

Der RA-Gehalt in einer martensitischen Matrix kann mittels verschiedener Methoden bestimmt werden. Neben den gebräuchlichsten Methoden XRD, EBSD und magnetischen Messungen, kann der RA-Gehalt auch mit Neutronen-Diffraktometrie, durch metallographische Auswertung in Lichtmikroskop und Rasterelektronenmikroskop (REM), Mössbauer-Spektroskopie oder durch Dilatometrie bestimmt werden [33]. Die einzelnen Methoden der RA-Bestimmung unterscheiden sich neben ihrer Genauigkeit auch im jeweiligen untersuchten Volumen. Mittels Neutronen-Diffraktometrie und magnetischer Messungen können größere

Probenvolumina auf ihren RA-Gehalt untersucht werden. XRD, EBSD und Lichtmikroskopie bzw. mit dem REM liefern hingegen nur Informationen über den RA-Gehalt in Oberflächennähe [33,34].

In den folgenden Kapiteln sollen die für diese Arbeit bedeutenden Messmethoden gegenübergestellt, sowie die jeweiligen Vor- und Nachteile der Methoden aufgezeigt werden.

### 2.5.1. Röntgendiffraktometrie (XRD)

XRD wird als Messmethode zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Legierungsbestandteilen, sowie zur quantitativen Analyse von Phasen herangezogen [35].

#### Messprinzip

Bei XRD-Messungen wird mittels einer Röntgenröhre und Filtern monochromatische Röntgenstrahlung erzeugt, welche unter verschiedenen Winkeln  $\theta$  auf die zu untersuchende Probe gelenkt wird und dort mit deren kristallographischen Ebenen wechselwirkt. Erfüllen Kristallebenen innerhalb der Probe die Bragg-Bedingung, siehe Formel (8), kommt es, wie in Abb. 11 schematisch dargestellt, zur Beugung der einfallenden Röntgenstrahlung um den Beugungswinkel  $2\theta$  [35].

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (8)$$

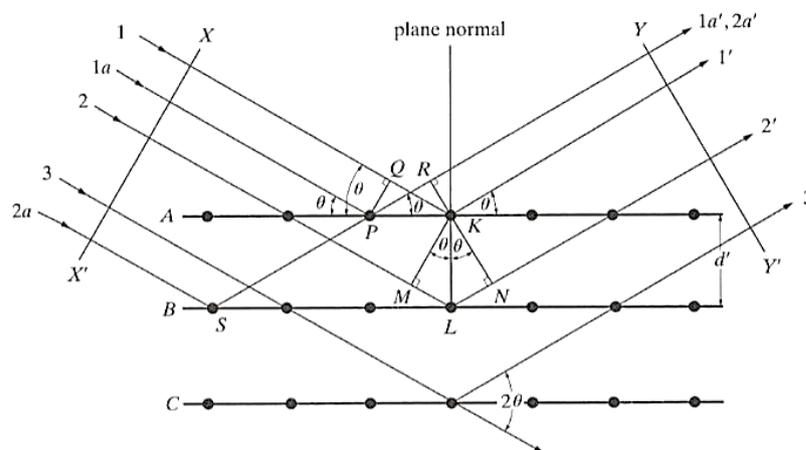


Abb. 11: Beugung der einfallenden Röntgenstrahlung an den Kristallebenen [35].

Ein Detektor erfasst die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung in Abhängigkeit des jeweiligen Beugungswinkels; das Ergebnis ist ein für die jeweilige Probe charakteristisches Beugungsmuster, siehe Abb. 12 [35].

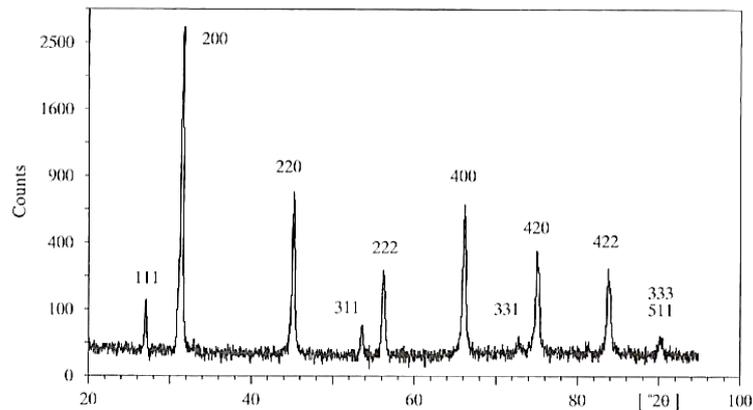


Abb. 12: Beispiel eines mittels XRD aufgenommenen Beugungsmusters [35].

Bei XRD-Messungen hängt das von der Röntgenstrahlung angeregte Probenvolumen vom Winkel  $\theta$  der einfallenden Röntgenstrahlung ab. Ein kleiner Winkel  $\theta$  resultiert in einer großen bestrahlten Probenfläche, die effektive Eindringtiefe der Röntgenstrahlung ist dabei jedoch nur gering. Genau umgekehrt verhält es sich bei großen Winkeln  $\theta$ ; hier liegt eine kleine bestrahlte Probenfläche vor bei gleichzeitig großer Eindringtiefe der einfallenden Röntgenstrahlung. Das durch die einfallende Röntgenstrahlung effektiv angeregte Probenvolumen ist daher für alle Winkel  $\theta$  konstant [35].

Neben Beugung der einfallenden Strahlung durch Kristallebenen in der Probe, welche gemäß Formel (8) die Bragg-Bedingung erfüllen, wird ein Teil der Röntgenstrahlung in der Probe absorbiert. Dies führt dazu, dass die am Detektor auftreffende gebeugte Röntgenstrahlung  $I_g$  geringer ist als die Intensität  $I_0$  des primären, einfallenden Röntgenstrahls. Die relative integrierte Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung  $I$  hängt bei einem Röntgendiffraktometer nach Formel (9) vom Strukturfaktor  $F$ , dem Bragg-Winkel  $\theta$ , dem Multiplizitätsfaktor  $p$ , dem Temperatur- bzw. Debye Wallner-Faktor  $e^{(-2M)}$  und dem Lorentz-Polarisationsfaktor (Term in den runden Klammern) ab und entspricht der Fläche unter der Beugungskurve  $I(2\theta)$  [35].

Der Multiplizitätsfaktor  $p$  berücksichtigt, dass in einem polykristallinen Material mehrere Familien von Kristallebenen  $\{hkl\}$  gleichzeitig günstig orientiert sein können und daher gleichzeitig die Bragg-Bedingung erfüllen. Alle diese Ebenen tragen deshalb in einem gewissen Maße zum resultierenden Beugungskegel bei. Der Multiplizitätsfaktor  $p$  ist per Definition die Anzahl an Permutationen von  $(\pm h, \pm k, \pm l)$ , welche dieselben Werte für den Netzebenenabstand  $d$  und den quadrierten

Strukturfaktor  $F^2$  aufweisen. Der Zahlenwert des Multiplizitätsfaktors  $p$  hängt also vom vorliegenden Kristallsystem ab [35].

$$I = |F|^2 p * \left( \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2(\theta) * \cos(\theta)} \right) * e^{-2M} \quad (9)$$

Die integrierte Intensität des gebeugten Strahls  $I$  ist direkt proportional zum angeregten Probenvolumen und bei einem Röntgendiffraktometer unabhängig vom Absorptionsfaktor. Dies resultiert aus der Tatsache, dass die Intensitäten aller Beugungsreflexe durch die Absorption gleichermaßen erniedrigt werden. Die Absorption hat daher keinen Einfluss auf die nach Formel (9) bestimmten relativen integrierten Intensitäten [35].

### Quantitative Phasenbestimmung mittels XRD

Die quantitative Phasenanalyse mittels XRD basiert auf dem Zusammenhang der Intensität des Beugungsmusters einer bestimmten Phase innerhalb eines mehrphasigen Materials  $I(2\theta)$  mit der zugehörigen Konzentration dieser Phase im Material. Die Intensität hängt dabei nicht linear von der Konzentration der jeweiligen Phase ab, sondern ändert sich auch mit dem Absorptionskoeffizienten des Phasengemisches, welcher wiederum stark von dessen Zusammensetzung abhängig ist [35].

Für Proben ohne bevorzugte kristallographische Orientierungen ist die gebeugte Intensität einer Phase in der Legierung proportional zu ihrem Volumenanteil, siehe Formel (10) [36].

$$I_{P_1}^{hkl} = K_i R_{P_1}^{hkl} \frac{V_{P_1}}{2\mu} \quad (10)$$

Dabei ist  $I_{P_1}^{hkl}$  die integrierte Intensität des (hkl)-Reflexes in der Phase  $P_1$ ,  $R_{P_1}^{hkl}$  die dem (hkl)-Reflex zugehörige theoretische Intensität der Phase  $P_1$ ,  $V_{P_1}$  der Volumenanteil der Phase  $P_1$  in der Legierung und  $\mu$  der lineare Absorptionskoeffizient der Probe.

$K_i$  ist eine Konstante, die nur von den Geometriefaktoren des Messgerätes und der Art der verwendeten Röntgenstrahlung abhängt, aber unabhängig von der Art der Probe ist. Für zweiphasige Proben mit den Phasen  $P_1$  und  $P_2$  kann das Volumen der Phase  $P_1$  gemäß Formel (11) bestimmt werden [36]:

$$V_{P1} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{I_{P1}}{R_{P1}}}{\sum_{i=1}^n \frac{I_{P2}}{R_{P2}} + \sum_{i=1}^n \frac{I_{P1}}{R_{P1}}} \quad (11)$$

Dafür wird die Probe mit einem Röntgendiffraktometer über einen Winkelbereich  $2\theta$  untersucht, sodass  $n$  Reflexe beider Phasen erfasst werden. Anschließend werden die  $n$  integrierten Intensitäten  $I_{P1}$  und  $I_{P2}$  nach den jeweiligen theoretischen Intensitäten  $R_{P1}$  und  $R_{P2}$  gewichtet und summiert. Die Summe der gewichteten Intensitäten für Phase P1 bezogen auf die Summe aller gewichteten Intensitäten liefert das Volumen  $V_{P1}$  der Phase P1 [36].

Die in Formel (11) verwendeten theoretischen Intensitäten  $R_{P1}$  und  $R_{P2}$  sind Funktionen der Netzebenen-Abstände, der Bragg-Beugungswinkel und der Kristallstruktur. Die genauen Berechnungsformeln für  $R_{P1}$  und  $R_{P2}$  entsprechen Gleichung (12). Hierbei ist zusätzlich das reziproke quadrierte Volumen der Einheitszelle  $1/v^2$  eingerechnet [36].

$$R_{P1 (P2)} = \frac{1}{v^2} * |F_{P1 (P2)}(hkl)|^2 * p * \left( \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2(\theta) * \cos(\theta)} \right) * e^{-2M} \quad (12)$$

Bei der quantitativen Phasenbestimmung mit Hilfe von XRD ist, aufgrund der erzielbaren Messgenauigkeit von 0,5 bis 5 %, vor allem bei Phasen, die nur in sehr geringen Anteilen vorliegen, Vorsicht geboten. Phasen mit geringen Volumenanteilen können mit dieser Messmethode undetektiert bleiben [37].

### 2.5.2. Magnetische Methode

Neben XRD-Messungen zählen magnetische Messungen zu den am häufigsten eingesetzten Methoden zur Ermittlung von RA-Gehalten [38].

Ein großer Vorteil der magnetischen Messungen gegenüber anderen Methoden der RA-Bestimmung ist das große Volumen, welches erprobt werden kann. Mittels magnetischen Messungen kann das gesamte Probenvolumen auf den Gehalt an RA untersucht werden [38].

#### Messprinzip

Magnetische Messungen zur Bestimmung von RA-Gehalten beruhen auf der Tatsache, dass RA paramagnetisch ist, während die umliegende martensitische Matrix ferromagnetisch ist. Der ferromagnetische Martensit hat eine hohe, positive Suszeptibilität; der paramagnetische RA-Anteil in der martensitischen Matrix führt hingegen zu einer Verringerung der Sättigungsmagnetisierung. Bei der magnetischen

Bestimmung des RA-Gehaltes wird die Magnetisierung der Probe in Abhängigkeit der magnetischen Feldstärke gemessen. Aus der Darstellung der Magnetisierung über die magnetische Feldstärke kann anschließend die Sättigungsmagnetisierung bestimmt werden. Diese ist proportional zum Volumenanteil der ferromagnetischen Phase und daher proportional zum Volumenanteil des RA  $f_V$ , siehe Formel (13). Hierbei ist  $M_s^\alpha$  die Referenz-Sättigungsmagnetisierung einer Probe aus 100 % Martensit und  $M_s$  die Sättigungsmagnetisierung der martensitischen Schweißnaht mit einem bestimmten RA-Gehalt [38].

$$f_V = \frac{M_s^\alpha - M_s}{M_s^\alpha} \quad (13)$$

Die Sättigungsmagnetisierung hängt neben den ferromagnetischen Gefügeanteilen auch von der Legierungszusammensetzung ab. Mit steigendem Gehalt an Cr, Ni und Mo sinkt das magnetische Moment von Fe und dadurch auch die Sättigungsmagnetisierung der Legierung [38]. Daher ist es notwendig für jede Legierung eine eigene Referenzmessung zur Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  einer zu 100 % martensitischen Mikrostruktur durchzuführen, damit legierungsabhängige Unterschiede bezüglich des Cr-, Ni- und Mo-Gehalts das Messergebnis nicht beeinflussen.

### Vergleich mit XRD

Im Vergleich zu XRD-Messungen liefern magnetische Messungen leicht höhere Werte des RA-Gehalts [38]. Diese Unterschiede in den ermittelten RA-Gehalten lassen sich durch verschiedene Einflussfaktoren bei der Auswertung von XRD-Messungen erklären [33]:

- (1) Die integrierte Intensität von kleinen Austenit-Reflexen ist stark abhängig von der Methode, mit welcher die Reflexgrenzen und das Hintergrund-Signal bestimmt werden [33].
- (2) Es existieren zahlreiche verschiedene Gleichungen zur Bestimmung des RA-Gehaltes und der theoretischen Intensitäten (R-Faktoren). Darüber hinaus wird nur eine bestimmte Anzahl an Beugungsreflexen und ein bestimmter Winkelbereich ( $2\theta$ ) des Beugungsmusters ausgewertet [33].
- (3) Texturen im Material beeinflussen die integrierte Intensität und müssen daher bei der Auswertung von XRD-Messungen unbedingt berücksichtigt werden [33].
- (4) XRD-Proben sollen möglichst spannungsfrei sein, da Spannungszustände im Bereich der Probenoberfläche die aufgezeichneten Beugungssignale verändern und dadurch den gemessenen RA-Gehalt beeinflussen [33].

Diese Vielzahl zu berücksichtigender Einflussfaktoren bei der Durchführung und Auswertung von XRD-Messungen stellen potentielle Fehlerquellen bei der Ermittlung

des RA-Gehaltes dar. Magnetische Messungen liefern daher, aufgrund der einfacheren und weniger fehleranfälligen Auswertung, i.A. zuverlässigere Ergebnisse als XRD-Messungen. Besonders bei nicht angelassenen martensitischen Proben ist bei der Bestimmung des RA-Gehaltes mittels XRD Vorsicht geboten, da die hohen internen Spannungen zu einer Verbreiterung der Reflexe führen und daher das Messergebnis stark beeinflussen können [33].

### 2.5.3. Elektronen-Rückstreubeugung (EBSD)

EBSD-Messungen stellen eine gängige Methode dar um kristallographische Orientierungen in polykristallinen Materialien zu messen und Phasenanteile in mehrphasigen Materialien aufgrund ihrer Kristallstruktur zu bestimmen.

#### Messprinzip

Bei EBSD-Messungen werden innerhalb eines gewählten Messbereichs für jeden Punkt ein oder mehrere sogenannte Kikuchi-Beugungsmuster aufgenommen. Die Anzahl der detektierten Kikuchi-Beugungsmuster hängt dabei von der ausgewählten Schrittweite des Messrasters ab und die Aufnahme erfolgt automatisiert über eine EBSD-Software [39]. Das mit EBSD untersuchte Probenvolumen ergibt sich aus dem Produkt der projizierten Fläche des einfallenden Elektronenstrahls und der Strahl-Eindringtiefe von ca. 20 nm [34].

#### Entstehung des Kikuchi-Beugungsmusters

Die EBSD-Beugungsmuster, sogenannte Kikuchi-Beugungsmuster, entstehen durch Rückstreubeugung eines stationären, hochenergetischen Elektronenstrahls an den kristallographischen Ebenen des Probenmaterials und bestehen aus regelmäßig angeordneten hellen Bändern auf einem dunklen Untergrund. Ihre Geometrie entspricht einer gnomonischen Projektion des Kristallgitters auf dem Phosphor-Schirm, wobei der Auftreffpunkt des Elektronenstrahls auf der Probe das Projektionszentrum darstellt [34].

Wird der einfallende Elektronenstrahl an einer kristallographischen Ebene in der Probe gebeugt, entstehen jeweils zwei Beugungskegel. Dabei entspricht einer der Beugungskegel der Laue-Beugung in positiver hkl-Richtung und einer jener in negativer hkl-Richtung. Die Achsen dieser Beugungskegel liegen auf Ebenen normal zur beugenden Ebene und die halben Öffnungswinkel der Kegel entsprechen  $\frac{\pi}{2} - \theta$  und sind, aufgrund des kleinen Beugungswinkels  $\theta$  von nur etwa  $1^\circ$ , sehr groß. Durch die großen Öffnungswinkel der Beugungskegel, sind deren Projektionen auf dem flachen Phosphor-Schirm, die sogenannten Kikuchi-Linien, nahezu parallel. Zwei

Kikuchi-Linienpaare bilden jeweils ein charakteristisches Kikuchi-Band, siehe Abb. 13 [34,40].

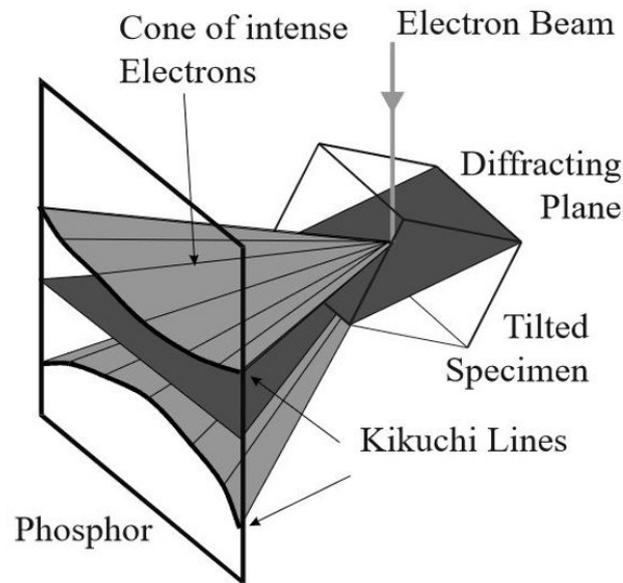


Abb. 13: Schematische Darstellung der Entstehung von Kikuchi-Beugungsmustern am Phosphor-Schirm [40].

Die Symmetrielinie zwischen den Kikuchi-Linien entspricht der Projektion der jeweiligen beugenden Kristallebene am Phosphor-Schirm. Die Schnittpunkte dieser Symmetrielinien stellen Zonenachsen im beugenden Kristall dar. Liegen mehrere Kikuchi-Bänder vor, so entsprechen die Winkel, die von den Normalen dieser Projektionen aufgespannt werden, den Winkeln zwischen den Beugungsebenen im Kristall. Der Winkel zwischen den Beugungskegeln hängt gemäß der Bragg-Bedingung von der Kristallstruktur ab und entspricht zweimal dem Beugungswinkel  $\theta$ . Damit ist die Breite der Kikuchi-Bänder nach Bragg, siehe Formel (14), vom Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  abhängig [34].

$$\sin \theta = \frac{n * \lambda}{2 * d_{hkl}} \quad (14)$$

In Formel (14) entspricht  $n$  der Beugungsordnung und  $\lambda$  der Wellenlänge des einfallenden Elektronenstrahls. Die Wellenlänge des einfallenden Elektronenstrahls ist durch die Höhe der Beschleunigungsspannung des REMs festgelegt.

Wird die Beschleunigungsspannung erniedrigt, erhöht sich die Wellenlänge und umgekehrt, siehe Formel (15) [34].

$$\theta \propto \frac{1}{U^2} \quad (15)$$

### Optimale Einstellungen für hochqualitative EBSD-Messungen

Nach Chen et al. [41] lauten die optimalen Einstellungen für hochqualitative EBSD-Messungen folgendermaßen: (1) Kippung der Probe um  $20^\circ$  zum einfallenden Elektronenstrahl, (2) 20 kV REM-Beschleunigungsspannung und (3) 20 mm Arbeitsabstand zwischen Probenoberfläche und Elektronenstrahlröhre [41].

Darüber hinaus muss ein ausreichend hohes Vakuum vorhanden sein um eine gute Qualität der Kikuchi-Beugungsmuster zu erzielen. Die optimale Schrittweite  $D_0$  für einen EBSD-Scan mit der gewünschten Vergrößerung  $M$  kann gemäß Formel (16) ermittelt werden [41].

$$D_0 = \frac{H_e}{2^{16}} * 50 = \frac{C}{M} \quad (16)$$

Die optimale Schrittweite  $D_0$  für einen EBSD-Scan hängt demnach neben der Vergrößerung  $M$  von der Elektronenbildbreite  $H_e$  und einer Konstante der EBSD-Hardware  $C$  ab. Die Abhängigkeit der optimalen Schrittweite von der Vergrößerung zeigt sich in einem starken Abfall der optimalen Schrittweite bei kleinen und einem Anstieg bei größeren Vergrößerungen, siehe Abb. 14 [41].

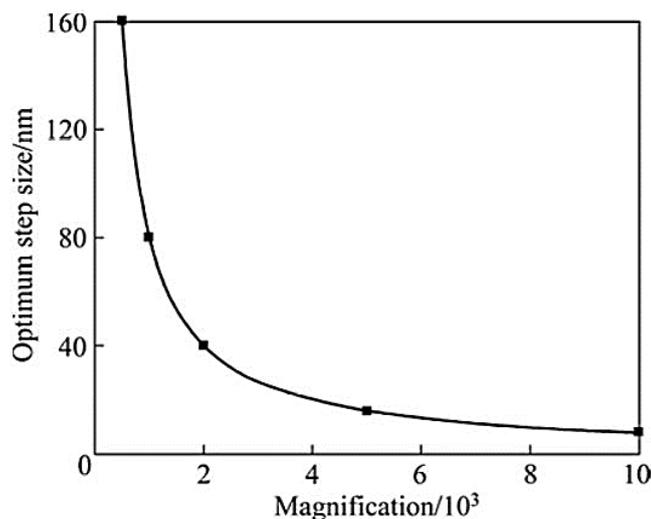


Abb. 14: Darstellung der optimalen Schrittweite in Abhängigkeit der Vergrößerung [41].

Die minimale Schrittweite für einen EBSD-Scan hängt hingegen von der räumlichen Auflösung ab und darf diese nicht unterschreiten. Um möglichst hohe EBSD-Scan-Qualitäten zu erreichen, ist es empfehlenswert für eine Genauigkeit von 10 % mindestens fünf Pixel und für eine Genauigkeit von 5 % mindestens acht Pixel pro Korn bzw. Subkorn zu erfassen [41].

### **Mikrostrukturelle Analyse mit EBSD**

Die mikrostrukturelle Analyse mit EBSD erfolgt meist in Form einer Orientation Imaging Microscopy (OIM)-Map. Das bedeutet es müssen große Mengen an Daten in möglichst kurzer Zeit erfasst und anschließend über die EBSD-Software ausgewertet werden. Dabei sind mehrere limitierende Faktoren wie die Geschwindigkeit der Erfassung von Datenpunkten sowie die räumliche und angulare Auflösung zu berücksichtigen. Diese limitierenden Faktoren bei der Durchführung von EBSD-Scans sind wiederum vom Probenmaterial, dem EBSD-Gerät und der gewählten Scan-Methode abhängig [42,43].

Der Einfluss des Probenmaterials zeigt sich in einem Anstieg des Rückstrahlelektronensignals mit höherer Ordnungszahl. Dadurch verbessert sich die Qualität der Beugungsmuster und die erreichbare räumliche Auflösung. Defekte im Probenmaterial wie z.B. Versetzungen führen zu einer reduzierten Schärfe der Kikuchi-Beugungsmuster, beeinflussen deren Analysierbarkeit aber nur, wenn sie in sehr großer Zahl vorliegen [43]. Bei mehrphasigen Proben muss bei der Probenpolitur darauf geachtet werden, dass nicht eine Phase stärker angegriffen wird als die übrigen, da es sonst zu Abschattungen durch die hervorstehenden, weniger stark abgetragenen Phasenanteile kommt [42].

Die Geschwindigkeit zur Erfassung eines einzelnen Datenpunktes hängt von der für die zwei Teilschritte der Datenerfassung benötigten Zeit ab. Erster Teilschritt ist die Aufnahme eines analysierbaren Beugungsmusters. Die Zeit dafür beträgt üblicherweise zwischen 10 und 1000 ms. Zweiter Teilschritt ist die Analyse dieses erfassten Beugungsmusters. Der Zeitrahmen für die Analyse des Beugungsmusters liegt meist bei 10 bis 20 ms und hängt von der Computerleistung, der Geschwindigkeit des Algorithmus für die Auswertung des Beugungsmusters, sowie dessen Komplexität ab [43].

EBSD-Kikuchi-Beugungsmuster werden aufgrund der Probenstellung von  $70^\circ$  zur Horizontalen, bzw. einem Winkel von  $20^\circ$  zur Probenvertikalen, aus einem näherungsweise elliptischen Bereich auf der Probenoberfläche generiert. Dabei ist die Hauptachse der Ellipse ca. dreimal so lang wie die Nebenachse und die räumliche Auflösung in Hauptachsenrichtung entsprechend niedriger als jene in Nebenachsenrichtung. Diese theoretische räumliche Auflösung wird in der Praxis jedoch meist nicht erreicht. Bei der Analyse von sehr feinkörnigem Probenmaterial

kann es zu einer Überlagerung der Kikuchi-Beugungsmuster benachbarter Körner kommen. Dies führt dazu, dass die Software nur das Beugungsmuster mit der höheren Intensität auswertet, wodurch Information über das benachbarte Korn verloren geht. Darüber hinaus wird die räumliche Auflösung auch stark vom Strom des Elektronenstrahls beeinflusst. Ein zu geringer Strom ist schlecht für die Qualität der Kikuchi-Beugungsmuster und ein zu hoher Strom verbreitert den Strahl, beides wirkt sich negativ auf die räumliche Auflösung aus. Neben dem Strom hat auch die Beschleunigungsspannung des REMs Einfluss auf den Elektronenstrahl. Mit steigender Spannung verbreitert sich der einfallende Elektronenstrahl und die räumliche Auflösung wird geringer; die Beschleunigungsspannung sollte daher möglichst gering gehalten werden. Meist werden mehrere Kikuchi-Beugungsmuster aufgenommen und gemittelt. Dies führt zu einer Verbesserung der Qualität der Beugungsmuster und damit der räumlichen Auflösung, gleichzeitig wird aber die Zeit für die Erfassung und Auswertung des Datenpunktes erhöht [43]. Die minimale Größe der Körner und Subkörner die mittels EBSD-Technik aufgelöst werden können ist durch die räumliche Auflösung gegeben. Für Strukturen, die kleiner als die effektive räumliche Auflösung sind, können keine Beugungsmuster analysiert werden [42].

Die Winkelauflösung beschreibt die kleinste auflösbare relative Orientierung zwischen zwei Datenpunkten und liegt ca. bei  $1\text{-}2^\circ$  [42,43]. Sie ist stark von der Qualität des Beugungsmusters abhängig. Eine Verbesserung der Winkelauflösung ist mit einem höheren Probenstrom und längerer Zeit für die Datenerfassung und Datenauswertung erzielbar. Aufgrund der begrenzten Winkelauflösung tritt Orientierungsrauschen im Signal auf [42].

Aus einem EBSD-Scan kann eine Vielzahl quantitativer Informationen über das Gefüge der untersuchten Probe gewonnen werden. Eine OIM liefert beispielsweise Informationen zu KWKG ( $1,5\text{-}15^\circ$  Fehlorientierung) und GWKG ( $>15^\circ$  Fehlorientierung), Texturen, Zwillingen, sowie der Korn- und Subkorngrößenverteilung [41]. Darüber hinaus können EBSD-Messungen, wie im nächsten Kapitel beschrieben, auch zur automatisierten Phasenbestimmung herangezogen werden [34].

### **Automatisierte Phasenbestimmung mit EBSD**

EBSD-Messungen werden meist nur dann als Mittel zur Phasenbestimmung eingesetzt, wenn dem Anwender bereits zusätzliche Informationen wie die zu erwarteten Phasen oder die chemische Zusammensetzung der Probe vorliegen. Mit Hilfe dieser Informationen können unterschiedliche Phasen mittels EBSD-Messungen anhand ihrer Kristallstruktur unterschieden werden [34].

EBSD-Kikuchi-Beugungsmuster liefern eine Vielfalt an Strukturinformationen wie z.B. Symmetrieebenen, sowie 2-, 3-, 4-, 5- und 6-fache Zonenachsen deren Präsenz oder Abwesenheit zur Bestimmung der Kristallstruktur herangezogen werden können [34]. Für große Mengen an Daten, wie z.B. bei einem Scan der Probenoberfläche, erfolgt die Auswertung automatisiert. Bei der automatisierten Auswertung werden zuerst die einzelnen Kikuchi-Bänder im Beugungsmuster mithilfe einer Software identifiziert und anschließend mit einer Datenbank abgeglichen. Dabei erfolgt eine Gegenüberstellung aller möglichen Phasen um jeweils die Phase mit der besten Übereinstimmung zu finden. Es ist daher sinnvoll bereits eine Vorauswahl der im Material vorhandenen Phasen zu treffen um die Zeit für die Phasenzuordnung möglichst gering zu halten. Das EBSD-Programm ordnet dann jedem Kikuchi-Beugungsmuster die jeweils zugehörige Phase aus der getroffenen Vorauswahl zu und erstellt eine Phase-Map des abgerasterten Probenbereichs [34].

Für die Identifizierung der Beugungsmuster über die Kikuchi-Linien wird die Hough-Transformation herangezogen. Diese Transformation basiert darauf, dass eine beliebige Linie in der Bildebene über die Normalparametrisierung im Hough-Raum (Koordinatensystem  $y(x)$ ) als einzelner Punkt dargestellt werden kann. Dabei wird für jede Linie der Bildebene ein Parameterset aus zwei Größen erstellt: Erste Größe ist der zwischen der Linien-Normalen und der x-Achse eingeschlossene Winkel  $\theta$  und die zweite Größe ist der Betrag dieser Linien-Normalen, siehe Abb. 15 [44].

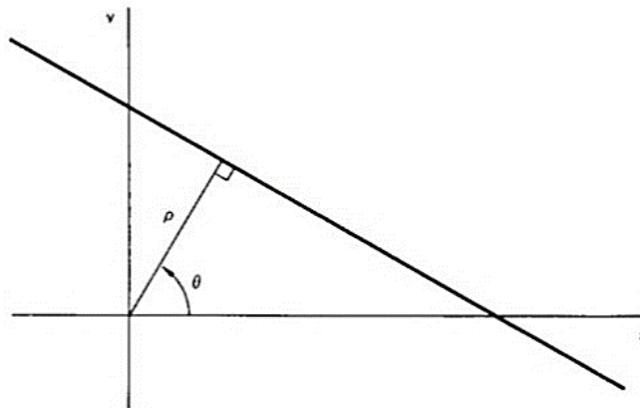


Abb. 15: Parameterset  $\rho(\theta)$  zur Darstellung einer Linie im Hough-Raum  $y(x)$  [44].

