



Fakultät für Maschinenwesen
Lehrstuhl für Umformtechnik und Gießereiwesen

Quantitative Phasenanalyse von ausferritischem Gusseisen mithilfe der Neutronendiffraktometrie

Patrick Gabriel Saal

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. mont. habil. Dr. rer. nat. h.c. Ewald Werner

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Wolfram Volk

2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Babette Tonn, TU Clausthal

Die Dissertation wurde am 17.05.2016 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 21.12.2016 angenommen.

Vorwort

Die Freiheit eigene Ideen zu erforschen und Dinge auszuprobieren, die auch fehlschlagen können, ist nicht selbstverständlich. Schließlich müssen die Mittel hierfür an anderer Stelle erwirtschaftet werden. Umso mehr schätze ich den Vertrauensvorschuss, den ich vor Beginn und während der Ausarbeitung dieser Dissertation erhielt.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Förderung des dieser Arbeit zugrundeliegenden Forschungsprojekts (VO 1487/5-1). Ebenfalls gilt mein Dank Prof. Hartmut Hoffmann, der mir das Vertrauen schenkte als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Umformtechnik und Gießereiwesen (utg) zu arbeiten. Sein Nachfolger als Ordinarius, Prof. Wolfram Volk, begleitete mich bei der Anfertigung dieser Arbeit. Für die zahlreichen Diskussionen und Anregungen auch aus anderen fachlichen Richtungen möchte ich mich bei ihm bedanken. Gleichmaßen gilt mein Dank Prof. Babette Tonn für die Übernahme des Koreferats sowie Prof. Ewald Werner für die Bereitschaft, den Prüfungsvorsitz zu übernehmen.

Die finanzielle Förderung sowie die wissenschaftliche Begleitung machten diese Arbeit erst möglich. Viele weitere Unterstützer haben jedoch einen ebenso bedeutenden Anteil am Gelingen. Sowohl durch Hilfestellungen fachlicher Art, insbesondere aber dadurch, dass die Zusammenarbeit mit ihnen stets sehr freundschaftlich war.

Ich danke allen Mitarbeitern des Lehrstuhls utg, die mich in meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter unterstützten. Sei es tatkräftig bei Versuchsvorbereitungen oder einfach durch ein Gespräch. Mein besonderer Dank gilt Dr. Leopold Meier, der mich in jeder Phase dieser Arbeit mit bemerkenswerter Hingabe unterstützte.

Ebenfalls möchte ich mich bei den zahlreichen Beteiligten der Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II) für ihre Mitarbeit bedanken. Ganz besonders gilt dies für Dr. Michael Hofmann, der enorm viel Zeit für die Durchführung von Experimenten, Diskussionen und mehr investierte.

Stellvertretend für alle, die mich durch ihre studentischen Arbeiten während meiner gesamten Zeit am Lehrstuhl unterstützten, danke ich Martin Landesberger.

Mein größter Dank gilt meiner Familie, die mir den nötigen Rückhalt gab. Meinen Eltern Anka und Wolfgang dafür, dass sie mir in jeder Phase meines Lebens eine Unbeschwertheit schenkten, ohne welche diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Und meiner lieben Frau Olga für ihre Geduld, die Entbehrungen während der Erstellung dieser Arbeit und dass sie mir dabei half zu verstehen, was im Leben wichtig ist und was nicht.

Für meine lieben Eltern.

Kurzfassung

Ausferritisches Gusseisen (ADI) ist ein Gusseisen mit Kugelgrafit, welches einer Wärmebehandlung unterzogen wird. Diese besteht aus den Prozessschritten Austenitisieren, Abschrecken auf Ausferritisierungstemperatur sowie isothermem Ausferritisieren. Das ADI-Gefüge besteht aus plattenförmigem Ferrit, mit Kohlenstoff angereichertem Austenit sowie Grafit. Der Austenit ist bei Raumtemperatur in einem metastabilen Zustand und kann durch Unterkühlung sowie durch mechanische Belastung zu Martensit umwandeln.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Umwandlungsvorgänge während der Wärmebehandlung von ADI sowie die Umwandlung von metastabilem Austenit zu Martensit durch Unterkühlung und mechanische Belastung untersucht. Der Ausgangswerkstoff war Gusseisen mit Kugelgrafit mit 3,74 Gew.% C, 2,34 Gew. % Si und 0,15 Gew.% Mn, welcher gezielt mit Nickel legiert wurde. Dadurch standen drei Materialien mit ca. 0 Gew.%, 0,5 Gew.% und 1,5 Gew.% Ni zur Verfügung.

Die Untersuchung der Phasenumwandlungskinetik erfolgte mittels Neutronendiffraktometrie während der Wärmebehandlung in einem Laborspiegelofen, welcher in der Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz am Instrument STRESS-SPEC eingesetzt wurde. Durch die Analyse der gestreuten Intensitäten der Streuebenen Austenit (111) und Ferrit (110) wurden die Phasengehalte und die Kohlenstoffkonzentration des Austenits bestimmt. Die daraus resultierenden zeitlichen Verläufe zeigten in den ersten Minuten der Ausferritisierung schnelle Ferritbildungen sowie Kohlenstoffanreicherung im Austenit. Diese verlangsamten sich mit fortschreitender Behandlungszeit und kamen schließlich zum Erliegen. Aus diesen Ergebnissen wurden Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramme abgeleitet. Erste Analysen einer ADI-Probe mittels einer tomografischen Atomsonde (APT) zeigten zudem, dass ein Gradient der Kohlenstoffkonzentration innerhalb des Austenits vorliegt, welcher mit der Neutronendiffraktometrie nicht festgestellt werden kann.

Die Umwandlung von metastabilem Austenit zu Martensit durch Unterkühlung wurde mittels Dilatometrie und Neutronendiffraktometrie untersucht. Hieraus wurden Martensitstarttemperaturen in Abhängigkeit der Wärmebehandlungsparameter ermittelt. Für die Untersuchung der mechanisch induzierten Martensitbildung wurden deformierte Zug- und Druckproben im hochauflösenden Pulverdiffraktometer SPODI analysiert. Die Ableitung der umgewandelten Martensitanteile erfolgte mittels Rietveld-Verfeinerung unter Berücksichtigung der Probenstrukturen. Der Anstieg des Martensitanteils mit zunehmender Deformation konnte als sigmoidal approximiert werden. Bei Zugbelastung zeigte sich zudem eine deutlich stärkere Umwandlungsrate als unter Druck. Die sigmoidale Approximation konnte durch In-situ-Messungen während Zug- und Druckversuchen am Instrument STRESS-SPEC bestätigt werden.

Executive summary

Austempered ductile iron (ADI) is a nodular cast iron, which has undergone a special heat treatment consisting of austenitisation, quenching and isothermal austempering. The ADI microstructure consists of ferrite platelets, carbon enriched austenite and graphite. At room temperature the austenite is metastable and can transform to martensite when the material is supercooled or mechanical load is applied.

Within this work the transformation processes during the heat treatment of ADI and the transformation of metastable austenite to martensite induced by supercooling and mechanical loads were investigated. The base material was nodular cast iron with 3.74 wt.% C, 2.34 wt.% Si and 0.15 wt.% Mn alloyed with nickel in three steps. Thus three materials consisting approximately 0 wt.%, 0.5 wt. % and 1.5 wt.% Ni were used.

The heat treatment was performed in a mirror furnace, which was used in the neutron source Heinz-Maier-Leibnitz at the instrument STRESS-SPEC. The phase transformation kinetics during the heat treatment was investigated using neutron diffraction. Analysing the scattered intensities of the austenite (111) and ferrite (110) reflections, phase fractions and austenite carbon contents were derived. Within the first minutes of austempering the results show a fast ferrite formation and austenite carbon enrichment. With ongoing heat treatment time the reaction ceases. On the basis of these results time-temperature-transformation diagrams were derived. First analyses of an ADI specimen using atom probe tomography (ATP) additionally showed that the carbon is distributed inhomogeneously within an austenite grain. This effect cannot be determined using neutron diffraction.

The transformation of metastable austenite to martensite by supercooling was analysed using dilatometry and neutron diffraction. Herefrom martensite start temperatures were derived depending on the heat treatment parameters. Strained tensile and compression specimens were used for the investigation of mechanically induced formation of martensite. The specimens were analysed at the high resolution powder diffractometer SPODI. The determination of the transformed martensite fractions was performed using Rietveld refinement considering the specimen's textures. The increase of martensite fraction with increasing deformation could be approximated with a sigmoid function. The transformation rate was considerably stronger for tension than for compression. The sigmoid approximation could be confirmed by in-situ measurements during tensile and compression tests at the instrument STRESS-SPEC.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Kurzzeichen	IV
Verzeichnis der Abkürzungen	IX
1 Einleitung	1
2 Grundlagen und Stand der Technik	3
2.1 Herstellung von ausferritischem Gusseisen	3
2.1.1 Ausgangsmaterial	3
2.1.2 Wärmebehandlungsprozess	4
2.1.3 Technische Umsetzung der Wärmebehandlung	5
2.1.4 Legierungselemente	6
2.1.5 Mechanische Eigenschaften	7
2.2 Mikrostruktur von ausferritischem Gusseisen.....	9
2.2.1 Phasenzusammensetzung	9
2.2.2 Martensitumwandlung.....	12
2.3 Messverfahren zur Mikrostrukturanalyse von ADI	17
2.3.1 Neutronendiffraktometrie.....	17
2.3.2 Röntgendiffraktometrie	30
2.3.3 Dilatometrie.....	31
2.3.4 Joch-Isthmus Methode	32
2.3.5 Atomsondentomografie.....	33
3 Zielsetzung	34
4 Versuchseinrichtungen	36
4.1 Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz.....	36
4.1.1 Materialforschungsdiffraktometer STRESS-SPEC	36
4.1.2 Hochauflösendes Pulverdiffraktometer SPODI	38
4.2 Laborspiegelofen	39
4.3 Salzbäder	41

4.4	Kryostat	41
4.5	Universalprüfmaschinen.....	42
4.6	Metallografie und Mikrohärtemessung	43
4.7	Dilatometer.....	43
4.8	Tomografische Atomsonde	43
5	Versuchsdurchführung und Auswertestrategie.....	44
5.1	Probenherstellung	44
5.2	Wärmebehandlung	46
5.3	In-situ-Messung der Phasenumwandlungskinetik.....	46
5.3.1	Messaufbau	46
5.3.2	Auswertemethodik	48
5.4	Bestimmung der thermischen Martensitumwandlung.....	53
5.5	Atomsondentomografie	58
5.6	Bestimmung der mechanischen Eigenschaften	59
5.7	Stufenweise Bestimmung deformationsinduzierter Phasenumwandlungen	60
5.7.1	Ex-situ-Neutronendiffraktometrie.....	60
5.7.2	Texturmessungen	63
5.7.3	Analyse.....	65
5.8	In-situ-Messung deformationsinduzierter Phasenumwandlungen	67
5.8.1	In-situ-Neutronendiffraktometrie.....	67
5.8.2	Analyse.....	68
5.9	Metallografische Untersuchungen.....	69
5.10	Fehlerbetrachtung.....	70
5.10.1	Temperaturmessung	70
5.10.2	Kohlenstoffgehalt des Austenits	70
5.10.3	Phasenvolumenanteile.....	71
5.10.4	Probenstauchung	71

5.10.5 Rietveld-Verfeinerung.....	71
5.10.6 In-situ-Messung der Martensitumwandlung	72
6 Phasenumwandlungskinetik	73
6.1 Entwicklung der Phasenanteile	73
6.2 Kohlenstoffumverteilung	81
6.3 Metallografische Gefügeanalysen	85
6.4 Atomsondentomografie	87
6.5 Martensitbildung bei Unterkühlung	90
6.6 Mechanische Eigenschaften	96
7 Mechanisch induzierte Martensitbildung.....	100
7.1 Stufenweise Bestimmung deformationsinduzierter Phasenumwandlungen	100
7.2 In-situ-Bestimmung deformationsinduzierter Phasenumwandlungen	106
8 Diskussion.....	110
8.1 Das Prozessfenster der ADI-Wärmebehandlung.....	110
8.2 Kohlenstoffumverteilung	112
8.3 Mechanisch induzierte Martensitbildung in ADI.....	116
9 Zusammenfassung und Ausblick	124
A Abbildungsverzeichnis	129
B Tabellenverzeichnis	136
C Literatur	137
D Normen	144
E Studienarbeiten.....	145
F Diagrammsammlung Phasenumwandlung und Kohlenstoffanreicherung.....	146
G Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramme.....	160

Verzeichnis der Kurzzeichen

Zeichen	Einheit	Beschreibung der Größe
A	-	Absorptionsfaktor
A_{C_3}	°C	Eutektoide Umwandlungstemperatur
A	%	Bruchdehnung
a	-	Variable zur Anpassung des unteren Grenzwerts im Sigmoidmodell
a_P	nm	Gitterkonstante einer Phase P
b	fm	Streulänge
b	-	Variable zur Anpassung des Steigung im Sigmoidmodell
b	Zähl- ereignisse	Hintergrundintensität
c	-	Variable zur Anpassung der horizontalen Verschiebung im Sigmoidmodell
d	Å	Gitterebenenabstand
d_{Det}	mm	Abstand zwischen Probenmittelpunkt und Detektor
d_{hkl}	nm	Gitterebenenabstand
d_{PB}	mm	Abstand zwischen Primärblende und Probe
d_0	mm	Anfangsdurchmesser einer Druckprobe
E	GPa	Elastizitätsmodul
E_d	GPa	Druckmodul
$ F_{hkl} ^2$	-	Strukturfaktor
$FWHM$	°	Full width at half maximum
f_U	-	Umwandlungsgrad
GoF	-	Goodness of Fit
h,k,l	-	Miller'sche Indizes
h_0	mm	Anfangshöhe einer Druckprobe

Zeichen	Einheit	Beschreibung der Größe
$I_{Äquator}$	Zähl- ereignisse	Summe der Intensitäten einer Polfigurmessung mit Neigungswinkel $\chi = 0^\circ$
I_{cal}	Zähl- ereignisse	Berechnete Streuintensität
I_{exp}	Zähl- ereignisse	Experimentell ermittelte Streuintensität aller Phasen
I_{Ges}	Zähl- ereignisse	Summe der Intensitäten einer Polfigurmessung
I_{hkl}	Zähl- ereignisse	Streuintensität einer Streuebene
J	$A \cdot m^{-1}$	Probenmagnetisierung
K	-	Experimentkonstante
k_C^P	nm/Gew. %	Dehnungskoeffizient von Kohlenstoff in einer Phase P
L	-	Lorentzfaktor
L_0	mm	Anfangsmesslänge
I_μ	nm	Dämpfungslänge
M_d	$^\circ C$	Temperatur, unterhalb der es zur Bildung von deformationsinduzierten Martensit kommt
M_s	$^\circ C$	Martensitstarttemperatur
P	-	Texturfaktor
p	-	Flächenhäufigkeitsfaktor
R^2	-	Bestimmtheitsmaß
R_{hkl}	-	Streuparameter
R_m	MPa	Zugfestigkeit
$R_{p,0,2}$	MPa	Streckgrenze
S	-	Gewichtete Abweichung
S	-	Reflex-Gestalt-Funktion

Zeichen	Einheit	Beschreibung der Größe
S_F	Zähl- ereignisse	Primärstrahlintensität
s	nm	Gangunterschied
s	nm	Scherung parallel zur Habitusebene
T	-	Temperaturfaktor
T_A	°C	Ausferritisierungstemperatur
T_γ	°C	Austenitisierungstemperatur
t	min	Messzeit
t_A	min	Ausferritisierungszeit
t_γ	min	Austenitisierungszeit
U	-	Halbwertsbreitenparameter
U^2	nm ²	Mittlere quadratische Atomauslenkung
U_{ind}	V	Induzierte Spannung
U_a	Vol. % / s	Ferritbildungsrate
u, v, w	-	Atomkoordinaten
V	-	Halbwertsbreitenparameter
V	nm ³	Volumen der Einheitszelle
V	mm ³	Volumen der Probe
W	-	Halbwertsbreitenparameter
w	-	Gewichtungsfaktor
$w_C(T_0)$	Gew. %	Grenzkohlenstoffgehalt
w_C^γ	Gew. %	Kohlenstofflücke
w_C^{Matrix}	Gew. %	In der Matrix gelöster Kohlenstoff
$w_{C,max}^\gamma$	Gew. %	Maximaler Kohlenstoffgehalt des Austenits
$w_{C,0}^\gamma$	Gew. %	Gleichgewichts-Kohlenstoffgehalt des Austenits
x_t	mm	Probentischkoordinate

Zeichen	Einheit	Beschreibung der Größe
y_t	mm	Probentischkoordinate
z_t	mm	Probentischkoordinate
γ	°	Winkel des Debye-Scherer-Ringsegments
$\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$	-	Triebkraft für die Martensitumwandlung
ΔG_{mech}	-	Mechanische Triebkraft für die Martensitbildung
ΔG_{therm}	-	Thermische Triebkraft für die Martensitbildung
δ	nm	Dehnung senkrecht zur Habitusebene
ε	%	Dehnung
ε_d	%	Stauchung
ε_{dB}	%	Bruchstauchung
$\varepsilon_{d,plast}$	%	Plastische Stauchung
ε_{Ext}	%	Extensometerdehnung
ε_{max}	%	Maximale Probendeformation
θ	°	Halber Beugungswinkel
$2\theta_{hkl}$	°	Streuwinkel einer Streuebene
$2\theta_M$	°	Monochromatorabstrahlwinkel
λ	Å	Wellenlänge
σ_d	MPa	Druckspannung
σ_{dB}	MPa	Druckfestigkeit
$\sigma_{d,0,2}$	MPa	0,2 %-Stauchgrenze
σ_N	MPa	Normalspannung
τ	MPa	Komponente der Scherspannung entlang der Umklapprichtung
Φ_P	Vol. %	Phasenanteil der Phase P
Φ_P^{Matrix}	Vol. %	Matrix-Phasenanteil der Phase P
$\Phi_P^{Matrix, Ende}$	Vol. %	Matrix-Phasenanteil der Phase P zum Ende der Stufe I-Reaktion

Zeichen	Einheit	Beschreibung der Größe
Φ_{γ}^{norm}	-	Normierter Austenitvolumengehalt
φ	°	Rotationswinkel einer Probe
χ	°	Neigungswinkel der Rotationsachse einer Probe
ω	°	Rotationswinkel des Probentisches

Verzeichnis der Abkürzungen

ADI	Ausferritisches Gusseisen, Austempered Ductile Iron
Al	Aluminium (chemisches Element)
APT	Atomsondentomografie, Atom Probe Tomography
ASTM	American Society for Testing and Materials
B ₄ C	Borcarbid
C	Kohlenstoff (chemisches Element)
CCR	Closed Cycle Refrigerator
Cr	Chrom (chemisches Element)
Cu	Kupfer (chemisches Element)
DESY	Deutsches Elektronen-Synchrotron
DIN	Deutsches Institut für Normung
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie, energy dispersive X-ray spectroscopy
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
Fe	Eisen (chemisches Element)
Fe _{2,4} C	ε-Eisencarbid
FEM	Finite-Elemente-Methode
FIB	Ionenfeinstrahl, Focused Ion Beam
FIM	Feldionenmikroskop
FRM II	Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz
Ge	Germanium (chemisches Element)
GJS	Gusseisen mit Kugelgraphit
IWT	Stiftung Institut für Werkstofftechnik
JIM	Joch-Isthmus-Methode
KNMF	Karlsruhe Nano Micro Facility
kfz	Kubisch-flächenzentriert

krz	Kubisch-raumzentriert
LME	London Metal Exchange
MAUD	Materials Analysis Using Diffraction
Mg	Magnesium (chemisches Element)
Mn	Mangan (chemisches Element)
mrd	Multiples of random distribution
Ni	Nickel (chemisches Element)
ODF	Orientierungsverteilungsfunktion, Orientation Distribution Function
P	Phosphor (chemisches Element)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
S	Schwefel (chemisches Element)
Si	Silizium (chemisches Element)
SRM	Standard Reference Material
STeCa	StressTextureCalculator
TOF	Time-of-flight
TRIP	Transformation Induced Plasticity
utg	Lehrstuhl für Umformtechnik und Gießereiwesen
UV	Ultraviolett
ZTU	Zeit-Temperatur-Umwandlung

1 Einleitung

Gusseisen ist einer der weltweit wichtigsten Konstruktionswerkstoffe. Im Jahr 2014 wurden weltweit ca. 47,5 Mio. t Gusseisen mit Lamellengrafit, ca. 25,0 Mio. t Gusseisen mit Kugelgrafit und ca. 0,9 Mio. t Temperguss hergestellt. Alleine in Deutschland wurden ca. 2,4 Mio. t Gusseisen mit Lamellengrafit, ca. 1,5 Mio. t Gusseisen mit Kugelgrafit und ca. 30.000 t Temperguss produziert (American Foundry Society, 2015). Werkstoffentwickler und Anwender sind bestrebt, die mechanischen Eigenschaften aller Gusseisenwerkstoffe zu verbessern, um Leichtbau mit diesen Werkstoffen zu betreiben. Eine Möglichkeit, die Werkstoffeigenschaften von Gusseisen mit Kugelgrafit signifikant zu verbessern, wird durch die Wärmebehandlung zu ausferritischem Gusseisen (engl.: *austempered ductile iron*, ADI) erreicht. Der Wärmebehandlungsprozess besteht aus den Schritten Austenitisieren, Abschrecken und Ausferritisieren und resultiert in dem für ADI typischen Gefüge aus Ferritplatten, dem umliegenden Austenit und Grafitkugeln. Die Werkstoffmatrix wird daher auch Ausferrit genannt.

ADI-Werkstoffe bieten vergleichsweise hohe Festigkeiten von ca. 800 MPa bis 1400 MPa bei erreichbaren Bruchdehnungen zwischen 10 % und 1 %. Weiterhin zeichnet sich ADI durch eine hohe Verschleißbeständigkeit sowie eine im Vergleich zu Stahl hohe Dämpfungseigenschaft und geringere Dichte aus (Gründling, Bartels und Schliephake, 2003). Dadurch eignen sich diese Werkstoffe beispielsweise für Anwendungen bei Landmaschinen, Schienenfahrzeugen, dem Fahrzeugbau, dem Getriebebau, bei Kompressoren oder Pumpen. Zahlreiche Anwendungen wurden bereits erfolgreich mit ADI umgesetzt. Abbildung 1.1 zeigt beispielsweise einen Fahrzeugquerlenker aus ADI.



Abbildung 1.1: *Querlenker aus ADI. Die Zugfestigkeit wird vom Hersteller mit 900 MPa und die erreichbare Dehnung mit 8 % angegeben.¹*

¹ Bildquelle: Zanardi Fonderie S.p.A.

Trotz der herausragenden mechanischen Eigenschaften ist ADI im Vergleich zu den klassischen Gusseisen wenig verbreitet, obwohl der Werkstoff bereits seit den 1970er Jahren industriell verfügbar ist (Keough, Hayrynen und Popovski, 2012). Häufige Gründe hierfür sind Bedenken für den Einsatz notwendiger Salzbäder sowie bislang nicht zufriedenstellend gelöste Herausforderungen bei der Wärmebehandlung großer Bauteile, bei der spanenden Bearbeitung oder der Schweißbarkeit des Werkstoffs. Auch die geringe Anzahl potenzieller Lieferanten sowie die verfügbaren Produktionskapazitäten wirken der Verbreitung von ADI entgegen. Ein wesentlicher Grund liegt jedoch in den komplexen Zusammenhängen bei der Herstellung von ADI, welche auf das spezifische Produkt abgestimmt werden müssen. Um die gewünschten mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs wirtschaftlich zu erreichen, müssen die Zusammenhänge aller Prozessschritte verstanden werden und prozesstechnisch steuerbar sein. Die Bauteileigenschaften werden unter anderem durch die Bauteildimensionen, die gewählte Legierungszusammensetzung, die Erstarrungsbedingungen beim Abguss, die Austenitisierungstemperatur und -dauer, die erreichbare Abschreckgeschwindigkeit, die Ausferritisierungstemperatur und -dauer, die Nacharbeitsschritte sowie die späteren Belastungen im Einsatz bestimmt.

Zahlreiche wissenschaftliche Untersuchungen befassten sich daher mit den Auswirkungen der genannten Einflüsse auf die zu erreichenden mechanischen Eigenschaften. Um ein ganzheitliches Verständnis der Vorgänge während der ADI-Wärmebehandlung zu gewinnen, ist es jedoch notwendig, die mikrostrukturellen Vorgänge direkt bei der Herstellung und kontinuierlich zu messen, um verfälschende Einflüsse auszuschließen und Veränderungen der Mikrostruktur in hoher zeitlicher Auflösung darstellen zu können. Auch das mikrostrukturelle Verhalten des Werkstoffs unter Last muss während der Belastung untersucht werden. Die vorliegende Arbeit nutzt daher die Methode der In-situ-Neutronendiffraktometrie, um die Kinetik der Phasenumwandlung bei der ADI-Wärmebehandlung sowie die Phasenumwandlungen unter auftretenden Belastungen zu quantifizieren. Durch die vorliegende Arbeit soll ein Beitrag zur Erschließung der komplexen Zusammenhänge bei der Herstellung von ADI geleistet werden. Ein erhöhtes Verständnis der mikrostrukturellen Vorgänge bei der Herstellung und Anwendung von ADI können dazu beitragen, dass Anwender ADI als Konstruktionswerkstoff vermehrt und sinnvoll einsetzen können.

2 Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Herstellung von ausferritischem Gusseisen

2.1.1 Ausgangsmaterial

Das für die Herstellung von ADI benötigte Ausgangsmaterial ist Gusseisen mit Kugelgrafit. Dieser Werkstoff zeichnet sich durch seine Wirtschaftlichkeit sowie eine sehr gute Gießbarkeit aus.

Die Gattierung für eine Gusseisenschmelze besteht in Mitteleuropa durchschnittlich aus 40 % bis 50 % Stahlschrott, ca. 30 % Kreislaufmaterial, ca. 10 % Roheisen und Gussbruch (Röhrig, 2013a). Insbesondere durch den Stahlschrott können Begleit- und Spurenelemente in die Schmelze gelangen. Je nach regionaler Verfügbarkeit und Preisen der Stahlschrotte können gewisse Anteile von beispielsweise Mangan mit wirtschaftlich vertretbarem Aufwand kaum vermieden werden. Andere Legierungselemente werden der Schmelze gezielt zugeführt. Die beiden wichtigsten sind Kohlenstoff und Silizium, welche in Form von Aufkohlungsmitteln, Ferro-Silizium oder Siliziumcarbid zugegeben werden (Röhrig, 2013a). Bei Gusseisen wird üblicherweise eine annähernd eutektische Legierungszusammensetzung (Sättigungsgrad ≈ 1) eingestellt. Dies entspricht in etwa 3,5 % Kohlenstoff und 2,4 % Silizium.

Für die Ausbildung der kugelförmigen Grafitausscheidungen wird der Schmelze Magnesium zugegeben. Ein Restmagnesiumgehalt ist daher stets Bestandteil von Gusseisen mit Kugelgrafit. Ist dieser zu hoch, treten nichtmetallische Einschlüsse in Form von MgO und MgS auf, welche die mechanischen Werkstoffeigenschaften und hier insbesondere die Bruchdehnung verschlechtern (Sobota et al., 2012, Heckmann und Stets, 2014). Durch die Impfbehandlung, welche die Keimbildung fördert und somit der metastabilen Erstarrung (Weißeinstrahlung) entgegenwirkt, gelangen weitere Begleitelemente in die Schmelze.

Bei der Erstarrung bildet sich Primäraustenit und Kohlenstoff. Dabei ist die Abkühlungsgeschwindigkeit, welche vornehmlich durch die Wandstärke beeinflusst wird, entscheidend für die Feinheit des Gefüges. Insbesondere die damit verbundene Verteilung der Grafitkugeln ist für eine spätere ADI-Wärmebehandlung von Bedeutung. Die bei weiterer Abkühlung erfolgende eutektoide Umwandlung des Primäraustenits zu Ferrit ist für die mechanischen Eigenschaften der klassischen Gusseisensorten entscheidend. Aufgrund der verringerten Löslichkeit des Kohlenstoffs im Ferrit scheidet sich Kohlenstoff aus. Bei stabiler Umwandlung führt dies zur Bildung von Ferrit und Grafit. Die metastabile Umwandlung führt zur Bildung von geschichteten Ferrit- und Zementitlamellen, welche als Perlit bezeichnet werden. Legierungs- und Begleitelemente verändern die Diffusionsbedingungen im Austenit (Liesenberg und Köchling, 1992, S. 24). Dies führt zu einem späteren Umwandlungsbeginn und beeinflusst damit die Phasenzusammensetzung. Unlegiertes

Gusseisen zeigt deshalb ein vorwiegend ferritisches Gefüge, welches charakteristisch für die duktilen Sorten ist. Ein höherer Perlitanteil wird durch die Zugabe von Legierungselementen erreicht und führt zu höheren Festigkeiten.

Bei ADI hat der Einsatz von Legierungselementen vornehmlich den Hintergrund, eine einwandfreie ADI-Wärmebehandlung auch bei größeren Bauteilwandstärken zu gewährleisten (vgl. Abschnitt 2.1.4). Je nach Legierungszugabe stellt sich im Ausgangsmaterial ein ferritisches bis ferritisch-perlitisches Gefüge ein. Dieses wird bei der ADI-Wärmebehandlung jedoch durch einen Glühprozess wieder zu Austenit umgewandelt. Für die mechanischen Eigenschaften ist primär die weitere Temperaturführung verantwortlich.

2.1.2 Wärmebehandlungsprozess

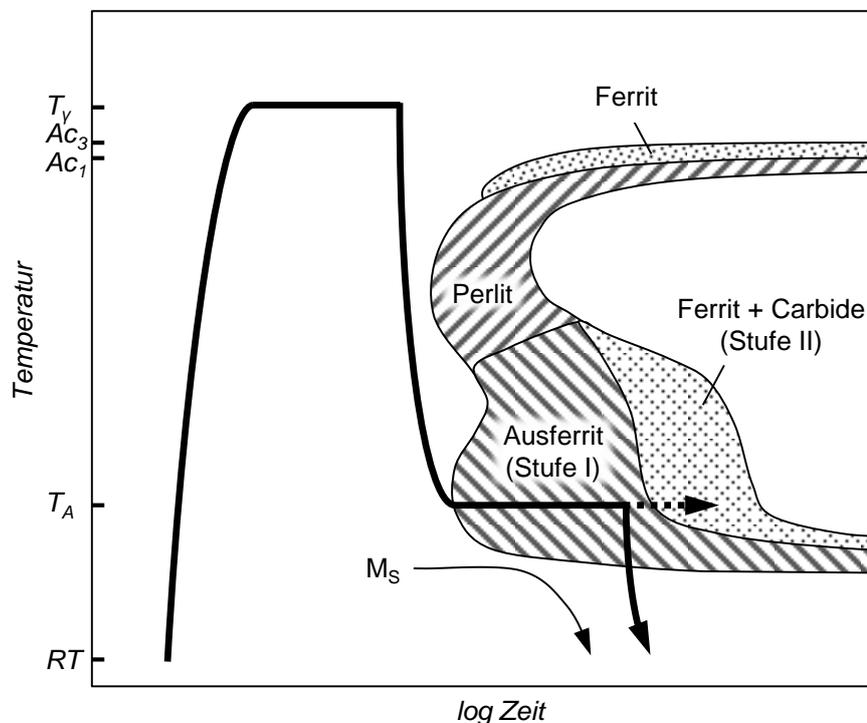


Abbildung 2.1: Schematischer Temperaturverlauf bei der Wärmebehandlung von ADI.

Die ADI-Wärmebehandlung erfolgt nach dem in Abbildung 2.1 dargestellten Schema. Das Ausgangsmaterial wird auf eine Austenitisierungstemperatur T_γ oberhalb der eutektoiden Umwandlungstemperatur A_{c3} aufgeheizt. Typischerweise liegen diese zwischen 850 °C und 950 °C. Dabei wandelt die Werkstoffmatrix vollständig in Austenit um und Kohlenstoff diffundiert aus den Grafitkugeln in den Austenit. Die Temperatur wird solange isotherm gehalten, bis sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Die hierfür notwendige Austenitisierungsdauer ist dabei vornehmlich von eventuell eingesetzten Legierungselementen abhängig. Die erreichbare Kohlenstoffkonzentration im Austenit ist in erster Linie durch die gewählte Temperatur sowie die Legierungszusammensetzung des Gusseisens bestimmt (Voigt und Loper, 1984).

Nach Erreichen des Gleichgewichtszustands wird das Material auf die Ausferritisierungstemperatur T_A abgeschreckt. Hierbei ist eine ausreichend schnelle Abschreckrate entscheidend, um Perlitbildung zu vermeiden.

Die Ausferritisierungstemperatur T_A liegt im Bereich zwischen 250 °C und 450 °C und damit oberhalb der Martensitstarttemperatur M_s . Nach dem Abschrecken erfolgt ein isothermes Halten, das sogenannte Ausferritisieren. Dabei wandeln Teile des mit Kohlenstoff angereicherten Austenits in plattenförmigen Ferrit um. Da die Löslichkeit von Kohlenstoff in Ferrit rund zwei Zehnerpotenzen unter der des Austenits liegt, wird Kohlenstoff in den umliegenden Austenit gedrängt. Diese Kohlenstoffanreicherung stabilisiert den Restaustenit zunehmend, was sich in einer Absenkung der Martensitstarttemperatur M_s widerspiegelt. Die Umwandlung wird als Stufe I der Ausferritisierung bezeichnet. Die Anreicherung des Austenits mit Kohlenstoff senkt die Triebkraft für eine weitere Umwandlung und die Reaktion verlangsamt sich nach einiger Zeit. Der Siliziumanteil in Gusseisen verzögert während der Stufe I die Bildung von Carbiden, weshalb es zu einer Kohlenstoffanreicherung im Austenit kommt. Das dabei entstehende Mischgefüge aus plattenförmigem Ferrit und angereichertem Austenit wird als Ausferrit bezeichnet. Wird die Temperatur nach Ende der Stufe I nicht abgesenkt, tritt Stufe II der Ausferritisierung ein. Dabei scheidet sich aus dem metastabilen Austenit schließlich doch Zementit aus, welcher versprödet wirkt und daher unerwünscht ist.

Neben dieser Prozessführung existieren Abwandlungen mit nicht-isothermer Ausferritisierung. Dabei wird T_A sprunghaft oder über einen Zeitraum geändert. Diese sogenannte zweistufige Ausferritisierung führt zu unterschiedlichen thermodynamischen Bedingungen während der Ferritkeimbildungs- und Ferritwachstumsphase.

Zudem existieren Verfahrensvarianten, bei denen die Austenitisierung im Zweiphasengebiet Austenit + Ferrit durchgeführt wird (Druschitz, Ostrander und Aristizabal, 2014), die Ausferritisierung mit einer mechanischen Behandlung kombiniert wird (Nofal, Nasr El-din und Ibrahim, 2007) oder gezielt Carbide in das Gefüge eingebracht werden, um die Verschleißbeständigkeit zu erhöhen (Laino, Sikora und Dommarco, 2008).

2.1.3 Technische Umsetzung der Wärmebehandlung

Die Temperaturführung des ADI-Wärmebehandlungsprozesses erfordert den Einsatz spezieller Wärmebehandlungseinrichtungen. Die Austenitisierung erfolgt meist in Kammeröfen oder in Salzschnmelzen. Um Oxidation und Randentkohlung entgegenzuwirken, kann mit Schutzgasen oder im Vakuum austenitisiert werden. Bei Glühsalzen werden Zusatzstoffe eingesetzt, die sauerstoffhaltige Komponenten abbinden oder für eine Kohlungsaktivität in der Salzschnmelze sorgen (Baudis und Kreutz, 2001, S. 33).

Bei der Abschreckung muss ein Medium eingesetzt werden, welches ausreichend hohe Abschreckraten gewährleistet und gleichzeitig bei den Ausferritisierungstemperaturen bis 450 °C prozesssicher verwendet werden kann. Abschrecköle halten diesen Temperaturen nicht stand. In den meisten Anwendungen werden daher Salzschnmelzen zur Abschreckung und anschließenden Ausferritisierung eingesetzt. Als weiterer technologischer Vorteil kommt es bei Salzschnmelzen nicht zur Bildung einer isolierenden Dampfschicht um den abzuschreckenden Körper. Daher ist die Abschreckrate über einen großen Temperaturbereich gleichbleibend, was sich positiv auf die Maßhaltigkeit auswirkt (Dubal, 2003).

Für die Wärmebehandlung im Labormaßstab stehen auch andere Abschreckmethoden zur Verfügung. Bei ausreichend geringen Materialwandstärken wurde die Abschreckung durch strömendes Inertgas erfolgreich durchgeführt (Meier et al., 2013). Bei vereinzelt Anwendungen ist auch die Abschreckung in flüssigem Blei oder fluidisierten Partikeln (Wirbelbetten) möglich (Chandler, 1995, Reynoldson, 1993, S. 49). Moualla (2007) untersuchte zudem ein alternatives Verfahren mit Wasserabschreckung. Für dieses Verfahren ist jedoch die Absenkung der Martensitstarttemperatur M_s durch den Einsatz von Legierungselementen erforderlich.

2.1.4 Legierungselemente

Den Ausgangsmaterialien für ADI-Bauteile werden meist Legierungselemente zugegeben. Dies hat den Hintergrund, dass die Wandstärken in technischen Bauteilen häufig zu groß sind, um sie ohne auftretende Perlitbildung auf Ausferritisierungstemperatur abschrecken zu können. Legierungselemente wie Nickel, Kupfer, Molybdän oder Mangan verzögern die Perlitbildung und erlauben somit die ADI-Wärmebehandlung von Bauteilen mit größeren Wandstärken. Die Ursache der verlangsamten Umwandlung liegt in einer erschwerten Kohlenstoffdiffusion im Austenit durch die Legierungselemente (Liesenberg und Köchling, 1992, S. 24). Dieser Effekt ist bei Molybdän im Vergleich zu Kupfer oder Nickel etwa um das Fünffache verstärkt, gegenüber Mangan etwa um das Zwei- bis Dreifache (Dorazil, 1991, S. 137). Allerdings neigen insbesondere Molybdän und Mangan zur Seigerung in die Korngrenzen (Röhrig, 2013b), was zu ungleichmäßigen Gefügeausbildungen führt. Nickel und Kupfer hingegen seigern weniger und reichern sich in den zuerst erstarrenden Bereichen nahe der Grafitkugeln an (Dorazil, 1991, S. 24).

Auch wenn Legierungselemente primär zur Beeinflussung des Abschreckverhaltens eingesetzt werden, beeinflussen sie Phasenumwandlung und Kohlenstoffumverteilung während des gesamten ADI-Herstellungsprozesses. Sowohl Austenitisierungs- als auch Ausferritisierungsdauer müssen der verzögerten Phasenumwandlungskinetik angepasst werden (Aranzabal et al., 1997, Batra, Ray und Prabhakar, 2004, Desimoni et al., 1999). Geringere Bedeutung hat der Einfluss auf den

Perlitanteil des Ausgangsmaterials. Da dieser die Ausgangssituation für die Austenitisierung darstellt, sollte dieser Effekt jedoch nicht unerwähnt bleiben.

Insbesondere in der Kombination mit der Neigung zur Seigerung ist die verzögernde Wirkung für die ADI-Wärmebehandlung bedeutend. So können die anzustrebenden Ausferritisierungszeiten lokal stark abweichen. Dies kann zu unvollständigen Stufe I-Reaktionen in Bereichen mit hohen Legierungskonzentrationen und infolgedessen zur Martensitbildung bei der Abkühlung auf Raumtemperatur führen. Auch das Eintreten einer lokalen Stufe II-Reaktion kann Folge von Seigerungen sein. Vor diesem Hintergrund wird der Mangananteil meist nicht durch Legieren erhöht. In der US amerikanischen Norm für ADI-Werkstoffe ASTM A 897/A 897M – 06 ist eine dahingehende Empfehlung mit einem maximalen Mangangehalt von 0,35 Gew. % festgehalten. Für Kupfer ist ein Maximalgehalt von 0,80 Gew. %, für Nickel von 2,0 Gew. % und für Molybdän von 0,30 Gew. % angegeben.

Die Auswahl der Legierungselemente ist neben den technischen Aspekten vor allem durch die Rohstoffpreise bestimmt. An der Londoner Metallbörse LME betragen in den Monaten Januar 2015 bis September 2015 die durchschnittliche Preise 5700 US\$ pro Tonne Kupfer, 12600 US\$ pro Tonne Nickel und 16200 US\$ pro Tonne Molybdän. Wie alle gehandelten Rohstoffe sind diese Preise starken Schwankungen unterworfen, stellen jedoch repräsentative Werte für das Preisgefüge der letzten Jahre dar.

2.1.5 Mechanische Eigenschaften

Die Mindestanforderungen an ADI-Werkstoffe bezüglich Zugfestigkeit und Bruchdehnung sind in der europäischen Norm DIN EN 1564:2011 in Abhängigkeit der Wanddicke beschrieben. Die in Abbildung 2.2 dargestellten Mindestwerte gelten für Wanddicken bis 30 mm. Die Verhältnisse von Zugfestigkeit zu Bruchdehnung reichen von 800 MPa : 10 % bis 1400 MPa : 1 %. Einige Verschleißbeständige Güten erreichen sogar Zugfestigkeiten von 1600 MPa. Damit liegen die aus dem Zugversuch ermittelbaren mechanischen Eigenschaften deutlich über denen der konventionellen Gusseisensorten mit Kugelgraphit nach DIN EN 1563:2011.

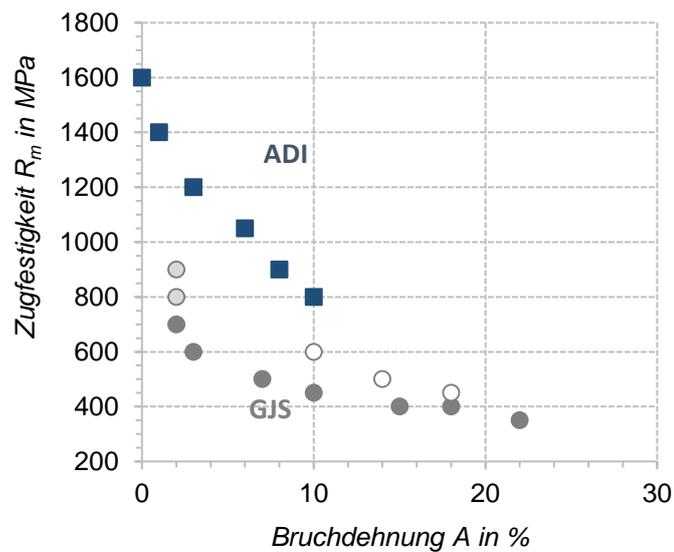


Abbildung 2.2: Mindestanforderungen bezüglich Zugfestigkeit und Bruchdehnung für ADI und konventionelle Gusseisen nach DIN EN 1564 und DIN EN 1563. Die hellgrau gefüllten Kreise repräsentieren Gusseisen mit Vergütungsgefüge, die leeren Kreise mischkristallverfestigte Sorten.

Bei konventionellem Gusseisen mit Kugelgraphit stellt sich das Niveau der mechanischen Eigenschaften durch die Phasenanteile an Ferrit und Perlit ein. Die duktilen Sorten weisen dabei ein vorwiegend ferritisches Gefüge auf, während die festen Gusseisen, mit Zugfestigkeiten bis zu 700 MPa, vornehmlich perlitisch sind. Die Perlitbildung wird durch den Einsatz perlitstabilisierender Legierungselemente erreicht. Die Sorten mit Mindeststreckgrenzen von 800 MPa bzw. 900 MPa weisen hingegen ein Vergütungsgefüge auf. In der Norm DIN EN 1563:2011 wurden erstmals auch mischkristallverfestigte Gusseisensorten mit aufgenommen, deren mechanische Eigenschaften sich über das Ausmaß der Mischkristallverfestigung der ferritischen Matrix bestimmen. Diese Sorten sind auch als hochsiliziumhaltige Gusseisen bekannt und in Abbildung 2.2 mit leeren Kreisen markiert.

Die mechanischen Eigenschaften von ADI werden hingegen maßgebend durch die Wärmebehandlung und weniger durch die eingesetzten Legierungselemente bestimmt. Die duktilen Sorten werden durch Ausferritisierung bei höheren Temperaturen T_A eingestellt, während die hochfesten Sorten bei niedrigeren Temperaturen ausferritisiert werden.

Ebenfalls in den Normen für ADI und GJS angegeben sind Härtebereiche sowie typische Bruchzähigkeiten. In Abbildung 2.3 sind die entsprechenden Eigenschaften gegenübergestellt. Mit Ausnahme der verschleißbeständigen Sorten EN-GJS-HB400 und EN-GJS-HB450, welche auf Basis ihrer Härten definiert sind, stellen die dargestellten Brinellhärten Richtwerte dar.

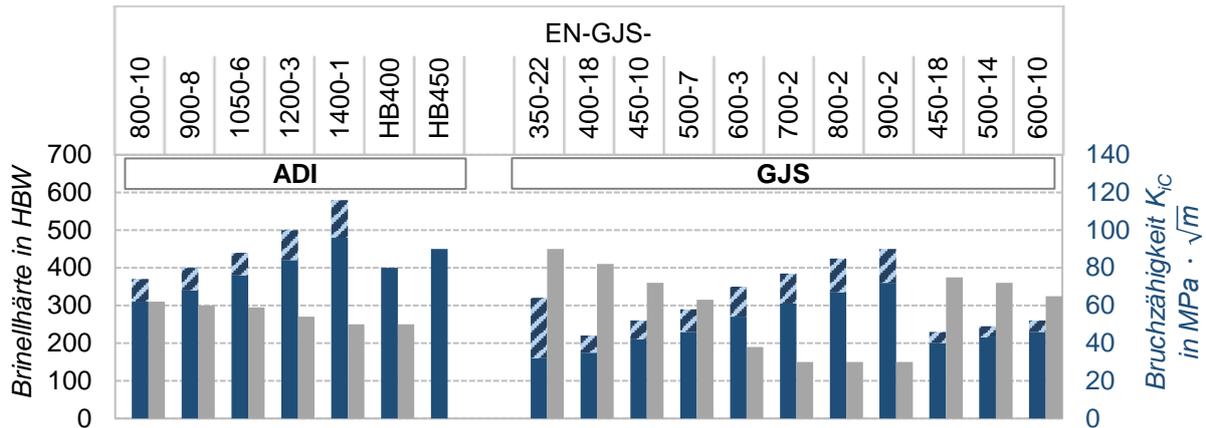


Abbildung 2.3: Brinellhärten (blau) und Bruchzähigkeiten (grau) von ADI und konventionellen Gusseisen nach DIN EN 1564 und DIN EN 1563. Die schraffierten Bereiche stellen einen anzustrebenden Härtebereich dar.

Typische Dauerfestigkeiten von ADI und GJS für die Umlaufbiegeprüfung mit ungekerbten Proben nach DIN EN 1564:2011 und DIN EN 1563:2011 sind in Abbildung 2.4 dargestellt. Gegenüber konventionellem Gusseisen ist ADI auch bei dynamischer Belastung deutlich im Vorteil. Aufgrund dieser Eigenschaften ist ADI für Anwendungen geeignet, die sonst mit vergütetem Stahlguss oder Schmiedestählen realisiert werden (Bartels et al., 2007, S. 53, Berns und Theisen, 2008, S. 208).

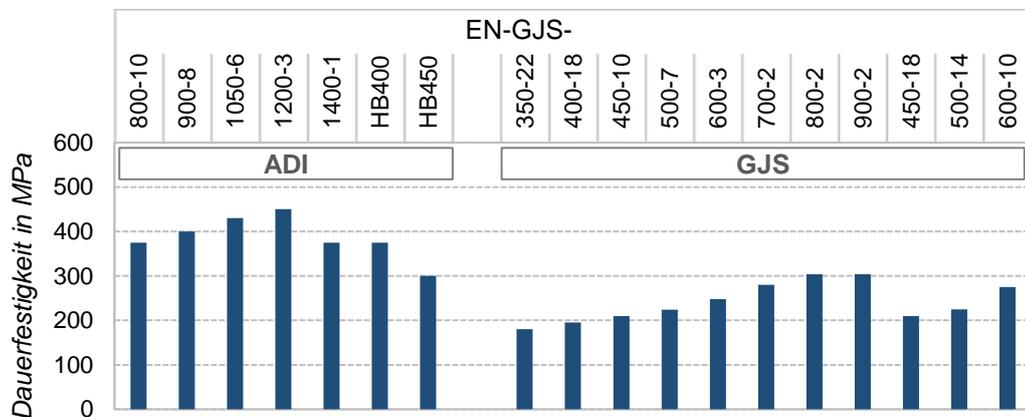


Abbildung 2.4: Dauerfestigkeiten von ADI und konventionellen Gusseisen nach DIN EN 1564 und DIN EN 1563. Die Werte beziehen sich auf die Umlaufbiegeprüfung ungekerbter Proben mit Durchmessern von 10,6 mm.

2.2 Mikrostruktur von ausferritischem Gusseisen

2.2.1 Phasenzusammensetzung

Die herausragenden mechanischen Eigenschaften von ADI haben ihre Ursache in der Mikrostruktur, welche sich durch die Wärmebehandlung einstellt. Eine entscheidende Rolle nimmt dabei die Umverteilung des Kohlenstoffs ein.

Im Ausgangsmaterial liegt der Kohlenstoff in Form von Grafit und, je nach Perlitanteil, in Zementitlamellen vor. Mit Erreichen der Austenitisierungstemperatur geht der Kohlenstoff der Zementitlamellen aufgrund der sehr kurzen Diffusionswege innerhalb weniger Sekunden in den Austenit über (Herfurth, 2003). Die weitere Kohlenstoffanreicherung erfolgt über Diffusion aus den Grafitkugeln bis zu einem Gleichgewichtszustand. Wie bereits erwähnt (vgl. Abschnitt 2.1.4) ist dieser Prozess durch Legierungselemente gehemmt. Auch die Grafitverteilung im Ausgangsmaterial und die damit verbundenen Diffusionswege beeinflussen die notwendige Austenitisierungsdauer.

Die Menge an gelöstem Kohlenstoff im Austenit, welche im Gleichgewichtszustand erreichbar ist, steigt mit ansteigender Austenitisierungstemperatur und fällt mit steigendem Siliziumgehalt (Liesenberg und Köchling, 1992, S. 195). Da Silizium in Gusseisen für eine Verhinderung von Weißstrahlung notwendig ist, ist die Austenitisierungstemperatur der wichtigste Prozessparameter für die Beeinflussung des Kohlenstoffgehalts im Austenit. Die Menge des gelösten Kohlenstoffs zum Zeitpunkt der Abschreckung ist von der Austenitisierungstemperatur abhängig. Der Kohlenstoff wiederum bestimmt maßgeblich die Triebkräfte für die Ferritumwandlung bei der folgenden Ausferritisierung.

Durch die schnelle Abschreckung, wie sie in einem Salzbad möglich ist, bildet sich kein Perlit und der Kohlenstoff bleibt im Austenit gelöst. Die Triebkraft für die nun beginnende Umwandlung von Austenit zu Ferrit ist thermodynamisch durch die Gibbs'sche freie Energie zu erklären. Die Zustände der geringsten freien Energie für Ferrit und Austenit lassen sich durch Verlängerung der Phasengrenzen $\alpha / \alpha + \gamma$ und $\alpha + \gamma / \gamma$ im Eisen-Kohlenstoff-Silizium-Diagramm zu niedrigeren Temperaturen darstellen (Abbildung 2.5). Die Umwandlung von Austenit zu Ferrit kann nur auftreten, wenn der Kohlenstoffgehalt des Austenits unter $w_C(T_0)$ liegt, das heißt, die freie Energie von Ferrit geringer ist als die von Austenit (Yescas-González, 2002). Höhere Matrixkohlenstoffgehalte führen demnach zu einer geringeren Triebkraft zur Ferritbildung. Für die Austenitisierung bedeutet dies, dass höhere Austenitisierungstemperaturen zu geringeren Ferritbildungen während der Ausferritisierung führen (Radulovic et al., 2000).

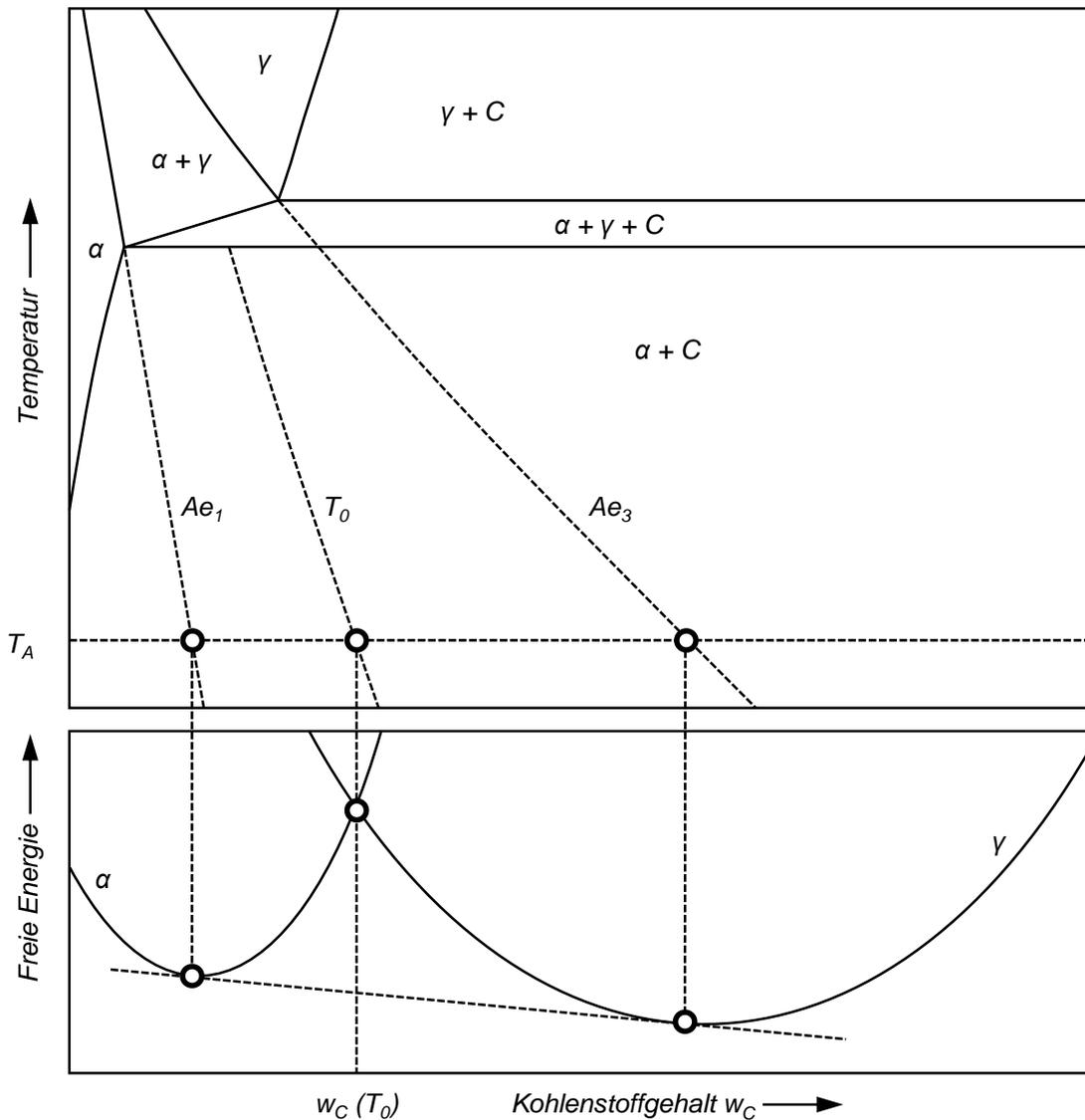


Abbildung 2.5: Schematisches Fe-C-Si Phasendiagramm (oben) und schematische freie Energie für Ferrit und Austenit (unten) (Yescas-González, 2002, Radulovic et al., 2000).

Eine Erhöhung der Ausferritierungstemperatur verlagert die Ausgangssituation der Umwandlung in Richtung höherer w_C und führt somit zu einer Reduzierung der Triebkraft für die Ferritbildung (Amran et al., 2010). Dadurch ergeben sich für höhere Ausferritierungstemperaturen auch höhere Austenitgehalte (Daber und Ravishankar, 2008).

Die Bildung von Ferrit beginnt ausgehend von Korngrenzen. Der dadurch frei werdende Kohlenstoff reichert den umliegenden Austenit an. Bei niedrigeren Ausferritierungstemperaturen bilden sich sehr feine Ferritplatten. Bei 300 °C betragen die Abstände zwischen den Platten nur ca. 0,1 μm (Aranzabal et al., 1997). Die Vorgänge der Kohlenstoffumverteilung bei diesen niedrigen Temperaturen sind bisher nicht abschließend geklärt. Nach der Theorie der diffusionslosen Umwandlung ist die Kohlenstoffdiffusion bei niedrigen Ausferritierungstemperaturen zu gering, um

direkt in den Austenit überzugehen. Demnach bilden sich zusätzliche im Ferrit ausgeschiedene Carbide (Blackmore und Harding, 1984). Diese Gefügeform wird auch unterer Ausferrit genannt. Oberhalb einer legierungsabhängigen Übergangstemperatur bildet sich der sogenannte obere Ausferrit aus. Die Kohlenstoffdiffusion ist bei diesen Temperaturen groß genug, um eine direkte Diffusion in den Austenit zu ermöglichen. Das Erscheinungsbild des sich bildenden Ferrits ist hier deutlich gröber (Abbildung 2.6).

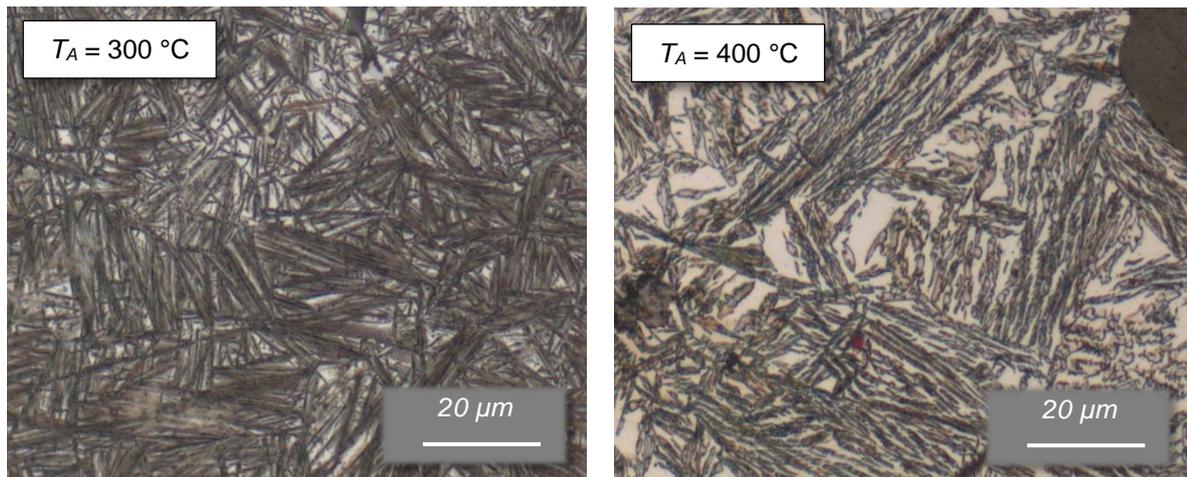


Abbildung 2.6: ADI-Mikrostruktur bei einer Ausferritisierungstemperatur von 300 °C (links) und 400 °C (rechts). Durch die Ätzung nach Beraha und Shpigler (1977) erscheint Ferrit dunkel und Austenit hell.

2.2.2 Martensitumwandlung

Der mit Kohlenstoff angereicherte Austenit ist bei Raumtemperatur metastabil und kann schließlich doch zu Martensit umwandeln, wenn die dafür notwendige Triebkraft aufgebracht wird. Es bestehen prinzipiell zwei Möglichkeiten, eine martensitische Umwandlung herbeizuführen. Zum einen thermisch durch eine Unterkühlung, zum anderen mechanisch durch das Aufbringen von Lasten.

Wie sich aus Abbildung 2.5 ableiten lässt, sinkt die Gibbs'sche freie Energie der α -Phase bei einer Absenkung der Temperatur. Erreicht die Energiedifferenz $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ einen kritischen Wert $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha, \text{krit}}$ kommt es zur Martensitbildung. Die höchste Temperatur, bei der es zur Umwandlung kommen kann, wird Martensitstarttemperatur M_s genannt.

Die M_s Temperatur ist stark von der Legierungszusammensetzung abhängig. Für Stähle existieren zahlreiche empirisch ermittelte Gleichungen für die Bestimmung von M_s in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung (Liu et al., 2001). Die M_s Temperatur wird hierbei durch fast alle Legierungselemente abgesenkt. Am stärksten wirkt Kohlenstoff, dessen Effekt auf die M_s Temperatur eine Zehnerpotenz über dem der sonstigen Legierungselemente liegt.

Die kritische Energiedifferenz kann auch durch das Aufbringen von Lasten oder kombiniert thermisch-mechanisch erreicht werden.

$$\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha, \text{krit}} = \Delta G_{\text{therm}} + \Delta G_{\text{mech}} \quad \text{Gleichung 2.1}$$

$\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha, \text{krit}}$ Kritische freie Energiedifferenz für die Martensitbildung

ΔG_{therm} Thermische Triebkraft für die Martensitbildung

ΔG_{mech} Mechanische Triebkraft für die Martensitbildung

Diese mechanisch induzierte Martensitbildung ist aus der Blechumformung von Stählen als TRIP-Effekt (engl.: *transformation induced plasticity*) bekannt. Für die Ursache der mechanisch induzierten Umwandlung müssen die kristallografischen Vorgänge bei der Martensitbildung näher betrachtet werden. Bei der Umwandlung von Austenit zu Martensit klappen Atomgruppen in einer Scherbewegung um. Die Atombewegungen bei diesem diffusionslosen Vorgang sind bezogen auf die Atomabstände gering. Die Grenzfläche zwischen umgeklapptem Martensit und Austenit wird auch Habitusebene genannt und verbleibt während des Umklappvorganges unverändert. Für die Martensitumwandlung ist eine Kombination aus einer Scherung s entlang der Habitusebene und einer Dehnung δ senkrecht dazu erforderlich. Dies wird als invarianter ebener Dehnungszustand (engl.: *invariant plane strain*) bezeichnet. Dadurch kommt es zu einer Volumenvergrößerung der Einheitszellen (vgl. Abbildung 2.7). Der Beitrag der Scherung ist dabei bedeutend größer (Bhadeshia, 2002).