Formel (17) zeigt die Gleichung dieser Linie im Hough-Raum [44].

$$\rho = x * \cos \theta + y * \sin \theta \quad (17)$$

Der zulässige Wertebereich für den Winkel  $\theta$  liegt dabei zwischen 0 und  $\pi$ , somit ist jedes Parameterset einzigartig und jede beliebige Linie kann eindeutig als ein Punkt im Hough-Raum  $y(x)$  beschrieben werden [44].

Im Gegensatz zu energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX)-Scans kann mit EBSD auch zwischen Phasen gleicher chemischer Zusammensetzung unterschieden werden, solange diese sich in ihrer Kristallstruktur unterscheiden. Die Bestimmung der Phasenanteile mit EBSD ist dabei umso genauer, je unterschiedlicher die Kristallstrukturen der einzelnen Phasen sind. EBSD liefert daher auch gute Ergebnisse für Proben, in denen die chemische Zusammensetzung der Phasen lokal verschieden ist [39].

### 3. Experimentelles

#### 3.1. Probennahme in der Schweißnaht

In Abb. 16 ist der schematische Aufbau einer Mehrlagenschweißnaht, wie sie im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde, im Querschnitt dargestellt.

Um beim Schweißen die Aufmischung des Schweißzusatzwerkstoffes mit dem Grundwerkstoff so gering wie möglich zu halten, wurde eine Pufferzone mit dem identen Schweißzusatzwerkstoff geschweißt. Eine möglichst geringe Aufmischung mit dem Grundwerkstoff beim Schweißen war von großer Bedeutung, weil die chemische Zusammensetzung des zu untersuchenden geschweißten Fülldraht-Schweißzusatzwerkstoffes für die nachfolgenden Untersuchungen möglichst unbeeinflusst vom Grundwerkstoff bleiben sollte. Innerhalb dieser Pufferzone wurden anschließend mittels MAG-Schweißen die einzelnen Schweißraupen angebracht. Es handelt sich im Fall der Versuchsschweißungen um Mehrlagenschweißungen [1]. Durch die Anbringung mehrerer Schweißraupen neben- bzw. übereinander, wird das Gefüge in der Mitte der Schweißnaht mit jeder weiteren angebrachten Schweißraupe erneut erwärmt. Dabei ist bei der letzten Schweißraupe eine viel raschere Wärmeabfuhr möglich als bei den eher mittig in der Schweißnaht gelegenen Schweißraupen. Dies macht sich auch in Form von Unterschieden im Gefüge der Schweißraupen bemerkbar [1,8].

Um neben dem RA-Gehalt auch den Einfluss benachbarter Schweißraupen auf das Gefüge zu berücksichtigen, erfolgte die Probennahme in der Schweißnaht an jeweils zwei verschiedenen Stellen: Probe M wurde aus der Mitte der Mehrlagenschweißung entnommen und Probe O stammte aus der letzten Schweißraupe, siehe Skizze in Abb. 16. [1].

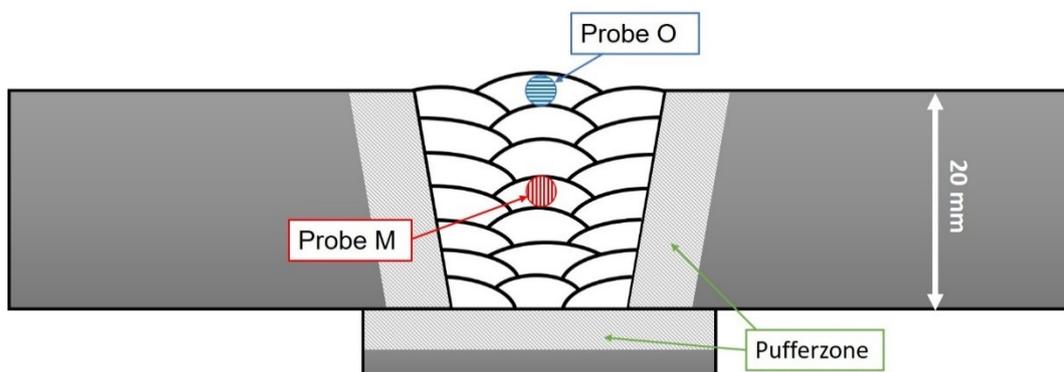


Abb. 16: Schematische Darstellung der Probennahme aus der Mehrlagenschweißnaht

Abb. 17 zeigt den Querschliff einer solchen mit Pikrinsäure geätzten Mehrlagenschweißnaht. Hierbei ist die letzte Schweißraupe mit einem weißen Pfeil markiert. Es ist deutlich eine aus der Erstarrung stammende, dendritische Struktur in den Schweißraupen zu erkennen [4].



Abb. 17: Mit Pikrinsäure geätzter Querschnitt einer Mehrlagenschweißnaht, mit analogem Aufbau zu den, im Rahmen dieser Arbeit untersuchten, Schweißnähten [4].

## 3.2. Untersuchte Legierungen

### 3.2.1. Chemische Zusammensetzung

In Tab. 1 sind die Legierungselemente der im Rahmen dieser Masterarbeit untersuchten hochfesten Schweißgutproben der 13 verschiedenen Legierungen aufgelistet. Hierbei sind zuerst die sieben Legierungen aus Gruppe 1 und anschließend die sechs Legierungen aus Gruppe 2 angeführt. Neben den angegebenen Legierungselementen enthalten die Legierungen noch geringe Mengen an P, S und Ti von 0,01 m.% und weniger, sowie O-Gehalte zwischen 400 und 500 ppm und N-Gehalte von weniger als 100 ppm.

Tab. 1: Wichtigste Legierungselemente der 13 Schweißgutlegierungen.

Legierung	Probenbezeichnung	Legierungselemente in m.%						
		C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Cu
1121	H30	0,08	0,46	1,08	0,73	0,82	3,28	0,07
1122	H36	0,09	0,70	2,21	0,71	0,81	3,36	0,04
1123	H42	0,09	0,79	2,42	0,77	0,69	2,84	0,97
1124	H48	0,08	0,73	2,32	0,75	0,77	2,91	3,19
1133	O23	0,08	0,79	2,36	0,60	0,73	2,67	0,03
1134	O29	0,08	0,82	2,43	0,67	0,76	2,90	0,04
1131	O35	0,08	0,78	2,39	0,78	0,82	3,36	0,07
0536	P42	0,08	0,36	1,28	0,70	0,33	3,12	0,03
0543	P48	0,08	0,34	0,97	0,72	0,34	1,07	0,03
0531	N40	0,09	0,38	1,94	0,70	0,31	2,56	0,03
0534	N57	0,09	0,37	1,10	0,69	0,32	2,48	0,03
0562	B81	0,06	0,35	1,18	0,11	0,34	2,49	0,03
0565	B87	0,14	0,39	1,26	0,98	0,34	2,69	0,03

### 3.2.2. Mechanische Eigenschaften

In Tab. 2 sind die in dieser Arbeit mit den ermittelten RA-Gehalten verglichenen Festigkeits- und Zähigkeitseigenschaften aufgelistet. Zur Abschätzung der Schweißgut-Festigkeit wurde die 0,2 %-Dehngrenze  $R_{p02}$  und zur Abschätzung der Schweißgut-Zähigkeit die Kerbschlagarbeit  $A_v$  bei RT, sowie bei  $-20\text{ °C}$  herangezogen. Wie bereits in Tab. 1 mit den Legierungselementen der Schweißgutproben, siehe Kap. 3.2.1, sind auch hier zuerst die sieben Legierungen aus Gruppe 1 und anschließend die sechs Legierungen aus Gruppe 2 angeführt. Für die Legierung 1131 mit der Probennummer O35 aus Gruppe 1 liegen keine Werte für die mechanischen Eigenschaften vor und für Probe H48 konnte kein Wert für die 0,2 %-Dehngrenze ermittelt werden, da die Probe bereits beim Einspannen gebrochen ist.

Tab. 2: Mechanische Eigenschaften der 13 Schweißgutlegierungen.

Legierung	Proben- bezeichnung	Dehngrenze $R_{p02}$ in MPa	Kerbschlagarbeit $A_v$ bei RT in J	Kerbschlagarbeit $A_v$ bei -20 °C in J
1121	H30	993	83	70
1122	H36	1011	26	13
1123	H42	953	17	10
1124	H48	-	8	6
1133	O23	995	26	11
1134	O29	914	13	9
1131	O35	-	-	-
0536	P42	1031	45	43
0543	P48	799	67	29
0531	N40	1100	42	34
0534	N57	992	49	32
0562	B81	825	79	66
0565	B87	1142	32	25

### 3.3. Probenvorbereitung

#### 3.3.1. Schliffherstellung

Alle 26 zylindrischen Schweißgutproben der 13 verschiedenen Legierungen hatten einen Durchmesser von ca. 4 mm und wurden anfangs mit der Trennmaschine ATM Brilliant 221 auf etwa 1 cm Probenlänge abgetrennt um einheitliche Probengrößen zu erhalten. Anschließend erfolgte eine Einbettung der Proben mit der Einbettpresse Citopress-20 der Firma Struers unter Verwendung des leitfähigen Einbettmittels Polyfast parallel zur Probenachse. Zur Verbesserung der Leitfähigkeit des Einbettmittels für die spätere elektrolytische Politur wurde vor dem Einbetten in Polyfast ein leitfähiger Kanal aus Alufolie mithilfe eines Tropfens Sekundenkleber an der Probe angebracht.

Die Schliffherstellung an den eingebetteten Proben erfolgte maschinell mit der Schleifmaschine Tegra Pol-31 der Firma Struers um eine idente Schliffpräparation für alle 26 Proben sicher zu stellen. Die durchgeführten Schleif- und Polierschritte mit der jeweiligen Schleif- bzw. Polierdauer und dem verwendeten Anpressdruck sind in Tab. 3 und Tab. 4 angeführt und waren für alle Proben ident. Die Schleifpapier-Körnungen in Tab. 3 sind nach den vom europäischen Verband der Schleifmittelhersteller (FEPA) klassifizierten Kategorien angeführt.

Tab. 3: Durchgeführte Schleifschritte für alle untersuchten Proben.

Schleifschritt	Körnung Schleifpapier	Schleifdauer	Anpressdruck	Schleif- geschwindigkeit
	<i>nach FEPA</i>	<i>min</i>	<i>N</i>	<i>Upm</i>
1	P320	1	10	300
2	P800	1	10	300
3	P1000	2	10	300
4	P1200	2	10	300
5	P2000	2	10	300

Tab. 4: Durchgeführte Polierschritte für alle untersuchten Proben.

Polierschritt	Körnung Diamant- suspension	Polierdauer	Anpressdruck	Polier- geschwindigkeit
	$\mu\text{m}$	<i>min</i>	<i>N</i>	<i>Upm</i>
1	3	4	10	150
2	1	4	10	150

Der erste Schleifschritt erfolgte mit einer sehr groben Körnung P320 und diente lediglich dazu die Einbettmasse, welche die Probe bedeckte abzutragen, sowie die Hälfte der zylinderförmigen Proben parallel zur Zylinderachse abzutragen um eine möglichst große Schlifffläche für die folgenden EBSD- und XRD-Messungen zu schaffen. Um Korrosion der Schlifffläche zwischen den einzelnen Schleif- und Polierschritten zu unterbinden, wurden die Proben unmittelbar nach jedem Schleif- und Polierschritt gründlich mit Ethanol gereinigt. Nach Beendigung des Poliervorganges erfolgte eine dreiminütige Ultraschallreinigung in Isopropanol um eventuelle Poliermittelreste auf den Schliffen zu entfernen. Für alle Schleif- und Polierschritte wurde bewusst ein sehr geringer Anpressdruck von nur 10 N pro Probe gewählt um eine spannungsinduzierte Umwandlung des RA in Martensit zu unterbinden. Besonders bei grobkörnigem Schleifpapier ist auf einen möglichst geringen Anpressdruck beim Schleifen zu achten. Grund hierfür ist, dass mit steigender Korngröße des Schleifpapiers der Kontakt zwischen dem Schleifmedium und der Probe abnimmt. Dies führt zu höheren Spannungen auf der Probenoberfläche im Vergleich zu Schleifpapier mit feinerer Körnung und daher größerer Kontaktfläche mit der Probenoberfläche. Darüber hinaus können grobe Schleifpartikel tiefer in die Probenoberfläche eindringen und erzeugen dadurch eine größere und tiefere plastische Zone [45]. Im Gegensatz zu den gröberen Schleifpapierkörnungen haben die für die Politur eingesetzten Diamantsuspensionen mit Körnungen von 1-3  $\mu\text{m}$  nur einen sehr geringen Einfluss auf den RA-Gehalt in der Probe. Erst ab einer Körnung von mehr als 3  $\mu\text{m}$  treten bei einem Anpressdruck von 20 N ausreichend hohe Spannungen auf, die eine martensitische Umwandlung des RA im Bereich der

Probenoberfläche bewirken [45]. Die durch die Probenpräparation eingebrachten Spannungen hängen stark von der Korngröße des verwendeten Schleif- bzw. Poliermediums ab und nehmen von der Probenoberfläche in Richtung Probenmitte hin ab, siehe Abb. 18 [45].

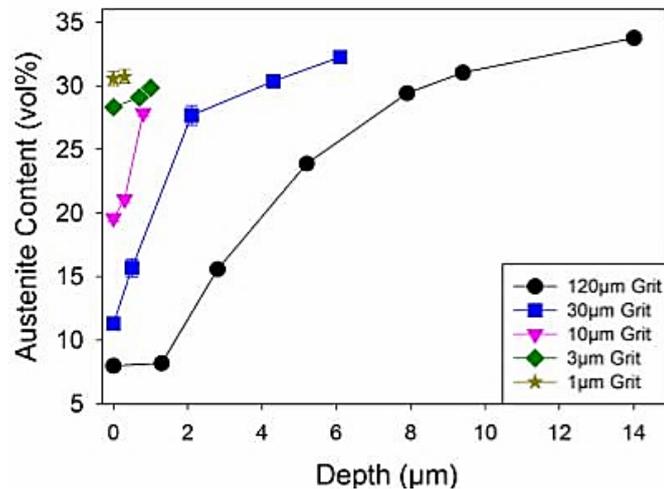


Abb. 18: Einfluss der Körnung des Schleif- bzw. Poliermediums auf die Tiefe der plastisch deformierten Zone an der Probenoberfläche und die Höhe des verbleibenden RA-Gehalts [45].

### 3.3.2. Elektrolytische Politur

Um eine spannungsfreie Probenoberfläche und ausreichend Kontrast für die EBSD- und XRD-Messungen zu erzielen, wurden alle leitfähig eingebetteten Proben elektrolytisch poliert. Die elektrolytische Politur diente in erster Linie dazu die durch die vorhergegangenen Schleif- und Poliervorgänge plastisch deformierte Probenoberfläche abzutragen und einen möglichst spannungsfreien Probenzustand zu schaffen. Für die elektrolytische Politur wurde das Gerät Lectropol-5 der Firma Struers mit dem für Stahlproben gebräuchlichen, ebenfalls von der Firma Struers stammenden Elektrolyten A2 (aktiviert) verwendet.

Zur Bestimmung der optimalen Polierspannung bei einer Polierzeit von 10 s, einer Flussraten-Einstellung von Stufe 7 und einer Polierfläche von 2 cm<sup>2</sup>, wurde eine Stromdichte-Spannungskurve für das Spannungsintervall [0;40V] aufgenommen, siehe Abb. 19 (a).

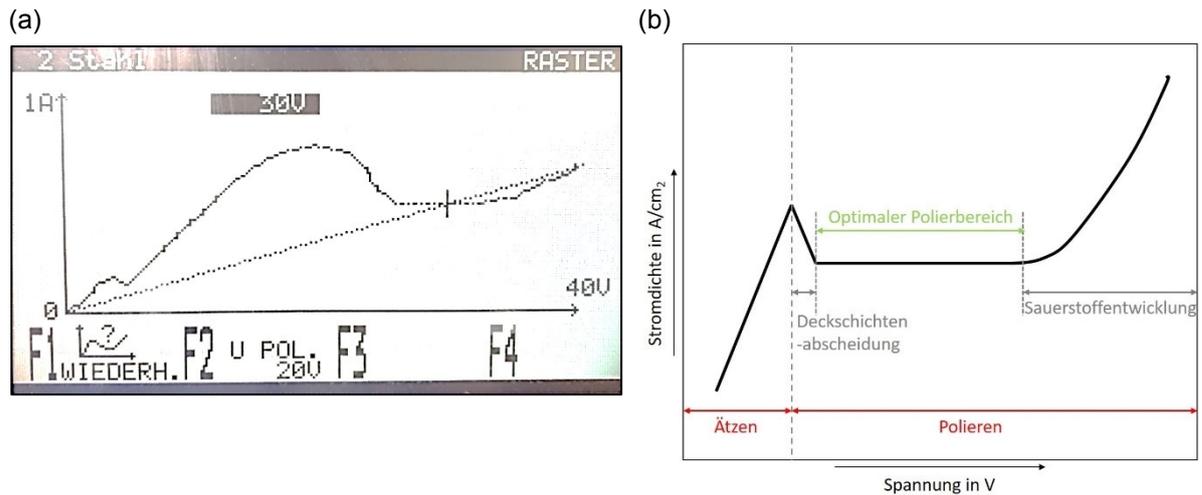


Abb. 19: Reale Stromdichte-Spannungskurve (a) und schematische Darstellung der idealen Stromdichte-Spannungskurve (b) zur Ermittlung der optimalen Polierspannung.

Die optimale Spannung für die elektrolytische Politur ist, laut der Gebrauchsanleitung des Poliergeräts Lectropol-5, durch den waagrechten Teil der Stromdichte-Spannungskurve, in dem der Strom durch die Probe trotz ansteigender Spannung konstant bleibt, gegeben, siehe Abb. 19 (b). Im Spannungsbereich vor dem waagrechten Kurventeil, kommt es zu einem Rückgang des Stroms durch die Probe und zur Abscheidung von Deckschichten. Unmittelbar nach dem waagrechten Teil steigt der Strom durch die Probe wieder stark an, das führt zu Sauerstoffentwicklung [46]. Um einen optimalen Abtrag zu erreichen, wurde ein Spannungswert von 30 V, welcher ca. in der Mitte des waagrechten Teils der Stromdichte-Spannungskurve liegt, siehe Markierung in Abb. 19 (a), gewählt. Nachdem die für den gewählten Polierbereich und die eingestellte Flussraten-Stufe optimale Polierspannung bestimmt war, wurden weitere Versuche zur Ermittlung der idealen Polierzeit gestartet. Dazu wurden drei Proben derselben Schweißnaht mit jeweils 30 V Spannung und unterschiedlichen Polierzeiten auf einer Fläche von 2 cm<sup>2</sup> elektrolytisch poliert. Die Parameter für die elektrolytische Politur dieser drei Versuchsproben sind in Tab. 5 angeführt. Hierbei sind die variierten Polierzeiten grün hinterlegt. Vor der Politur wurden die Versuchsproben zum Zweck der Reinigung 3 min in Isopropanol ultraschallgereinigt.

Tab. 5 Parameter zur Bestimmung der idealen Polierzeit an den Versuchsproben V1, V2 und V3.

Probe	Spannung	Polierzeit	Polierfläche	Flussrate
	V	s	cm <sup>2</sup>	-
V1	30	10	2	7
V2	30	14	2	7
V3	30	18	2	7

Da die für die elektrolytische Politur gewählte Maske mit einer Polierfläche von  $2 \text{ cm}^2$  größer als die Probenfläche von ca.  $0,4 \text{ cm}^2$  ist, wurden die Ränder der Proben mit handelsüblichem Klebeband abgeklebt, sodass der Elektrolyt nur mit der Probe und nicht auch mit dem Einbettmittel in Kontakt kam. Die verglichen mit der Probenoberfläche große Polierfläche wurde bewusst gewählt um zu sicherzustellen, dass bei allen Proben die gesamte Probenoberfläche poliert wird und um ein mögliches Verrutschen der Probe beim Auflegen auf die Polier-Maske, bzw. beim Anbringen des Kontaktarms des Poliergeräts auszugleichen.

Nach der elektrolytischen Politur folgte eine Untersuchung der Oberflächen der Proben V1, V2 und V3 mittels Lichtmikroskopie. Die Ergebnisse der lichtmikroskopischen Untersuchung am Gerät Axio Imager der Firma Zeiss sind in Abb. 20 und Abb. 21 gegenübergestellt. Hierbei zeigt Abb. 20 Übersichtsaufnahmen und Abb. 21 detailliertere Aufnahmen der elektrolytisch polierten Probenoberfläche.

Aus den Übersichtsaufnahmen mit 50-facher Vergrößerung (Abb. 20) ist ersichtlich, dass für alle drei gewählten Polierzeiten von 10, 14 und 18 s ein lokal unterschiedlich starker Abtrag der Probenoberfläche erfolgte. Es liegen jeweils dunkel erscheinende, stärker angeätzte und heller erscheinende, nur leicht angeätzte Bereiche auf den Probenoberflächen vor. Dabei weist die Probe V3 mit der längsten Polierzeit von 18 s den größten Kontrast auf, siehe Abb. 20 (c).

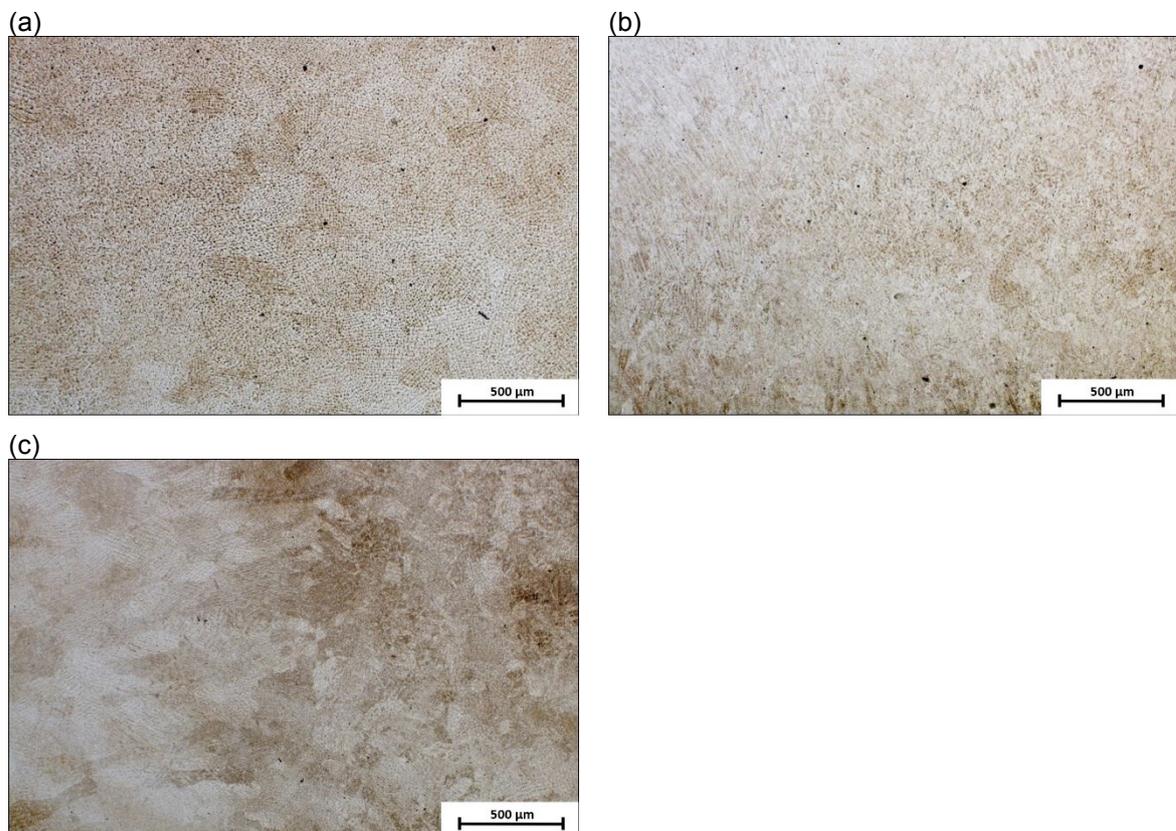


Abb. 20: Übersichtsaufnahmen der elektrolytisch polierten Oberflächen der Proben V1 (a), V2 (b) und V3 (c) bei 50-facher Vergrößerung.

Aus den Detailaufnahmen mit 1000-facher Vergrößerung, siehe Abb. 21, geht hervor, dass der lokale Kontrast für alle drei Versuchsproben V1, V2 und V3 gut ist. Die Proben V2 und V3 mit 14 s, bzw. 18 s Polierzeit wurden aber, wie schon anhand Abb. 20 erkennbar, tendenziell stärker angeätzt als die Probe V1.

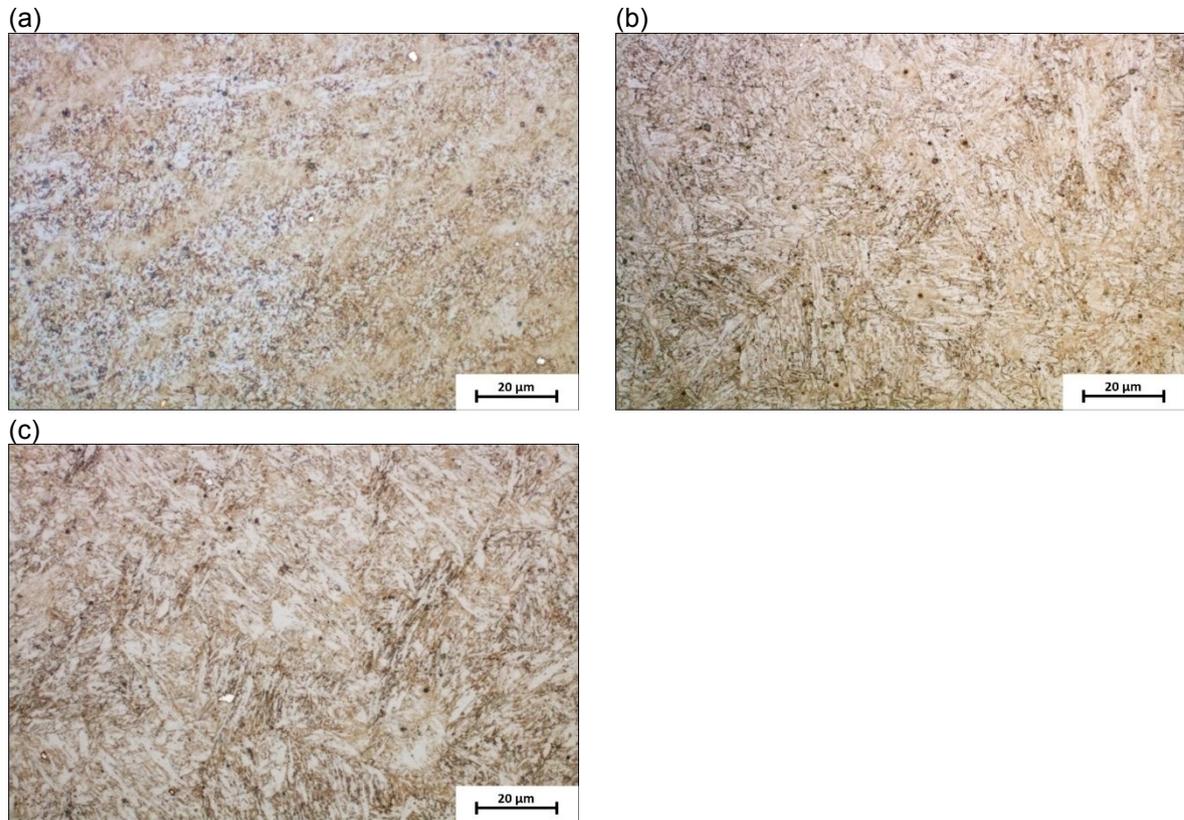


Abb. 21: Detailaufnahmen der elektrolytisch polierten Oberflächen der Proben V1 (a), V2 (b) und V3 (c) bei 1000-facher Vergrößerung.

Nur durch die lichtmikroskopischen Untersuchungen der Versuchsproben war nicht eindeutig beurteilbar welche Parameter der elektrolytischen Politur sich am besten für die EBSD- bzw. XRD-Messungen der Schweißgutproben eignen, da die Probenoberflächen sich bei Begutachtung im Lichtmikroskop nicht wesentlich voneinander unterschieden. Zur eindeutigen Festlegung der idealen Zeit für die elektrolytische Politur wurde für die drei Versuchsproben V1, V2 und V3 zusätzlich ein ca.  $30 \times 30 \mu\text{m}$  großer EBSD-Scan an jeweils fünf Stellen der Probenoberfläche durchgeführt. Für alle Versuchsproben wurden repräsentative Inverse-Pole-Figure (IPF)-Maps aufgenommen. Die den IPF-Maps zugehörige Legende ist in Abb. 22 ersichtlich. Sie gilt sowohl für die IPF-Maps der Versuchsproben V1, V2 und V3 in Abb. 23, als auch für alle anderen IPF-Maps in dieser Masterarbeit.

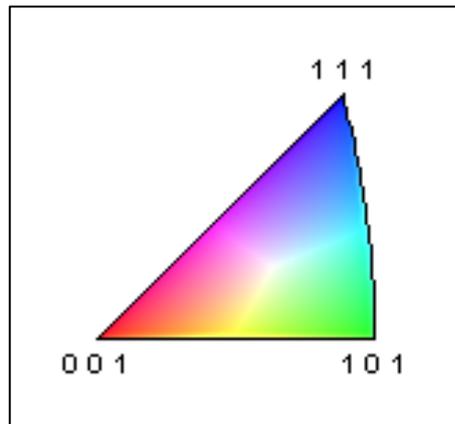


Abb. 22: Legende für die IPF-Maps der EBSD-Messungen.

Zur besseren Beurteilung der EBSD-Scan-Qualität wurden die IPF-Maps in Abb. 23 jeweils mit dem Confidence Index (CI) (linke Bilder) und der Image Quality (IQ) (rechte Bilder) überlagert.

Abb. 24 zeigt REM-Bilder (linke Bilder) und die jeweils zugehörigen, mit dem CI überlagerten, Phase-Maps (rechte Bilder) für die drei Versuchsproben V1, V2 und V3. Aus Abb. 23 ist ersichtlich, dass die Qualität der Scans mit steigender elektrolytischer Polierzeit abnimmt. Dies zeigt sich in Form einer dunkleren Färbung der IPF-Maps. Je dunkler das Bild erscheint, desto geringer sind die Werte für den CI und die IQ. Dies kann auf die tiefere Abtragung der Probenoberfläche und die dadurch größere Reliefbildung zurückgeführt werden. Ein starkes Relief auf der Probenoberfläche führt während des Scans teilweise zu einer Abschattung der Kikuchi-Beugungsmuster, d.h. der EBSD-Software stehen weniger Beugungsdaten für die Auswertung zur Verfügung. Das resultiert in einer geringeren EBSD-Scan-Qualität und damit geringeren Werten für den CI, bzw. die IQ. In Abb. 24 bestätigt sich der Sachverhalt aus Abb. 23. Mit steigender elektrolytischer Polierzeit, nimmt die Qualität der Phase-Maps ab.

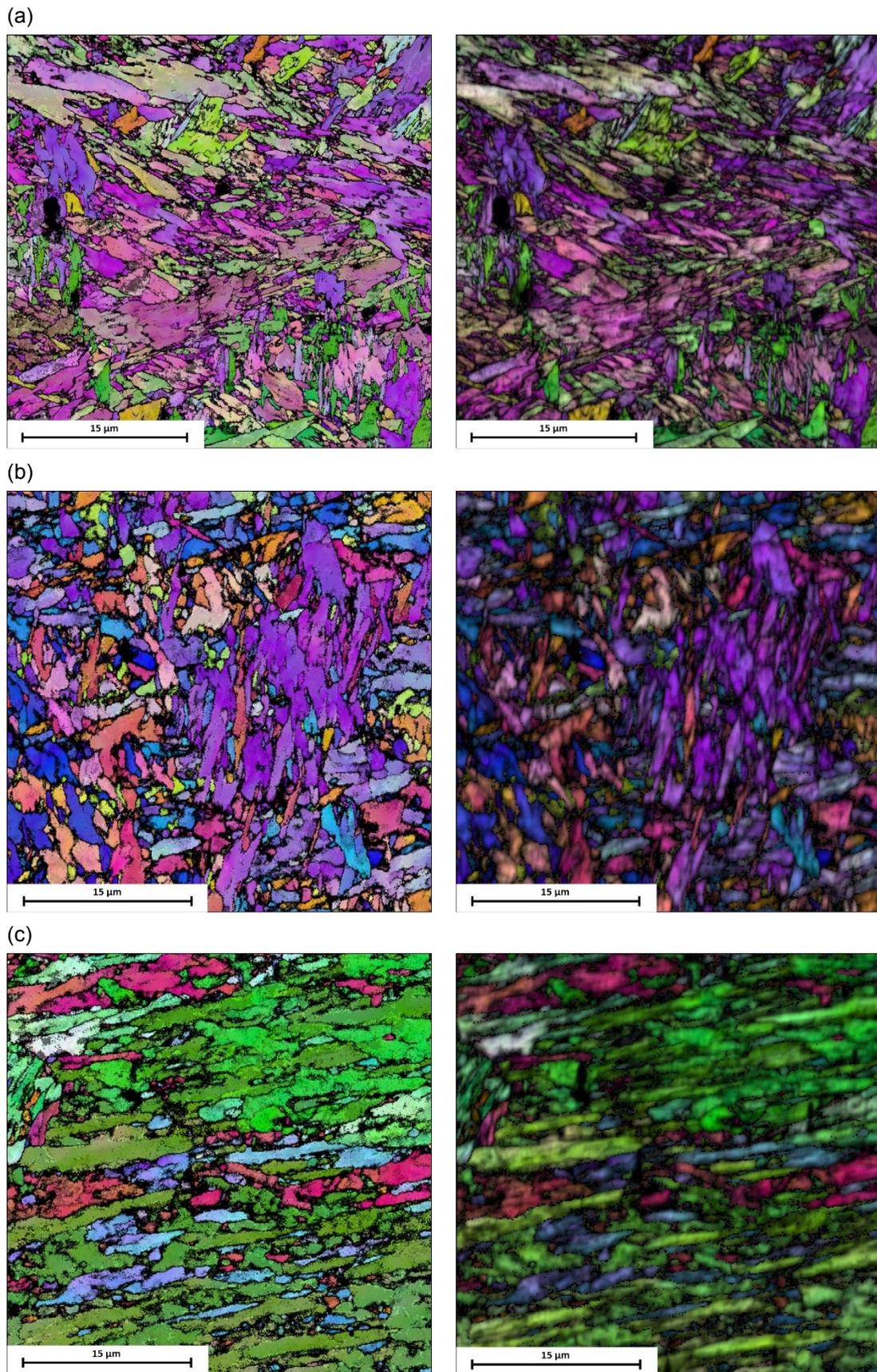


Abb. 23: IPF-Maps der drei Versuchsproben V1 (a), V2 (b) und V3 (c), jeweils mit dem CI (linkes Bild), bzw. mit der IQ (rechtes Bild) überlagert.

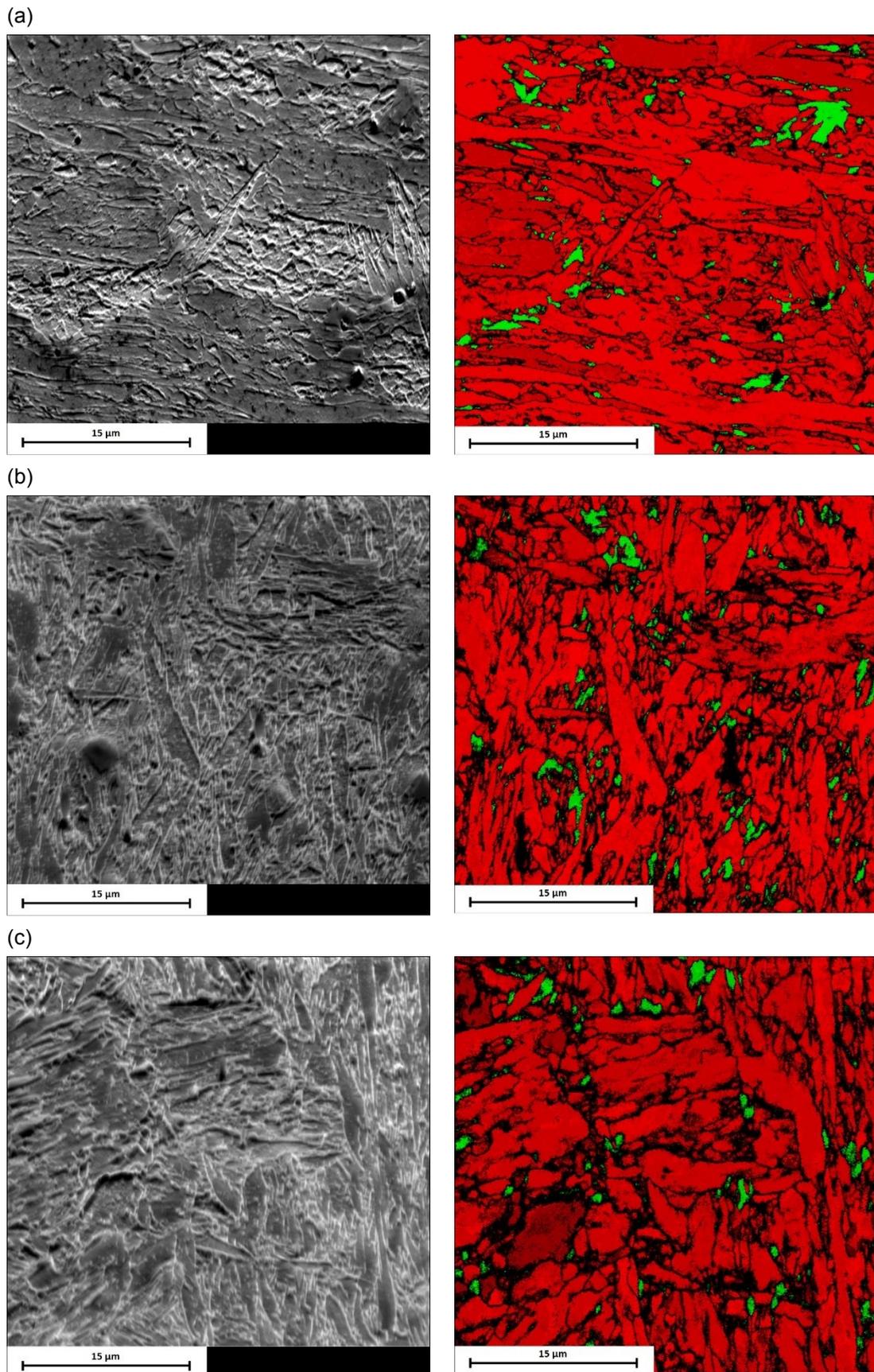


Abb. 24: REM-Bilder (rechtes Bild) und mit dem CI überlagerte Phase-Maps (linkes Bild) der drei Versuchsproben V1 (a), V2 (b) und V3 (c).

Die zu den Phase-Maps in Abb. 24 zugehörigen CI-Werte für die jeweilige Messung der Versuchsproben V1, V2 und V3 sind in Tab. 6 angeführt. Es ist ersichtlich, dass mit steigender elektrolytischer Polierzeit der durchschnittliche CI der EBSD-Scans geringer wird.

Tab. 6: CI-Werte zu den in Abb. 24 gezeigten Phase-Maps der Versuchsproben V1, V2 und V3.

Versuchsprobe	CI des EBSD-Scans
V1	0,69
V2	0,60
V3	0,55

Aufgrund der Ergebnisse der EBSD-Messungen der Versuchsproben V1, V2 und V3, siehe Abb. 23 und Abb. 24, wurden alle 26 Schweißgutproben jeweils 10 s bei 30 V Spannung und einer Flussraten-Einstellung von Stufe 7 elektrolytisch poliert. Wie auch bei den Versuchsproben wurden die Ränder der Probe mit Klebeband umrandet, sodass die Einbettmasse vor dem auftreffenden Elektrolyten geschützt ist und nur ein Abtrag der Probenoberfläche erfolgt. Vor dem elektrolytischen Polieren wurden die Proben 3 min in Isopropanol ultraschallgereinigt und direkt nach dem 10 s dauernden Poliervorgang, bevor das Klebeband von der Einbettmasse entfernt wurde, erfolgte eine Spülung der Probenoberfläche mit Ethanol um die vorliegenden Elektrolytreste zu entfernen. Nach dem elektrolytischen Poliervorgang erfolgte erneut eine Ultraschallreinigung der Proben in Isopropanol.

### 3.4. Verwendete Messparameter

#### 3.4.1. EBSD-Messparameter

Die EBSD-Messungen der elektrolytisch polierten, eingebetteten Schweißgutproben wurden am FIB FEI Versa 3D DualBeam mit der Software TSL OIM Data Collection 7 durchgeführt. Dabei wurden für jede Probe jeweils fünf EBSD-Scans mit den in Tab. 7 angeführten Messparametern aufgenommen und auf ihren Anteil an RA im martensitischen Gefüge untersucht.

Tab. 7: Messparameter der EBSD-Messungen.

<b>Beschleunigungsspannung</b>	20 kV
<b>Spot-Size</b>	3,0
<b>Mode</b>	Analytical Mode
<b>Phasen</b>	Austenit (kfz)
	Ferrit (krz)
<b>Parameter EBSD-Kamera</b>	4x4 Binning
	155 fps
	0,8-0,9 Cl

### 3.4.2. XRD-Messparameter

Die XRD-Messungen wurden am Diffraktometer D8 Advance der Firma Bruker, unter Verwendung der in Tab. 8 aufgelisteten Messparameter, durchgeführt. Die Proben wurden während der Messung über einen Winkelbereich von  $2\theta$  zwischen  $30^\circ$  und  $90^\circ$  kontinuierlich gedreht um den Effekt möglicher gerichteter Strukturen aus der Erstarrung der Schweißnähte auszugleichen und darüber hinaus eine größere Menge an Messdaten für eine bessere Statistik zu erhalten.

Tab. 8: Messparameter der XRD-Messungen.

<b>Parameter Röntgenquelle</b>	40 kV
	20 mA
<b>Winkelbereich</b>	$30^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$
<b>Angulare Schrittweite</b>	$0,1^\circ$
<b>Scan-Art</b>	Röntgengoniometer und Detektor gekoppelt
<b>Probendrehung</b>	Ja
<b>Detektortyp</b>	Sol X

Für den Winkelbereich  $2\theta$  der XRD-Messungen wurde das Intervall  $[30; 90^\circ]$  festgelegt, damit jeweils drei Austenit- $((111)_A, (200)_A, (220)_A)$  und drei Martensit-Reflexe  $((110)_M, (200)_M, (211)_M)$  für die quantitative Auswertung der Phasenanteile zur Verfügung standen.

Die Scan-Art wurde so gewählt, dass das Röntgengoniometer und der Detektor zu jeder Zeit des XRD-Scans denselben Winkel  $\theta$  mit der Horizontalen einschließen, sich im Laufe des Scans also jeweils um denselben Betrag von  $\theta$  aufeinander zubewegen, wie in Abb. 25 schematisch dargestellt.

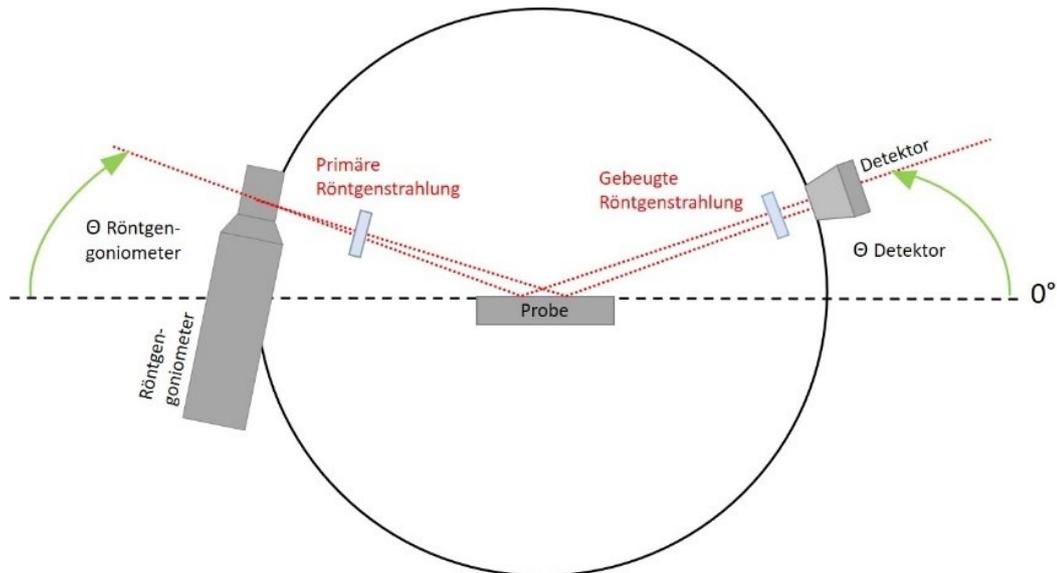


Abb. 25: Prinzip-Skizze eines Röntgendiffraktometers mit Kopplung von Röntgengoniometer und Detektor.

### 3.5. Auswertung der Messergebnisse

#### 3.5.1. Auswertung XRD

Die mittels XRD bestimmten Beugungsmuster  $I(2\theta)$  wurden jeweils mit zwei verschiedenen Methoden ausgewertet: Zum einen wurde eine automatische Rietveld-Analyse mit dem Programm TOPAS der Firma Bruker durchgeführt, zum anderen wurde eine manuelle Auswertung auf Basis der, unter Berücksichtigung der Probenchemie berechneten, R-Faktoren vorgenommen. In den folgenden Abschnitten wird auf beide durchgeführten Methoden der Auswertung im Detail eingegangen.

#### Rietveld-Methode

Die Rietveld-Methode wurde mit dem Ziel entwickelt möglichst detaillierte Informationen zu Kristallstrukturen aus Beugungsdaten zu gewinnen. Sie dient der Verfeinerung von Strukturparametern und zahlreichen weiteren Parametern, welche die Einflüsse des Messgerätes, diverser beugungsoptischer Effekte und der Probe berücksichtigen und basiert auf der wiederholten Ausführung der kleinstes-Quadrat Methode um die beste Annäherung eines berechneten Beugungsmusters an das tatsächlich aufgenommene Beugungsmuster  $I(2\theta)$  zu erreichen [47]. Die im Rahmen dieser kleinstes-Quadrat Methode minimierte Größe ist das Residuum  $S_y$ , siehe Formel (18).

$$S_y = \sum_i w_i * (y_i - y_{bi})^2 \quad (18)$$

In Formel (18) ist  $w_i$  der reziproke Wert der an der Stelle  $i$  gemessenen Intensität  $y_i$  und  $y_{bi}$  ist die für diese Stelle  $i$  berechnete Intensität [47].

Die berechneten Intensitäten  $y_{bi}$ , setzen sich gemäß Formel (19) aus dem Skalierungsfaktor  $s$ , der Lorentz-Konstante  $L_K$  der Reflexions-Profilfunktion  $\phi$ , der Vorzugsorientierung  $P_K$ , dem Absorptionsfaktor  $A$ , dem Strukturfaktor  $F_K$  und der Hintergrund-Intensität an Stelle  $i$   $y_{Hi}$  zusammen. Der Index  $K$  steht dabei für die Miller-Indizes  $hkl$  der jeweiligen Bragg-Reflexion und der Absorptionsfaktor  $A$  hängt stark von der Geometrie des Messgerätes ab [47].

$$y_{bi} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{Hi} \quad (19)$$

Für die Reflexions-Profilfunktion  $\phi$  liegen zahlreiche verschiedene Ansätze wie z.B. die Gauss-, Lorentz-, pseudo-Voigt- oder Pearson-Funktion vor [47,48]. Die Reflexions-Profilfunktion  $\phi$  berücksichtigt neben Einflüssen aus der Messung wie etwa Asymmetrien des Reflexionsprofils auch Einflüsse des Probenmaterials wie z.B. Aberrationen durch Absorptionen, Verschiebungen der Probenposition oder verbreiterte Peaks aufgrund von Spannungen in der Probe [47].

Zur Abschätzung der Qualität des berechneten Beugungsmusters, können unterschiedliche Kriterien herangezogen werden. Eine Größe, die dafür häufig verwendet wird, ist der X-Wert, der sogenannte „Goodness of Fit“-Faktor, siehe Formel (20) [47,48].

$$\chi^2 = \frac{R_{gP}}{R_{erw}} \quad (20)$$

Formel (20) zeigt, dass sich der X-Wert aus den zwei Größen  $R_{gP}$  und  $R_{erw}$  zusammensetzt. Dabei ist  $R_{gP}$  der R-Wert des gewichteten Profils und  $R_{erw}$  der statistisch erwartete R-Wert, siehe Formel (21) und (22). Die Größe  $y_i(gem)$  in Formel (21) und (22) entspricht der gemessenen Intensität beim  $i$ -ten Schritt und die Größe  $y_i(ber)$  entspricht der berechneten Intensität beim  $i$ -ten Schritt.  $w_i$  ist die Gewichtung der Werte und gleich dem reziproken Wert der gemessenen Intensität beim Schritt  $i$  [48].

$$R_{gP} = \left\{ \frac{\sum_i w_i [y_i(gem) - y_i(ber)]^2}{\sum_i w_i [y_i(gem)]^2} \right\} \quad (21)$$

$$R_{erw} = \left[ \frac{N - P}{\sum_i^N w_i [y_i(gem)]} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

Für den Fall einer perfekten Näherung entspricht der  $R_{GP}$ -Wert dem  $R_{erw}$ -Wert und der „Goodness of Fit“-Wert  $X$  beträgt 1 [48].

Ein zufriedenstellender  $X$ -Wert beträgt 1,3 oder weniger; höhere Werte wie z.B.  $X=1,7$  sind ein Indiz dafür, dass ein anderes Modell für die Reflexions-Profilfunktion  $\phi$  verwendet werden sollte. Sehr geringe  $X$ -Werte sind hingegen ein Indiz für Beugungsmuster mit sehr hohem Hintergrund oder dafür, dass die statistischen Fehler bei der Erfassung des Beugungsmusters sehr viel größer sind, als die Fehler des für die Näherung verwendeten Modells [47].

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurde das Programm TOPAS der Firma Bruker zur Auswertung der XRD-Daten angewandt. Für die Durchführung der Rietveld-Analyse mussten dem Diagramm neben den XRD-Parametern auch Informationen zu den Kristallstrukturen der vorliegenden Phasen übermittelt werden, sodass die Software die Beugungsreflexe in kfz-Austenitreflexe und krz-Martensitreflexe unterteilen kann und per Rietveld-Analyse automatisch die optimale Näherung für das aufgezeichnete Beugungsmuster findet, sowie die Martensit- und Austenit-Anteile ausgibt.

### Manuelle Auswertung mit R-Faktoren

Die manuelle Auswertung der Röntgenbeugungsmuster basiert auf dem in Formel (23) beschriebenen Ansatz für die integrierte Intensität  $I_p^{hkl}$  eines ausgewählten Beugungsreflexes mit den Miller-Indizes (hkl) einer Phase P [49].

$$I_p^{hkl} = \left( \frac{I_0 e^4}{m^2 c^4} \right) \left( \frac{\lambda^4 A}{32\pi r} \right) \frac{1}{v^2} [ |FF| p * LP * e^{-2M} ] * A(\theta) * V_p \quad (23)$$

Viele der Parameter in Formel (23) können zur besseren Übersicht in Form einer Konstante  $K$ , gemäß Formel (24), zusammengefasst werden:  $K$  ist dabei eine Konstante, die vollkommen unabhängig von der Art der Probe ist und ausschließlich von Maschinenparametern des verwendeten Röntgendiffraktometers, sowie der Art der Strahlung abhängt. Die Größen  $I_0$  und  $A$  in Formel (24) für die Konstante  $K$  stehen für die Intensität bzw. die Querschnittsfläche des einfallenden Strahls,  $r$  ist der Radius des Diffraktometers und  $c$  ist die Lichtgeschwindigkeit. Die Größen  $e$  und  $m$  stehen für die Ladung und Masse eines Elektrons [49].

$$K = \left( \frac{I_0 e^4}{m^2 c^4} \right) \left( \frac{\lambda^4 A}{32 \pi r} \right) \quad (24)$$

Ein weiterer Term der verkürzten Schreibweise der integrierten Intensität  $I_P^{hkl}$  in Formel (26) ist der Faktor  $R_P^{hkl}$ . Dieser ist proportional der theoretischen Intensität und hängt, gemäß Formel (25), von der beugenden Netzebene (hkl), dem Beugungswinkel  $\theta$ , sowie der Kristallstruktur und Zusammensetzung der gemessenen Phase P ab. Die Größe  $v$  ist dabei das Volumen der Einheitszelle von Phase P und der Term  $1/v^2$  ist ein Maß für die Anzahl der beugenden Einheitszellen innerhalb der Probe. Das Volumen der Einheitszelle kann in kubischen Phasen, wie es für angelassenen Martensit mit RA der Fall ist, über die Seitenlänge der Einheitszelle  $a$  mit  $v=a^3$  berechnet werden. Häufig wird jedoch, wie bei den Berechnungen im Rahmen dieser Masterarbeit, der Einfluss des C-Gehaltes auf das Volumen der Einheitszelle berücksichtigt, siehe Formel (30).  $|FF|$  ist der mit seiner komplex Konjugierten multiplizierte Strukturfaktor  $F$ ,  $p$  ist der Multiplizitätsfaktor der jeweiligen Reflexion (hkl), Erklärung siehe Kap. 2.5.1,  $e^{-2M}$  ist der Temperatur- bzw. Debye-Wallner Faktor und  $LP$  ist der vom Beugungswinkel  $\theta$  abhängige Lorentz-Polarisationsfaktor [49].

$$R_P^{hkl} = \frac{1}{v^2} \left[ |FF| * p * \left( \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2(\theta) * \cos(\theta)} \right) * e^{-2M} \right] \quad (25)$$

$$= \frac{1}{v^2} [|FF| * p * LP * e^{-2M}]$$

Diese Vereinfachungen durch Zusammenfassung einiger Größen zur Konstante  $K$  und zum Faktor  $R_P^{hkl}$  resultieren in einer verkürzten Schreibweise der integrierten Intensität  $I_P^{hkl}$ , gemäß Formel (26). In dieser kürzeren Schreibweise ist  $\mu$  der lineare Absorptionskoeffizient des Phasengemisches, welcher gleich zweimal dem Absorptionskoeffizient  $A(\theta)$  ist und  $V_P$  ist das Volumen der Phase P mit der integrierten Intensität  $I_P^{hkl}$  [49].

$$I_P^{hkl} = \frac{K * R_P^{hkl} * V_P}{2\mu} \quad (26)$$

Für eine zweiphasige Probe, aus Martensit M und Restaustenit A können die integrierten Intensitäten  $I_M^{hkl}$  und  $I_A^{hkl}$  in Verhältnis gesetzt werden, was den Wegfall der für die Messung konstanten Größen  $K$  und  $2\mu$  bewirkt. Eine Umformung auf das Verhältnis der Volumina  $V_A$  und  $V_M$  der beiden Phasen führt zu Formel (27) [49].

$$\frac{V_A}{V_M} = \frac{I_A^{hkl} * R_M^{hkl}}{I_M^{hkl} * R_A^{hkl}} \quad (27)$$

Der Austenit-Volumenanteil in der Probe kann, sofern keine weiteren Phasen vorliegen und daher  $V_M + V_A = 100\%$  gilt, nach Formel (28) anhand jeweils einem einzelnen Austenit- und Martensit-Reflex berechnet werden [49].

$$V_A = \frac{\frac{I_A^{hkl}}{R_A^{hkl}}}{\frac{I_M^{hkl}}{R_M^{hkl}} + \frac{I_A^{hkl}}{R_A^{hkl}}} \quad (28)$$

In der Regel sollten bei der Bestimmung des Austenit-Volumenanteils anhand von Röntgenbeugungsmustern jedoch mehrere Austenit- und Martensit-Reflexe zur Berechnung herangezogen werden um eventuell vorliegende Vorzugsorientierungen auszugleichen [49].

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurde die Berechnung der Austenit-Volumenanteile unter Verwendung von insgesamt sechs Beugungsreflexen, jeweils drei Martensit- und drei Austenit-Reflexen durchgeführt. Da die Erfassung des Röntgenbeugungsmusters über einen Winkelbereich  $2\theta$  zwischen  $30$  und  $90^\circ$  erfolgte, wurden die (111)-, (200)- und (220)-Austenitreflexe, sowie die (110)-, (200)-, und (211)-Martensitreflexe für die Berechnung des RA-Volumenanteils herangezogen.

Die Verhältnisse  $I_{hkl}/R_{hkl}$  der einzelnen Reflexe mit den Miller-Indizes (hkl) wurden dabei gemäß Formel (29) aufsummiert [49].

$$V_A = \frac{\frac{1}{3} \sum_{i=1}^n \left( \frac{I_{Ai}^{hkl}}{R_{Ai}^{hkl}} \right)}{\frac{1}{3} \sum_{i=1}^n \left( \frac{I_{Ai}^{hkl}}{R_{Ai}^{hkl}} \right) + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^n \left( \frac{I_{Mi}^{hkl}}{R_{Mi}^{hkl}} \right)} \quad (29)$$

Die für die Berechnung der R-Faktoren der einzelnen Beugungsreflexe (hkl) (siehe Formel (25)) der jeweiligen Legierung benötigten Größen sind in Tab. 9 zusammengefasst. Diese in Tab. 9 angeführten Werte für die  $2\theta$ -Positionen der (hkl)<sub>A</sub>- und (hkl)<sub>M</sub>-Reflexe, die Multiplizitätsfaktoren  $p$ , die Lorentz- Polarisationsfaktoren  $LP$  und die Debye-Wallner Temperaturfaktoren  $e^{(-2M)}$  stammen aus dem Zeitschriftenartikel „Retained Austenite and Its Measurement by X-Ray Diffraction“ von Jatczak et al. [49]. Das für  $\lambda$  eingesetzte Wellenlängen-Verhältnis von Cu- und Fe-Strahlung  $\lambda_{Cu}/\lambda_{Fe}$  beträgt dabei  $0,884$  [49].

Das Volumen der Einheitszelle wurde unter Berücksichtigung des C-Gehaltes für jede Legierung gesondert nach Formel (30) berechnet. Der Einfluss der anderen

Legierungselemente bleibt dabei unberücksichtigt, da nur der C-Gehalt der Legierung signifikanten Einfluss auf die Gitterparameter der kubischen Kristallstruktur von Austenit und Martensit hat [49,50].

$$v = (3,548 + 0,044 * m\% C)^3 \quad (30)$$

Tab. 9: Größen für die Berechnung der R-Faktoren [49].

Beugungsebene	111 <sub>A</sub>	110 <sub>M</sub>	200 <sub>A</sub>	200 <sub>M</sub>	220 <sub>A</sub>	211 <sub>M</sub>
2θ	43,60	44,60	50,80	65,00	74,60	82,20
sin(θ)/λ	0,241	0,246	0,278	0,348	0,393	0,426
p	8	12	6	6	12	24
LP	11,91	11,31	8,420	4,840	3,660	3,130
e <sup>(-2M)</sup>	0,960	0,956	0,944	0,913	0,900	0,875

Der Strukturfaktor F der Legierung berechnet sich für die kubischen Kristallsysteme von Martensit und Austenit gemäß Formel (31) und ist eine Summe der, nach dem jeweiligen Massenanteil  $w_i$  in der Legierung gewichteten, Strukturfaktoren  $F_i$  der einzelnen Legierungselemente  $i$  [49]. Der Wert für  $\Delta f$  beträgt für Cu-Strahlung -1,5 und wurde ebenfalls dem Zeitschriftenartikel „Retained Austenite and Its Measurement by X-Ray Diffraction“ von Jatzczak et al. [49] entnommen.

$$F = \sum_i F_i * w_i = \sum_i 4(f_i - \Delta f) * w_i = \sum_i 4 f'_i * w_i \quad (31)$$

Demnach lautet der mit seiner komplex Konjugierten multiplizierte Strukturfaktor |FF| wie in Formel (32) angegeben [49].

$$|FF| = F^2 = 16 * \left( \sum_i f'_i * w_i \right)^2 \quad (32)$$

Die für die Berechnung des Strukturfaktors F benötigten Werte für die Atombeugungsfaktoren  $f_i$  der verschiedenen Legierungselemente sind in Tab. 10, bzw. Tab. 11 in Abhängigkeit der jeweiligen sin(θ)/λ-Werte zusammengefasst. Hierbei ist anzumerken, dass die Atombeugungsfaktoren in Tab. 10 aus dem Anhang des Buches „Elements of X-Ray Diffraction“ von Cullity und Stock [35] stammen.

In Tab. 11 wurden die Werte aus Tab. 10 für die jeweiligen  $\sin(\theta)/\lambda$ -Werte der in der Berechnung berücksichtigten Beugungsebenen  $(111)_A$ ,  $(200)_A$ ,  $(220)_A$ ,  $(110)_M$ ,  $(200)_M$  und  $(211)_M$  interpoliert.

Tab. 10: Atomare Beugungsfaktoren der Legierungselemente für bestimmte Werte  $\sin(\theta)/\lambda$  [35].

$\sin(\theta)/\lambda$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Fe	26,0	23,1	18,9	15,6	13,3	11,6
C	6,0	4,6	3,0	2,2	1,9	1,7
Si	14,0	11,4	9,0	8,2	7,2	6,1
Mn	25,0	22,1	18,2	14,9	12,7	11,1
Cr	24,0	21,1	17,4	14,2	12,1	10,6
P	15,0	12,4	10,0	8,5	7,5	6,5
S	16,0	13,6	10,7	9,0	7,9	6,9
Mo	42,0	38,2	32,6	27,6	23,5	20,8
Ni	28,0	25,0	20,7	17,2	14,6	12,7
Cu	29,0	25,9	21,6	17,9	15,2	13,3
Ti	22,0	19,3	15,7	12,8	10,9	9,5
N	7,0	5,8	4,2	3,0	2,3	1,9

Tab. 11: Auf die  $\sin(\theta)/\lambda$ -Werte der für die Berechnung des RA-Gehaltes herangezogenen Beugungsebenen interpolierte atomare Beugungsfaktoren der Legierungselemente.