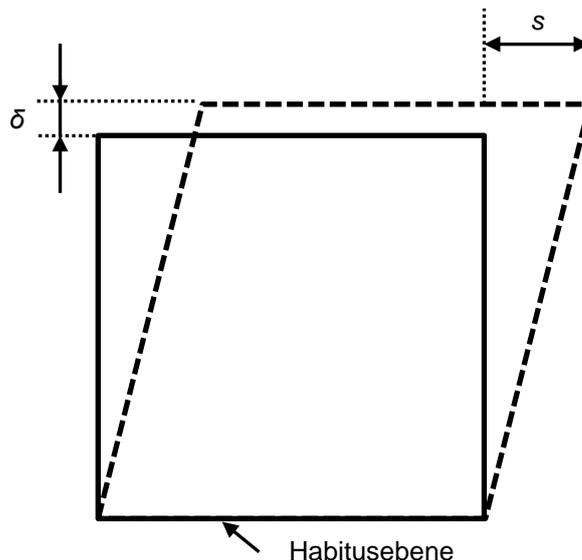


Abbildung 2.7: Scherung s und Dehnung δ bei der Umwandlung von Austenit zu Martensit.

Die mechanische Triebkraft für eine martensitische Umwandlung ergibt sich somit zu (Patel und Cohen, 1953):

$$\Delta G_{mech} = \sigma_N \cdot \delta + \tau \cdot s$$

Gleichung 2.2

σ_N	Normalspannung auf der Habitusebene
δ	Dehnung senkrecht zur Habitusebene
τ	Komponente der Scherspannung entlang der Umklapprichtung
s	Scherung

Die Umwandlung unterstützend wirken jene Komponenten einer äußeren Last, welche in diesen Richtungen wirken. Die Ausrichtung einer äußeren uniaxialen Last ist in einem Vielkristall nicht homogen. Es bildet sich jedoch unabhängig der Kornorientierung stets eine Scherkomponente der äußeren Last aus, welche die Martensitumwandlung unterstützt. Anders ist dies bei der Normalspannungskomponente. Diese ist bei uniaxialer Zugspannung positiv wirkend, während die sich ausbildende Komponente einer Druckspannung der Volumenvergrößerung entgegenwirkt (vgl. Abbildung 2.8). Dies erklärt unterschiedliche mechanische Triebkräfte ΔG_{mech} bei uniaxialen Zug- und Druckbeanspruchungen (Patel und Cohen, 1953). Ein hydrostatischer Spannungszustand wirkt der Volumenvergrößerung bei der Martensitbildung entgegen und reduziert somit die Triebkraft (Bhadeshia, 2002).

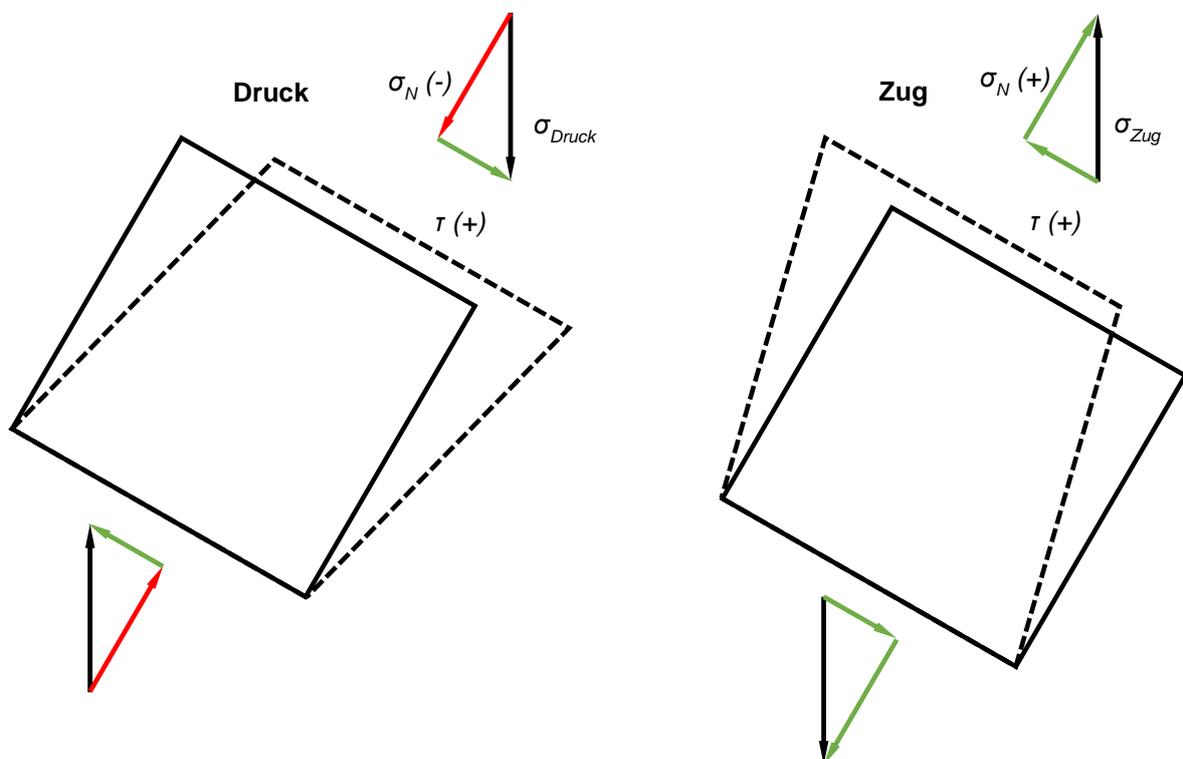


Abbildung 2.8: Einfluss von uniaxialem Zug und Druck auf die Ausbildung von Normal- und Scherspannung in einem beliebig orientierten Kristall.

Der Einfluss der Dehnrates ist experimentell schwer zu bestimmen, da sich durch Änderungen der Dehnrates auch die Bedingungen der Temperaturabführung und somit der thermischen Triebkraft ändern. Bisherige Forschungsarbeiten deuten darauf hin, dass hohe Dehnrates die Martensitbildung unterstützen (Müller-Bollenhagen, 2011). Allerdings führt die damit verbundene Erwärmung mit steigender Dehnrates zu einem entgegengesetzten Effekt.

Die Äquivalenz zwischen thermischer und mechanischer Triebkraft nach Gleichung 2.1 kann auch auf die M_s Temperatur übertragen werden. Mit Ausnahme des hydrostatischen Lastfalls steigt M_s mit dem aufbringen einer Last. In diesem Zusammenhang wird auch häufig die M_d Temperatur verwendet. Diese ist die höchste Temperatur, bei der sich unter Last Martensit bilden kann. Bei höheren Temperaturen ist die thermische Triebkraft so gering, dass eine Martensitbildung praktisch nicht möglich ist (Sinha, 2003).

Zusammenfassend wird die Martensitbildung durch die chemische Zusammensetzung, die Temperatur, die Dehnung, den Dehnungszustand sowie die Dehnrates beeinflusst. Zudem existieren mikrostrukturelle Einflüsse wie die Austenitkorngröße sowie die Festigkeit und Verteilung umliegender Phasen (Samek et al., 2005). Die Einflussgrößen wurden bisher vor allem mit Blick auf den TRIP-Effekt bei umformtechnischen Anwendungen untersucht. Für die Prozessabsicherung werden in der Umformtechnik gewöhnlich FEM-Simulationen (Finite-Elemente-Methode) eingesetzt. Die verwendeten Werkstoffmodelle nehmen dabei eine wichtige Rolle ein. In den vergangenen Jahrzehnten gab es daher umfangreiche Bestrebungen, die oben vorgestellten Einflüsse auf die mechanisch induzierte Martensitbildung in Werkstoffmodellen abzubilden.

Ludwigson und Berger (1969) entwickelten ein Modell, welches die umgewandelten Martensitgehalte proportional zur aufgebrauchten Dehnung abbildet. Hier werden bereits der Einfluss von Legierungselementen, jedoch nicht die Temperaturabhängigkeit berücksichtigt. Olson und Cohen (1975) berücksichtigen zwar den Einfluss der Temperatur, jedoch wird diese über den Umformverlauf als konstant angenommen. Ihr Modell wurde mehrfach aufgegriffen und weiterentwickelt. Hecker et al. (1982) erweiterten die bei Olson und Cohen als einachsig betrachtete Dehnung um die Von-Mises-Vergleichsdehnung. Tomita und Iwamoto (1995) ergänzten den Einfluss der Dehnrates. Nicht-isotherme Werkstoffmodelle wie das von Hänsel (1998) beschreiben die Umwandlung als Funktion der Temperatur und des aktuellen Martensitgehalts. Letzteres erlaubt die Modellierung von sich ändernder Temperatur während der Umformoperation.

Diese wie auch weitere existierende Werkstoffmodelle wurden für die Anwendung in FEM-Simulationen entwickelt. Die notwendigen Berechnungszeiten stellen deshalb einen entscheidenden Faktor für die Anwendung dar. Die Modelle sind phänomenologischer Art und basieren nicht auf den Vorgängen auf atomarer Ebene. Zudem wurden sie speziell für die Blechumformung von

Stählen entwickelt. Aufgrund der deutlich unterschiedlichen Mikrostruktur und chemischen Zusammensetzung ist eine Übertragung auf ADI-Werkstoffe nicht gewährleistet. Versuche von Garin und Mannheim (2003) mit gewalztem ADI deuten lediglich darauf hin, dass die Anpassung des Modells nach Olson und Cohen auf ADI möglich erscheint.

Bisherige Untersuchungen zeigen, dass eine mechanisch induzierte Martensitumwandlung auch in ADI-Werkstoffen auftritt. In den meisten Untersuchungen (Daber und Ravishankar, 2008, Daber und Rao, 2008, Hafiz, 2008, Kilicli und Erdogan, 2008, Kumari und Rao, 2009, Böhme und Reissig, 2012, Panneerselvam et al., 2015) wurden die Phasenzusammensetzungen vor und nach dem Durchführen von Zugversuchen analysiert. Neben metallografischen Analyseverfahren setzten die Autoren dabei vor allem die Ex-situ-Röntgendiffraktometrie ein. Sowohl Daber und Ravishankar (2008) als auch Kumari und Rao (2009) stellten eine erhöhte Martensitbildung bei hohen Ausferritierungstemperaturen fest. Durch die Dehnung der Zugproben berichten beide über Abfälle der Austenitgehalte in der Bruchfläche bis zu 50 % (Daber und Rao, 2008, Kumari und Rao, 2009). Daber und Rao (2008) verzeichneten darüber hinaus mehr Martensitbildung bei höheren Ausferritierungstemperaturen. In den Untersuchungen von Panneerselvam et al. (2015) ergaben sich gegenteilige Tendenzen, wonach die höchsten Ausferritierungstemperaturen zur höchsten Austenitstabilität führt. Allerdings werden keine Ausferritierungszeiten angegeben. Bei Ausferritierungstemperaturen von 260 °C – 385 °C bestimmten sie Martensitanteile von ca. 8 Vol. %. Böhme und Reissig (2012) berichten gar Austenitgehalte von 30 bis 40 Vol. % vor und 5 bis 10 Vol. % nach Zugversuchen. Zudem leiteten die meisten der Autoren aus den Zugversuchen Verfestigungsexponenten ab. Änderungen dieser führen sie auf eine Martensitbildung zurück.

Myszka, Olejnik und Klębczyk (2009) stellten bei schrittweise gestauchten Zylinderproben Martensit mittels Rasterelektronenmikroskopie, Röntgendiffraktometrie und gesteigerte Härten fest. Durch eine magnetische Restaustenitbestimmung konnten sie bei einer maximalen Stauchung von 25 % den Martensitgehalt zu ca. 16 Vol. % bestimmen. Durch schrittweises Walzen und röntgendiffraktometrischer Phasenanalyse ermittelten Garin und Mannheim (2003) Martensitgehalte in Abhängigkeit der Dickenreduktion. Die maximalen Martensitgehalte betragen ca. 25 Vol. % bei einer Dickenabnahme von 25 %. Bemerkenswert dabei ist, dass erst ab einer Deformation von ca. 5 % eine Umwandlung feststellbar ist und diese sich ab ca. 15 % deutlich verlangsamt. Dieser sigmoidale Verlauf der Umwandlung ist auch von TRIP-Stählen bekannt und in den Materialmodellen hinterlegt.

Bei der spanenden Weiterverarbeitung treten bei der Spanabhebung lokal sehr starke Deformationen auf, welche zur Martensitbildung führen können. Sowohl Klocke, Arft und Lung (2010) als auch Polishetty (2012) untersuchten die daraus zu ziehenden Konsequenzen für die Bearbeitung von ADI. Durch Kugelstrahlen treten oberflächennah extrem starke Martensitumwandlungen auf.

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen von Zammit et al. (2013, 2012) sowie Benam, Yazdani und Avishan (2011) deuten darauf hin, dass der Austenit bis zu einer Tiefe von ca. 100 μm nahezu vollständig umwandelt. Diese Form der Nachbearbeitung kann hinsichtlich der Betriebsfestigkeit Vorteile bringen. Mechanisch induzierter Martensit wurde bei ADI auch durch Ermüdungstests (Akca und Kinikoglu, 2010), Bruchzähigkeitsuntersuchungen (Panneerselvam et al., 2015), Verschleißprüfung (Cardoso, Israel und Strohaecker, 2014, Kumari und Rao, 2009) oder unter Härtemessungseindrücken (Myszka, 2007) identifiziert.

2.3 Messverfahren zur Mikrostrukturanalyse von ADI

Zur Analyse der Mikrostruktur von Werkstoffen kennt die Materialwissenschaft zahlreiche Methoden. Diese sind in diversen Lehrwerken und Sammlungen ausführlich erläutert und werden in diesem Abschnitt daher nicht ganzheitlich dargestellt. Eine umfangreiche Zusammenstellung materialwissenschaftlicher Analysemethoden geben beispielsweise Czichos und Saito (2006). Für die Mikrostrukturanalyse von ADI bildet die Neutronendiffraktometrie den Schwerpunkt dieser Arbeit. Daher wird diese Messmethode im Folgenden ausführlich dargestellt. Im Anschluss daran werden die Messverfahren Röntgendiffraktometrie, Dilatometrie, magnetische Restaustenitbestimmung und Atomsondentomografie jeweils kurz beschrieben.

2.3.1 Neutronendiffraktometrie

2.3.1.1 Beugung an Kristallen

Neutronenstrahlen einer Wellenlänge, die auf ein Kristallgitter treffen, werden an den Atomkernen gestreut. Aufgrund der regelmäßigen Atomanordnung kommt es zur konstruktiven Interferenz der gestreuten Strahlen. Abbildung 2.9 verdeutlicht die hierfür notwendige Randbedingung.

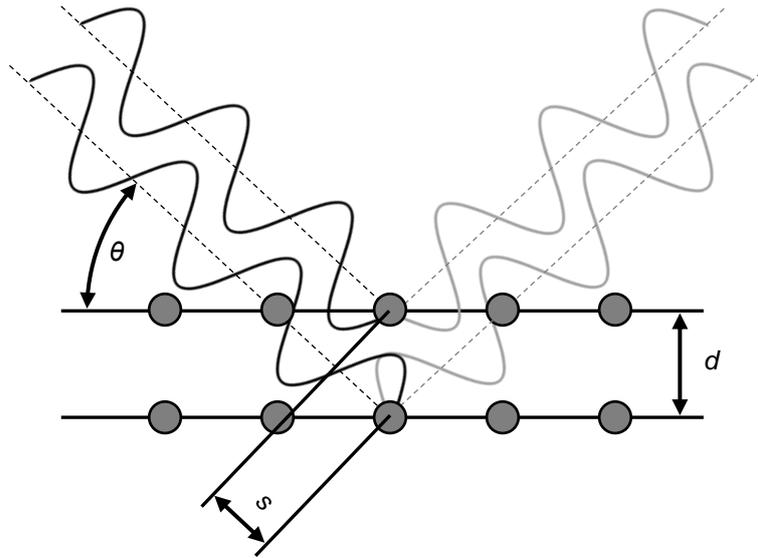


Abbildung 2.9: Streuung von Neutronen an einem Kristallgitter.

Der Gangunterschied zwischen Neutronen, die an benachbarten Gitterebenen unter dem Streuwinkel 2θ reflektiert werden, beträgt $2s = 2d \cdot \sin\theta$. Ist der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge λ kommt es zur konstruktiven Interferenz. Dies ist auch als Bragg-Bedingung bekannt (Bragg und Bragg, 1913).

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

Gleichung 2.3

n	Ganzzahliges Vielfaches
λ	Wellenlänge
d	Gitterebenenabstand
θ	Halber Beugungswinkel

In einem Einkristall ist die Bragg-Bedingung für eine Streuebene, die mit den Miller'schen Indizes h, k, l beschrieben wird, nur unter einem Streuwinkel im Raum erfüllt. In einem polykristallinen Material, wie es die allermeisten Materialien sind, existieren immer einzelne Körner, die aufgrund ihrer räumlichen Orientierung zum einfallenden Strahl die Bragg-Bedingung erfüllen. Alle Kornorientierungen, bei denen für eine Streuebene die Bragg-Bedingung erfüllt ist, verursachen Streuung in Form eines Kegels (vgl. Abbildung 2.10). Detektiert man die gestreuten Neutronen mit einem zylindrischen, um die Probe positionierten Detektor, erhält man als Schnittlinien von Kegel und Zylindermantel die sogenannten Debye-Scherrer-Ringe. Der Winkel zwischen Kegel und einfallendem Neutronenstrahl ist der Streuwinkel $2\theta_{hkl}$ einer Streuebene h, k, l . Die Integration der Streuintensitäten in den Debye-Scherrer-Ringen I_{hkl} über 2θ ergibt das resultierende Diffraktogramm.

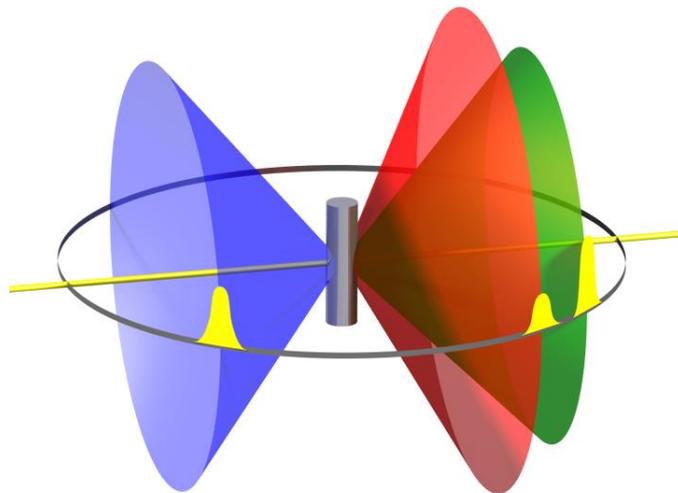


Abbildung 2.10: Schematische Ausbildung von Streukegeln an einer Probe.

In einem mehrphasigen Material wie ADI erzeugt jede Streuebene einer jeden Phase einen zugehörigen Streukegel. Die wichtigsten in ADI auftretenden Phasen sind Austenit, Ferrit, Grafit und gegebenenfalls Martensit. Austenit und Ferrit sind die beiden Phasen mit dem größten Volumenanteil. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Kristallstruktur sind die Intensitätsmaxima des kubisch-flächenzentrierten (kfz) Austenits sowie des kubisch-raumzentrierten (krz) Ferrits bei typischen Wellenlängen der Neutronendiffraktometrie gut zu separieren (vgl. Abbildung 2.11). Die Streuintensität von Grafit ist von untergeordneter Bedeutung, da dessen Phasenvolumenanteil in ADI verhältnismäßig gering ist und die Streuung an Grafit deutlich schwächer ist als an Eisen (vgl. Abschnitt 2.3.1.3). Sofern thermisch oder mechanisch induzierter Martensit in ADI auftritt, ist dieser im Diffraktogramm kaum von Ferrit zu unterscheiden, da seine tetragonal verzerrte Kristallstruktur dem des Ferrits sehr ähnlich ist und die Streuintensitäten auf ähnliche Winkel fallen.

Aus den Streuintensitäten I_{hkl} können Informationen über das Probenmaterial abgeleitet werden. Die integrale Intensität ist proportional zum Phasenvolumenanteil. Aus dem Streuwinkel können die Gitterkonstanten sowie Gitterdeformationen durch Eigenspannungen oder gelöste Fremdatome bestimmt werden. Die Breite eines Reflexes bei halber Intensität ist die sogenannte Halbwertsbreite *FWHM* (engl.: *full width at half maximum*). Aus ihr können Informationen über interkristalline Dehnungen, Kristallgrößen oder Defektdichten abgeleitet werden. Methoden zur Extrahierung der im Diffraktogramm enthaltenen Informationen werden in den folgenden Abschnitten 2.3.1.2 bis 2.3.1.4 dargestellt.

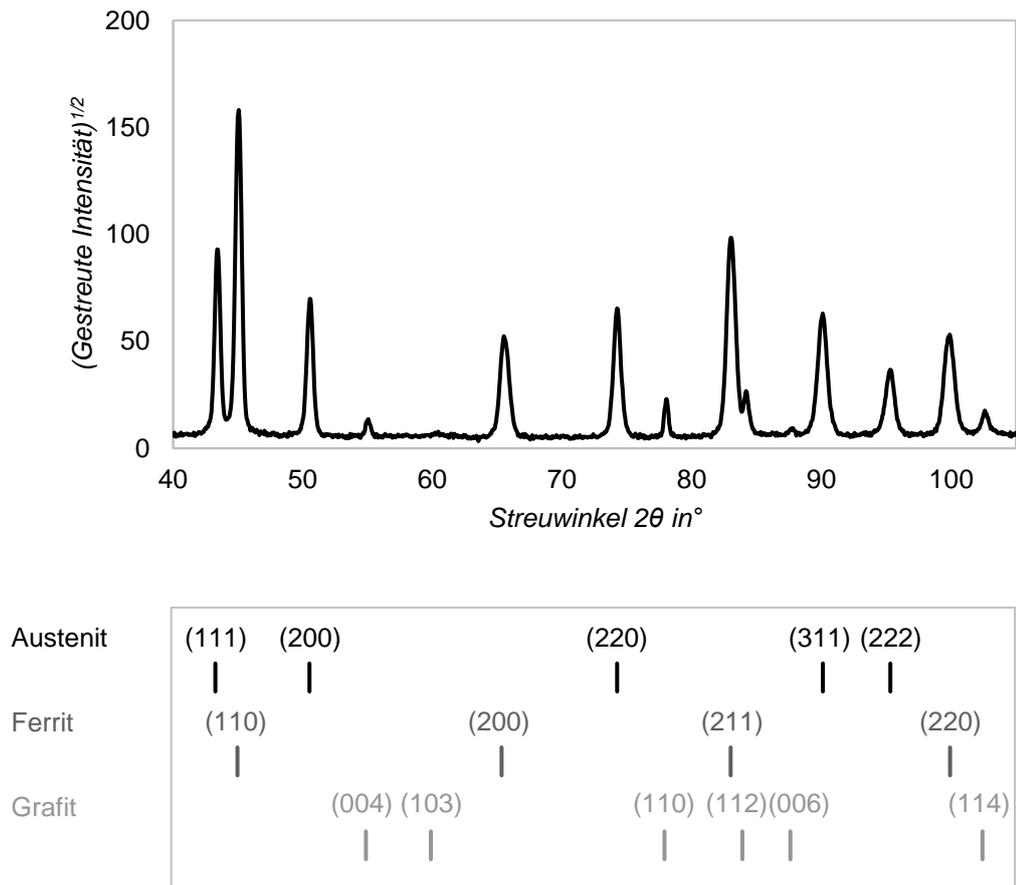


Abbildung 2.11: Diffraktogramm eines ADI-Werkstoffs und Streuwinkel der zugehörigen hkl -Reflexe von Austenit, Ferrit und Grafit.

Die bisherigen Überlegungen beziehen sich auf monochromatische Neutronenstrahlen. Ergänzend sei darauf hingewiesen, dass die Bragg-Bedingung auch umgestellt werden kann, sodass nicht die Wellenlänge, sondern der Streuwinkel konstant ist. In diesem Fall wird polychromatische („weiße“) Neutronenstrahlung eingesetzt und die Intensität I_{hkl} als Funktion der Wellenlänge aufgenommen. Aufgrund der Proportionalität zwischen Wellenlänge und Geschwindigkeit der Neutronen kann das Diffraktogramm durch Messen der Flugzeiten ermittelt werden (Willis und Carlile, 2009). Diese sogenannte *time-of-flight* (TOF) Messmethode wird üblicherweise an Spallationsquellen eingesetzt, während Diffraktion mit monochromatischer Strahlung Neutronen aus einem Kernreaktor nutzt. Die nachfolgenden Analysemethoden beziehen sich ausschließlich auf Messungen von ADI-Werkstoffen mit monochromatischer Neutronenstrahlung.

2.3.1.2 Kohlenstoffanreicherung im Austenit

Änderungen des Kohlenstoffgehaltes, wie sie während der Ausferritisierung bei ADI im Austenit auftreten, können über Verschiebungen der Gitterkonstanten berechnet werden. Diese zeigen sich in Änderungen der jeweiligen gemessenen Streuwinkel $2\theta_{hkl}$, welche nach der Bragg-Bedingung (Gleichung 2.3) reziprok zum Gitterebenenabstand sind. Der geometrische Zusammenhang zwischen Gitterkonstante und Gitterebenenabstand ist durch die Miller-Indizes gegeben. Für eine kubische Kristallstruktur gilt demnach (Spieß, 2009, S. 257f):

$$a_P = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \text{Gleichung 2.4}$$

a_P	Gitterkonstante einer Phase
d_{hkl}	Gitterebenenabstand
h, k, l	Miller-Indizes einer Netzebene
λ	Wellenlänge
θ	Halber Beugungswinkel

Zwischen der Änderung der Gitterkonstante und dem Kohlenstoffgehalt einer Phase besteht der folgende allgemeine Zusammenhang (Meier, 2016):

$$a_P = a_P^0 + (k_C^P \cdot w_C^P) \quad \text{Gleichung 2.5}$$

a_P	Gitterkonstante einer Phase
a_P^0	Gitterkonstante einer Phase ohne Kohlenstoff
k_C^P	Dehnungskoeffizient von Kohlenstoff in einer Phase
w_C^P	Massenanteil von Kohlenstoff einer Phase

Bei bekanntem k_C^P kann der Anstieg der Kohlenstoffkonzentration Δw_C^P somit direkt aus der Änderung der Gitterkonstante Δa_P bestimmt werden.

$$\Delta w_C^P = \frac{\Delta a_P}{k_C^P} \quad \text{Gleichung 2.6}$$

Für den Fall der Kohlenstoffanreicherung im Austenit während der Ausferritisierung bezieht sich die Änderung auf den initialen Kohlenstoffgehalt direkt nach der Abschreckung. Bei ausreichend langer Austenitierungsdauer bis zum Gleichgewichtszustand lässt sich dieser über Gleichung 2.7 bestimmen (Voigt und Loper, 1984).

$$w_{C,0}^{\gamma} = \frac{T_{\gamma}}{420 \text{ }^{\circ}\text{C}} - 0,17 \cdot w_{Si}^{Leg} - 0,95 \quad \text{Gleichung 2.7}$$

$w_{C,0}^{\gamma}$	Gleichgewichts-Kohlenstoffgehalt des Austenits
T_{γ}	Austenitisierungstemperatur
w_{Si}^{Leg}	Massenanteil von Silizium der Legierung

2.3.1.3 Intensitätsvergleich

Aus der integralen Streuintensität der hkl -Reflexe einer Phase kann der zugehörige Phasenvolumenanteil Φ ermittelt werden. Dabei sind folgende Einflussgrößen auf die Streuintensitäten zu berücksichtigen.

Phasenvolumenanteil

Durch einen höheren Phasenvolumenanteil stehen mehr Kristallite für die Streuung zur Verfügung. Die Streuintensität ist somit proportional zum Phasenanteil Φ .

Strukturfaktor

Der Strukturfaktor bestimmt die Streuintensität in Abhängigkeit der Lage sowie der Art der Atome im Kristallgitter (Gleichung 2.8) (Cullity, 1956, S. 117). Die darin enthaltene Streulänge b berücksichtigt das Streuvermögen des jeweiligen chemischen Elements. Zahlenwerte können beispielsweise in den *International Tables for Crystallography* (Brock et al., 2013, Cullity, 1956) nachgeschlagen werden. Weiterhin ist der Strukturfaktor von den Atompositionen u, v, w in der Einheitszelle abhängig. Die Streuintensität ist direkt proportional zum Quadrat des Strukturfaktors (Cullity, 1956, S. 117).

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N b \cdot \exp(2\pi i(h \cdot u_n + k \cdot v_n + l \cdot w_n)) \quad \text{Gleichung 2.8}$$

F_{hkl}	Strukturfaktor der Streuebene
N	Anzahl der Atome in der Einheitszelle
b	Streulänge
h, k, l	Ebenenindizes
u, v, w	Atomkoordinaten

Aufgrund der Atompositionen in einem kubisch-raumzentrierten Kristall ergeben sich beispielsweise Strukturfaktoren zu null, wenn die Summe aus h, k, l ungerade ist. Daher treten diese Reflexe im Diffraktogramm nicht auf. In einem kubisch-flächenzentrierten Kristall treten nur Reflexe von Streuebenen auf, bei welchen alle drei Summen $(h + k)$, $(h + l)$ und $(k + l)$ gerade sind.

Flächenhäufigkeitsfaktor

Der Flächenhäufigkeitsfaktor ergibt sich aus der Anzahl der symmetrisch äquivalenten Streuebenen. Alle Ebenen mit identischem Gitterebenenabstand tragen zu einer Streuintensität bei. Für die $\{111\}$ Ebenen eines kubischen Kristallgitters ergibt sich somit beispielsweise eine Flächenhäufigkeit von acht äquivalenten Ebenen (111) , $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(11\bar{1})$, $(\bar{1}1\bar{1})$, $(1\bar{1}1)$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, (111) und $(\bar{1}11)$.

Lorentzfaktor

Nach der Bragg-Bedingung (Gleichung 2.3) tritt Streuung nur bei einem Winkel 2θ auf. In einem realen Diffraktionsexperiment trägt jedoch aufgrund einer Wellenlängendivergenz $\Delta\lambda$ ein Winkelbereich $\Delta 2\theta$ zur Streuung bei. Dies zeigt sich anschaulich darin, dass die einzelnen Reflexe im Diffraktogramm eine endliche Breite aufweisen. Der Beitrag der gestreuten Intensität aufgrund dieses Effekts ist über den Streuwinkel nicht konstant und proportional zu $\sin\theta^{-1}$ (Cullity, 1956, S. 126). Weiterhin ist die von einem Detektor erfasste Segmentgröße eines Debye-Scherrer-Rings proportional zu $(\sin 2\theta)^{-1}$. Diese Einflüsse auf die gestreute Intensität beschreibt der Lorentzfaktor (Gleichung 2.9).

$$L(\theta) = \frac{1}{\sin\theta \cdot \sin 2\theta} \quad \text{Gleichung 2.9}$$

Temperaturfaktor

Nach der Bragg-Bedingung (Gleichung 2.3) tritt Streuung auf, wenn Wellenlänge und Gitterebenenabstände ein ganzzahliges Vielfaches voneinander sind. Diese Bedingung wird zunehmend schlechter erfüllt, wenn die Atome temperaturbedingt um ihre Ruhelage schwingen. Dadurch verringert sich die gestreute Intensität, die Halbwertsbreite bleibt jedoch unverändert. Der Einfluss ist bei hohen Bragg-Winkeln größer, da die Gitterebenenabstände hier geringer sind und die Atomauslenkungen stärker zum Tragen kommen (Cullity, 1956, S. 130). Der Temperaturfaktor (Gleichung 2.10) (Willis und Carlile, 2009) wird auch häufig als Debye-Waller-Faktor bezeichnet und in den Strukturfaktor integriert.

$$T(\theta) = \exp\left(-8\pi^2 \cdot U^2 \cdot \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right) \quad \text{Gleichung 2.10}$$

$T(\theta)$	Temperaturfaktor
U^2	Mittlere quadratische Atomauslenkung
λ	Wellenlänge
θ	Halber Beugungswinkel

Für die Bestimmung der mittleren quadratischen Atomauslenkung U^2 kann beispielsweise das Modell nach Sears und Shelly (1991) angewendet werden.

Absorptionsfaktor

Der Absorptionsfaktor berücksichtigt die Schwächung der Neutronenintensität aufgrund von Absorption in der Probe. Ein wesentlicher Vorteil der Neutronendiffraktometrie gegenüber anderen Strahlenarten ist die sehr hohe Eindringtiefe in technischen Materialien. Als Maß für die Eindringtiefe ist die Dämpfungslänge l_μ als die Länge definiert, bei welcher die Intensität des einfallenden Strahls um den Faktor e^{-1} ($\approx 0,368$) abnimmt. Neutronenstrahlen mit einer Wellenlänge von $1,8 \text{ \AA}$ haben in Eisen beispielsweise eine Dämpfungslänge von $8,3 \text{ mm}$, in Aluminium 96 mm . Für Röntgenstrahlen ($\text{Cu } K\alpha$, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) liegen diese Werte bei $0,004 \text{ mm}$ bzw. $0,076 \text{ mm}$ (Hutchings, 2005, S. 30). Daher ist der Absorptionsfaktor bei Neutronenstreuexperimenten meist von untergeordneter Bedeutung.

Konstanten und Instrumenteneinstellungen

Neben den bisher vorgestellten physikalischen Parametern hat der experimentelle Aufbau Einfluss auf die Streuintensität. Hierzu zählen beispielsweise die Primärstrahlintensität sowie die Sensitivität des eingesetzten Detektors. Diese spezifischen Einflüsse können in einer Konstante K zusammengefasst werden. Auch weitere Konstanten, wie Wellenlänge oder die Packungsdichte der Einheitszelle, werden häufig in K integriert.

Textur

Vorzugsorientierungen können beispielsweise aufgrund von Bearbeitungsprozessen oder auch gerichteten Erstarrungen auftreten. Sie führen dazu, dass die Streuintensitäten einzelner Streuebenen individuell von den zu erwartenden Intensitäten abweichen. Dies ist insbesondere bei deformierten Proben zu berücksichtigen. Bei undeformierten ADI-Proben bestätigte Meier (2016, S. 112) eine regellose Kornorientierung, sodass Textur im Folgenden vernachlässigt werden kann.

Für die Streuintensität eines hkl Reflexes kann somit folgender Zusammenhang aufgestellt werden (Cullity, 1956, Spieß, 2009, Gnäupel-Herold und Creuziger, 2011):

$$I_{hkl} = \Phi \cdot K \cdot L(\theta) \cdot p \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot A \cdot T(\theta) \quad \text{Gleichung 2.11}$$

I_{hkl}	Streuintensität eines hkl Reflexes
Φ	Phasenvolumenanteil
K	Experimentkonstante
$L(\theta)$	Lorentzfaktor
p	Flächenhäufigkeitsfaktor
$ F_{hkl} ^2$	Strukturfaktor
A	Absorptionsfaktor
$T(\theta)$	Temperaturfaktor

Enthält die untersuchte Probe mehr als eine Phase wird der Absorptionsfaktor des Phasengemisches A_G in Gleichung 2.11 eingesetzt. Für den Fall einer Probe mit zwei Phasen können die Phasenanteile über das Verhältnis der Reflexintensitäten beider Phasen bestimmt werden.

$$\frac{I_{P1,hkl}}{I_{P2,hkl}} = \frac{\Phi_{P1} \cdot K \cdot L_{P1}(\theta) \cdot p_{P1} \cdot |F_{P1,hkl}|^2 \cdot A_G \cdot T_{P1}(\theta)}{\Phi_{P2} \cdot K \cdot L_{P2}(\theta) \cdot p_{P2} \cdot |F_{P2,hkl}|^2 \cdot A_G \cdot T_{P2}(\theta)} \quad \text{Gleichung 2.12}$$

Instrumenteneinstellungen sowie der Absorptionsfaktor sind in diesem Fall für beide Phasen identisch und kürzen sich in Gleichung 2.12 heraus. Das Verhältnis der Streuintensitäten bestimmt sich somit durch die Phasengehalte sowie streuebenenabhängige Faktoren, die sich zu einem Streuparameter R_{hkl} zusammenfassen lassen.

$$R_{hkl} = L(\theta) \cdot p \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot T(\theta) \quad \text{Gleichung 2.13}$$

Mit der Randbedingung in Gleichung 2.14, wonach lediglich zwei Phasen vorliegen, lässt sich Gleichung 2.12 somit zu Gleichung 2.15 umstellen und nach Φ_{P2} auflösen.

$$\Phi_{P1} + \Phi_{P2} = 1 \quad \text{Gleichung 2.14}$$

$$\frac{I_{P1,hkl}}{I_{P2,hkl}} = \frac{\Phi_{P1} \cdot R_{P1,hkl}}{\Phi_{P2} \cdot R_{P2,hkl}} = \frac{(1 - \Phi_{P2}) \cdot R_{P1,hkl}}{\Phi_{P2} \cdot R_{P2,hkl}} \quad \text{Gleichung 2.15}$$

$$\Phi_{P2} = \frac{I_{P2,hkl} \cdot R_{P1,hkl}}{I_{P1,hkl} \cdot R_{P2,hkl} + I_{P2,hkl} \cdot R_{P1,hkl}} = \left(\frac{I_{P1,hkl}}{I_{P2,hkl}} \cdot \frac{R_{P2,hkl}}{R_{P1,hkl}} + 1 \right)^{-1} \quad \text{Gleichung 2.16}$$

Für die Berechnung der Phasengehalte in einem Zweiphasensystem sind somit die gemessenen Streuintensitäten jeweils eines Reflexes sowie die zugehörigen Faktoren des Streuparameters (Gleichung 2.13) für jeden Reflex erforderlich. Diese Messmethode des Intensitätsvergleichs bietet sich für In-situ-Untersuchungen an, bei denen der Versuchsaufbau es nicht zulässt, gleichzeitig mehrere Reflexe über einen größeren Streuwinkelbereich aufzunehmen. Für die Auswertung von Diffraktogrammen mit mehreren Reflexen aller vorhandenen Phasen führt hingegen die Rietveld-Methode zu besseren Ergebnissen (Spieß, 2009, S. 248).

2.3.1.4 Rietveld-Verfeinerung

Die Rietveld-Verfeinerung ist eine nach Hugo Rietveld benannte Analysemethode für Diffraktogramme, welche auf den gesamten Streuwinkelbereich angewendet werden kann. Die Basis des Verfahrens ist ein Strukturmodell, welches die experimentell ermittelten Streuintensitäten I_{exp} aller Phasen mit analytischen Funktionen beschreibt. In einem Optimierungsprozess wird die gewichtete Abweichung S zwischen modellierter und gemessener Intensitäten nach der Methode der kleinsten Quadrate minimiert (Young, 1995).

$$S = \sum_i w_i (I_{i,exp} - I_{i,cal})^2 \quad \text{Gleichung 2.17}$$

S	Gewichtete Abweichung
w_i	Gewichtungsfaktor
$I_{i,exp}$	Experimentell ermittelte Intensität im Schritt i
$I_{i,cal}$	Berechnete Intensität im Schritt i

Ein Vorteil der Rietveld-Verfeinerung ist, dass sich überlappende Intensitäten nicht getrennt voneinander ermittelt werden müssen. Daher sind auch sehr komplexe Diffraktogramme analysierbar. Fitch, Wright und Fender (1982) verfeinerten beispielsweise erfolgreich ein Diffraktogramm mit 2098 sich überlappenden Reflexen. Bei ausreichender Datenqualität sind bis zu 200 Strukturparameter verfeinerbar (Willis und Carlile, 2009, S. 143). Eine sorgfältige Durchführung vorausgesetzt, können Massenanteile unter 1 % sicher analysiert werden (Spieß, 2009, S. 253).

Das zugrundeliegende Strukturmodell in Gleichung 2.18 ist eine Erweiterung des ursprünglichen Modells von Rietveld (Rietveld, 1969, Hill und Howard, 1987, Lutterotti et al., 2004).

$$I_{i,cal} = S_F \sum_{j=1}^{N_{Phasen}} \frac{\Phi_j}{V_j^2} \sum_{k=1}^{N_{Reflexe}} L_{k,j} \cdot p_{k,j} \cdot |F_{hkl,k,j}|^2 \cdot S_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_{k,j}) \cdot P_{k,j} \cdot A_j + b_i$$

$I_{i,cal}$	Berechnete Intensität im Schritt i	<i>Gleichung 2.18</i>
S_F	Primärstrahlintensität	
Φ_j	Phasenvolumenanteil	
V_j	Volumen der Einheitszelle	
$L_{k,j}$	Lorentzfaktor	
$p_{k,j}$	Flächenhäufigkeitsfaktor	
$ F_{hkl,k,j} ^2$	Strukturfaktor	
$S_{k,j}$	Reflexprofilfunktion	
θ_i	Streuwinkel	
$\theta_{k,j}$	Halber Beugungswinkel	
$P_{k,j}$	Texturfaktor	
A_j	Absorptionsfaktor	
b_i	Untergrundintensität	

Das Modell entspricht im Wesentlichen einer Aufsummierung der Intensitäten aller auftretenden Reflexe aller Phasen. Die gestreute Intensität eines Einzelreflexes wurde bereits mit Gleichung 2.11 diskutiert. Die Intensität wird analog dazu durch Lorentzfaktor, Flächenhäufigkeit, Strukturfaktor, Absorptionsfaktor und Phasenvolumenanteil beeinflusst. Der Temperaturfaktor ist in diesem Fall in den Strukturfaktor integriert. Das Volumen der Einheitszelle V_j sowie die Primärstrahlintensität S_F sind hingegen als einzelne Parameter aufgeführt. Letztere stellt einen Skalierungsfaktor für die berechnete Gesamtintensität dar.

Über die Parameter in Gleichung 2.11 hinaus, berücksichtigt das Strukturmodell der Rietveld-Methode zusätzlich Textur, die Untergrundintensität sowie die Profilform der Reflexe.

Texturfaktor

Rietveld (1969) implementierte bereits in seinem ursprünglichen Computerprogramm einen Faktor zur Korrektur von Vorzugsorientierungen. Er nutzte dazu ein einfaches Exponentialmodell in dem die Winkelausrichtung der Kristallite zum ein- und ausfallenden Strahl berücksichtigt wurde. Ein deutlich leistungsstärkeres Modell entwickelten Ahtee et al. (1989) durch die Erweiterung auf Kugelfunktionen. Zur Bestimmung der Textur dienen Polfigurmessungen, bei denen die Streuintensität in Abhängigkeit der Probenausrichtung zum einfallenden Strahl ermittelt wird (vgl. Abschnitt 5.7.2).

Untergrundintensität

In experimentell ermittelten Diffraktogrammen ist über den kompletten Streuwinkelbereich eine Intensität feststellbar, welche keinem der Einzelreflexe zugeordnet werden kann (vgl. Abbildung 2.11). Diese wird häufig als Untergrundintensität bezeichnet und wird hauptsächlich durch inkohärente Streuung verursacht. Zudem führen diffuse Streuung, inelastische Streuung und im Experiment auftretende Gammastrahlung zu einer erhöhten Untergrundintensität. Bei der Rietveld-Verfeinerung wird dies durch Addition der Intensität b_i berücksichtigt.

Die Untergrundintensität ist über den gesamten Streuwinkelbereich variabel. Daher wird für b_i meist eine Funktion in Abhängigkeit des Streuwinkels 2θ verwendet. Dazu können Polynomfunktionen oder Interpolationen zwischen Einzelpunkten, welche der Bediener manuell setzt, genutzt werden. Darüber hinaus kann b_i als Funktion physikalischer Parameter modelliert werden (Riello und Fagherazzi, 1995), was jedoch selten in Computerprogrammen zur Rietveld-Verfeinerung Anwendung findet.

Reflexprofilfunktion

Für die Modellierung der Profilform in einer Rietveld-Verfeinerung werden analytische Profilmfunktionen eingesetzt, welche die Reflexbreite sowie die Reflexposition beschreiben. Hierfür werden häufig Gauss-, Lorentz- oder Pseudo-Voigt-Funktionen, welche einen Gauss- und einen Lorentzanteil kombinieren, eingesetzt (Young, 1995, S. 9).

Die Reflexbreite wird durch die Halbwertsbreite $FWHM$ beschrieben. Diese weist die in Gleichung 2.19 dargestellte instrumentenspezifische Abhängigkeit vom Streuwinkel 2θ auf (Caglioti, Paoletti und Ricci, 1958). Die den Halbwertsbreitenverlauf bestimmenden Parameter U , V und W sind abhängig vom verwendeten Instrument und mit der Rietveld-Methode verfeinerbar.

$$FWHM = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

Gleichung 2.19

$FWHM$ Halbwertsbreite

U, V, W Instrumentenspezifische Parameter

Die instrumentenspezifische Reflexverbreiterung wird durch weitere Effekte überlagert, welche auf die Mikrostruktur sowie den Spannungszustand in der zu analysierenden Probe zurückzuführen sind. Kleinere Körner führen zu breiteren Reflexen. Die Vielzahl einzelner kohärent streuender Volumina hat den größten Effekt auf die Halbwertsbreite (Hutchings, 2005, S. 255). Stapelfehler oder Versetzungen innerhalb eines Kornes haben ebenfalls einen verbreiternden Effekt. Da diese mit zunehmender globaler Probendeformation zunehmen, können auch makroskopische Dehnungen zur Reflexverbreiterung beitragen. Der Einfluss auf unterschiedliche *hkl*-Streuebenen ist dabei nicht immer homogen. Mikrospannungen zwischen oder innerhalb einzelner Körner und daraus resultierende Dehnungen führen ebenfalls zu breiteren Reflexen (Hutchings, 2005, S. 254ff).

Die Ursachen für Reflexverbreiterungen sind vielfältig und in der Rietveld-Verfeinerung häufig nicht voneinander zu trennen. Das Modell nach Popa (1998) leitet die Dehnungseffekte aus Gauss- und die Größeneffekte aus Lorentzanteilen der Profilform ab. Diese Analyse erfordert jedoch eine sehr hohe Datenqualität über mehrere Reflexe hinweg.

Für die Durchführung einer Rietveld-Verfeinerung ist eine wohlüberlegte Auswahl der zu analysierenden Parameter essenziell. Aufgrund nicht ausreichender Datenqualität können Effekte den falschen Ursachen zugeordnet werden. Auch ist es möglich, dass physikalisch sinnlose oder sogar unmögliche Werte zu einer besseren Übereinstimmung zwischen Modell und gemessenen Daten führen. Daher ist es ein wichtiges Qualitätskriterium einer Rietveld-Verfeinerung, dass die Parameter physikalisch schlüssige Werte annehmen. Eine wichtige Rückmeldung bekommt der Benutzer durch den Differenzplot aus experimentellen und modellierten Daten (vgl. Abbildung 2.12). Eine Zusammenfassung charakteristischer Abweichungen und Möglichkeiten zur Abhilfe geben McCusker et al. (1999).

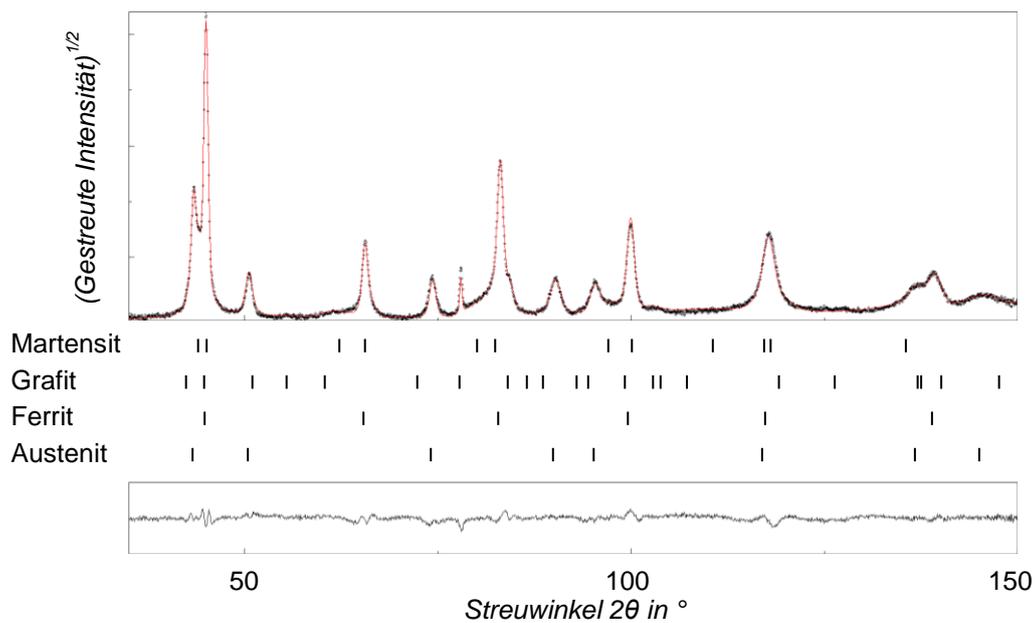


Abbildung 2.12: Rietveld-Verfeinerung einer ADI-Probe mit dem Programm MAUD. Im unteren Bereich ist die Differenz zwischen Experiment und Modell in Abhängigkeit des Streuwinkels aufgetragen.

Die Qualität einer Rietveld-Verfeinerung kann und sollte auch über quantitative Gütekriterien beurteilt werden. Hierfür werden häufig R-Werte (Residuen) herangezogen, welche die Abweichungen des Modells von den experimentellen Daten beschreiben. Sehr häufig wird auch der Gütefaktor *GoF* (engl.: *goodness of fit*) als Qualitätskriterium verwendet. Dieser ist das Verhältnis aus aufgetretener und geringstmöglicher statistischer Abweichung (Young, 1995, S. 22).

2.3.2 Röntgendiffraktometrie

Röntgenstrahlen sind für die Beugung an Kristallen ebenfalls geeignet. Im Labormaßstab werden Röntgenstrahlen erzeugt, indem Elektronen über ein elektrisches Feld der Größenordnung 20 – 60 kV in Richtung einer Anode beschleunigt werden. Die Energiedifferenz durch Abbremsen der Elektronen im elektrischen Feld der Anodenatomkerne wird in Form der sogenannten Bremsstrahlung emittiert. Die Bremsstrahlung weist ein Wellenlängenspektrum auf, dass abhängig von der Beschleunigungsspannung ist (Spieß, 2009, S. 5ff).

Die Bremsstrahlung ist für Diffraktionsexperimente im Allgemeinen unerwünscht. Vielmehr wird hier die sogenannte charakteristische Strahlung genutzt. Diese entsteht, wenn ein Elektron in der Atomhülle des Anodenmaterials durch ein beschleunigtes Elektron herausgelöst wird. Das dadurch entstandene Loch wird durch einen Elektronenübergang aus einer äußeren Elektronenschale wieder gefüllt. Nach dem Bohr'schen Atommodell haben die Elektronen der einzelnen Elektronenschalen (*K, L, M, N*) unterschiedliche Energieniveaus. Die beim Übergang freiwerdende Energie wird in Form von Röntgenstrahlen einer charakteristischen Wellenlänge emittiert. Die

Wellenlänge ist abhängig vom Ursprungs- und Zielniveau des Elektrons. Geht ein Elektron beispielsweise von einer L -Schale auf die nächstgelegene K -Schale über, wird die freiwerdende Strahlung mit K_α bezeichnet. Erfolgt der Übergang über zwei Energieniveaus auf die K -Schale ($M \rightarrow K$) spricht man von K_β Strahlung. Darüber hinaus unterteilt man die Strahlung abhängig von der Spinquantenzahl des Ausgangsniveaus beispielsweise in $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$ (Spieß, 2009, S. 10ff).

Eine für Diffraktionsexperimente sehr häufig verwendete Strahlung ist $K_{\alpha 1}$ des Anodenmaterials Kupfer mit einer Wellenlänge von $\sim 1,5405 \text{ \AA}$. Die charakteristischen Wellenlängen und Intensitätsniveaus typischer Anodenmaterialien sind in Tabellenwerken hinterlegt (Warren, 1990, S. 364).

Die Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen ist den Vorgängen der Neutronenstreuung ähnlich. Ein wesentlicher Unterschied ist, dass die Röntgenstrahlen fast ausschließlich an den Elektronenhüllen streuen, welche um die Größenordnung 10^4 größer als die Atomkerne sind (Young, 1995, S. 12, Hutchings, 2005, S. 32). Dies ist bei der Strukturfaktorberechnung (vgl. Gleichung 2.8) zu berücksichtigen. Darüber hinaus sind Anpassungen beispielsweise am Lorentz- und Absorptionsfaktor notwendig (Cullity, 1956, S. 124ff).

Nachteilig gegenüber Neutronen ist die geringe Eindringtiefe von deutlich unter 0,1 mm in technischen Metallen. Deutlich höhere Eindringtiefen erreichen die kurzwelligen Synchrotron-Röntgenstrahlen. Diese werden erzeugt, wenn hochenergetische Elektronen in einem elektromagnetischen Feld beschleunigt werden, indem sie auf einer Kreisbahn gehalten werden. Die Elektronen geben dabei Energie in Form von Synchrotronstrahlen ab (Spieß, 2009, S. 102). Die Strahlenenergie kann bis zu mehreren hundert keV betragen, wie beispielsweise am ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) in Grenoble, Frankreich oder am DESY (Deutsches Elektronen-Synchrotron) in Hamburg.

2.3.3 Dilatometrie

Bei Wärmeabfuhr oder -zufuhr stattfindende Zustandsänderungen sind häufig mit Volumenänderungen verbunden. Mithilfe eines Dilatometers können die Längenänderungen einer Probe temperaturabhängig gemessen werden. Aus den resultierenden Längenänderungsverläufen lassen sich Umwandlungstemperaturen wie die Martensitstarttemperatur M_S in ADI bestimmen. Sind auch die Längenänderungskoeffizienten und Dichten aller auftretenden Phasen bekannt, können die Phasenvolumenanteile bestimmt werden. Kommt es jedoch zu einer Überlagerung von mehreren Effekten, wird die Analyse erschwert. Die Längenänderungen während der Ausferritisierung in ADI beispielsweise sind sehr komplex, da es mit der Ferritbildung zum einen zu einer Phasenumwandlung und mit der Kohlenstoffanreicherung im Austenit gleichzeitig zu einer Ausdehnung einer

weiteren Phase kommt. Daher ist die Analyse solcher Vorgänge mit einem erheblichen Kalibrierungsaufwand verbunden.

2.3.4 Joch-Isthmus Methode

Eine weitere Möglichkeit, Restaustenitgehalte im gesamten Probenvolumen zu bestimmen, ist die Joch-Isthmus Methode (JIM). Das Wirkprinzip basiert auf den unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften von Ferrit und Austenit. Während Ferrit unterhalb der Curie-Temperatur magnetisch ist, zeigt Austenit paramagnetisches Verhalten. Der Messaufbau (vgl. Abbildung 2.13) besteht aus einem Magnetjoch und einer parallel zum Magnetfeld angeordneten Spule. Wird eine Probe durch die Spule bewegt, induziert der Ferritanteil der Probe eine Spannung, die gemessen werden kann. Aus diesem Signal wird die Probenmagnetisierung J berechnet (Wirthl, Angerer und Hauzenberger, 2000).

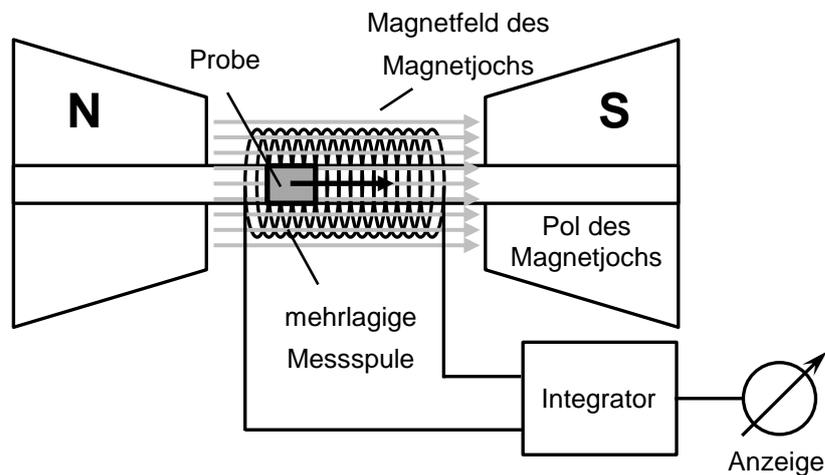


Abbildung 2.13: Schematischer Messaufbau der Joch-Isthmus Methode nach Wirthl, Angerer und Hauzenberger (2000).

$$J = \frac{\int U_{ind} dt}{K \cdot V}$$

Gleichung 2.20

J	Probenmagnetisierung
U_{ind}	Induzierte Spannung
t	Messzeit
K	Instrumentenkonstante
V	Probenvolumen

Das Verfahren ist mit geringem Aufwand durchführbar und liefert Informationen über die Phasenzusammensetzung im gesamten Probenvolumen. Allerdings sind Referenzwerte der Probenmagnetisierung J notwendig, um absolute Phasenanteile zu ermitteln.

2.3.5 Atomsondentomografie

Die erste Visualisierung von Atomen wurde durch das Feldionenmikroskop (FIM) von Müller (1951) realisiert. Für eine FIM-Untersuchung wird eine Probenspitze mit einem Spitzenradius von ca. 50 – 100 nm hergestellt. Die Messung findet in einer Vakuumkammer statt, welche mit einem geringem Gasdruck (meist Helium, $\sim 10^{-3}$ Pa) beaufschlagt wird. Zwischen Probe und einem Detektor wird eine Hochspannung angelegt. Dadurch werden Gasatome in der Nähe der Probenspitze ionisiert und von der Spitze in Richtung des Detektors gestoßen (Czichos und Saito, 2006, S. 173). Die auftreffenden Ionen erzeugen ein Abbild der Probenspitze mit typischem Vergrößerungsfaktor von einer Million (Martin, 2003, S. 5).

Die tomografische Atomsonde ist eine Weiterentwicklung des FIM für Messdaten im dreidimensionalen Raum. Zusätzlich zur angelegten Basishochspannung werden Spannungspulse aufgebracht. Im Gegensatz zu FIM ist die angelegte Gesamtspannung bei der Atomsondentomografie (engl.: *atom probe tomography*, APT) dann kurzzeitig so hoch, dass die Atome der Probenspitze selbst verdampfen und in Richtung eines Flächendetektors beschleunigt werden (Czichos und Saito, 2006, S. 223). Die Spannungspulse werden ebenfalls genutzt, um die Messung der Atomflugzeit zu triggern. Aus der Flugzeit und der Detektorkoordinaten der auftreffenden Ionen kann eine zweidimensionale Verteilung der chemischen Elemente abgebildet werden. Da die Atome von der Oberfläche der Spitze verdampft werden, kann die Abbildung in der dritten Raumrichtung durch die Verdampfungssequenz unter Berücksichtigung der Spitzenform numerisch ermittelt werden (Martin, 2003, S. 10).

3 Zielsetzung

Die Eigenschaften von ADI-Werkstoffen werden durch zahlreiche Schritte der Prozesskette bestimmt, welche in einer starken Wechselwirkung stehen. Vom Abguss über die Wärmebehandlung und die Bearbeitung bis hin zum Einsatz der fertigen Komponente unterliegt der Werkstoff zahlreichen Einflüssen, welche sich mikrostrukturell wie makroskopisch auswirken. Das Ziel dieser Arbeit ist es, Zusammenhänge entlang der gesamten Prozesskette zu erfassen und zu erforschen, deren Verständnis für einen erfolgreichen Einsatz von ADI-Werkstoffen im Serienmaßstab notwendig ist. Um dieses Ziel zu erreichen, ist die Arbeit in drei Teile aufgebaut (vgl. Abbildung 3.1). Zunächst wird die Gestaltung des Wärmebehandlungsprozesses betrachtet. Im zweiten Teil steht die Prognose lokaler Werkstoffeigenschaften im Fokus. Der dritte Teil befasst sich schließlich mit der Wechselwirkung zwischen Wärmebehandlungsprozess und mikrostrukturellen Veränderungen aufgrund von Belastungen des Werkstoffs.

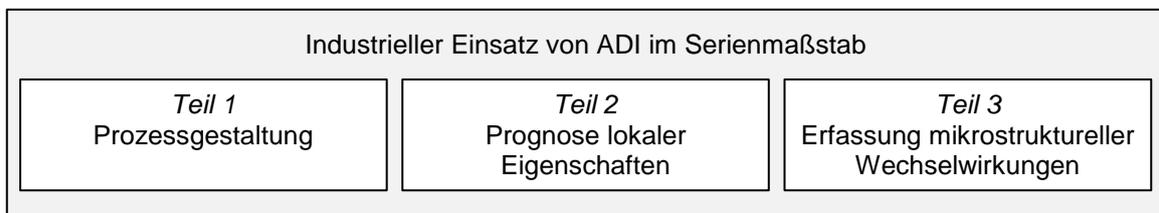


Abbildung 3.1: Zielsetzung der Arbeit und hierfür notwendige Teilziele.

Für den Einsatz von ADI bei realen Bauteilen werden dem Ausgangsmaterial üblicherweise Legierungselemente zugesetzt, um eine prozesssichere Wärmebehandlung zu gewährleisten. Der gezielte und korrekt abgestimmte Einsatz von Legierungselementen ist für den industriellen Einsatz von ADI daher essenziell. Bei heutigen Produktionsprozessen im Serienmaßstab ist die Prozessstabilität zudem von entscheidender Bedeutung für den Erfolg eines Produkts. Für den Werkstoff ADI setzt dies voraus, die Einflüsse der Legierungselemente auf den Fertigungsprozess zu verstehen, um den Wärmebehandlungsprozess somit gezielt beeinflussen und gestalten zu können. Aufgrund seines günstigen Seigerungsverhaltens kommt Nickel als Legierungselement eine bedeutende Rolle zu. Im ersten Teil dieser Arbeit steht daher die Prozessgestaltung der ADI-Wärmebehandlung durch den Einsatz von Nickel im Vordergrund. Ziel ist es, den Einfluss von Nickel auf die mikrostrukturellen Vorgänge während der ADI-Wärmebehandlung zu quantifizieren. Die werkstoffspezifische Abstimmung der Temperaturen und Behandlungszeiten während der Prozessschritte Austenitisieren und Ausferritisieren ist für die Qualität des wärmebehandelten ADI-Werkstoffs essenziell.

Mithilfe der Neutronendiffraktometrie werden im Teil Prozessgestaltung die Volumenanteile der Phasen Austenit und Ferrit in-situ bestimmt. Aus diesen Daten erfolgt die Ableitung der Prozess-

fenster zur Herstellung von nickellegiertem ADI. Diese beinhalten die temperaturabhängigen Zeitpunkte, zu denen die Stufe I der Umwandlungsreaktion endet, sowie die Mindestbehandlungszeiten, um die Bildung von thermischem Martensit zu vermeiden. Die gewonnenen Daten werden in isothermen Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagrammen zusammengefasst.

Der zweite Schwerpunkt der Arbeit befasst sich mit der Prognose lokaler Eigenschaften in ADI. Durch die In-situ-Untersuchungen wird ein vertieftes Verständnis über die mikrostrukturellen Vorgänge während der Wärmebehandlung gewonnen. Insbesondere die Umverteilung des Kohlenstoffs wird näher analysiert. Diese Erkenntnisse ermöglichen ein vertieftes Verständnis der mikrostrukturellen Vorgänge beim späteren Einsatz der ADI-Werkstoffe unter mechanischer Belastung. Die Stabilisierung des Austenits durch Kohlenstoffanreicherung stellt eine direkte Beziehung zwischen Wärmebehandlung und Werkstoffanwendung dar.

Die Gestaltung des Wärmebehandlungsprozesses bestimmt die lokalen Eigenschaften Werkstoffs ADI. Dies wird in den Teilen Prozessgestaltung und Prognose lokaler Eigenschaften betrachtet. Durch die mögliche Umwandlung von Restaustenit zu Martensit bedarf es neben der gezielten Wärmebehandlung allerdings auch der Berücksichtigung der auftretenden Belastungen beim Einsatz von ADI. Durch Belastung auftretende mikrostrukturelle Änderungen legen die für die Bauteilauslegung relevanten mechanischen Eigenschaften des Materials fest. Die Neigung zur Umwandlung von Austenit zu Martensit ist wiederum abhängig von den mikrostrukturellen Eigenschaften nach der Wärmebehandlung. Die Erkenntnisse aus den Teilen Prozessgestaltung und Prognose lokaler Eigenschaften fließen daher in den dritten Schwerpunkt dieser Arbeit – der Analyse der Martensitbildung – ein. In Abhängigkeit der Wärmebehandlungsparameter werden die Umwandlungen des stabilisierten Austenits zu Martensit in Zug- und Druckversuchen analysiert. Mittels Neutronendiffraktometrie wird die Martensitbildung in deformierten Proben quantifiziert. Hierfür werden sowohl In-situ-Messungen mit hoher zeitlicher Auflösung als auch Ex-situ-Messungen durchgeführt. Die Ex-situ-Experimente ermöglichen die Messung von Diffraktogrammen in einem großen Streuwinkelbereich, welche mittels Rietveld-Verfeinerung ausgewertet werden und eine sehr hohe Datenqualität ermöglichen. Die erhobenen Daten werden in ein mathematisches Modell übertragen.

4 Versuchseinrichtungen

4.1 Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz

Die Forschungsneutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II) in Garching bei München ist eine kerntechnische Anlage zur Bereitstellung von Neutronen für die wissenschaftliche Nutzung. Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden die beiden Diffraktometer STRESS-SPEC und SPODI eingesetzt.

4.1.1 Materialforschungsdiffraktometer STRESS-SPEC

Untersuchungen zur In-situ-Phasenumwandlungskinetik, In-situ-Zug- und -Druckversuche sowie Messungen von Polfiguren und Martensitstarttemperaturen wurden am Instrument STRESS-SPEC (Hofmann et al., 2013) durchgeführt. Der Aufbau des Instruments ist schematisch in Abbildung 4.1 dargestellt. Abbildung 4.2 zeigt eine Originalaufnahme.

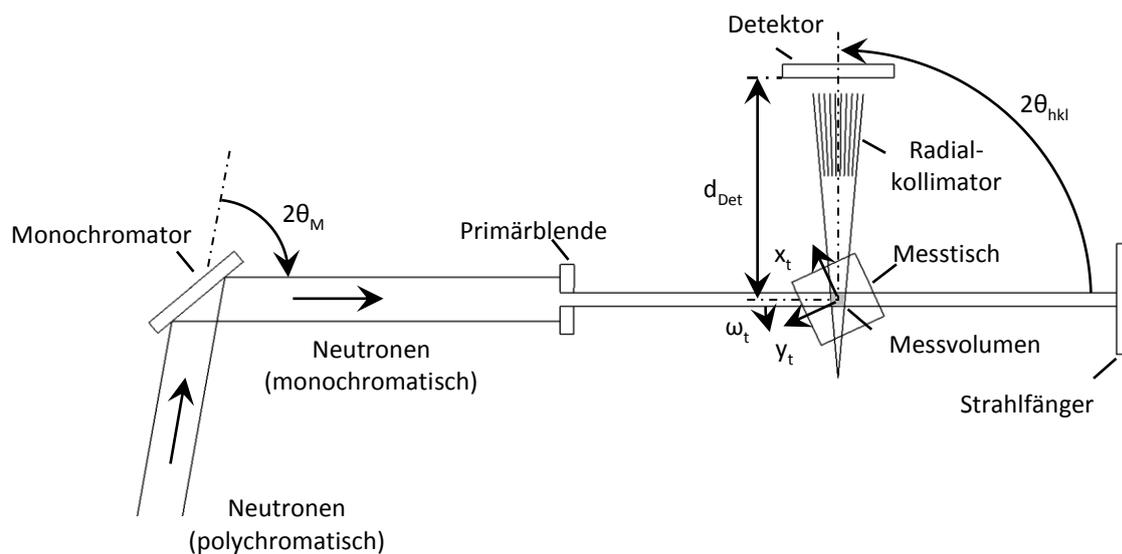


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau des Diffraktometers STRESS-SPEC.

Vom Brennelement des Kernreaktors treffen Neutronen unterschiedlicher Wellenlänge auf einen Monochromator. Im Rahmen dieser Arbeit wurde stets ein Germanium-Einkristall eingesetzt, es stehen jedoch auch Silizium- und Grafitmonochromatoren zur Verfügung. Abhängig von Monochromator und dessen Abstrahlwinkel $2\theta_M$ lassen sich Wellenlängen zwischen ca. $1,0 \text{ \AA}$ und $2,4 \text{ \AA}$ einstellen. Der monochromatische Neutronenstrahl wird durch eine Primärblende in Breite und Höhe definiert begrenzt.

Der Messtisch kann in den Koordinatenrichtungen x_t , y_t und z_t mit einer Genauigkeit von ca. $0,01 \text{ mm}$ verfahren und um den Winkel ω_t mit einer Genauigkeit von ca. $0,01^\circ$ rotiert werden.

Auf dem Messtisch können Proben mit oder ohne Probenumgebung (Spiegelofen, Universalprüfmaschine, Eulerwiege, Kryostat und weitere) im monochromatischen Neutronenstrahl positioniert werden. Das Messvolumen wird neben der Primärblende durch einen mit dem Detektor verbundenen Radialkollimator festgelegt. Dieser besteht aus Lamellen, welche konzentrisch in Richtung des Streumittelpunkts angeordnet sind. Um Abschattungen am Detektor zu vermeiden, oszilliert der Kollimator. Die für einen Radialkollimator charakteristische Brennfleckbreite definiert das Messvolumen. Am Instrument STRESS-SPEC stehen Radialkollimatoren mit 1 mm, 2 mm und 5 mm Brennfleckbreite zur Verfügung. Alternativ kann auch eine Sekundärblende vor dem Detektor genutzt werden. Dieser Messaufbau führt jedoch zu einer ungenaueren Ortsauflösung.

Im Messvolumen gestreute Neutronen treffen auf einen ^3He Flächendetektor (MIRROTRON Ltd., Budapest, Ungarn; Typ: MK-300N-1). Dieser hat eine Fläche von $300\text{ mm} \times 300\text{ mm}$ und eine Ortsauflösung von ca. $2,0\text{ mm} \times 2,0\text{ mm}$. Bei einem Detektorabstand d_{Det} von typischerweise 1070 mm deckt der Detektor somit einen Streuwinkelbereich von ca. 14° ab. Der einstellbare Detektorwinkel $2\theta_{hkl}$ reicht von ca. 10° bis 120° . Nicht gestreute Neutronen treffen auf einen Strahlfänger aus Borcarbid (B_4C), boriiertem Polyethylen und Blei. Durch diese Materialkombination werden Neutronen moderiert und gestoppt sowie entstehende Gammastrahlen abgeschirmt.

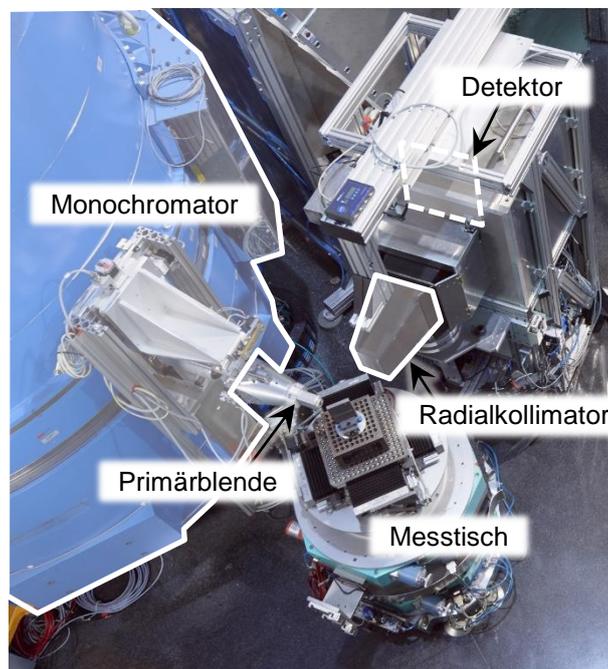


Abbildung 4.2: Materialforschungsdiffraktometer STRESS-SPEC.

4.1.2 Hochauflösendes Pulverdiffraktometer SPODI

Das Pulverdiffraktometer SPODI wurde für Experimente eingesetzt, bei denen hochauflösende Diffraktogramme von Zug- oder Druckproben über einen größeren Streuwinkelbereich erforderlich waren. Der Instrumentenaufbau (vgl. Abbildung 4.3) ist für Messungen in einem großen Streuwinkelbereich und eine Datenauswertung mittels Rietveld-Verfeinerung (vgl. Abschnitt 2.3.1.4) ausgelegt. Die Konzipierung der Strahlführung gewährleistet die hierfür notwendige hohe Instrumentenauflösung sowie gute Profilformen der Reflexe (Hoelzel et al., 2012).

Ausgehend von der Neutronenquelle durchlaufen die Neutronen einen vertikal divergenten Neutronenleiter. Die vertikale Aufweitung vom Eintritt des Neutronenleiters bis zum Monochromator beträgt dabei 200 mm. Der Germanium Monochromator hat eine Höhe von 200 mm und ist durch einen hohen Abstrahlwinkel $2\theta_M = 155^\circ$ charakterisiert. Die abgestrahlten Neutronen durchlaufen ein evakuiertes Strahlrohr mit einer Länge von 5 m bis sie auf die Probe treffen. Die vertikal und horizontal verstellbare Primärblende begrenzt den Strahl auf eine gewünschte Größe.

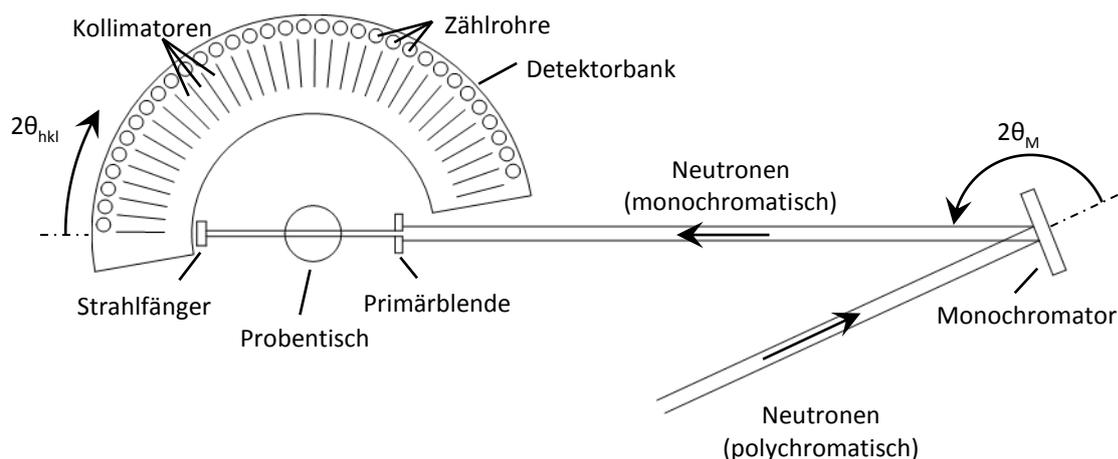


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau des Diffraktometers SPODI. Die Anzahl der Zählrohre und Kollimatoren entspricht aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht den 80 Elementen des Instruments.

In der Standardkonfiguration befindet sich die Probe in einer Vanadium-Küvette und wird durch ein Laser-Positionierungssystem mittig im Neutronenstrahl ausgerichtet. Die Primärblende ist so eingestellt, dass sich die gesamte Probe im Neutronenstrahl befindet.

An der Probe gestreute Neutronen treffen auf radial um die Probe angeordnete Zählrohre. Jedes der 80 ^3He Zählrohre ist fest mit einem Soller-Kollimator verbunden und hat eine Höhe von 300 mm sowie eine Ortsauflösung von ca. 3 mm. Dieses Konzept gewährleistet eine gute Auflösung über einen hohen Streuwinkelbereich (Hoelzel et al., 2012). Zusammen decken die Zählrohre einen Streuwinkelbereich $\Delta(2\theta_{hkl}) = 160^\circ$ ab und sind zu einer Detektorbank zusammengefasst.

Diese Form der Neutronendetektion erfordert eine schrittweise Datenerfassung, bei welcher die Detektorbank in 40 Schritten um jeweils $\Delta(2\theta_{hkl}) = 0,05^\circ$ rotiert wird.

Auf dem Probentisch können weitere Aufbauten wie Probenwechsler, Universalprüfmaschine oder Kryostat montiert werden. Abbildung 4.4 zeigt das Instrument ohne Aufbauten.

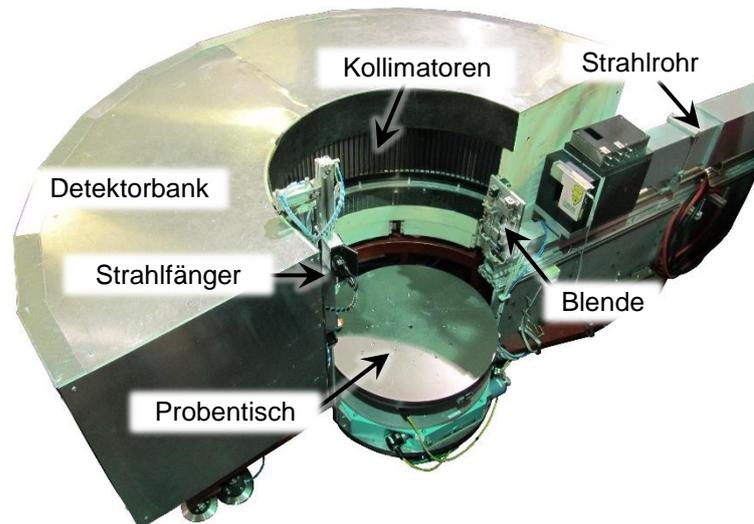


Abbildung 4.4: Hochauflösendes Pulverdiffraktometer SPODI.

4.2 Laborspiegelofen

Für die In-situ-Messungen von Phasenumwandlungen sowie für die Wärmebehandlung von Druckproben stand ein von Meier (2016, S. 88ff) entwickelter Laborspiegelofen zur Verfügung. Der Aufbau ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Der Grundkörper ist aus Aluminium gefertigt. Dies ermöglicht eine Durchdringung mit Neutronen bei sehr geringer Abschwächung der Intensität. Somit können Reflexe einer Probe, welche sich im Laborspiegelofen befindet, gemessen werden.

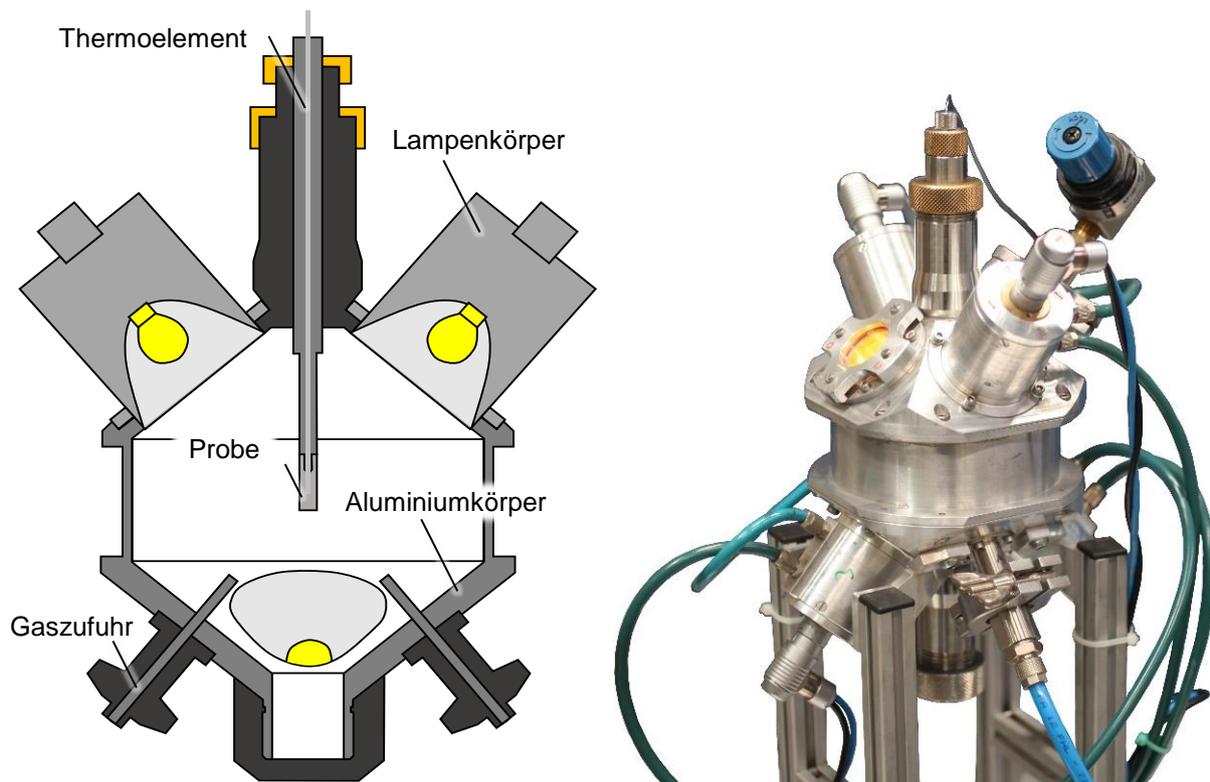


Abbildung 4.5: Aufbau des Laborspiegelofens.

An den Grundkörper kann von der Ober- oder der Unterseite ein Probenhalter montiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich die Probenpositionierung von oben genutzt. An den Probenhalter kann eine Probe (Abbildung 4.6) geschraubt werden. Ein Mantelthermoelement vom Typ K, Güteklasse I wird durch einen Kanal im Probenhalter in die Probe eingeführt. Am Grundkörper sind vier wassergekühlte Lampenfassungen mit Parabolspiegeln montiert, in welche jeweils eine Halogenlampe (150 W, 15 V) eingesetzt wird. Der Brennpunkt der Parabolspiegel ist auf die Probe ausgerichtet. Über zwei Gaslanzen kann der Grundkörper mit Argon geflutet werden, um Verzunderungen der Probe zu vermeiden. Darüber hinaus ermöglicht die Gaszufuhr eine Abschreckung der Probe. Um hinreichende Abschreckraten zu gewährleisten sind die beiden Gaslanzen auf die Probe gerichtet. Zudem strömt das Argon mit einem Flaschendruck von ca. 5 bar in den Grundkörper ein.

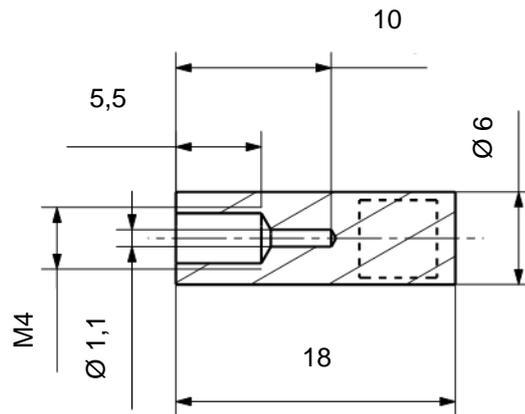


Abbildung 4.6: Geometrie einer Spiegelofenprobe. Der markierte Bereich stellt das Messvolumen bei In-situ-Messungen dar.

Die Probentemperatur kann über die Lampenleistung sowie die Gaszufuhr geregelt werden. Die Ofensteuerung umfasst hierfür einen PID-Regler der Firma Invensys Systems GmbH (Neuss) vom Typ Eurotherm 2408. Über einen Steuercomputer können die Regelparameter sowie die Gaszufuhr automatisiert eingestellt werden. Dies erlaubt die vollständig automatisierte und wiederholgenaue Durchführung von Wärmebehandlungsprofilen.

Das Aufheizen der Probe bis zu einer Temperatur von ca. 950 °C ist in Aufheizzeiten kürzer als 100 s möglich. Das Abschrecken von Austenitisierungstemperaturen T_γ zwischen 900 °C und 950 °C auf Ausferritisierungstemperaturen T_A zwischen 250 °C und 450 °C ist nach Abschreckzeiten unter 30 s beendet (Meier, 2016, S. 88ff).

4.3 Salzbäder

Zugproben wurden in Salzbädern des IWT Stiftung Institut für Werkstofftechnik, Bremen wärmebehandelt. Die Austenitisierung erfolgte in einem Salzbadofen des Herstellers Degussa Durferrit vom Typ STG 35/50. Für die Ausferritisierung standen zwei baugleiche Salzbadöfen der Firma Nabertherm vom Typ WB 30 zur Verfügung.

4.4 Kryostat

Der Kryostat CCR-16 (Abbildung 4.7) ist eine Eigenanfertigung der Arbeitsgruppe Probenumgebung des Heinz Maier-Leibnitz Zentrums. Kryostaten vom Typ CCR haben ein mit Austauschgas gefülltes Probenrohr. Die Temperatur wird über einen Sensor am Probenrohr und ein Heizelement geregelt. Im Normalbetrieb sind Temperaturen von 3,5 K bis Raumtemperatur möglich. Der Kryostat wurde für Messungen der M_S -Temperaturen unter Raumtemperatur genutzt.

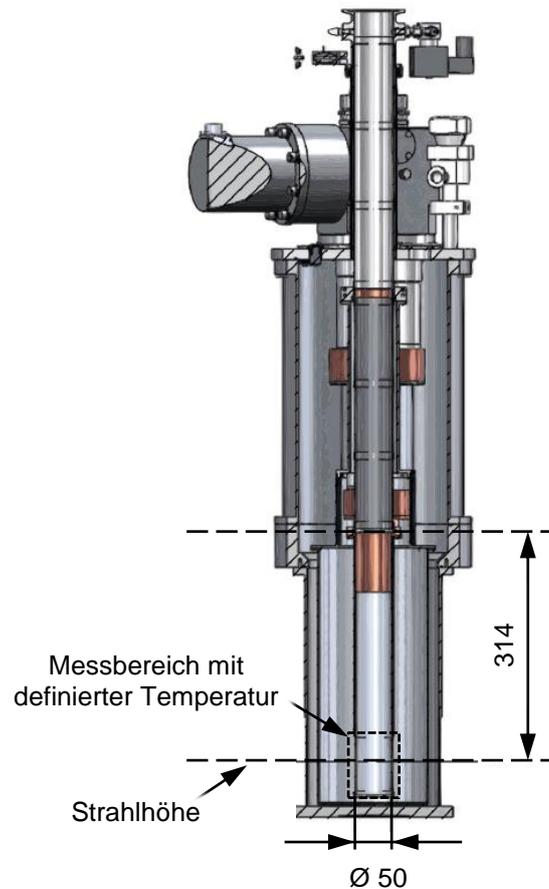


Abbildung 4.7: Schnitt durch den Kryostat CCR-16².

4.5 Universalprüfmaschinen

Für Zug- und Druckversuche wurden Materialprüfmaschinen des Herstellers Zwick GmbH & Co. KG (Ulm) vom Typ 2408-DUPS-M und Z150 TL sowie an einer eigengefertigten Prüfmaschine des FRM II (Hoelzel et al., 2013) durchgeführt.

Die Maschinen des Herstellers Zwick wurden für Versuche außerhalb der Neutronenquelle genutzt. Für den Typ 2408-DUPS-M kam eine Kraftmessdose mit Nennmessbereich bis 200 kN sowie ein Extensometer vom Typ Makro der Firma Zwick GmbH & Co. KG zum Einsatz. Die Maschine vom Typ Z150 TL wurde mit einer Kraftmessdose mit einem Nennmessbereich bis 150 kN betrieben. Beide Maschinen nutzen die Steuersoftware testXpert der Firma Zwick GmbH & Co. KG und entsprechen nach DIN EN ISO 7500-1 mindestens der Prüfklasse 1.

² Bildquelle: Heinz Maier-Leibnitz Zentrum

Die Prüfmaschine des FRM II wurde für den mobilen Einsatz an unterschiedlichen Instrumenten entwickelt und zeichnet sich durch einen kompakten Aufbau aus. Die installierte Kraftmessdose weist einem Nennmessbereich bis 50 kN auf. Weiterhin verfügt sie über Freiheitsgrade zur Rotation um die Probenlängsachse φ sowie zur Neigung der Probenlängsachse um den Winkel χ . Dies erlaubt Messungen unter Last bei unterschiedlichen Probenpositionen. Die Maschinensteuerung EDC580 des Herstellers DOLI Elektronik GmbH (München) ist mit der Steuersoftware Caress der Diffraktometer STRESS-SPEC und SPODI verknüpft und kann somit in Messprogramme integriert werden.

4.6 Metallografie und Mikrohärtemessung

Metallografische Aufnahmen wurden an einem Mikroskop vom Typ Axioplan 2 der Carl-Zeiss Micro-Imaging GmbH, Göttingen mit einer Kamera vom Typ AxioCam MRc 5 CCD aufgenommen. Für Mikrohärtemessungen stand ein Prüfgerät der Firma LECO Corporation (St. Joseph, USA) vom Typ LM 100AT zur Verfügung.

4.7 Dilatometer

Die Messungen der M_s -Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur erfolgte mit einem Abschreck- und Umformdilatometer vom Typ DIL 805A/D der Firma Bähr Thermoanalyse GmbH (Hüllhorst). Das Dilatometer erreicht Aufheizgeschwindigkeiten von bis zu 4000 °C/s und Kühlraten bis zu 2500 °C/s.

4.8 Tomografische Atomsonde

Für APT-Untersuchungen wurde eine tomografische Atomsonde des Herstellers CAMECA (Gennevilliers Cedex, Frankreich) vom Typ LEAP 4000X HR (engl.: *local electrode atom probe*) eingesetzt, welches am Institut KNMF (*Karlsruhe Nano Micro Facility*) zur Verfügung stand. Dieses Gerät ermöglicht Atomverdampfung über Hochspannungs- oder UV-Laserpulse.

5 Versuchsdurchführung und Auswertestrategie

Zur Erfüllung der in Kapitel 3 aufgeführten Ziele Prozessgestaltung, Prognose lokaler Eigenschaften und Erfassung mikrostruktureller Wechselwirkungen wurden die in Abbildung 5.1 dargestellten Schritte durchgeführt, welche im Folgenden detailliert erläutert werden.

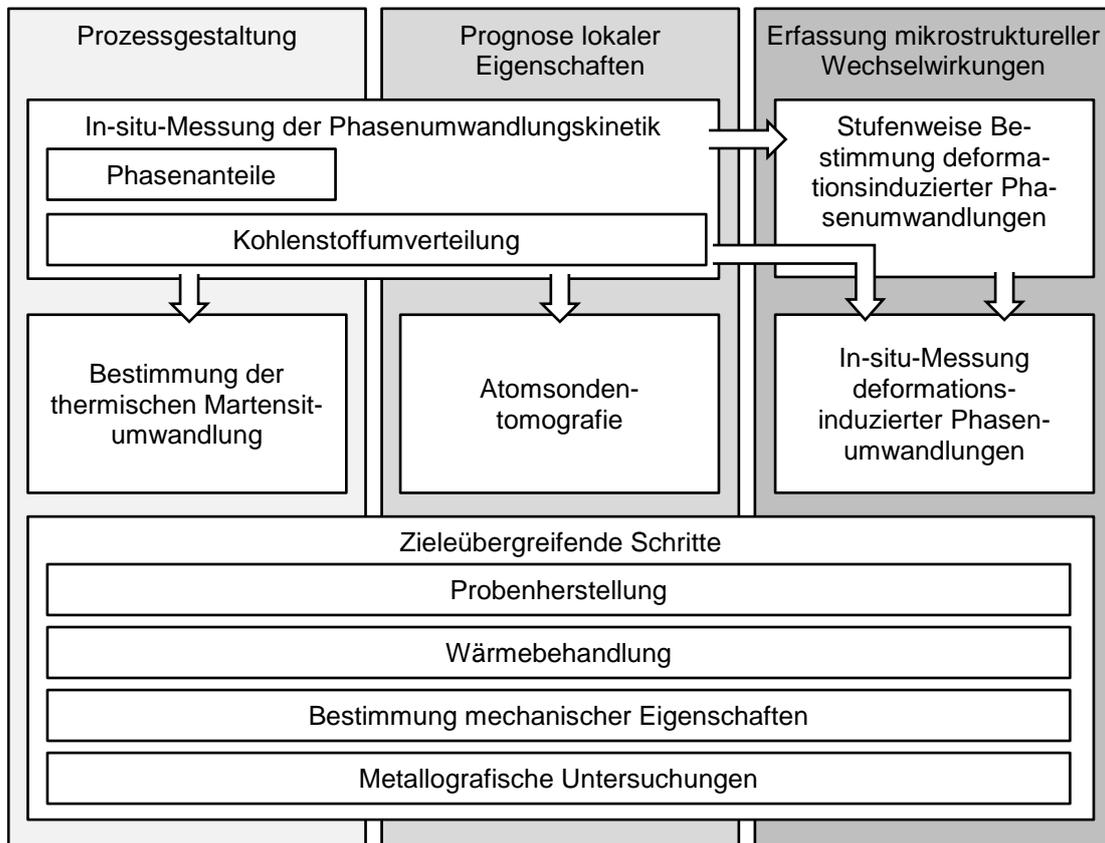


Abbildung 5.1: Übersicht der Arbeitsschritte zur Erfüllung der Teilziele.

5.1 Probenherstellung

Die Herstellung des Probenmaterials erfolgte bei Rexroth Guss der Bosch Rexroth AG, Lohr am Main. Als Ausgangsmaterial wurde unlegiertes Gusseisen mit Kugelgrafit EN GJS-400-15 verwendet, welches gezielt mit Nickel legiert wurde. Durch Abwiegen wurden drei Legierungsvarianten I, II und III mit Sollgehalten von 0 Gew. %, 0,5 Gew. % und 1,5 Gew. % Nickel erzeugt. Die Schmelzeherstellung erfolgte in einem Tandem-Mittelfrequenzofen vom Typ IFM10 der Firma ABP Induction Systems GmbH (Dortmund). Die Schmelze wurde mittels Drahtimpfung und zusätzlicher Gießstrahlimpfung beim Abguss geimpft. Die Magnesiumbehandlung erfolgte durch Überschütten.

Die Gießformen aus bentonitgebundenem Formsand wurden mit einer Formanlage des Herstellers Heinrich Wagner Sinto Maschinenfabrik GmbH (Bad Laasphe) hergestellt. Der Abguss erfolgte in Platten mit umlaufender Materialanhäufung an den Rändern (Abbildung 5.2). Diese Geometrie

wurde von Meier (2016, S. 96) in Anlehnung an Wlodawer (1977, S. 28f) entwickelt. Durch die Materialanhäufungen werden gleichmäßige Erstarrungs- und Abkühlbedingungen gewährleistet. Die Gießtemperaturen lagen zwischen 1361 °C und 1372 °C.

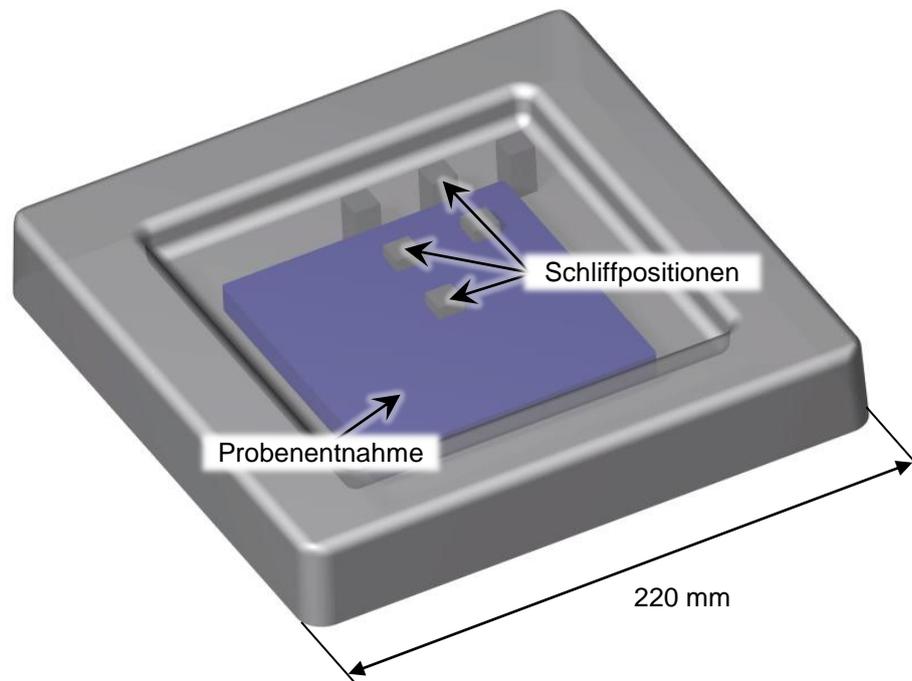


Abbildung 5.2: Geometrie der Gussplatten für das Versuchsmaterial. Der für die Probenentnahme vorgesehene Bereich in der Bauteilmitte sowie die Positionen der Materialentnahme für die Metallografie sind gekennzeichnet.

Die chemischen Zusammensetzungen der drei Legierungen sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Für die Bestimmung von Kohlenstoff- und Siliziumgehalten wurden aus den Platten herausgesägte Proben bei der IfG – Service GmbH, Düsseldorf mittels Infrarotanalyse (C) und Gravimetrie (Si) analysiert. Die Gewichtsanteile der übrigen Elemente wurden an weißerstarten Talerproben mittels Funkenspektroskopie ermittelt.

Tabelle 5.1: Chemische Zusammensetzung der drei Legierungen in Gew. %.

Material	C	Si	Ni	Mn	P	S	Mg	Cu	Cr	Al	Sonst.	Fe
I	3,74	2,34	0,02	0,15	0,04	0,007	0,06	0,02	0,02	0,02	< 0,1	Bal.
II	3,69	2,28	0,53	0,15	0,04	0,008	0,06	0,02	0,02	0,02	< 0,1	Bal.
III	3,61	2,29	1,51	0,15	0,05	0,009	0,07	0,02	0,02	0,02	< 0,1	Bal.

Für die metallografische Analyse der drei Ausgangsmaterialien wurden aus jeweils einer Platte sechs Schlitze präpariert. Die Entnahmepositionen wurden wie in Abbildung 5.2 dargestellt gewählt. Die Grafitform war Kugelgrafit bzw. geringfügig unregelmäßiger Kugelgrafit und entsprach den Hauptformen V und VI nach DIN EN ISO 945. Unter Anwendung des planimetrischen Verfahrens (DIN EN ISO 945, DIN EN ISO 643) wurden zur Bestimmung der Grafitkugeldichte insgesamt 36 Messstellen ausgewertet. Es ergab sich eine mittlere Kugeldichte von $88 \pm 13 \text{ mm}^{-2}$,

welche keine erkennbaren Abhängigkeiten vom Nickelgehalt zeigte. Die mittels Messraster ermittelten Perlitanteile in der Werkstoffmatrix lagen für Material I, II und III bei $19 \pm 4 \%$, $23 \pm 6 \%$ und $35 \pm 4 \%$.

Aus den Platten wurden die in Abschnitt 4.2 beschriebenen Spiegelofenproben (Abbildung 4.6), Zugproben der Form B nach DIN 50125 sowie zylindrische Dilatometerproben gefertigt. Alle sonstigen Proben für Druckversuche sowie Tieftemperaturmessungen wurden aus Spiegelofenproben im Anschluss an die Wärmebehandlung gefertigt.

5.2 Wärmebehandlung

Der Wärmebehandlungsprozess für ADI setzt sich aus den Schritten Austenitisieren, Abschrecken und isothermem Ausferritisieren zusammen. Für die Untersuchungen zur Phasenumwandlungskinetik mittels Neutronendiffraktometrie wurden die Wärmebehandlungen im Laborspiegelofen durchgeführt. Der Messaufbau ist in Abschnitt 5.3 detailliert beschrieben. Der Laborspiegelofen wurde zudem außerhalb der Forschungsneutronenquelle für die Herstellung von ADI-Proben verwendet. Das Montagegewinde der Proben wurde nach der Wärmebehandlung abgedreht. Diese Proben wurden für Druckversuche sowie Tieftemperaturmessungen eingesetzt.

Die Wärmebehandlung der Rundzugproben erfolgte in Salzbadern am IWT Stiftung Institut für Werkstofftechnik, Bremen. Die Proben wurden in einer Salzschnmelze aus Alkali- und Erdalkalichloriden vom Typ GS 540 (Durferrit GmbH, Mannheim) bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $950 \text{ }^\circ\text{C}$ für 30 min austenitisiert und anschließend manuell in eine auf $300 \text{ }^\circ\text{C}$ – $400 \text{ }^\circ\text{C}$ temperierte Salzschnmelze aus Alkalinitrit und Alkalinitrat vom Typ AS 140 (Durferrit GmbH, Mannheim) überführt. Nach der Ausferritisierung erfolgte die Abkühlung an Luft. Die Temperaturregelung erfolgte über die Sensorik des Salzbadens. Um die korrekte Proben temperatur sicherzustellen, wurde zudem jeweils eine Vergleichsprobe mit wärmebehandelt, welche mit einem Mantelthermoelement in Probenmitte versehen war.

5.3 In-situ-Messung der Phasenumwandlungskinetik

5.3.1 Messaufbau

Die In-situ-Bestimmung der Austenit- und Ferritphasenanteile sowie der Kohlenstoffanreicherung im Austenit erfolgte am Instrument STRESS-SPEC der Forschungsneutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II). Der Laborspiegelofen wurde auf dem Proben tisch des Instruments anhand des einfallenden Neutronenstrahls sowie der gestreuten Neutronen ausgerichtet. Der Intensitätsverlauf der gestreuten Neutronen durchläuft ein Maximum, wenn die Probe im Laborspiegelofen senkrecht zum einfallenden Neutronenstrahl verfahren wird. Diese Position entspricht mit einer Genauigkeit von ca. 0,05 mm der Probenmitte. Bei linearem Verfahrweg in Strahlrichtung existiert

ebenfalls ein Maximum, wenn die Lamellen des Radialkollimators im Probenmittelpunkt fluchten. In vertikaler Richtung kann die Probenkante als sigmoidaler Verlauf der Intensität identifiziert werden. Anhand dieser Ausrichtemethode wurde das Messvolumen von $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ bei jeder Probe positioniert.

Das Messvolumen wurde durch eine $5 \times 5 \text{ mm}^2$ Primärblende und einen Radialkollimator mit einem Brennfleck von 5 mm Breite festgelegt. Der Abstand zwischen Primärblende und Probe d_{PB} wurde auf ca. 75 mm eingestellt, um eine minimale Strahldivergenz zu gewährleisten. Der einfallende Neutronenstrahl wurde ohne vorgeschalteten Kollimator und mit einem Germanium (311) Monochromator auf eine Wellenlänge von ca. $2,12 \text{ \AA}$ eingestellt. Durch die Messung einer pulverförmigen Reinsiliziumprobe mit bekannter Gitterkonstante (SRM 640d) (Black et al., 2010) wurde die Wellenlänge mittels Rietveld-Verfeinerung mit einer Genauigkeit von ca. $0,0002 \text{ \AA}$ bestimmt. Mit dieser Wellenlänge können die Bragg-Reflexe Austenit (111) und Ferrit (110) mit dem Detektor des Instruments STRESS-SPEC zeitgleich gemessen werden. Der Detektor wurde hierfür so positioniert, dass der Streuwinkelbereich 2θ von ca. 53° bis 68° abgedeckt wurde.

Der Abstand zwischen Probe und Detektor d_{Det} wurde auf ca. 1070 mm eingestellt und durch einen Detektorabstandsscan auf ca. $\pm 2 \text{ mm}$ bestimmt. Hierbei wurden Diffraktogramme bei veränderten Detektorwinkeln 2θ aufgenommen und mit $d_{Det} = 1070 \pm 15 \text{ mm}$ ausgewertet. Bei korrektem d_{Det} sind die errechneten Reflexpositionen unabhängig vom Detektorwinkel und die Abweichungen erreichen ein Minimum. Zum Ausgleich von Detektorinhomogenitäten wurde bei jeder Messreihe eine Vanadiumreferenzprobe gemessen und bei der Auswertung zur Korrektur verwendet.

Um Abweichungen bei der Probenpositionierung zu vermeiden und um die begrenzt zur Verfügung stehende Strahlzeit effizient zu nutzen, wurden alle Wärmebehandlungszyklen einer Legierung mit einer Probe durchgeführt. Dies ist schematisch in Abbildung 5.3 dargestellt. Nach jedem Zyklus wurde die Probe für 20 min bei $650 \text{ }^\circ\text{C}$ geglüht, wodurch zu Beginn der darauffolgenden Austenitisierung stets ein ferritisches Gefüge vorlag. Das erste Aufheizen auf Austenitisierungstemperatur erfolgte gestuft. Im Temperaturbereich $50 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $650 \text{ }^\circ\text{C}$ wurden in 50 K Schritten Messungen im isothermen Zustand durchgeführt, um die temperaturabhängigen Ferrit-Gitterkonstanten als Referenz zu bestimmen. Die eutektoide Umwandlung wurde in 5 K Schritten gemessen.

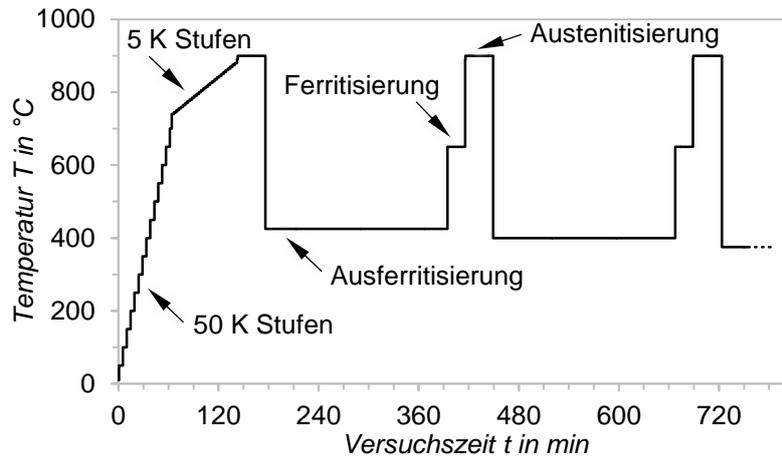


Abbildung 5.3: Temperaturzyklen einer Probe.

Für die Bestimmung der Austenitierungszeit t_γ der drei Legierungen wurde jeweils eine Probe ausgehend von Raumtemperatur ohne Temperaturstufen direkt auf 900 °C bzw. 950 °C aufgeheizt und für 90 min isotherm austenitisiert. Aus dem Verlauf der Gitterkonstanten (siehe Abschnitt 6.2) wurde für alle Legierungen und Austenitierungstemperaturen eine Glühdauer von 30 min festgelegt. In dieser Zeit wird die maximale Kohlenstoffanreicherung erreicht.

Die Ausferritisierungstemperatur T_A wurde in der Regel für $t_A = 210$ min gehalten. T_A wurde zwischen 250 °C und 450 °C variiert. Die Versuche mit Material I bei $T_\gamma = 900$ °C erfolgten mit einer Schrittweite von 25 K, bei den übrigen Versuchen hingegen in Stufen von 50 K.

Die Messungen wurden mit der Steuersoftware Caress des Instruments STRESS-SPEC in Intervalle aufgeteilt. Die Intervallzeit wurde als Kompromiss zwischen Diffraktogrammqualität (Zählstatistik) und Messzeitauflösung dynamisch gewählt. In den ersten 10 min der Austenitierung bzw. Ausferritisierung wurde in 20 s Intervallen gemessen, um die schnellen Phasenumwandlungs- und Kohlenstoffumverteilungsvorgänge abzubilden. Für das verwendete Setup stellt dies die minimale Messzeit dar, mit der eine sinnvolle Ergebnisqualität erreichbar ist. Mit fortschreitender Austenitierungs- bzw. Ausferritisierungsdauer, und sich damit verlangsamender Reaktionskinetik, wurden die Messintervalle auf 60 s bis 120 s verlängert.

5.3.2 Auswertemethodik

Die Auswertung erfolgte mit der Software STeCa (Randau, Garbe und Brokmeier, 2011), Version 1.41. Mit dem eingestellten Setup erfasst der ^3He Flächendetektor für jedes Messintervall Segmente der Debye-Scherrer-Ringe der Austenit (111) und Ferrit (110) Reflexe. In Abbildung 5.4 sind die beiden Ringsegmente für Austenit in blau und für Ferrit in grün schematisch dargestellt. Der Radius des Ringsegments entspricht dabei dem Streuwinkel $2\theta_{hkl}$ und das gemessene Ringsegment deckt einen Umlaufwinkel 2γ ab. Dieser wiederum ist abhängig vom Streuwinkel. STeCa

berücksichtigt die 2θ -abhängige Ringsegmentgröße und errechnet für jedes Messintervall ein Diffraktogramm.

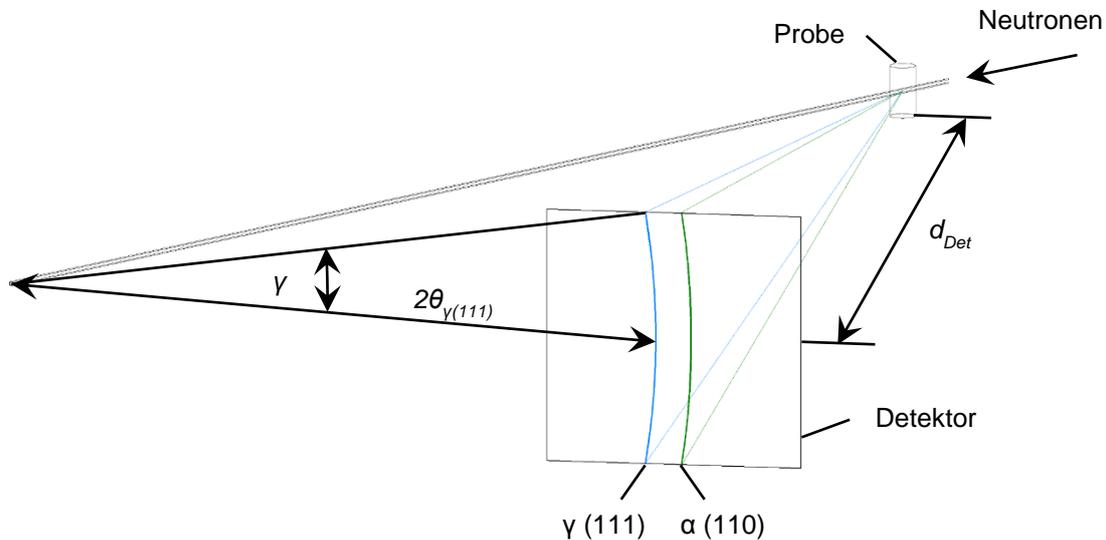


Abbildung 5.4: Ausbildung der Debye-Scherrer-Ringe am Beispiel von Austenit (111) und Ferrit (110). Zur besseren Übersicht sind nur die auf den Detektor treffenden Segmente dargestellt.

Um Detektorinhomogenitäten auszugleichen, wurden die Randbereiche des Detektors jeweils um 33 Pixel zugeschnitten und das gesamte Streubild mit den Daten einer Vanadiummessung korrigiert. Die Intensität aufgrund inkohärenter Streuung wurde mit einer quadratischen Polynomfunktion ausgeglichen.

Die Reflexe von Austenit (111) und Ferrit (110) wurden mit Gauß-Funktionen approximiert. Sofern ein Reflex bei einzelnen Messintervallen nicht sinnvoll durch eine Gauß-Funktion dargestellt werden konnte, wurde die integrierte Intensität des gemessenen Reflexes verwendet. Dies ist beispielsweise kurz nach dem Abschrecken der Fall, wenn der Ferrit (110) Reflex noch sehr klein ist. Aus den Gauß-Approximationen wurden mit STeCa die Reflexpositionen $2\theta_{hkl}$, die Streuintensitäten I_{hkl} sowie die Halbwertsbreiten $FWHM$ errechnet.

Gitterkonstanten und Kohlenstoffgehalt des Austenits

Aus den berechneten Positionen des Austenit (111) Reflexes wurden nach Gleichung 2.4 und Gleichung 2.5 die Austenit Gitterkonstanten für jedes Messintervall bestimmt. Bei den drei Legierungen ergibt sich der initiale Kohlenstoffgehalt des Austenits nach der Abschreckung aus Gleichung 2.7 zu ca. 0,80 Gew. % bei einer Austenitisierung bei 900 °C bzw. ca. 0,91 Gew. % bei 950 °C. Die Steigerung des Kohlenstoffgehalts während der Ausferritisierung wurde mit Gleichung 2.6

berechnet. Als Dehnungskoeffizient von Kohlenstoff in Austenit k_C^γ wurde dabei der von Meier (2016, S. 136) extrapolierte Wert aus den Daten einer Untersuchung von Ridley und Stuart (1970) verwendet ($k_C^\gamma = 0,031 \text{ \AA}/\%$). Der Kohlenstoffgehalt des Austenits wurde für jedes Messintervall aus der Summe des initialen Kohlenstoffgehalts und der Steigerung des Kohlenstoffgehalts errechnet.

Mit Beginn der Ausferritisierung wird Kohlenstoff in den umliegenden Restaustenit gedrängt und reichert diesen an. Der Kohlenstoffgehalt w_C^γ steigt kontinuierlich an und nähert sich asymptotisch einem Maximalwert $w_{C,\max}^\gamma$ an. Der Zeitpunkt der maximalen Kohlenstoffanreicherung $t(w_{C,\max}^\gamma)$ wurde als jene Zeit festgelegt, zu welcher die Anreicherung annähernd zum Erliegen kommt. Zur Bestimmung dieser Werte wurden die zeitlichen Verläufe $t(w_C^\gamma)$ durch Exponentialfunktionen nach dem Schema in Gleichung 5.1 approximiert. Bei Unterschreiten einer Grenzsteigung nahe 0 wurde das Ende der Kohlenstoffanreicherung und damit $t(w_{C,\max}^\gamma)$ definiert. Es zeigte sich, dass eine Grenzsteigung von 10^{-5} einen über alle Versuche hinweg sinnvollen Grenzwert darstellte. Die genaue Wahl der Grenzsteigung ist für die weiteren Betrachtungen jedoch von untergeordneter Bedeutung. Davon abweichende Grenzsteigungen verschieben lediglich die Zeitpunkte aller Versuche und wären ebenso für einen Vergleich zulässig. Der viel bedeutendere Wert der maximalen Kohlenstoffanreicherung im Austenit $w_{C,\max}^\gamma$ bleibt von kleinen Anpassungen der Grenzsteigung nahezu unbeeinträchtigt.

$$w_C^\gamma(t_A) = a \cdot \exp(b \cdot t_A) + c \cdot \exp(d \cdot t_A) \quad \text{Gleichung 5.1}$$

w_C^γ	Kohlenstoffgehalt des Austenits
t_A	Ausferritisierungszeit
a, b, c, d	Konstanten

Phasenanteile

Die Phasenanteile wurden über das Verhältnis der Streuintensitäten der Austenit (111) und Ferrit (110) Reflexe entsprechend Gleichung 2.14 und Gleichung 2.16 ermittelt. Da das Verhältnis anhand der beiden Phasen Austenit und Ferrit bestimmt wurde, beziehen sich alle Phasenanteile auf die ausferritische Gefügematrix ohne Grafit und weitere mögliche Phasen. Um den Einfluss von Textur auf die Streuintensitäten auszuschließen wurden Polfigurmessungen am Instrument STRESS-SPEC durchgeführt (siehe Abschnitt 5.7.2). Demnach lag in den Proben eine nahezu regellose Orientierung der Kristallite vor.

Die Phasenzusammensetzungen wurden zum Ende der Stufe I ermittelt. Das Ende der Reaktion ist erreicht, wenn die Ferritumwandlung zum Erliegen kommt. Aus den ermittelten Ferritphasenanteilen wurde die Ferritumwandlungsrate nach Gleichung 5.2 ermittelt. Da kleinere Schwankungen der ermittelten Phasengehalte zu sehr unregelmäßigen Umwandlungsraten führen, wurde der zeitliche Verlauf über fünf Messwerte geglättet. Der gemittelte Wert im Zeitschritt n ergibt sich aus den fünf Messwerten im Intervall von $i-2$ bis $i+2$.

$$U_{\alpha}^i = \sum_{j=-2}^2 \frac{\Phi_{\alpha}^{Matrix, i+j} - \Phi_{\alpha}^{Matrix, i+j-1}}{t_A^{i+j} - t_A^{i+j-1}} \cdot \frac{100\%}{5} \quad \text{Gleichung 5.2}$$

U_{α}^i	Ferritbildungsrate zum Zeitschritt i
$\Phi_{\alpha}^{Matrix, n}$	Ferritvolumenanteil in der Matrix zum Zeitschritt n
t_A^n	Ausferritisierungszeit zum Zeitschritt n

Abbildung 5.5 zeigt einen typischen Verlauf der Phasenanteile (a) und der daraus ermittelten Ferritumwandlungsrate (b). Sie steigt zu Beginn der Ausferritisierung schnell an und erreicht ein Maximum bevor sie sich der Nulllinie annähert. Die Steigung im relevanten abfallenden Teil wurde über eine Approximation mit dem Schema nach Gleichung 5.3 ermittelt. Analog zu den Kohlenstoffgehalten wurde eine Grenzsteigung festgelegt, ab welcher die Ferritumwandlungsrate nahezu konstant um null verbleibt. Dieser Zeitpunkt wird als das Ende der Stufe I betrachtet. Der gewählte Grenzwert wurde nahe null gewählt, um möglichst den gesamten Bereich des Ferritwachstums innerhalb der Stufe I abzudecken. Die Grenzsteigung von -10^{-6} stellte sich als sinnvolle Grenze heraus, welche auch bei niedrigen Ausferritisierungstemperaturen erreicht wird. Die zu ermittelnden Phasenanteile zum Ende der Stufe I sind von der Wahl der Grenzsteigung nur geringfügig beeinflusst, solange diese in dieser Größenordnung liegt.

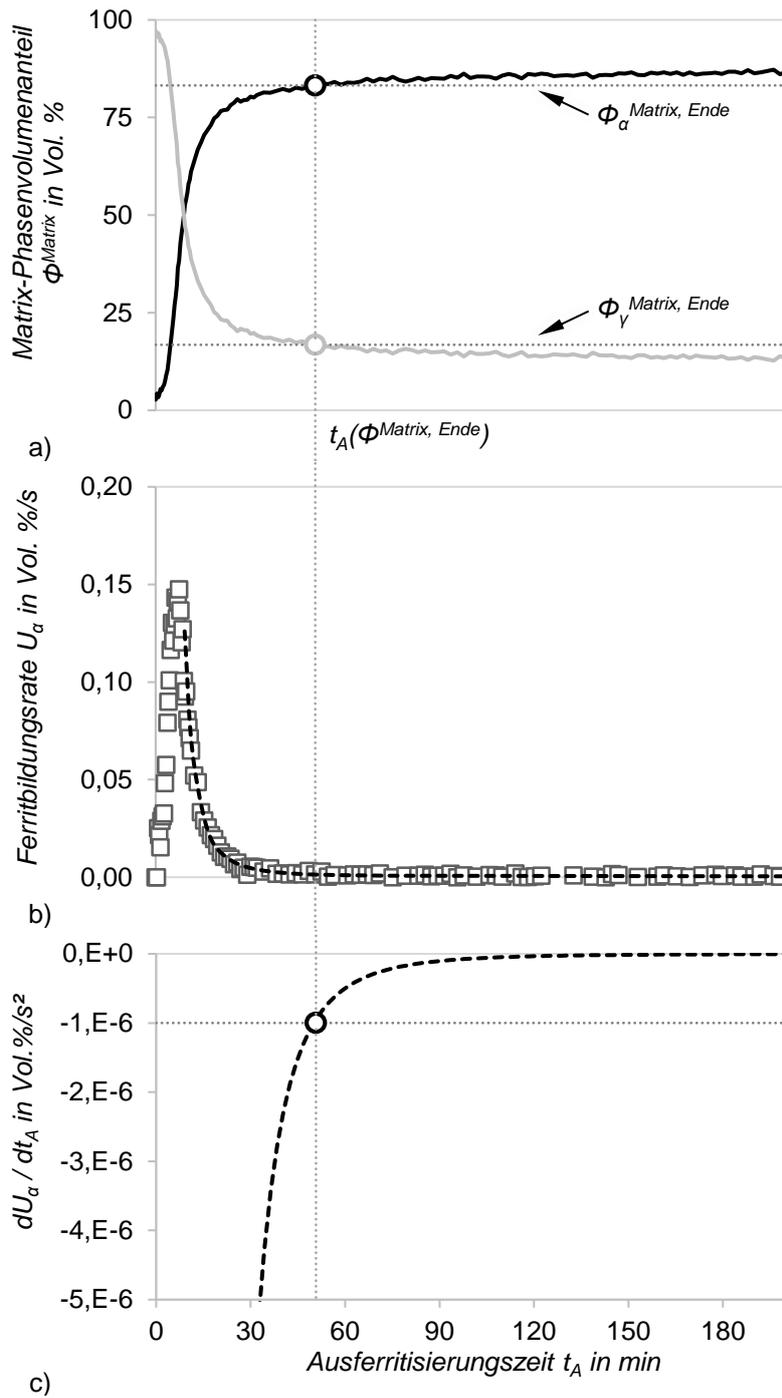


Abbildung 5.5: Bestimmung des Endes der Stufe I-Reaktion

$$U_{\alpha}(t_A) = a \cdot t_A^b + c$$

Gleichung 5.3

- U_{α} Ferritbildungsrate
- t_A Ausferritisierungszeit
- a, b, c Konstanten

Bei Ausferritisierungstemperaturen oberhalb von 350 °C überlagert die beginnende Carbiddbildung der Stufe II-Reaktion den Verlauf der Ferritumwandlung. Daher nähert sich die Umwandlungskurve in diesen Fällen nicht der Nulllinie an, sondern steigt nach Durchlaufen eines Minimums. Auch in diesen Fällen wurde die Grenzsteigung von -10^{-6} verwendet.

Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramme

Das Fortschreiten der Ferritumwandlung während der Ausferritisierung wurde in isotherme Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramme (ZTU) übertragen. Das Ende der Umwandlung ist durch das ermittelte Ende der Stufe I gekennzeichnet. Der Umwandlungsgrad zu jedem Zeitpunkt der Ausferritisierung lässt sich somit mit Gleichung 5.4 bestimmen. Aus den zeitlichen Verläufen der Umwandlungsgrade wurden isotherme ZTU-Diagramme abgeleitet.

$$f_U(t_A) = \frac{\Phi_{\alpha}^{Matrix}(t_A)}{\Phi_{\alpha}^{Matrix, Ende}} \quad \text{Gleichung 5.4}$$

f_U Umwandlungsgrad

t_A Ausferritisierungszeit

Φ_{α}^{Matrix} Ferritvolumenanteil in der Matrix

$\Phi_{\alpha}^{Matrix, Ende}$ Ferritvolumenanteil in der Matrix zum Ende der Stufe I

5.4 Bestimmung der thermischen Martensitumwandlung

Als Folge der Kohlenstoffanreicherung des Austenits während der Ausferritisierung fällt die Martensitstarttemperatur M_S ab (vgl. Abbildung 2.1). Bei genügend langer Ausferritisierungsdauer liegt M_S unterhalb der Raumtemperatur. Die Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der M_S -Temperaturen muss durch In-situ-Messungen erfolgen, da es bereits beim Abkühlen auf Raumtemperatur zur Martensitbildung kommen kann. Hierfür wurden Dilatometerexperimente durchgeführt. Diese ermöglichen die Bestimmung von Umwandlungstemperaturen mit einer hohen Messwertauflösung.

Die Ableitung der umgewandelten Phasenanteile ist durch Dilatometrie nur mithilfe umfangreicher Referenzmessungen möglich. Daher wurde die Phasenanalyse bei der Abkühlung auf Raumtemperatur und weiterer Unterkühlung mit zusätzlichen Experimenten am Instrument STRESS-SPEC analysiert.

M_S-Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur

Im Abschreckdilatometer DIL 805 A/D wurden Wärmebehandlungen mit zylindrischen Proben ($\varnothing 4 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$) aus Material I und III durchgeführt. Zur Temperaturregelung wurde auf die Probenoberfläche ein Thermoelement vom Typ S aufgeschweißt. Das Aufheizen erfolgte über eine Induktionsspule. Zur Abschreckung wurde Argon verwendet, welches durch Öffnungen in der Spule direkt auf die Probe strömte (vgl. Abbildung 5.6).

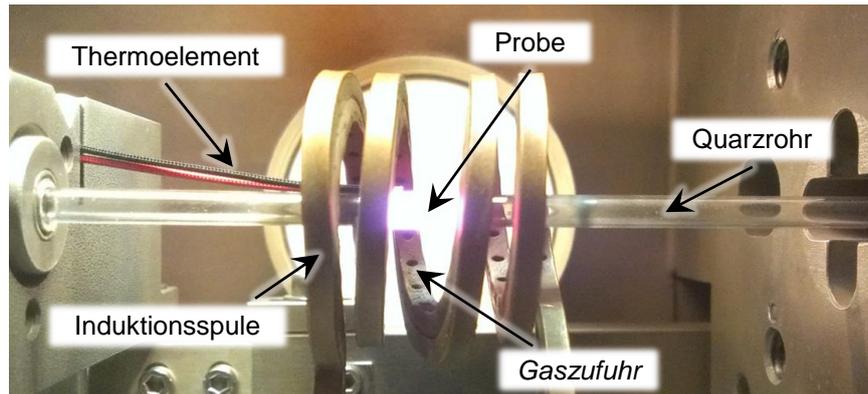


Abbildung 5.6: Dilatometerprobe während der Austenitisierung.