$\sin(\theta)/\lambda$	0,241	0,246	0,278	0,348	0,393	0,426
Beugungs- ebene	111 <sub>A</sub>	110 <sub>M</sub>	200 <sub>A</sub>	200 <sub>M</sub>	220 <sub>A</sub>	211 <sub>M</sub>
Fe	17,5	17,4	16,3	14,5	13,5	12,9
C	2,7	2,6	2,4	2,1	1,9	1,85
Si	8,9	8,8	8,5	7,7	7,2	6,9
Mn	16,8	16,7	15,6	13,8	12,9	12,3
Cr	16,1	15,9	14,9	13,2	12,2	11,7
P	9,4	9,3	8,8	8,0	7,5	7,2
S	10,0	9,9	9,3	8,4	7,9	7,6
Mo	30,6	30,3	28,7	25,6	23,8	22,8
Ni	19,3	19,1	18,0	16,0	14,8	14,1
Cu	20,1	19,9	18,7	16,6	15,4	14,7
Ti	14,5	14,4	13,4	11,9	11,0	10,5
N	3,7	3,6	3,3	2,7	2,3	2,2

Für die Bestimmung des RA-Anteils nach Formel (29) werden neben den berechneten theoretischen Intensitäten  $R_{Ai}^{hkl}$  und  $R_{Mi}^{hkl}$  auch die integrierten Intensitäten  $I_{Ai}^{hkl}$  und  $I_{Mi}^{hkl}$  der insgesamt sechs Martensit- und Austenit-Beugungsreflexe benötigt. Diese entsprechen den Flächen unter den jeweiligen Beugungsreflexen und wurden mit dem Programm Origin unter Verwendung der „Peak Analyzer“-Funktion berechnet. Die für die in diesem Kap. beschriebene Berechnung benötigten Reflexe der Beugungsebenen  $(111)_A$ ,  $(200)_A$ ,  $(220)_A$ ,  $(110)_M$ ,  $(200)_M$  und  $(211)_M$ , sowie die zugehörigen Reflexgrenzen auf der  $2\theta$ -Achse wurden dabei manuell ausgewählt um eine möglichst genaue Berechnung der Flächen zu garantieren.

In Tab. 12 sind die gemäß des oben beschriebenen Berechnungswegs ermittelten Werte für die R-Faktoren der sechs Beugungsebenen  $(111)_A$ ,  $(200)_A$ ,  $(220)_A$ ,  $(110)_M$ ,  $(200)_M$  und  $(211)_M$  für jede der 13 untersuchten Legierungen angeführt.

Tab. 12: Berechnete R-Faktoren der jeweils drei Martensit- ( $(110)_M$ ,  $(200)_M$  und  $(211)_M$ ) und drei Austenit-Beugungsebenen ( $(111)_A$ ,  $(200)_A$ ,  $(220)_A$ ) der 13 Legierungen.

Legierung	Probenbezeichnung	R-Faktor der jeweiligen Beugungsebene					
		111 <sub>A</sub>	110 <sub>M</sub>	200 <sub>A</sub>	200 <sub>M</sub>	220 <sub>A</sub>	211 <sub>M</sub>
1121	H30	187,6	260,7	83,5	35,7	45,08	67,6
1122	H36	186,9	259,7	83,2	35,6	44,9	67,3
1123	H42	186,6	259,3	83,1	35,5	44,8	67,2
1124	H48	188,4	261,8	83,9	35,9	45,3	67,9
1133	O23	186,4	259,0	83,0	35,5	44,8	67,2
1134	O29	186,5	259,1	83,0	35,5	44,8	67,2
1131	O35	187,2	260,1	83,4	35,6	45,0	67,5
0536	P42	186,4	259,0	83,0	35,4	44,8	67,1
0543	P48	185,6	257,9	82,6	35,3	44,6	66,8
0531	N40	185,8	258,2	82,7	35,3	44,6	66,9
0534	N57	185,9	258,3	82,7	35,3	44,6	66,9
0562	B81	186,7	259,5	83,1	35,5	44,9	67,3
0565	B87	185,0	257,0	82,3	35,2	44,4	66,6

### 3.5.2. Auswertung EBSD

Im Zuge der EBSD-Messungen wurden für jede der 26 Schweißgutproben fünf EBSD-Scans mit jeweils einer Fläche von ca.  $30 \times 30 \mu\text{m}$  durchgeführt. Um lokale Unterschiede im RA-Gehalt abzuschwächen, bzw. einen für die gesamte Probe repräsentativen gemittelten RA-Gehalt zu erhalten, wurden die fünf EBSD-Scanbereiche über die gesamte Probenoberfläche verteilt.

Die Auswertung der daraus resultierenden EBSD-Daten erfolgte hinsichtlich des RA-Anteils in der martensitischen Matrix, sowie der Orientierung der Matrix und des RA unter Verwendung des Programms TSL OIM Analysis 7. Dabei wurde dem Programm zur Datenverfeinerung ein Mindestwert für den CI von 0,1 vorgegeben um grobe Messunsicherheiten vom Ergebnis auszuschließen.

Die resultierenden Phase-Maps und IPF-Maps des gesamten Gefüges, bzw. IPF-Maps der RA-Bereiche, wurden zur besseren Beurteilung der EBSD-Scanqualität jeweils mit dem CI hinterlegt. Aus diesem Grund erscheinen Bildbereiche mit geringen Werten für den CI dunkler und jene mit guter Scanqualität, und in Folge dessen hohen Werten für den CI, heller.

## 4. Ergebnisse

### 4.1. Tabellarische Auflistung der ermittelten RA-Gehalte

#### 4.1.1. Mit EBSD bestimmte RA-Gehalte

Die mittels EBSD-Messungen bestimmten RA-Gehalte der Schweißgutproben entsprechen jeweils dem Mittelwert der RA-Gehalte aus den fünf Einzelscans pro Probe. In Tab. 13 sind die gemittelten RA-Gehalte für alle 26 Schweißgutproben der 13 untersuchten Fülldraht-Legierungen angeführt.

Tab. 13: Mittels EBSD bestimmte RA-Gehalte der 13 untersuchten Fülldraht-Schweißgüter.

Legierungsgruppe	Legierung	Probenbezeichnung	RA-Gehalt in % EBSD
Gruppe 1	1121	H30 O	0,2
		H30 M	2,7
	1122	H36 O	1,0
		H36 M	0,6
	1123	H42 O	3,9
		H42 M	7,8
	1124	H48 O	8,8
		H48 M	13,2
	1133	O23 O	0,9
		O23 M	2,7
	1134	O29 O	1,0
		O29 M	1,9
	1131	O35 O	1,0
		O35 M	1,8
Gruppe 2	0536	P42 O	0,1
		P42 M	0,2
	0543	P48 O	0
		P48 M	0,1
	0531	N40 O	0,3
		N40 M	0,6
	0534	N57 O	0
		N57 M	0
	0562	B81 O	0
		B81 M	0,1
0565	B87 O	0,4	
	B87 M	0,9	

### **IPF- und Phase-Maps**

Mit dem EBSD-Auswerteprogramm TSL OIM Data-Analysis 7 können für den mit EBSD abgerasterten Probenbereich Phase-Maps mit den berechneten Phasenanteilen und IPF-Maps für das gesamte Gefüge oder nur für die RA-Bereiche erstellt werden.

In den folgenden Abb. sind solche Phase- und IPF-Maps mit überlagerten CI für die zwei Schweißzusatzlegierungen 1124 (Gruppe 1, Probenbezeichnung H48M und H48O, hoher RA-Gehalt) und 0543 (Gruppe 2, Probenbezeichnung P48M und P48O, niedriger RA-Gehalt) exemplarisch dargestellt.

In Abb. 26 und Abb. 27 sind jeweils die Phase-Map und die IPF-Map der martensitischen Matrix, sowie der RA-Bereiche für die Proben H48M und H48O der Legierungsgruppe 1 dargestellt. Die ausgewählten Scans der Proben H48M und H48O der Legierung 1124 weisen sehr hohe RA-Gehalte von 8,7 und 9,2 % auf. Die Verteilung des RA in der martensitischen Matrix ist eher unregelmäßig und RA-Bereiche sind hauptsächlich an Grenzflächen zu finden. Darüber hinaus liegen neben sehr feinen RA-Bereichen auch größere RA-Inseln vor. Das Gefüge ist bei beiden Proben relativ fein, jedoch ist das Gefüge der Probe H48M aus der Schweißnahtmitte deutlich feiner als jenes von Probe H48O aus der letzten Schweißbraupe. Abb. 26 (c) zeigt die IPF-Map eines ca. 30x30 µm großen Gefüge-Ausschnitts aus dem Bereich innerhalb eines ehemaligen Austenitkorns. Dies bestätigt sich in der IPF-Map der RA-Bereiche, siehe Abb. 26 (d). Hier weisen alle RA-Bereiche eine sehr ähnliche Orientierung auf. Dies lässt sich anhand der ähnlichen Färbung der Bereiche erkennen.

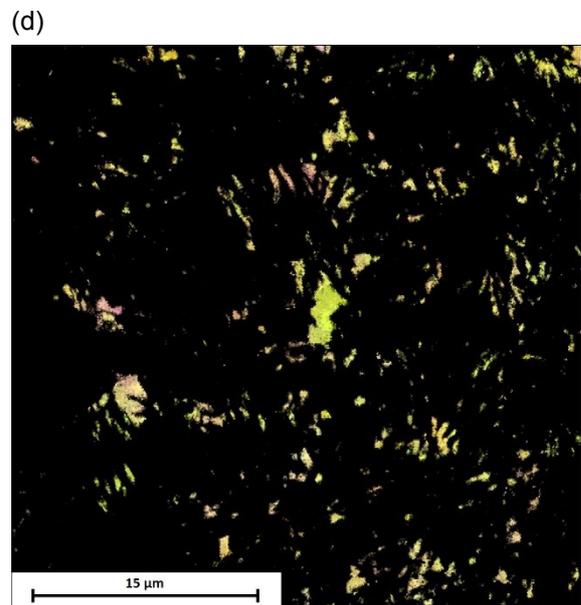
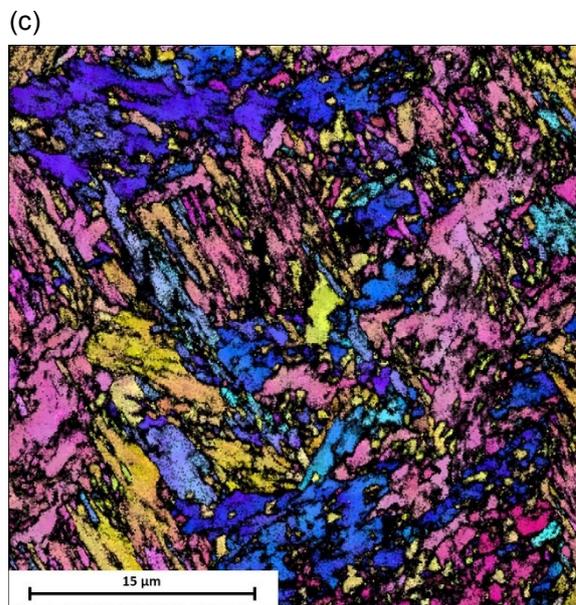
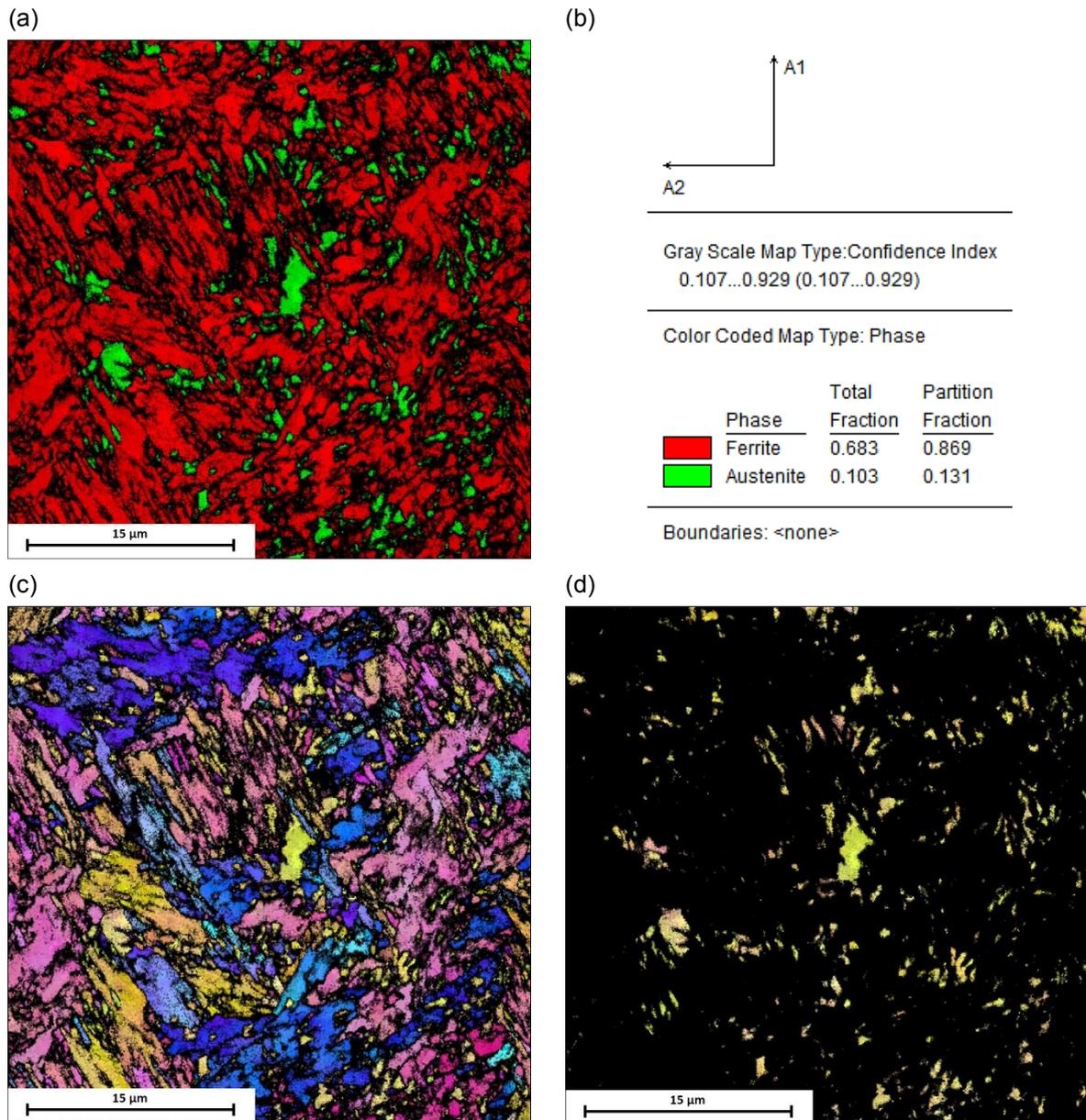


Abb. 26: Phase-Map (a) mit zugehörigem RA-/M-Gehalt (b) und IPF-Maps des gesamten Gefüges (c) bzw. der RA-Bereiche (d) für die Probe H48M (Schweißnahtmitte) der Legierung 1124.

In der IPF-Map der martensitischen Matrix von Probe H48O aus der letzten Schweißnaht, siehe Abb. 27 (c), ist deutlich eine schräg nach rechts unten laufende Grenzfläche großer Umorientierung erkennbar. Anhand der IPF-Map der RA-Bereiche in Abb. 27 (d), ist ersichtlich, dass es sich dabei um eine ehemalige Austenitkorngrenze handeln muss, da die RA-Bereiche dieselbe Orientierung wie das ehemalige Austenitkorn beibehalten haben und über bzw. unter dieser Grenzfläche eine stark unterschiedliche Orientierung (andere Färbung) aufweisen.

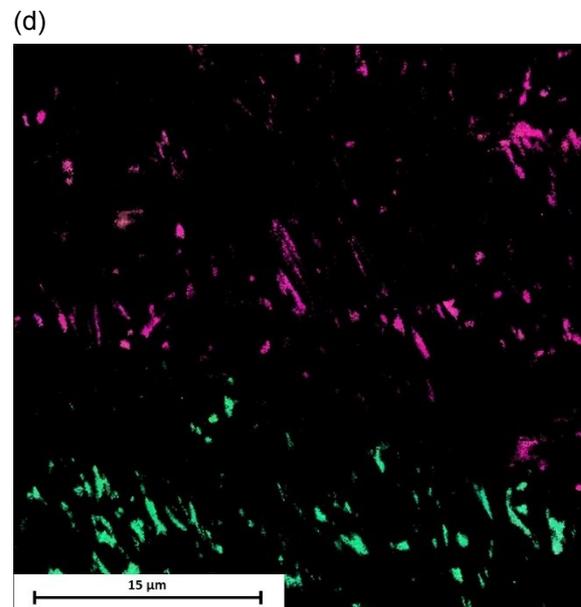
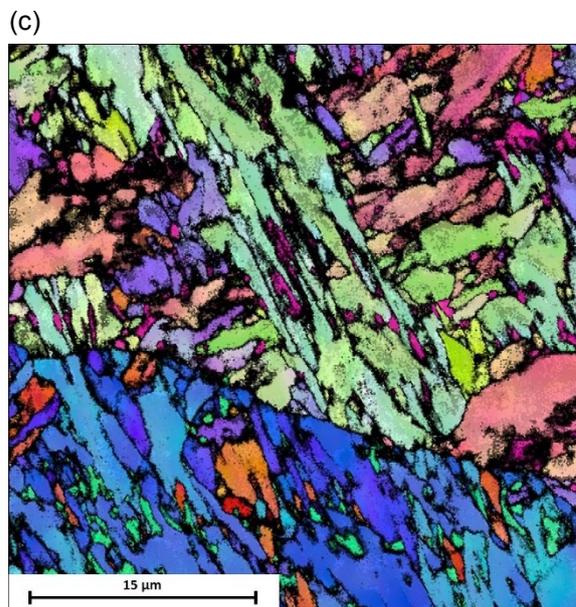
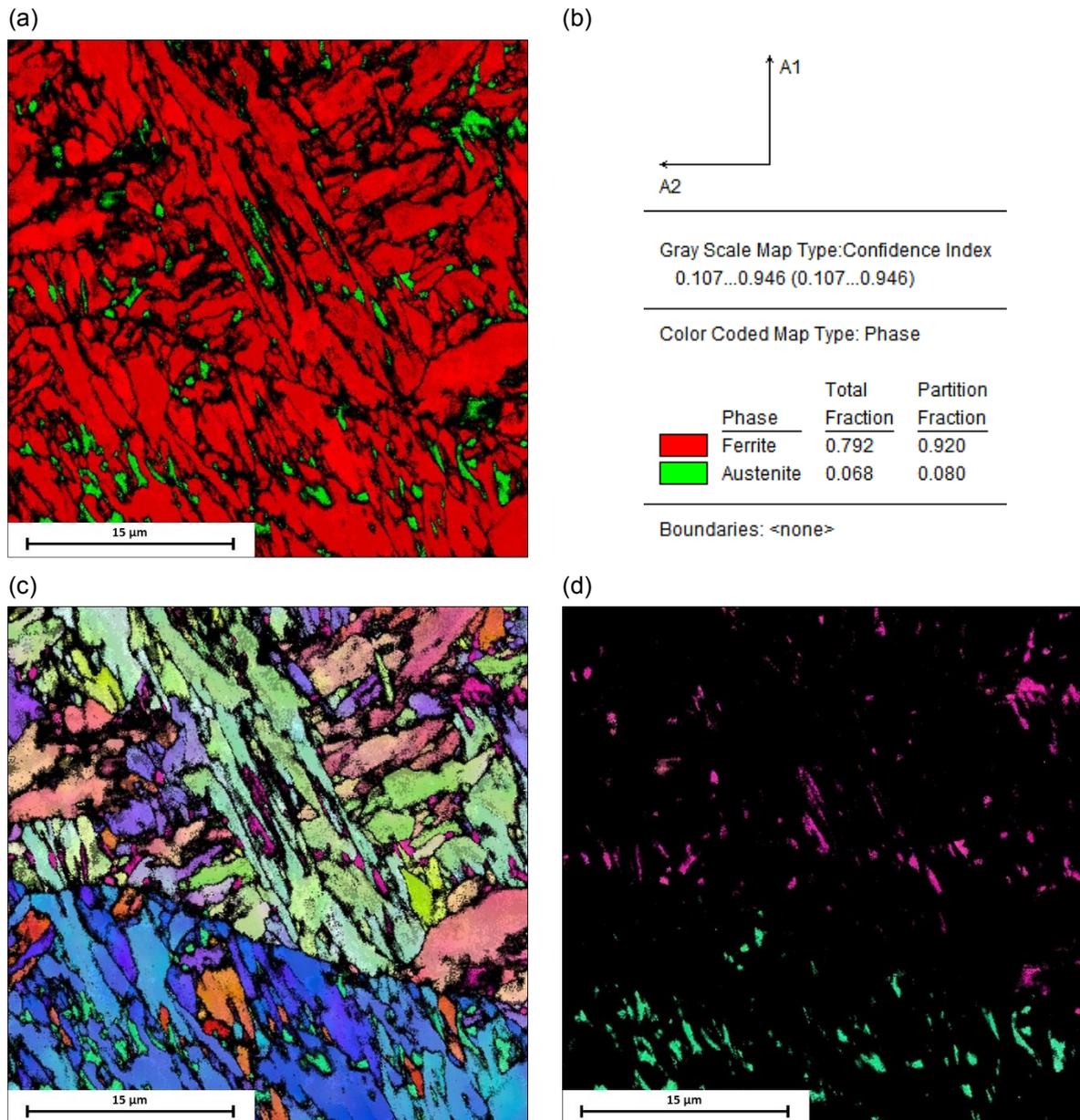


Abb. 27: Phase-Map (a) mit zugehörigem RA-/M-Gehalt (b) und IPF-Maps des gesamten Gefüges (c) bzw. der RA-Bereiche (d) für die Probe H48O (letzte Schweißnaht) der Legierung 1124.

In den Abb. 28 und Abb. 29 sind jeweils die Phase-Map und die IPF-Map der martensitischen Matrix, sowie der RA-Bereiche der Proben P48O und P48M der Legierungsgruppe 2 dargestellt. Im Gegensatz zu den Proben H48M und H48O, handelt es sich bei den Proben P48M und P48O um eine Legierung mit geringerem RA-Gehalt. Aus den Phase-Maps ist ersichtlich, dass für Probe P48M aus der Schweißnahtmitte mit EBSD nur ein sehr geringer RA-Gehalt von 0,3 %, siehe Abb. 28 (b), und für Probe P48M aus der letzten Schweißnaht kein RA-Gehalt, siehe Abb. 29 (b) detektiert wurde. Wie bei den Proben H48M und H48O mit einem hohen RA-Gehalt, befinden sich die RA-Bereiche auch bei Probe P48M mit dem sehr niedrigem RA-Gehalt an Grenzflächen, siehe Abb. 28 (c). Im Vergleich zu den

Proben H48M und H48O ist bei den Proben P48M und P48O das Gefüge weniger fein und die einzelnen Gefüge-Bereiche sind rundlicher geformt. Ebenfalls auffällig ist, dass die mit dem CI überlagerten Phase- und IPF-Maps bei den Proben P48M und P48O (Abb. 28, Abb. 29) heller sind verglichen mit jenen der Proben H48M und H48O (Abb. 26, Abb. 27), das auf einen deutlich höheren CI der Proben mit dem geringeren RA-Gehalt schließen lässt.

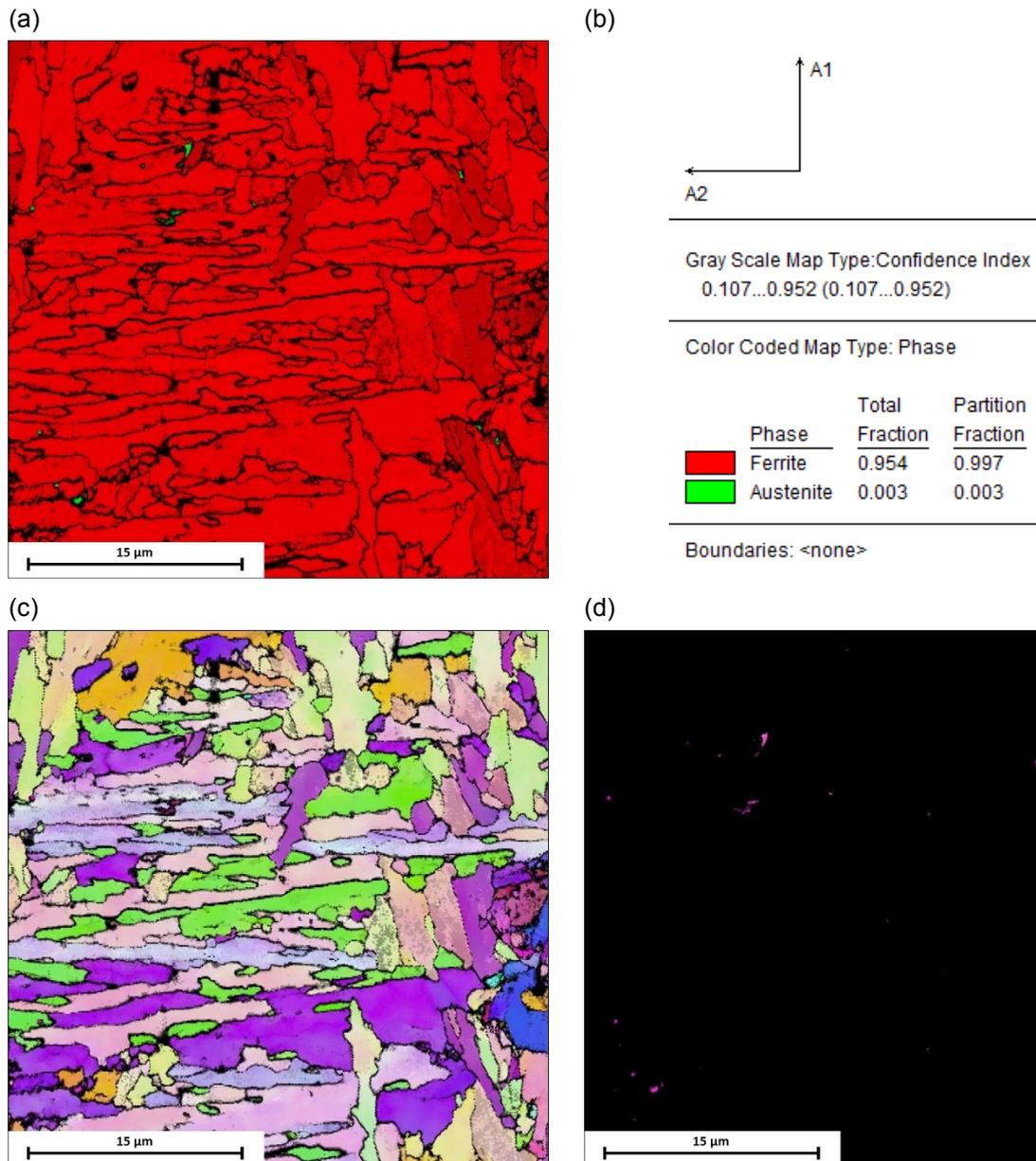


Abb. 28: Phase-Map (a) mit zugehörigem RA-/M-Gehalt (b) und IPF-Maps des gesamten Gefüges (c) bzw. der RA-Bereiche (d) für die Probe P48M (Schweißnahtmitte) der Legierung 0543.

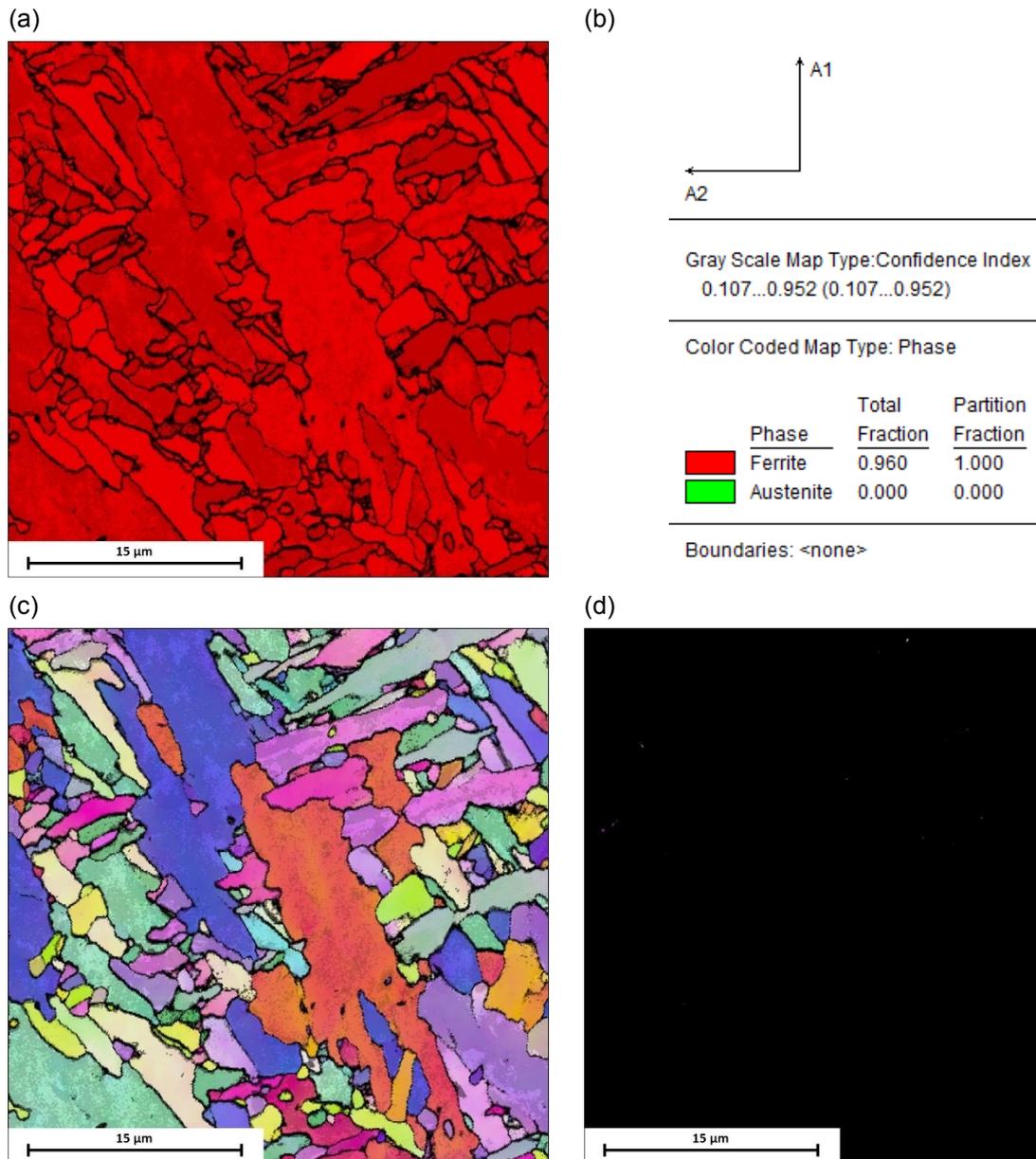


Abb. 29: Phase-Map (a) mit zugehörigem RA-/M-Gehalt (b) und IPF-Maps des gesamten Gefüges (c) bzw. der RA-Bereiche (d) für die Probe P480 (letzte Schweißraupe) der Legierung 0543.

Beim Vergleich der IPF-Maps aller 26 Proben der 13 Legierungen aus Gruppe 1 und 2, konnte kein kausaler Zusammenhang zwischen der Höhe des RA-Gehaltes und der Morphologie hinsichtlich rundlicher oder zackiger Ausbildung der Gefügebereiche und der RA-Verteilung bzw. -Form festgestellt werden. Die Gefüge aller 26 Proben haben gemein, dass die RA-Bereiche immer an Grenzflächen gelegen sind. Die Form, Größe und Verteilung der RA-Bereiche unterscheidet sich jedoch je nach Legierung und Probenlage in der Schweißnaht.

#### 4.1.2. Mit XRD bestimmte RA-Gehalte

Die Auswertung der mittels XRD bestimmten Beugungsmuster wurde auf zwei verschiedene Arten durchgeführt. Wie bereits in Kap. 3.5.1 beschrieben, erfolgte neben einer Rietveld-Analyse mit dem Programm Topas der Firma Bruker, eine manuelle Auswertung mit R-Faktoren unter Berücksichtigung der Probenchemie.

Die mittels dieser beiden Methoden bestimmten RA-Gehalte sind in Tab. 14 unter XRD-längs (Topas), bzw. XRD-längs (R-Faktoren) angeführt. Die Werte unter XRD quer wurden quer zur Achse der zylindrischen Proben bestimmt und extern in Auftrag gegeben. Zur Auswertemethode dieser RA-Gehalte liegen keine näheren Informationen vor.

Tab. 14: Mit XRD bestimmte RA-Gehalte der verschiedenen Legierungen längs und quer zur Probenachse.

Legierungsgruppe	Legierung	Probenbezeichnung	RA-Gehalt in %		
			XRD-längs (Topas)	XRD-längs (R-Faktoren)	XRD-quer
Gruppe 1	1121	H30 O	4,8	3,0	3,0
		H30 M	6,9	13,4	3,6
	1122	H36 O	7,0	7,4	6,3
		H36 M	5,7	3,9	3,1
	1123	H42 O	6,8	4,6	4,3
		H42 M	5,7	12,1	3,1
	1124	H48 O	4,9	6,2	14,0
		H48 M	10,9	10,9	5,5
	1133	O23 O	8,1	5,0	5,5
		O23 M	9,4	9,1	4,5
	1134	O29 O	11,9	8,7	6,5
		O29 M	7,5	9,0	4,5
	1131	O35 O	5,5	5,5	5,7
		O35 M	6,7	5,5	5,0
Gruppe 2	0536	P42 O	6,1	1,5	0,0
		P42 M	3,6	1,1	2,2
	0543	P48 O	4,8	1,0	0,0
		P48 M	2,7	0,9	1,2
	0531	N40 O	5,7	1,2	0,0
		N40 M	4,6	2,4	2,0
	0534	N57 O	5,0	2,0	0,0
		N57 M	5,3	0,8	2,5
	0562	B81 O	4,5	1,3	0,0
		B81 M	4,0	1,6	1,7
	0565	B87 O	4,2	0,9	0,0
		B87 M	4,9	3,8	1,9

### 4.1.3. Mit magnetischen Messungen bestimmte RA-Gehalte

Die mithilfe der magnetischen Methode bestimmten RA-Gehalte sind in Tab. 15 aufgelistet und stammen, wie auch die mit XRD quer zur Achse bestimmten RA-Gehalte (XRD-quer) in Tab. 14 von einem externen Institut. Sie dienen hauptsächlich dem Vergleich mit den im Rahmen dieser Masterarbeit mittels EBSD, bzw. XRD bestimmten RA-Gehalten und zeichnen sich dadurch aus, dass sie aus dem gesamten Probenvolumen bestimmt wurden, siehe Kap. 2.5.2.

Tab. 15: Mit der magnetischen Methode bestimmte RA-Gehalte der verschiedenen Legierungen.

Legierungsgruppe	Legierung	Probenbezeichnung	RA-Gehalt in % magnetische Messung
Gruppe 1	1121	H30 O	1,7
		H30 M	2,6
	1122	H36 O	7,6
		H36 M	11,6
	1123	H42 O	6,4
		H42 M	6,8
	1124	H48 O	6,1
		H48 M	8,5
	1133	O23 O	6,9
		O23 M	9,6
	1134	O29 O	6,5
		O29 M	9,3
	1131	O35 O	5,6
		O35 M	7,7
Gruppe 2	0536	P42 O	2,4
		P42 M	2,9
	0543	P48 O	1,6
		P48 M	2,1
	0531	N40 O	3,7
		N40 M	4,5
	0534	N57 O	1,7
		N57 M	2,5
	0562	B81 O	1,6
		B81 M	2,1
0565	B87 O	4,3	
	B87 M	4,0	

## 4.2. Graphische Darstellungen der ermittelten RA-Gehalte

### 4.2.1. Verfahren der RA-Bestimmung im Vergleich

In Abb. 30 und Abb. 31 sind die Messmethoden magnetische Methode, EBSD und XRD hinsichtlich der bestimmten RA-Gehalte jeweils für Gruppe 1 und Gruppe 2, getrennt nach Proben aus der Schweißnahtmitte und Proben aus der letzten Schweißraupe, gegenübergestellt.

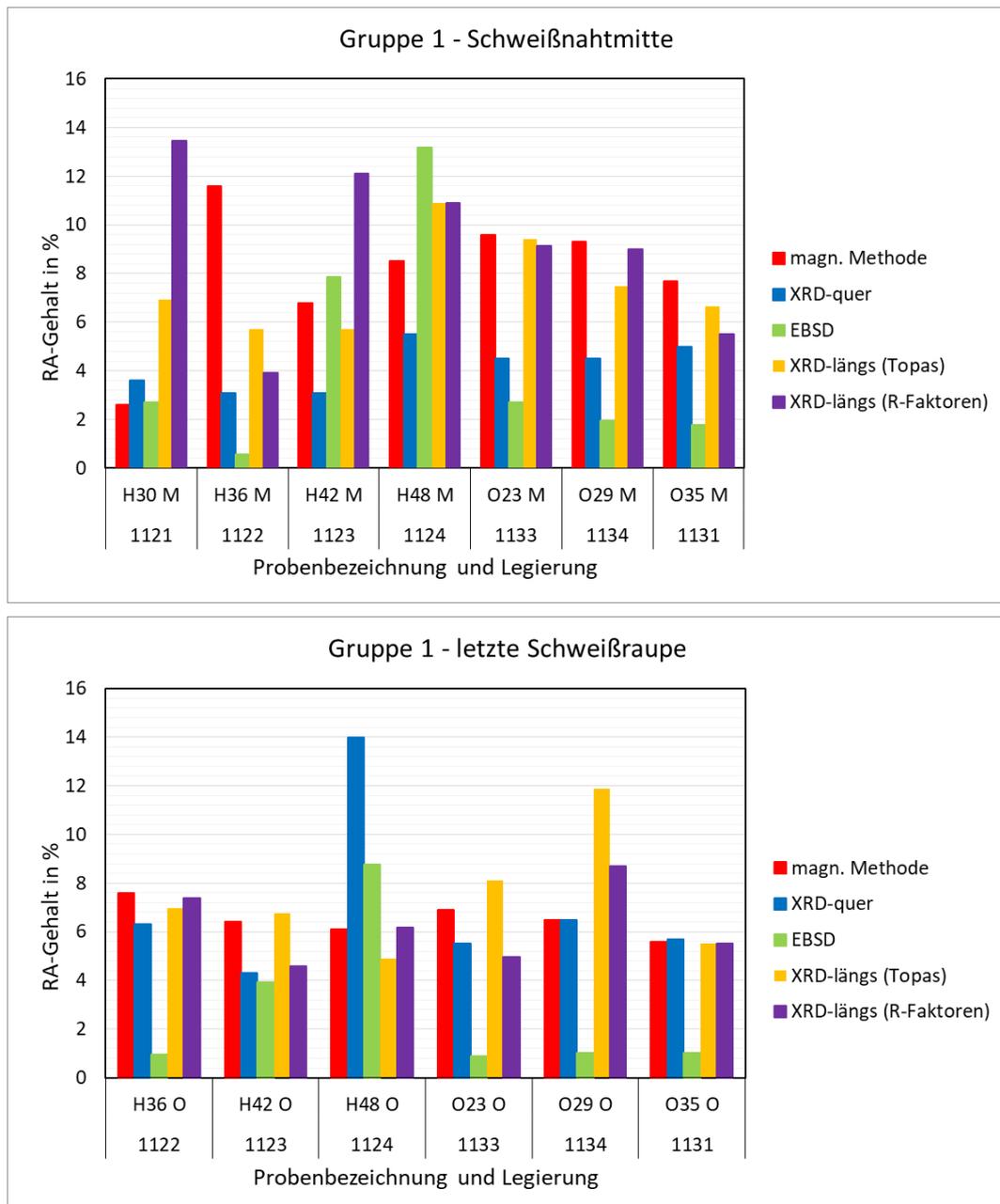


Abb. 30: Gruppe 1: Methoden der RA-Bestimmung im Vergleich, jeweils für die Proben aus der Schweißnahtmitte und aus der letzten Schweißraupe.

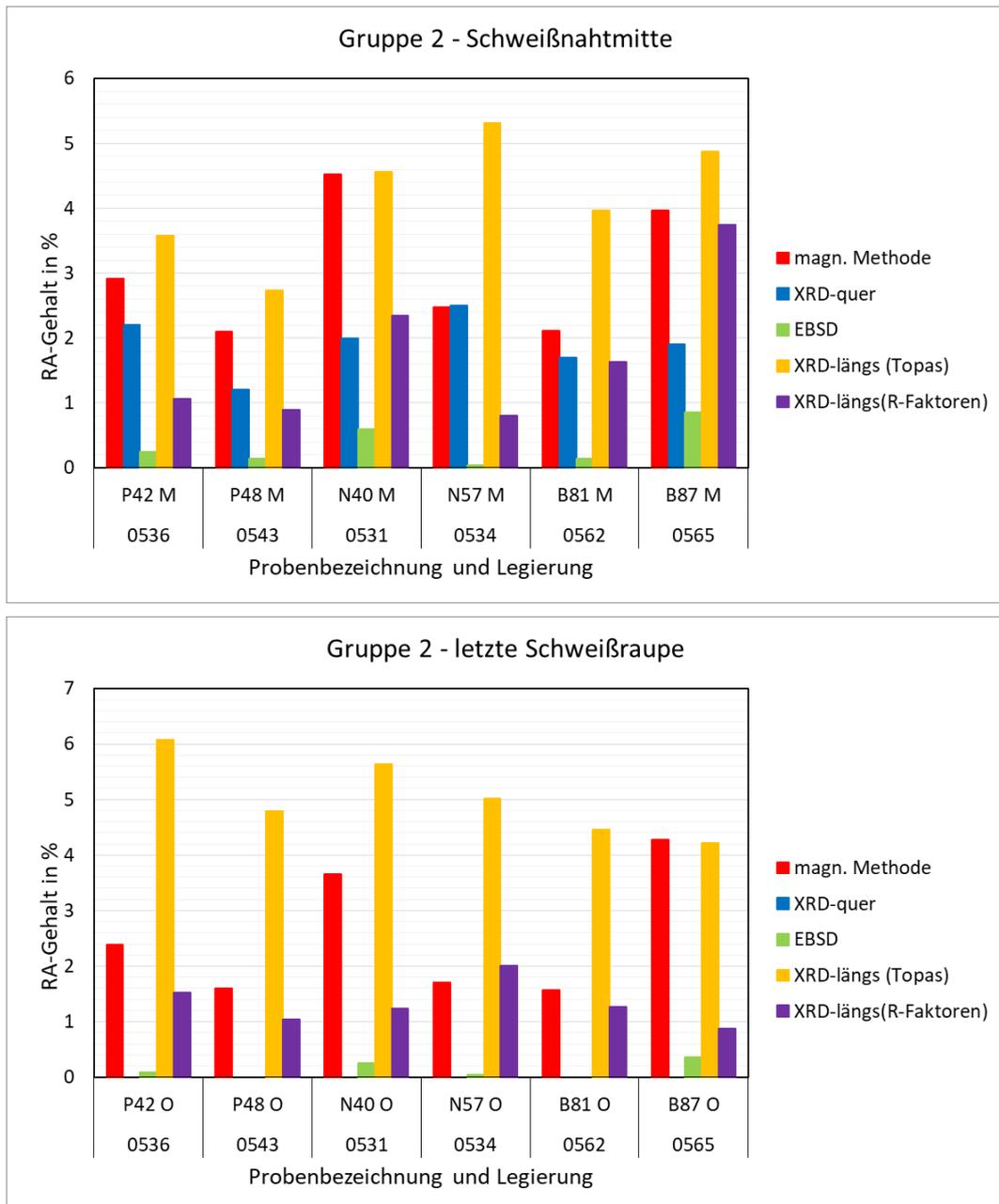


Abb. 31: Gruppe 2: Methoden der RA-Bestimmung im Vergleich, jeweils für die Proben aus der Schweißnahtmitte und aus der letzten Schweißraupe.

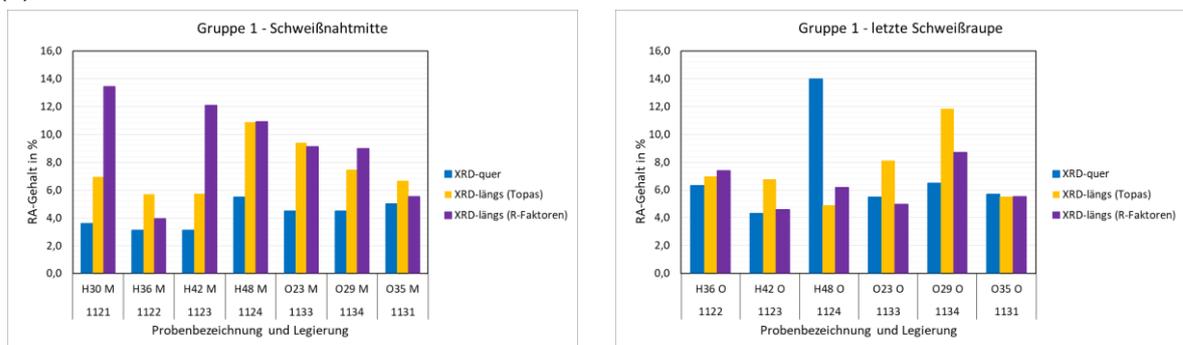
Es zeigt sich, dass die angewandten Methoden zur RA-Bestimmung für Gruppe 1 und Gruppe 2 jeweils sehr unterschiedliche Werte für den RA-Gehalt der Schweißgutproben liefern. Sowohl für die Proben aus der Schweißnahtmitte, als auch für jene aus der letzten Schweißraupe sind die ermittelten RA-Gehalte je nach Methode stark unterschiedlich. Bis auf wenige Ausnahmen wurden mit EBSD die geringsten Werte bestimmt.

Abb. 32 zeigt eine Gegenüberstellung der mit XRD und jeweils unterschiedlichen Auswertemethoden (Topas-Rietveld Analyse, manuelle RA-Berechnung mit

R-Faktoren) bestimmten RA-Gehalte längs und den extern bestimmten RA-Gehalten quer zur Probenachse für die Proben aus Gruppe 1 und 2.

Aus Abb. 32 ist ersichtlich, dass auch mit derselben Messmethode, je nach Art der Auswertung, große Abweichungen in den bestimmten RA-Gehalten auftreten. Aus dem Vergleich der beiden Legierungsgruppen zeigt sich, dass die Abweichungen in den RA-Gehalten bei Gruppe 1 weniger stark ausgeprägt sind als bei Gruppe 2. Bei Gruppe 1 liegen für die Proben aus der Schweißnahtmitte die mit XRD quer zur Probenachse bestimmten RA-Gehalte meist deutlich unter den mit XRD und Topas, bzw. XRD und R-Faktorbestimmung längs zur Probenachse bestimmten RA-Gehalte. Bei den Proben aus der letzten Schweißnahtmitte ist der Unterschied zwischen den mit XRD und den unterschiedlichen Auswertemethoden ermittelten RA-Gehalten geringer. Bei Betrachtung der Legierungen aus Gruppe 2 fällt auf, dass für alle Proben aus der letzten Schweißraupe mit XRD-quer kein RA quer zur Probenachse bestimmt wurde, obwohl für dieselben Legierungen in der Schweißnahtmitte RA-Gehalte zwischen 1,2 und 2,5 % detektiert wurden. Dies ist diskrepant mit den für Gruppe 1 bestimmten XRD-quer-Werten. Hier wurden bei den Proben aus der letzten Schweißnaht jeweils höhere RA-Gehalte detektiert als bei den Proben aus der Schweißnahtmitte. Sowohl für die Proben aus der Schweißnahtmitte als auch für die Proben aus der letzten Schweißraupe, wurden bei Gruppe 2 mit XRD und Topas die höchsten RA-Gehalte detektiert.

(a)



(b)

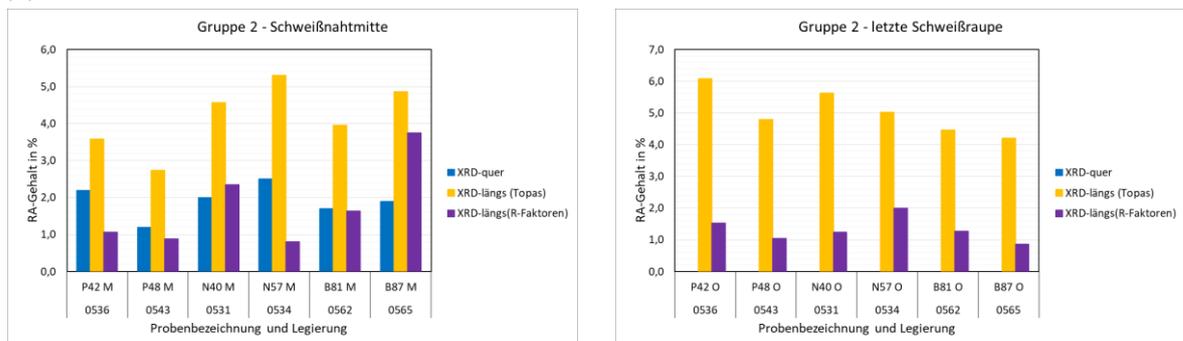


Abb. 32 Gegenüberstellung der mittels XRD und unterschiedlichen Auswertemethoden bestimmten RA-Gehalte längs bzw. quer zur Probenachse für Gruppe 1 (a) und Gruppe 2 (b).

#### 4.2.2. Vergleich RA-Gehalt in Schweißnahtmitte und letzter Schweißraupe

Abb. 33 und Abb. 34 zeigen die Unterschiede der mit den jeweiligen Methoden bestimmten RA-Gehalte für die Proben aus der Schweißnahtmitte und die Proben aus der letzten Schweißraupe für die Legierungen der Gruppe 1 und 2.

Sowohl für Gruppe 1 (Abb. 33), als auch für Gruppe 2 (Abb. 34) sind bis auf wenige Ausnahmen die mit EBSD und der magnetischen Methode bestimmten RA-Gehalte der Proben aus der Schweißnahtmitte höher als die RA-Gehalte der Proben aus der letzten Schweißraupe. Für die mit XRD-quer bestimmten RA-Gehalte ist der Trend bei Gruppe 1 genau umgekehrt, siehe Abb. 33. Hier wurden für die Proben aus der letzten Schweißnaht bis auf eine Ausnahme jeweils höhere RA-Gehalte detektiert, als für jene aus der letzten Schweißraupe. Die mit XRD-quer bestimmten RA-Gehalte von Gruppe 2 (Abb. 34) stehen, wie schon in Kap. 4.2.1 erwähnt, in deutlichem Gegensatz dazu. Hier wurde für die Proben aus der letzten Schweißraupe kein RA detektiert.

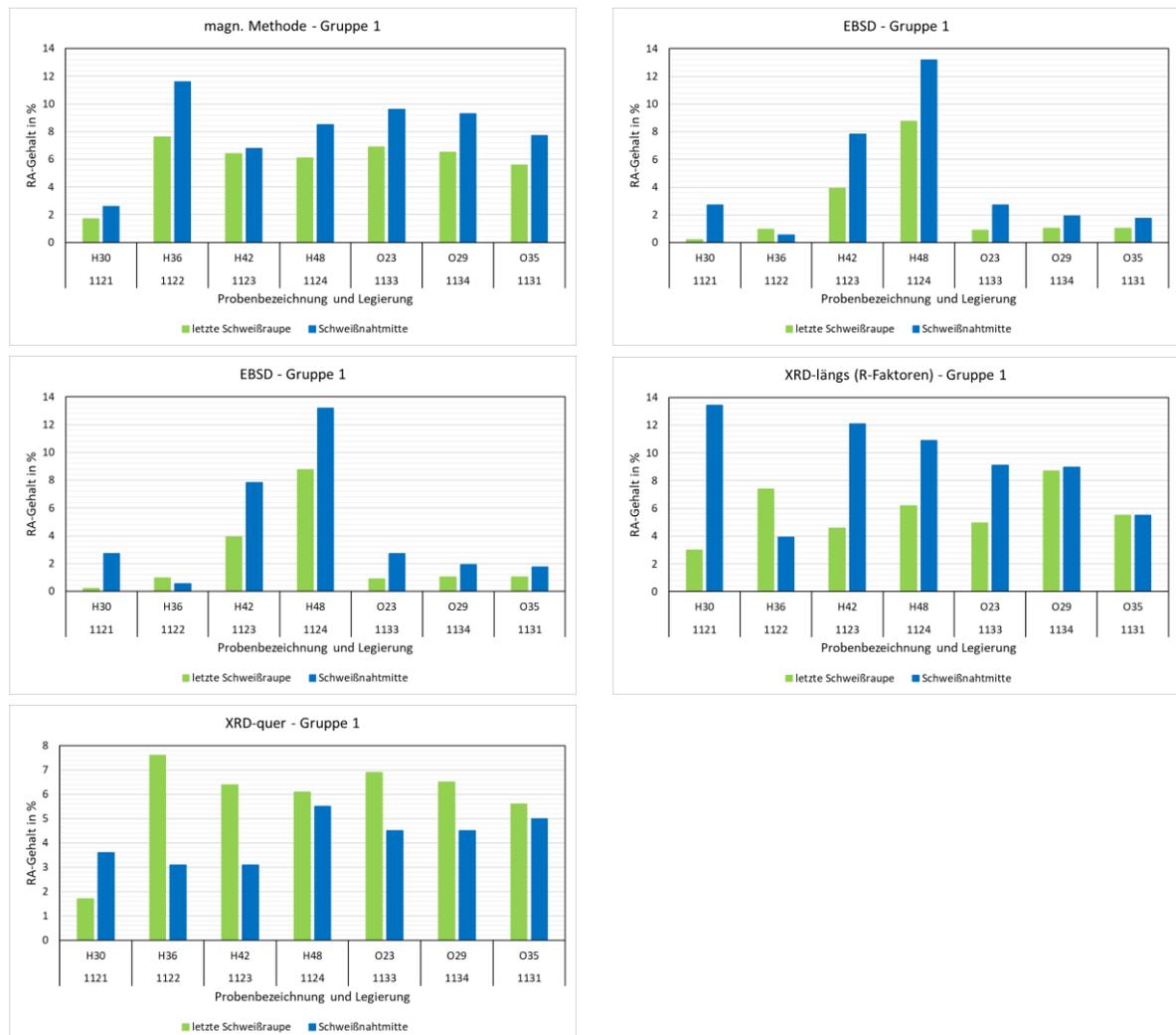


Abb. 33: Gruppe 1: RA-Gehalte der Proben aus der Schweißnahtmitte und der letzten Schweißraupe für die jeweiligen Methoden im Vergleich.

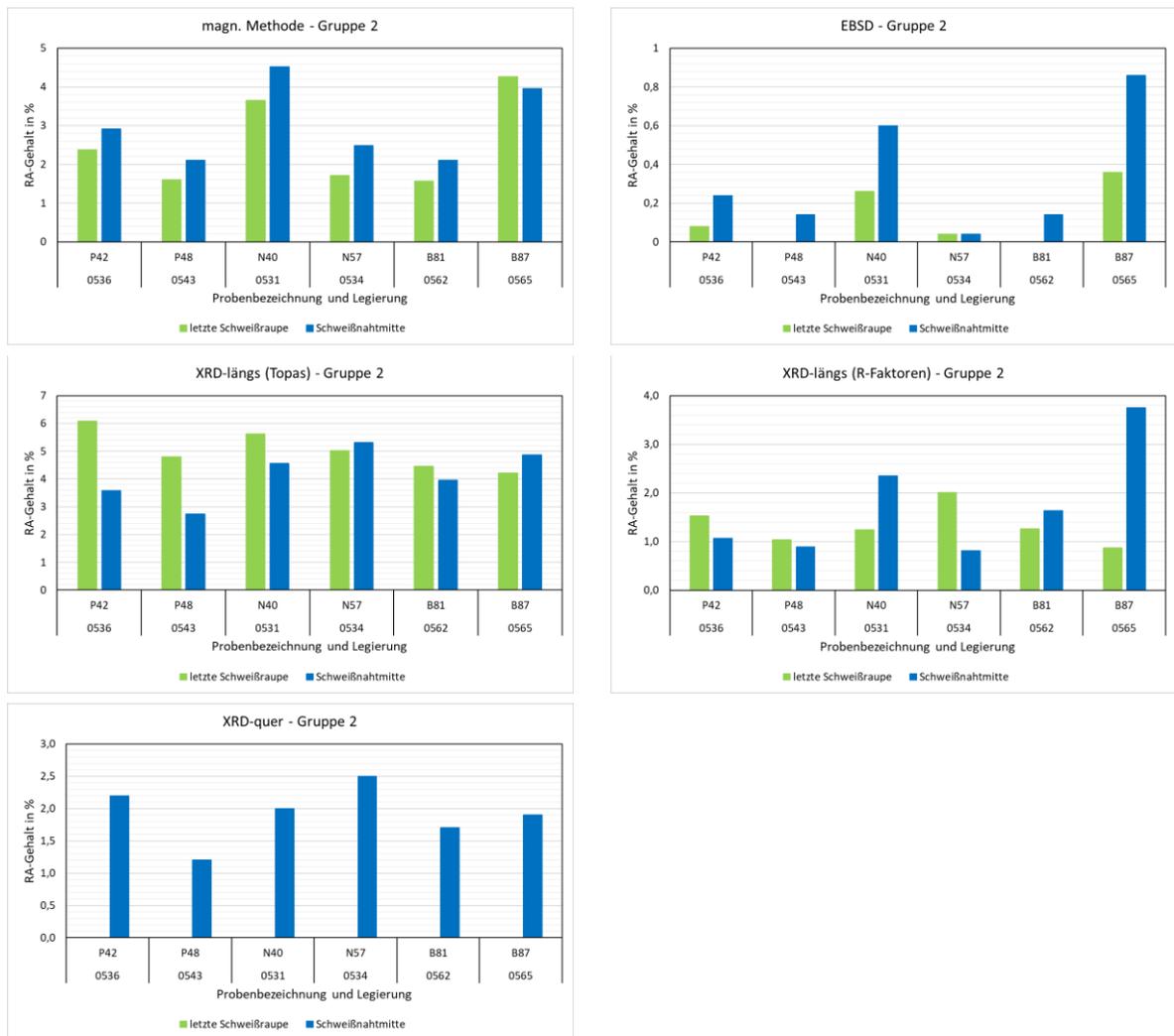


Abb. 34: Gruppe 2: RA-Gehalte der Proben aus der Schweißnahtmitte und der letzten Schweißraupe für die jeweiligen Methoden im Vergleich.

#### 4.2.3. Einfluss der Legierungszusammensetzung auf den RA-Gehalt

Um die Wirkung der Legierungselemente, welche den größten Einfluss auf die Menge an RA in der martensitischen Matrix haben aufzuzeigen, wurde das Ni- bzw. C-Äquivalent, siehe Formel (33) und (34), als Vergleichsgröße herangezogen [25,51].

$$Ni - \text{Äquivalent} = 30C + 0,5Mn + Ni + 30N \quad (33)$$

$$C - \text{Äquivalent (CET)} = C + \frac{Mn + Mo}{10} + \frac{Cr + Cu}{20} + \frac{Ni}{40} \quad (34)$$

Hierzu ist anzumerken, dass viele verschiedene Versionen des Kohlenstoffäquivalents existieren, bei denen die Legierungselemente jeweils für bestimmte Anwendungen optimal gewichtet sind. Das 1991 von Uwe und Höhne formulierte CET C-Äquivalent [51] wurde ausgewählt, weil es das umfassendste C-Äquivalent zur

Vermeidung von Kaltrissen ist, welche zu den größten Problemen bei der Fügung hochfester Feinkornbaustähle mittels Schweißen zählen .

In Tab. 16 sind die Werte für das Ni- bzw. CET C-Äquivalent aller 13 untersuchten Legierungen aus Gruppe 1 und 2 aufgelistet.

Tab. 16: Ni- und CET C-Äquivalent für die 13 Legierungen aus Gruppe 1 und Gruppe 2.

Legierungsgruppe	Legierung	Probenbezeichnung	Ni-Äquivalent	C-Äquivalent
Gruppe 1	1121	H30	7,270	0,395
	1122	H36	7,765	0,506
	1123	H42	7,350	0,558
	1124	H48	7,430	0,660
	1133	O23	6,250	0,486
	1134	O29	6,605	0,508
	1131	O35	6,985	0,528
Gruppe 2	0536	P42	6,181	0,353
	0543	P48	4,141	0,278
	0531	N40	6,179	0,411
	0534	N57	6,015	0,331
	0562	B81	4,973	0,282
	0565	B87	7,691	0,420

In Abb. 35 und Abb. 36 ist der Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die mittels magnetischer Methode, EBSD und XRD ermittelten RA-Gehalte der Legierungen in Gruppe 1, jeweils für die Proben aus der Schweißnahtmitte und der letzten Schweißraupe in Form eines Liniendiagramms dargestellt.

Aus Abb. 35 ist ersichtlich, dass die Verläufe der mit den verschiedenen Methoden bestimmten RA-Gehalte aufgetragen über das Ni-Äquivalent für die Proben aus der letzten Schweißraupe gut übereinstimmen. Für einige Werte des Ni-Äquivalents zeigt sich neben dem sehr ähnlichen Verlauf auch eine gute Übereinstimmung der absoluten RA-Gehalte. Lediglich die mit EBSD bestimmten Werte weichen teilweise sehr stark von den mit anderen Methoden bestimmten RA-Gehalten ab und liegen meist deutlich darunter. Für die Proben aus der Schweißnahtmitte sind die Verläufe der RA-Gehalte deutlich unterschiedlich. Nur die mit XRD und dem Programm Topas längs und die mit XRD quer zur Probenachse bestimmten RA-Gehalte weisen einen ähnlichen Trend auf. Hierbei liegen die mit XRD quer zur Probenachse bestimmten RA-Gehalte jedoch durchwegs bei niedrigeren Werten als jene die in Längsrichtung der Probe mit XRD und dem Programm Topas ermittelt wurden. Die mittels EBSD bestimmten RA-Gehalte sind bei niedrigeren Werten für das Ni-Äquivalent deutlich geringer als die mit den anderen Methoden bestimmten RA-Gehalte.