Die Proben wurden jeweils für 30 min bei 900 °C austenitisiert. Nach der Abschreckung auf T_A erfolgte die Ausferritisierung für die Zeit t_A . Anschließend wurde die Ausferritisierung abgebrochen und die Temperatur mit einer konstanten Abkühlrate von $\sim 2,3 \text{ K/s}$ bis auf 30 °C abgesenkt. Dabei wurden die Längenänderungen der Proben gemessen.

Die Messungen erfolgten für die in Tabelle 5.2 aufgeführten Ausferritisierungsparameter. Die Parameter wurden abhängig vom Nickelgehalt des Materials sowie der Ausferritisierungstemperatur gewählt. Basis hierfür waren die zeitlichen Verläufe der Kohlenstoffanreicherung im Austenit (vgl. Abschnitt 6.2), welche die maßgebende Einflussgröße auf die Austenitstabilität darstellen. Die Ausferritisierungszeiten von 0 min sind unabhängig von der Ausferritisierungstemperatur und wurden für Material I und III jeweils nur einmal durchgeführt.

Tabelle 5.2: Ausferritisierungszeiten für welche die M_S -Temperaturen gemessen wurden.

Material	T_A in °C	t_A in min							
I (0 Gew. % Ni)	300	(0)	1	5	10	12	15	25	
	350	(0)	1	5	7	10	15	20	
	400	(0)	1	3	5	7	10	12	15
III (1,5 Gew. % Ni)	300	(0)	1	10	20	30	40	50	
	350	(0)	1	7	12	15	18	25	
	400	(0)	1	5	10	12	15	17	20

Um Abweichungen durch die Probenpositionierung und bei der Temperaturmessung zu vermeiden sowie die zur Verfügung stehende Messzeit effizient zu nutzen, wurden die Proben für mehrere Wärmebehandlungszyklen genutzt. Vor dem jeweils folgenden Wärmebehandlungszyklus wurde ein ferritischer Ausgangszustand durch ein zehnminütiges Glühen bei 650 °C hergestellt.

Die beginnende Martensitumwandlung wurde bei einer Abweichung der gemessenen Längenänderung von der thermischen Ausdehnung über 1 µm festgelegt. Die Temperaturabhängigkeit des Wärmeausdehnungskoeffizienten wurde aus den Krümmungen von Referenzkurven abgeleitet. Bei den Referenzkurven erfolgte eine ausreichend lange Ausferritisierung, sodass es zu keiner Martensitbildung oberhalb der Raumtemperatur kam.

Martensitbildung oberhalb der Raumtemperatur

Neben dem Beginn der Martensitbildung, welchen die M_S -Temperatur beschreibt, ist der Verlauf der Martensitbildung von Interesse. Hierfür wurden Experimente mit dem Laborspiegelofen am Diffraktometer STRESS-SPEC durchgeführt. Der Messaufbau erfolgte analog der Messung der Phasenumwandlungskinetik in Abschnitt 5.3.1. Die Einstellungen des Messvolumens blieben im Vergleich zu Abschnitt 5.3.1 unverändert (Primärblende: 5 × 5 mm², Brennfleckbreite des Radialkollimators: 5 mm). Der Abstrahlwinkel des Germanium (311) Monochromators wurde so gewählt, dass eine Wellenlänge von ~1,41 Å zur Verfügung stand.

Für die Analyse der umgewandelten Austenitanteile musste ein Reflex des Austenits gemessen werden, welcher keine Überlappung mit anderen Reflexen aufwies. Da die Reflexe der thermisch induzierten Martensitbereiche hohe Halbwertsbreiten ($FWHM \gtrsim 1,5^\circ$) aufweisen, wurde die Detektorposition so gewählt, dass keine Überlappung von Austenit und Martensit zu befürchten war. Dies war bei der Messung des Reflexes Austenit (311) gegeben (vgl. Abbildung 2.11).

Die Proben wurden wiederum mehrfach verwendet, um die begrenzt zur Verfügung stehende Messzeit effizient zu nutzen und um Abweichungen der Probenausrichtung zu vermeiden. Die Austenitisierung erfolgte für 30 min bei 900 °C mit anschließender Abschreckung auf die Ausferritisierungstemperatur T_A . Nach isothermem Halten für die Dauer t_A wurde die Temperatur mittels Gasspülung auf 250 °C abgesenkt. Bei dieser Temperatur kommt die Phasenumwandlung nahezu zum Erliegen. Dies belegen die Ergebnisse der Phasenumwandlungskinetik, welche in Abschnitt 6.1 erläutert werden. Nach einem Messintervall von jeweils 2 min wurde die Temperatur um weitere 15 K abgesenkt, bis die Endtemperatur von 40 °C erreicht war (vgl. Abbildung 5.7).

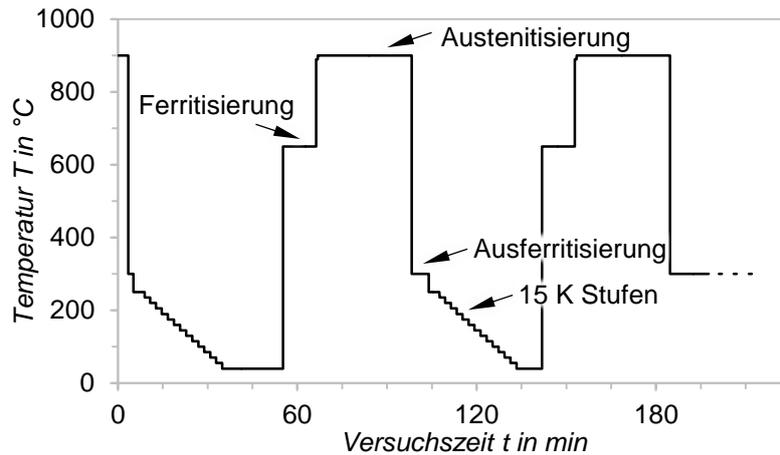


Abbildung 5.7: Temperaturverlauf bei der Bestimmung der Austenitanteile.

Vor dem jeweils folgenden Wärmebehandlungszyklus wurde ein ferritischer Ausgangszustand durch ein zehnmütiges Glühen bei 650 °C hergestellt. Die untersuchten Ausferritisierungszeiten t_A sind in Tabelle 5.3 aufgeführt. Die Ausferritisierungszeiten von 0 min sind unabhängig von der Ausferritisierungstemperatur und wurden für Material I und III jeweils nur einmal durchgeführt.

Tabelle 5.3: Ausferritisierungszeiten für die Bestimmung der Martensitumwandlung oberhalb der Raumtemperatur.

Material	T_A in °C	t_A in min
I (0 Gew. % Ni)	300	(0) 5 10 17 25
	350	(0) 5 10 15
	400	(0) 5 7 10
III (1,5 Gew. % Ni)	300	(0) 10 20 30 40
	350	(0) 7 12 18 25
	400	(0) 5 10 15

Die Auswertung der Streuintensität des Austenits in jedem Temperaturschritt erfolgte mit der Software STeCa. Änderungen der Streuintensität aufgrund der Temperaturänderung wurden mit dem Temperaturfaktor (Debye-Waller-Faktor) berücksichtigt (vgl. Abschnitt 2.3.1.3).

Martensitbildung unterhalb der Raumtemperatur

Mit den Abkühlversuchen im Laborspiegelofen konnten Temperaturen bis ca. 40 °C erreicht werden. Die Wärmebehandlungsparameter wurden entsprechend so gewählt, dass im Temperaturbereich von 250 °C bis 40 °C Martensitumwandlung auftritt. Daher waren die Ausferritisierungszeiten hier vergleichsweise kurz, was zu einer wenig fortgeschrittenen Ferritbildung (Stufe I-Reaktion) und dementsprechend geringen Kohlenstoffanreicherung im Austenit führte.

Die Martensitumwandlung bei der Abkühlung im Laborspiegelofen war jedoch bei den wenigsten Parameterkombinationen bereits oberhalb von 40 °C abgeschlossen. Um den Verlauf der Umwandlung bei weiterer Temperaturabsenkung zu analysieren, wurden daher Proben mit identischen Wärmebehandlungsparametern (vgl. Tabelle 5.3) im Kryostat CCR-13 weiter abgekühlt.

Entsprechende Proben aus den Materialien I und III wurden im Laborspiegelofen hergestellt. Nach der Wärmebehandlung wurde das Montagegewinde abgedreht. Jeweils fünf unterschiedliche Proben wurden übereinander in einer Vanadiumküvette mit einer Wandstärke von 0,15 mm positioniert und mit Aluminiumscheiben (\varnothing 7 mm \times 5 mm) voneinander separiert. Vanadium eignet sich für die Probenpositionierung, da seine kohärente Streulänge nahe Null ist, sodass praktisch keine Vanadiumreflexe im Diffraktogramm sichtbar sind.

Die Messungen erfolgten am Diffraktometer STRESS-SPEC mithilfe des Kryostats CCR-16. Jeweils eine Vanadiumküvette mit fünf Proben wurde im Kryostat positioniert. Bedingt durch den Aufbau des Kryostats (vgl. Abbildung 4.7) war das Durchlaufen eines ca. -50 °C kalten Bereichs im Probenrohr nicht zu vermeiden. Da eine eventuell vorzeitige Martensitbildung im eingesetzten Temperaturbereich irreversibel ist, konnten sinnvolle Daten nur für Temperaturen unter -50 °C gemessen werden. Zwischen -50 °C und -170 °C wurde die Temperatur mit einer Rate von 2 K/min abgesenkt.

Wellenlänge und Streuwinkelbereich 2θ blieben gegenüber den Messungen oberhalb der Raumtemperatur unverändert. Das Messvolumen wurde durch eine Primärblende der Größe 5 mm \times 7 mm (Höhe \times Breite) sowie einem Radialkollimator der Brennfleckbreite 5 mm eingestellt. Während der kontinuierlichen Abkühlung wurden die Proben sequenziell für jeweils 40 s mittig im Neutronenstrahl positioniert. Die Distanzscheiben aus Aluminium gewährleisteten dabei, dass jeweils nur die gestreute Intensität einer ADI-Probe detektiert wurde. Dadurch ergaben sich für jede Probe Messdaten in Temperaturschritten von ca. 10 K. Dieser Messaufbau erlaubte es fünf unterschiedliche Proben während einer Abkühlung zu messen.

Die Auswertung der Streuintensitäten erfolgte wiederum mit der Software STeCa. Der Einfluss des Temperaturfaktors (Debye-Waller-Faktor) wurde berücksichtigt. Um den Abfall an Austenitintensität fortzusetzen, welcher bei den Spiegelofenexperimenten zwischen 250 °C und 40 °C gemessen wurde, erfolgte eine Normierung der Intensitäten auf die Ergebnisse bei 250 °C.

Die Experimenteinstellungen bei Laborspiegelofen- und Kryostatuntersuchungen erforderten unterschiedliche Blendeneinstellungen und Probenpositionierungen. Die genauen Streuvolumina innerhalb der Proben waren aufgrund der unzureichend bekannten Strahldivergenz und der möglichen Positionierungsgenauigkeit nicht zu bestimmen. Daher wurden die Intensitäten mit einem für alle Versuche konstanten Skalierungsfaktor multipliziert, welcher Unterschiede der Streuintensität

aufgrund ungleicher Streuvolumina ausglich. Der Skalierungsfaktor wurde dabei so gewählt, dass die Verläufe oberhalb und unterhalb der Raumtemperatur auf einer gemeinsamen Trendlinie liegen. Vergleichbare Untersuchungen mit TRIP-Stählen (van Dijk, N. H. et al., 2005) zeigen, dass diese Verläufe bei der thermisch induzierten Umwandlung von Austenit zu Martensit auftreten.

5.5 Atomsondentomografie

Für die Lokalisierung möglicher Carbide wurde ein Probenzustand mittels Atomsondentomografie untersucht. Die Probe aus Material I wurden im Laborspiegelofen für 30 min bei 900 °C austenitisiert und 60 min bei 300 °C ausferritisiert. Aus der Probe wurden mittels Ionenfeinstrahl (engl.: *focused ion beam*, FIB) mehrere Spitzen mit ca. 2 µm bis 4 µm Länge hergestellt (Abbildung 5.8). Bereiche von ca. 100 nm bis 250 nm Länge und Durchmessern von ca. 60 nm wurden für die Messungen genutzt. Die Versuchsdurchführung erfolgte an der tomografischen Atomsonde LEAP 4000X HR im Hochspannungsmodus. Die Pulsspannung wurde mit einer Frequenz von 200 kHz aufgebracht. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 50 K jeweils an mehreren Spitzen durchgeführt.

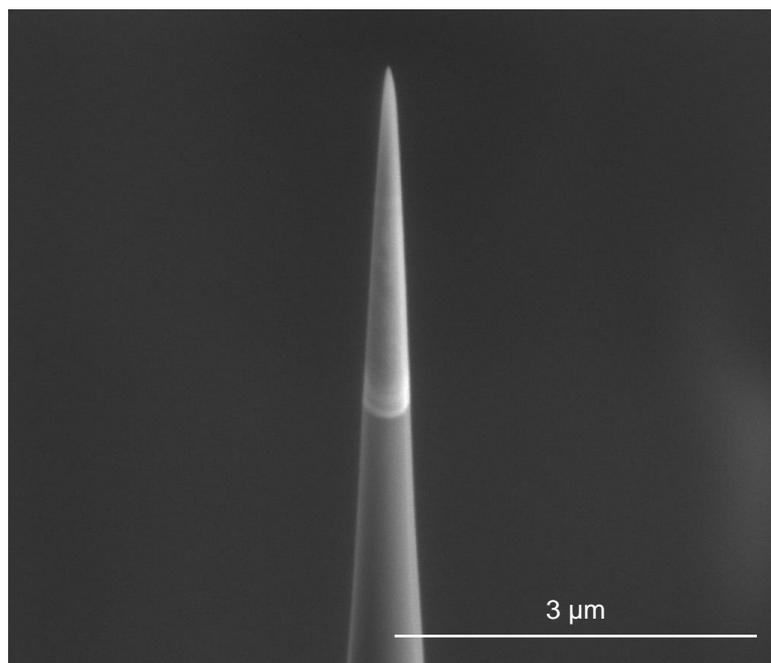


Abbildung 5.8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Messspitze für APT-Messungen.

5.6 Bestimmung der mechanischen Eigenschaften

Die drei Materialien I, II und III wurden in Abhängigkeit der Ausferritisierungstemperaturen durch Zugversuche, Druckversuche und Mikrohärtetests untersucht.

Zugversuche

Die Austenitisierung der Zugproben erfolgte bei 900 °C für jeweils 30 min im Salzbad. Als Ausferritisierungstemperaturen wurden 300 °C, 350 °C und 400 °C gewählt. Die Ausferritisierungszeiten wurden als Kompromiss zwischen Wärmebehandlungsdauer und Reaktionsfortschritt für jede Ausferritisierungstemperatur und Legierung festgelegt (Tabelle 5.4). Aufgrund der parallelen Durchführung der Untersuchungen zur Phasenumwandlungskinetik weichen diese Behandlungsdauern teilweise von den in Abschnitt 6.1 ermittelten Endzeitpunkten der Stufe I ab.

Tabelle 5.4: Ausferritisierungsparameter der Zugproben.

Material	T_A in °C	t_A in min
I (0 Gew. % Ni)	300	60
	350	30
	400	20
II (0,5 Gew. % Ni)	300	60
	350	45
	400	20
III (1,5 Gew. % Ni)	300	90
	350	75
	400	35

Alle Zugversuche wurden mit Zugproben der Form B nach DIN 50125 an der in Abschnitt 4.5 aufgeführten Universalprüfmaschine Zwick Roell 2408-DUPS-M durchgeführt. Der Probendurchmesser innerhalb der Versuchslänge betrug 6 mm. Zur Bestimmung der Probenlänge wurde ein taktiles Extensometer verwendet. Die Anfangsmesslänge L_0 betrug 30 mm. Die Dehnungsgeschwindigkeit wurde entsprechend EN ISO 6892 bis zum Bruch konstant auf $L_0 \cdot 0,0001 \text{ s}^{-1}$ gehalten. Aus den aufgenommenen Kräften und Probenlängen wurden die Streckgrenzen $R_{p0,2}$, die Zugfestigkeiten R_m , die Bruchdehnungen A sowie die Elastizitätsmoduln E errechnet.

Druckversuche

Die Wärmebehandlung der Druckproben erfolgte im Spiegelofen mit den dafür vorgesehenen Proben (vgl. Abbildung 4.6). Für alle Materialien I, II und III erfolgte die Austenitisierung für 30 min bei 900 °C. Die Ausferritisierung wurde jeweils mit den Temperaturen 300 °C, 350 °C und 400 °C durchgeführt. Die Ausferritisierungszeiten entsprachen den Zeiten bei der Behandlungen der Zugproben (Tabelle 5.4). Das Montagegewinde sowie 1/10 mm der Stirnfläche wurden im Anschluss an die Wärmebehandlung abgedreht, wodurch eine zylindrische Druckprobe mit Durchmesser $d_0 = 6$ mm und Höhe $h_0 = 9$ mm hergestellt wurde.

Die Druckversuche wurden nach DIN 50106 ebenfalls an der Universalprüfmaschine Zwick Roell 2408-DUPS-M durchgeführt. Die Druckplatten aus gehärtetem Werkzeugstahl wurden vor jedem Druckversuch geschmiert (Oest PLATINOL B 804/3 COW-1). Die Druckprüfung erfolgte mit einer über den gesamten Versuch konstanten Stauchgeschwindigkeit von $0,0005 \cdot h_0 \text{ s}^{-1}$. Aufgrund der nicht gegebenen Zugänglichkeit für ein Extensometer wurde die Längenänderung abweichend von DIN 50106 über den Traversenverfahrweg der Maschine abzüglich der elastischen Maschinendeformation ermittelt. Die Elastizität der Maschine mit Druckstempeln wurde aus zusätzlichen Messungen ohne Probe bestimmt.

Mikrohärtemessungen

Vickers-Mikrohärteprüfungen nach DIN EN ISO 6507 erfolgten am Prüfgerät LECO LM 100AT mit einer Prüfkraft von 1 N. Die analog zu Zug- und Druckproben wärmebehandelten Proben (vgl. Tabelle 5.4) wurden mit dem Einbettmittel ClaroCit der Struers GmbH, Willich, kalteingebettet, mit Siliziumcarbid-Schleifscheiben der Körnungen 120, 240, 320, 500 und 1000 geschliffen und mit Kunstfaserpolierverscheiben vom Typ RAM sowie Diamantsuspensionen der Körnungen 1µm, 3µm und 6µm poliert. Mit der Vickers-Mikrohärteprüfung wurden die Härten in Abhängigkeit der Wärmebehandlungsparameter in der Probenmitte gemessen.

5.7 Stufenweise Bestimmung deformationsinduzierter Phasenumwandlungen

5.7.1 Ex-situ-Neutronendiffraktometrie

Die Umwandlung von Restaustenit zu Martensit in ADI unter Last wurde zunächst anhand gestauchter Proben am Instrument SPODI untersucht. SPODI ermöglicht Messungen in einem weiten Streuwinkelbereich, welche die Grundlage einer quantitativen Phasenanalyse mittels Rietveld-Verfeinerung sind. Allerdings sind Messungen ausschließlich quasi-statisch möglich, da der De-

tektor des Instruments schrittweise positioniert werden muss. Die notwendigen Zug- und Druckproben wurden analog zu den Versuchen zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften (vgl. Abschnitt 5.6) hergestellt und wärmebehandelt.

Zugversuche

Rundzugproben der Form B nach DIN 50125 wurden für 30 min im Salzbad bei 900 °C austenitiert und bei 300 °C, 350 °C bzw. 400 °C ausferritisiert. Die jeweiligen Ausferritisierungszeiten entsprachen den Zeiten bei den Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften (vgl. Tabelle 5.4).

Die Durchführung der Zugversuche erfolgte in der in Abschnitt 4.5 beschriebenen Universalprüfmaschine des FRM II. Die Prüfmaschine wurde auf dem Messtisch des Diffraktometers SPODI durch ein Laser-Positionierungssystem ausgerichtet, sodass der Probenmittelpunkt auf der Mittellinie des einfallenden Neutronenstrahls lag (Abbildung 5.9). Der ringförmige Rahmen der Prüfmaschine wurde mit einem Winkel von 45° zum einfallenden Neutronenstrahl positioniert. Diese Ausrichtung stellt einen Kompromiss zwischen Primärstrahlzugänglichkeit und messbarem Streuwinkelbereich dar, da eine Abschattung des Detektors durch den Maschinenrahmen unvermeidlich ist. Mit dem gewählten Positionierungswinkel tritt diese erst bei Streuwinkeln $2\theta \gtrsim 123^\circ$ auf.

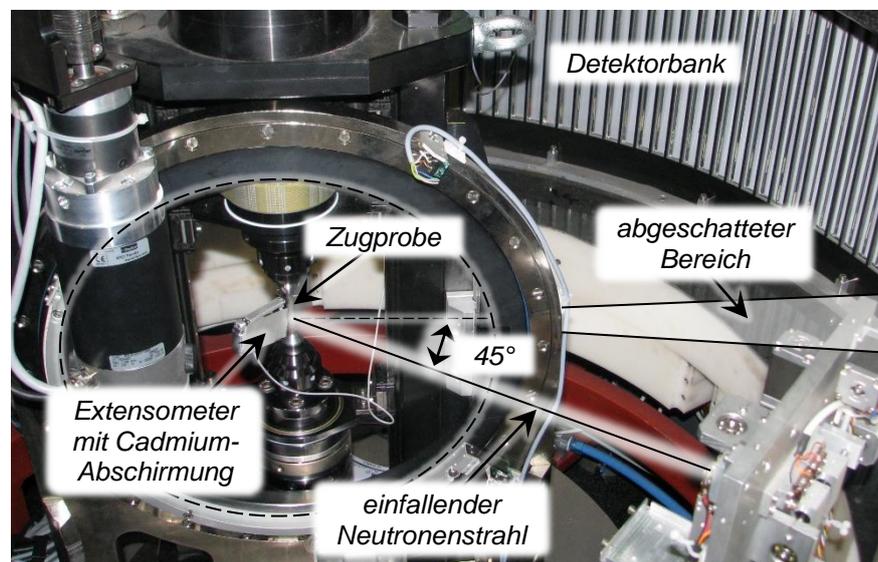


Abbildung 5.9: Positionierung der Prüfmaschine am Instrument SPODI. Der Rahmen der Maschine verursacht eine Abschattung gestreuter Neutronen bei Streuwinkeln $2\theta \gtrsim 123^\circ$.

Für die Versuche wurde ein Ge (551) Monochromator eingesetzt. Die entsprechende Wellenlänge von 1,5484 Å war aus einer vorangegangenen Referenzmessung mit pulverförmigem Reinsilizium bekannt. Die Primärblende wurde auf 15 mm × 10 mm (Höhe × Breite) eingestellt.

Jeweils eine Probe wurde in der Prüfmaschine vertikal positioniert. Ein taktiles Extensometer der Firma Sandner Messtechnik GmbH vom Typ EXA 25-2,5 und einer Anfangsmesslänge $L_0 = 25$ mm wurde mit Elastomerringen an der Probe befestigt. Die Positionierung des Extensometers erfolgte dabei so, dass es zu keiner Abschirmung des Primärstrahls bzw. der gestreuten Neutronen kam.

Die Proben wurden dehnungsgeregelt mit einer Geschwindigkeit von $L_0 \cdot 0,0001 \text{ s}^{-1}$ auf eine Extensometer-Dehnung $\varepsilon_{Ext, soll}$ gefahren. Die anschließende Messung erfolgte bei konstanter Dehnung für insgesamt ca. 90 min. Messungen wurden im unbelasteten Zustand, im Bereich der Streckgrenze und in weiteren Dehnschritten von $\Delta\varepsilon_{Ext} = 0,5 \%$ bis zum Bruch durchgeführt. Für die untersuchten Zugproben ergaben sich die in Tabelle 5.5 aufgeführten Messzustände. Die Dehnungen im Bereich der Streckgrenzen ergaben sich aus den zuvor aufgenommenen Spannungs-Dehnungs-Diagrammen (vgl. Abbildung 6.35).

Tabelle 5.5: Dehnstufen für die Aufnahme der Diffraktogramme. Die Werte entsprechen Extensometerdehnungen und beinhalten sowohl elastische wie auch plastische Deformation.

T_A in °C	Extensometer-Dehnung ε_{Ext} in %											
300	0,0	0,9	1,5									
350	0,0	0,8	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5					
400	0,0	0,6	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5

Druckversuche

Die stufenweisen Untersuchungen mit gestauchten Proben erfolgten an identisch wärmebehandelten Proben mit jeweils unterschiedlichen Deformationen. Druckproben aus allen drei Legierungen wurden analog dem Vorgehen in Abschnitt 5.6 mit dem Laborspiegelofen wärmebehandelt. Die Parameter der Austenitisierung ($T_\gamma = 900$ °C, $t_\gamma = 30$ min) sowie der Ausferritisierung (Tabelle 5.4) wurden ebenfalls identisch gewählt. Nach der Wärmebehandlung wurden Stirnfläche und Montagegewinde abgedreht, um Druckproben mit Durchmesser $d_0 = 6$ mm und Höhe $h_0 = 7$ mm zu erhalten.

Die Stauchung der Proben erfolgte an der Universalprüfmaschine Zwick Z150 TL. Eine Serie an Druckproben mit identischer Wärmebehandlung wurde jeweils in Stufen bis zur maximalen Deformation ε_{max} gestaucht. Je nach Duktilität lag ε_{max} zwischen 35 % und 45 %. Die Schrittweite der Stauchungen betrug $\Delta\varepsilon = 10 \%$.

Zur Bestimmung der Phasenzusammensetzungen wurden Diffraktogramme aller Proben am Diffraktometer SPODI aufgenommen. Jede Probe wurde in einer separaten zylindrischen Vanadium-

Küvette mit 0,15 mm Wandstärke auf ihrer Stirnseite stehend positioniert. Die Ausrichtung der Küvetten im Probenwechsler des Instruments erfolgte mittig und senkrecht zum einfallenden Neutronenstrahl. Die Probenrotationsachse lag somit senkrecht zum Neutronenstrahl.

Die Messungen erfolgten mit einer Wellenlänge von 1,5483 Å durch Verwendung des Ge (551) Monochromators. Die Primärblende wurde so weit geöffnet, dass sich jeweils die gesamte Probe mittig im Neutronenstrahl befand. Zum Verbessern der Kornstatistik wurden die Proben während der Messung um Ihre Rotationsachse gedreht. Die Gesamtmesszeit für eine Probe lag bei ca. 150 min.

5.7.2 Texturmessungen

Durch die plastische Deformation der Zug- und Druckproben können Vorzugsorientierungen auftreten. Diese beeinflussen die Streuintensitäten der gemessenen *hkl*-Reflexe. Texturen bewirken eine inhomogene Verteilung der Intensitäten entlang der Debye-Scherrer-Ringe und beeinflussen daher die gemessenen Intensitäten. Für die Auswertung der gemessenen Diffraktogramme mussten daher Informationen über die Textur in Abhängigkeit des Deformationsgrades gewonnen werden. Dies geschah über die Messung von Polfiguren im Diffraktometer STRESS-SPEC.

Bei einer Polfigurmessung wird ein *hkl*-Reflex bei unterschiedlichen Probenausrichtungen zum Neutronenstrahl gemessen, um sämtliche Kristallorientierungen des *hkl*-Reflexes zu bestimmen. Die Ausrichtung ist abhängig von der Probenrotation φ und der Neigung der Rotationsachse χ . Der Flächendetektor des Diffraktometers STRESS-SPEC detektiert bei fest stehender φ - und χ -Position Segmente der Debye-Scherrer-Ringe (vgl. Abbildung 5.4). Die Größe eines Ringsegments wird durch den Detektorabstand d_{Det} , den Streuwinkel 2θ sowie den überstrichenen Winkel γ beschrieben. Durch Neigung der Probe um den Winkel χ in n Stufen wird ein vollständiger Ring aus n Ringsegmenten gemessen. Für den verwendeten Aufbau im Diffraktometer STRESS-SPEC können vollständige Polfiguren anhand von sieben χ -Neigungen ermittelt werden. Bei jeder χ -Position wird die Probe mit konstanter Winkelgeschwindigkeit um die Probenachse φ von 0° bis 360° rotiert. Die Messung erfolgt dabei kontinuierlich (Brokmeier et al., 2011).

Die Polfigurmessungen wurden bei einer Wellenlänge von ca. 1,68 Å durchgeführt. Hierfür wurde der Ge (311) Monochromator des Instruments eingesetzt. Die Proben wurden nach der in Abschnitt 5.3.1 beschriebenen Methode mittig im Neutronenstrahl positioniert. Die Größe des Primärstrahls wurde durch eine kreisförmige Blende mit Durchmesser 8 mm und der Detektorabstand d_{Det} auf 1065 mm eingestellt. Vor den Detektor wurde ein Radialkollimator mit 5 mm Brennfleckbreite eingesetzt.

Der Flächendetektor deckt mit dem gewählten Detektorabstand einen Streuwinkelbereich von $\Delta(2\theta_{hkl}) \approx 14,2^\circ$ ab. Entsprechend der in Tabelle 5.6 aufgeführten Streuwinkel konnten mit zwei Detektorpositionen Polfiguren von zwei Austenit- und zwei Ferritreflexen aufgenommen werden.

Tabelle 5.6: Reflexe, für welche Polfiguren aufgenommen wurden, und zugehörige Streuwinkel bei einer Wellenlänge von 1,68 Å.

Reflex	Detektorposition 1 $2\theta \approx 44,2^\circ$ bis $58,4^\circ$		Detektorposition 2 $2\theta \approx 69,0^\circ$ bis $83,2^\circ$	
	Austenit (111)	Ferrit (110)	Austenit (200)	Ferrit (200)
Streuwinkel 2θ	$\sim 47,2^\circ$	$\sim 49,0^\circ$	$\sim 55,1^\circ$	$\sim 71,9^\circ$

Polfiguren dieser vier Reflexe wurden mit gestauchten Druckproben, welche bereits für die Messungen in Abschnitt 5.7.1 verwendet wurden, aufgenommen. Für die Ausrichtung der Proben in φ - und χ - Position standen sowohl eine Eulerwiege (Abbildung 5.10 a) als auch ein Messroboter (Abbildung 5.10 b) zur Verfügung. Der Messroboter erlaubt die automatisierte Messung von Probenreihen (Randau et al., 2015). Zur Probenaufnahme in die jeweilige Maschine wurden die Proben mit einem Zweikomponentenklebstoff auf einen Vanadiumstift geklebt.

Die bessere Strahlzugänglichkeit bei Zugproben ermöglichte es, Polfiguren einer Probe aufzunehmen, welche dabei in der Universalprüfmaschine montiert war. Die Maschine verfügt über entsprechende Stellmotoren für die φ - und χ -Positionen. Dadurch war es möglich, die vier Reflexe bei unterschiedlichen Dehnungen an einer Probe aufzunehmen.

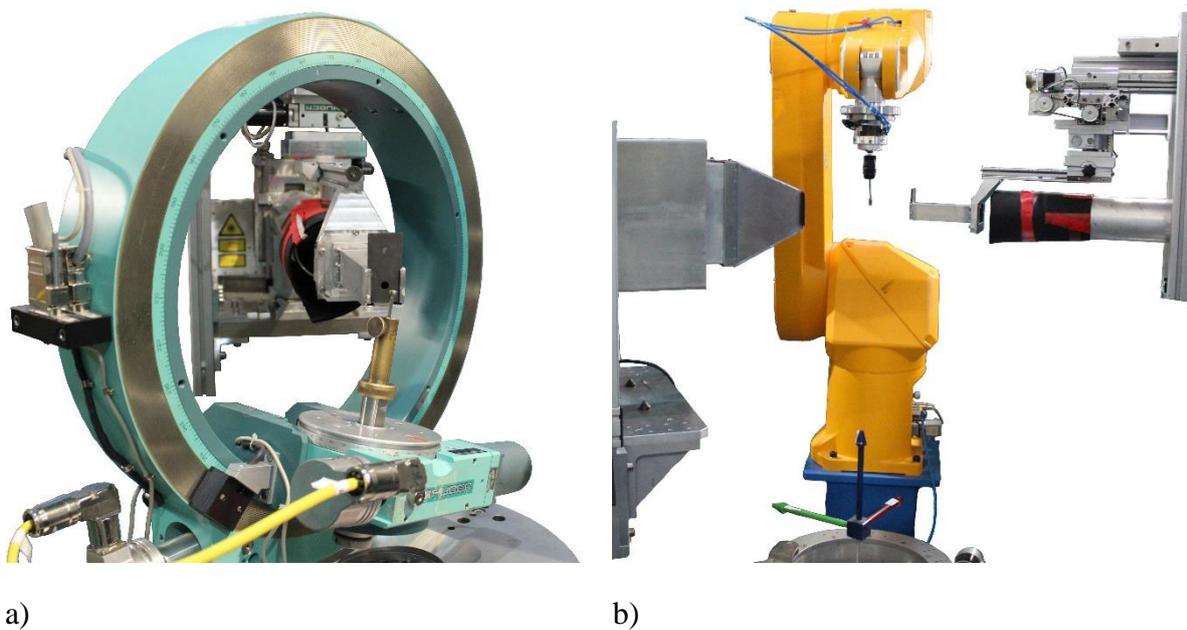


Abbildung 5.10: Eulerwiege (a) und Messroboter (b) zur φ - und χ - Positionierung bei Polfigurmessungen.

5.7.3 Analyse

Die Informationen aus den Diffraktogrammen sowie die Texturinformationen aus den Polfigurmessungen wurden in der quantitativen Phasenanalyse mittels Rietveld-Verfeinerung zusammengeführt. Hierfür wurde die Analysesoftware MAUD (engl.: *Materials Analysis Using Diffraction*) (Lutterotti, 2000) in der Version 2.54 verwendet. Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte für den Streuwinkelbereich $2\theta = 35^\circ - 150^\circ$ (Druckversuche) bzw. $2\theta = 35^\circ - 120^\circ$ (Zugversuche). Unter Berücksichtigung der in Abschnitt 2.3.1.4 beschriebenen Parameter wurden die Volumenanteile der Phasen Austenit, Ferrit, Martensit und Grafit analysiert. Der Phasenvolumenanteil des Grafits bleibt während plastischer Deformation unverändert. Seine Berücksichtigung in der Rietveld-Verfeinerung stellt eine potenzielle Fehlerquelle dar, insbesondere da Grafit einer starken plastischen Deformation und dementsprechenden Texturierung unterliegt. Darum stellte der Phasenvolumenanteil des Grafits keine verfeinerbare Größe dar. Die vergleichsweise geringen Deformationen bei Zugversuchen führten zu großen Ungenauigkeiten in den ermittelten Martensitgehalten. Daher wurde der Martensitvolumenanteil bei den Zugversuchen indirekt über die Abnahme des Austenitanteils errechnet. Die Parameter U , V und W der instrumentenspezifischen Halbwertsbreitenfunktion aus Gleichung 2.19 wurden über die Messung eines Yttriumoxidpulvers am Instrument SPODI analysiert.

Die gestreuten Intensitäten der Texturmessungen wurden mit der Software STeCa ausgewertet. In Abbildung 5.11 ist die gestreute Intensität eines Ferrit (110) Ringsegments dargestellt. Die Größe

des Ringsegments beträgt $\Delta\gamma \approx 18,5^\circ$. Die Intensitäten werden von der Software STeCa in Polfigurkoordinaten übertragen. Durch Kippen und Rotieren der Probe um die Winkel χ und φ stehen die Intensitäten für alle Polfigurkoordinaten zur Verfügung. Daraus bestimmt STeCa diskrete Intensitätswerte in einem gleichmäßigen Raster. Für die Untersuchungen wurde dabei ein Raster von $5^\circ \times 5^\circ$ gewählt.

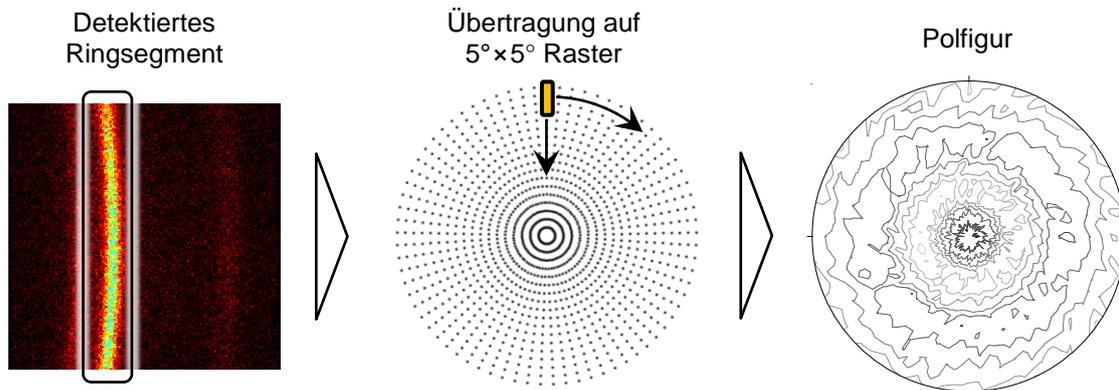


Abbildung 5.11: Ableitung von Polfiguren aus den gestreuten Intensitäten der Texturmessung.

Zur Berücksichtigung der Texturinformation in der Rietveld-Verfeinerung mit der Software MAUD ist die Umwandlung des Dateiformats in das New Berkley Format erforderlich. Dies geschah mithilfe der Software Pole Figure Plot (Christian-Albrechts-Universität zu Kiel) in der Version 3.2beta. Diese wurde ebenso für die Visualisierung der Polfiguren (Abbildung 5.11 rechts) verwendet.

Eine Polfigur bildet die Intensitätsverteilungen eines einzelnen hkl -Reflexes in Abhängigkeit der Orientierung zum einfallenden Strahl ab. Damit beinhaltet sie nicht die vollständigen Informationen über die Kristallorientierung in der Probe. Die vollständigen Informationen aller hkl -Reflexe gibt die Orientierungsverteilungsfunktion ODF (engl.: *orientation distribution function*) wieder. Aus einer ODF lassen sich auf einfache Weise die Polfiguren aller hkl -Reflexe bestimmen. Die inverse Berechnung einer ODF aus experimentell ermittelten Polfiguren ist hingegen deutlich aufwendiger. Dazu existieren zwei generelle Methoden.

Die *harmonischen Methoden* approximieren die ODF durch eine Reihenentwicklung. In einem sphärischen Koordinatensystem sind dafür Kugelfunktionen (engl.: *spherical harmonics*) geeignet. Die notwendige Anzahl experimentell ermittelter Polfiguren ist von der Kristallsymmetrie abhängig und beträgt beispielsweise für kubische Kristallsymmetrie lediglich zwei (Roe, 1965, Kallend, 1998, S. 108). Die *diskreten Methoden* bilden die ODF hingegen durch ein lineares Gleichungssystem ab. Da die experimentell ermittelten Daten meist nicht zur Lösung des Gleichungssystems ausreichen, werden Startwerte approximiert und iterativ optimiert (Kallend, 1998, S. 115).

Aus der ermittelten ODF werden die Polfiguren neu berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen, bis die Abweichung unter eine annehmbare Grenze fällt.

Das für die Datenanalyse in MAUD verwendete diskrete E-WIMV-Modell basiert auf dem Williams-Imhof-Matthies-Vinel-Algorithmus (Matthies und Vinel, 1982). Die Probenrotation während der Datenerfassung am Instrument SPODI wurde durch eine Fasersymmetrisierung berücksichtigt.

5.8 In-situ-Messung deformationsinduzierter Phasenumwandlungen

5.8.1 In-situ-Neutronendiffraktometrie

Ex-situ-Diffraktionsexperimente liefern Erkenntnisse über die Phasenzusammensetzungen in stufenweise deformierten ADI-Proben. Hierbei steht eine hohe Qualität der Diffraktogramme über einen großen Streuwinkelbereich im Vordergrund, um die Phasenzusammensetzungen mittels Rietveld-Verfeinerung zu bestimmen. Auf den Ex-situ-Experimenten aufbauend wurden In-situ-Zug- und -Druckversuche zur kontinuierlichen Bestimmung der Phasenverteilung während der Deformation durchgeführt. Dies erforderte wesentlich kürze Messzeitintervalle, um eine ausreichende Anzahl an Messwerten während einer Prüfung zu erhalten.

Um dies zu gewährleisten, wurden In-situ-Versuche am Instrument STRESS-SPEC durchgeführt. Der Flächendetektor des Instruments erlaubt kontinuierliche Messungen, allerdings in einem deutlich geringeren Streuwinkelbereich von $\Delta(2\theta_{hkl}) \approx 15^\circ$. Analog zu den In-situ-Messungen der Phasenumwandlungskinetik (vgl. Abschnitt 5.3.1) ermöglicht dies die simultane Messung der Bragg-Reflexe Austenit (111) und Ferrit (110). Das Verhältnis ihrer Streuintensitäten wurde für die Bestimmung der Phasenzusammensetzungen herangezogen.

Zugversuche

Zugproben aus den Materialien I und III wurden analog zu den Ex-situ-Messungen hergestellt und wärmebehandelt. Die Behandlungsparameter entsprachen wiederum den Werten in Tabelle 5.4. Aus Gründen der beschränkt zur Verfügung stehenden Messzeit wurden die In-situ-Untersuchungen nur für Material I und III durchgeführt. Für die Versuche wurde die Universalprüfmaschine des FRM II mit vertikaler Zugrichtung und einem Extensometer der Firma Instron (Canton, USA) vom Typ 2620-602 mit einer Anfangsmesslänge $L_0 = 25\text{mm}$ verwendet. Die Dehnungsgeschwindigkeit betrug bis zum Bruch konstant $0,00005 \cdot L_0 \text{ s}^{-1}$. Das Messvolumen befand sich in der Probenmitte und wurde über eine $10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ (Höhe \times Breite) Primärblende sowie einen Radialkollimator mit 5 mm Brennfleckbreite eingestellt. Durch die Verwendung des Ge (311) Monochromators ergab sich eine Wellenlänge von ca. $2,10 \text{ \AA}$.

Druckversuche

Die Herstellung der Druckproben erfolgte im Laborspiegelofen aus Material I und III und ebenfalls analog zu den Ex-situ-Messungen (vgl. Tabelle 5.4). Aufgrund der Maximalkraft der Universalprüfmaschine von 50 kN wurden die Probengrößen reduziert, um die gewünschten Stauchungen zu gewährleisten. Die Zylinderproben hatten daher einen Durchmesser $d_0 = 4,2$ mm und eine Höhe $h_0 = 5,4$ mm.

Die Stauchung erfolgte in vertikaler Richtung. Die Stauchungsgeschwindigkeit betrug konstant $0,00005 \cdot h_0 \text{ s}^{-1}$. Aufgrund der Unzugänglichkeit für ein Extensometer wurde die Stauchung über den Stempelverfahrweg bis zu einer maximalen Stauchung von 45 % geregelt. Die kraftabhängige Maschinenelastizität wurde über gesonderte Messungen ohne Probe bestimmt und bei der Auswertung der tatsächlichen Stauchung abgezogen.

Um keine Streuung in den Druckstempeln zu verursachen, die das Diffraktionsergebnis verfälschen, wurde eine Primärblende mit den Abmessungen 2 mm × 2 mm verwendet. Die Instrumenteneinstellungen für Wellenlänge und Radialkollimator blieben gegenüber den In-situ-Zugversuchen unverändert.

5.8.2 Analyse

Die Analyse der Diffraktogramme erfolgte mit der Software STeCa. Bei der Auswertung der Streuintensitätsverhältnisse waren im Vergleich zu den Experimenten zur Phasenumwandlungskinetik zusätzliche Effekte zu berücksichtigen. Zum einen werden mit zunehmenden Deformationen Texturen in den Proben induziert. Diese können die Streuintensitäten der Austenit (111) und Ferrit (110) Reflexe unterschiedlich stark beeinflussen und somit zu Abweichungen der Streuintensitätsverhältnisse führen. Weiterhin wandeln Anteile des metastabilen Restaustenits während der Deformation zu Martensit um. Daher treten die zusätzlichen Reflexe Martensit (101) und Martensit (110) auf, welche sich mit dem Ferrit (110) Reflex überlagern.

Die in Abschnitt 5.7.2 beschriebenen Polfigurmessungen unterschiedlich deformierter Zug- und Druckproben ermöglichen eine texturbereinigte Phasenanalyse. Die Summe der Intensitäten aller gemessenen φ - und χ - Positionen I_{Ges} ist in guter Näherung unabhängig von Textur. Die Intensitäten bei vertikaler Probenpositionierung ($\chi = 0^\circ$) werden am Äquator der jeweiligen Polfigur aufgetragen und entsprechen dem Zustand einer vertikalen Probenpositionierung, wie sie bei den In-situ-Zug- und -Druckversuchen vorlag. Die Auswertung der Phasenzusammensetzung anhand der Streuintensitäten I_{Ges} ergab geringfügig abweichende Werte im Vergleich zur Auswertung mit den Intensitäten am Äquator $I_{Äquator}$. Ein eindeutiger Trend in Abhängigkeit der Deformation konnte nicht festgestellt werden. Die höchste Abweichung des Austenitphasengehalts trat bei maximaler Probendeformation auf und betrug ca. 1 Vol. %. Die Abweichung lag somit im Größenbereich des

Fehlers der Phasengehalte. Bei den In-situ-Zug- und -Druckversuchen für die Bestimmung der Phasenanteile kann daher der Einfluss von Textur auf die verwendeten Reflexe der Streuebenen Austenit (111) und Ferrit (110) vernachlässigt werden.

Das Auftreten der beiden Martensitreflexe (101) und (110) führt zu einer Vergrößerung der Ferrit (110) Streuintensität, da eine Separierung aufgrund der nahe beieinander liegenden Bragg-Winkel nicht möglich ist. Bei der Bestimmung der Phasenanteile über das Streuintensitätsverhältnis erweitert sich Gleichung 2.12 somit zu:

$$\frac{I_{\gamma,111}}{I_{\alpha,110+\alpha',101+\alpha',110}} = \frac{\Phi_{\gamma}^{Matrix} \cdot R_{\gamma,111}}{\Phi_{\alpha}^{Matrix} \cdot R_{\alpha,110} + \Phi_{\alpha'}^{Matrix} \cdot R_{\alpha',101} + \Phi_{\alpha'}^{Matrix} \cdot R_{\alpha',110}}$$

Gleichung 5.5

Im Ausgangszustand ist die Probe undeformiert und der Martensitgehalt Φ_{α}^{Matrix} entfällt. Mit der Randbedingung nach Gleichung 2.14 können die initialen Phasengehalte errechnet werden. Da Φ_{α}^{Matrix} mit zunehmender Deformation unverändert bleibt, kann Gleichung 5.5 mit den Randbedingungen in den Gleichung 5.6 und Gleichung 5.7 zu Gleichung 5.8 umgestellt werden.

$$R_{\alpha,110} = \frac{1}{2}R_{\alpha',101} = \frac{1}{3}R_{\alpha',110} \quad \text{Gleichung 5.6}$$

$$\Phi_{\gamma}^{Matrix} + \Phi_{\alpha}^{Matrix} + \Phi_{\alpha'}^{Matrix} = 1 \quad \text{Gleichung 5.7}$$

$$\Phi_{\gamma}^{Matrix} = \frac{I_{\gamma,111} \cdot R_{\alpha,110}}{I_{\alpha,110+\alpha',101+\alpha',110} \cdot R_{\gamma,111} + I_{\gamma,111} \cdot R_{\alpha,110}} \quad \text{Gleichung 5.8}$$

Das Verhältnis der Streuparameter in Gleichung 5.6 resultiert aus den unterschiedlichen Flächenhäufigkeiten der drei Reflexe. Die übrigen den Streuparameter beeinflussenden Faktoren sind näherungsweise identisch.

5.9 Metallografische Untersuchungen

Für Gefügeanalysen wurden aus den Materialien I, II und III ADI-Proben im Laborspiegelofen, entsprechend der ermittelten Behandlungszeiten (vgl. Abschnitt 6.1), wärmebehandelt. Mit einer wassergekühlten Präzisionsdiamantdrahtsäge vom Typ 3400 der well Diamantdrahtsägen GmbH (Mannheim) wurden die Proben entlang ihrer Rotationsachse durchtrennt und anschließend eingebettet, geschliffen und poliert. Dabei wurden das Einbettmittel ClaroCit der Struers GmbH (Willingen), Siliziumcarbid-Schleifscheiben der Körnungen 120, 240, 320, 500 und 1000, Kunstfaserpo-

lierscheiben vom Typ RAM sowie Diamantsuspensionen der Körnungen $1\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$ und $6\mu\text{m}$ verwendet. Um die ausferritische Matrix sichtbar zu machen, kam die Beraha-Martensit-Ätzung (Beraha und Shpigler, 1977) zum Einsatz. Im Schlibfbild erscheint Ferrit dadurch dunkel und Austenit hell. Die Aufnahmen der Gefüge erfolgten in Probenmitte mit dem Auflichtmikroskop Axioplan 2.

5.10 Fehlerbetrachtung

5.10.1 Temperaturmessung

Die Temperaturmessungen während der Wärmebehandlung im Laborspiegelofen erfolgten mit Mantelthermoelementen vom Typ K der Güteklasse I. Der kumulierte Messfehler durch Thermolement und Thermoleitung für diese Güteklasse liegt nach DIN EN 60584 bei ca. $\pm 3\text{ K}$ für Ausferritierungstemperaturen und ca. $\pm 5\text{ K}$ für Austenitierungstemperaturen.

Meier (2016, S. 111f) untersuchte die Temperaturverteilung in den Proben während der Wärmebehandlung im Laborspiegelofen. Zusätzlich zum Thermolement in der Probenmitte schweißte er dazu Thermolemente auf die Mantelfläche der Proben auf. Er stellte fest, dass insbesondere während der Austenitierung ein Temperaturgradient innerhalb der Proben vorlag. Aufgrund der Untersuchungen ist davon auszugehen, dass die mittleren Probentemperaturen während der Austenitierung bis zu 9 K über den Messwerten liegt. Für die im Salzbad wärmebehandelten Zugproben ist von einer deutlich homogeneren Temperaturverteilung innerhalb der Probe auszugehen (vgl. Abschnitt 5.2). Die mittleren Austenitierungstemperaturen waren im Laborspiegelofen bei der Wärmebehandlung von Spiegelofenproben und Druckproben somit bis zu 9 K höher als bei der Wärmebehandlung von Zugproben im Salzbad.

5.10.2 Kohlenstoffgehalt des Austenits

Der Kohlenstoffgehalt des Austenits setzt sich aus seinem initialen Kohlenstoffgehalt nach der Abschreckung und dem Anstieg des Kohlenstoffgehalts während der Ausferritierung zusammen. Für die Berechnung des initialen Kohlenstoffanteils ist neben dem Siliziumgehalt die Austenitierungstemperatur maßgebend (vgl. Gleichung 2.7). Die in Abschnitt 5.10.1 aufgeführten Fehler der Temperaturmessungen sowie Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des Siliziumgehalts führen zu einer Abweichung des Kohlenstoffgehalts von ca. $0,02\text{ Gew. \%}$.

Für die Berechnung des Kohlenstoffanstiegs nach Gleichung 2.5 und Gleichung 2.6 ist die Gitterkonstante a_{γ}^0 zu Beginn der Ausferritierung, die Gitterkonstante zum jeweiligen Zeitschritt a_{γ} sowie der Dehnungskoeffizient von Kohlenstoff in Austenit $k_{C^{\gamma}}$ erforderlich. Die Gitterkonstante a_{γ}^0 zu Beginn der Ausferritierung wurde manuell ausgewertet, wobei ein Fehler von $0,0002\text{ \AA}$ anzunehmen ist. Die Gitterkonstante zum jeweiligen Zeitschritt a_{γ} ergab sich aus den in der Aus-

wertesoftware STeCa ermittelten Streuwinkeln. Fehler der Winkelposition aufgrund von Ungenauigkeiten der Reflexapproximationen werden dabei in STeCa berechnet. Weiterhin wurde die Ungenauigkeit der Wellenlängenbestimmung von ca. $0,0002 \text{ \AA}$ für den Fehler der Streuwinkel berücksichtigt. Die Ungenauigkeiten der Streuwinkel bestimmen die Fehler der Gitterkonstante zum jeweiligen Zeitschritt a_γ . Aus den Änderungen der Gitterkonstante $a_\gamma - a_\gamma^0$ und dem Dehnungskoeffizient von Kohlenstoff in Austenit k_{C^γ} wurden die Änderungen des Kohlenstoffanteils berechnet. Dabei wurde eine Ungenauigkeit von k_{C^γ} von ca. 0,001 angenommen.

5.10.3 Phasenvolumenanteile

Die Fehler der Phasenanteile leiten sich aus den Ungenauigkeiten der Intensitätsberechnung in der Auswertesoftware STeCa ab. Aus den daraus abgeleiteten minimalen und maximalen Intensitäten wurde nach Meier (2016, S. 109) die Unsicherheit der Phasenvolumenanteile berechnet.

5.10.4 Probenstauchung

Bei den Durchführungen der Druckversuche konnte aus Gründen der Zugänglichkeit kein Extensometer zur Erfassung der Probenstauchung eingesetzt werden. Daher wurden die Stempelverfahrwege aufgezeichnet und die Maschinenelastizität nachträglich abgezogen. Letztere ergab sich aus Messungen des Stempelverfahrweges ohne Probe im Kraftfluss. Aus allen Messungen ergab sich dabei eine kraftabhängige Unsicherheit von ca. $1,7 \cdot 10^{-7} \text{ mm/N}$. Bei den höchsten auftretenden Kräften von ca. 80 kN resultiert daraus eine Unsicherheit der Probenstauchung von 0,2 %.

Bei der Universalprüfmaschine des FRM II zeigten sich bei zwei Messungen der Maschinenelastizität nahezu identische Ergebnisse. Aus Gründen der beschränkt zur Verfügung stehenden Messzeit wurden keine weiteren Werte aufgenommen. Auf Basis der beiden Ergebnisse ist von einem Fehler der Stauchungswerte von unter 0,05 % auszugehen.

5.10.5 Rietveld-Verfeinerung

Die Abweichung des Modells von den gemessenen Daten wird durch Residuen und ein daraus abgeleitetes Gütekriterium *GoF* (engl.: *goodness of fit*) beschrieben. Für eine quantitative Fehlerabschätzung wären Referenzmessungen mit Materialien bekannter und vergleichbarer Phasenzusammensetzung und Textur notwendig. Ringversuche zeigten jedoch, dass Phasenanteile bis zu 1 Gew. % sicher ermittelt werden können (Madsen et al., 2001). Die aus der Software MAUD bestimmten Fehlerwerte liegen deutlich unter 1 %, sofern lediglich die Phasenanteile bei der Analyse freigegeben werden. Dies stellt eine untere Fehlergrenze dar. Mit zunehmender Anzahl an verfeinerten Parametern steigen jedoch Korrelationen aufgrund von Überlappungen an. Eine Fehlerbetrachtung über die untere Fehlergrenze hinaus ist aufgrund der unbekanntenen Korrelationen nicht möglich.

5.10.6 In-situ-Messung der Martensitumwandlung

Bei der Bestimmung der Phasenvolumenanteile im Zug und Druckversuch gelten die in Abschnitt 5.10.3 erläuterten Ungenauigkeiten. Zudem müssen Fehler aufgrund der Textur berücksichtigt werden. Texturbereinigte Ergebnisse wurden aus den Summen aller Intensitäten von Polfiguren abgeleitet. Der Vergleich mit Ergebnissen aus texturbehafteten Messwerten zeigte Abweichungen, die abhängig von der Deformation bei maximal 1 Vol. % lagen. Die Bestimmung der Fehler aufgrund von Textur wird in Abschnitt 7.2 näher erläutert.

6 Phasenumwandlungskinetik

Das nachfolgende Kapitel beschreibt die Ergebnisse der Analyse des Wärmebehandlungsprozesses. Dies umfasst die Entwicklung der Phasenanteile in der Matrix während der Ausferritisierung, die Kohlenstoffumverteilung während der Austenitisierung und Ausferritisierung, die Gefügeanalyse mittels Metallografie und Atomsondentomografie, die Entwicklung der Martensitstarttemperaturen sowie die Auswirkungen der Wärmebehandlung auf die statischen mechanischen Eigenschaften.

6.1 Entwicklung der Phasenanteile

Die Ermittlung der Phasenanteile während der Ausferritisierung ist der grundlegende Bestandteil zum Erreichen des in Kapitel 3 beschriebenen Teilziels der gezielten Prozessgestaltung bei ADI-Wärmebehandlungsprozessen. Dies erfolgte durch Messungen der Austenit (111) und Ferrit (110) Streuintensitäten am Instrument STRESS-SPEC. Abbildung 6.1 zeigt die Verläufe der Phasenvolumenanteile für die Ausferritisierung bei 300 °C, 350 °C und 400 °C am Beispiel des Materials I. Die vorangegangene Austenitisierung erfolgte bei einer Solltemperatur von 900 °C für 30 min. In diesem, wie auch in allen nachfolgenden Diagrammen zur Entwicklung der Phasenanteile, sind die ermittelten Fehler (vgl. Abschnitt 5.10.3) so gering, dass die zugehörigen Fehlerbalken durch die Markierungen der Datenpunkte überlagert werden.

Direkt nach der Abschreckung liegt zunächst noch eine austenitische Matrix vor, die sich dann teilweise zu Ferrit umwandelt. Die Ferritbildungsrate ist in den ersten Minuten der Ausferritisierung sehr schnell und kommt nach ca. 30 bis 50 min annähernd zum Erliegen. Dieser Zeitpunkt markiert das Ende der Stufe I-Reaktion. Im Fall der Ausferritisierung bei 400 °C laufen die Umwandlungsprozesse so schnell ab, dass die ungewünschte Stufe II-Reaktion, bei der der verbliebene Austenit schließlich doch zu Carbiden und Ferrit umwandelt, direkt auf die Stufe I folgt.

Die Diffusionsprozesse weisen eine starke Temperaturabhängigkeit auf. Aus dem Vergleich der Phasenanteile bei unterschiedlichen Ausferritisierungstemperaturen ist ersichtlich, dass die Phasenumwandlung mit steigender Temperatur zunehmend schneller verläuft. Der Austenitanteil, der zum Ende der Stufe I-Reaktion vorliegt, steigt zudem mit der Ausferritisierungstemperatur als Resultat der geringeren Triebkraft zur Umwandlung von Austenit zu Ferrit (vgl. Abbildung 2.5).

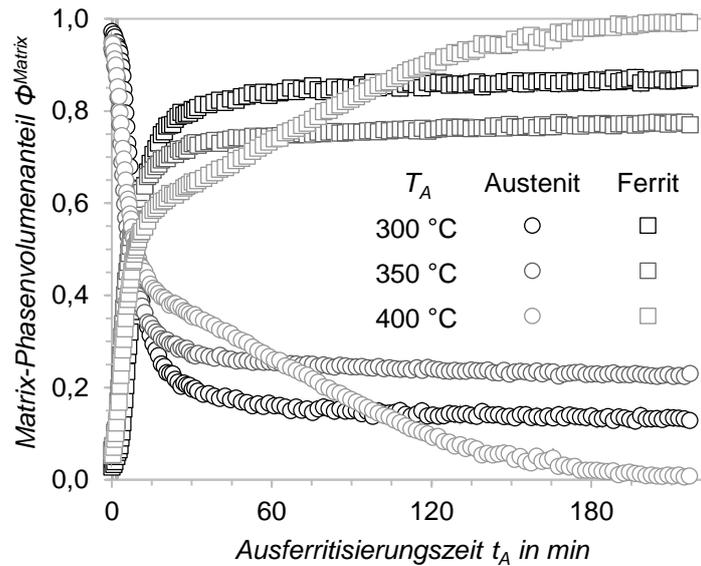


Abbildung 6.1: Phasenvolumenanteile in der Matrix von Austenit und Ferrit während der Ausferritierung von Material I bei 300 °C, 350 °C und 400 °C.

Die Erhöhung der Austenitierungstemperatur auf eine Solltemperatur von 950 °C bewirkt eine stärkere Kohlenstoffanreicherung während der Austenitierung. Dies führt zu einer reduzierten freien Energie des Austenits und somit zu einer geringeren Triebkraft der Ferritbildung. Dies zeigt sich in einer Verlangsamung der Phasenumwandlung sowie einem höheren Austenitanteil nach dem Ende der Stufe I-Reaktion. Abbildung 6.2 verdeutlicht dies am Beispiel der Phasenverläufe bei einer Ausferritierungstemperatur von 350 °C. Die vorangegangene Austenitierung erfolgte für 30 min bei einer Solltemperatur von 900 °C bzw. 950 °C.

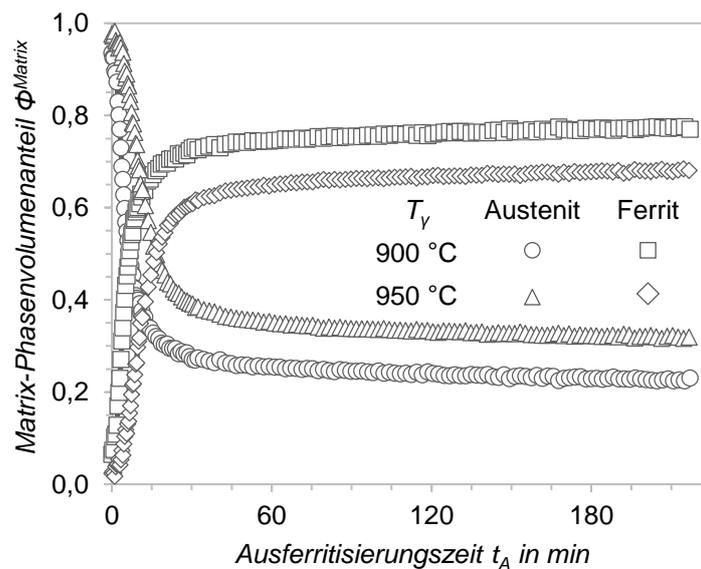


Abbildung 6.2: Phasenvolumenanteile in der Matrix von Austenit und Ferrit während der Ausferritierung von Material I bei 350 °C nach einer Austenitierung bei 900 °C bzw. 950 °C.

Eine vergleichbare Verzögerung tritt durch die Zugabe von Nickel auf (vgl. Abbildung 6.3). Dargestellt sind die Verläufe der Austenit- und Ferritphasenanteile der Materialien I, II und III mit Nickelgehalten von 0 Gew. %, 0,5 Gew. % und 1,5 Gew. % bei einer Ausferritierungstemperatur von 350 °C. Die Austenitisierung erfolgte für 30 min bei 900 °C.

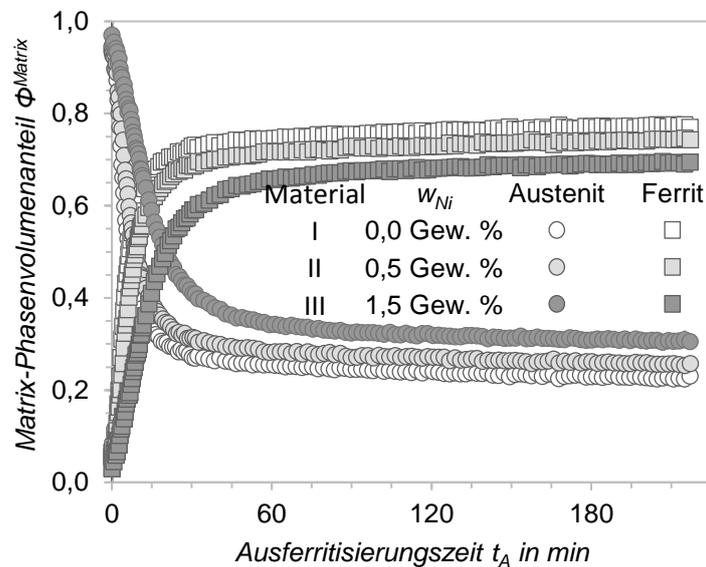


Abbildung 6.3: Phasenvolumengehalte in der Matrix von Austenit und Ferrit während der Ausferritierung bei 350 °C für Material I, II und III.

Eine Zusammenstellung der Verläufe sämtlicher Parameterversionen ist im Anhang F aufgeführt. Die Entwicklung der Phasenanteile ist stark abhängig von der Ausferritierungstemperatur, aber auch von der Austenitisierungstemperatur sowie der Legierungszusammensetzung. Für einen Vergleich unterschiedlicher Parameterkombinationen ist daher weniger die Behandlungszeit als vielmehr der Fortschritt der Ferritbildung entscheidend. Die Übertragung der Erkenntnisse in industrielle Wärmebehandlungsprozesse erfordert Kenntnisse über das Ende der Stufe I-Reaktion und die zu diesem Zeitpunkt vorliegenden Phasenanteile. Die aus den Verläufen ermittelten Endzeitpunkte der Stufe I-Reaktionen sowie die zugehörigen Ferritphasengehalte sind in Abbildung 6.4 und Abbildung 6.5 dargestellt (Saal et al., 2016). Da die Auswertemethodik mit Ferrit und Austenit ausschließlich die Phasen der Matrix berücksichtigt, ist die Summe beider Phasenanteile stets 100 %. Die Phasengehalte des Austenits können unter Anwendung dieser Beziehung abgeleitet werden und sind in den folgenden Abbildungen zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

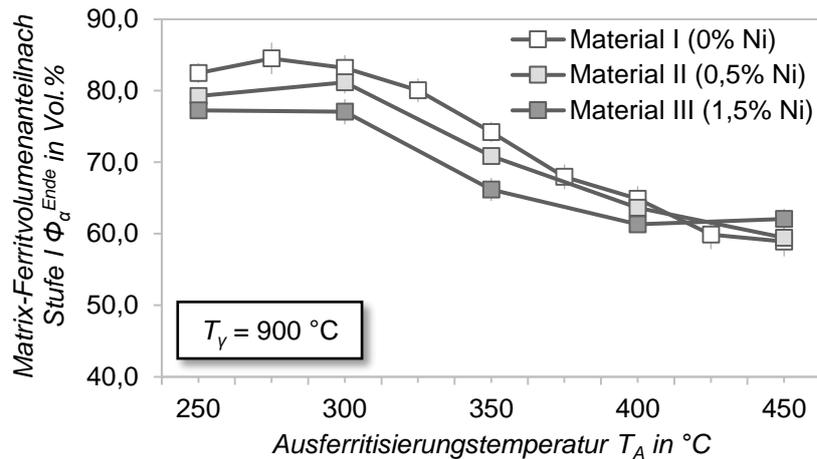


Abbildung 6.4: Ferritphasengehalte in der Matrix zum Ende der Stufe I-Reaktion für eine Austenitierung bei 900 °C.

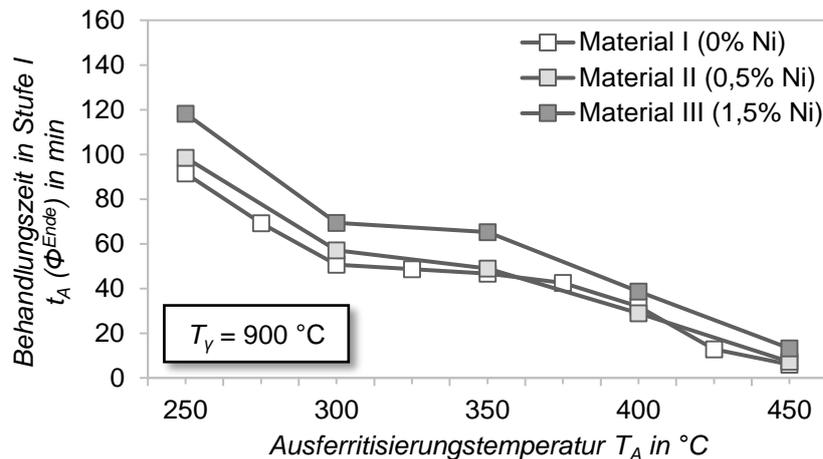


Abbildung 6.5: Zeitpunkte des Endes der Stufe I-Reaktion für eine Austenitierung bei 900 °C.

Die resultierenden Daten ermöglichen einen Überblick der untersuchten Einflussgrößen auf die Kinetik der Phasenumwandlung. Abbildung 6.4 zeigt die Ferritphasengehalte in der Matrix zum Ende der Stufe I in Abhängigkeit der Ausferritierungstemperatur sowie des Nickelgehalts. Die Austenitierung erfolgte in diesen Fällen bei 900 °C für 30 min. Der Abfall des Ferritgehalts bzw. der Anstieg des Austenitgehalts mit höheren Ausferritierungstemperaturen ist deutlich ersichtlich. Bei den niedrigsten Temperaturen von 250 °C ist die Ferritbildung zum Ende der Stufe I-Reaktion sehr langsam, läuft jedoch kontinuierlich weiter. Die mit der gewählten Auswertemethodik ermittelten Werte für diese Temperatur sind daher etwas unterschätzt. Durch die Zugabe von Nickel in Material II und III wird der Austenit stabilisiert.

Die zugehörigen Behandlungszeiten sind in Abbildung 6.5 dargestellt. Aufgrund der schnelleren Diffusionsvorgänge bei höheren Temperaturen fallen die Zeiten mit steigender Ausferritierungs-

temperatur stark ab. Der Einfluss des Nickels ist nur bei Material III signifikant. Bei Abschreckexperimenten mit Gusseisen ermittelten Dorazil (1991) und Herfurth (2003) ebenfalls erst ab Gehalten über 1 Gew. % signifikante Einflüsse von Nickel auf die Phasenumwandlungen bei Abschreckversuchen.

Durch die höhere Austenitisierungstemperatur von 950 °C steigt der Austenitvolumenanteil an und die Ferritbildung verlangsamt sich. Die bereits genannte Abhängigkeit von Ausferritisierungstemperatur und Nickelgehalt ist auch hier festzustellen (vgl. Abbildung 6.6 und Abbildung 6.7).

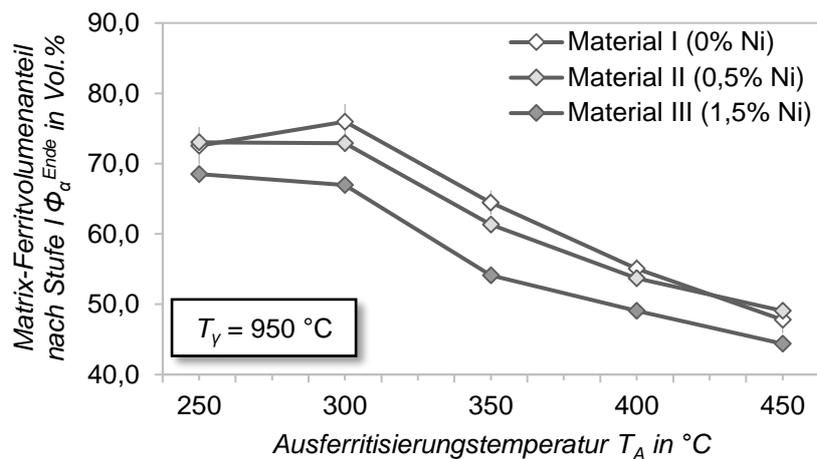


Abbildung 6.6: Ferritphasengehalte in der Matrix zum Ende der Stufe I-Reaktion für eine Austenitisierung bei 950 °C.

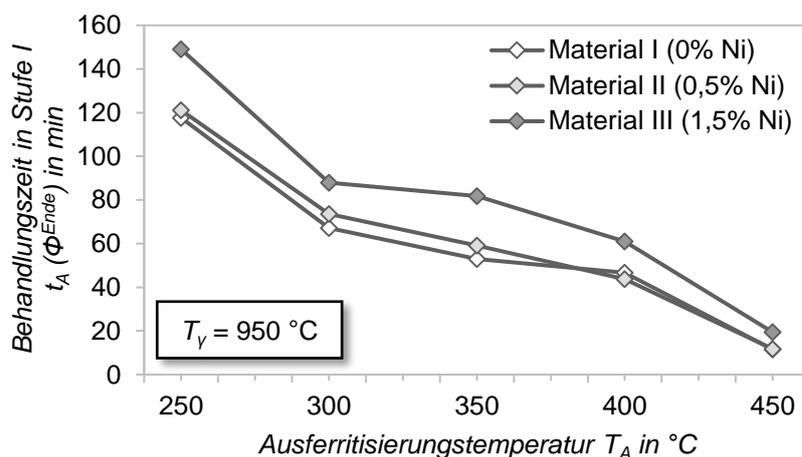
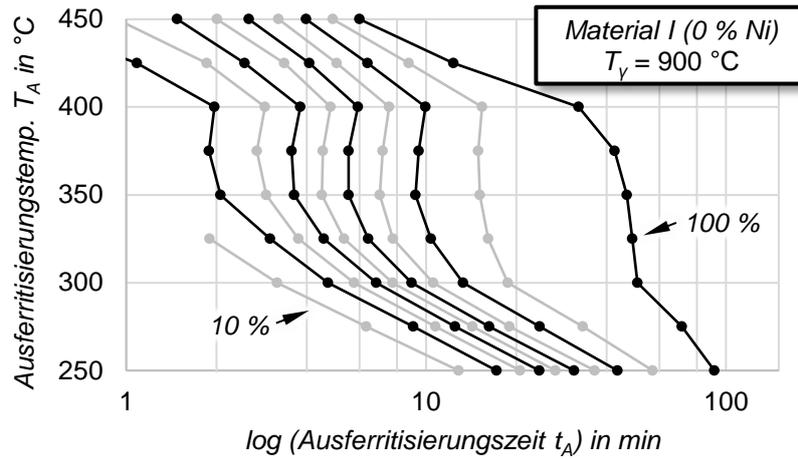


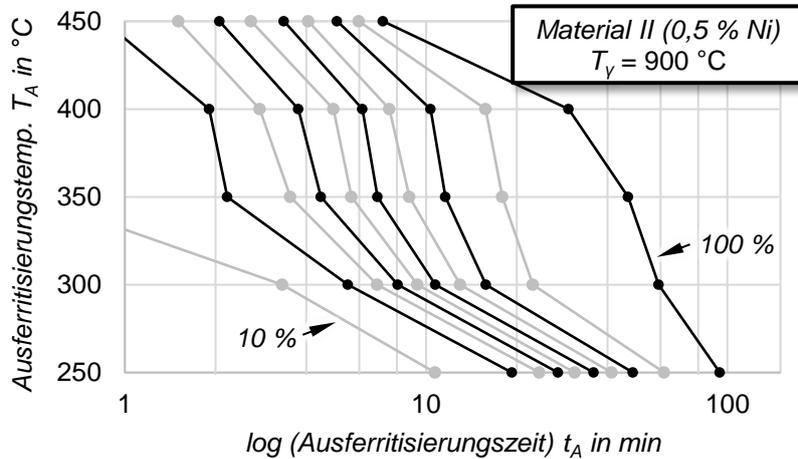
Abbildung 6.7: Zeitpunkte des Endes der Stufe I-Reaktion für eine Austenitisierung bei 950 °C. Die Endzeitpunkte der Stufe I-Reaktion für 900 °C in Abbildung 6.5 sowie für 950 °C in Abbildung 6.7 entsprechen einem Umwandlungsfortschritt f_U von 100 %. In den daraus abgeleiteten ZTU-Diagrammen (Abbildung 6.8 und Abbildung 6.9) sind diese Punkte daher zu einer Kurve mit dem Umwandlungsfortschritt 100 % verbunden. Der Umwandlungsfortschritt wurde in Schritten

von 10 % bestimmt und in die ZTU-Diagramme integriert (Saal et al., 2016). Anhand der Diagramme kann der Wärmebehandlungsprozess bei zukünftigen Anwendungen gezielt gewählt werden, wodurch das in Kapitel 3 beschriebene Teilziel der Prozessgestaltung erfüllt ist.

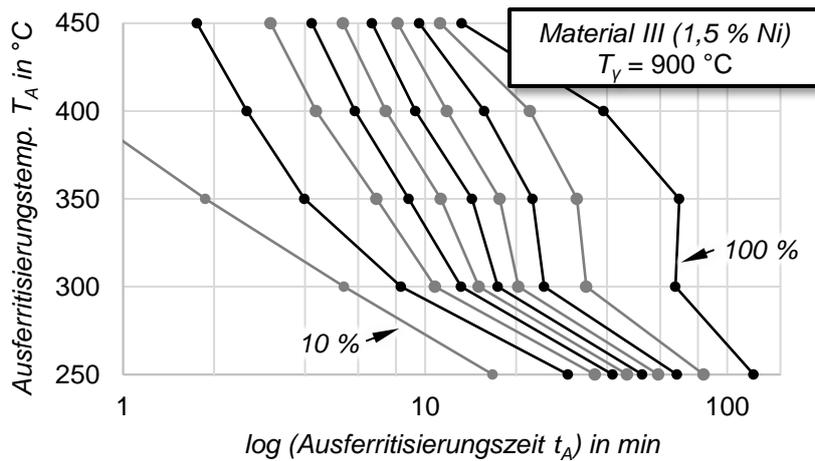
In den ZTU-Diagrammen des Materials I ist sowohl bei einer Austenitisierungstemperatur von 900 °C als auch bei 950 °C eine Zweiteilung der Umwandlungskurven erkennbar. Dies äußert sich als Knick der Umwandlungskurven bei $T_A = 400$ °C. Im Bereich zwischen 250 °C und 400 °C existiert eine C-Kurve mit maximaler Umwandlungsrate bei ca. 375 °C. Eine weitere C-Kurve deutet sich ab einer Ausferritisierungstemperatur von 400 °C an. Bhadeshia und Edmonds (1979) konnten diesen Effekt ebenfalls bei bainitischen Stählen feststellen und begründeten dies mit unterschiedlichen Umwandlungsmechanismen, welche zur Ausbildung eines unteren und eines oberen Bainits führen. Der erhöhte Nickelgehalt in Material II und III schwächt die Zweiteilung der Umwandlungskurven ab. Die ZTU-Diagramme für Material II (b) zeigen nur noch einen leichten Knick bei 400 °C. Bei Material III (c) ist keine Teilung mehr erkennbar.



a)

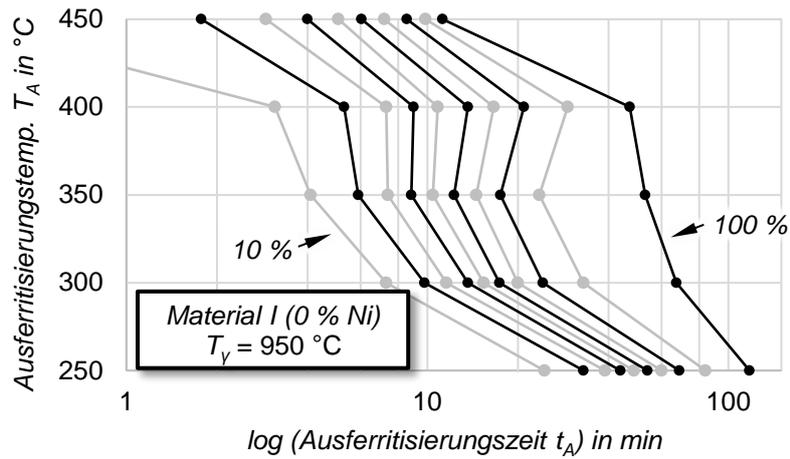


b)

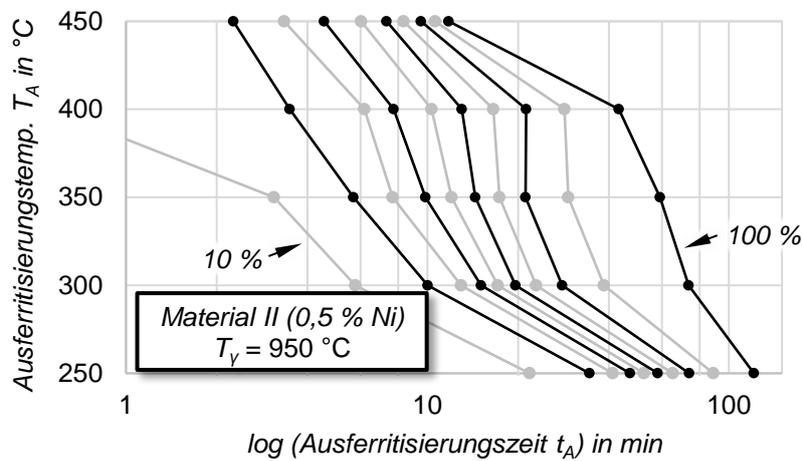


c)

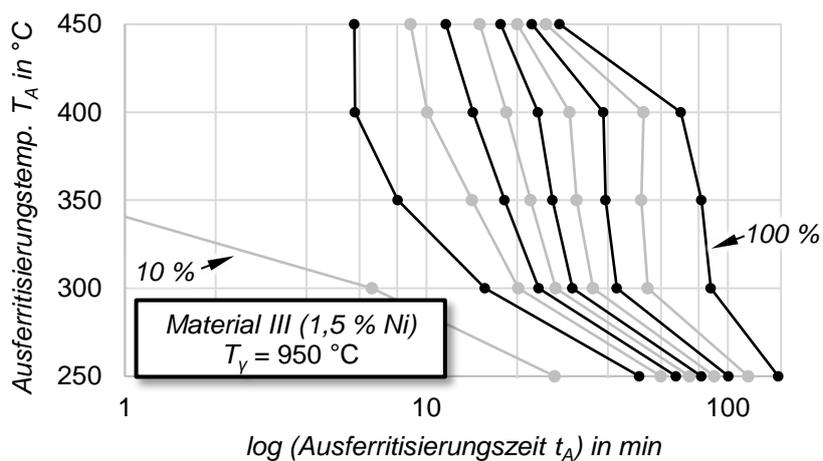
Abbildung 6.8: Isotherme ZTU-Diagramme im Temperaturbereich von 250 $^{\circ}\text{C}$ bis 450 $^{\circ}\text{C}$ für die Materialien I, II und III bei einer Austenitierungstemperatur von 900 $^{\circ}\text{C}$.



a)



b)



c)

Abbildung 6.9: Isotherme ZTU-Diagramme im Temperaturbereich von 250 °C bis 450 °C für die Materialien I, II und III bei einer Austenitierungstemperatur von 950 °C.

6.2 Kohlenstoffumverteilung

Die Ergebnisse aus der Analyse der Kohlenstoffumverteilung werden genutzt, um die Teilziele Prozessgestaltung sowie Prognose lokaler Eigenschaften zu erreichen. Der Wärmebehandlungsprozess soll so eingestellt werden können, dass die gewünschte Kohlenstoffkonzentration im Austenit erreicht wird. Zudem ist die lokale Kohlenstoffkonzentration entscheidend für die spätere Betrachtung der Umwandlung von Austenit zu Martensit.

Der Kohlenstoffgehalt des Austenits ändert sich sowohl während der Austenitisierung als auch der Ausferritisierung. Bei der Kohlenstoffanreicherung während der Austenitisierung sind vor allem die Austenitisierungstemperatur sowie der Siliziumgehalt der Legierung entscheidend (Voigt und Loper, 1984). Durch den Nickelgehalt der Materialien II und III wird der diffusionsgesteuerte Prozess verzögert. Dementsprechend ist für Material III die längste Austenitisierungszeit notwendig, um eine Kohlenstoffsättigung zu erreichen. Abbildung 6.10 zeigt die zeitlichen Änderungen der Gitterkonstanten von Material III bei der Austenitisierung. Sowohl bei einer Solltemperatur von 950 °C als auch 900 °C wird der Gleichgewichtszustand immer innerhalb der gewählten Glühdauer von 30 min erreicht.

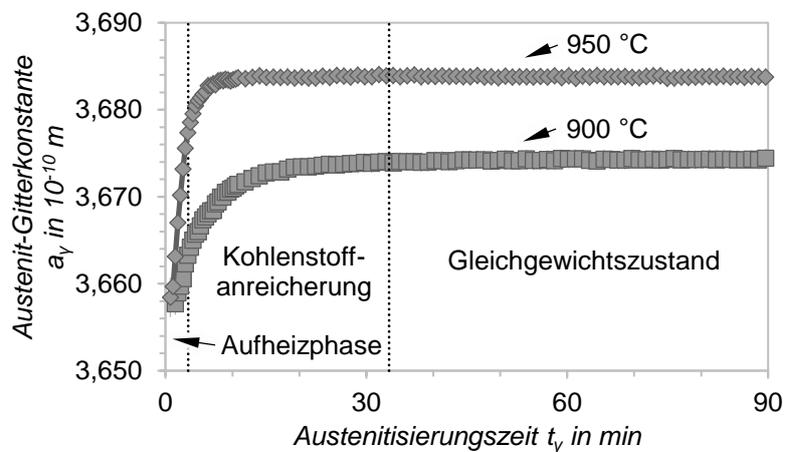


Abbildung 6.10: Zeitlicher Verlauf der Austenit-Gitterkonstanten während dem Aufheizen und Austenitisieren bei 900 °C und 950 °C für Material III.

Aufgrund der Ferritbildung in der Ausferritisierungsphase wird der Austenit mit Kohlenstoff angereichert. Die aus den Gitterkonstanten ermittelten zeitlichen Verläufe der Kohlenstoffgehalte sind für Material I ($T_\gamma = 900$ °C; $T_A = 300 / 350 / 400$ °C) in Abbildung 6.11 dargestellt. Analog zur Phasenumwandlung steigt der Kohlenstoffgehalt zu Beginn der Ausferritisierung schnell an und erreicht ein Maximum beziehungsweise einen Plateauzustand. Im Vergleich zur Ferritbildung tritt die Kohlenstoffanreicherung allerdings leicht verzögert auf. Zudem werden die höchsten Kohlenstoffgehalte bei mittleren Temperaturen (350 °C) erreicht.

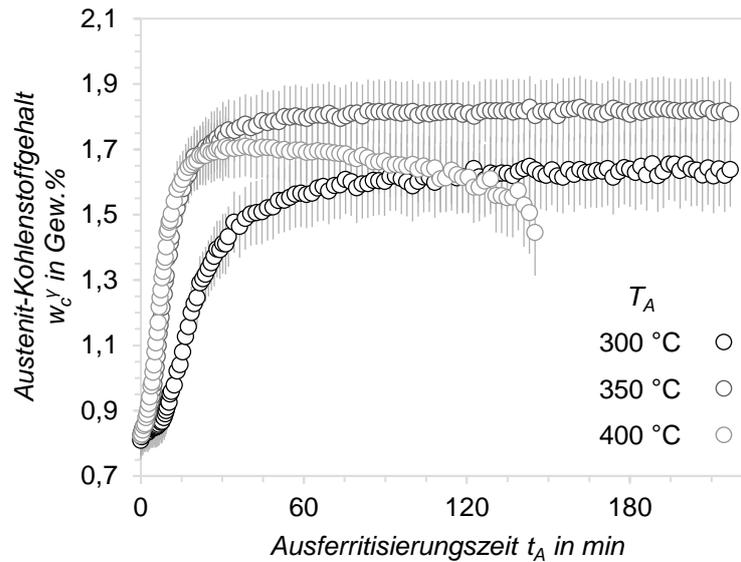


Abbildung 6.11: Austenit-Kohlenstoffgehalt während der Ausferritierung bei 300 °C, 350 °C und 400 °C.

Die Einflüsse von Austenitisierungstemperatur (vgl. Abbildung 6.12) und Nickelgehalt (vgl. Abbildung 6.13) sind deutlich schwächer als bei der Ferritbildung. Auch wenn die Ferritgehalte bei höheren Austenitisierungstemperaturen deutlich geringer ausfallen, sind die Austenit-Kohlenstoffkonzentrationen nahezu identisch.

Nickel verzögert die Kohlenstoffanreicherung deutlich. In Abbildung 6.13 ist zudem ein Einfluss auf den maximalen Kohlenstoffgehalt zu erkennen. Dieser wird mit zunehmendem Nickelanteil geringer. Der für die Ausferritierungstemperatur $T_A = 350$ °C gezeigte Trend gilt allerdings nicht bei allen Temperaturen.

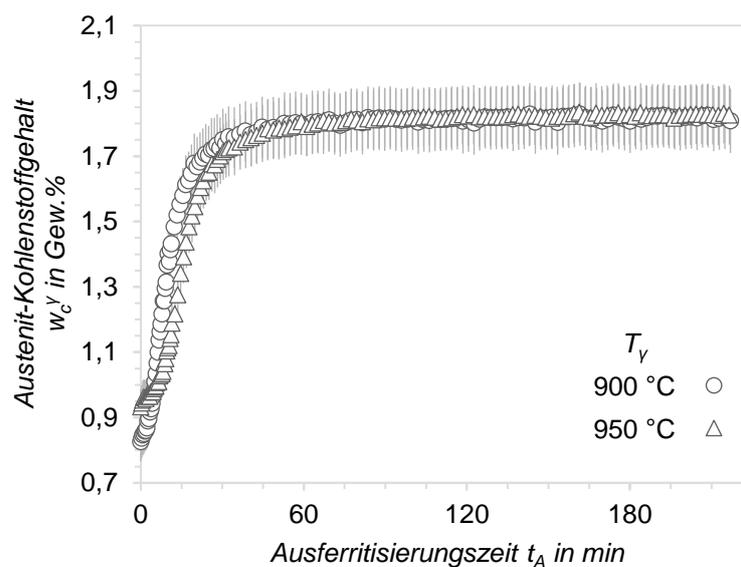


Abbildung 6.12: Austenit-Kohlenstoffgehalt während der Ausferritierung bei 350 °C nach einer Austenitisierung bei 900 °C bzw. 950 °C.

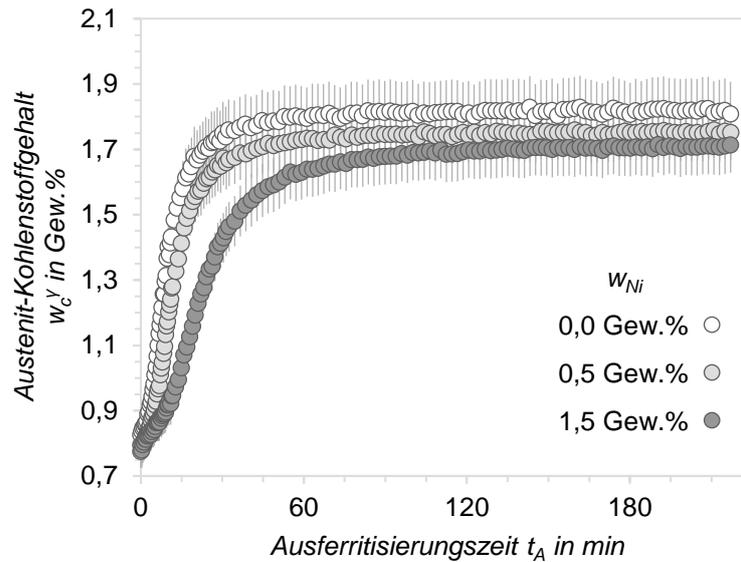


Abbildung 6.13: Austenit-Kohlenstoffgehalt während der Ausferritierung bei 350 °C für Material I, II und III.

Analog zu den Ferritvolumenanteilen zum Ende der Stufe I-Reaktion wurden anhand der Einzelversuche die maximalen Kohlenstoffgehalte im Austenit und die zugehörigen Ausferritierungszeiten ermittelt (Saal et al., 2016). Die beschriebenen Einflüsse sind in Abbildung 6.14 und Abbildung 6.15 für eine Austenitierungstemperatur von 900 °C sowie in Abbildung 6.16 und Abbildung 6.17 für 950 °C zusammengefasst. Wie bereits erwähnt, ist der Kohlenstoffgehalt bei $T_A > 300$ °C mit zunehmendem Nickelanteil geringer. Tiefere Temperaturen führen zu einem geringeren Einfluss von Nickel auf den maximalen Kohlenstoffgehalt. Dies gilt sowohl für die Austenitierungstemperatur von 900 °C als auch 950 °C. Die zeitliche Verzögerung der Kohlenstoffanreicherung durch Nickel ist bei allen Ausferritierungstemperaturen zu erkennen, am stärksten ist der Einfluss jedoch bei 300 °C und 350 °C.

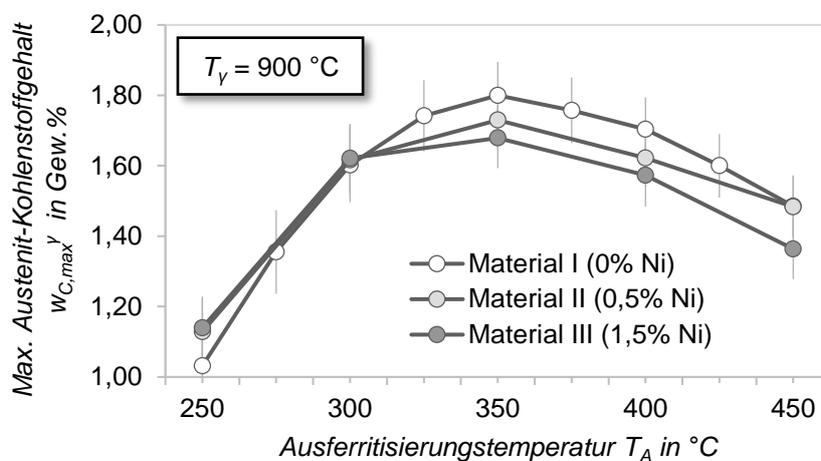


Abbildung 6.14: Maximale Austenit-Kohlenstoffgehalte für eine Austenitierung bei 900 °C.

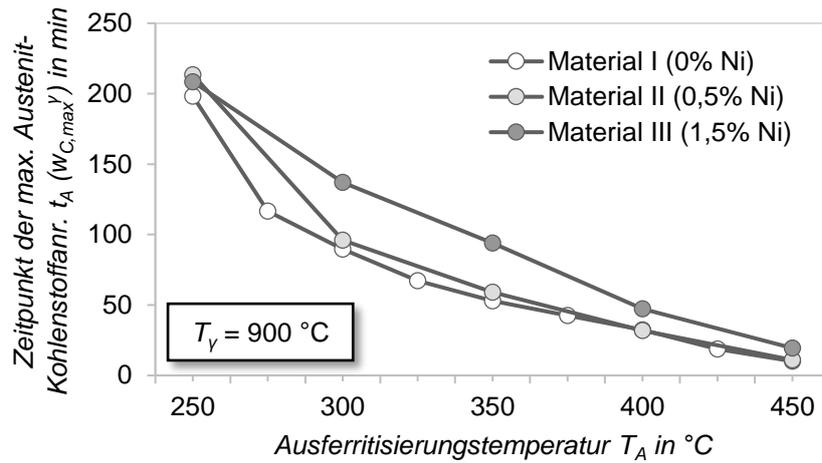


Abbildung 6.15: Zeitpunkte der maximalen Austenit-Kohlenstoffgehalte für eine Austenitisierung bei 900 °C.

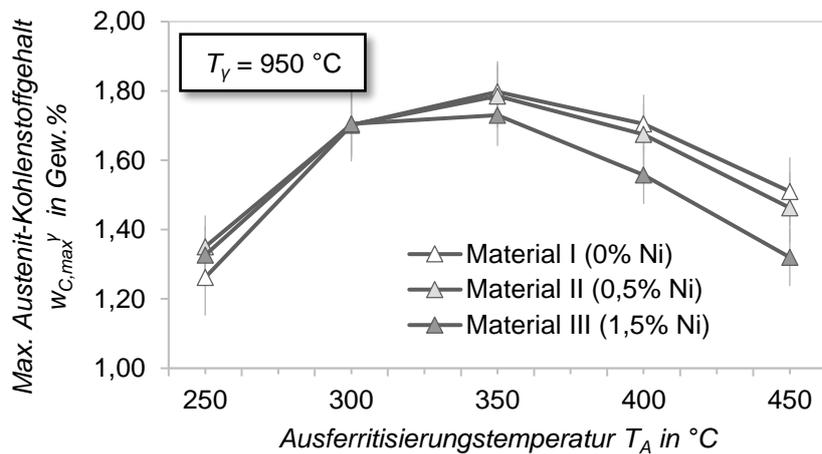


Abbildung 6.16: Maximale Austenit-Kohlenstoffgehalte für eine Austenitisierung bei 950 °C.

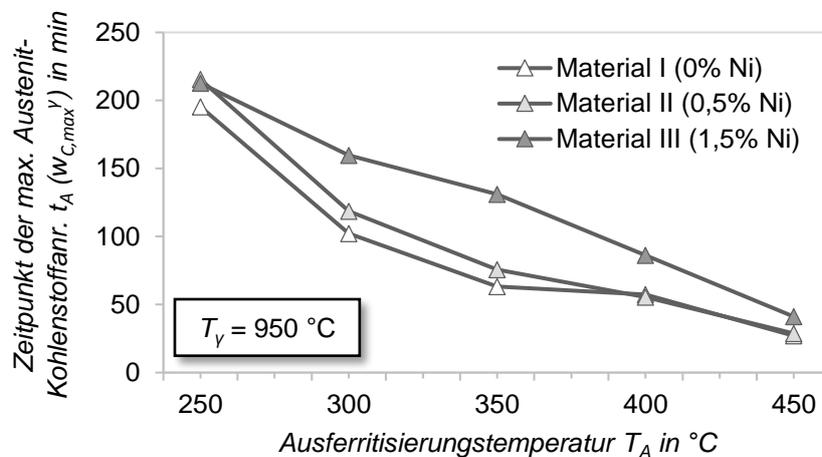


Abbildung 6.17: Zeitpunkte der maximalen Austenit-Kohlenstoffgehalte für eine Austenitisierung bei 950 °C.

6.3 Metallografische Gefügeanalysen

Auf Basis der ermittelten Ausferritisierungszeiten, zu denen das Ende der Stufe I-Reaktion eintritt, wurden Probekörper im Laborspiegelofen erzeugt und metallografisch analysiert. Die Mikroskopaufnahmen in Abbildung 6.18 zeigen die Gefügezusammensetzung der Materialien I, II und III nach einer dreißigminütigen Austenitisierung bei 900 °C und einer anschließenden Ausferritisierung zwischen 250 °C und 450 °C bis zum Ende der Stufe I-Reaktion. Die Behandlungszeiten entsprechen den Ergebnissen aus Abbildung 6.5. Die Aufnahmen zeigen jeweils die Probenmitte. Ferrit und Grafit erscheinen durch die Beraha-Martensit-Ätzung dunkel, während Austenit hell dargestellt wird.

Bei den höchsten Temperaturen von 450 °C geht das Ende der Stufe I und der Beginn des Austenitfallfalls in Stufe II nahtlos ineinander über. Das Ende der Stufe I-Reaktion ist daher kaum in der gesamten Probe zu erreichen. Lokal inhomogene Legierungszusammensetzungen führen dazu, dass einige Bereiche nicht zu Ferrit umwandeln, während der Austenit an anderer Stelle bereits zerfällt. In größeren Gebieten mit Ausdehnungen von ca. 20 µm – 30 µm kommt es zu keiner Ferritbildung. Der umgewandelte Ferrit tritt in Form von Bündeln mit ca. 20 µm – 40 µm Länge und ca. 3 µm – 5 µm Breite auf.

Bei einer Absenkung der Temperatur auf 400 °C entsteht ein deutlich homogeneres Gefüge, welches nur vereinzelt nicht umgewandelte Bereiche aufweist. Die Ferritplatten sind weiterhin grob und die Bündelstruktur ist gut zu erkennen. Sie weisen Abmessungen von ca. 20 µm – 30 µm Länge und ca. 2 µm – 3 µm Breite auf.

Mit tieferen Ausferritisierungstemperaturen werden die Ferritplatten zunehmend feiner und dichter, sodass sie mit dem Auflichtmikroskop kaum mehr aufgelöst werden können. Bei den niedrigsten Temperaturen entsteht ein dichtes Netzwerk aus Ferritplatten und Austenitgebieten, deren Durchmesser meist unter 1 µm liegen.

Der zusätzliche Anteil an Nickel in den Materialien II und III zeigt lediglich bei Ausferritisierungstemperaturen $T_A \geq 400$ °C einen erkennbaren Einfluss auf das Gefüge. Die Ferritbündel wachsen hier mit zunehmendem Nickelanteil etwas gröber. Bei den übrigen Temperaturen ist kein Einfluss erkennbar. Die Ferritbündeldichte bleibt auch bei Material III über die gesamte Matrix homogen. Seigerungseffekte des Nickels sind nicht zu erkennen.

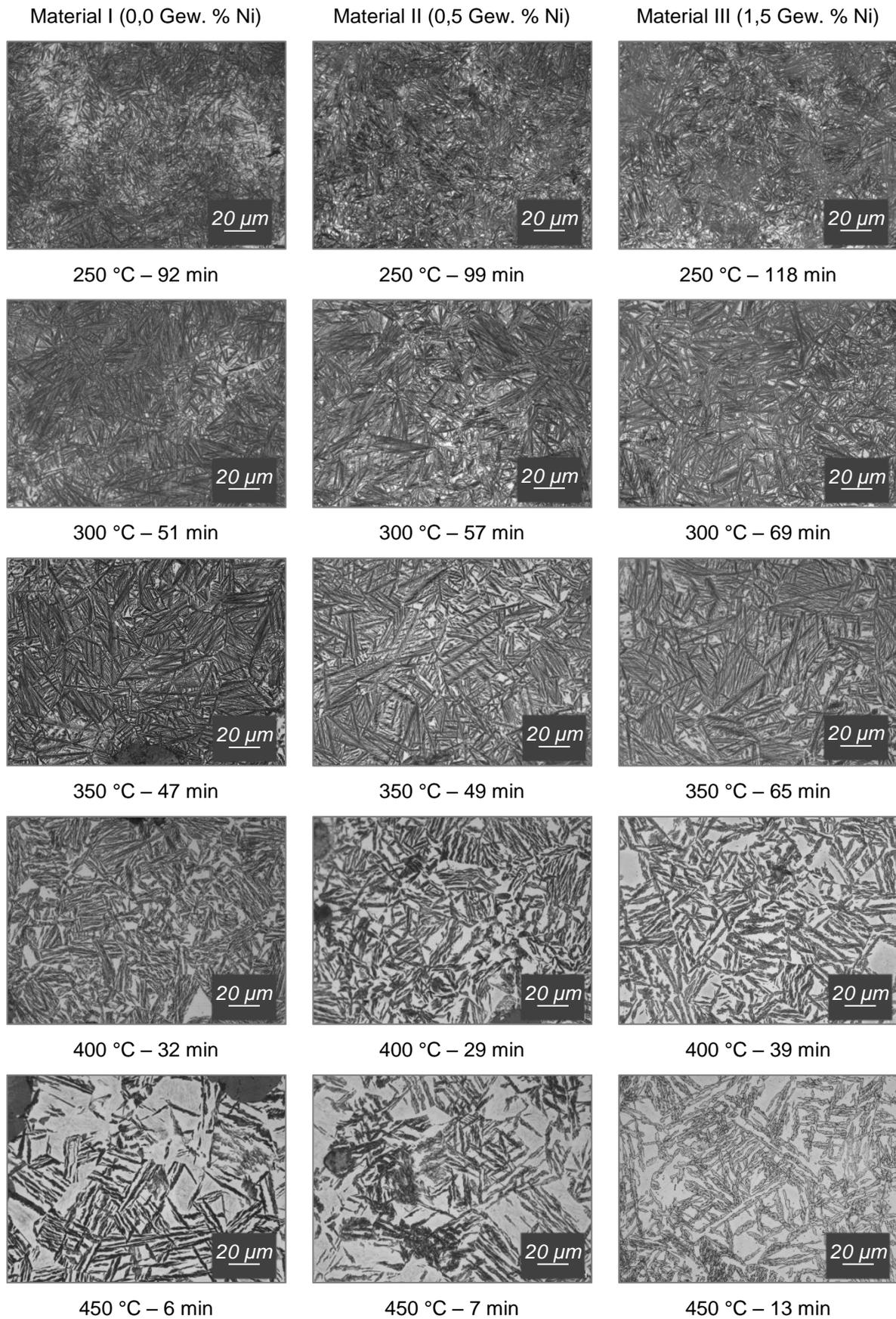


Abbildung 6.18: Mikrostruktur zum Ende der Stufe I-Reaktion.

6.4 Atomsondentomografie

Die bisher vorgestellten Ergebnisse aus Neutronendiffraktometrie und Metallografie dienen vor allen Dingen der Sicherstellung einer gezielten Prozessgestaltung. Lokale Eigenschaftsgradienten innerhalb von Phasengrenzen wurden hierbei jedoch nicht betrachtet. Durch die in diesem Abschnitt dargestellten Ergebnisse der Atomsondentomografie wird dem zweiten Teilziel dieser Arbeit, der Prognose lokaler Eigenschaften und hierbei insbesondere der lokalen Kohlenstoffumverteilung begegnet.

Die Probenspitzen für die Analysen mittels Atomsondentomografie konnten in einer Tiefe bis zu 225 nm gemessen werden. Die Aufnahmen einer bei 300 °C ausferritisierten ADI-Probe mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) in Abbildung 6.19 zeigen, dass dies in der Größenordnung von ein bis zwei Ferritbündelbreiten liegt. Allerdings existieren auch vereinzelt Austenitgebiete dieser Größe.

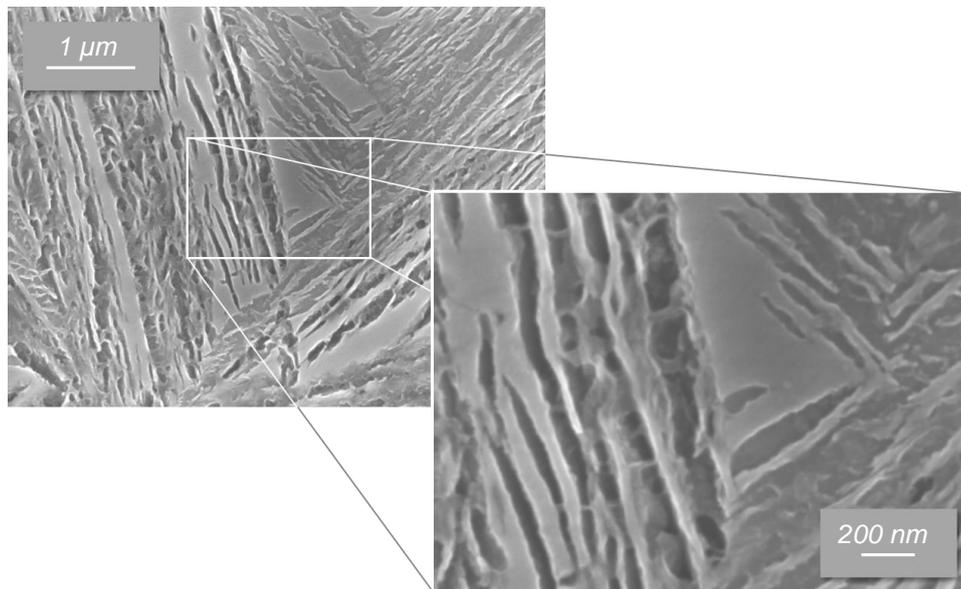


Abbildung 6.19: REM-Aufnahmen einer bei 300 °C ausferritisierten ADI-Probe.

Abbildung 6.20 zeigt die Kohlenstoffverteilung in einer bei 300 °C ausferritisierten Probe. Zur genaueren Interpretation der Ergebnisse wurden die Daten in einem zylindrischen Volumen analysiert, welches ebenfalls in der Abbildung dargestellt ist. Die Atomkonzentrationen in Abbildung 6.21 stellen radial gemittelte Werte entlang der Zylindermesslänge dar. Ein zusammenhängender Bereich mit einer erhöhten Kohlenstoffkonzentration von ca. 9,4 At. % ist scharf von einem Bereich mit einer Kohlenstoffkonzentration unter 1 At. % abgegrenzt. Diese sind angereicherter Austenit sowie Ferrit. Die Kohlenstoffkonzentration im Austenit nahe der Ferritphasengrenze beträgt umgerechnet ca. 2,1 Gew. %. Werden ausschließlich Kohlenstoff und Eisen berücksichtigt, liegt die Kohlenstoffkonzentration bei ca. 2,4 Gew. % und somit ca. 0,8 Gew. % über dem Ergebnis aus der Neutronendiffraktometrie, welche die Verhältnisse gemittelt über den gesamten Austenit

wiederspiegelt. Innerhalb des Ferrits sind kleinere Kohlenstoffanreicherungen erkennbar. Der Siliziumgehalt ist über beide Phasen homogen und beträgt ca. 5,6 At. %.

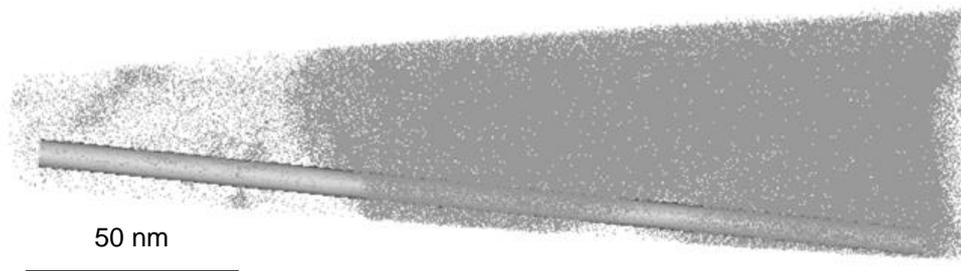


Abbildung 6.20: Kohlenstoffverteilung an einer Austenit-Ferrit Phasengrenze. Die Elementkonzentrationen in Abbildung 6.21 werden radial über den dargestellten Messzylinder gemittelt.

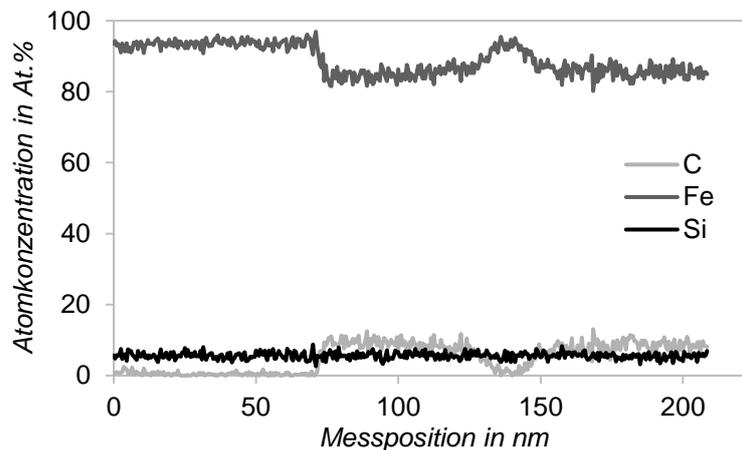


Abbildung 6.21: Atomkonzentrationen der Elemente C, Fe und Si an einer Austenit-Ferrit Phasengrenze.

Die Messergebnisse in Abbildung 6.22 und Abbildung 6.23 zeigen hauptsächlich eine Eisen-Silizium-Matrix mit Kohlenstoffgehalt unter 1 At. % (Saal et al., 2016). Folglich handelt es sich um Ferrit. Darin eingelagert sind Gebiete mit erhöhter Kohlenstoffkonzentration, welche eine Breite von ca. 10 nm aufweisen. Die Kohlenstoffgehalte von ca. 25 At. % weisen darauf hin, dass es sich hierbei um Carbide handelt. Das Verhältnis von Eisen und Kohlenstoff lässt vermuten, dass es sich um Übergangscarbide wie ϵ -Carbide ($\text{Fe}_{2,4}\text{C}$) handelt, welche auch im unteren Bainit in Stählen auftreten (Christian, 2002).

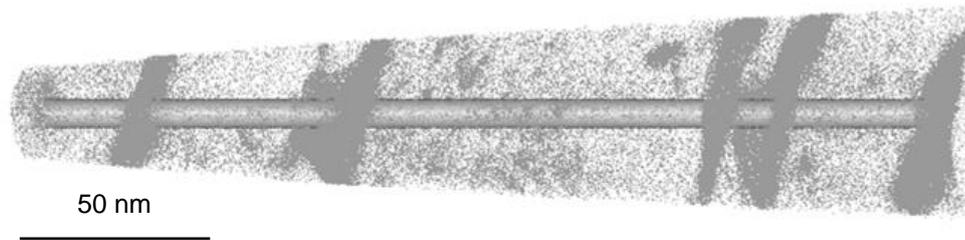


Abbildung 6.22: Kohlenstoffverteilung in einem Ferritgebiet. Die Elementkonzentrationen in Abbildung 6.23 werden radial über den dargestellten Messzylinder gemittelt.

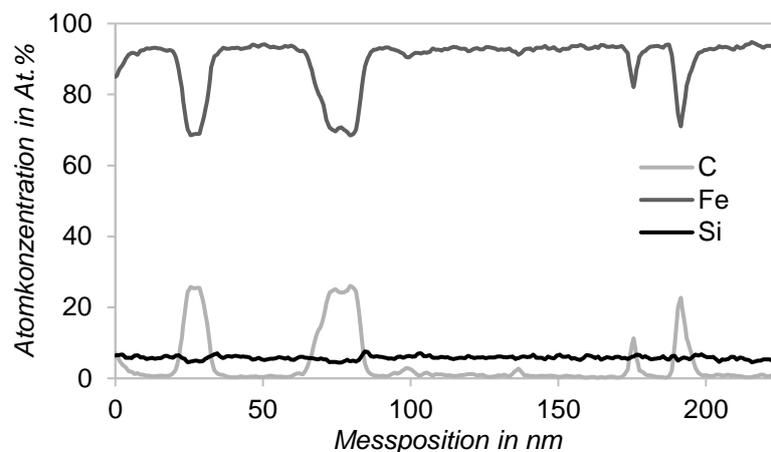


Abbildung 6.23: Atomkonzentrationen der Elemente C, Fe und Si in einem Ferritgebiet.

Abbildung 6.24 und Abbildung 6.25 zeigen die Kohlenstoffverteilung in einem Austenitgebiet. Die Kohlenstoffkonzentration steigt innerhalb der Messstrecke von ca. 2,5 At. % (ca. 0,6 Gew. %) auf ca. 3,2 At. % (ca. 0,7 Gew. %). Das Herausrechnen des Siliziumanteils führt zu ca. 0,05 Gew. % höheren Kohlenstoffkonzentrationen. Diese Werte liegen sehr deutlich unter dem aus der Neutronendiffraktometrie ermittelten Wert von 1,6 Gew. % und sogar unter dem aus Gleichung 2.7 berechneten initialen Kohlenstoffgehalt nach der Austenitisierung. Dies könnte darauf hindeuten, dass die Kohlenstoffanreicherung während der Austenitisierung nicht im gesamten Austenit gleichmäßig verläuft. Da die genaue Position der Messstelle innerhalb des Austenits nicht ermittelbar ist, bedürfte es weiterer Messungen, um die absoluten Werte zu bestätigen. Da im Bereich der Austenit-Ferrit-Phasengrenze allerdings deutlich höhere Kohlenstoffkonzentrationen ermittelt wurden, ist davon auszugehen, dass ein signifikanter Gradient der Kohlenstoffkonzentration innerhalb eines Austenitgebietes vorliegt. Der Siliziumgehalt steigt ebenfalls innerhalb der Messstrecke von ca. 4,4 At. % auf ca. 6 At. %.

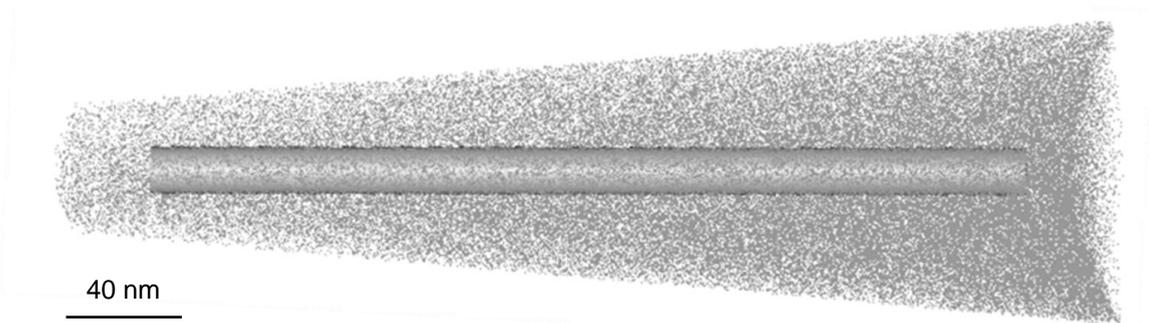


Abbildung 6.24: Kohlenstoffverteilung in einem Austenitgebiet. Die Elementkonzentrationen in Abbildung 6.25 werden radial über den dargestellten Messzylinder gemittelt.

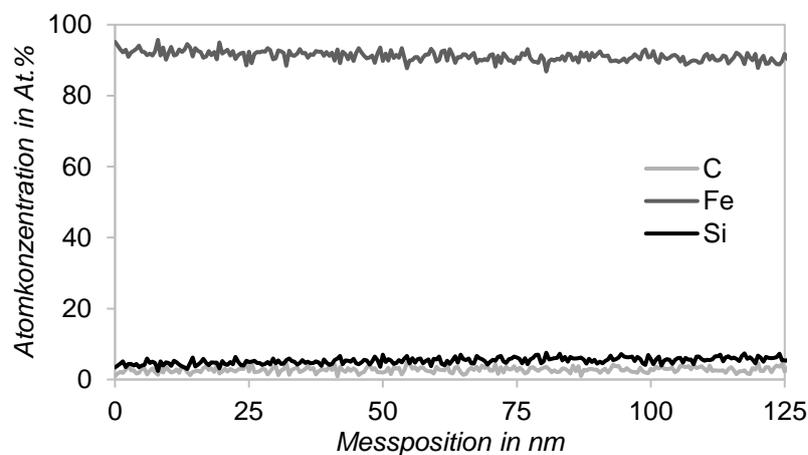


Abbildung 6.25: Atomkonzentrationen der Elemente C, Fe und Si in einem Austenitgebiet.

6.5 Martensitbildung bei Unterkühlung

Bei der thermisch induzierten Martensitbildung, welche im Folgenden beschrieben wird, steht die Sicherstellung einer gezielten Prozessgestaltung im Vordergrund. Gleichwohl wird mit den Ergebnissen dieses Abschnitts die Voraussetzung für das dritte Teilziel dieser Arbeit, der Analyse der Martensitbildung in ADI, geschaffen. Da die thermische Martensitbildung in den allermeisten Fällen jedoch ein Resultat des Wärmebehandlungsprozesses ist, wird sie – von der mechanischen Martensitbildung getrennt – unter dem Aspekt der Prozessgestaltung betrachtet.

Aus den Daten der Dilatometerexperimente (vgl. Abschnitt 5.4) erfolgte die Ableitung der Martensitstarttemperaturen M_S für die Materialien I und III. Abbildung 6.26 zeigt die Ergebnisse für das unlegierte Material I. Für die drei Ausferritisierungstemperaturen 300 °C, 350 °C und 400 °C sind die ermittelten Temperaturen sowie Trendlinien als Polynome zweiter Ordnung dargestellt. Bei den jeweils längsten Ausferritisierungszeiten konnte keine M_S -Temperatur oberhalb der Raumtemperatur gemessen werden. Die rechteckigen Markierungen in Abbildung 6.26 deuten an,

dass die tatsächlichen M_S -Temperaturen unter 30 °C liegen. Diese Punkte gingen nicht in die Berechnung der Trendlinien ein. Die Trendlinie der M_S -Temperatur fällt bei der höchsten Ausferritierungstemperatur $T_A = 400\text{ °C}$ am schnellsten unter Raumtemperatur, bei $T_A = 300\text{ °C}$ am langsamsten.

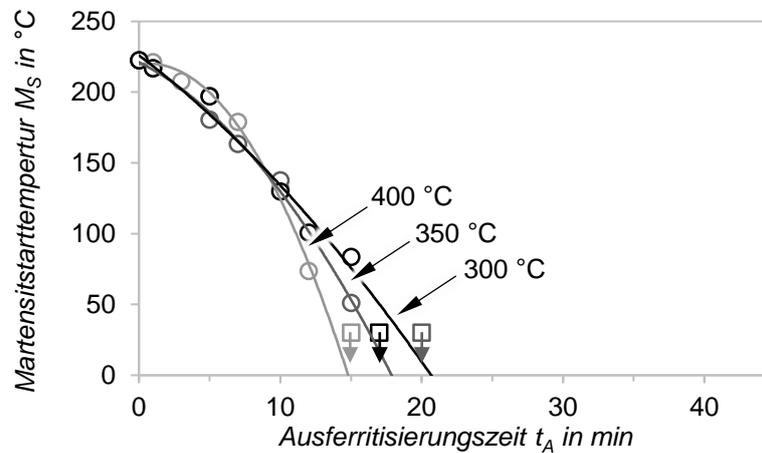


Abbildung 6.26: Martensitstarttemperaturen M_S in Abhängigkeit der Ausferritierungstemperatur und -zeit für Material I.

Durch den erhöhten Nickelanteil in Material III fallen die M_S -Temperaturen deutlich langsamer ab als bei Material I (vgl. Abbildung 6.27). Für die Ausferritierungsparameter $T_A = 300\text{ °C}$, $t_A = 30\text{ min}$ lag M_S im nicht erfassbaren Bereich unter 40 °C . Der tatsächliche Abfall ist ab $t_A = 20\text{ min}$ daher etwas steiler zu vermuten. Für $T_A = 350\text{ °C}$ führten alle untersuchten Ausferritierungszeiten zu M_S -Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur. Die Gültigkeit der Trendlinie im extrapolierten Bereich kann daher nicht beurteilt werden. Eine Auffälligkeit zeigt sich bei den Ergebnissen mit 400 °C . M_S fällt zwischen einer Ausferritierungszeit von 15 min und 17 min steil unter Raumtemperatur ab. Die durchgezogene Trendlinie, welche ausschließlich die gemessenen Ergebniswerte berücksichtigt, entspricht daher nicht den realen Gegebenheiten. Die gestrichelte Trendlinie zeigt einen entsprechend angepassten Verlauf.

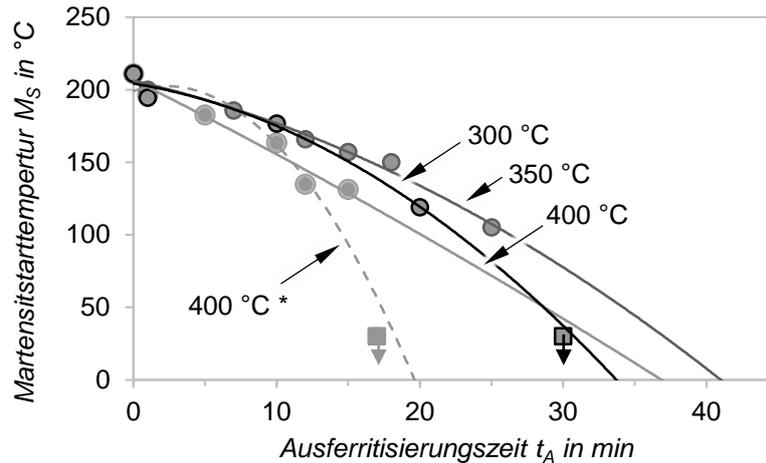


Abbildung 6.27: Martensitstarttemperaturen M_S in Abhängigkeit der Ausferritierungstemperatur und -zeit für Material III.

Die M_S -Temperaturen geben Aufschluss über den Beginn der Martensitbildung, jedoch zeigen sie nicht, wie viel Austenit zu Martensit umwandelt. Hierfür liefern die Abkühllexperimente mit Laborspiegelofen und Kryostat (vgl. Abschnitt 5.4) Erkenntnisse. In Abbildung 6.28 sind die gestreuten Intensitäten der Austenit (311) Streuebene normiert dargestellt. Die Abbildung zeigt den Abfall der gestreuten Intensitäten bei der Abkühlung am Beispiel von Material I und einer Ausferritierungstemperatur von 400 °C.

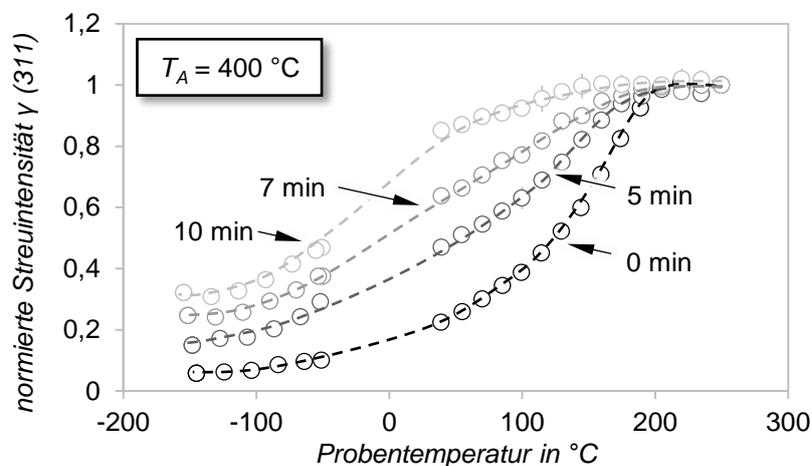


Abbildung 6.28: Normierte Streuintensität des Austenit (311) Reflexes bei Abkühlung. Das Beispiel zeigt Ergebnisse von Material I bei einer Ausferritierungstemperatur von 400 °C.