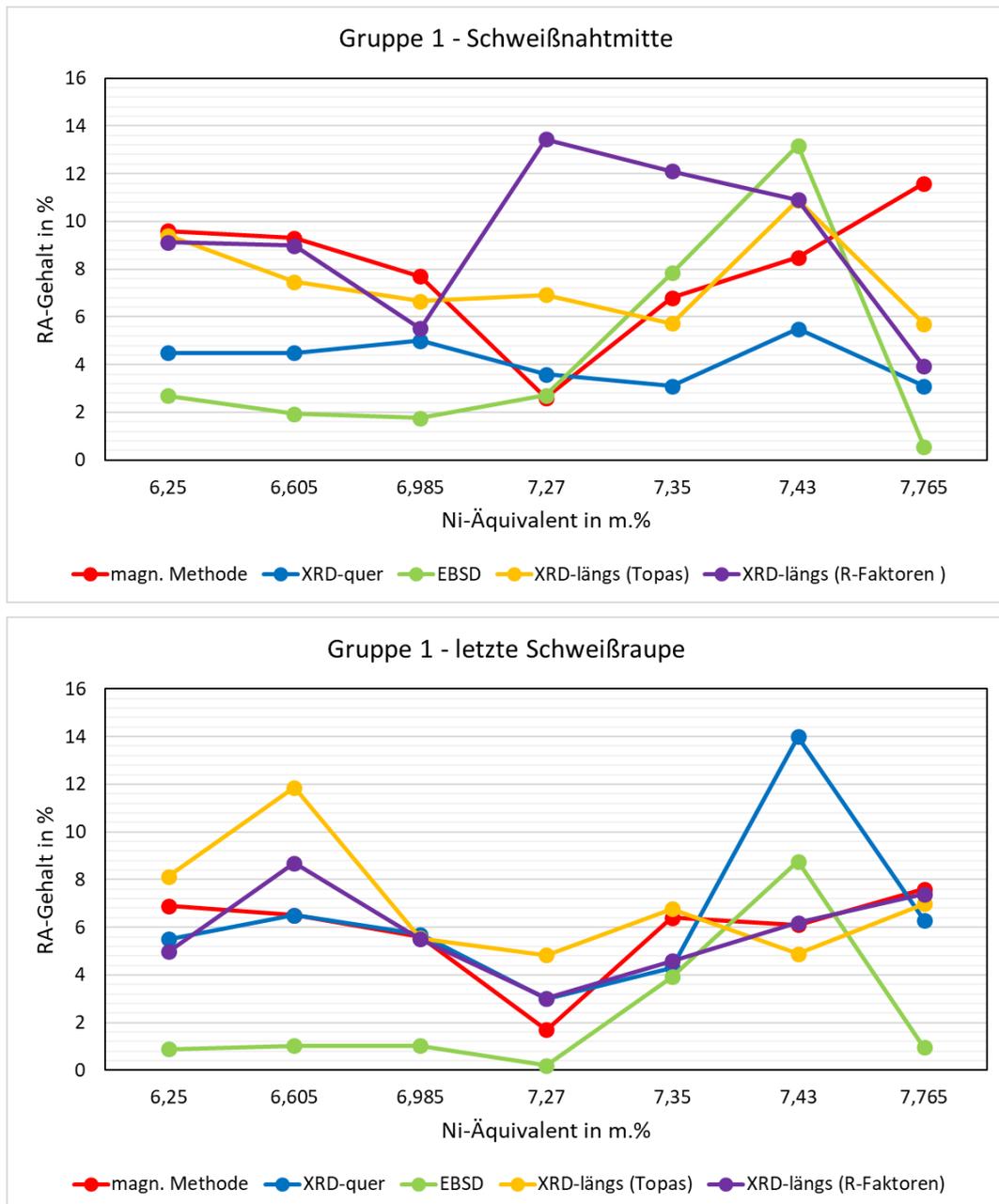


Abb. 35: Einfluss des Ni-Äquivalents auf die mit den verschiedenen Methoden bestimmten RA-Gehalte der Legierungen in Gruppe 1, jeweils für die Proben aus der Schweißnahtmitte und jene aus der letzten Schweißraupe.

Auch in den Liniendiagrammen in Abb. 36, in denen die Abhängigkeit des RA-Gehaltes der Legierungen in Gruppe 1 vom CET C-Äquivalent dargestellt ist, zeigen sich für die Proben aus der letzten Schweißraupen sehr gute Übereinstimmungen der Verläufe der RA-Gehalte. Lediglich die mit EBSD bestimmten RA-Gehalte unterscheiden sich deutlich von den mit den anderen Methoden bestimmten RA-Gehalten. Für die Proben aus der Schweißnahtmitte weichen die Verläufe der RA-Gehalte über CET C-Äquivalent hingegen stärker voneinander ab. Eine Übereinstimmung hinsichtlich des Verlaufs ist nur für die mit XRD quer und mit XRD und dem Programm Topas längs zur Probenachse bestimmten RA-Gehalte ersichtlich. Hierbei liegt der

Verlauf der quer zur Probenachse ermittelten RA-Gehalte bei geringeren Werten. Wie auch schon bei der Auftragung des RA-Gehaltes über das Ni-Äquivalent in Abb. 35, liegen die mit EBSD bestimmten RA-Gehalte sowohl für die Proben aus der Schweißnahtmitte, als auch für jene aus der letzten Schweißraupe, besonders bei den niedrigeren Werten für das CET C-Äquivalent deutlich unter den mithilfe der anderen Methoden bestimmten RA-Gehalte.

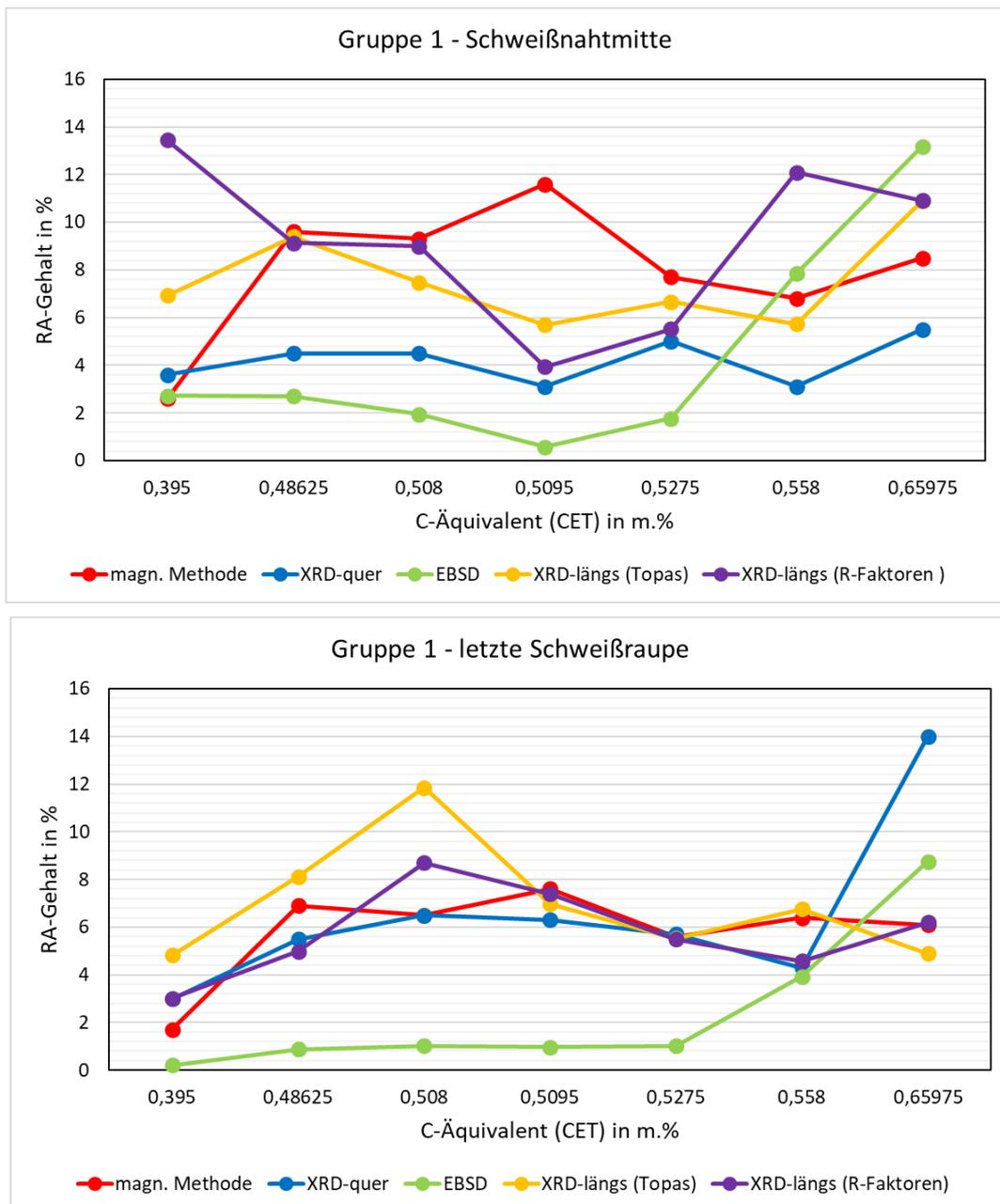


Abb. 36: Einfluss des C-Äquivalents auf die mit den verschiedenen Methoden bestimmten RA-Gehalte der Legierungen in Gruppe 1, jeweils für die Proben aus der Schweißnahtmitte und jene aus der letzten Schweißraupe.

Die Liniendiagramme in Abb. 37 und Abb. 38 zeigen den Einfluss der Legierungszusammensetzung in Form des Ni-, bzw. des CET C-Äquivalents auf die mittels magnetischer Methode, EBSD und XRD ermittelten RA-Gehalte der Legierungen aus Gruppe 2. Dabei wurde, wie bereits zuvor bei Gruppe 1, jeweils zwischen den Proben aus der Schweißnahtmitte und den Proben aus der letzten Schweißraupe unterschieden.

Die in Abb. 37 dargestellten Verläufe der RA-Gehalte in Abhängigkeit des Ni-Äquivalents für Gruppe 2 zeigen für die Proben aus der Schweißnahtmitte für einige Methoden der RA-Bestimmung eine gute Übereinstimmung. Die Verläufe der mit XRD und Topas in Längsrichtung der Probe, bzw. XRD quer zur Probenachse bestimmten RA-Gehalte zeigen, genauso wie die mit EBSD, der magnetischen Methode und mit XRD plus Topas längs zur Probenachse bestimmten RA-Gehalte eine deutliche Ähnlichkeit. Lediglich die absoluten Werte für den RA-Gehalt unterscheiden sich je nach Methode stark. Wie sich bereits bei den Proben aus Gruppe 1 abgezeichnet hat, liegen auch hier die mit EBSD bestimmten RA-Gehalte deutlich unter den RA-Gehalten, welche mit den anderen Methoden bestimmt wurden. Im Gegensatz zu Gruppe 1 wird jedoch die Übereinstimmung zwischen dem Betrag der mit EBSD bestimmten RA-Gehalte und den Beträgen der mit den anderen Methoden ermittelten RA-Gehalte mit zunehmenden Werten für das Ni-Äquivalent keineswegs besser. Für die Proben aus der letzten Schweißraupe ist keinerlei Übereinstimmung der RA-Verläufe über das Ni-Äquivalent ersichtlich. Die mit den unterschiedlichen Methoden bestimmten RA-Gehalte weichen stark voneinander ab und die mit XRD und Topas bestimmten Werte liegen deutlich über den anderen RA-Gehalten. In den extern durchgeführten XRD-Messungen quer zur Probenachse wurde für die Proben aus der letzten Schweißraupe der Legierungsgruppe 2 kein RA-Gehalt detektiert.

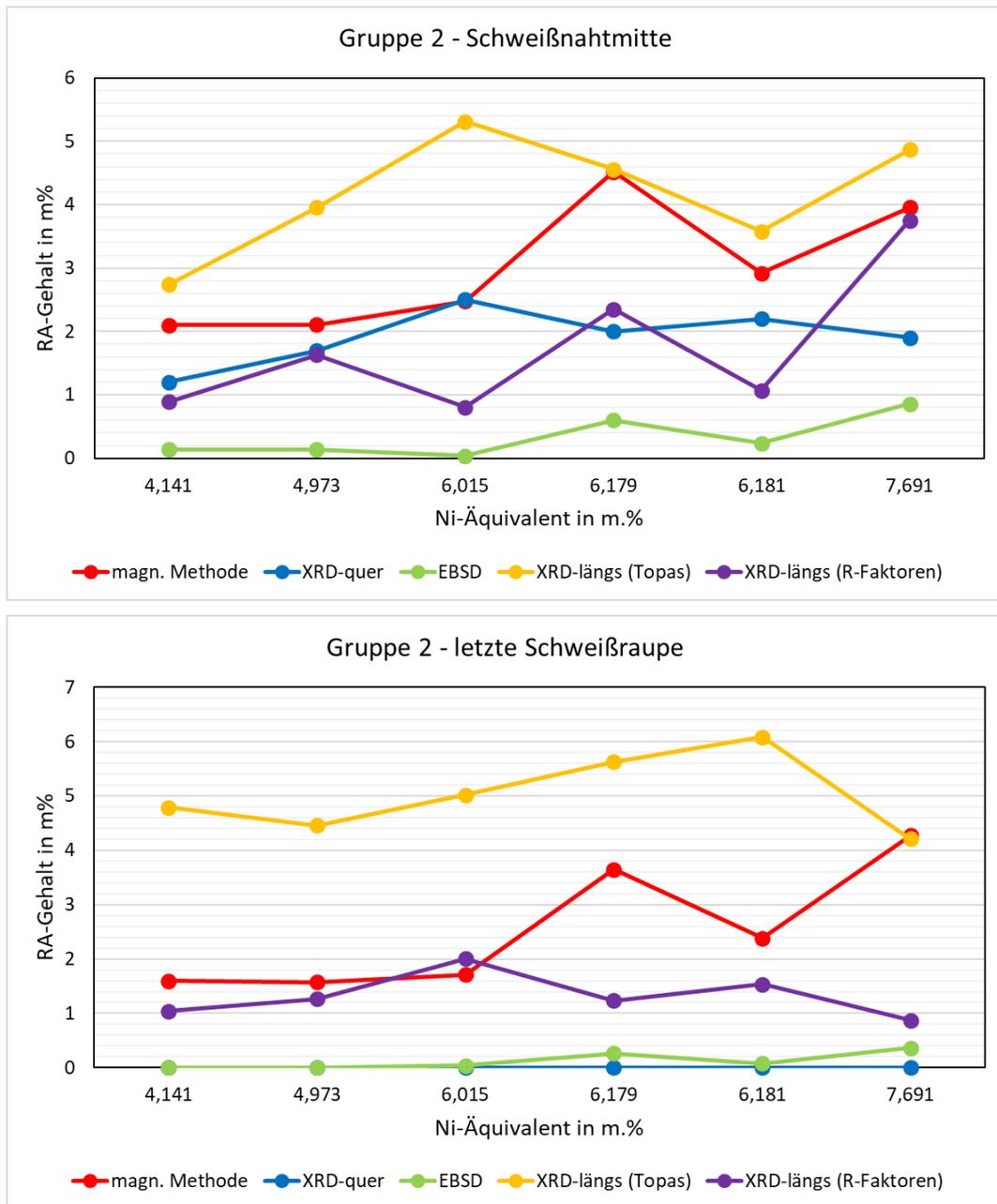


Abb. 37: Einfluss des Ni-Äquivalents auf die mit den verschiedenen Methoden bestimmten RA-Gehalte der Legierungen in Gruppe 2, jeweils für die Proben aus der Schweißnahtmitte und jene aus der letzten Schweißraupe.

Bei der Auftragung der RA-Gehalte der Legierungen in Gruppe 2 über das CET C-Äquivalent, siehe Abb. 38, sind weder für die Proben aus der Schweißnahtmitte noch für jene aus der letzten Schweißraupe Ähnlichkeiten zwischen den Verläufen der mit den verschiedenen Methoden bestimmten RA-Gehalte erkennbar. Darüber hinaus unterscheiden sich die absoluten Werte der RA-Gehalte meist sehr stark.

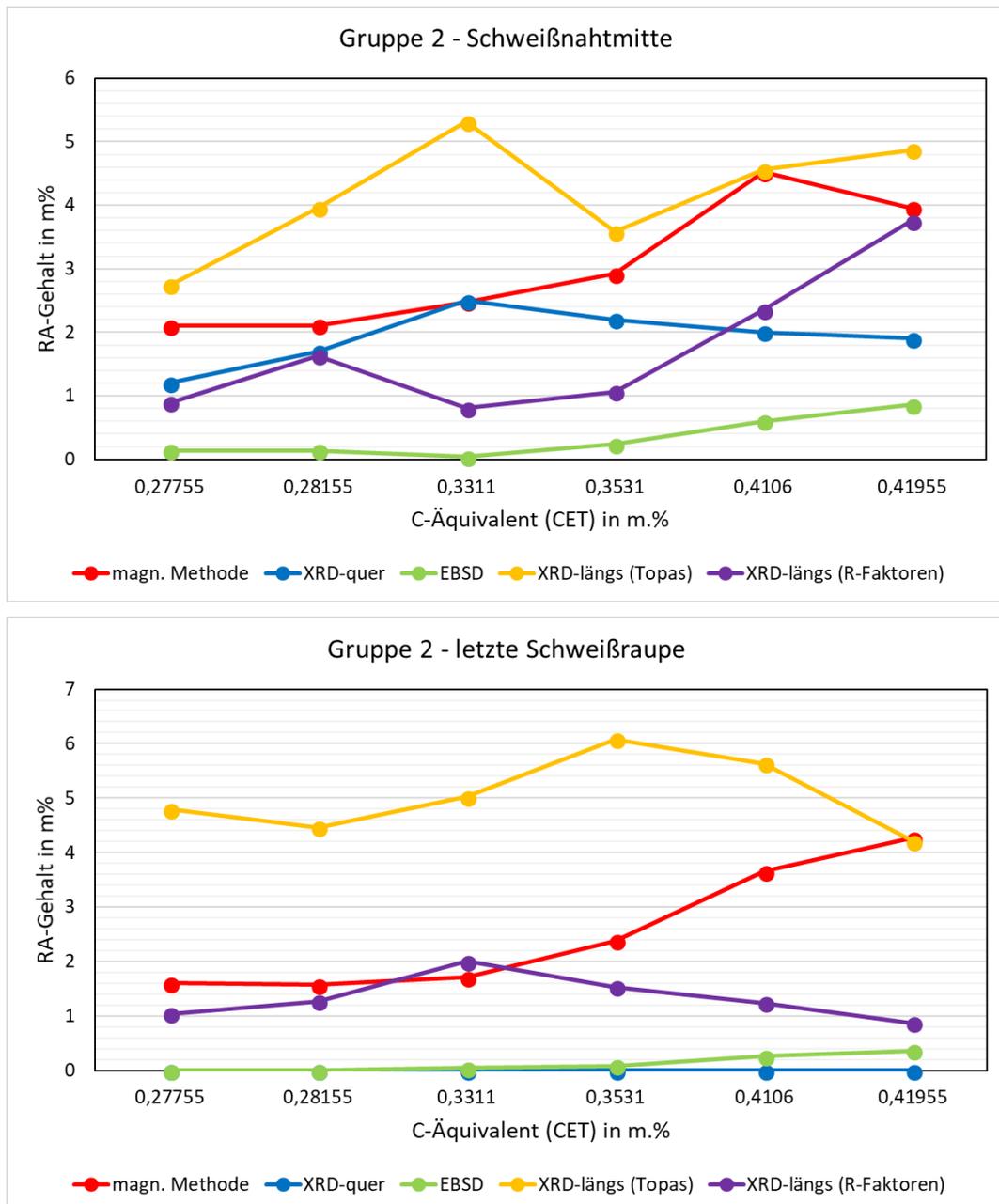


Abb. 38: Einfluss des C-Äquivalents auf die mit den verschiedenen Methoden bestimmten RA-Gehalte der Legierungen in Gruppe 2, jeweils für die Proben aus der Schweißnahtmitte und jene aus der letzten Schweißraupe.

Neben der Auftragung des RA-Gehalts über das Ni- und C-Äquivalent, wurde zusätzlich eine Auftragung der mittels magnetischen Messungen bestimmten RA-Gehalte über den Si-Gehalt der Schweißgüter der Legierungsgruppe 1 und 2, siehe Abb. 39 und Abb. 40, vorgenommen.

Höhere Si-Gehalte in der Legierung steigern, wie bereits in Kap. 2.4.1 erklärt, die lokale Aushärtbarkeit des Schweißgutes und damit die Wahrscheinlichkeit der Bildung von MA-Phasenbereichen [29,31].

Aus Abb. 39 ist für die Legierungen in Gruppe 1, weder für die Proben aus der Schweißnahtmitte, noch für jene aus der letzten Schweißraupe ein Trend zwischen den mit der magnetischen Methode bestimmten RA-Gehalten und den Si-Gehalten der Schweißgutproben erkennbar.

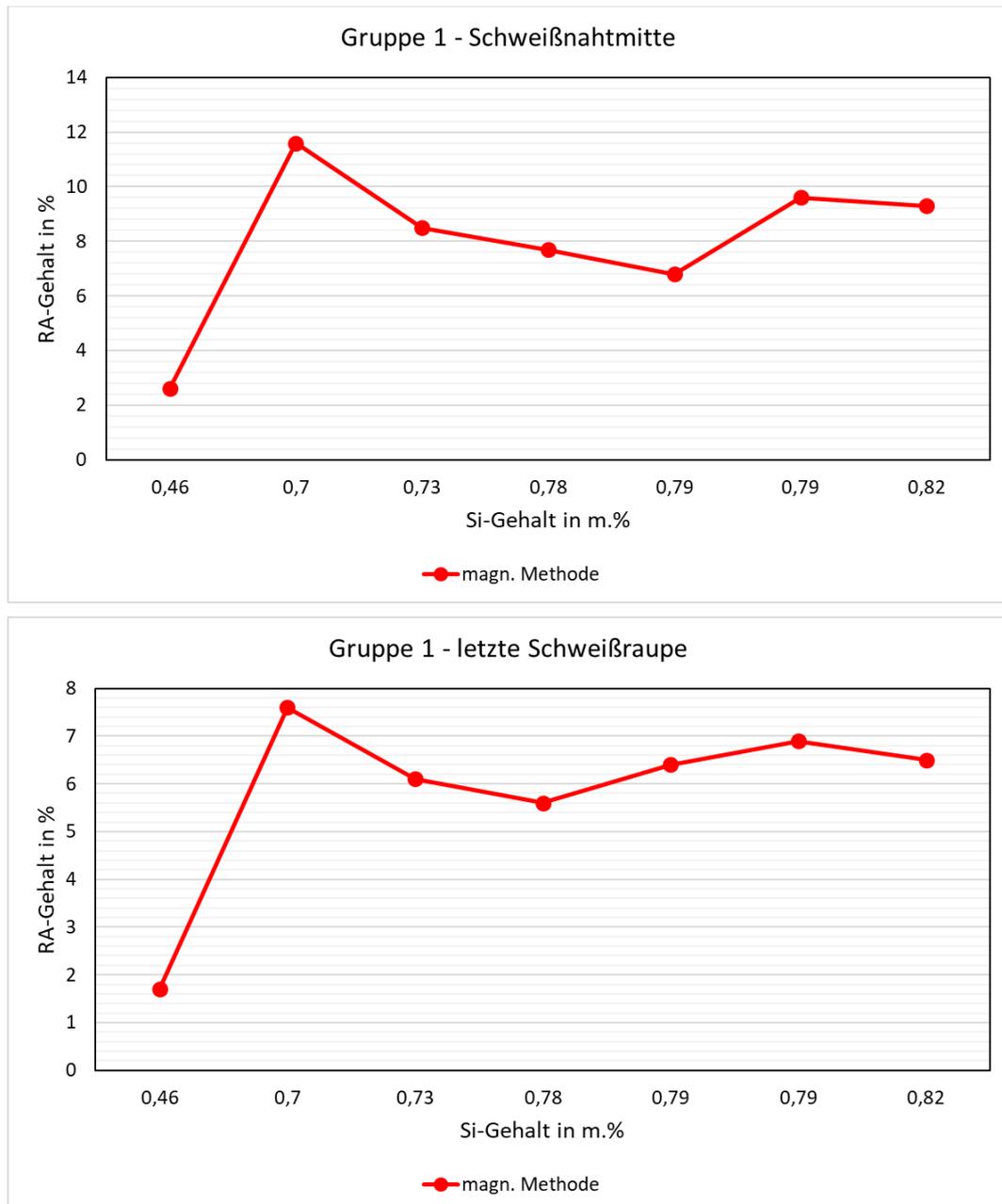


Abb. 39: Einfluss des Si-Gehalts auf die mittels magnetischen Messungen bestimmten RA-Gehalte der Legierungen in Gruppe 1, jeweils für die Proben aus der Schweißnahtmitte und jene aus der letzten Schweißraupe.

In Abb. 40 zeigt sich für die Legierungen aus Gruppe 2 ein tendenzieller Anstieg des RA-Gehaltes mit steigendem Si-Gehalt für die Proben aus der Schweißnahtmitte und die Proben aus der letzten Schweißraupe. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhaltes wurde eine gepunktete Trendlinie eingefügt.

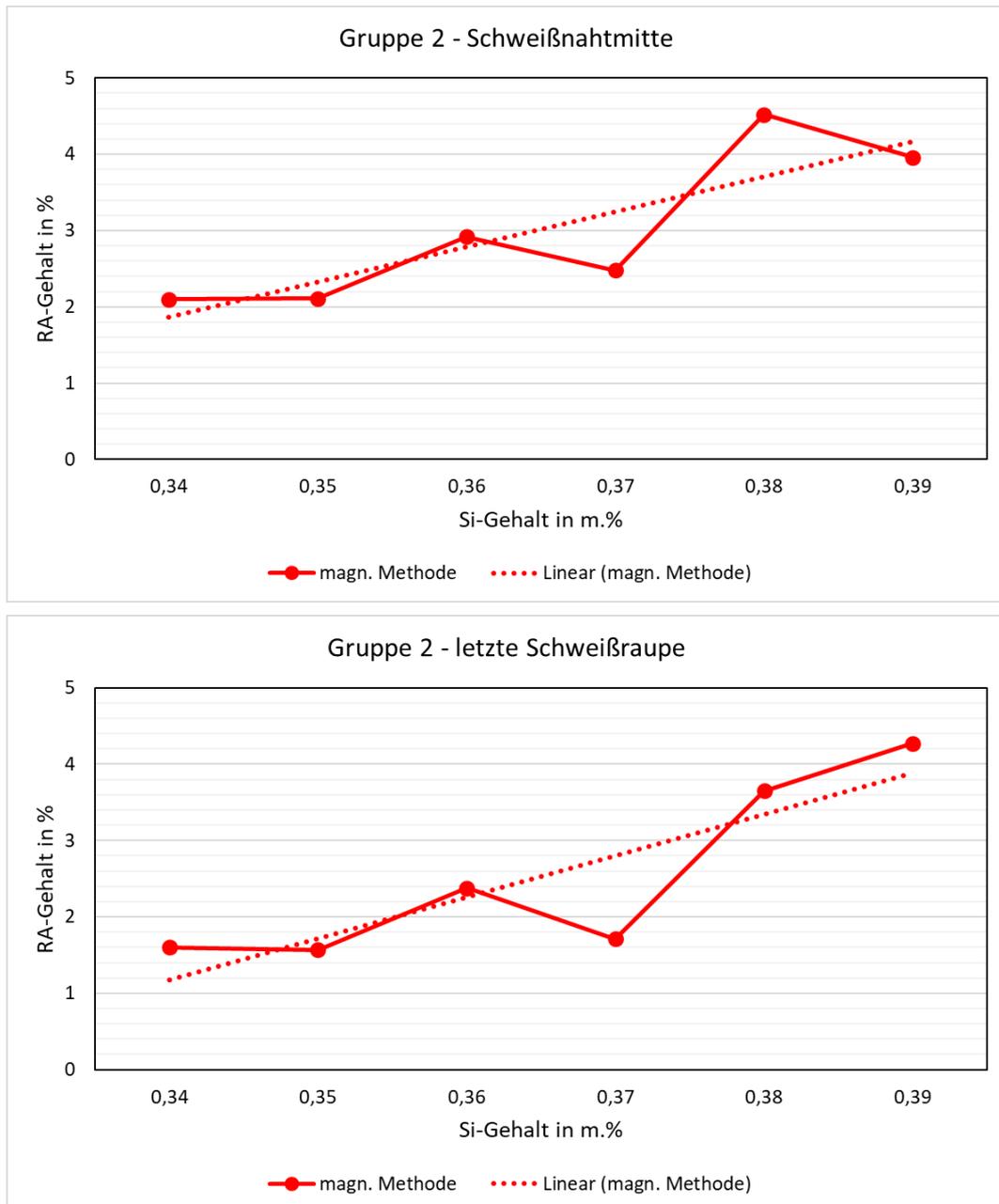


Abb. 40: Einfluss des Si-Gehalts auf die mittels magnetischen Messungen bestimmten RA-Gehalte der Legierungen in Gruppe 2, jeweils für die Proben aus der Schweißnahtmitte und jene aus der letzten Schweißraupe.

#### 4.2.4. Einfluss des RA-Gehalts auf die mechanischen Eigenschaften

In Abb. 41, Abb. 42 und Abb. 43 sind jeweils die mit der magnetischen Methode, EBSD und XRD plus Topas bestimmten RA-Gehalte der Legierungsgruppe 1 in Bezug zu den mechanischen Eigenschaften aufgetragen. Als Maß für die Festigkeit wurde hierzu die 0,2 %-Dehngrenze  $R_{p0,2}$  und als Maß für die Zähigkeit die Kerbschlagarbeit  $A_v$  bei RT bzw. bei  $-20\text{ °C}$  herangezogen. Bei den RA-Gehalten aus den XRD-Messungen wurden jene ausgewählt, die mit dem Programm Topas berechnet wurden, um Unsicherheiten wie z.B. bei der Setzung der Reflexgrenzen für die Flächenberechnung in Origin, wie sie im Zuge der manuellen Auswertung der XRD-Beugungsmuster mit R-Faktoren auftreten (Beschreibung siehe Kap. 3.5.1), zu vermeiden. Um eventuelle Unterschiede durch die Lage der Proben in der Schweißnaht zu berücksichtigen, wurde die Auswertung für die Proben aus der Schweißnahtmitte und jene aus der letzten Schweißraupe getrennt durchgeführt.

Wie in Abb. 41 ersichtlich, liegt für die Legierungen in Gruppe 1 für keine der drei angewandten Methoden der RA-Bestimmung ein Zusammenhang zwischen der 0,2 %-Dehngrenze  $R_{p0,2}$  und dem ermittelten RA-Gehalt vor.

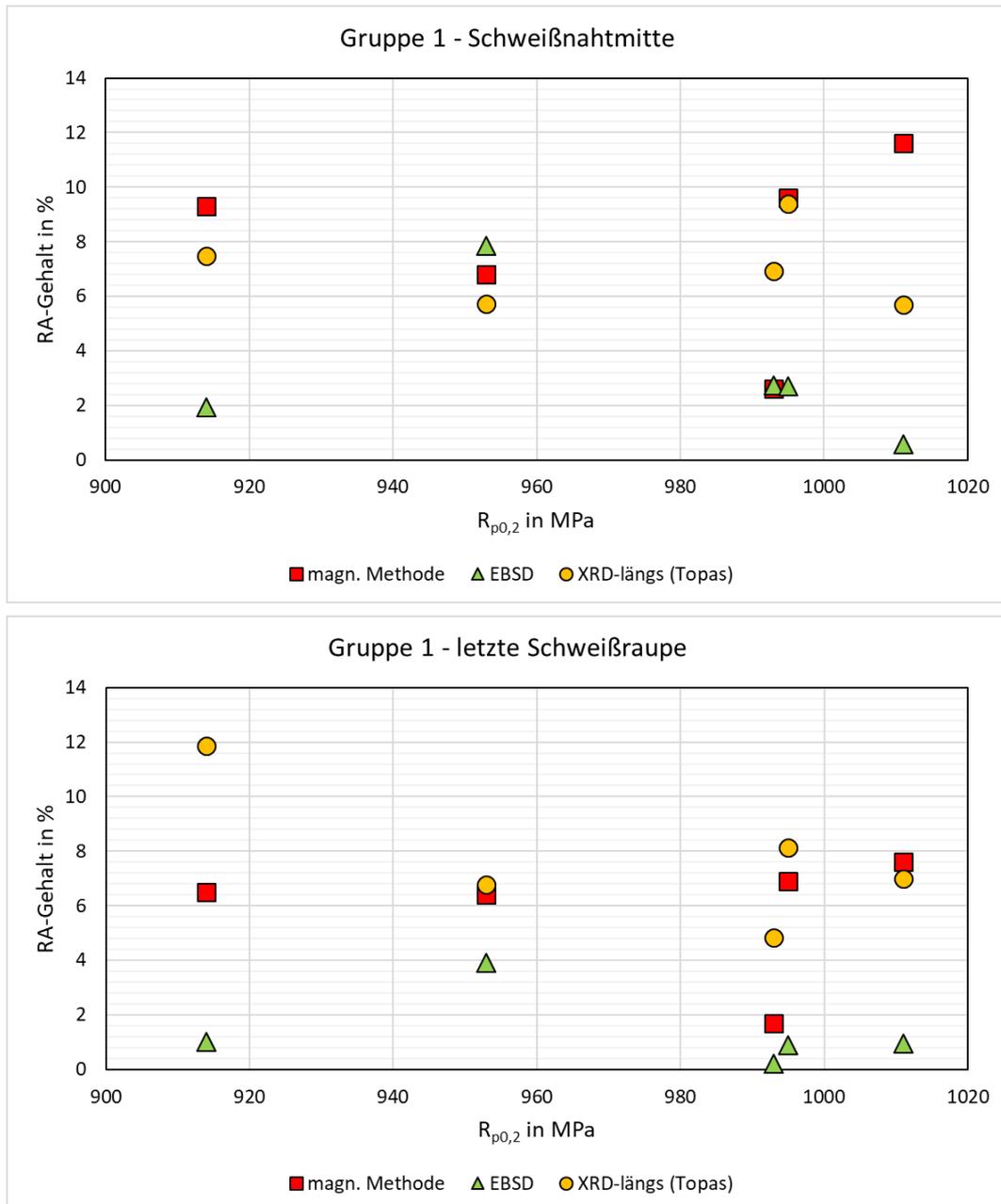


Abb. 41: Darstellung der 0,2 %-Dehngrenze  $R_{p0,2}$  in Abhängigkeit des RA-Gehaltes für Gruppe 1, jeweils für die Proben aus der Schweißnahtmitte und jene aus der letzten Schweißraupe.

Wie bereits bei der 0,2 %-Dehngrenze  $R_{p0,2}$ , konnte auch bei der Kerbschlagarbeit  $A_v$  weder bei RT (Abb. 42), noch bei tieferen Temperaturen von  $-20\text{ °C}$  (Abb. 43) ein Zusammenhang mit dem ermittelten RA-Gehalt hergestellt werden.

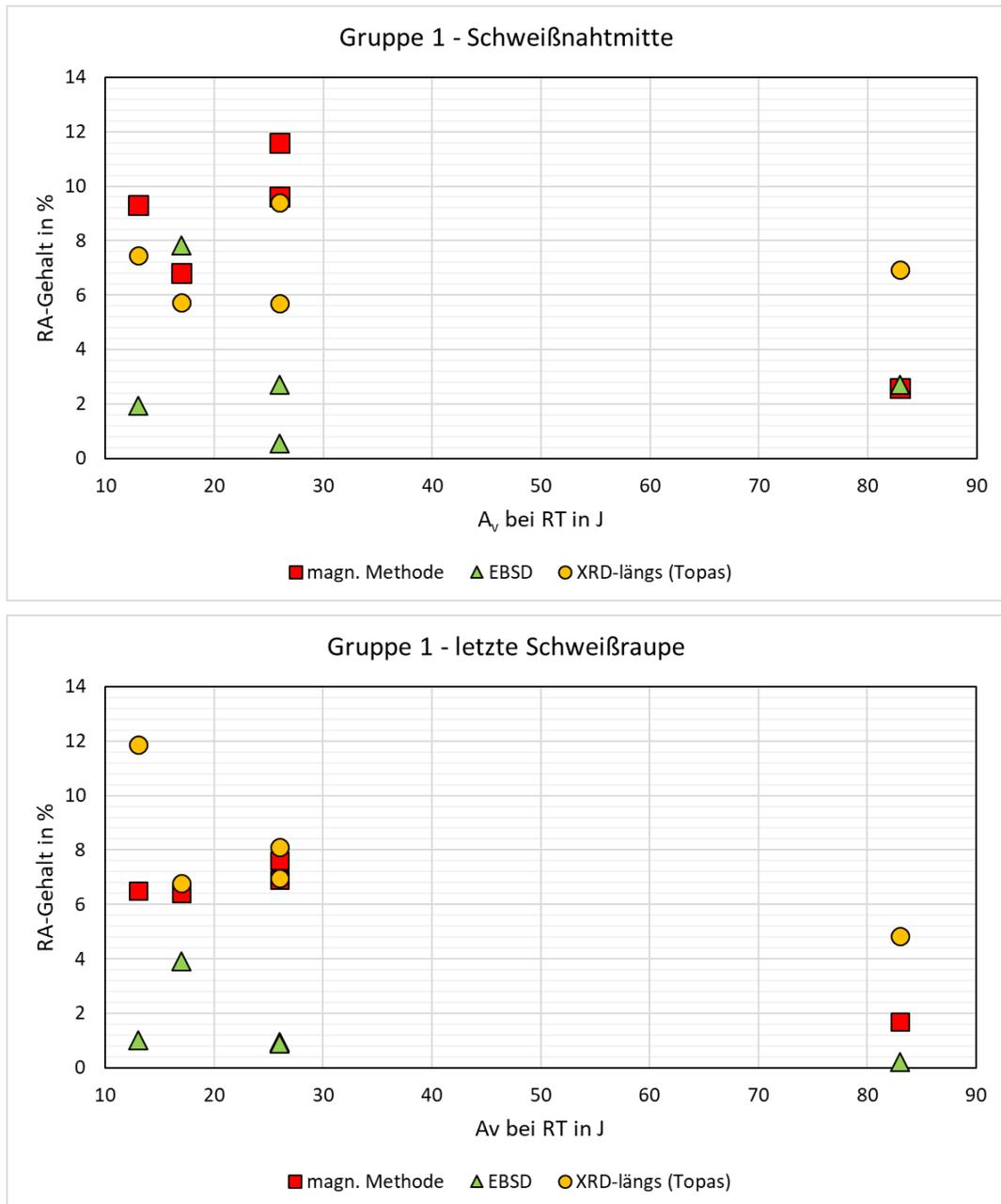


Abb. 42: Darstellung der Kerbschlagarbeit  $A_v$  bei RT in Abhängigkeit des RA-Gehaltes für Gruppe 1, jeweils für die Proben aus der Schweißnahtmitte und jene aus der letzten Schweißraupe.

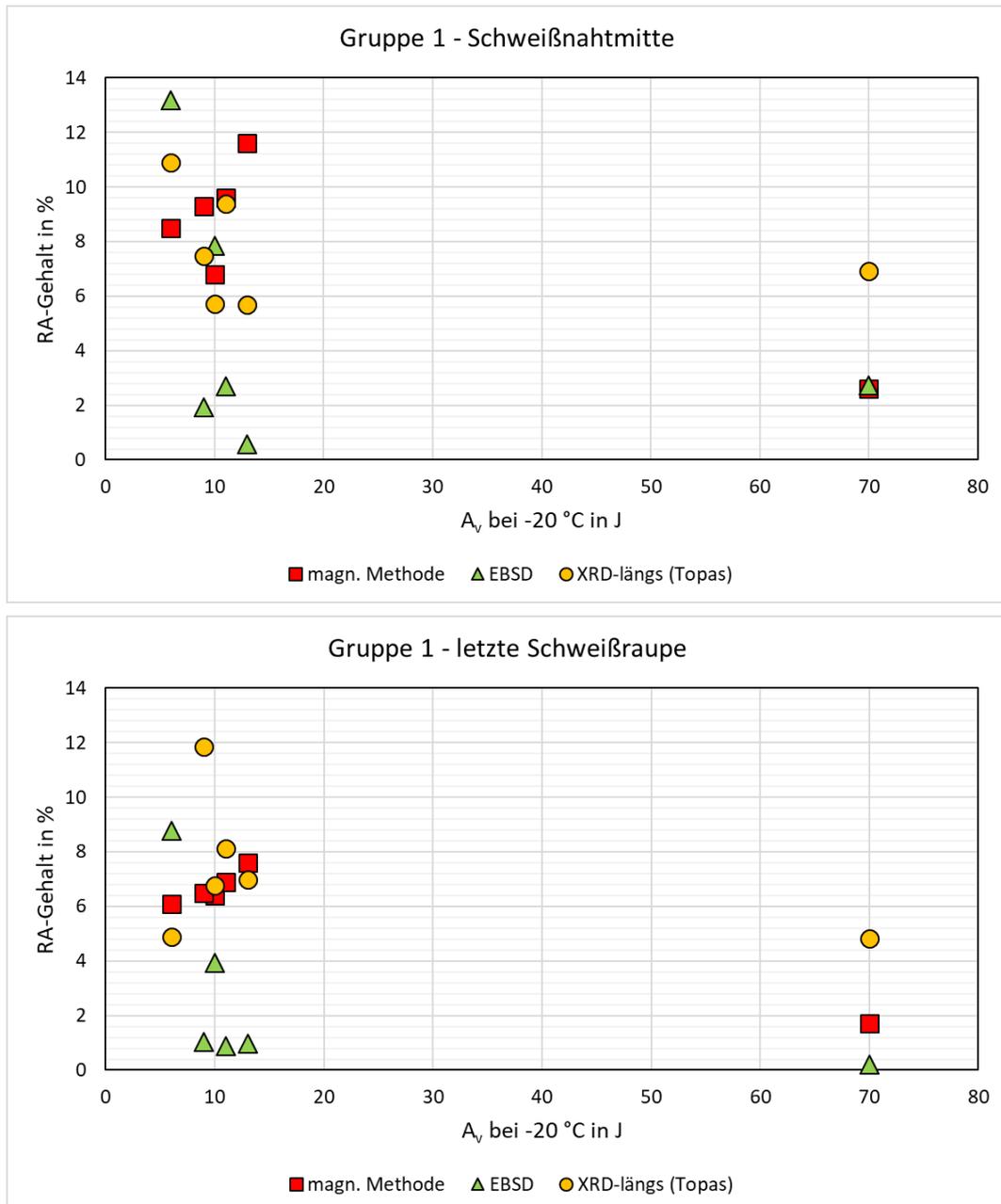


Abb. 43: Darstellung der Kerbschlagarbeit  $A_v$  bei einer Temperatur von -20 °C in Abhängigkeit des RA-Gehaltes für Gruppe 1, jeweils für die Proben aus der Schweißnahtmitte und jene aus der letzten Schweißraupe.

In Abb. 44, Abb. 45 und Abb. 46 sind, wie bereits zuvor für Gruppe 1, jeweils die mit der magnetischen Methode, EBSD und XRD plus Topas bestimmten RA-Gehalte der Legierungen der Gruppe 2 in Bezug zu den mechanischen Eigenschaften aufgetragen. Dabei wurde erneut die 0,2 %-Dehngrenze  $R_{p0,2}$  als Maß für die Festigkeit und die Kerbschlagarbeit  $A_v$  bei RT bzw. bei -20 °C als Maß für die Zähigkeit herangezogen. Die Durchführung der Auswertung erfolgte, wie bereits bei Gruppe 1, getrennt nach Proben aus der Schweißnahtmitte und Proben aus der letzten Schweißraupe.

Abb. 44 zeigt, dass für die Legierungen in Gruppe 2, im Gegensatz zu jenen in Gruppe 1, für eine der drei verglichenen RA-Bestimmungsmethoden ein Zusammenhang zwischen der 0,2 %-Dehngrenze  $R_{p0,2}$  und dem RA-Gehalt vorliegt.  $R_{p0,2}$  steigt mit zunehmenden mittels der magnetischen Methode bestimmten RA-Gehalten an. Diese Zunahme der 0,2 %-Dehngrenze  $R_{p0,2}$  mit steigendem RA-Gehalt ist für alle Proben, unabhängig von ihrer Lage in der Schweißnaht (Schweißnahtmitte bzw. letzte Schweißraupe) zu beobachten. Zur besseren Darstellung dieses Sachverhaltes wurde für die mittels magnetischer Methode bestimmten RA-Gehalte eine quadratische Trendkurve eingefügt.

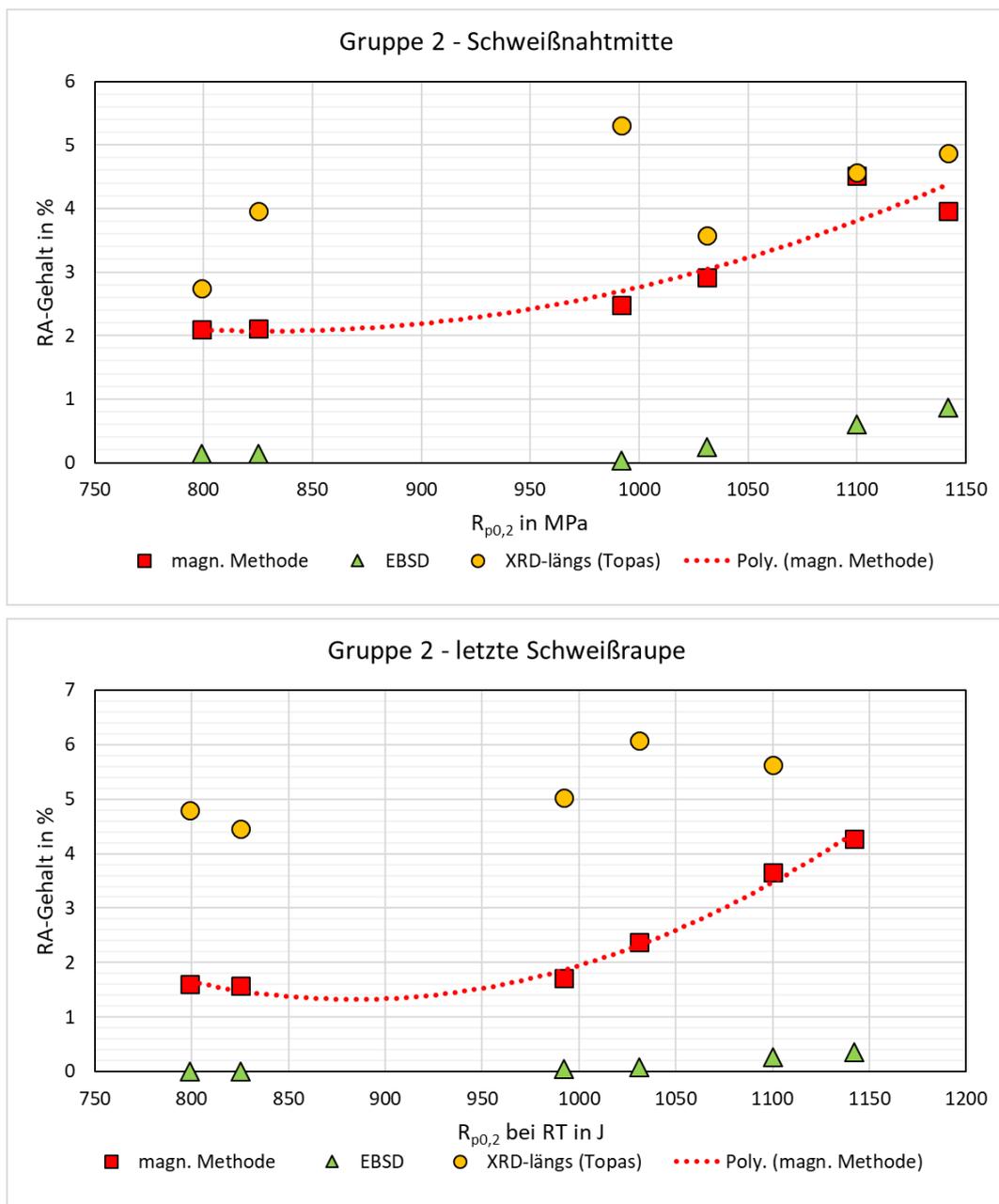


Abb. 44: Darstellung der 0,2 %-Dehngrenze  $R_{p0,2}$  in Abhängigkeit des RA-Gehaltes für Gruppe 2, jeweils für die Proben aus der Schweißnahtmitte und jene aus der letzten Schweißraupe.

Aus Abb. 45 ist zu erkennen, dass für die Legierungen in Gruppe 2 sowohl für die Proben aus der Schweißnahtmitte, als auch für die Proben aus der letzten Schweißraupe neben der Festigkeit auch ein Zusammenhang zwischen der Zähigkeit bei RT und dem RA-Gehalt besteht. Gemäß Abb. 45 äußert sich ein zunehmender mit der magnetischen Methode gemessener RA-Gehalt in einer Abnahme der Kerbschlagarbeit  $A_v$  bei RT. Wie bereits zuvor in Abb. 44 wurde auch hier zur Verdeutlichung dieses Zusammenhangs eine quadratische Trendkurve eingefügt.

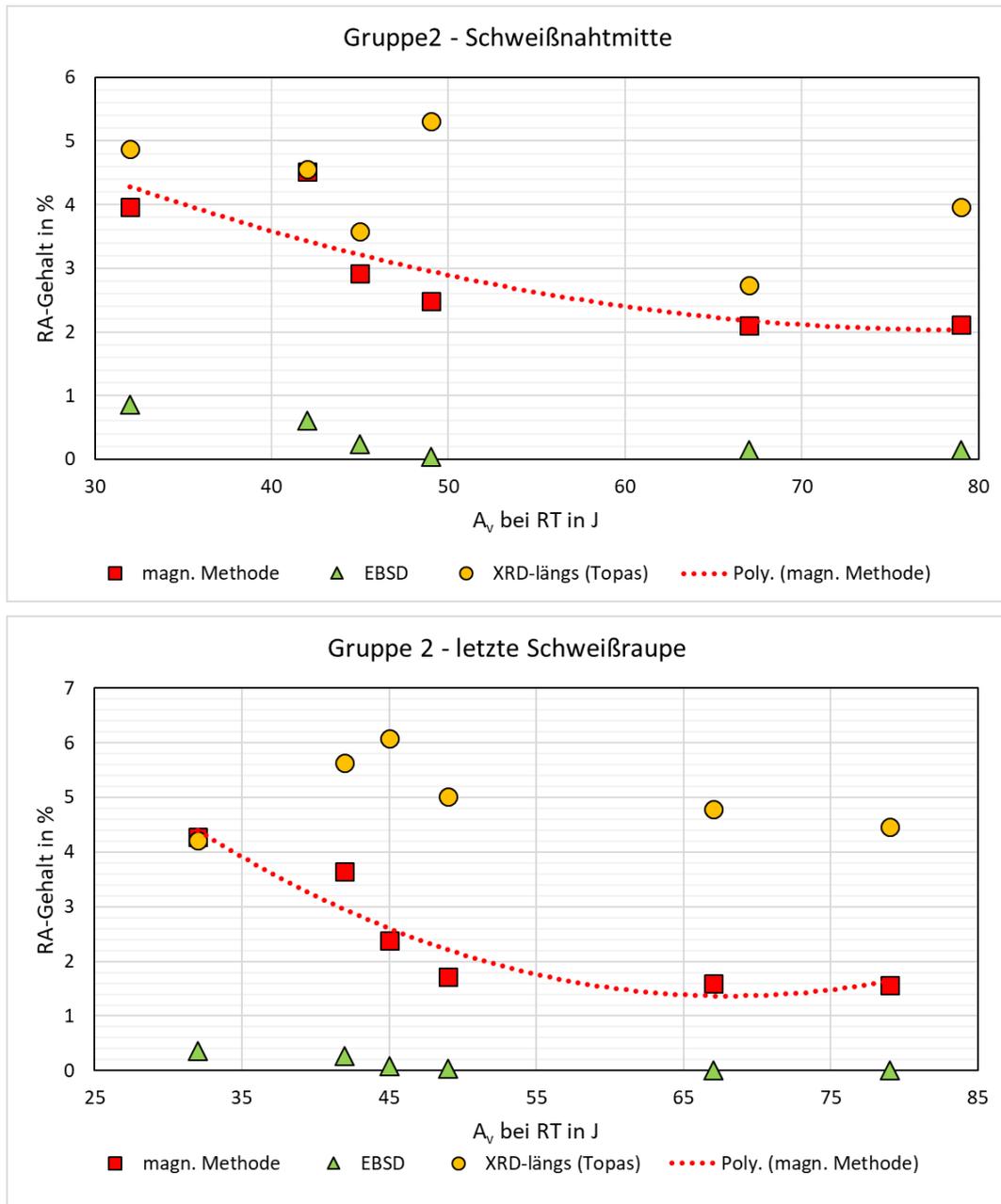


Abb. 45: Darstellung der Kerbschlagarbeit  $A_v$  bei RT in Abhängigkeit des RA-Gehaltes für Gruppe 2, jeweils für die Proben aus der Schweißnahtmitte und jene aus der letzten Schweißraupe.

Anhand Abb. 46 ist ersichtlich, dass für die Legierungen aus Gruppe 2 unabhängig von der Probenlage in der Schweißnaht kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Kerbschlagarbeit  $A_v$  bei  $-20\text{ °C}$  und den mithilfe von EBSD, der magnetischen Methode und XRD plus Topas bestimmten RA-Gehalten besteht.

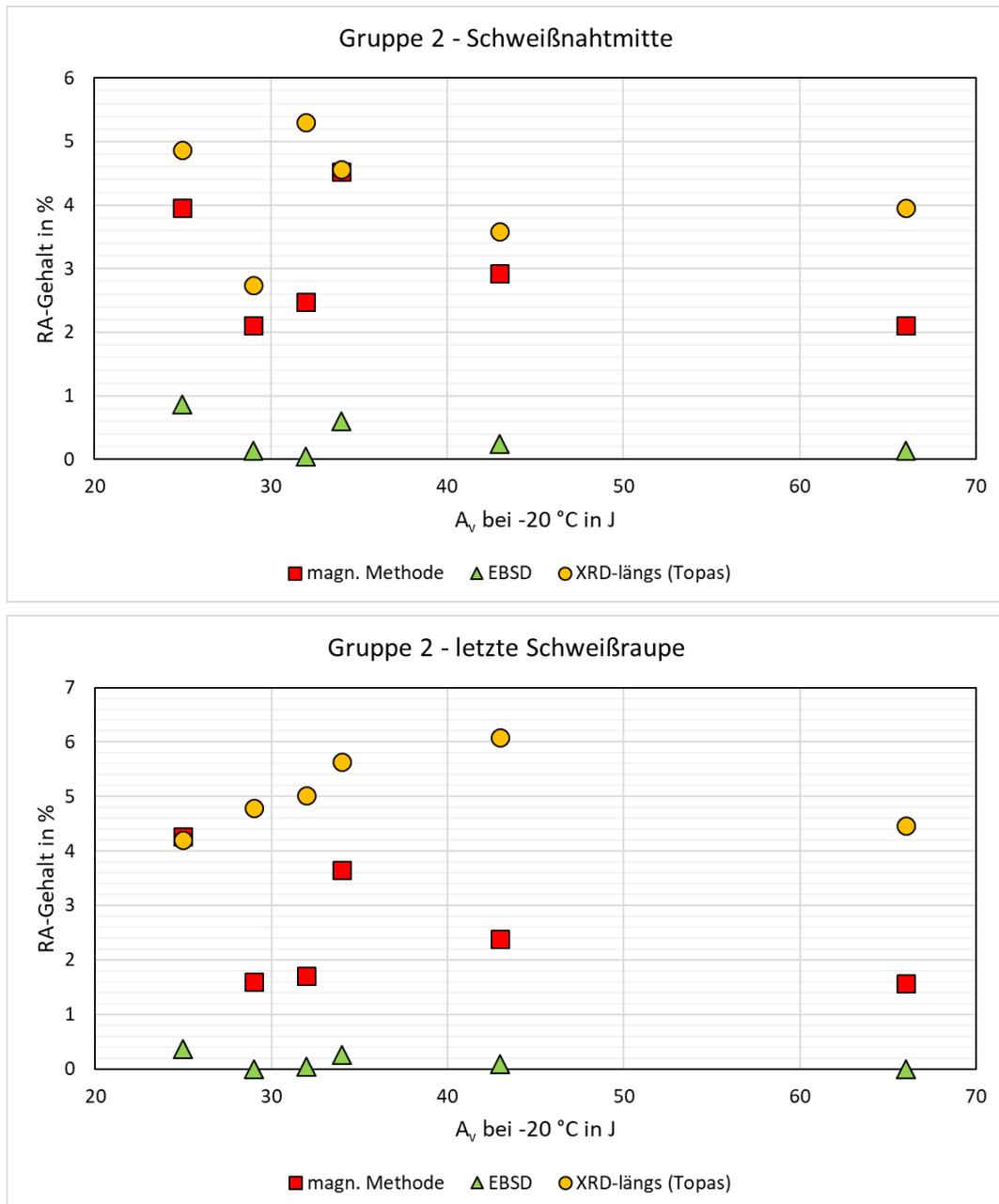


Abb. 46: Darstellung der Kerbschlagarbeit  $A_v$  bei einer Temperatur von  $-20\text{ °C}$  in Abhängigkeit des RA-Gehaltes für Gruppe 2, jeweils für die Proben aus der Schweißnahtmitte und jene aus der letzten Schweißraupe.

## 5. Diskussion

### 5.1. Geeignete Methoden zur RA-Bestimmung in Schweißgütern

Im Zuge des Vergleichs der mit den verschiedenen Methoden bestimmten RA-Gehalte zeigte sich, dass aufgrund der deutlich unterschiedlichen Werte keine Aussage zu den absoluten RA-Gehalten in den Schweißgutproben getroffen werden kann. Darüber hinaus war aus Abb. 30 und Abb. 31 auch kein ähnlicher Trend für die mit EBSD, XRD, bzw. der magnetischen Methode bestimmten RA-Gehalte erkennbar. Daher ist es für eine korrekte Interpretation des Einflusses des RA-Gehaltes auf die Festigkeit- und Zähigkeitseigenschaften des Schweißguts von großer Bedeutung die zuverlässigste Methode der RA-Bestimmung auszuwählen.

Die XRD-Beugungsmuster wurden im Rahmen dieser Masterarbeit, wie in Kap. 3.5.1 und 3.5.2 beschrieben, auf zwei verschiedenen Arten ausgewertet. Die mithilfe dieser Auswertemethoden berechneten RA-Gehalte unterscheiden sich nicht nur stark in ihren absoluten Werten, siehe Abb. 32, sondern weisen darüber hinaus auch sehr unterschiedliche Trends für die verschiedenen Legierungen auf. Bei der Auftragung der mit dem Programm Topas bzw. manuell mittels R-Faktorbestimmung berechneten RA-Gehalte über das Ni-, bzw. CET C-Äquivalent (Abb. 35 bis Abb. 38) ergaben sich sowohl für Legierungsgruppe 1, als auch für Legierungsgruppe 2, unabhängig von der Lage der Proben in der Schweißnaht durchwegs keine gute Übereinstimmungen der Verläufe. Diese Unterschiede in den Verläufen der mittels XRD bestimmten RA-Gehalte in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung der Proben untermauern den großen Einfluss der für die Berechnung gewählten Auswertemethode: Trotz Verwendung derselben Beugungsdaten ergaben sich aufgrund der Unterschiede in der Datenauswertung je nach Probe deutliche Differenzen im bestimmten RA-Gehalt. Bei der Auswertung der Beugungsdaten per Rietveld-Analyse mit dem Programm Topas bleibt zwar die chemische Analyse der Proben unberücksichtigt, da die Auswertung aber automatisch durch das Programm erfolgt, nimmt der Anwender bis auf die manuelle Anpassung einzelner vom Programm weniger gut angenäherter Reflexe keinerlei Einfluss auf die eigentliche RA-Berechnung. Bei der manuellen Berechnung auf Basis von R-Faktoren wurden die integrierten Intensitäten, welche den jeweiligen Flächen unter den Beugungsreflexen entsprechen, im Programm Origin mithilfe der Funktion „Peak Analyzer“ bestimmt. Dabei war eine manuelle Auswahl der Reflexe nötig, da das Programm oft Störsignale als Reflex erfasste oder aber kleinere Reflexe im Beugungsmuster nicht erkannte. Darüber hinaus mussten auch die Reflexgrenzen manuell festgelegt werden. Dies gestaltete sich besonders bei kleinen Peaks schwierig, weil die Abgrenzung zwischen dem Hintergrund-Rauschen und den tatsächlichen Reflexen oft nicht eindeutig erkennbar war. Je nach Festlegung der Reflexgrenzen ergaben sich für die

Berechnung der Flächen unter den Reflexen mit Origin teilweise stark unterschiedliche Flächeninhalte, welche wiederum großen Einfluss auf die mittels R-Faktoren berechneten RA-Gehalte haben. Im Gegensatz dazu ist positiv hervorzuheben, dass bei der manuellen RA-Bestimmung über die R-Faktorberechnung die chemische Zusammensetzung der Proben und damit auch jene Elemente die den RA-Gehalt besonders stark beeinflussen, siehe Kap. 4.2.3 (C- und Ni- Äquivalent), in die Berechnung eingehen. Beide Methoden der XRD-Datenauswertung weisen jeweils Vor- und Nachteile auf. Besonders die manuelle Auswertung mittels R-Faktorberechnung hängt jedoch stark vom Festlegen der Reflexgrenzen ab und die berechneten RA-Gehalte können je nach Auswertung deutlich variieren. Somit ist auch beim Vergleich der, im Rahmen dieser Arbeit mit XRD bestimmten, RA-Gehalte mit den extern mittels XRD bestimmten RA-Gehalten Vorsicht geboten. Erstens muss berücksichtigt werden, dass die extern ermittelten Werte quer zur Probenachse und die für diese Masterarbeit bestimmten Werte längs zur Probenachse gemessen wurden. Aufgrund der gerichteten Erstarrung der Schweißnaht in Richtung des größten Wärmeflusses können Unterschiede im Gefüge, bzw. dem RA-Gehalt zwischen Längs- und Querrichtung der Probe jedoch nicht ausgeschlossen werden [5]. Zweitens sind keinerlei Informationen über die Auswertemethode der extern mit XRD bestimmten RA-Gehalte bekannt. Wie sich bereits anhand der Unterschiede der RA-Gehalte aus den im Rahmen dieser Arbeit angewandten Auswertemethoden zeigte, können verschiedene Methoden der Auswertung für dasselbe Beugungsmuster beträchtliche Unterschiede im ermittelten RA-Gehalt bewirken.

Bei der RA-Bestimmung mit EBSD ist zu berücksichtigen, dass nur ein geringer Anteil der Probe von fünfmal  $30 \times 30 \mu\text{m}$ , das entspricht insgesamt  $4500 \mu\text{m}^2$ , auf den RA-Gehalt untersucht wurde. Darüber hinaus ist EBSD eine sehr oberflächensensitive Messmethode [34]. Der Elektronenstrahl dringt nur wenige nm tief in die Probenoberfläche ein, dementsprechend klein ist daher das mit EBSD erprobte Volumen [34]. EBSD eignet sich aufgrund dessen nur bedingt für die Bestimmung von Volumen- bzw. Massenanteilen einzelner Phasen. Diese Tatsache spiegelt sich auch in den meist deutlich geringeren Werten der mit EBSD bestimmten RA-Gehalte wider, verglichen mit jenen, die mit den anderen Methoden ermittelt wurden, siehe Abb. 30 und Abb. 31. Im Vergleich zu EBSD liefert XRD aufgrund des größeren erprobten Volumens eher zuverlässige und weniger lokale Werte des RA-Gehalts.