Bei Temperaturen oberhalb von ca. 200 °C sind die gestreuten Intensitäten konstant. Die entsprechende M_S -Temperatur aus den Dilatometerexperimenten beträgt 222,5 °C. Nach Unterschreiten von M_S fällt die Intensität schnell ab. Die durch Spiegelofen und Kryostat ermittelten Intensitäten lassen sich durch angenäherte sigmoidale Verläufe verknüpfen. Mit längerer Ausferritierungszeit

fällt die relative gestreute Intensität weniger ab. Bei Temperaturen von ca. -100 °C bleibt der Austenitgehalt annähernd konstant. Dies ist durch das Erreichen der Martensitfinishtemperatur begründet.

Die Matrix-Phasenvolumenanteile sind aus Abschnitt 6.1 in Abhängigkeit der Ausferritisierungstemperatur und -zeit bekannt. Die Phasenvolumenanteile während der Abkühlung sind proportional zu den gestreuten Intensitäten (vgl. Gleichung 2.11). Daher können sie direkt aus den relativen Intensitäten ermittelt werden. Die durchgezogenen Linien in Abbildung 6.29 bis Abbildung 6.34 entsprechen den Verläufen des Austenitvolumengehalts in der Matrix aus Abschnitt 6.1. Die Multiplikation der jeweiligen Werte mit den relativen Intensitäten bei 40 °C bzw. -150 °C resultiert in den gestrichelten bzw. gepunkteten Verläufen.

Wie Abbildung 6.29 für die Ausferritisierung von Material I bei 300 °C verdeutlicht, kommt es bei der Abkühlung auf 40 °C zu keiner Martensitbildung, wenn die Ausferritisierungszeit mindestens 17 min betrug. Die weitere Abkühlung auf -150 °C führt jedoch zu einer Umwandlung. Für $t_A = 25\text{ min}$ beträgt der Abfall des Austenit-Matrixgehalts ca. 7 Vol. \% . Die entsprechenden Daten für Material III (Abbildung 6.30) zeigen qualitativ vergleichbare Verläufe, jedoch mit einer signifikanten zeitlichen Verzögerung.

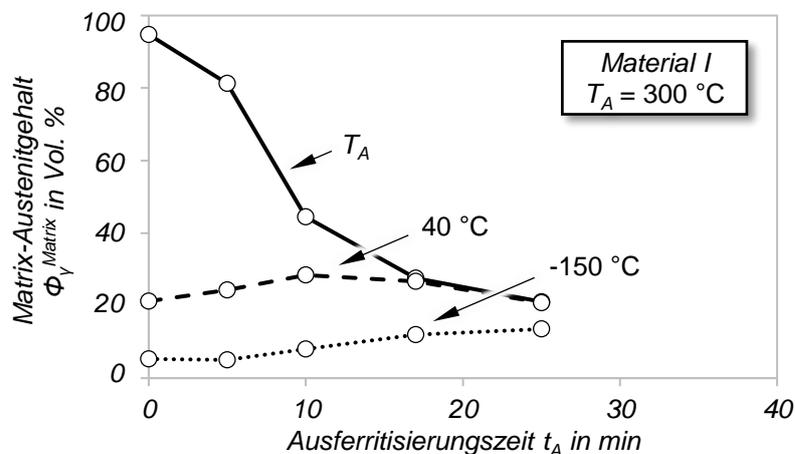


Abbildung 6.29: Matrix-Austenitgehalt in Abhängigkeit der Ausferritisierungszeit bei einer Ausferritisierungstemperatur von 300 °C sowie nach Abkühlung auf 40 °C und -150 °C für Material I.

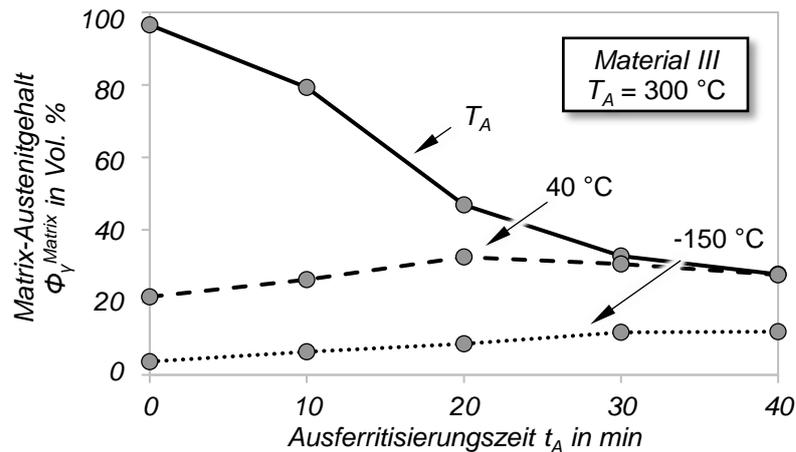


Abbildung 6.30: Matrix-Austenitgehalt in Abhängigkeit der Ausferritisierungszeit bei einer Ausferritisierungstemperatur von 300°C sowie nach Abkühlung auf 40°C und -150°C für Material III.

Bei höheren Ausferritisierungstemperaturen wird der Anteil der Martensitbildung unter Raumtemperatur größer. In Abbildung 6.33 ist für 400°C zu erkennen, dass nach einer zehnmütigen Ausferritisierung nahezu kein Martensit bei der Abkühlung auf Raumtemperatur entsteht. Die weitere Unterkühlung auf -150°C führt jedoch zu einem Abfall des Austenit-Matrixgehalts um 26 Vol. %. Zeitlich verzögert gilt dies wiederum auch für Material III (Abbildung 6.34). Die Ergebnisse bei einer Ausferritisierungstemperatur von 350°C liegen zwischen denen für 300°C und 400°C (vgl. Abbildung 6.31 und Abbildung 6.32).

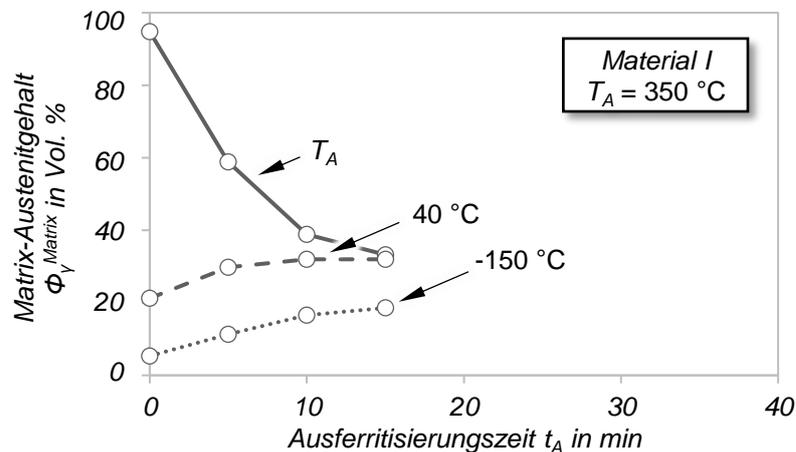


Abbildung 6.31: Matrix-Austenitgehalt in Abhängigkeit der Ausferritisierungszeit bei einer Ausferritisierungstemperatur von 350°C sowie nach Abkühlung auf 40°C und -150°C für Material I.

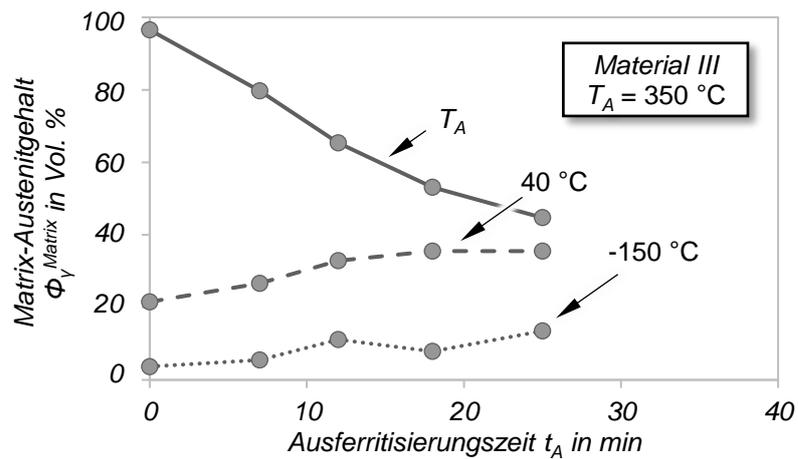


Abbildung 6.32: Matrix-Austenitgehalt in Abhängigkeit der Ausferritisierungszeit bei einer Ausferritisierungstemperatur von 350°C sowie nach Abkühlung auf 40°C und -150°C für Material III.

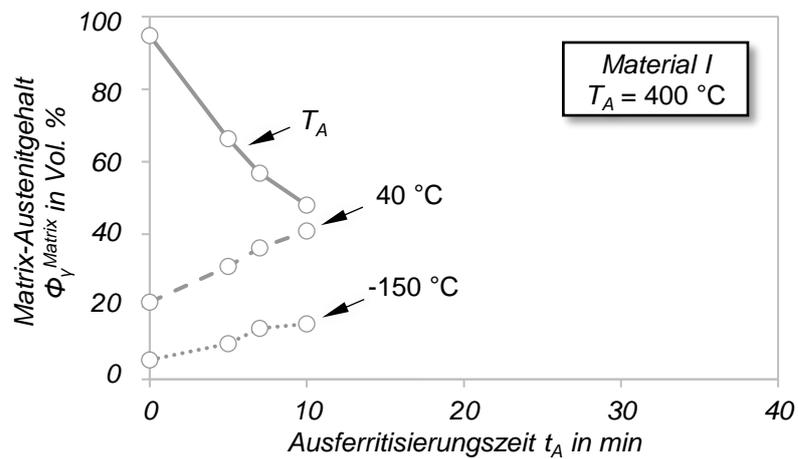


Abbildung 6.33: Matrix-Austenitgehalt in Abhängigkeit der Ausferritisierungszeit bei einer Ausferritisierungstemperatur von 400°C sowie nach Abkühlung auf 40°C und -150°C für Material I.

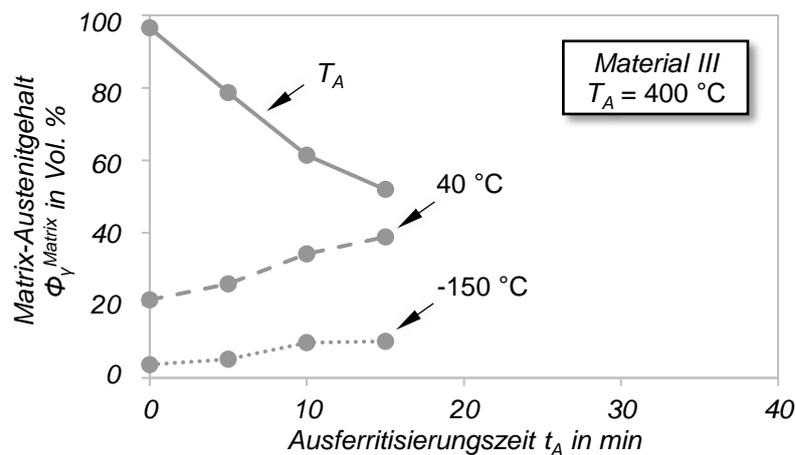


Abbildung 6.34: Matrix-Austenitgehalt in Abhängigkeit der Ausferritisierungszeit bei einer Ausferritisierungstemperatur von 400 °C sowie nach Abkühlung auf 40 °C und -150 °C für Material III.

6.6 Mechanische Eigenschaften

Durch die Wärmebehandlung mit den Ausferritisierungstemperaturen 300 °C , 350 °C und 400 °C wurden drei Klassen von ADI-Werkstoffen hergestellt. Abbildung 6.35 zeigt die Spannungs-Dehnungs-Kurven am Beispiel von Material I. Die höchsten Festigkeiten werden durch die niedrigste Ausferritisierungstemperatur von $T_A = 300\text{ °C}$ erreicht. Die duktilsten Materialien wurden bei der höchsten Temperatur von $T_A = 400\text{ °C}$ hergestellt. Die aus den Spannungs-Dehnungs-Kurven aller Versuche abgeleiteten Zugfestigkeiten R_m , Streckgrenzen $R_{p0,2}$, Bruchdehnungen A und Elastizitätsmoduln E sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die Werte entsprechen jeweils dem Mittelwert aus zwei Proben.

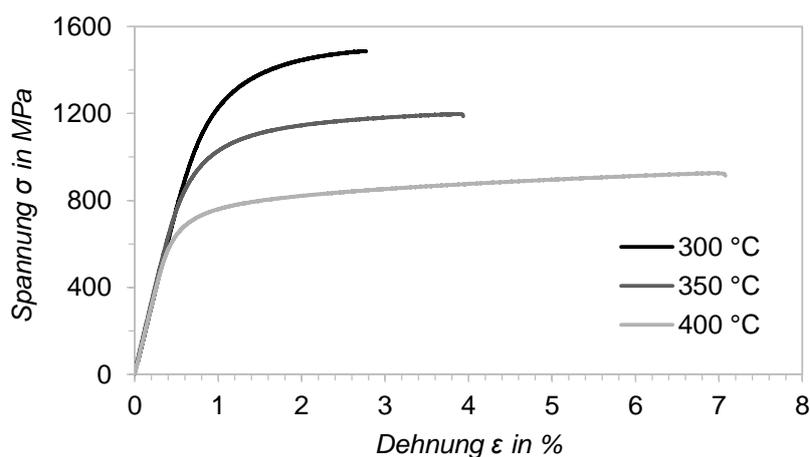


Abbildung 6.35: Spannungs-Dehnungs-Kurven von drei ADI-Proben aus Material I für die Ausferritisierungstemperaturen 300 °C , 350 °C und 400 °C .

Streckgrenzen und Zugfestigkeit fallen mit ansteigender Ausferritisierungstemperatur, während sich die Bruchdehnung proportional zur Ausferritisierungstemperatur verhält. Die Elastizitätsmoduln zeigen keine eindeutige Abhängigkeit von der Ausferritisierungstemperatur. Aus Zugversuchen ermittelte Elastizitätsmoduln weisen eine relativ hohe Ungenauigkeit auf, werden hier jedoch angegeben, um die Größenordnung zu verdeutlichen. Höhere Genauigkeiten bietet beispielsweise die interferometrische Ermittlung (Heine, 2003, S. 123). Dies erklärt die Schwankungen der abgeleiteten Werte.

Tabelle 6.1: Aus dem Zugversuch ermittelte Werkstoffkenngrößen.

Material	T_A in °C	R_m in MPa	$R_{p,0,2}$ in MPa	A in %	E in GPa
I (0 Gew. % Ni)	300	1486	1233	1.6	152
	350	1190	955	3.1	156
	400	931	703	6.2	156
II (0,5 Gew. % Ni)	300	1456	1212	1.3	161
	350	1167	938	3.7	157
	400	905	652	4.4	159
III (1,5 Gew. % Ni)	300	1404	1159	1.7	156
	350	1071	863	2.7	168
	400	850	628	3.4	166

Die für ADI-Werkstoffe geltenden Mindestanforderungen nach DIN EN 1564:2011 wurden lediglich bei $T_A = 300$ °C erreicht. Hier genügen die Materialkennwerte den Mindestanforderungen für den Werkstoff EN GJS 1400-1. Bei den übrigen Proben konnte die Mindestanforderung bezüglich der Bruchdehnung nicht erreicht werden. Die Ursache hierfür sind vermutlich Carbide und nicht-metallische Einschlüsse in Form von MgO- oder MgS-Partikeln. Diese reduzieren die Bruchdehnung von ADI und Gusseisen deutlich (Sobota et al., 2012, Heckmann und Stets, 2014). Entsprechende Einschlüsse konnten mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl.: *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) in den Ausgangsmaterialien gefunden werden. Entscheidend für die Entstehung der Einschlüsse ist der Restmagnesiumanteil, welcher daher nicht über 0,06 Gew. % liegen sollte (Schelnberger, Pustal und Bührig-Polaczek, 2014). Bei den eingesetzten Materialien lag der Restmagnesiumgehalt zwischen 0,061 Gew. % und 0,066 Gew. % (vgl. Tabelle 5.1) und damit leicht über dem empfohlenen Grenzwert.

Die Ergebnisse der Druckversuche in Abbildung 6.36 und Tabelle 6.2 zeigen einen Abfall der 0,2 %-Stauchgrenze $\sigma_{d,0,2}$ mit ansteigender Ausferritisierungstemperatur. Die Bruchstauchungen ε_{dB} steigen mit höheren Temperaturen hingegen an. Die Auswertung der Druckmoduln E_d ist wie bei der Elastizitätsmodulbestimmung im Zugversuch fehlerbehaftet. Allerdings ist hier ein Anstei-

gen der Druckmoduln mit ansteigender Ausferritisierungstemperatur zu verzeichnen. Die Druckfestigkeiten sind ebenfalls in Tabelle 6.2 angegeben. Aufgrund der hohen Bruchstauchungen der Proben mit einer Ausferritisierungstemperatur von 400 °C liegen die Druckfestigkeiten bei diesen Proben am höchsten, obwohl sie die geringsten 0,2 %-Stauchgrenzen aufweisen. Ab einer Stauchung von ca. 15 % zeigen die Spannungs-Stauchungs-Kurven dieser Proben, wie am Beispiel des Materials I in Abbildung 6.36 zu sehen ist, eine Verfestigung, die sich in einer Krümmungsänderung bemerkbar macht.

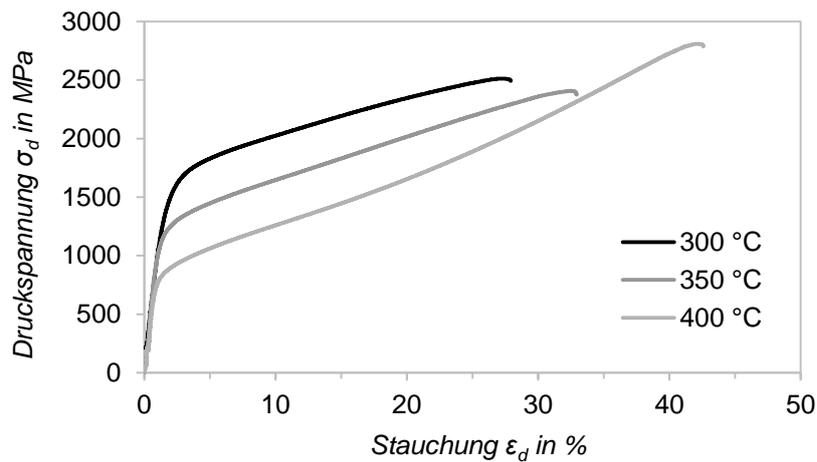


Abbildung 6.36: Spannungs-Stauchungs-Kurven von drei ADI-Proben aus Material I für die Ausferritisierungstemperaturen 300 °C, 350 °C und 400 °C.

Tabelle 6.2: Aus dem Druckversuch ermittelte Werkstoffkenngrößen.

Material	T_A in °C	σ_{dB} in MPa	$\sigma_{d,0,2}$ in MPa	ϵ_{dB} in %	E_d in GPa
I (0 Gew. % Ni)	300	2573	1182	25.4	105
	350	2374	1008	30.1	131
	400	2718	738	39.3	131
II (0,5 Gew. % Ni)	300	2512	1334	26.1	125
	350	2384	981	31.4	130
	400	2772	733	38.6	138
III (1,5 Gew. % Ni)	300	2528	1239	27.7	123
	350	2615	923	34.7	127
	400	2551	674	35.8	142

Die Ergebnisse der Mikrohärtmessungen (HV 0,1) für die drei Materialien und Ausferritisierungstemperaturen zwischen 250 °C und 450 °C zeigt Abbildung 6.37. Jeder Wert entspricht dabei dem Mittelwert von mindestens drei Mikrohärtmessungen. Die Mikrohärtensinken zwischen 250 °C und 400 °C mit zunehmender Ausferritisierungstemperatur und verlaufen somit proporti-

onal zu den Streck- bzw. Stauchgrenzen im Zug- und Druckversuch. Bei höheren Ausferritierungstemperaturen steigen die Härten wiederum an, was auf eine Carbidbildung während der beginnenden Stufe II-Reaktion hindeutet. Der leicht erhöhte Austenitgehalt durch Legierung mit Nickel führt zu tendenziell niedrigeren Härtewerten.

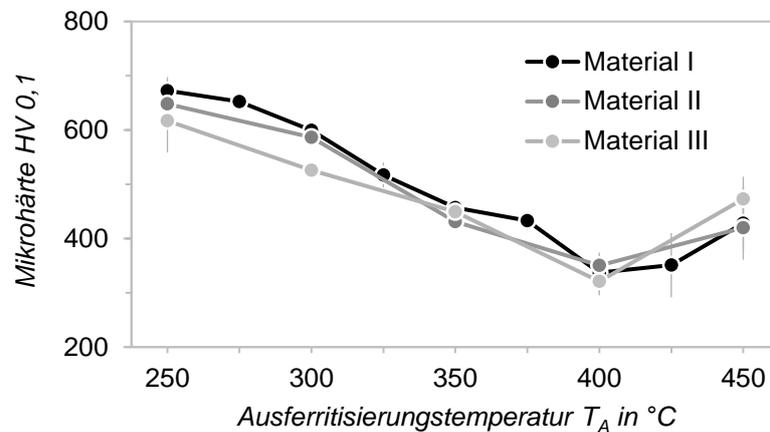


Abbildung 6.37: HV 0,1 Mikrohärten der Materialien I, II und II in Abhängigkeit der Ausferritierungstemperatur.

7 Mechanisch induzierte Martensitbildung

In Kapitel 6 standen die Teilziele einer gezielten Prozessgestaltung sowie der Prognose lokaler Eigenschaften im Vordergrund. Mit den im Folgenden dargestellten Ergebnissen zur mechanisch induzierten Martensitbildung werden die Eigenschaften von ADI-Werkstoffen um den Einfluss von Belastungen erweitert. In Verbindung mit den bisherigen Erkenntnissen wird damit das für die Auslegung relevante Materialverhalten erfasst.

Gefügeaufnahmen der unterschiedlich stark gestauchten Druckproben lassen die Bildung von Martensit erkennen. In Abbildung 7.1 sind Schlibfbilder einer undeformierten sowie einer um 41 % gestauchten Probe dargestellt. Durch die eingesetzte Beraha-Martensit-Ätzung erscheint hellbraun gefärbter Martensit in den Austenitgebieten der gestauchten Probe. Die Braunfärbung ist nicht homogen. In einigen Bereichen ist eine Strukturierung zu erkennen. Die Korngrößen des Martensits können mit dem Lichtmikroskop nicht aufgelöst werden und liegen dementsprechend unter $1\ \mu\text{m}$. Der Flächenanteil an hellbraunen Martensitbereichen steht in keinem direkt auswertbaren Zusammenhang zum Phasenvolumenanteil, zumal die Zeit des Ätzmittelangriffs bei unterschiedlichen Gefügeaufnahmen Schwankungen unterliegt. Für quantitative Phasenanalysen werden daher im Folgenden ausschließlich die Ergebnisse aus der Neutronendiffraktometrie herangezogen.

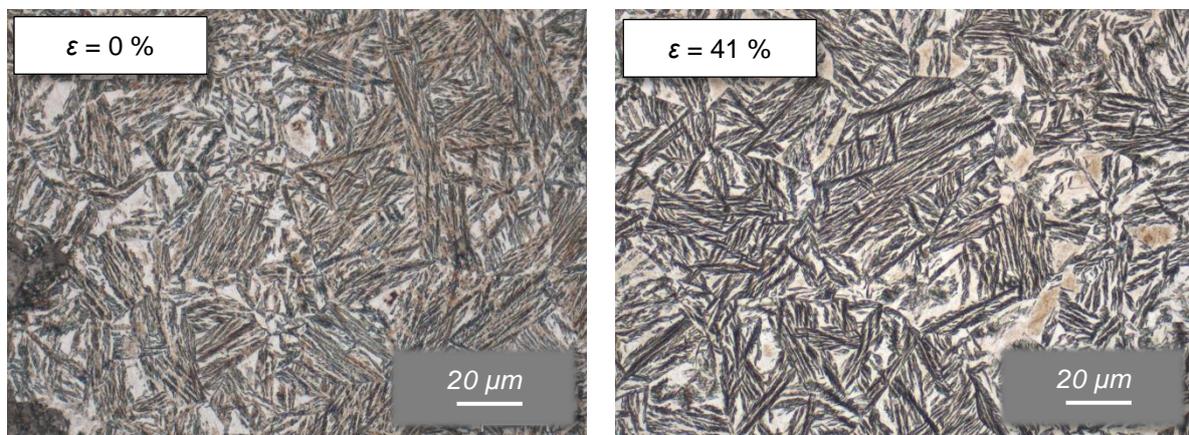


Abbildung 7.1: Mikrostruktur von undeformiertem (links) und um 41 % gestauchtem ADI (rechts) am Beispiel von Material I ($T_A = 400\ \text{°C}$). Durch die Ätzung nach Beraha und Shpigler (1977) erscheint Ferrit dunkel, Austenit hell und Martensit braun.

7.1 Stufenweise Bestimmung deformationsinduzierter Phasenumwandlungen

Durch die Deformation der Druckproben erhalten die Kristallite eine Vorzugsorientierung. Diese Textur beeinflusst je nach Ausprägung die gestreuten Intensitäten. Die zur Visualisierung von Texturen verwendeten Polfiguren beschreiben relative oder absolute Streuintensitäten in Abhängigkeit der Probenpositionierung zum einfallenden Strahl. In Abbildung 7.2 sind Polfiguren des

Ferrit (110) Reflexes in einer unbelasteten sowie einer um 40 % gestauchten ADI-Probe gegenübergestellt. Der Mittelpunkt wird als Pol bezeichnet und entspricht der Streuintensität bei einer Probenkipfung um $\chi = 90^\circ$. Der Außenkreis ist der Äquator. An ihm werden die Streuintensitäten für $\chi = 0^\circ$ dargestellt. Der Umlaufwinkel entspricht der Probenrotation um den Winkel φ von 0° bis 360° . In der Darstellungsform in Abbildung 7.2 sind die Werte normiert und werden als *mrd* (engl.: *multiples of random distribution*) abgebildet.

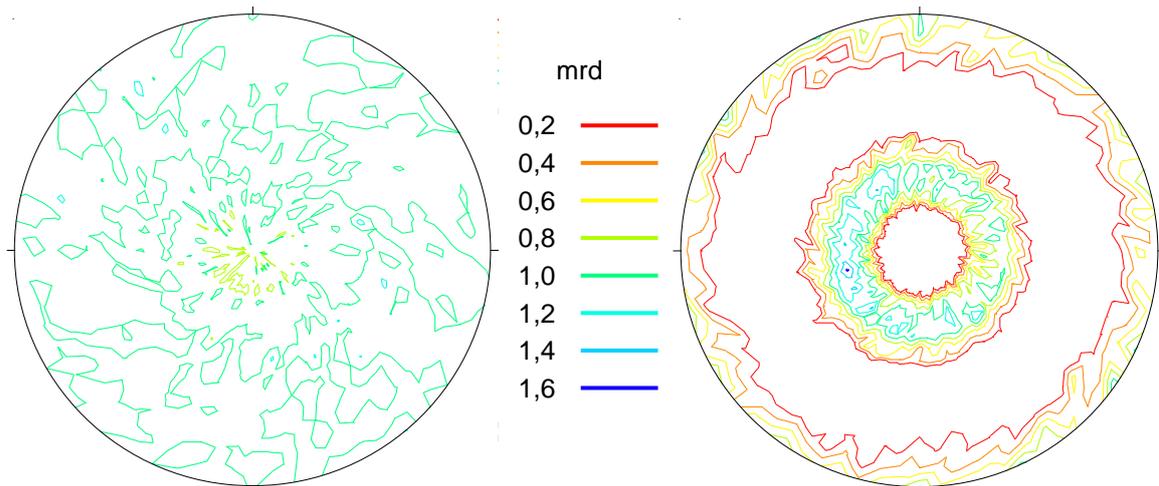


Abbildung 7.2: Polfiguren des Ferrit (110) Reflexes für eine undeformierte (links) und eine um 40 % gestauchte Druckprobe (rechts).

Die undeformierte Probe zeigt eine annähernd regellose Kornorientierung. Die Polfigur der gestauchten Probe hingegen zeigt eine starke Abhängigkeit von der Probenneigung, die Probenrotation beeinflusst die Streuintensität jedoch kaum. Für die Auswertungen der am Instrument SPODI durchgeführten Messungen sind die Streuintensitäten am Äquator von Bedeutung, da die Proben mit vertikal ausgerichteter Längsachse ($\chi = 0^\circ$) gemessen wurden. Weil die Proben während der Messung zudem um die Längsachse rotiert wurden, gleichen sich die geringfügigen Schwankungen um den Winkel φ aus. Abbildung 7.3 zeigt die nachträglich symmetrisierten Polfiguren aus Abbildung 7.2.

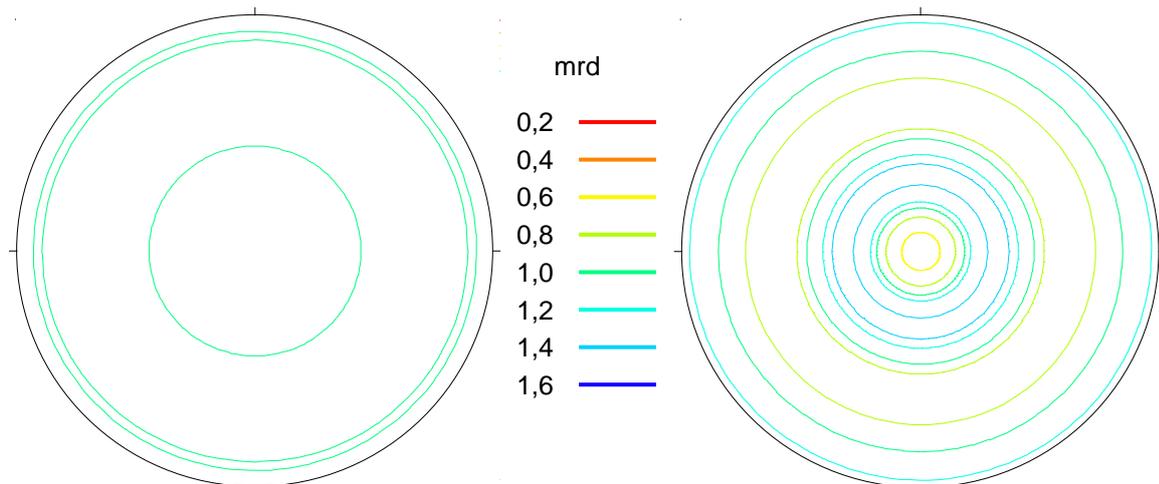


Abbildung 7.3: Symmetrisierte Polfiguren des Ferrit (110) Reflexes für eine undeformierte (links) und eine um 40 % gestauchte Druckprobe (rechts).

Die Texturinformationen gingen unter Verwendung des E-WIMV Modells in die Phasenanalyse mit dem Programm MAUD ein. Abbildung 7.4 zeigt die zu erreichende Abbildungsgenauigkeit der experimentell ermittelten Daten mit dem mathematischen Modell. Die experimentellen Daten sind als Kreise, das Modell als durchgezogene Linie dargestellt. Der Differenzplot darunter stellt die streuwinkelabhängige Abweichung dar.

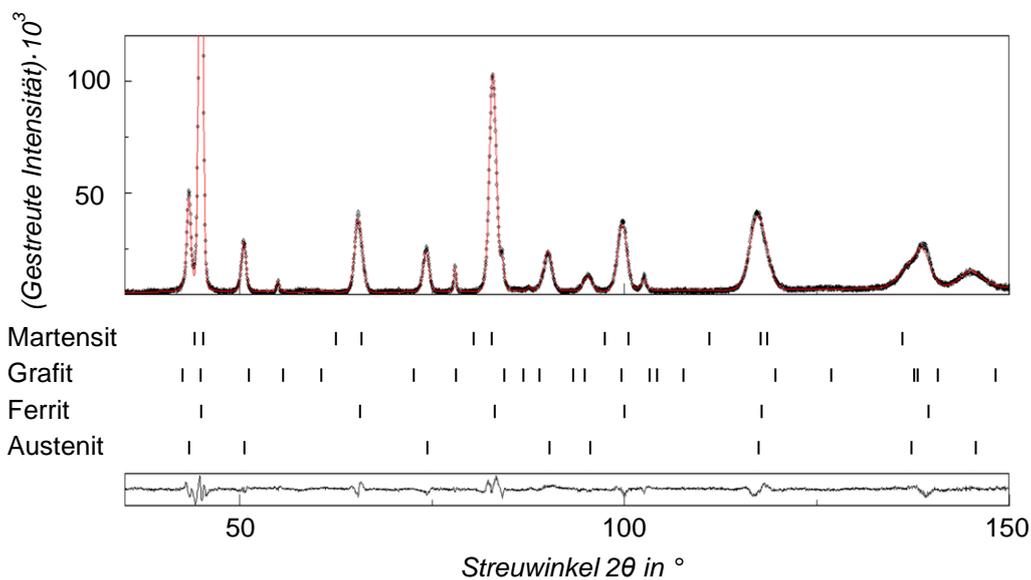


Abbildung 7.4: Modell (Linie) und experimentell ermittelte Daten (Kreise) des Diffraktogramms einer ADI-Probe ($T_A = 300 \text{ °C}$; $w_{Ni} = 0,5 \text{ Gew. \%}$; $\varepsilon = 0 \text{ \%}$).

Abbildung 7.5 zeigt die mit der Software MAUD, unter Berücksichtigung der Texturinformation ermittelten Phasenvolumenanteile von Austenit, Ferrit, Martensit und Grafit in Abhängigkeit der Stauchung.

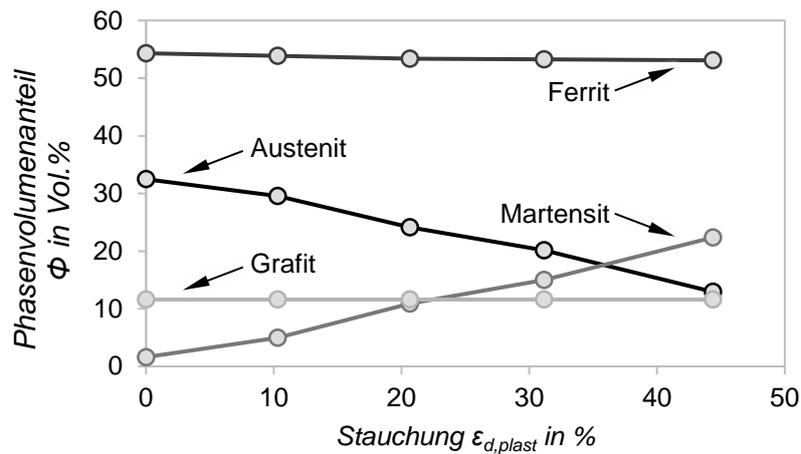


Abbildung 7.5: Verlauf der Phasenvolumenanteile von Austenit, Ferrit, Martensit und Grafit in Abhängigkeit der Probendeformation ($T_A = 350^\circ\text{C}$; $w_{Ni} = 0,5\%$).

Die Grafitkugeln werden durch die Deformation stark texturiert. Die Analyse der Grafitreflexe zur Bestimmung des Grafitphasengehalts stellt somit eine potenzielle Fehlerquelle dar. Zudem ist keine Änderung des Grafitphasengehalts zu erwarten. Daher ist er bei allen Analysen konstant auf 11,6 Vol. % gehalten. Dieser Wert ergab sich aus der Analyse undeformierter Proben mit der Software MAUD und entspricht in guter Näherung dem Ergebnis der chemischen Analyse des Ausgangsmaterials (vgl. Tabelle 5.1). Die Abweichungen bei den Materialien I, II und III liegen zwischen 0,3 Vol. % und 0,6 Vol. %. Der Phasenvolumenanteil des Ferrits ist eine verfeinerbare Größe. Durch die Deformation kommt es zu keiner Änderung des Ferritanteils. Dies zeigt, dass die Phasenvolumenanteile reproduzierbar in unabhängigen Analysen bestimmt werden konnten. Signifikante Änderungen treten ausschließlich bei den Phasengehalten von Austenit und Martensit auf. In den folgenden Abbildungen sind daher aus Gründen der Übersichtlichkeit stets nur die Phasenvolumenanteile des Austenits dargestellt. Der Anstieg der Martensitanteile entspricht dabei dem Abfall des Austenitphasengehalts.

Die Änderungen der Austenitphasenanteile im Druckversuch sind in Abbildung 7.6 bis Abbildung 7.8 zusammengefasst. In jedem Diagramm sind die Verläufe für die Ausferritierungstemperaturen 300°C , 350°C und 400°C für jeweils eines der Materialien I, II und III dargestellt. Der Austenitgehalt der Druckproben im undeformierten Zustand ist durch die Wärmebehandlung bestimmt. Höhere Ausferritierungstemperaturen führen zu höheren Austenitanteilen. Das Legieren mit Nickel führt ebenfalls zu größeren Austenitgehalten in den Druckproben (vgl. Abschnitt 6.1). Durch die zunehmende Stauchung der Druckproben wandelt der Austenit sukzessive zu Martensit um. Bei den Proben mit einer Ausferritierungstemperatur von 300°C werden die Kurven bei hohen Stauchungen wieder flacher. Dies deutet auf das Ende der Martensitbildung hin. Der Abfall der Austenitphasengehalte ist in Proben mit der höchsten Ausferritierungstemperatur von 400°C

am größten und bei der niedrigsten Temperatur von 300 °C am geringsten. Dies trifft auf alle untersuchten Nickelgehalte zu.

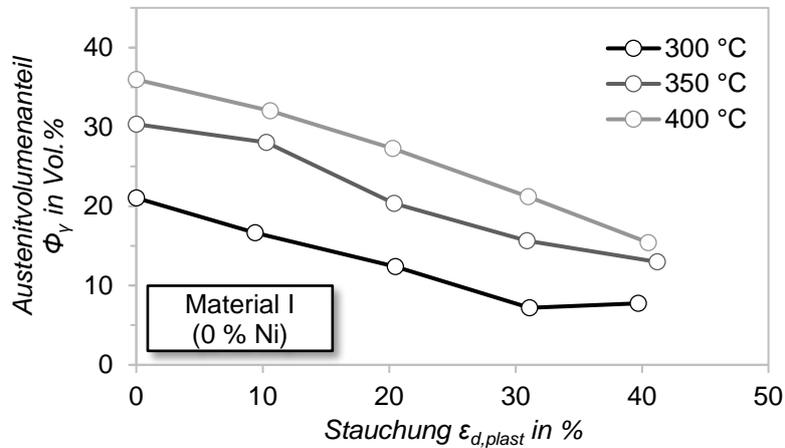


Abbildung 7.6: Austenitvolumenanteile in Abhängigkeit der Stauchung von Druckproben aus Material I.

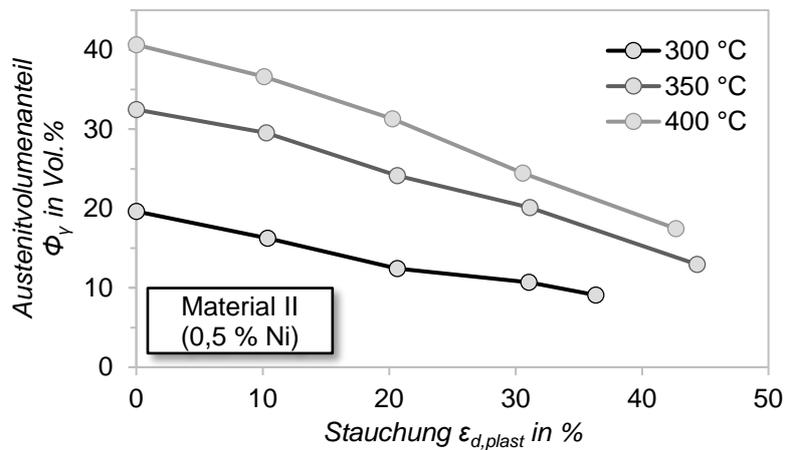


Abbildung 7.7: Austenitvolumenanteile in Abhängigkeit der Stauchung von Druckproben aus Material II.

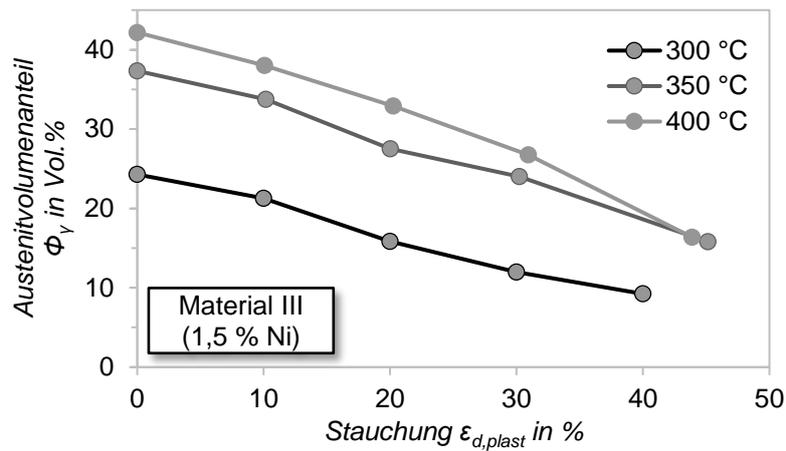


Abbildung 7.8: Austenitvolumenanteile in Abhängigkeit der Stauchung von Druckproben aus Material III.

Bei den Messungen der gedehnten Zugproben fand keine Texturanalyse statt. Die im Vergleich zu den Druckversuchen schwachen Deformationsgrade resultierten in schwachen Texturen, wie Polfigurmessungen zeigten. Die Verläufe der Austenitphasenanteile in Abhängigkeit der Dehnung sind in Abbildung 7.9 zusammengestellt. Aufgrund der Dehnung von maximal 5,5 % im Fall der bei 400 °C ausferritisierten Zugprobe sind die Änderungen der Phasenvolumengehalte gering. Aus diesem Grund wurde auf die Modellierung der Martensitphase bei der Rietveld-Verfeinerung verzichtet. Bei sehr geringen Phasenanteilen zeigten sich starke Schwankungen der ermittelten Werte. Dies ist in erster Linie damit zu erklären, dass sich die Streuintensität in diesen Fällen kaum von der Intensität des Untergrundes abhebt. Die ermittelten Phasengehalte hängen dadurch hauptsächlich von der Qualität der Untergrundfunktion ab, welche den Verlauf der Intensität aufgrund inkohärenter Streuung als Funktion des Streuwinkels 2θ beschreibt. Die Martensitgehalte wurden daher indirekt über den Abfall der Austenit-Streuintensitäten ermittelt.

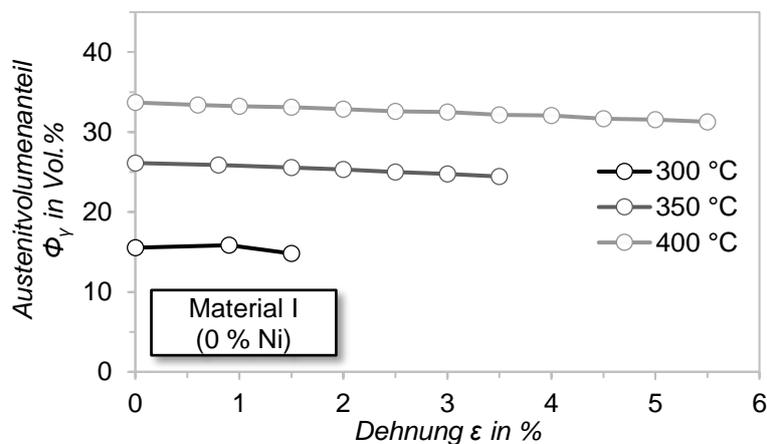


Abbildung 7.9: Austenitvolumenanteile in Abhängigkeit der Dehnung von Zugproben aus Material I.

Die Austenitphasenanteile der Zugproben im ungedehnten Ausgangszustand zeigen dieselbe Abhängigkeit von der Ausferritierungstemperatur wie bei den Druckproben. Allerdings liegen sie unter den Werten der Druckproben. Als Ursache hierfür konnten Temperaturabweichungen bei der Wärmebehandlungen identifiziert werden. Bei der Wärmebehandlung der Zugproben im Salzbad wurde sowohl die Ofentemperatur als auch die Temperatur in der Mitte einer Vergleichsprobe überwacht. Dabei wurden keine signifikanten Abweichungen identifiziert. Die Temperaturregelung des Spiegelofens, in dem auch die Druckproben wärmebehandelt wurden, erfolgt über ein Thermoelement im Probeninneren. Meier (2016, S. 111) untersuchte die Temperaturhomogenität innerhalb der Spiegelofenproben. Dabei stellte er fest, dass die Proben temperatur in Richtung Mantel- und Stirnflächen ansteigt. Die mittlere Proben temperatur ist daher um ca. 1 % erhöht. Eine erhöhte Temperatur sowohl während der Austenitisierung als auch der Ausferritierung führt zu höheren Austenitgehalten (vgl. Abschnitt 6.1). Da die Temperaturabweichung relativ zur absoluten Temperatur verläuft, ist die absolute Abweichung während der Austenitisierung am höchsten. Daher ist der Effekt vor allem auf eine zu hohe Austenitisierungstemperatur zurückzuführen.

Die Austenitphasenanteile in Abbildung 7.9 nehmen mit zunehmender Dehnung ab. Für die Ausferritierungstemperaturen 400 °C und 350 °C ist ein linearer Verlauf in annähernd gleicher Steigung festzustellen. Für 300 °C stehen lediglich drei Messpunkte zur Verfügung, da das Material eine sehr geringe Bruchdehnung aufweist. Der zwischenzeitliche Anstieg des Austenitanteils ist physikalisch nicht zu erklären und daher auf die Toleranzen bei der Phasenanalyse zurückzuführen.

7.2 In-situ-Bestimmung deformationsinduzierter Phasenumwandlungen

Die Untersuchungen am Instrument STRESS-SPEC ermöglichen die Analyse der Martensitbildung mit zunehmender Deformation an einer Probe. Somit können eventuelle Unterschiede bei Probenmaterial oder Wärmebehandlung vermieden werden. Am Instrument STRESS-SPEC können Diffraktogramme in deutlich kürzeren Messzeitintervallen aufgenommen werden als am Instrument SPODI, wenngleich lediglich die gestreuten Intensitäten jeweils eines Austenit- und eines Ferritreflexes aufgenommen werden können.

Die Reduzierung auf die Austenit (111) und Ferrit (110) Streuintensitäten führen zu einer deutlichen Vereinfachung bei der Berücksichtigung der Textur. Dies belegen die für diese Reflexe gemessenen Polfiguren bei unterschiedlichen Deformationszuständen. Verwendet man für die Berechnung der Austenit- und Ferritphasenvolumenanteile nach Gleichung 2.16 für die Streuintensitäten $I_{\gamma,111}$ und $I_{\alpha,110}$ die Summen der Streuintensitäten aus allen φ - und χ -Positionen (Gleichung 7.1), gleichen sich Vorzugsorientierungen aus.

$$I_{Ges} = \sum_{\chi=0^{\circ}}^{90^{\circ}} \sum_{\varphi=0^{\circ}}^{360^{\circ}} I_{hkl}^{\chi,\varphi} \quad \text{Gleichung 7.1}$$

Verwendet man hingegen die Summen der Streuintensitäten am Äquator (Gleichung 7.2), entspricht dies der Situation der nachfolgend dargestellten In-situ-Messungen.

$$I_{\ddot{A}quator} = \sum_{\varphi=0^{\circ}}^{360^{\circ}} I_{hkl}^{\chi=0,\varphi} \quad \text{Gleichung 7.2}$$

Abbildung 7.10 zeigt die Matrix-Phasenanteile von Austenit und Ferrit in Abhängigkeit der Stauchung, welche durch die Intensitäten I_{Ges} bzw. $I_{\ddot{A}quator}$ berechnet wurden. Die Abweichungen betragen absolut maximal 1 Vol. % und liegen somit deutlich unter den Fehlergrößen der Messmethode. Daher müssen keine Texturkorrekturen bei den In-situ-Messungen durchgeführt werden.

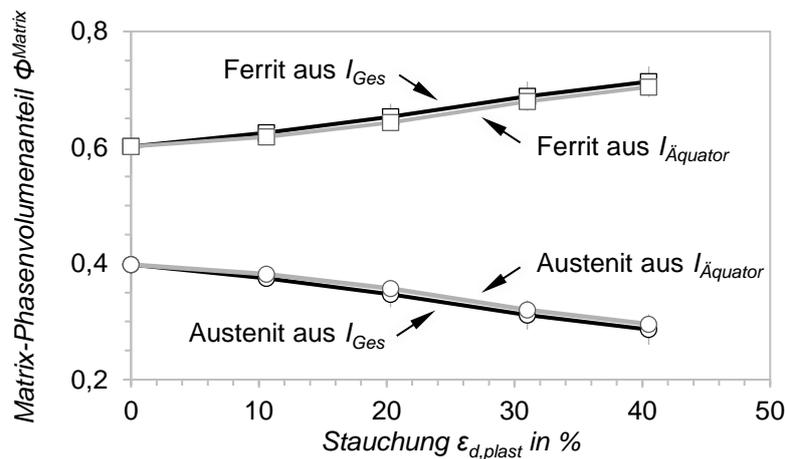


Abbildung 7.10: Austenit- und Ferritvolumenanteile in der Matrix, ermittelt aus Polfigurintensitäten bei unterschiedlicher Stauchung.

Die In-situ-Verläufe der Matrix-Austenitphasenanteile während der Stauchung sind in Abbildung 7.11 für Material I und in Abbildung 7.12 für Material III dargestellt. Dabei sei nochmals darauf hingewiesen, dass bei der Analyse der In-situ-Untersuchungen die Methode des Intensitätsvergleichs zur Anwendung kam, welche die gestreuten Intensitäten eines Austenit- und eines Ferritreflexes vergleicht. Dementsprechend beziehen sich die Phasengehalte auf den Anteil in der Matrix und berücksichtigen somit nicht den Grafitgehalt. Im Gegensatz dazu wird Grafit bei der Auswertung vollständiger Diffraktogramme mittels Rietveld-Methode berücksichtigt, was bei Gegenüberstellungen der Messmethoden beachtet werden muss.

Die Austenitvolumenanteile in Abbildung 7.11 und Abbildung 7.12 zum jeweiligen Ausgangszustand ($\epsilon_d = 0$ %) unterscheiden sich in Abhängigkeit von Ausferritisierungstemperatur und Nickelgehalt. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Phasenumwandlungskinetik (vgl.

Abschnitt 6.1). Für alle Ausferritierungstemperaturen fallen die Austenitanteile mit zunehmender Stauchung ab. Dabei ist ein sigmoidaler Verlauf zu erkennen. Die bei 350 °C ausferritisierten Proben zeigen einen Abfall des Austenitanteils von rund 25 %. Die übrigen Proben zeigen einen flacheren Abfall. Die Änderungen des Austenitanteils liegen hier zwischen 14 % und 21 %. Die Abnahme des Austenitanteils ist somit geringer als es bei den Messungen am Instrument SPODI mit anschließender Rietveld-Verfeinerung festzustellen war. Als Ursache hierfür werden bei der Messung auftretende Ungenauigkeiten vermutet. Trotz großer Sorgfalt bei der Probenpositionierung ist aufgrund der Elastizität der Prüfmaschine sowie der Divergenz des Neutronenstrahls eine Streuung in den Druckstempeln nicht auszuschließen. In diesem Fall verursachen die ferritisch-martensitischen Stempel eine überproportionale gestreute Intensität des Ferrit (110) Reflexes.

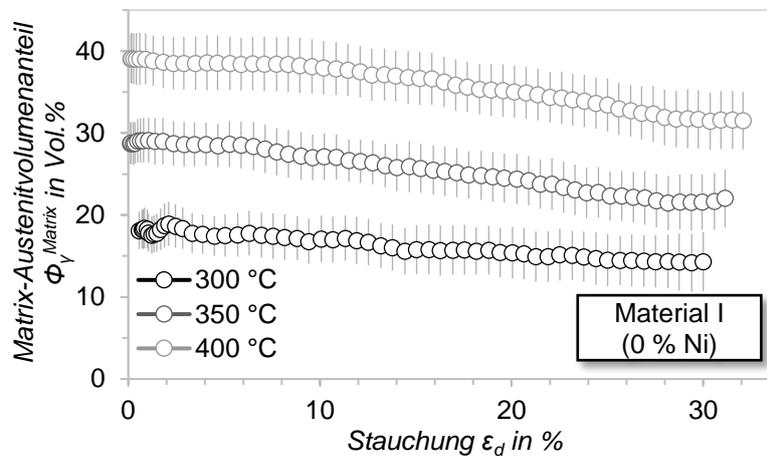


Abbildung 7.11: Austenitanteile während des Druckversuchs für Material I.

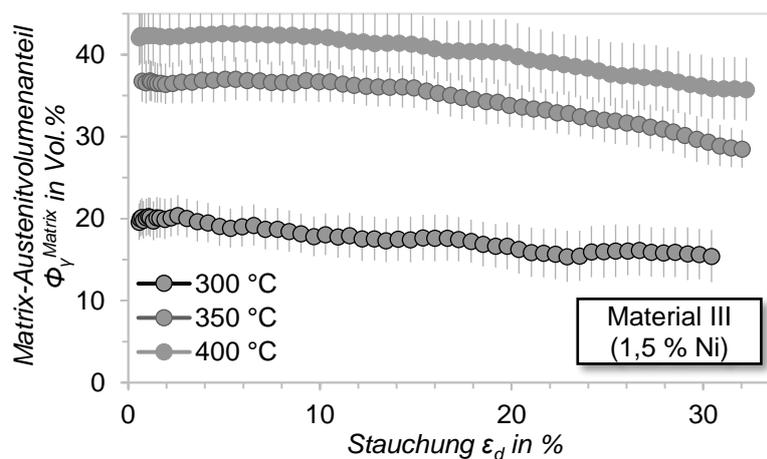


Abbildung 7.12: Austenitanteile während des Druckversuchs für Material III.

In Abbildung 7.13 und Abbildung 7.14 sind die In-situ-Messungen während der Zugversuche für Material I und III dargestellt. Die Ausgangsaustenitgehalte sind entsprechend der Ausferritierungstemperaturen und Nickelgehalte unterschiedlich. Wie bereits bei den gestuften Zugversuchen (vgl. Abschnitt 7.1) liegen die Austenitgehalte im Ausgangszustand über den zugehörigen Werten der Druckproben. Dies ist ebenso auf Temperaturunterschiede in Laborspiegelofen und Salzbad zurückzuführen.

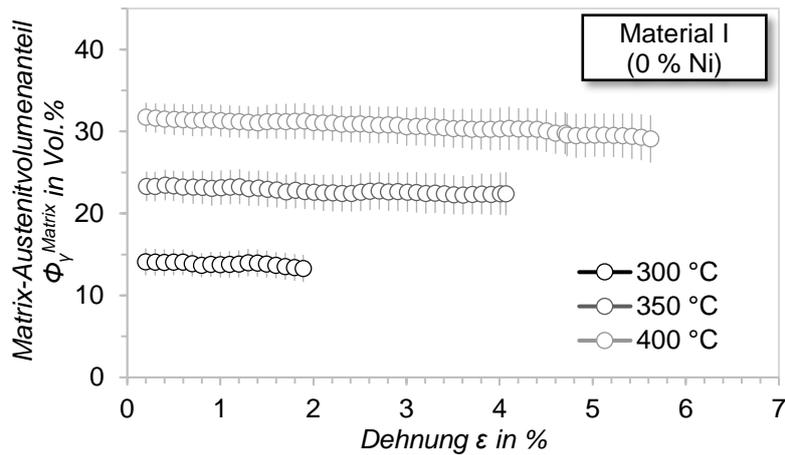


Abbildung 7.13: Austenitanteile während des Zugversuchs für Material I.

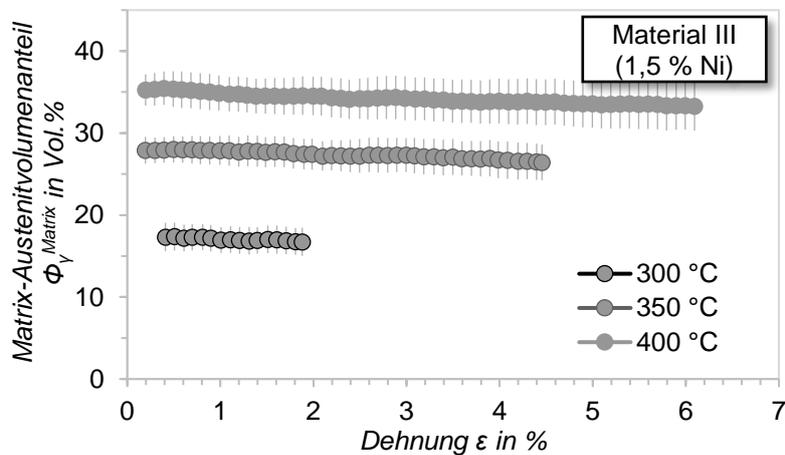


Abbildung 7.14: Austenitanteile während des Zugversuchs für Material III.

Die erreichbaren Dehnungen bis zum Bruch der Probe sind im Zugversuch deutlich unter den möglichen Stauchungen im Druckversuch. Je nach Ausferritierungstemperatur lagen diese zwischen 1,9 % und 6,1 %. Ein stetiger Abfall des Austenitgehalts mit zunehmender Dehnung ist deutlich erkennbar. Die Kurven zeigen ein annähernd lineares Verhalten.

8 Diskussion

8.1 Das Prozessfenster der ADI-Wärmebehandlung

Die ZTU-Diagramme in Abbildung 6.8 zeigen den Fortschritt der Stufe I-Reaktion. Eine Behandlung über den Zeitpunkt $f_U = 100\%$ hinaus ist aus wirtschaftlicher Sicht nicht sinnvoll. Solange die Carbidbildung der Stufe II nicht einsetzt, führt eine längere Ausferritisierungszeit jedoch zu keinen technischen Nachteilen. Bei Ausferritisierungstemperaturen $T_A < 375\text{ °C}$ konnte auch nach über 3,5 Stunden keine beginnende Stufe II-Reaktion festgestellt werden, welche sich in einem verstärkten Abfall des Austenitgehalts darstellen würde (vgl. Abbildung 8.1a). Bei höheren Temperaturen ist ein Austenitabfall deutlich ersichtlich (vgl. Abbildung 8.1b).

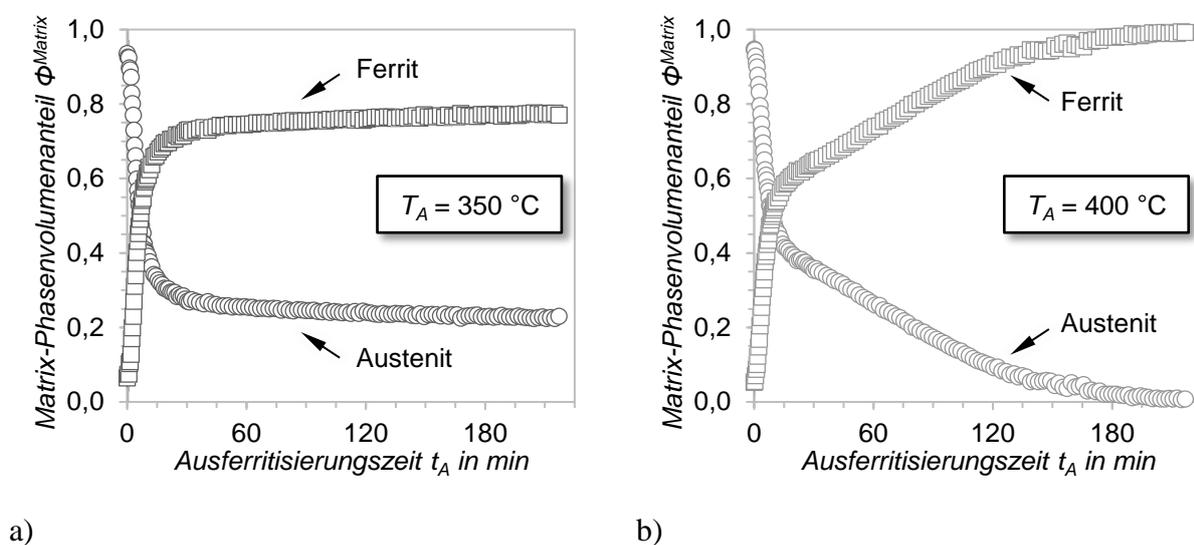


Abbildung 8.1: Beginn der Stufe-II Reaktion: bei $T_A = 350\text{ °C}$ (a) nicht erkennbar, bei $T_A = 400\text{ °C}$ (b) ist ein starker Abfall des Austenitanteils zu sehen.

In diesen Fällen ist eine Wärmebehandlung über den Zeitpunkt $f_U = 100\%$ hinaus unbedingt zu vermeiden. Der Übergang von der Stufe I zur Stufe II ist fließend. Aufgrund inhomogener Werkstoffzusammensetzungen, die häufig auf Seigerungen zurückzuführen sind, kann die Stufe II-Reaktion lokal bereits einsetzen, bevor die Stufe I-Reaktion im gesamten Gefüge abgeschlossen ist. Unter diesen Umständen kann die höchste sinnvolle Ausferritisierungszeit bereits vor dem Zeitpunkt $f_U = 100\%$ liegen.

Um den Beginn der Stufe II zu bestimmen, bietet sich eine weitere Analyse des Umwandlungsfortschritts f_U an. Meier (2016, S. 173f) zeigte, dass sich die Ferritwachstumskurven bei ADI durch ein angepasstes Avrami-Modell (Johnson und Mehl, 1939, Avrami, 1939, Avrami, 1940, Avrami, 1941, Kolmogorov, 1937) approximieren lassen. Dies konnte für Ausferritisierungstemperaturen unter 400 °C auch für die vorliegenden Umwandlungskurven bestätigt werden. Bei höheren Temperaturen weichen die gemessenen Daten jedoch für $f_U > 95\%$ vom Modell ab. Dies wird durch

eine Änderung der Umwandlungskinetik verursacht, welche auf den Beginn der Stufe II-Reaktion zurückzuführen ist. In diesem Temperaturbereich gehen Stufe I und Stufe II somit direkt ineinander über. Dieser Erkenntnis ist in einer Einschränkung des Prozessfensters durch eine gestrichelte Linie in den ZTU-Diagrammen Rechnung getragen. Abbildung 8.2 zeigt den Beginn der Stufe II-Reaktion im ZTU-Diagramm beispielhaft für Material I und für $T_\gamma = 900\text{ °C}$. Die übrigen ZTU-Diagramme sind im Anhang G dargestellt.