Die magnetische Methode hat, im Gegensatz zu EBSD und XRD, den Vorteil, dass einerseits das gesamte Probenvolumen auf RA untersucht wird und andererseits eine Präparation der Probenoberfläche nicht notwendig ist und diese daher keinen Einfluss auf das Messergebnis hat. Um mit EBSD- bzw. XRD-Messungen vergleichbare RA-Gehalte für die einzelnen Proben zu erhalten, ist zum einen darauf zu achten, dass die Proben unter Verwendung der selben Parameter präpariert werden und zum anderen, dass nach Beendigung der Schleif- und Poliervorgänge der Abtrag bei der

elektrolytischen Politur ausreichend tief ist. Die Einhaltung einer ausreichend hohen Abtragtiefe beim elektrolytischen Polieren der Proben ist wichtig, damit die durch die vorhergegangene Schliﬀherstellung plastisch verformte Randzone möglichst vollständig abgetragen wird [45]. Trotz gleicher Parameter bei der elektrolytischen Politur, ist jedoch kaum abschätzbar, ob alle Proben denselben elektrolytischen Abtrag erfahren haben und ob dieser über die Probenoberfläche hinweg gleichmäßig erfolgt ist. Die Bestimmung des RA-Gehalts mit der magnetischen Methode birgt also neben dem Wegfall des Präparationsaufwands auch den Vorteil, dass nicht die Gefahr einer spannungsinduzierten Umwandlung des RA in Martensit und damit einer Beeinflussung des RA-Gehaltes durch die Probenpräparation, besteht. Darüber hinaus erfolgt die RA-Bestimmung bei der magnetischen Methode über den Vergleich der Sättigungsmagnetisierung der auf RA zu prüfenden Probe mit der Sättigungsmagnetisierung einer zu 100 % martensitischen Referenzprobe. Das bedeutet, eventuell vorliegende Texturen im Probenmaterial müssen bei der magnetischen Methode im Gegensatz zu EBSD- und XRD-Messungen, die auf Beugungseffekten im Gitter beruhen, nicht berücksichtigt werden und haben keinen Einfluss auf den über die magnetische Sättigung ermittelten RA-Gehalt [38].

Nach erfolgter Diskussion der Vor- und Nachteile der verschiedenen Methoden der RA-Bestimmung, werden die mit der magnetischen Methode, ermittelten RA-Gehalte als am zuverlässigsten eingestuft. Dies ist in Übereinstimmung mit der Literatur, in der die magnetische Methode aufgrund der geringen Anzahl an Einflussfaktoren bei der Probenpräparation und Auswertung im Vergleich zu XRD-Messungen als die zuverlässigere Wahl für die RA-Bestimmung angeführt wird [33], siehe Kap. 2.5.2.

Dass die magnetische Methode die zuverlässigste Wahl der in dieser Masterarbeit miteinander verglichenen Methoden der RA-Bestimmung darstellt, bestätigte sich beim Vergleich der mechanischen Eigenschaften mit dem RA-Gehalt der Legierungen aus Gruppe 2, siehe Abb. 44 und Abb. 45, wo für die mittels magnetischen Messungen bestimmten RA-Gehalte eine Korrelation mit den Festigkeits- bzw. Zähigkeitseigenschaften bei RT gefunden wurde.

## 5.2. Einfluss des RA-Gehaltes auf Festigkeit und Zähigkeit

Neben der Auswahl der am besten geeigneten Methode zur RA-Bestimmung und der Gegenüberstellung der unterschiedlichen Methoden, war das vorrangige Ziel dieser Masterarbeit der Vergleich, der mit diesen Methoden bestimmten RA-Gehalte der einzelnen Schweißgutproben mit deren mechanischen Eigenschaften. Dazu wurde die 0,2 %-Dehngrenze als Maß für die Festigkeit und die Kerbschlagarbeit  $A_v$  bei RT und bei  $-20\text{ °C}$  als Maß für die Zähigkeit herangezogen. Für den Vergleich mit den mechanischen Eigenschaften wurden die mit der magnetischen Methode, mit EBSD und mit XRD plus Topas bestimmten RA-Gehalte ausgewählt, siehe Abb. 41 bis Abb. 46. XRD plus Topas wurde der manuellen Auswertung der XRD-Beugungsmuster mittels R-Faktorberechnung vorgezogen, da hier der Einfluss der auswertenden Person geringer ist. Das Programm Topas nähert die gemessenen Beugungskurven auf Basis der Rietveld-Analyse automatisch an, eine manuelle Auswahl der Reflexe und Festlegung der Reflexgrenzen wie bei der Auswertung mit R-Faktoren war hierbei nicht nötig, siehe Kap. 3.5.1.

Für die Legierungen in Gruppe 1 wurde weder für die Proben aus der Schweißnahtmitte, noch für jene aus der letzten Schweißraupe ein Zusammenhang zwischen den ermittelten RA-Gehalten und den Festigkeits- bzw. Zähigkeitswerten festgestellt.

Bei den Legierungen in Gruppe 2 wurde für die mit der magnetischen Methode bestimmten RA-Gehalte mit zunehmenden RA-Gehalten ein Anstieg der 0,2 %-Dehngrenze, siehe Abb. 44, und ein Abfall der Kerbschlagarbeit bei RT, siehe Abb. 45, verzeichnet. Dieser Anstieg der Festigkeit und Abfall der Zähigkeit mit steigendem RA-Gehalt widerspricht den Aussagen aus der Literatur. Laut Qiu et al. [21] wirkt sich ein höherer RA-Gehalt in Schweißgut mit geringem C-Gehalt von maximal 0,045 m.% und hohen Cr- und Ni-Gehalten in Form eines starken Abfalls der 0,2 %-Dehngrenze aus. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass dieses Absinken der 0,2 %-Dehngrenze bei RT und niedrigen RA-Gehalten bis ca. 10 % nur sehr gering ausfällt. Die Festigkeits-Duktilitäts-Balance, das Produkt aus Zugfestigkeit und Gleichmaßdehnung, ist nach Qiu et al. [21] nur bei extrem geringen Temperaturen von 77K vom RA-Gehalt abhängig. Nur sehr hohe RA-Gehalte von mehr als 10 % im Schweißgut bewirken in diesem Fall eine Steigerung der Festigkeits-Duktilitäts-Balance [21]. Dieser den Erkenntnissen aus der Literatur vollkommen gegensätzliche Effekt des RA-Gehaltes auf die mechanischen Eigenschaften bei Legierungsgruppe 2 kann neben Legierungseffekten durch den sehr viel höheren Cr- und Ni-Gehalt in den von Qiu et al. [21] untersuchten Schweißgutproben, möglicherweise auf ein Vorliegen von MA-Phasenbereichen anstelle von RA in den im Rahmen dieser Arbeit erprobten Schweißgutproben zurückgeführt werden. Diese treten häufig in der interkritisch geglühten Grobkorn-WEZ

von Schweißgütern auf und wirken je nach Morphologie, Verteilung und Volumenanteil mehr oder weniger stark versprödet [29,30]. Darüber hinaus bewirken MA-Phasenbereiche in martensitischem Schweißgut eine Verschiebung der Spröd-Duktil-Übergangstemperatur zu höheren Werten [29,30].

Ein Vorliegen von MA-Phasenbereichen in den Schweißgutproben aus Legierungsgruppe 2 würde gut mit dem verzeichneten Anstieg der 0,2 %-Dehngrenze und dem Absinken der Kerbschlagarbeit mit steigendem RA-, bzw. MA-Phasengehalt durch Versprödung übereinstimmen. Um dies zu bestätigen wären mikrostrukturelle Untersuchungen mit hochauflösenden Methoden erforderlich.

### **5.3. Einfluss der Schweißgut-Chemie auf den RA-Gehalt**

Um den Einfluss der chemischen Analyse des Schweißguts auf den RA-Gehalt zu untersuchen, erfolgte eine Auftragung der RA-Gehalte der Legierungen aus Gruppe 1 und Gruppe 2 über das Ni- bzw. CET C-Äquivalent, siehe Abb. 35 bis Abb. 38. Es zeigten sich zwar teilweise ähnliche Verläufe der mit den verschiedenen Methoden bestimmten RA-Gehalte über die Ni- und C-Äquivalente, jedoch konnte kein eindeutiger Trend festgestellt werden.

Laut Literatur äußert sich ein steigendes C- bzw. Ni-Äquivalent in einem Anstieg des RA-Gehalts [21]. Dieser zu erwartenden Trend konnte an den im Rahmen dieser Masterarbeit untersuchten hochfesten Schweißgutproben nicht bestätigt werden. Diese Tatsache deutet, wie bereits der Abfall der 0,2 %-Dehngrenze und der Anstieg der Kerbschlagarbeit  $A_v$  bei RT mit steigendem RA-Gehalt auf das Vorliegen von versprödeten MA-Phasenbereichen anstelle von RA in den Schweißgutproben hin. Laut Bonnevie et al. [29] bewirken höhere C-, Al- und Si-Gehalte einen Anstieg der MA-Phasenmenge [29]. Die hier untersuchten Schweißgutproben enthielten kein Al und jeweils nur sehr geringe C-Gehalte von, bis auf eine Ausnahme (Legierung 0565), weniger als 0,1 m.%. In den Si-Gehalten der einzelnen Legierungen sind jedoch geringfügige Unterschiede erkennbar.

Um dem Verdacht des Vorliegens von MA-Phasenbereichen anstelle von RA in den Schweißgütern aus Legierungsgruppe 2 weiter nachzugehen, wurden die Si-Gehalte der Legierungen aus Gruppe 2 und die mittels magnetischer Messungen berechneten RA-Gehalte, für welche ein Zusammenhang mit den Festigkeits- bzw. Zähigkeitswerten gefunden wurde, in Abb. 40 für die Proben aus der Schweißnahtmitte und jene aus der letzten Schweißraupe gegenübergestellt. Der aus dieser Auftragung erkennbare Trend zu höheren RA-Gehalten mit zunehmendem Si-Gehalt der Legierung deckt sich mit der Aussage der Literatur, dass höhere Si-Gehalte die MA-Phasenbildung fördern. Diese aus Abb. 40 gewonnenen Erkenntnisse stimmen mit

dem in Abb. 44 und Abb. 45 ersichtlichen Zusammenhang zwischen der 0,2 %-Dehngrenze  $R_{p0,2}$  bzw. der Kerbschlagarbeit  $A_v$  und dem RA-Gehalt überein. Daraus resultiert die Vermutung des Vorliegens von MA-Phasenbereichen anstelle von RA in den Legierungen aus Gruppe 2.

Eine Möglichkeit dieser Annahme des Vorliegens von MA-Phasenbereichen weiter nachzugehen wäre die Durchführung von EBSD-Messungen der vermeintlichen MA-Phasenbereiche bei ausreichend hoher Vergrößerung. Eine eindeutige Festlegung ob es sich bei den kleinen RA-Inseln in den Schweißgutproben um MA-Phasenbereiche handelt, ist aufgrund der martensitischen Matrix jedoch schwer realisierbar. Grund hierfür ist, dass es sich bei der MA-Phase um eine Mischphase aus Austenit und hoch C-haltigem Martensit mit teils sehr unterschiedlicher Morphologie und Verteilung handelt. Da der hoch C-haltige Martensit in der MA-Phase dieselbe Kristallstruktur wie die umliegende martensitische Matrix aufweist sind jedoch andere, hochauflösende Methoden zur Unterscheidung der Phasen besser geeignet.

Ein weiterer Ansatz zur Überprüfung des Schweißgutes auf MA-Phasenbereiche wäre die Erstellung eines neuen Fülldraht-Legierungssystems mit gezielt abgestuften C-, und Si-Gehältern, sowie eine erneute Untersuchung des Zusammenhangs zwischen den mechanischen Eigenschaften und den RA-, bzw. MA-Phasengehalten in den Schweißgutproben. Steigerungen des C- und Si-Gehaltes und eine aufgrund dessen höhere lokale Aushärtbarkeit der Schweißgüter, würden sich laut Literatur [29,31] in einem Anstieg der MA-Phase bemerkbar machen. Dies wäre in einem mit steigendem MA-Phasenanteil immer negativeren Effekt auf die Zähigkeit (Kerbschlagarbeit) der Schweißgutproben erkennbar [29,31].

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Aufgabe dieser im Rahmen des K-Projektes „metal JOINing“ erstellten Masterarbeit war es hochfeste, martensitische Schweißgutproben von insgesamt 13 Legierungen mit XRD und EBSD auf Gehalt und Verteilung des RA zu untersuchen. Um auch den Einfluss der Lage der untersuchten Schweißraupe innerhalb der Mehrlagenschweißnaht zu berücksichtigen, wurde für jede der 13 Legierungen jeweils eine Probe aus der Schweißgutmitte und eine Probe aus der letzten Schweißraupe genommen. Für möglichst präzise und vergleichbare Messergebnisse sollte darüber hinaus auch auf die Probenvorbereitung mittels Schleifen, Polieren und anschließender elektrolytischer Politur, sowie die möglichen Auswertemethoden der Messungen eingegangen werden. Die mit EBSD und XRD bestimmten RA-Gehalte, sowie jene aus den magnetischen Messungen sollten anschließend den mechanischen Eigenschaften der Legierungen gegenübergestellt werden um eventuelle Zusammenhänge zwischen den RA-Gehalten und Zähigkeiten bzw. Festigkeiten der Legierungen festzustellen.

Beim Vergleich der mit EBSD, XRD und der magnetischen Methode bestimmten RA-Gehalte zeigte sich, dass aufgrund der deutlich unterschiedlichen Werte keine Aussage zu den absoluten RA-Gehalten in den Schweißgutproben getroffen werden kann. Bei den mit XRD bestimmten RA-Gehalten, erwies sich die Auswertung mit Topas als die zuverlässigere Methode, da hier zwar die chemische Analyse der Schweißgutproben unberücksichtigt bleibt, dafür aber der subjektive Einfluss der Festlegung der Reflexgrenzen bei der manuellen Auswertung der XRD-Beugungsdaten mittels R-Faktorberechnung wegfällt. Bei der RA-Bestimmung mit EBSD muss hingegen berücksichtigt werden, dass es sich bei EBSD um eine sehr oberflächensensitive Messmethode handelt und die ausgewertete Fläche jeder Probe mit fünfmal  $30 \times 30 \mu\text{m}$  sehr viel geringer ist als bei den XRD-Messungen, bei denen die gesamte Probenoberfläche, oder der magnetischen Methode, bei der das gesamte Volumen geprüft wird. Die RA-Bestimmung mit der magnetischen Methode birgt drei entscheidende Vorteile im Vergleich zu den anderen angewandten Messmethoden: Erstens wird bei den magnetischen Messungen das gesamte Probenvolumen untersucht, zweitens ist eine aufwändige Präparation der Probenoberfläche durch eine elektrolytische Politur nicht nötig und damit eine spannungsinduzierte Umwandlung des RA in Martensit nicht möglich, und drittens beruht die RA-Bestimmung bei der magnetischen Methode auf der Sättigungsmagnetisierung, d.h. eventuelle Einflüsse auf das Atomgitter durch Spannungen im Material beeinflussen das Messergebnis nicht. Diesen Argumenten zufolge, sind die mittels der magnetischen Methode bestimmten RA-Gehalte als am zuverlässigsten einzustufen. Dieser Sachverhalt bestätigte sich beim Vergleich der RA-Gehalte mit den mechanischen Eigenschaften, wo ein Zusammenhang zwischen den mit der magnetischen Methode bestimmten

RA-Gehalten der sechs Legierungen aus Gruppe 2 und der 0,2 %-Dehngrenze sowie der Kerbschlagarbeit  $A_v$  bei RT gefunden wurde. Mit zunehmendem RA-Gehalt im Schweißgut zeigte sich ein Anstieg der 0,2 %-Dehngrenze und ein Abfall der Kerbschlagarbeit  $A_v$  bei RT. Dieser, den Erkenntnissen aus der Literatur vollkommen gegensätzliche Effekt, des RA-Gehaltes auf die mechanischen Eigenschaften kann möglicherweise auf ein Vorliegen von MA-Phasenbereichen anstelle von RA in den, im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schweißgutproben zurückgeführt werden. Diese treten häufig in der interkritisch geglühten Grobkorn-WEZ von Schweißgütern auf und wirken je nach Morphologie, Verteilung und Volumenanteil mehr oder weniger stark versprödet und bringen darüber hinaus eine Verschiebung der Spröd-Duktil-Übergangstemperatur zu höheren Werten mit sich. Beim Vergleich der mit EBSD, XRD und der magnetischen Methode bestimmten RA-Gehalte mit den Ni- und CET C-Äquivalenten der Legierungen zeigte sich kein eindeutiger Trend für einen ansteigenden RA-Gehalt mit zunehmendem CET C- bzw. Ni-Äquivalent wie in der Literatur beschrieben. Diese Tatsache deutet erneut, wie bereits der Abfall der 0,2 %-Dehngrenze und der Anstieg der Kerbschlagarbeit  $A_v$  bei RT mit steigendem RA-Gehalt, auf das Vorliegen von versprödeten MA-Phasenbereichen anstelle von RA in den Schweißgutproben hin. Um dem Verdacht des Vorliegens von MA-Phasenbereichen anstelle von RA in den Schweißgütern der Legierungsgruppe 2 weiter nachzugehen, wurden die Si-Gehalte der Legierungen der Gruppe 2 und die mittels magnetischer Messungen berechneten RA-Gehalte gegenübergestellt. Wie bei den von Bonnevie et al. hinsichtlich des Vorliegens von MA-Phasenbereichen untersuchten Proben, bewirken steigende Si-Gehalte bei den Schweißgutproben aus Gruppe 2 eine Zunahme des RA- bzw. MA-Phasengehalts.

Um das eventuelle Vorliegen von MA-Phasenbereichen weiter zu untersuchen eignen sich EBSD-Messungen der vermeintlichen MA-Phasenbereiche nur begrenzt, da eine Unterscheidung des hoch C-haltigen Martensits in der MA-Mischphase von der martensitischen Matrix aufgrund fehlender Unterschiede in der Kristallstruktur auf diese Weise nicht möglich ist. Ein anderer Ansatz zur Überprüfung des Schweißgutes auf MA-Phasenbereiche eröffnet sich durch Erstellung eines neuen Fülldraht-Legierungssystems mit gezielt abgestuften C- und Si-Gehältern, sowie eine erneute Untersuchung des Zusammenhangs zwischen den mechanischen Eigenschaften und den RA-, bzw. MA-Phasengehalten in den Schweißgutproben. Steigerungen des C- und Si-Gehaltes würden sich laut Literatur in einem Anstieg des MA-Phasenanteils bemerkbar machen. Das wäre aufgrund einer Verschiebung der Spröd-Duktil-Übergangstemperatur zu höheren Werten mit steigendem MA-Phasenanteil in Form einer niedrigeren Zähigkeit (Kerbschlagarbeit) der Schweißgutproben ersichtlich.

## 7. Kurzfassung

Die vorliegende Masterarbeit wurde im Rahmen des K-Projektes „metal JOINing“ erstellt, zu dessen Hauptzielen die Entwicklung eines Schweißzusatzwerkstoffes als Fülldraht für die Verbindung hochfester Stahlbleche mittels Metall-Aktivgas-Schweißen zählt. Die Schaffung von Schweißverbindungen, deren Festigkeitsniveau jenem des hochfesten Grundwerkstoffs entspricht, ist vor allem bei Leichtbauanwendungen mit gleichzeitig hohen Traglastanforderungen wie z.B. im Kranbau von großer Bedeutung. Diese Masterarbeit beschäftigt sich mit der Bestimmung von Restaustenit (RA) in 13 hochfesten, martensitischen Fülldraht-Schweißgutlegierungen mittels Elektronen-Rückstreubeugung (EBSD), Röntgendiffraktometrie (XRD) und magnetischen Messungen. Im direkten Vergleich der Methoden stellte sich die magnetische Methode aufgrund des großen erprobten Volumens sowie des Wegfalls des Einflusses der Probenpräparation und damit der Gefahr der spannungsinduzierten Umwandlung des RA in Martensit als die zuverlässigste Art der RA-Bestimmung heraus. Darüber hinaus erfolgte ein Vergleich der mit den verschiedenen Methoden bestimmten RA-Gehalte mit den mechanischen Eigenschaften. Hierbei zeigte sich für einige der untersuchten Legierungen eine Zunahme der 0,2%-Dehngrenze und ein Abfall der Kerbschlagarbeit bei Raumtemperatur mit zunehmendem mittels magnetischer Messungen bestimmtem RA-Gehalt. Dieser der Literatur vollkommen entgegengesetzte Trend deutet auf das Vorliegen von versprödenden Martensit-Austenit Phasenbereichen anstelle von RA in den Schweißgutproben hin.

## 8. Abstract

The present master thesis was conducted in the framework of the K-project “metal JOINing”. One of the main goals of the project is the development of a filler metal for joining of high strength sheet steel by gas metal arc welding. The realization of welded joints with the same strength level as the base metal is essential for lightweight constructions with challenging requirements of high load carrying capacities, e.g. mobile cranes. This master thesis deals with the determination of the amount of retained austenite (RA) in 13 high strength, martensitic weld metals via electron backscatter diffraction (EBSD), X-ray diffraction (XRD) and magnetic measurements. In direct comparison of the different methods, the magnetic measurement was found to be the most reliable method of RA determination as it has the highest tested volume and no sample preparation is needed. Consequently, there is no risk of strain induced transformation from RA to martensite. Furthermore, the determined RA contents were compared with the mechanical properties. Some of the alloys showed an increase of the 0.2%-yield strength and a decrease of the Charpy impact energy at room temperature with increasing amount of RA determined through magnetic measurements. This is in contradiction to the literature and indicates the presence of embrittling martensite-austenite constituents instead of RA in the weld metal samples.

## 9. Literaturverzeichnis

- [1] P. Haslberger, S. Holly, W. Ernst, R. Schnitzer, Microstructure and mechanical properties of high-strength steel welding consumables with a minimum yield strength of 1100 MPa, *Journal of Materials Science* 53 (2018) 6968–6979.
- [2] R. Rauch, S. Kapl, G. Posch, K. Radlmayr, High Strength Low Alloy Steel Weldments with Accommodated Qualities to the Base Metal, *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* 157 (2012) 102–107.
- [3] M. Klein, H. Spindler, A. Luger, R. Rauch, P. Stiaszny, M. Eigelsberger, Thermomechanically Hot Rolled High and Ultra High Strength Steel Grades - Processing, Properties and Application, *Materials Science Forum* 500-501 (2005) 543–550.
- [4] P. Haslberger, W. Ernst, R. Schnitzer, Mikrostrukturelle Charakterisierung von ultra-hochfesten Schweißgütern, *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* 161 (2016) 321–324.
- [5] A.O. Kluken, Ø. Grong, G. Rørvik, Solidification microstructures and phase transformations in Al-Ti-Si-Mn deoxidized steel weld metals, *Metallurgical Transactions A* 21 (1990) 2047–2058.
- [6] J. Oñoro, Weld metal microstructure analysis of 9–12% Cr steels, *International Journal of Pressure Vessels and Piping* 83 (2006) 540–545.
- [7] G. Gottstein, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Physikalische Grundlagen*, 4th ed., Springer-Verlag; Springer Vieweg, Berlin, 2014.
- [8] E. Keehan, L. Karlsson, M. Thuvander, E. Bergquist, Microstructural Characterisation of As-Deposited and Reheated Weld Metal — High Strength Steel Weld Metals, *Welding in the World* 51 (2007) 44–49.
- [9] P.T. Oldland, C.W. Ramsay, D.K. Matlock, D.L. Olson, Significant features of high-strength steel weld metal microstructures, *Welding Journal* 68 (1989) 158–168.
- [10] R.A. Ricks, P.R. Howell, G.S. Barritte, The nature of acicular ferrite in HSLA steel weld metals, *Journal of Materials Science* 17 (1982) 732–740.
- [11] C. Wang, M. Wang, J. Shi, W. Hui, H. Dong, Effect of microstructural refinement on the toughness of low carbon martensitic steel, *Scripta Materialia* 58 (2008) 492–495.

- [12] G. Krauss, Martensite in steel: strength and structure, *Materials Science and Engineering: A* 273 (1999) 40–57.
- [13] E. Keehan, Effect of microstructure on mechanical properties of high strength steel weld metals. Dissertation, Göteborg, Sweden, 2004.
- [14] Bainite in steels: transformation, microstructure and properties, London: The Institute of Materials, University of Cambridge, 2001.
- [15] G. Krauss, A.R. Marder, The morphology of martensite in iron alloys, *Metallurgical Transactions* 2 (1971) 2343–2357.
- [16] S. Morito, H. Tanaka, R. Konishi, T. Furuhashi, T. Maki, The morphology and crystallography of lath martensite in Fe-C alloys, *Acta Materialia* 51 (2003) 1789–1799.
- [17] S. Morito, X. Huang, T. Furuhashi, T. Maki, N. Hansen, The morphology and crystallography of lath martensite in alloy steels, *Acta Materialia* 54 (2006) 5323–5331.
- [18] S. Morito, Y. Adachi, T. Ohba, Morphology and Crystallography of Sub-Blocks in Ultra-Low Carbon Lath Martensite Steel, *Material transactions* 50 (2009) 1919–1923.
- [19] C. Zhang, Q. Wang, J. Ren, R. Li, M. Wang, F. Zhang, K. Sun, Effect of martensitic morphology on mechanical properties of an as-quenched and tempered 25CrMo48V steel, *Materials Science and Engineering: A* 534 (2012) 339–346.
- [20] E.I. Galindo-Nava, P.E.J. Rivera-Díaz-del-Castillo, A model for the microstructure behaviour and strength evolution in lath martensite, *Acta Materialia* 98 (2015) 81–93.
- [21] H. Qiu, L.N. Wang, H. Zuo, G. Arakane, K. Hiraoka, Optimization of the content of retained austenite in Fe-(0.01–0.045)C–14Cr-(4–9)Ni weld metals for strength–ductility balance, *Materials Science and Engineering: A* 565 (2013) 102–111.
- [22] N.C. Law, P.R. Howell, D.V. Edmonds, Structure of lath martensite and occurrence of retained austenite in as-quenched Fe-V-C low-alloy steels, *Metal Science* 13 (1979) 507–515.
- [23] X.C. Xiong, B. Chen, M.X. Huang, J.F. Wang, L. Wang, The effect of morphology on the stability of retained austenite in a quenched and partitioned steel, *Scripta Materialia* 68 (2013) 321–324.

- [24] Y.F. Shen, L.N. Qiu, X. Sun, L. Zuo, P.K. Liaw, D. Raabe, Effects of retained austenite volume fraction, morphology, and carbon content on strength and ductility of nanostructured TRIP-assisted steels, *Materials Science and Engineering: A* 636 (2015) 551–564.
- [25] W. Wu, L.Y. Hwu, D.Y. Lin, J.L. Lee, The relationship between alloying elements and retained austenite in martensitic stainless steel welds, *Scripta Materialia* 42 (2000) 1071–1076.
- [26] P. Bilmes, C. Llorente, J.P. Ipiña, Toughness and Microstructure of 13Cr4NiMo High-Strength Steel Welds, *Journal of Materials Engineering and Performance* 9 (2000) 609–615.
- [27] K.G. Solheim, J.K. Solberg, J. Walmsley, F. Rosenqvist, T.H. Bjørnå, The role of retained austenite in hydrogen embrittlement of supermartensitic stainless steel, *Engineering Failure Analysis* 34 (2013) 140–149.
- [28] Y.D. Park, I.S. Maroef, A. Landau, D.L. Olson, Retained Austenite as a Hydrogen Trap in Steel Welds, *Welding Journal* 81 (2002) 27.
- [29] E. Bonnevie, G. Ferrière, A. Ikhlef, D. Kaplan, J.M. Orain, Morphological aspects of martensite–austenite constituents in intercritical and coarse grain heat affected zones of structural steels, *Materials Science and Engineering: A* 385 (2004) 352–358.
- [30] X. Li, Y. Fan, X. Ma, S.V. Subramanian, C. Shang, Influence of Martensite–Austenite constituents formed at different intercritical temperatures on toughness, *Materials & Design* 67 (2015) 457–463.
- [31] E. Bayraktar, D. Kaplan, Mechanical and metallurgical investigation of martensite–austenite constituents in simulated welding conditions, *Journal of Materials Processing Technology* 153-154 (2004) 87–92.
- [32] A. Lambert, J. Drillet, A.F. Gourgues, T. Sturel, A. Pineau, Microstructure of martensite–austenite constituents in heat affected zones of high strength low alloy steel welds in relation to toughness properties, *Science and Technology of Welding and Joining* 5 (2013) 168–173.
- [33] L. Zhao, N.H. van Dijk, E. Brücker, J. Sietsma, S. van der Zwaag, Magnetic and X-ray diffraction measurements for the determination of retained austenite in TRIP steels, *Materials Science and Engineering: A* 313 (2001) 145–152.

- [34] A.J. Schwartz, M. Kumar, B.L. Adams, D.P. Field, *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*, 2nd ed., Springer-Verlag; Springer Science+Business Media LLC, Boston, MA, 2009.
- [35] B.D. Cullity, S.R. Stock, B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-ray diffraction*, 3rd ed., Prentice Hall; Pearson/Prentice Hall, New Jersey, 2001.
- [36] H.C. Ferreira, F.J.M. Boratto, V.T.L. Buono, Determination of low levels of retained austenite in low-carbon high-manganese steel using X-ray diffraction, *Materials Science and Engineering: A* 628 (2015) 110–115.
- [37] L. Klimek, B. Pietrzyk, Electron backscatter diffraction as a useful method for alloys microstructure characterization, *Journal of Alloys and Compounds* 382 (2004) 17–23.
- [38] F.L. Sicupira, M.J.R. Sandim, H.R.Z. Sandim, D.B. Santos, R.A. Renzetti, Quantification of retained austenite by X-ray diffraction and saturation magnetization in a supermartensitic stainless steel, *Materials Characterization* 115 (2016) 90–96.
- [39] M.M. Nowell, S.I. Wright, Phase differentiation via combined EBSD and XEDS, *Journal of Microscopy* 213 (2004).
- [40] D.J. Prior, A.P. Boyle, F. Brenker, M.C. Cheadle, A. Day, G. Lopez, L. Peruzzi, G. Potts, S. Reddy, R. Spiess, N.E. Timms, P. Trimby, J. Wheeler, L. Zetterstrom, The application of electron backscatter diffraction and orientation contrast imaging in the SEM to textural problems in rocks, *American Mineralogist* 84 (1999) 1741–1759.
- [41] Y.-j. Chen, J. Hjelen, H.J. Roven, Application of EBSD technique to ultrafine grained and nanostructured materials processed by severe plastic deformation: Sample preparation, parameters optimization and analysis, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 22 (2012) 1801–1809.
- [42] F.J. Humphreys, Quantitative metallography by electron backscattered diffraction, *Journal of Microscopy* 195 (1999) 170–185.
- [43] F.J. Humphreys, Characterisation of fine-scale microstructures by electron backscatter diffraction (EBSD), *Scripta Materialia* 51 (2004) 771–776.
- [44] R.O. Duda, P.E. Hart, Use of the Hough transformation to detect lines and curves in pictures, *Communications of the ACM* 15 (1972) 11–15.

- [45] J.R. Tolchard, A. Sømme, J.K. Solberg, K.G. Solheim, On the measurement of austenite in supermartensitic stainless steel by X-ray diffraction, *Materials Characterization* 99 (2015) 238–242.
- [46] E.-S. Lee, Machining Characteristics of the Electropolishing of Stainless Steel (STS316L), *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 16 (2000) 591–599.
- [47] R.A. Young, *The Rietveld method*, Oxford Science Publications; Oxford Univ. Press, Oxford, 2002.
- [48] L.B. McCusker, R.B. von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, Rietveld refinement guidelines, *Journal of Applied Crystallography* 32 (1999) 36–50.
- [49] C.F. Jatczak, *Retained Austenite and its Measurement by X-ray Diffraction*, SAE Technical Paper (1980).
- [50] C.S. Roberts, Effect of carbon on the volume fractions and lattice parameters of retained austenite and martensite, *Trans. AIME* 197 (1953) 203–204.
- [51] Erklärungen: Erl GmbH SCHWEISSEN+SCHNEIDEN, <http://www.erl-gmbh.de/home/fachwissen/berechnungen/kohlenstoffaequivalent/erklaerungen.html> (accessed 10.03.2018).