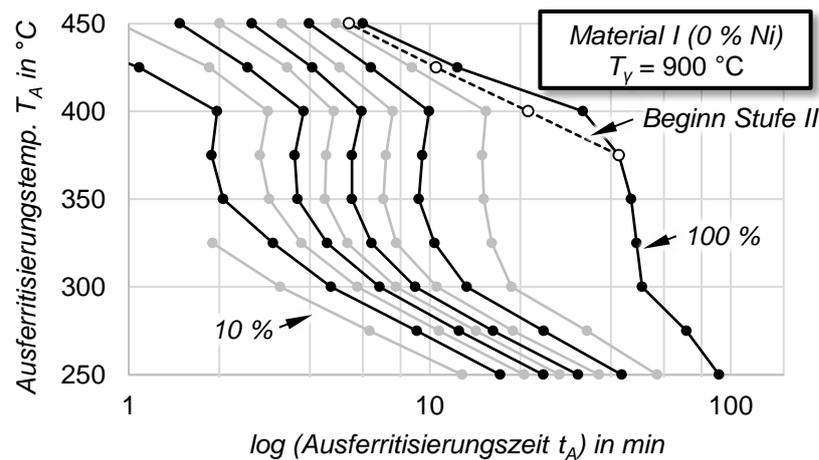


Abbildung 8.2: Isothermes ZTU-Diagramm im Temperaturbereich von 250 °C bis 450 °C für Material I bei einer Austenitisierungstemperatur von 900 °C .

Neben der maximal sinnvollen Ausferritierungszeit wird das Prozessfenster durch eine minimale Behandlungszeit eingeschränkt. Bei zu kurzen Behandlungszeiten kommt es aufgrund der nicht ausreichenden Austenitstabilisierung zur Bildung von Martensit. Bei ausreichend langer Ausferritierung fallen die M_S -Temperaturen unter Raumtemperatur. Dies ist bereits deutlich vor dem Ende der Stufe I-Reaktion gewährleistet. Allerdings kann es bei weiterer Abkühlung unter Raumtemperatur letztendlich doch zur Martensitbildung kommen. Insbesondere bei den höheren Ausferritierungstemperaturen von 400 °C zeigte sich ein hoher Anteil der Umwandlung unterhalb der Raumtemperatur (vgl. Abbildung 6.33 und Abbildung 6.34).

Als Ursache hierfür werden die größeren Gefügemorphologien bei höheren Ausferritierungstemperaturen vermutet. Der Kohlenstoff muss innerhalb der Austenitkörner per Diffusion weitere Strecken zurücklegen. Dadurch können bei allen Ausferritierungstemperaturen Gradienten des Kohlenstoffgehalts und dadurch inhomogene Austenitstabilitäten hervorgerufen werden. Aufgrund der groben Morphologie sind bei hohen Ausferritierungstemperaturen die größten Inhomogenitäten zu vermuten. Allerdings treten diese auch bei niedrigen Temperaturen auf, wie die Analysen mit der tomografischen Atomsonde (vgl. Abschnitt 6.4) zeigten. Die Kohlenstoffkonzentration an der Phasengrenze war mit $9,4\text{ At. \%}$ signifikant höher als an weiteren Messstellen innerhalb des Austenits ($2,5\text{ At. \%}$ bis $3,2\text{ At. \%}$). Dabei ist zu berücksichtigen, dass die genaue

Lokalisierung der Messstellen aufgrund der komplexen Probenpräparation sowie der geringen Größe der Probenspitzen nicht möglich war.

Solche Inhomogenitäten liefern ebenfalls eine Erklärung für die große Spannweite der Martensitbildung bei Abkühlung bis auf -170 °C sowie unter Last, wie sie auch in den Experimenten von van Dijk, N. H. et al. (2005) festgestellt wurden. Bei gleichmäßigeren Kohlenstoffkonzentrationen innerhalb des Austenits wären geringere Spannweiten der Martensitumwandlungen zu erwarten. Eine weitere Erklärung hierfür sind mögliche Verspannungen innerhalb des Gefüges durch die Martensitbildung, welche zu einer Selbsthemmung führen.

Das Auftreten verschiedener Austenitpopulationen mit unterschiedlichem Kohlenstoffgehalt zeigten ebenfalls weiterführende Analysen der Austenitreflexe während der Ausferritisierung von Meier (2013) und Saal et al. (2016). Die Reflexbreiten *FWHM* erreichten bei Ausferritisierungszeiten deutlich vor Ende der Stufe I-Reaktion ein Maximum. Die vermeintliche Reflexverbreiterung konnte als Überlagerung mehrerer Austenitreflexe mit unterschiedlichen Gitterkonstanten identifiziert werden.

In den Schlibfbildern gestauchter ADI-Proben ist unmittelbar an den Ferrit angrenzend kein Martensit zu erkennen (vgl. Abbildung 7.1). Nach der Beraha-Martensit-Ätzung tritt eine Braunfärbung, welche eine Umwandlung anzeigt, vornehmlich mittig in den Austenitfeldern auf. Dies unterstreicht ebenfalls die Vermutung einer inhomogenen Kohlenstoffverteilung innerhalb der Austenitgebiete.

8.2 Kohlenstoffumverteilung

Die bisherigen Betrachtungen gehen davon aus, dass Kohlenstoff während der Ausferritisierung ausschließlich in den Austenit umgelagert wird und diesen dadurch anreichert. Unter der zulässigen Annahme, dass Ferrit keinen Kohlenstoff bindet, wäre die Menge an gelöstem Kohlenstoff w_C^{Matrix} während der gesamten Ausferritisierung konstant gleich dem initialen Kohlenstoffgehalt $w_{C,0}^\gamma$ direkt nach der Abschreckung.

$$w_C^{Matrix} = w_C^\gamma \cdot \Phi_\gamma \quad \text{Gleichung 8.1}$$

w_C^{Matrix}	In der Matrix gelöster Kohlenstoff
w_C^γ	Massenanteil von Kohlenstoff im Austenit
Φ_γ	Phasenvolumenanteil des Austenits

Tatsächlich weicht der Wert von w_C^{Matrix} während der Ausferritisierung zunehmend von $w_{C,0}^\gamma$ ab. Die Differenz wird als Kohlenstofflücke $w_C^{Lücke}$ bezeichnet.

$$w_C^{Lücke} = w_{C,0}^{\gamma} - w_C^{Matrix} \quad \text{Gleichung 8.2}$$

$w_C^{Lücke}$	Kohlenstofflücke
$w_{C,0}^{\gamma}$	Initialer Kohlenstoffgehalt des Austenits
w_C^{Matrix}	In der Matrix gelöster Kohlenstoff

Der Betrag der Kohlenstofflücke steigt während der Ausferritierung an, wie Abbildung 8.3 am Beispiel des Materials I zeigt. Meier (2016, S. 158ff) beschreibt hierfür drei Ursachen. Bei Temperaturen $T_A \leq 350^\circ\text{C}$ scheiden sich Übergangscarbide innerhalb des Ferrits aus. Ab ca. 400°C kommt es zu Carbiddbildung aufgrund einer überlagerten Stufe II-Reaktion. Eine Anlagerung von Kohlenstoffatomen in Gitterfehlstellen kann über den gesamten Temperaturbereich auftreten. Durch Carbiddbildungen und Anlagerungen in Gitterfehlstellen ist der entsprechende Kohlenstoffanteil in den diffraktometrisch ermittelten Ergebnissen nicht mehr nachweisbar.

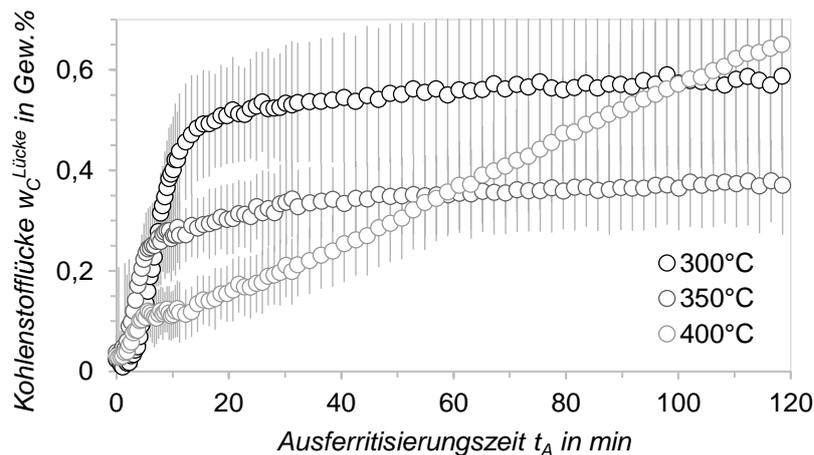


Abbildung 8.3: Verlauf der Kohlenstofflücke während der Ausferritierung bei 300°C , 350°C und 400°C .

Die Verläufe der Kohlenstofflücken in Abbildung 8.3 ähneln denen der Ferritbildung, wie sie in Abschnitt 6.1 gezeigt sind (Abbildung 6.1). Daher liegt die Vermutung nahe, dass Carbide während des Ferritwachstums in Stufe I ausgeschieden werden. Zur näheren Analyse zeigen Abbildung 8.4 bis Abbildung 8.6 das Verhältnis der Kohlenstofflücke zum Matrix-Ferritanteil $w_C^{Lücke} / \Phi_\alpha^{Matrix}$ für die drei Ausferritierungstemperaturen 300°C , 350°C und 400°C . Bei den beiden tieferen Temperaturen fällt $w_C^{Lücke} / \Phi_\alpha^{Matrix}$ in der ersten Minute der Ausferritierung und steigt dann schnell auf ein Maximum an. Zum Ende der Stufe I stabilisiert sich das Verhältnis auf einen konstanten Wert. Das auftretende Maximum tritt zum Zeitpunkt der maximalen Ferritbildungsrate auf. In der Zeit des schnellen Ferritwachstums wächst die Kohlenstofflücke somit überproportional an. Sobald sich das Ferritwachstum verlangsamt, wächst die Kohlenstofflücke proportional zum Ferritanteil.

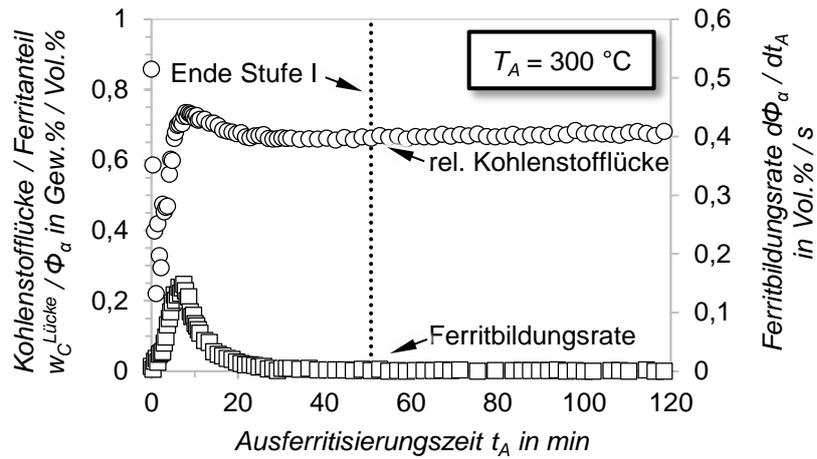


Abbildung 8.4: Verhältnis der Kohlenstofflücke zum Ferritanteil und Ferritbildungsrate während der Ausferritierung bei 300 °C.

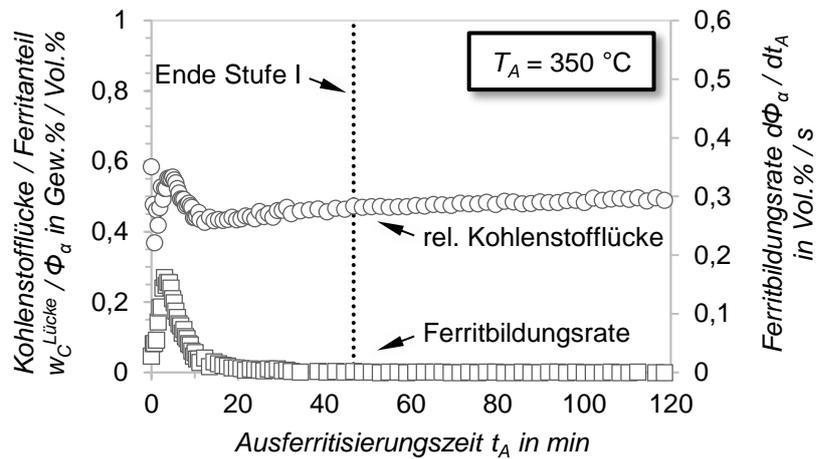


Abbildung 8.5: Verhältnis der Kohlenstofflücke zum Ferritanteil und Ferritbildungsrate während der Ausferritierung bei 350 °C.

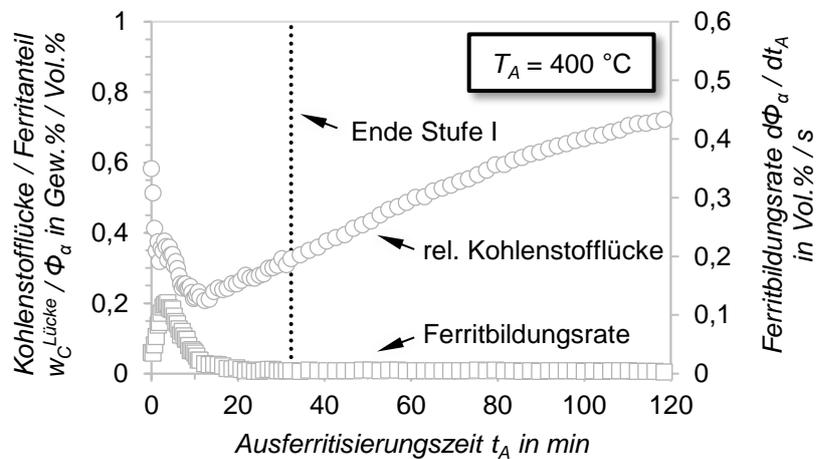


Abbildung 8.6: Verhältnis der Kohlenstofflücke zum Ferritanteil und Ferritbildungsrate während der Ausferritierung bei 400 °C.

Bei einer Ausferritisierungstemperatur von 400 °C (Abbildung 8.6) zeigt sich eine deutlich abweichende Charakteristik. Zum Zeitpunkt der maximalen Ferritbildung wird wie bei den niedrigeren Temperaturen ein Maximum durchlaufen. Anschließend fällt $w_C^{Lücke} / \Phi_\alpha^{Matrix}$ mit der Ferritbildungsrate ab. Anders als bei 300 °C und 350 °C bleibt das Verhältnis ab diesem Zeitpunkt jedoch auf keinem konstanten Wert. Es kommt zu einem überproportionalen Anstieg der Kohlenstofflücke aufgrund der lokal eintretenden Stufe II-Reaktion. Es lässt sich festhalten, dass die Kohlenstofflücke auch bei $T_A = 400$ °C bereits stärker anwächst, bevor das Ende der Stufe I-Reaktion im gesamten Gefüge erreicht ist.

Die Experimente mit der tomografischen Atomsonde belegen die Ausscheidung ultrafeiner Carbiddplättchen innerhalb des Ferrits. Weitere dieser Untersuchungen mit Proben, die bei höherer Ausferritisierungstemperatur behandelt wurden, sollten daher durchgeführt werden, um mögliche Carbide sowohl innerhalb des Ferrits als auch innerhalb des Austenits zu visualisieren. Dadurch könnte gezeigt werden, welche Carbidformen sich bei den jeweiligen Temperaturen bilden.

Wie Abbildung 8.3 zeigt, ist nicht nur der Verlauf der Kohlenstofflücke, sondern auch deren Höhe von der Ausferritisierungstemperatur bestimmt. Die Kohlenstofflücken zum Ende der Stufe I sind für alle untersuchten Ausferritisierungstemperaturen und Nickelgehalte in Abbildung 8.7 zusammengefasst. Der höhere Nickelgehalt in den Materialien II und III führt zu geringeren Kohlenstofflücken im Temperaturbereich bis $T_A = 350$ °C. Für höhere Temperaturen kehrt sich das Verhältnis um.

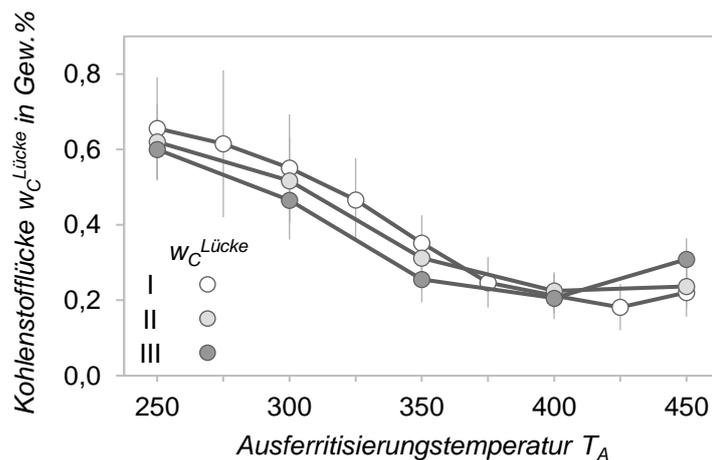


Abbildung 8.7: Kohlenstofflücken zum Ende der Stufe I für Material I, II und III.

Ein ähnlicher Verlauf konnte bei den Mikrohärtmessungen festgestellt werden (Abbildung 6.37 in Abschnitt 6.6). Carbide, welche als Hauptursache der Kohlenstofflücke vermutet werden, führen zu einer Erhöhung der Härte. Der Verlauf der Mikrohärt wird zwar auch durch die unter-

schiedlichen Ferrit- und Austenitanteile bestimmt, die qualitative Übereinstimmung mit den Kohlenstofflücken ist jedoch erstaunlich gut (vgl. Abbildung 8.8). Auch bei den Mikrohärtungen zeigt sich eine Umkehrung des Einflusses von Nickel bei $T_A = 350$ °C.

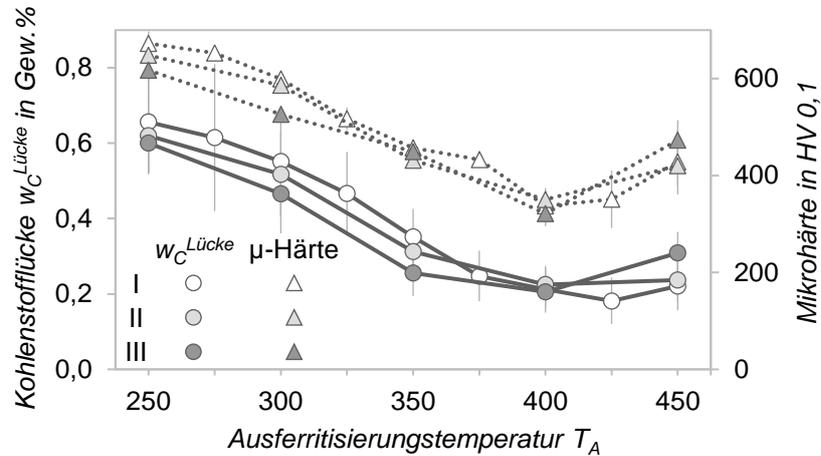


Abbildung 8.8: Vergleich der Kohlenstofflücken zum Ende der Stufe I für Material I, II und III mit den zugehörigen Ergebnissen der Mikrohärtmessungen.

Eine Reduzierung der Carbidbildung durch Nickel bei niedrigen Temperaturen konnte quantitativ nicht nachgewiesen werden. Die geringeren Härten der mit Nickel legierten Materialien sind vielmehr auf die erhöhten Austenitgehalte zurückzuführen. Die Erhöhung von Kohlenstofflücken und Mikrohärtungen durch die Zugabe von Nickel bei höheren Temperaturen lässt sich eventuell durch Seigerungseffekte erklären. Wie in Abschnitt 8.1 bereits diskutiert, kann die Stufe II-Reaktion aufgrund inhomogener Werkstoffzusammensetzungen lokal bereits einsetzen, bevor die Stufe I-Reaktion im gesamten Gefüge abgeschlossen ist. Daher entstehen in Bereichen mit niedrigem Nickelgehalt bereits früh Carbide der Stufe II-Reaktion. Die Ergebnisse der Druck- und insbesondere der Zugversuche, deuten ebenfalls auf eine erhöhte Carbidbildung durch Nickel bei hohen Ausferritisierungstemperaturen hin. In diesem Temperaturbereich lagen die erreichten Bruchstauungen und -dehnungen (vgl. Tabelle 6.1 und Tabelle 6.2 in Abschnitt 6.6) bei den mit Nickel legierten Proben deutlich unter den Bruchdehnungen der unlegierten Werkstoffe.

8.3 Mechanisch induzierte Martensitbildung in ADI

Die für Zug- und Druckversuche wärmebehandelten Proben weisen eine hohe Stabilität gegen die Umwandlung zu Martensit auf. Die Umwandlungsreaktion während der Ausferritisierung ist in diesen Proben bereits so weit fortgeschritten, dass eine Martensitbildung aufgrund von Unterkühlung eine untergeordnete Rolle spielt (vgl. Abschnitt 6.5). Durch Belastung im Zug- und Druckversuch kommt es jedoch zu einer mechanisch induzierten Martensitbildung. Umwandlungen, die

vor Erreichen der Streckgrenze ablaufen, werden als spannungsinduziert bezeichnet, Umwandlungen bei plastischer Deformation als dehnungsinduziert. Bei TRIP-Stählen ist die dehnungsinduzierte Martensitbildung üblicherweise die dominierende Komponente (Ohlert, 2003, S. 49).

Die Ergebnisse der Ex-situ-Messungen können keine Informationen über eine mögliche spannungsinduzierte Martensitbildung bei ADI geben, da die Proben stets plastisch deformiert wurden. Die Daten der In-situ-Experimente in den Abbildung 7.11 bis Abbildung 7.14 bilden den Bereich der elastischen Dehnung bzw. Stauchung (plastischer Anteil unter 0,2 %) jedoch ab. Dieser Bereich liegt bei Gesamtstauchungen von 0 % bis ca. 1 %. Bei diesen Deformationen ist keine Martensitbildung feststellbar. Bei den untersuchten ADI-Werkstoffen kommt es folglich ausschließlich zu einer sogenannten dehnungsinduzierten Martensitbildung.

Druckversuch

Für eine quantitative Analyse der mechanisch induzierten Umwandlung sind die mittels Rietveld-Methode ermittelten Daten am besten geeignet. Normiert auf den Austenitgehalt ohne Deformation zeigt sich ein stetiger Phasenabfall (vgl. Abbildung 8.9 bis Abbildung 8.11). Die Verläufe der Proben, welche bei $T_A = 300\text{ °C}$ wärmebehandelt wurden, fallen am schnellsten ab, die bei $T_A = 400\text{ °C}$ ausferritisierten Druckproben am langsamsten (vgl. Abbildung 8.12). Allerdings liegen die verbliebenen Austenitanteile bei maximaler Deformation auf vergleichbarem Niveau. Im Mittel stellt sich ein normierter Austenitanteil von 41 % bei maximaler Stauchung ein. Bei den Abkühlexperimenten im Kryostat ergaben sich zum Vergleich signifikante Unterschiede der finalen Austenit-Streuintensität (vgl. Abbildung 6.28). Dies ist auf deutlich größere Unterschiede bei der Kohlenstoffanreicherung zurückzuführen. Die Kohlenstoffgehalte des Austenits wiesen bei den Kryostatmessungen Unterschiede von ca. 0,6 bis 0,7 Gew. % auf. Die bis zum Ende der Stufe I behandelten Druckproben hingegen unterschieden sich maximal um ca. 0,2 Gew. %.

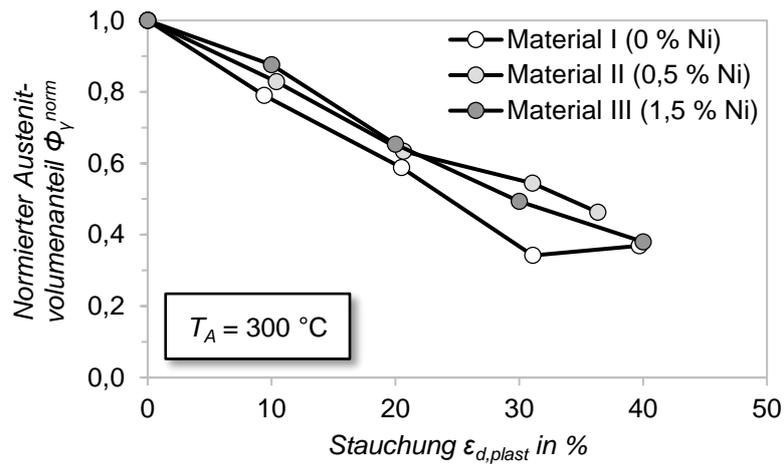


Abbildung 8.9: Auf den Anfangswert normierte Austenitvolumenanteile im Druckversuch für $T_A = 300 \text{ °C}$.

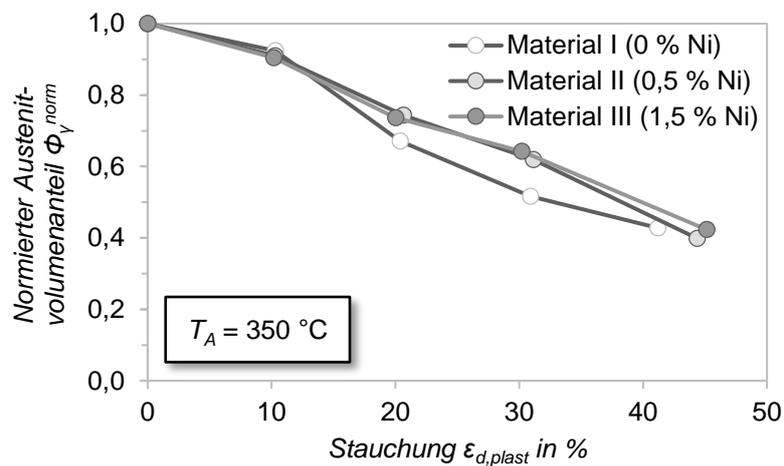


Abbildung 8.10: Auf den Anfangswert normierte Austenitvolumenanteile im Druckversuch für $T_A = 350 \text{ °C}$.

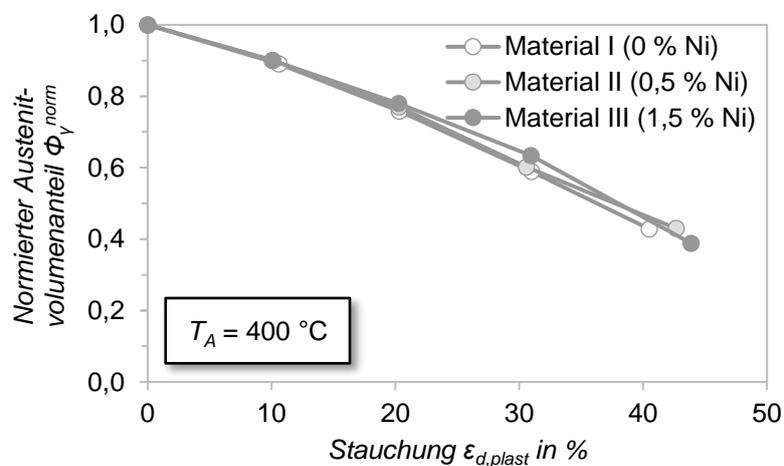


Abbildung 8.11: Auf den Anfangswert normierte Austenitvolumenanteile im Druckversuch für $T_A = 400 \text{ °C}$.

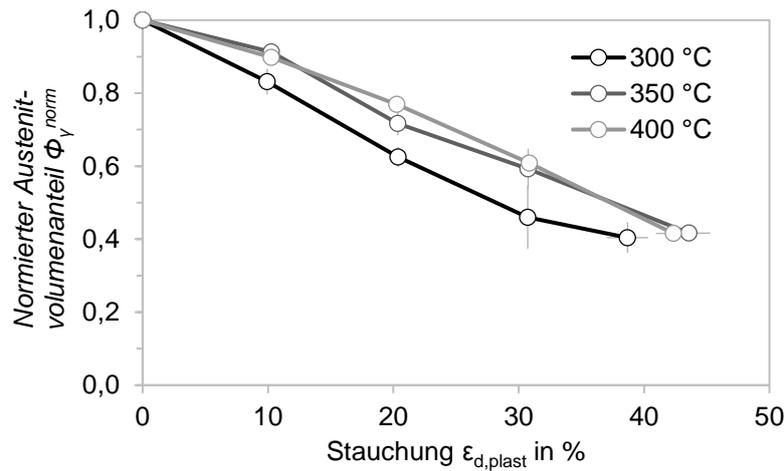


Abbildung 8.12: Auf den Anfangswert normierte Austenitvolumenanteile im Druckversuch. Mittelwerte der Materialien I, II und III.

Entsprechende Auswertungen der In-situ-Messdaten zeigten qualitativ vergleichbare Verläufe, die Datenqualität erwies sich jedoch als nicht ausreichend für eine Modellbildung. Die Daten aus der Rietveld-Analyse lassen sich jedoch gut mit einer Sigmoidfunktion beschreiben. Daher wurden die in Abbildung 8.9 bis Abbildung 8.11 dargestellten Werte $\Phi_{\gamma}^{norm}(\epsilon_{d,plast})$ in der Software Matlab (The MathWorks Inc., Natick, USA), Version R2013b mit einer angepassten Sigmoidfunktion nach Gleichung 8.3 approximiert. Durch die Einführung der Variablen a , b und c kann der untere Grenzwert, die Steigung sowie die horizontale Verschiebung der Funktionswerte dargestellt werden.

$$\Phi_{\gamma}^{norm} = 1 - \frac{1}{a + \exp(-b \cdot \epsilon_{d,plast} - c)} \quad \text{Gleichung 8.3}$$

Φ_{γ}^{norm}	Normierter Austenitvolumengehalt
$\epsilon_{d,plast}$	Plastische Stauchung
a	Variable zur Anpassung des unteren Grenzwerts
b	Variable zur Anpassung des Steigung
c	Variable zur Anpassung der horizontalen Verschiebung

Die Werte a , b und c wurden für alle Kurven in den Abbildung 8.9 bis Abbildung 8.11 berechnet. Das Bestimmtheitsmaß R^2 lag im Mittel aller Approximationen bei 0,99. Die bereits diskutierte Abhängigkeit der Martensitbildung von der Ausferritierungstemperatur der Proben wurde auf die Parameter a , b und c übertragen. Wie erwähnt, liegen die normierten Austenitanteile bei maximaler Stauchung auf einem vergleichbaren Niveau. Dementsprechend zeigte die Variable a keine erkennbare Abhängigkeit von T_A und konnten als konstant angenommen werden. Die Variablen b und c wurden mit einer linearen Funktion angenähert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst.

Tabelle 8.1: Parameter der Sigmoidfunktion für Druck

Variable	Wert (in Abhängigkeit von T_A)
a	1,55
b	$-0,0005 \cdot T_A + 0,308$
c	$0,11 \cdot T_A - 11,9$

Der normierte Austenitanteil der gemessenen Proben lässt sich somit als Funktion von Stauchung und Ausferritierungstemperatur der Probe bestimmen. Abbildung 8.13 zeigt den Vergleich der Messdaten mit dem phänomenologischen Modell am Beispiel der Ausferritierungstemperatur von 350 °C.

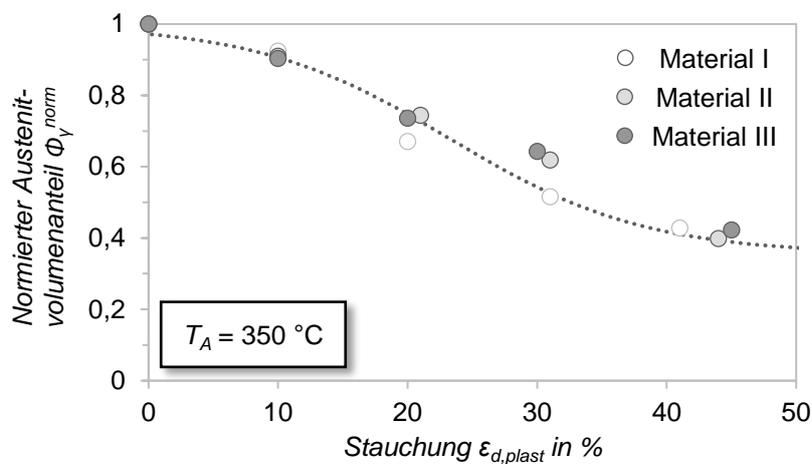


Abbildung 8.13: Vergleich der Messdaten mit der ermittelten Sigmoidfunktion am Beispiel von $T_A = 350$ °C.

Zugversuch

Aus den Zugversuchen standen die drei in Abbildung 8.14 gezeigten Verläufe der normierten Austenitintensität zur Verfügung. Aufgrund der geringen Bruchdehnung bei einer Ausferritierung mit 300 °C wurden lediglich drei Messwerte generiert. Diese wurden im Folgenden nicht berücksichtigt, da die Anzahl an drei Werten für eine weitere Analyse nicht ausreichend und einer der Werte zudem offensichtlich fehlerhaft ist.

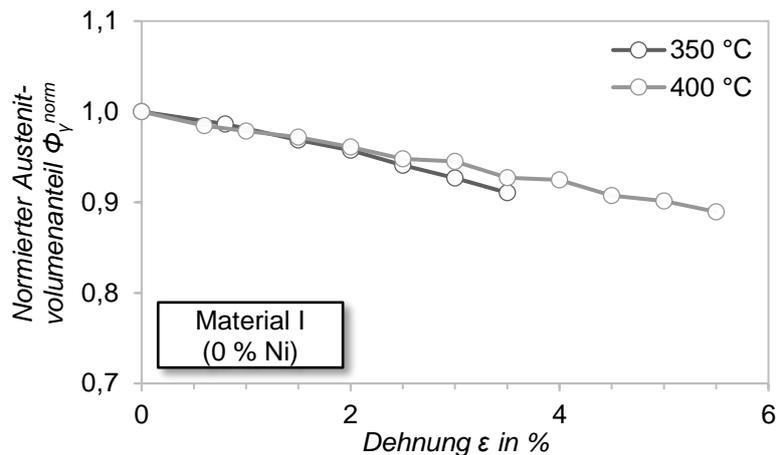


Abbildung 8.14: Auf den Anfangswert normierte Austenitvolumenanteile im Zugversuch.

Der Abfall der normierten Austenitintensität mit zunehmender Dehnung ist stärker, als es unter Druckbelastung zu verzeichnen war. Dies konnte ebenfalls bei den Ergebnissen der In-situ-Experimente festgestellt werden. Ursache hierfür sind unterschiedliche mechanische Triebkräfte ΔG_{mech} bei uniaxialen Zug- und Druckbeanspruchungen (Patel und Cohen, 1953) (vgl. Abbildung 2.8). Die größere Umwandlungstriebkraft erfordert Anpassungen der bereits diskutierten Sigmoidfunktion.

Die maximal mögliche Umwandlung von Austenit zu Martensit wird aufgrund der zu geringen Bruchdehnung nie erreicht. Als theoretischer Grenzwert wurde der für den Drucklastfall ermittelte Wert angenommen. Im Sigmoidmodell entspricht dies der Beibehaltung des Variablenwerts für a . Die Parameter b und c wurden wiederum in der Software Matlab berechnet. Für den Fall der Zugbelastung gelten die in Tabelle 8.2 dargestellten Ergebnisse der Variablen a , b und c für Gleichung 8.3.

Tabelle 8.2: Parameter der Sigmoidfunktion für Zug

Variable	Wert (in Abhängigkeit von T_A)
a	1,55
b	$-0,0055 \cdot T_A + 2,5941$
c	$0,0749 \cdot T_A - 19,366$

Die phänomenologischen Modelle für Zug und Druck sind mit den zugehörigen Messwerten in Abbildung 8.15 am Beispiel von $T_A = 350$ °C gegenübergestellt. Für die ermittelten Messwerte zeigen die Modelle sehr anschaulich den signifikanten Unterschied bei der Martensitumwandlung für uniaxialen Zug und Druck.

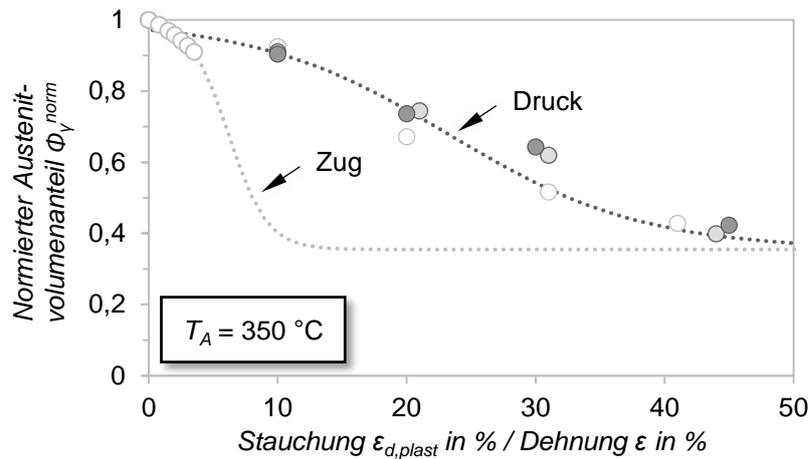


Abbildung 8.15: Vergleich der Sigmoidfunktionen für Zug und Druck am Beispiel von $T_A = 350 \text{ }^\circ\text{C}$.

In früheren Untersuchungen zur deformationsinduzierten Martensitbildung wurden meist die Phasenzusammensetzungen im undeforinierten Zustand und nach dem Bruch gegenübergestellt (Kumari und Rao, 2009, Kiliçli und Erdogan, 2008, Hafiz, 2008, Daber und Ravishankar, 2008, Panneerselvam et al., 2015). In wenigen Untersuchungen wurden Austenitgehalte in Abhängigkeit des Deformationszustandes analysiert. Daber und Rao (2008) bestimmten die Austenitgehalte bei unterschiedlich gedehnten Zugproben mithilfe der Röntgendiffraktometrie. Die Wärmebehandlungsparameter sowie die Legierungszusammensetzung weichen von den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Werten ab. Dennoch sind die Ergebnisse von Daber und Rao stimmig mit dem entwickelten phänomenologischen Modell für den Zugversuch (vgl. Abbildung 8.16, schwarze Markierungen). Es zeigt sich eine Verschiebung in Richtung geringerer Dehnungen, der Austenitabfall bei maximaler Dehnung wird jedoch gut abgebildet. Garin und Mannheim (2003) ermittelten Änderungen der Austenitanteile beim Walzen, ebenfalls mittels Röntgendiffraktometrie. Die Messdaten in Abbildung 8.16 repräsentieren drei Messreihen mit unterschiedlichen Erstarrungs- und Abkühlbedingungen des Ausgangsmaterials. Auch hier zeigt sich eine stimmige Abbildung durch die für den Zugversuch ermittelte Sigmoidfunktion. Allerdings sind die Daten in Richtung größerer Deformationen verschoben. Dies entspricht einer Annäherung an die Funktion für den Druckversuch. Der Spannungszustand beim Walzen ist über Normalkräfte radial zur Walzengeometrie und Reibungskräfte tangential zur Walze bestimmt (Kopp und Wiegels, 1999, S. 168). Die Daten von Garin und Mannheim (2003) bedürften somit einer kombinierten Sigmoidfunktion. Genauere Angaben zum Walzprozess werden von den Autoren nicht angegeben.

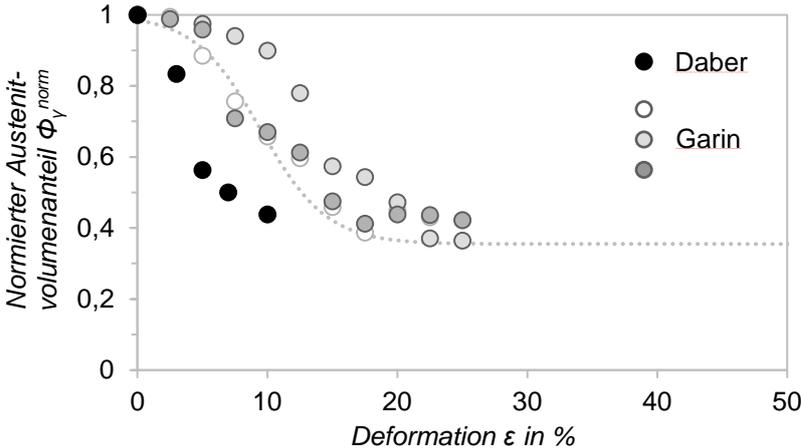


Abbildung 8.16: Vergleich des ermittelten Modells für den Zugversuch mit Daten von Daber und Rao (2008) sowie Garin und Mannheim (2003).

9 Zusammenfassung und Ausblick

Ausferritisches Gusseisen (ADI) ist ein Gusseisen mit Kugelgraphit, welches einer zweistufigen Wärmebehandlung unterzogen wird. Dadurch können die mechanischen Eigenschaften sowohl unter statischer wie auch dynamischer Belastung im Vergleich zum Ausgangsmaterial signifikant verbessert werden.

Das Ausgangsmaterial wird zunächst bei einer Temperatur oberhalb der eutektoiden Umwandlungstemperatur austenitisiert. Typischerweise geschieht dies bei 850 °C bis 950 °C. In dieser Phase der Wärmebehandlung wandelt die Gefügematrix zu Austenit um. Kohlenstoff aus den Graphitkugeln sowie aus eventuell vorhandenem Zementit diffundiert in den Austenit, bis ein Sättigungsgehalt erreicht ist. Nach Erreichen dieses Zustandes wird das Material auf eine Ausferritierungstemperatur zwischen 250 °C und 450 °C abgeschreckt. Die Abschreckgeschwindigkeit muss dabei so hoch sein, dass es zu keiner Perlitbildung kommt. Daher werden in industriellen Anwendungen vornehmlich Salzschnmelzen zum Abschrecken eingesetzt. Anschließend erfolgt ein isothermes Ausferritisieren. Dabei wandeln Teile der Austenitmatrix in plattenförmigen Ferrit um, was als Stufe I der Umwandlungsreaktion bezeichnet wird. Da die Löslichkeit von Kohlenstoff im Ferrit rund zwei Zehnerpotenzen unter der des Austenits liegt, wird während der Ferritbildung Kohlenstoff an den umliegenden Austenit abgegeben. Mit fortschreitender Ausferritierung wird der Austenit dadurch so stark mit Kohlenstoff angereichert, dass eine Abkühlung auf Raumtemperatur ohne eine Umwandlung zu Martensit möglich ist.

Für eine erfolgreiche Wärmebehandlung ist die korrekte Ausferritierungszeit entscheidend. Zu kurze Behandlungszeiten führen zur unvollständigen Stabilisierung des Austenits und damit zu einer Martensitbildung bei der Abkühlung auf Raumtemperatur. Eine zu lange Ausferritierung führt hingegen zum Zerfall des Austenits in Ferrit und Carbide, welche verspröden wirken. Diese ungewünschte Umwandlung wird als Stufe II-Reaktion bezeichnet. Der Zeitpunkt des Übergangs von Stufe I zu Stufe II ist abhängig von der gewählten Ausferritierungstemperatur, den Austenitierungsparametern, der Legierungszusammensetzung und dem Gefüge des Ausgangsmaterials. Legierungselemente wie Nickel, Kupfer, Molybdän oder Mangan verzögern die Umwandlungsreaktion, werden jedoch eingesetzt, um die Wärmebehandlung von dickeren Wandstärken ohne Perlitbildung zu ermöglichen.

Nach der Wärmebehandlung besteht das ADI-Gefüge aus Ferritplatten, mit Kohlenstoff angereichertem Austenit und Graphit. Der Austenit ist bei Raumtemperatur metastabil und kann durch eine weitere Unterkühlung oder das Aufbringen von mechanischen Lasten zu Martensit umwandeln. Die mechanisch induzierte Umwandlung von Austenit zu Martensit ist von TRIP-Stählen bekannt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Umwandlungsvorgänge bei ADI untersucht. Der erste Untersuchungsteil behandelt die Vorgänge der Phasenumwandlungskinetik während der Wärmebehandlung. Ziel dabei war es, den Einfluss von Nickel auf die mikrostrukturellen Vorgänge bei der ADI-Wärmebehandlung zu quantifizieren und geeignete Parameterkombinationen für die Wärmebehandlung zu identifizieren. Die Ergebnisse dieser Analysen bestimmten die Ausgangssituation für den zweiten Untersuchungsteil, in welchem das Umwandlungsverhalten des stabilisierten Austenits unter mechanischen Lasten betrachtet wurde. In beiden Untersuchungsteilen wurde in erster Linie die Messmethode der Neutronendiffraktometrie eingesetzt. Diese ermöglichte die Vorgänge während der Wärmebehandlung und der Belastung in-situ zu analysieren.

Für die Analysen der Phasenumwandlungskinetik wurde ein Gusseisen mit 3,74 Gew. % C, 2,34 Gew. % Si und 0,15 Gew. % Mn gezielt mit Nickel legiert. Dadurch standen die Materialien I, II und III mit ca. 0 Gew. %, 0,5 Gew. % und 1,5 Gew. % Ni zur Verfügung. Die ADI-Wärmebehandlungen erfolgten in einem Laborspiegelofen, welcher in der Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz am Instrument STRESS-SPEC für In-situ-Messungen eingesetzt wurde. Die Austenitisierungstemperaturen betragen 900 °C bzw. 950 °C. Der Bereich der isothermen Ausferritisierungstemperaturen lag zwischen 250 °C und 450 °C. Die gestreuten Intensitäten der Streuebenen Austenit (111) und Ferrit (110) wurden für jede Parameterkombination während der Wärmebehandlung detektiert. Durch den Vergleich der gestreuten Intensitäten sowie der Streuwinkel wurden die Phasenvolumenanteile von Austenit und Ferrit sowie der Kohlenstoffgehalt des Austenits berechnet.

Die daraus resultierenden zeitlichen Verläufe der Phasenvolumenanteile zeigten eine schnelle Ferritbildung in den ersten Minuten der Ausferritisierung, die sich mit fortschreitender Behandlungszeit verlangsamt und schließlich zum Erliegen kommt. Bei Temperaturen von 375 °C und höher war ein anschließender Austenitzerfall in Folge der Stufe II-Reaktion innerhalb der untersuchten Ausferritisierungszeit festzustellen. Aus der Steigung der Ferritumwandlungsrate wurden die Zeitpunkte, zu denen die Ferritbildung zum Erliegen kommt, für alle Parameterkombinationen bestimmt. Diese Zeitpunkte entsprechen jeweils dem Ende der Stufe I. Die Ergebnisse wurden in Form von ZTU-Diagrammen zusammengefasst. Bei der Analyse der Phasenzusammensetzung zum Ende der Stufe I zeigte sich eine starke Abhängigkeit von der Ausferritisierungstemperatur. Mit steigender Temperatur war ein größerer Austenitgehalt zu verzeichnen. Die erhöhten Nickelgehalte der Materialien II und III führten zu größeren Austenitanteilen sowie einer verlangsamt Umwandlungsreaktion. Ebenfalls führte eine Erhöhung der Austenitisierungstemperatur von 900 °C auf 950 °C zu höheren Austenitanteilen sowie einer verlangsamt Umwandlungsreaktion.

Die ermittelten zeitlichen Verläufe der Kohlenstoffanreicherung im Austenit steigen analog zum Ferritvolumenanteil in den ersten Minuten schnell an und erreichen ein Maximum. Die maximalen

Kohlenstoffgehalte sowie die Behandlungszeiten, zu denen sie eintreten, wurden anhand der Steigungen der Verläufe bestimmt. Die maximalen Kohlenstoffkonzentrationen von ca. 1,8 Gew. % treten bei mittleren Ausferritisierungstemperaturen von 350 °C auf. Die Zugabe von Nickel führt zu einer geringeren Kohlenstoffkonzentration im Austenit, allerdings nur für Ausferritisierungstemperaturen über 300 °C. Die Austenitisierungstemperatur zeigte einen geringeren Einfluss auf die Kohlenstoffanreicherung. Erste Analysen einer bei 300 °C ausferritierten ADI-Probe mittels einer tomografischen Atomsonde (APT) zeigten, dass ein Gradient der Kohlenstoffkonzentration innerhalb des Austenits vorliegt, welcher mit der Neutronendiffraktometrie nicht festgestellt werden kann.

Mit fortschreitender Ausferritisierung zeigte sich für alle Wärmebehandlungen eine zunehmende Differenz zwischen der gelösten Kohlenstoffmenge direkt nach der Austenitisierung und der Kohlenstoffmenge während der Ausferritisierung. Diese sogenannte Kohlenstofflücke ist auf Carbidgebildungen innerhalb des Ferrits, lokal beginnende Stufe II-Reaktionen sowie Kohlenstoffanreicherungen in Gitterfehlstellen zurückzuführen. Änderungen der Mikrohärten bei Proben mit unterschiedlichen Ausferritisierungstemperaturen, welche Rückschlüsse auf Carbidgehalte zulassen, verhielten sich vergleichbar wie die entsprechenden Änderungen der Kohlenstofflücken. In der APT-Analyse einer bei 300 °C ausferritierten ADI-Probe konnten feine, ca. 10 nm breite Carbidgeplättchen innerhalb des Ferrits identifiziert werden.

Der zweite Untersuchungsteil behandelte die Martensitbildung in ADI. Die Kohlenstoffanreicherung des Austenits stellt die maßgebende Größe für die Stabilisierung gegen die Umwandlung zu Martensit dar. Mit ansteigender Kohlenstoffanreicherung während der Ausferritisierung sinkt die Martensitstarttemperatur. Durch Dilatometerexperimente wurden die Verläufe der Martensitstarttemperaturen oberhalb der Raumtemperatur ermittelt, woraus minimale Ausferritisierungszeiten ableitbar sind. Durch Untersuchungen mittels Neutronendiffraktometrie am Instrument STRESS-SPEC wurden zudem die Phasenvolumenanteile von thermisch induziertem Martensit bei Unterkühlung bis auf -150 °C ermittelt.

Für die Analyse der mechanisch induzierten Martensitbildung in ADI wurden Zugprüfkörper in Salzschnmelzen und Druckprüfkörper im Laborspiegelofen entsprechend der Ergebnisse der Untersuchungen der Phasenumwandlungskinetik hergestellt. Die Analysen für beide Untersuchungsteile erfolgten mit Ausgangsmaterial der identischen Charge. Die Proben wurden stufenweise deformiert und im hochauflösenden Pulverdiffraktometer SPODI analysiert. Die Analyse der Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit des Deformationszustandes erfolgte mit der Methode der Rietveld-Verfeinerung und der Software MAUD. Zur Berücksichtigung der Textur in

Folge der Deformation wurden Polfiguren am Instrument STRESS-SPEC aufgenommen. Die Texturinformationen wurden in die Berechnung der Phasenanteile mittels Rietveld-Verfeinerung integriert.

Der Abfall des Austenitvolumenanteils, welcher dem Anstieg an Martensit entspricht, konnte als sigmoidal approximiert werden und zeigte eine starke Abhängigkeit von der Art der Last. Bei Zugbelastung war eine deutlich stärkere Umwandlungsrate zu verzeichnen als unter Druck. Allerdings blieben die erreichbaren Deformationen im Zugversuch weit hinter denen im Druckversuch zurück. Bei maximaler Stauchung von ca. 45 % wandelten bis zu 60 % des Austenits zu Martensit um. Die Abhängigkeiten von der Ausferritierungstemperatur und somit vom Kohlenstoffgehalt des Austenits erwiesen sich im Vergleich zur Belastungsart als deutlich geringer. Die höchsten Umwandlungsraten traten bei der tiefsten untersuchten Ausferritierungstemperatur von 300 °C auf. Die geringsten Umwandlungsraten ergaben sich bei der höchsten analysierten Temperatur von 400 °C.

Die sigmoidale Approximation der Messpunkte konnte durch In-situ-Messungen während Zug- und Druckversuchen am Instrument STRESS-SPEC bestätigt werden. Zudem zeigten die In-situ-Ergebnisse, dass es zu keiner signifikanten Umwandlung bei geringen Deformationen oder gar im elastischen Bereich kommt. Es ist somit davon auszugehen, dass eine sogenannte spannungsinduzierte Martensitbildung bei ADI nicht auftritt.

Die Forschungsergebnisse bilden die Grundlage für weitere Untersuchungen. Dabei wäre eine ähnliche, systematische Analyse der Phasenumwandlungskinetik mit weiteren Legierungselementen wie Kupfer oder Molybdän sowie Kombinationen von Legierungselementen wünschenswert. Die Messungen mit der tomografischen Atomsonde konnten erfolgreich zur Identifikation von Carbiden innerhalb des Ferrits eingesetzt werden. Durch weitere Messungen könnten Carbide aufgrund lokaler Stufe II-Reaktionen aufgezeigt werden. Zudem zeigten die bisherigen Messungen erstaunliche Gradienten der Kohlenstoffanreicherung im Austenit. Um dies zu bekräftigen müssen weitere Messungen an unterschiedlichen Positionen im Austenit und bei unterschiedlichen Ausferritierungstemperaturen erfolgen. Innerhalb des Austenits wurden bei der APT-Analyse Kohlenstoffkonzentrationen gemessen, die unter der Konzentration lagen, welche nach der Austenitierung zu erwarten gewesen wäre. Daher wären weitere APT-Analysen mit Abschreckproben sinnvoll, mit denen lokale Kohlenstoffkonzentrationen während der Austenitierung aber auch während der Ausferritierung aufgezeigt werden könnten.

Weiterer Forschungsbedarf besteht bei der Analyse des mikrostrukturellen Verhaltens von ADI bei dynamischer Belastung. Mit der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass makroskopisch keine

spannungsinduzierte Martensitbildung auftritt. Mikrorisse können potenziell jedoch zu lokaler Martensitbildung führen. Aufgrund der geringeren Dichte von Martensit gegenüber Austenit könnte eine Umwandlung risshemmend wirken. Ebenso ist zu klären, welche Kohlenstoffanreicherungen des Austenits hinsichtlich dynamischer Belastung anzustreben sind. Ebenfalls sind verkürzte Ausferritisierungszeiten bei dynamischer Belastung denkbar, um die Gefahr von rissinitierenden Carbiden zu reduzieren, welche durch eine lokale Stufe II-Reaktionen auftreten. Dies ist insbesondere bei legierten ADI-Werkstoffen, die ein erhöhtes Seigerungsverhalten aufweisen, zu klären.

A Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Querlenker aus ADI. Die Zugfestigkeit wird vom Hersteller mit 900 MPa und die erreichbare Dehnung mit 8 % angegeben.	1
Abbildung 2.1:	Schematischer Temperaturverlauf bei der Wärmebehandlung von ADI.....	4
Abbildung 2.2:	Mindestanforderungen bezüglich Zugfestigkeit und Bruchdehnung für ADI und konventionelle Gusseisen nach DIN EN 1564 und DIN EN 1563. Die hellgrau gefüllten Kreise repräsentieren Gusseisen mit Vergütungsgefüge, die leeren Kreise mischkristallverfestigte Sorten.	8
Abbildung 2.3:	Brinellhärten (blau) und Bruchzähigkeiten (grau) von ADI und konventionellen Gusseisen nach DIN EN 1564 und DIN EN 1563. Die schraffierten Bereiche stellen einen anzustrebenden Härtebereich dar.	9
Abbildung 2.4:	Dauerfestigkeiten von ADI und konventionellen Gusseisen nach DIN EN 1564 und DIN EN 1563. Die Werte beziehen sich auf die Umlaufbiegeprüfung ungekerbter Proben mit Durchmessern von 10,6 mm.	9
Abbildung 2.5:	Schematisches Fe-C-Si Phasendiagramm (oben) und schematische freie Energie für Ferrit und Austenit (unten) (Yescas-González, 2002, Radulovic et al., 2000).	11
Abbildung 2.6:	ADI-Mikrostruktur bei einer Ausferritisierungstemperatur von 300 °C (links) und 400 °C (rechts). Durch die Ätzung nach Beraha und Shpigler (1977) erscheint Ferrit dunkel und Austenit hell.....	12
Abbildung 2.7:	Scherung s und Dehnung δ bei der Umwandlung von Austenit zu Martensit..	13
Abbildung 2.8:	Einfluss von uniaxialem Zug und Druck auf die Ausbildung von Normal- und Scherspannung in einem beliebig orientierten Kristall.....	14
Abbildung 2.9:	Streuung von Neutronen an einem Kristallgitter.	18
Abbildung 2.10:	Schematische Ausbildung von Streuegeln an einer Probe.....	19
Abbildung 2.11:	Diffraktogramm eines ADI-Werkstoffs und Streuwinkel der zugehörigen hkl-Reflexe von Austenit, Ferrit und Grafit.	20
Abbildung 2.12:	Rietveld-Verfeinerung einer ADI-Probe mit dem Programm MAUD. Im unteren Bereich ist die Differenz zwischen Experiment und Modell in Abhängigkeit des Streuwinkels aufgetragen.....	30

Abbildung 2.13: Schematischer Messaufbau der Joch-Isthmus Methode nach Wirthl, Angerer und Hauzenberger (2000).	32
Abbildung 3.1: Zielsetzung der Arbeit und hierfür notwendige Teilziele.....	34
Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau des Diffraktometers STRESS-SPEC.....	36
Abbildung 4.2: Materialforschungsdiffraktometer STRESS-SPEC.....	37
Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau des Diffraktometers SPODI. Die Anzahl der Zählrohre und Kollimatoren entspricht aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht den 80 Elementen des Instruments.	38
Abbildung 4.4: Hochauflösendes Pulverdiffraktometer SPODI.....	39
Abbildung 4.5: Aufbau des Laborspiegelofens.....	40
Abbildung 4.6: Geometrie einer Spiegelofenprobe. Der markierte Bereich stellt das Messvolumen bei In-situ-Messungen dar.	41
Abbildung 4.7: Schnitt durch den Kryostat CCR-16.	42
Abbildung 5.1: Übersicht der Arbeitsschritte zur Erfüllung der Teilziele.....	44
Abbildung 5.2: Geometrie der Gussplatten für das Versuchsmaterial. Der für die Probenentnahme vorgesehene Bereich in der Bauteilmitte sowie die Positionen der Materialentnahme für die Metallografie sind gekennzeichnet.	45
Abbildung 5.3: Temperaturzyklen einer Probe.....	48
Abbildung 5.4: Ausbildung der Debye-Scherrer-Ringe am Beispiel von Austenit (111) und Ferrit (110). Zur besseren Übersicht sind nur die auf den Detektor treffenden Segmente dargestellt.	49
Abbildung 5.5: Bestimmung des Endes der Stufe I-Reaktion	52
Abbildung 5.6: Dilatometerprobe während der Austenitisierung.....	54
Abbildung 5.7: Temperaturverlauf bei der Bestimmung der Austenitanteile.....	56
Abbildung 5.8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Messspitze für APT-Messungen.	58
Abbildung 5.9: Positionierung der Prüfmaschine am Instrument SPODI. Der Rahmen der Maschine verursacht eine Abschattung gestreuter Neutronen bei Streuwinkeln $2\theta \gtrsim 123^\circ$	61

Abbildung 5.10: Eulerwiege (a) und Messroboter (b) zur φ - und χ - Positionierung bei Polfigurmessungen.....	65
Abbildung 5.11: Ableitung von Polfiguren aus den gestreuten Intensitäten der Texturmessung.....	66
Abbildung 6.1: Phasenvolumenanteile in der Matrix von Austenit und Ferrit während der Ausferritisierung von Material I bei 300 °C, 350 °C und 400 °C.....	74
Abbildung 6.2: Phasenvolumenanteile in der Matrix von Austenit und Ferrit während der Ausferritisierung von Material I bei 350 °C nach einer Austenitisierung bei 900 °C bzw. 950 °C.	74
Abbildung 6.3: Phasenvolumenanteile in der Matrix von Austenit und Ferrit während der Ausferritisierung bei 350 °C für Material I, II und III.	75
Abbildung 6.4: Ferritphasenanteile in der Matrix zum Ende der Stufe I-Reaktion für eine Austenitisierung bei 900 °C.....	76
Abbildung 6.5: Zeitpunkte des Endes der Stufe I-Reaktion für eine Austenitisierung bei 900 °C.	76
Abbildung 6.6: Ferritphasenanteile in der Matrix zum Ende der Stufe I-Reaktion für eine Austenitisierung bei 950 °C.....	77
Abbildung 6.7: Zeitpunkte des Endes der Stufe I-Reaktion für eine Austenitisierung bei 950 °C.	77
Abbildung 6.8: Isotherme ZTU-Diagramme im Temperaturbereich von 250 °C bis 450 °C für die Materialien I, II und III bei einer Austenitisierungstemperatur von 900 °C	79
Abbildung 6.9: Isotherme ZTU-Diagramme im Temperaturbereich von 250 °C bis 450 °C für die Materialien I, II und III bei einer Austenitisierungstemperatur von 950 °C.	80
Abbildung 6.10: Zeitlicher Verlauf der Austenit-Gitterkonstanten während dem Aufheizen und Austenitisieren bei 900 °C und 950 °C für Material III.....	81
Abbildung 6.11: Austenit-Kohlenstoffgehalt während der Ausferritisierung bei 300 °C, 350 °C und 400 °C.	82
Abbildung 6.12: Austenit-Kohlenstoffgehalt während der Ausferritisierung bei 350 °C nach einer Austenitisierung bei 900 °C bzw. 950 °C.	82

Abbildung 6.13: Austenit-Kohlenstoffgehalt während der Ausferritisierung bei 350 °C für Material I, II und III.	83
Abbildung 6.14: Maximale Austenit-Kohlenstoffgehalte für eine Austenitisierung bei 900 °C.	83
Abbildung 6.15: Zeitpunkte der maximalen Austenit-Kohlenstoffgehalte für eine Austenitisierung bei 900 °C.	84
Abbildung 6.16: Maximale Austenit-Kohlenstoffgehalte für eine Austenitisierung bei 950 °C.	84
Abbildung 6.17: Zeitpunkte der maximalen Austenit-Kohlenstoffgehalte für eine Austenitisierung bei 950 °C.	84
Abbildung 6.18: Mikrostruktur zum Ende der Stufe I-Reaktion.	86
Abbildung 6.19: REM-Aufnahmen einer bei 300 °C ausferritierten ADI-Probe.	87
Abbildung 6.20: Kohlenstoffverteilung an einer Austenit-Ferrit Phasengrenze. Die Elementkonzentrationen in Abbildung 6.21 werden radial über den dargestellten Messzylinder gemittelt.	88
Abbildung 6.21: Atomkonzentrationen der Elemente C, Fe und Si an einer Austenit-Ferrit Phasengrenze.	88
Abbildung 6.22: Kohlenstoffverteilung in einem Ferritgebiet. Die Elementkonzentrationen in Abbildung 6.23 werden radial über den dargestellten Messzylinder gemittelt.	89
Abbildung 6.23: Atomkonzentrationen der Elemente C, Fe und Si in einem Ferritgebiet.	89
Abbildung 6.24: Kohlenstoffverteilung in einem Austenitgebiet. Die Elementkonzentrationen in Abbildung 6.25 werden radial über den dargestellten Messzylinder gemittelt.	90
Abbildung 6.25: Atomkonzentrationen der Elemente C, Fe und Si in einem Austenitgebiet.	90
Abbildung 6.26: Martensitstarttemperaturen M_S in Abhängigkeit der Ausferritisierungstemperatur und -zeit für Material I.	91
Abbildung 6.27: Martensitstarttemperaturen M_S in Abhängigkeit der Ausferritisierungstemperatur und -zeit für Material III.	92
Abbildung 6.28: Normierte Streuintensität des Austenit (311) Reflexes bei Abkühlung. Das Beispiel zeigt Ergebnisse von Material I bei einer Ausferritisierungstemperatur von 400 °C.	92
Abbildung 6.29: Matrix-Austenitgehalt in Abhängigkeit der Ausferritisierungszeit bei einer Ausferritisierungstemperatur von 300 °C sowie nach Abkühlung auf 40 °C und -150 °C für Material I.	93

Abbildung 6.30: Matrix-Austenitgehalt in Abhängigkeit der Ausferritisierungszeit bei einer Ausferritisierungstemperatur von 300 °C sowie nach Abkühlung auf 40 °C und -150 °C für Material III.....	94
Abbildung 6.31: Matrix-Austenitgehalt in Abhängigkeit der Ausferritisierungszeit bei einer Ausferritisierungstemperatur von 350 °C sowie nach Abkühlung auf 40 °C und -150 °C für Material I.	94
Abbildung 6.32: Matrix-Austenitgehalt in Abhängigkeit der Ausferritisierungszeit bei einer Ausferritisierungstemperatur von 350 °C sowie nach Abkühlung auf 40 °C und -150 °C für Material III.....	95
Abbildung 6.33: Matrix-Austenitgehalt in Abhängigkeit der Ausferritisierungszeit bei einer Ausferritisierungstemperatur von 400 °C sowie nach Abkühlung auf 40 °C und -150 °C für Material I.	95
Abbildung 6.34: Matrix-Austenitgehalt in Abhängigkeit der Ausferritisierungszeit bei einer Ausferritisierungstemperatur von 400 °C sowie nach Abkühlung auf 40 °C und -150 °C für Material III.....	96
Abbildung 6.35: Spannungs-Dehnungs-Kurven von drei ADI-Proben aus Material I für die Ausferritisierungstemperaturen 300 °C, 350 °C und 400 °C.....	96
Abbildung 6.36: Spannungs-Stauchungs-Kurven von drei ADI-Proben aus Material I für die Ausferritisierungstemperaturen 300 °C, 350 °C und 400 °C.....	98
Abbildung 6.37: HV 0,1 Mikrohärten der Materialien I, II und II in Abhängigkeit der Ausferritisierungstemperatur.	99
Abbildung 7.1: Mikrostruktur von undeformiertem (links) und um 41 % gestauchtem ADI (rechts) am Beispiel von Material I ($T_A = 400$ °C). Durch die Ätzung nach Beraha und Shpigler (1977) erscheint Ferrit dunkel, Austenit hell und Martensit braun.	100
Abbildung 7.2: Polfiguren des Ferrit (110) Reflexes für eine undeformierte (links) und eine um 40 % gestauchte Druckprobe (rechts).	101
Abbildung 7.3: Symmetrisierte Polfiguren des Ferrit (110) Reflexes für eine undeformierte (links) und eine um 40 % gestauchte Druckprobe (rechts).	102
Abbildung 7.4: Modell (Linie) und experimentell ermittelte Daten (Kreise) des Diffraktogramms einer ADI-Probe ($T_A = 300$ °C; $w_{Ni} = 0,5$ Gew. %; $\varepsilon = 0$ %).	102

Abbildung 7.5:	Verlauf der Phasenvolumenanteile von Austenit, Ferrit, Martensit und Grafit in Abhängigkeit der Probendeformation ($T_A = 350^\circ\text{C}$; $w_{\text{Ni}} = 0,5\%$).....	103
Abbildung 7.6:	Austenitvolumenanteile in Abhängigkeit der Stauchung von Druckproben aus Material I.....	104
Abbildung 7.7:	Austenitvolumenanteile in Abhängigkeit der Stauchung von Druckproben aus Material II.	104
Abbildung 7.8:	Austenitvolumenanteile in Abhängigkeit der Stauchung von Druckproben aus Material III.	105
Abbildung 7.9:	Austenitvolumenanteile in Abhängigkeit der Dehnung von Zugproben aus Material I.....	105
Abbildung 7.10:	Austenit- und Ferritvolumenanteile in der Matrix, ermittelt aus Polfigurintensitäten bei unterschiedlicher Stauchung.....	107
Abbildung 7.11:	Austenitanteile während des Druckversuchs für Material I.....	108
Abbildung 7.12:	Austenitanteile während des Druckversuchs für Material III.....	108
Abbildung 7.13:	Austenitanteile während des Zugversuchs für Material I.	109
Abbildung 7.14:	Austenitanteile während des Zugversuchs für Material III.....	109
Abbildung 8.1:	Beginn der Stufe-II Reaktion: bei $T_A = 350^\circ\text{C}$ (a) nicht erkennbar, bei $T_A = 400^\circ\text{C}$ (a) ist ein starker Abfall des Austenitanteils zu sehen.	110
Abbildung 8.2:	Isothermes ZTU-Diagramm im Temperaturbereich von 250°C bis 450°C für Material I bei einer Austenitisierungstemperatur von 900°C	111
Abbildung 8.3:	Verlauf der Kohlenstofflücke während der Ausferritisierung bei 300°C , 350°C und 400°C	113
Abbildung 8.4:	Verhältnis der Kohlenstofflücke zum Ferritanteil und Ferritbildungsrate während der Ausferritisierung bei 300°C	114
Abbildung 8.5:	Verhältnis der Kohlenstofflücke zum Ferritanteil und Ferritbildungsrate während der Ausferritisierung bei 350°C	114
Abbildung 8.6:	Verhältnis der Kohlenstofflücke zum Ferritanteil und Ferritbildungsrate während der Ausferritisierung bei 400°C	114
Abbildung 8.7:	Kohlenstofflücken zum Ende der Stufe I für Material I, II und III.....	115
Abbildung 8.8:	Vergleich der Kohlenstofflücken zum Ende der Stufe I für Material I, II und III mit den zugehörigen Ergebnissen der Mikrohärtmessungen.	116

Abbildung 8.9: Auf den Anfangswert normierte Austenitvolumenanteile im Druckversuch für $T_A = 300 \text{ }^\circ\text{C}$	118
Abbildung 8.10: Auf den Anfangswert normierte Austenitvolumenanteile im Druckversuch für $T_A = 350 \text{ }^\circ\text{C}$	118
Abbildung 8.11: Auf den Anfangswert normierte Austenitvolumenanteile im Druckversuch für $T_A = 400 \text{ }^\circ\text{C}$	118
Abbildung 8.12: Auf den Anfangswert normierte Austenitvolumenanteile im Druckversuch. Mittelwerte der Materialien I, II und III.	119
Abbildung 8.13: Vergleich der Messdaten mit der ermittelten Sigmoidfunktion am Beispiel von $T_A = 350 \text{ }^\circ\text{C}$	120
Abbildung 8.14: Auf den Anfangswert normierte Austenitvolumenanteile im Zugversuch.	121
Abbildung 8.15: Vergleich der Sigmoidfunktionen für Zug und Druck am Beispiel von $T_A = 350 \text{ }^\circ\text{C}$	122
Abbildung 8.16: Vergleich des ermittelten Modells für den Zugversuch mit Daten von Daber und Rao (2008) sowie Garin und Mannheim (2003).	123

B Tabellenverzeichnis

Tabelle 5.1:	Chemische Zusammensetzung der drei Legierungen in Gew. %.....	45
Tabelle 5.2:	Ausferritisierungszeiten für welche die M_s -Temperaturen gemessen wurden.	54
Tabelle 5.3:	Ausferritisierungszeiten für die Bestimmung der Martensitumwandlung oberhalb der Raumtemperatur.....	56
Tabelle 5.4:	Ausferritisierungsparameter der Zugproben.....	59
Tabelle 5.5:	Dehnstufen für die Aufnahme der Diffraktogramme. Die Werte entsprechen Extensometerdehnungen und beinhalten sowohl elastische wie auch plastische Deformation.....	62
Tabelle 5.6:	Reflexe für welche Polfiguren aufgenommen wurden und zugehörige Streuwinkel bei einer Wellenlänge von $1,68 \text{ \AA}$	64
Tabelle 6.1:	Aus dem Zugversuch ermittelte Werkstoffkenngrößen.....	97
Tabelle 6.2:	Aus dem Druckversuch ermittelte Werkstoffkenngrößen.....	98
Tabelle 8.1:	Parameter der Sigmoidfunktion für Druck.....	120
Tabelle 8.2:	Parameter der Sigmoidfunktion für Zug.....	121

C Literatur

AHTEE, M., M. NURMELA, P. SUORTTI und M. JÄRVINEN, 1989. Correction for Preferred Orientation in Rietveld Refinement. *Journal of Applied Crystallography*, **22**, 261-268.

AKCA, C. und N.G. KINIKOGLU, 2010. Effect of the atomic radius of alloying elements on the formation of strain martensite in bainitic ductile iron. *Metal Science and Heat Treatment*, **52**, 420-423.

AMERICAN FOUNDRY SOCIETY, 2015. 49th Census of World Casting Production. *Modern Casting*, **105**(12), 26-31.

AMRAN, Y., A. KATSMAN, P. SCHAAF und M. BAMBERGER, 2010. Influence of copper addition and temperature on the kinetics of austempering in ductile iron. *Metallurgical and materials transactions*, **41**(5), 1052-1058.

ARANZABAL, J., I. GUTIERREZ, J.M. RODRIGUEZ-IBABE und J.J. URCOLA, 1997. Influence of the Amount and Morphology of Retained Austenite on the Mechanical Properties of an Austempered Ductile Iron. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **28**, 1143-1156.

AVRAMI, M., 1939. Kinetics of Phase Change. I General Theory. *The Journal of Chemical Physics*, **7**, 1103-1112.

AVRAMI, M., 1940. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *The Journal of Chemical Physics*, **8**, 212-224.

AVRAMI, M., 1941. Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. *The Journal of Chemical Physics*, **9**, 177-184.

BARTELS, C., R. GERHARDS, H. HANSELKA, K. HERFURTH, H. KAUFMANN, W. KLEINKRÖGER, H. LÖBLICH, W. MENK, G. PUSCH, T. SCHMIDT, K.-H. SCHÜTT, P. TÖLKE und E.P. WARNKE, 2007. Gusseisen mit Kugelgraphit. Herstellung - Eigenschaften - Anwendung. *konstruieren + giessen*, **32**(2).

BATRA, U., S. RAY und S.R. PRABHAKAR, 2004. The Influence of Nickel and Copper on the Austempering of Ductile Iron. *Journal of Materials Engineering and Performance*, **13**, 64-68.

BAUDIS, U. und M. KREUTZ, 2001. *Technologie der Salzschnmelzen. Wärmebehandlung, Härtetechnik, Wärmeübertragung, Reinigung*. Landsberg/Lech: Verl. Moderne Industrie. Die Bibliothek der Technik. 224.

BENAM, A.S., S. YAZDANI und B. AVISHAN, 2011. Effect of shot peening process on fatigue behavior of an alloyed austempered ductile iron. *China Foundry*, **8**, 325-330.

BERAHA, E. und B. SHPIGLER, 1977. *Color metallography*. Metals Park, Ohio: American Society for Metals.

BERNS, H. und W. THEISEN, 2008. *Eisenwerkstoffe - Stahl und Gusseisen*. 4., bearb. Aufl. Berlin: Springer.

BHADESHIA, H.K.D.H. und D.V. EDMONDS, 1979. The Bainite Transformation in a Silicon Steel. *Metallurgical Transactions A*, **10 A**, 895-907.

BHADESHIA, H.K.D.H., 2002. Material Factors. In: G.E. TOTTEN, HOWES, MAURICE A. H. und T. INOUE, Hg. *Handbook of residual stress and deformation of steel*. Materials Park, Ohio: ASM International, S. 3-10.

- BLACK, D.R., D. WINDOVER, A. HENINS, D. GIL, J. FILLIBEN und J.P. CLINE, 2010. Standard reference material 640d for x-ray metrology. *Powder Diffraction*, **25**, 187-190.
- BLACKMORE, P.A. und R.A. HARDING, 1984. The Effects of Metallurgical Process Variables on the Properties of Austempered Ductile Irons. *Journal of Heat Treating*, **3**, 310-325.
- BÖHME, W. und L. REISSIG, 2012. Neue, höchstfeste ADI-Werkstoffe für den Automobilbau. *Giesserei*, **99**(7), 34-40.
- BRAGG, W.H. und W.L. BRAGG, 1913. The Reflection of X-Rays by Crystals. *Proceedings of the Royal Society A*, **88**, 428-438.
- BROCK, C.P., T. HAHN, H. WONDRATSCHEK, U. MÜLLER, U. SHMUELI, E. PRINCE, A. AUTHIER, V. KOPSKÝ, D.B. LITVIN, E. ARNOLD, D.M. HIMMEL, M.G. ROSSMANN, S. HALL und B. MCMAHON, 2013. *International Tables for Crystallography*. Chester, England: International Union of Crystallography.
- BROKMEIER, H.-G., W.M. GAN, C. RANDAU, M. VÖLLER, J. REBELO-KORNMEIER und M. HOFMANN, 2011. Texture analysis at neutron diffractometer STRESS-SPEC. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **642**, 87-92.
- CAGLIOTI, G., A. PAOLETTI und F.P. RICCI, 1958. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instruments*, **3**, 223-228.
- CARDOSO, P., C.L. ISRAEL und T.R. STROHAECKER, 2014. Abrasive wear in Austempered Ductile Irons: A comparison with white cast irons. *Wear*, **313**(1-2), 29-33.
- CHANDLER, H.E., 1995. *Heat treater's guide. Practices and procedures for irons and steels*. 2nd ed. Metals Park, OH: ASM International.
- CHRISTIAN, J.W., 2002. *The theory of transformations in metals and alloys*. [3rd ed.]. Oxford: Pergamon Press; Elsevier science.
- CULLITY, B.D., 1956. *Elements of X-ray Diffraction*. Reading, Mass.: Addison-Wesley Publishing Co.
- CZICHOS, H. und T. SAITO, 2006. *Springer handbook of materials measurement methods*. Berlin: Springer.
- DABER, S. und K.S. RAVISHANKAR, 2008. Influence of austenitising temperature on the formation of strain induced martensite in austempered ductile iron. *Journal of Material Science*, **43**, 4929-4937.
- DABER, S. und P.P. RAO, 2008. Formation of strain-induced martensite in austempered ductile iron. *Journal of Material Science*, **43**, 357-367.
- DESIMONI, J., R. GREGORUTTI, K. LANERI, J.L. SARUTTI und R.C. MERCADER, 1999. Influence of the Mn Content on the Kinetics of Austempering Transformation in Compacted Graphite Cast Iron. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **30**, 2745-2752.
- DORAZIL, E., 1991. *High strength austempered ductile cast iron*. New York: E. Horwood. Ellis Horwood series in metals and associated materials.
- DRUSCHITZ, A.P., M. OSTRANDER und R. ARISTIZABAL, 2014. The science of intercritically austempered ductile iron (IADI). *International Foundry Research*, **66**, 30-42.
- DUBAL, G.P., 2003. The basics of molten salt quenchants. *Heat treating Progress*, **9**, 81-86.

- FITCH, A.N., A.F. WRIGHT und B.E.F. FENDER, 1982. The structure of $\text{UO}_2\text{DAsO}_4\cdot 4\text{D}_2\text{O}$ at 4 K by powder neutron diffraction. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, **38**(10), 2546-2554.
- GARIN, J. und R. MANNHEIM, 2003. Strain-induced martensite in ADI alloys. *Journal of Materials Processing Technology*, **143-144**, 347-351.
- GNÄUPEL-HEROLD, T. und A. CREUZIGER, 2011. Diffraction study of the retained austenite content in TRIP steels. *Materials Science and Engineering: A*, **528**(10-11), 3594-3600.
- GRÜNDLING, J., C. BARTELS und U. SCHLIEPHAKE, 2003. ADI – Leichtbau mit Gusseisen. *Konstruktion*, (6).
- HAFIZ, M.F., 2008. Strain Hardening Behaviour of Spheroidal Graphite Cast Iron Subjected to Variable Austempering Heat Treatment. *AFS Transactions*, 683-689.
- HÄNSEL, A., 1998. *Nichtisothermes Werkstoffmodell für die FE-Simulation von Blechumformprozessen mit metastabilen austenitischen CrNi-Stählen*. Techn. Hochsch., Dissertation, Zürich. Als Ms. gedr. Düsseldorf: VDI-Verl. Fortschritt-Berichte VDI Reihe 2, Fertigungstechnik. 491.
- HECKER, S.S., M.G. STOUT, K.P. STAUDHAMMER und J.L. SMITH, 1982. Effects of Strain State and Strain Rate on Deformation Induced Transformation in 304 Stainless Steel: Part I. Magnetic Measurements and Mechanical Behavior. *Metallurgical Transactions A*, **13**, 619-626.
- HECKMANN, C.J. und W. STETS, 2014. Ursache, Wirkung und Vermeidung von nichtmetallischen Ausscheidungen bei Gusseisen mit Kugelgraphit. *Giesserei*, **101**(4), 20-31.
- HEINE, B., 2003. *Werkstoffprüfung. Ermittlung von Werkstoffeigenschaften ; mit zahlreichen Tabellen*. München: Fachbuchverl. Leipzig im Hanser-Verl.
- HERFURTH, K., 2003. Austenitisch-ferritisches Gußeisen mit Kugelgraphit. *Giesserei-Praxis*, **54**, 99-106.
- HILL, R.J. und C.J. HOWARD, 1987. Quantitative Phase Analysis from Neutron Powder Diffraction Data Using the Rietveld Method. *Journal of Applied Crystallography*, **20**, 467-474.
- HOELZEL, M., A. SENYSHYN, N. JUENKE, H. BOYSEN, W. SCHMAHL und H. FUESS, 2012. High-resolution neutron powder diffractometer SPODI at research reactor FRM II. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **667**, 32-37.
- HOELZEL, M., W.M. GAN, M. HOFMANN, C. RANDAU, G. SEIDL, P. JÜTTNER und W.W. SCHMAHL, 2013. Rotatable multifunctional load frames for neutron diffractometers at FRM II - design, specifications and applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **711**, 101-105.
- HOFMANN, M., W.M. GAN, J. REBELO-KORNMEIER und M. SCHÖBEL, 2013. Materials science at the diffractometer STRESS-SPEC at FRM II. *Neutron News*, **24**(3), 14-17.
- HUTCHINGS, M.T., 2005. *Introduction to the characterization of residual stress by neutron diffraction*. Boca Raton, Fla.: CRC Taylor & Francis.
- JOHNSON, W.A. und R. MEHL, 1939. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*, **135**, 416-458.
- KALLEND, J.S., 1998. Determination of the orientation distribution from pole figure data. In: U.F. KOCKS, C.N. TOMÉ und H.-R. WENK, Hg. *Texture and anisotropy. Preferred orientations in polycrystals and their effect on materials properties*. Cambridge: Cambridge Univ. Press.

- KEOUGH, J.R., K.L. HAYRYNEN und V.M. POPOVSKI, 2012. Continuing Developments in the Science and Application of Austempered Ductile Iron (ADI). In: *70th World foundry congress 2012 (WFC 2012). Monterrey, Mexico, 25-27 April, 2012*, S. 491-500.
- KILICLI, V. und M. ERDOGAN, 2008. The Strain-Hardening Behavior of Partially Austenitized and the Austempered Ductile Irons with Dual Matrix Structures. *Journal of Materials Engineering and Performance*, **17**(2), 240-249.
- KLOCKE, F., M. ARFT und D. LUNG, 2010. Material-related aspects of the machinability of Austempered Ductile Iron. *Production Engineering*, **4**(5), 433-441.
- KOLMOGOROV, A.N., 1937. Statistical theory of crystallization of metals (auf Russisch). *Izvestiya Akademii Nauk Armyanskoi SSR, Seriya Fiziko-Matematicheskikh Nauk. Akademii Nauk Armyanskoi SSR*, 355-360.
- KOPP, R. und H. WIEGELS, 1999. *Einführung in die Umformtechnik. 2., korr. Aufl.* Aachen: Mainz.
- KUMARI, U.R. und P.P. RAO, 2009. Study of wear behaviour of austempered ductile iron. *Journal of Materials Science*, **44**(4), 1082-1093.
- LAINO, S., J.A. SIKORA und R.C. DOMMARCO, 2008. Development of wear resistant carbidic austempered ductile iron (CADI). *Wear*, **265**(1-2), 1-7.
- LIESENBERG, O. und H. KÖCHLING, 1992. *Stahlguss- und Gusseisenlegierungen. Mit 56 Tabellen.* Leipzig: Dt. Verl. für Grundstoffindustrie.
- LIU, C., Z. ZHAO, O.N. DEREK und Y. LIU, 2001. A new empirical formula for the calculation of Ms temperatures in pure iron and super-low carbon alloy steels. *Journal of Materials Processing Technology*, **113**, 556-562.
- LUDWIGSON, D.C. und J.A. BERGER, 1969. Plastic behaviour of metastable austenitic stainless steels. *Journal of The Iron and Steel Institute*, **207**, 63-69.
- LUTTEROTTI, L., 2000. Maud: A Rietveld analysis program designed for the internet and experiment integration. *Acta Crystallographica Section A*, **56 supplement**, 54.
- LUTTEROTTI, L., D. CHATEIGNER, S. FERRARI und J. RICOTE, 2004. Texture, residual stress and structural analysis of thin films using a combined X-ray analysis. *Thin Solid Films*, **450**(1), 34-41.
- MADSEN, I.C., SCARLETT, N. V. Y., CRANSWICK, L. M. D. und T. LWIN, 2001. Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Round Robin on Quantitative Phase Analysis: samples 1a to 1h. *Journal of Applied Crystallography*, **34**(4), 409-426.
- MARTIN, J.W., 2003. *The local chemical analysis of materials.* Amsterdam: Elsevier. Pergamon materials series. v. 9.
- MATTHIES, S. und G.W. VINEL, 1982. On the Reproduction of the Orientation Distribution Function of Texturized Samples from Reduced Pole Figures Using the Conception of a Conditional Ghost Correction. *Physica status solidi (b)*, **112**, K111-K114.
- MCCUSKER, L.B., VON DREELE, R. B., D.E. COX, D. LOUËR und SCARDI. P., 1999. Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, **32**, 36-50.
- MEIER, L., 2016. *In-situ-Messung der Phasenumwandlungskinetik von Ausferritischem Gusseisen.* Dissertation.

- MEIER, L., M. HOFMANN, P. SAAL, W. VOLK und H. HOFFMANN, 2013. In-situ measurement of phase transformation kinetics in austempered ductile iron. *Materials Characterization*, **85**, 124-133.
- MOUALLA, H., 2007. *Einfluss von Nickel auf Herstellung und Eigenschaften von bainitischem Gusseisen mit Kugelgraphit*. Dissertation.
- MÜLLER, E.W., 1951. Das Feldionenmikroskop. *Zeitschrift für Physik*, **131**, 136-142.
- MÜLLER-BOLLENHAGEN, C., 2011. *Verformungsinduzierte Martensitbildung bei mehrstufiger Umformung und deren Nutzung zur Optimierung der HCF- und VHCF-Eigenschaften von austenitischem Edelstahlblech*. Siegen: Universitätsbibliothek der Universität Siegen. Siegener werkstoffkundliche Berichte. 3.
- MYSZKA, D., 2007. Austenite-martensite transformation in austempered ductile iron. *Archives of Metallurgy and Materials*, **52**, 475-480.
- MYSZKA, D., L. OLEJNIK und M. KŁĘBCZYK, 2009. Microstructure transformation during plastic deformation of the austempered ductile iron. *Archives of Foundry Engineering*, **9**, 169-174.
- NOFAL, A.A., H. NASR EL-DIN und M.M. IBRAHIM, 2007. Thermomechanical treatment of austempered ductile iron. *China Foundry*, **4**, 304-309.
- OHLERT, J., 2003. *Einfluss von chemischer Zusammensetzung und Herstellungsverlauf auf Mikrostruktur und mechanische Eigenschaften von TRIP-Stählen*. Dissertation. Aachen, 2003. Aachen: Shaker. Berichte aus dem Institut für Eisenhüttenkunde. 2003,13.
- OLSON, G.B. und M. COHEN, 1975. Kinetics of Strain-Induced Martensitic Nucleation. *Metallurgical Transactions A*, **6**, 791-795.
- PANNEERSELVAM, S., C.J. MARTIS, S.K. PUTATUNDA und J.M. BOILEAU, 2015. An investigation on the stability of austenite in Austempered Ductile Cast Iron (ADI). *Materials Science and Engineering: A*, **626**, 237-246.
- PATEL, J.R. und M. COHEN, 1953. Criterion for the action of applied stress in the martensitic transformation. *Acta Metallurgica*, **1**, 531-538.
- POLISHETTY, A., 2012. *Machinability and microstructural studies on phase transformations in austempered ductile iron. A thesis submitted to Auckland University of Technology in fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy (PhD), 2012*.
- POPA, N.C., 1998. The (hkl) Dependence of Diffraction-Line Broadening Caused by Strain and Size for Laue Groups in Rietveld Refinement. *Journal of Applied Crystallography*, **31**, 176-180.
- RADULOVIC, B., B. BOSNJAK, R. HARDING, K. POP-TONEV und V. ASANOVIC, 2000. The influence of austenitising temperature on the microstructure and mechanical properties of low-alloyed Ni-Mo-Cu austempered ductile iron. *Materiali in Tehnologije*, **34**, 207-212.
- RANDAU, C., H.G. BROKMEIER, W.M. GAN, M. HOFMANN, M. VOELLER, W. TEKOUO, N. AL-HAMDANY, G. SEIDL und A. SCHREYER, 2015. Improved sample manipulation at the STRESS-SPEC neutron diffractometer using an industrial 6-axis robot for texture and strain analyses. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **794**, 67-75.
- RANDAU, C., U. GARBE und H.-G. BROKMEIER, 2011. StressTextureCalculator. A software tool to extract texture, strain and microstructure information from area-detector measurements. *Journal of Applied Crystallography*, **44**(3), 641-646.

- REYNOLDSON, R.W., 1993. *Heat treatment in fluidized bed furnaces*. Materials Park, Ohio: ASM International.
- RIDLEY, N. und H. STUART, 1970. Partial Molar Volumes from High-Temperature Lattice Parameters of Iron-Carbon Austenites. *Metal Science Journal*, **4**, 219-222.
- RIELLO, P. und G. FAGHERAZZI, 1995. X-ray Rietveld Analysis with a Physically Based Background. *Journal of Applied Crystallography*, **28**, 115-120.
- RIETVELD, H.M., 1969. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *Journal of Applied Crystallography*, **2**, 65-71.
- ROE, R.-J., 1965. Description of Crystallite Orientation in Polycrystalline Materials. III. General Solution to Pole Figure Inversion. *Journal of Applied Physics*, **36**, 2024-2031.
- RÖHRIG, K., 2013a. Legiertes Gusseisen. Verhalten von Legierungselementen beim Erschmelzen von Gusseisen (Teil 7). *Giesserei-Praxis*, **64**, 140-144.
- RÖHRIG, K., 2013b. Legiertes Gusseisen. Wirkung der Elemente in der Schmelze und bei der Erstarrung (Teil 10). *Giesserei-Praxis*, **64**, 482-496.
- SAAL, P., L. MEIER, X. LI, M. HOFMANN, M. HOELZEL, J.N. WAGNER und W. VOLK, 2016. In Situ Study of the Influence of Nickel on the Phase Transformation Kinetics in Austempered Ductile Iron. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **47**(2), 661-671.
- SAMEK, L., E. de MOOR, J. PENNING und DE COOMAN, B. C., 2005. Influence of Alloying Elements on the Kinetics of Strain-Induced Martensitic Nucleation in Low-Alloy, Multiphase High-Strength Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **37**, 109-124.
- SCHELNBERGER, B., B. PUSTAL und A. BÜHRIG-POLACZEK, 2014. Analysen und Simulationen zur Entstehung nichtmetallischer Einschlüsse in Gusseisen mit Kugelgraphit. *Giesserei*, **101**(5), 109-124.
- SEARS, V.F. und S.A. SHELLY, 1991. Debye-Waller Factor for Elemental Crystals. *Acta Crystallography A*, **47**, 441-446.
- SINHA, A.K., 2003. *Physical metallurgy handbook*. New York, NY: McGraw-Hill. McGraw-Hill handbooks.
- SOBOTA, A., G. WOLF, W. STETS und A. NISSEN, 2012. Einfluss von Gefügeabweichungen auf das Festigkeitsverhalten von ADI bei statischer, zyklischer und dynamischer Beanspruchung. *Giesserei*, **82**(4), 82-96.
- SPIEB, L., 2009. *Moderne Röntgenbeugung. Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. 2., überarb. und erw. Aufl. Wiesbaden: Vieweg + Teubner. Studium.
- TOMITA, Y. und T. IWAMOTO, 1995. Constitutive Modeling of TRIP Steel and its Application to the Improvement of Mechanical Properties. *International Journal of Mechanical Sciences*, **37**, 1295-1305.
- VAN DIJK, N. H., A.M. BUTT, L. ZHAO, J. SIETSMA, S.E. OFFERMANN, J.P. WRIGHT und VAN DER ZWAAG, S., 2005. Thermal stability of retained austenite in TRIP steels studied by synchrotron X-ray diffraction during cooling. *Acta Materialia*, **53**(20), 5439-5447.
- VOIGT, R.C. und C.R. LOPER, 1984. Austempered Ductile Iron – Process Control and Quality Assurance. *Journal of Heat Treating*, **3**, 291-309.
- WARREN, B.E., 1990. *X-ray diffraction*. unabridged and corrected republication of the work originally published in 1969. New York: Dover Publ.

- WILLIS, B.T.M. und C.J. CARLILE, 2009. *Experimental neutron scattering*. Oxford: Oxford University Press.
- WIRTHL, E., R. ANGERER und K. HAUZENBERGER, Hg., 2000. *Determination of the volume amount of retained austenite in small specimens by magnetic measurements*: AISE Proceedings.
- WLODAWER, R., 1977. *Gelenkte Erstarrung von Gusseisen: Dichtspeisung von Gussstücken aus Gusseisen mit Lamellen-, Kugel-, u. Vermiculargraphit sowie aus Temperguss, geformt in Sand, Kokille u. kombinierten Sand-Kokillenformen*. Düsseldorf: Giesserei-Verlag.
- YESCAS-GONZÁLES, M.A., 2002. *Modelling the microstructure and mechanical properties of austempered ductile irons*: University of Cambridge.
- YOUNG, R.A., 1995. Introduction to the Rietveld Method. In: R.A. YOUNG, Hg. *The Rietveld method*. Oxford: Oxford Univ. Press.
- ZAMMIT, A., M. MHAEDE, M. GRECH, S. ABELA und L. WAGNER, 2012. Influence of shot peening on the fatigue life of Cu–Ni austempered ductile iron. *Materials Science and Engineering: A*, **545**, 78-85.
- ZAMMIT, A., S. ABELA, L. WAGNER, M. MHAEDE und M. GRECH, 2013. Tribological behaviour of shot peened Cu–Ni austempered ductile iron. *Wear*, **302**(1-2), 829-836.

D Normen

ASTM A 897/A 897M – 06	Standard specification for austempered ductile iron castings
DIN 50106	Prüfung metallischer Werkstoffe – Druckversuch
DIN 50125	Prüfung metallischer Werkstoffe – Zugproben
DIN EN 1563:2011	Gießereiwesen – Gusseisen mit Kugelgraphit
DIN EN 1564:2011	Gießereiwesen – Ausferritisches Gusseisen mit Kugelgraphit
DIN EN 60584-2	Thermopaare – Teil 2: Grenzabweichungen der Thermospannungen
DIN EN 60584-3	Thermopaare – Teil 3: Thermoleitungen und Ausgleichsleitungen Grenzabweichungen und Kennzeichnungssystem
DIN EN ISO 643	Stahl – Mikrophotographische Bestimmung der erkennbaren Korngröße
DIN EN ISO 945-1	Mikrostruktur von Gusseisen – Teil 1: Graphitklassifizierung durch visuelle Auswertung
DIN EN ISO 6507	Metallische Werkstoffe – Härteprüfung nach Vickers – Teil 1: Prüfverfahren
DIN EN ISO 7500-1	Metallische Werkstoffe – Prüfung von statischen einachsigen Prüfmaschinen – Teil 1: Zug- und Druckprüfmaschinen – Prüfung und Kalibrierung der Kraftmesseinrichtung

E Studienarbeiten

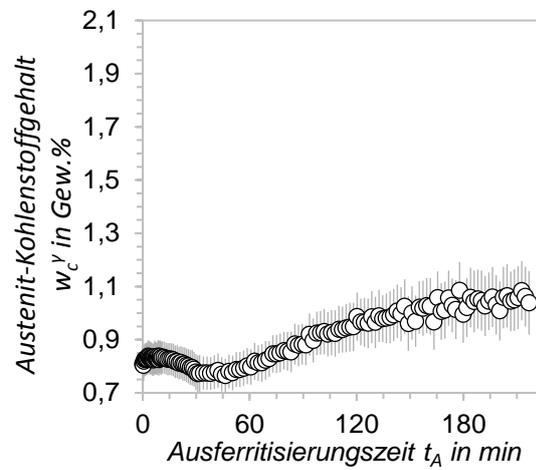
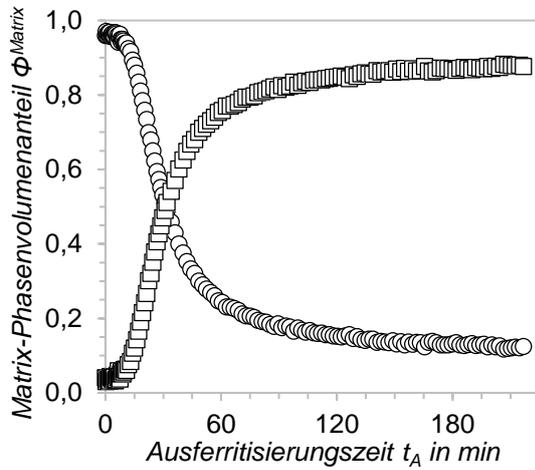
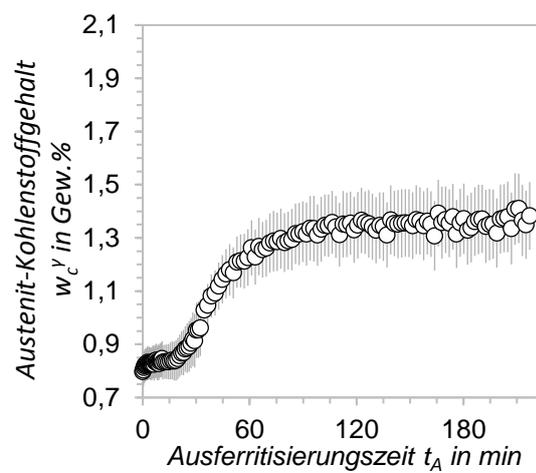
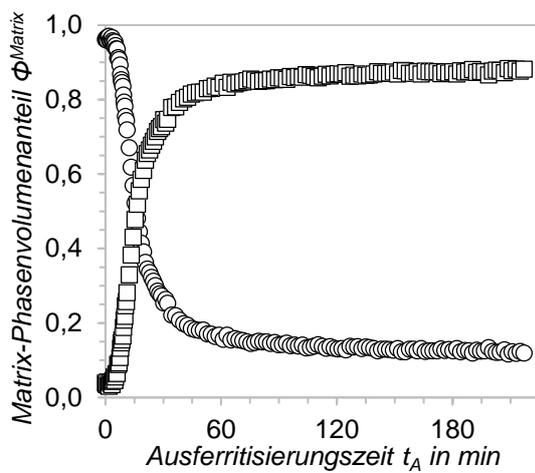
Folgende Studienarbeiten, deren Bearbeitung, Auswertung, Interpretation und Darstellung von Ergebnissen unter wissenschaftlicher Anleitung und gemeinsam mit Patrick Saal entstanden, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit am Lehrstuhl für Umformtechnik und Gießereiwesen (utg) angefertigt. Ergebnisse flossen zum Teil mit in die Arbeit ein.

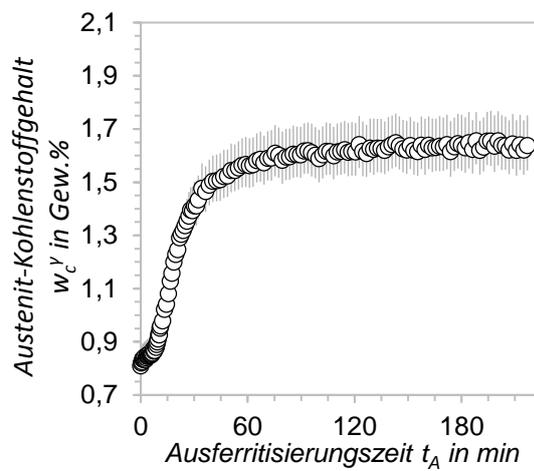
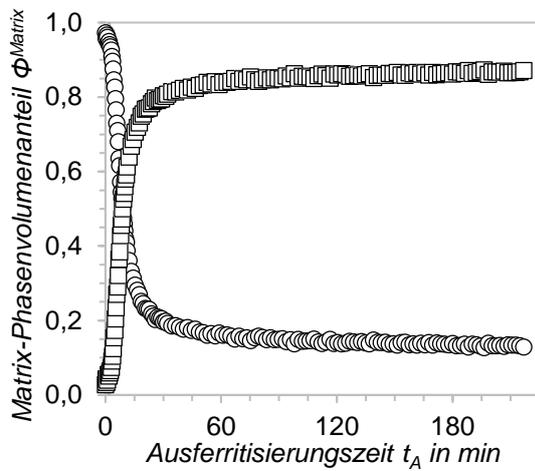
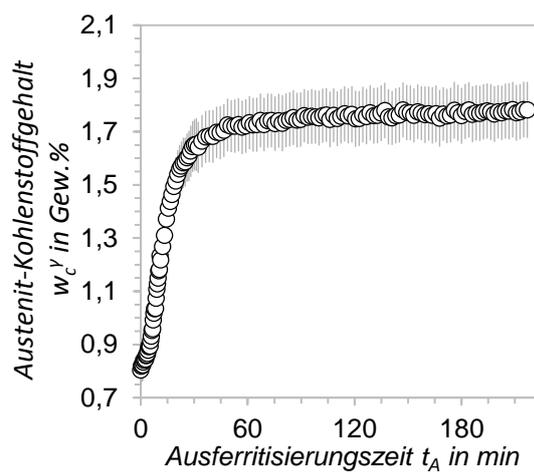
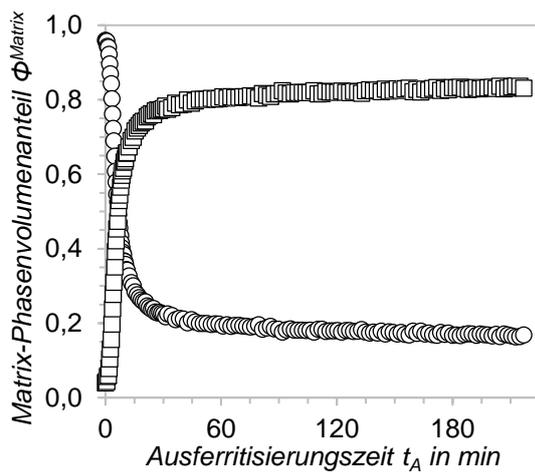
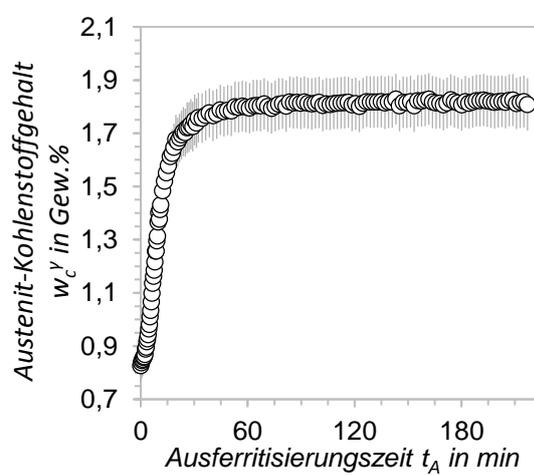
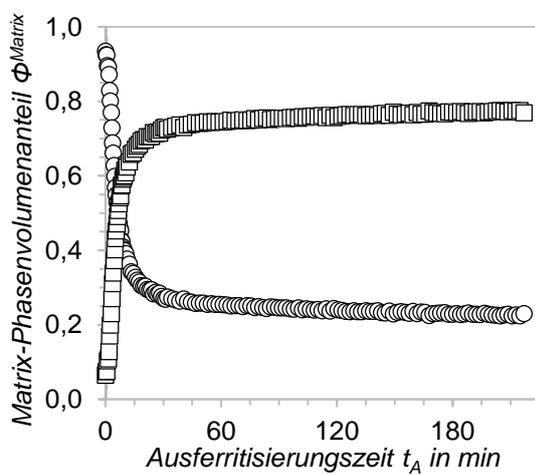
FALISE, FRANCISCO, 2014: *Zweistufiges Ausferritisieren bei Ausferritischem Gusseisen mit Kugelgraphit (ADI)*. Semesterarbeit.

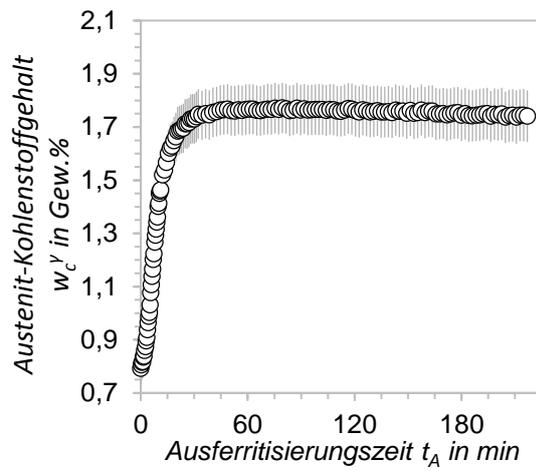
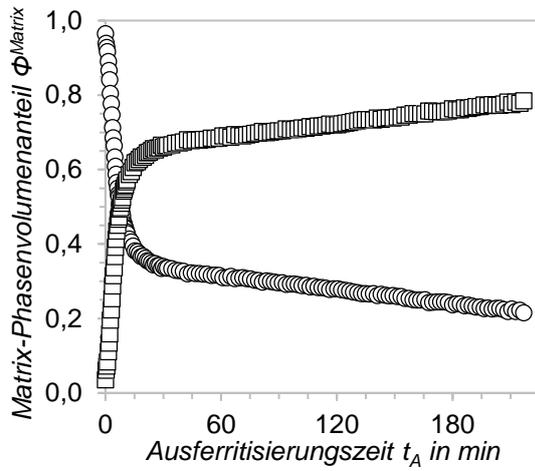
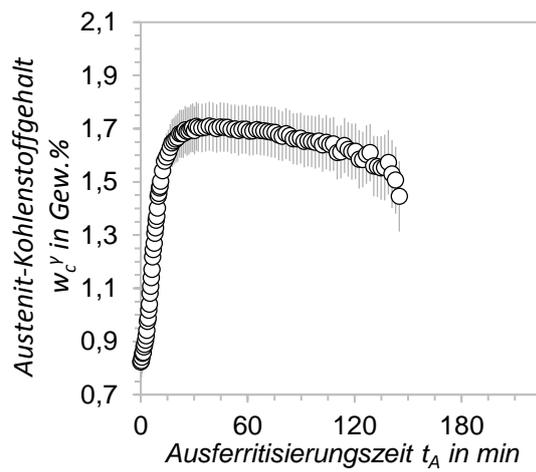
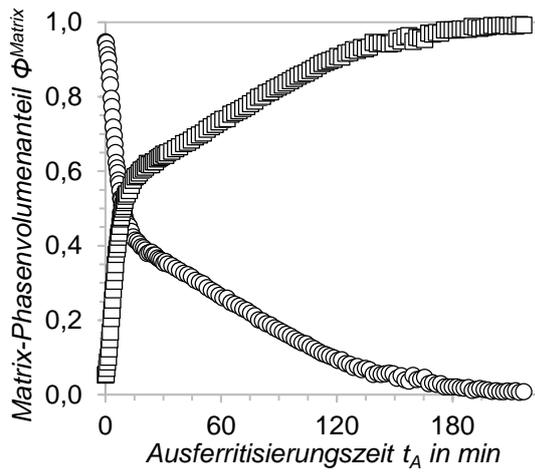
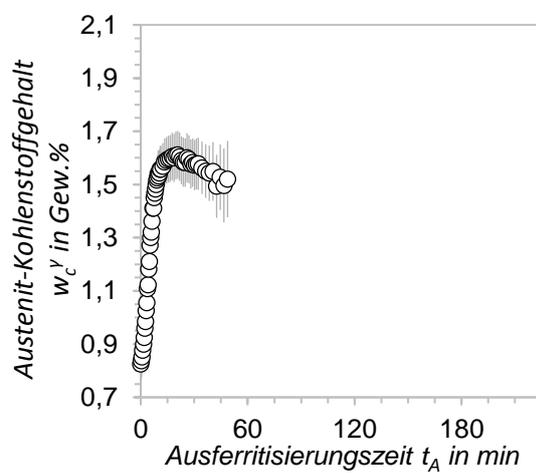
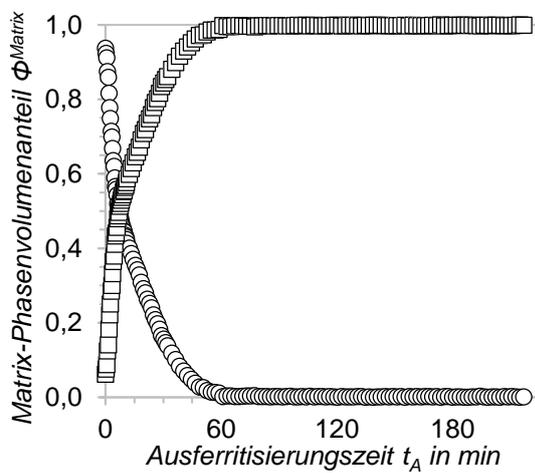
JUNG, HYUN-SUK, 2015: *Analyse deformationsinduzierter Martensitbildung in ausferritischem Gusseisen (ADI) mittels Lichtmikroskopie und Röntgendiffraktometrie*. Master's Thesis.

LANDESBERGER, MARTIN, 2015: *Neutronendiffraktometrie von Druck- und Zugproben aus ausferritischem Gusseisen (ADI): Analyse der Phasenzusammensetzung mittels Rietveld Verfeinerung unter Berücksichtigung der Textur*. Master's Thesis.

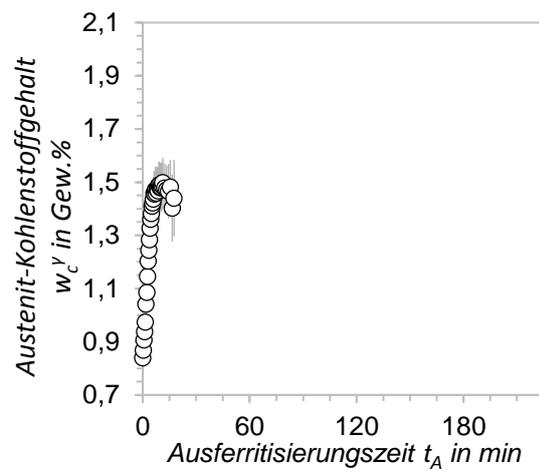
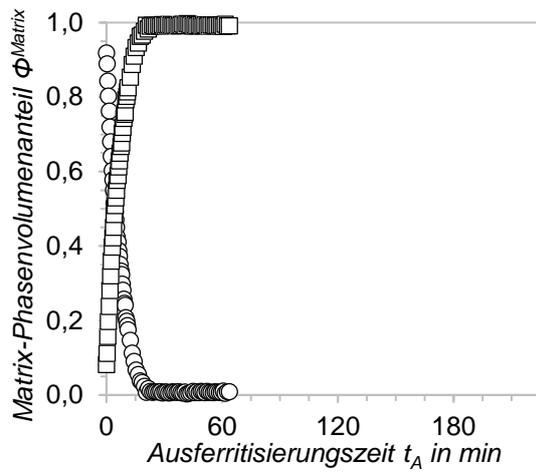
TRAXL, DANIEL, 2015: *Bestimmung der Martensitstarttemperatur in ausferritischem Gusseisen mit Kugelgraphit (ADI) mittels Neutronendiffraktometrie und Dilatometrie*. Master's Thesis.

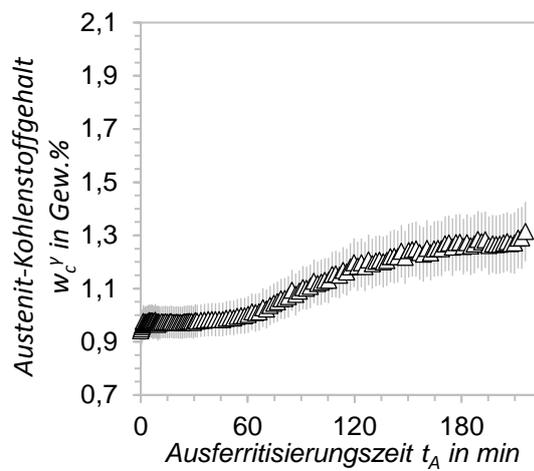
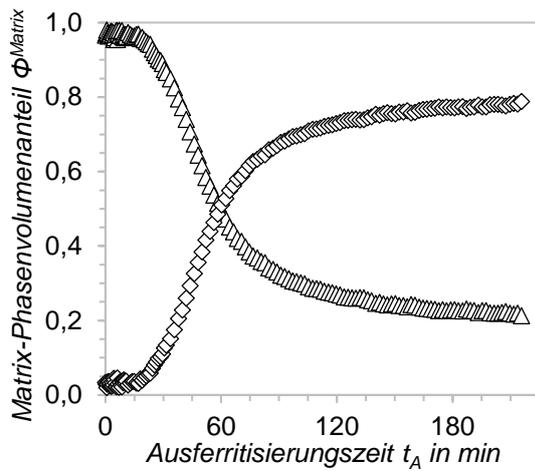
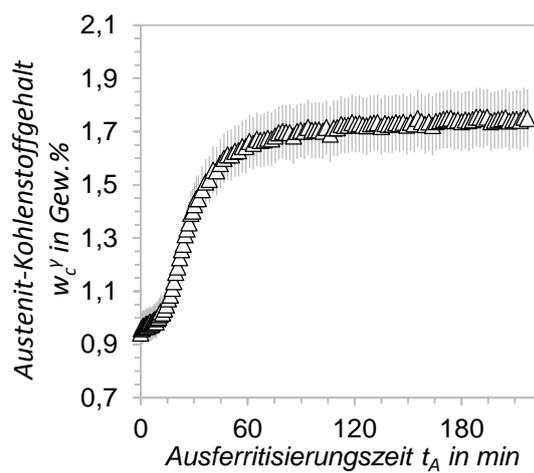
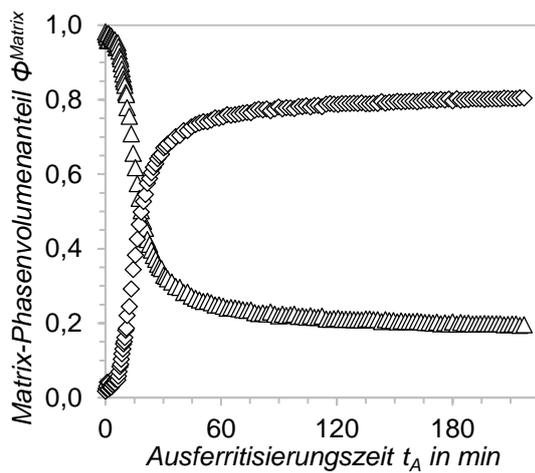
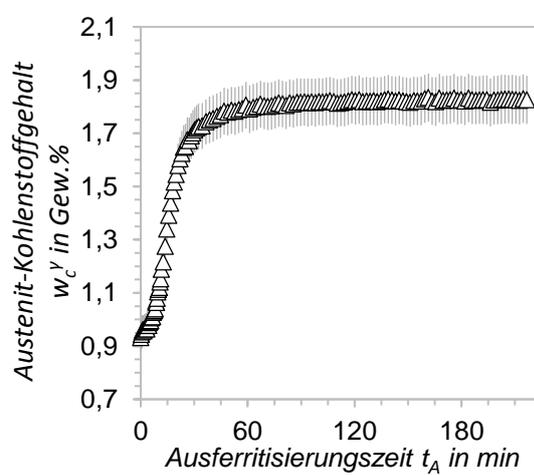
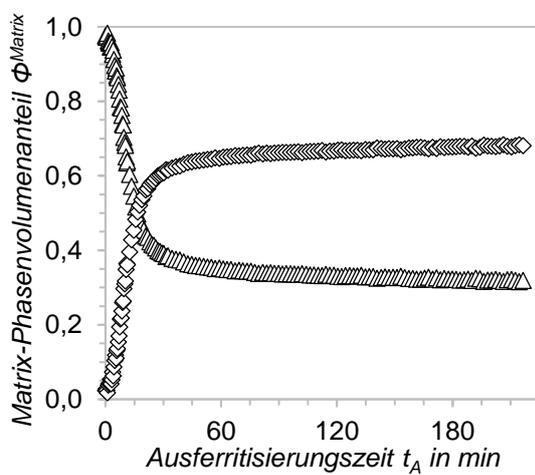
F Diagrammsammlung Phasenumwandlung und Kohlenstoffanreicherung**Material I / $T_\gamma = 900^\circ\text{C}$ / $T_A = 250^\circ\text{C}$** **Material I / $T_\gamma = 900^\circ\text{C}$ / $T_A = 275^\circ\text{C}$** 

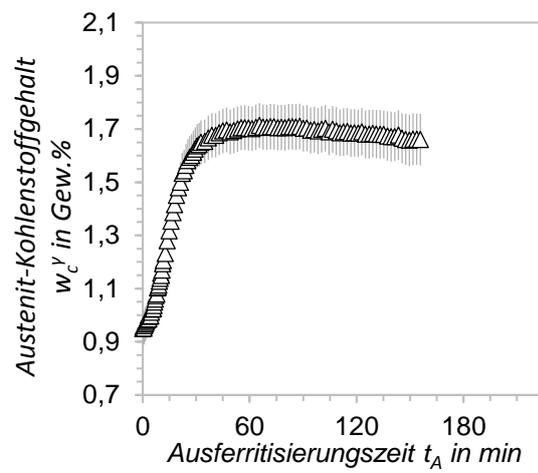
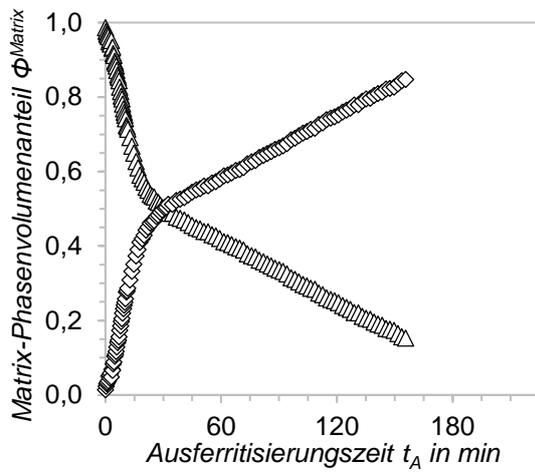
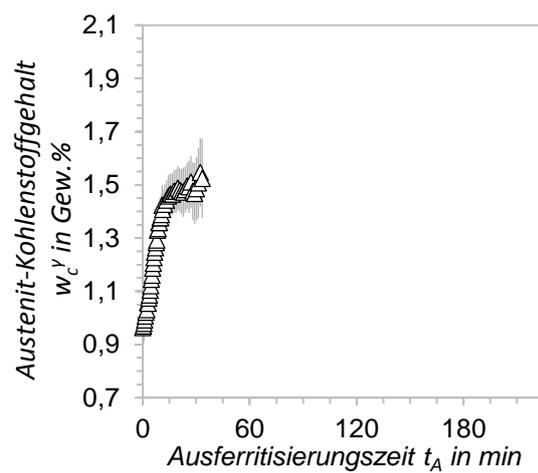
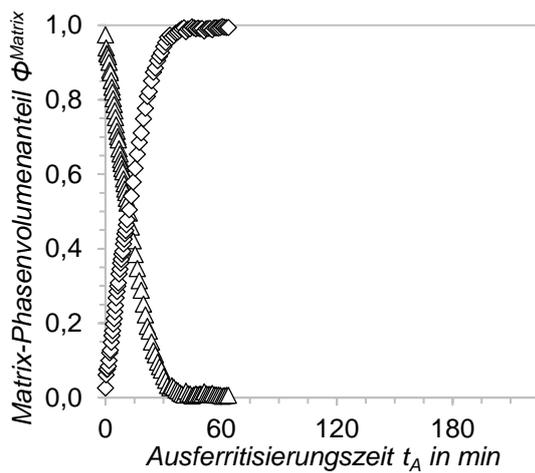
Material I / $T_\gamma = 900^\circ\text{C}$ / $T_A = 300^\circ\text{C}$ **Material I / $T_\gamma = 900^\circ\text{C}$ / $T_A = 325^\circ\text{C}$** **Material I / $T_\gamma = 900^\circ\text{C}$ / $T_A = 350^\circ\text{C}$** 

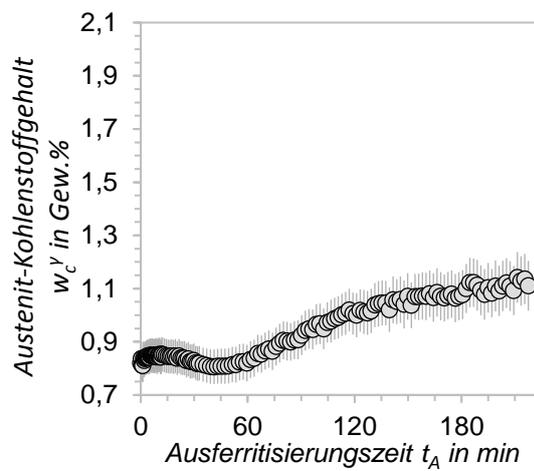
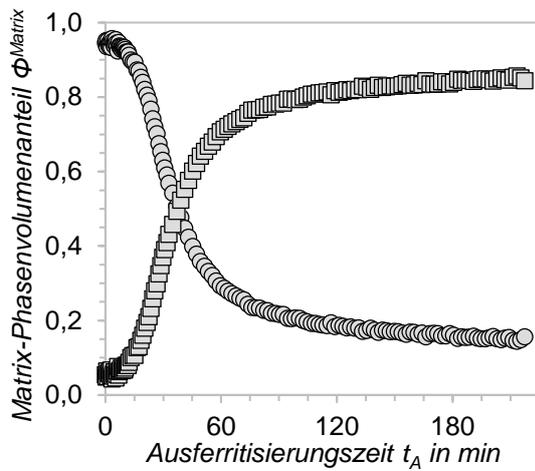
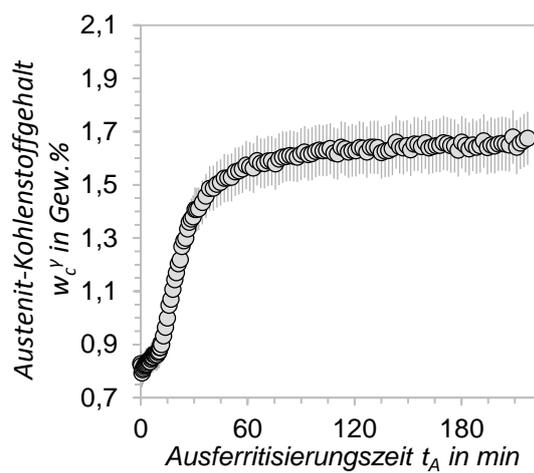
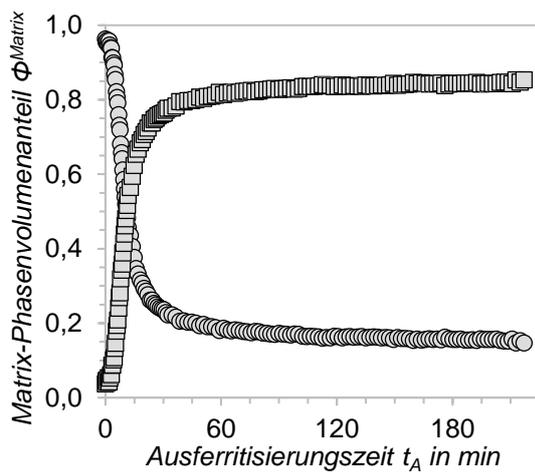
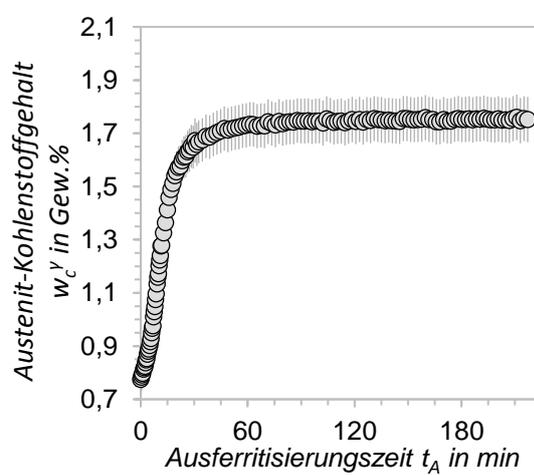
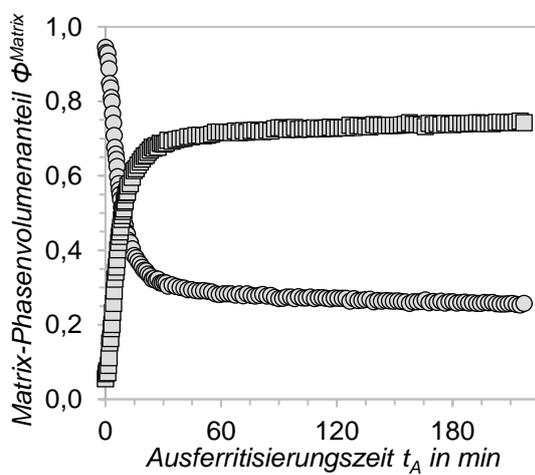
Material I / $T_\gamma = 900^\circ\text{C}$ / $T_A = 375^\circ\text{C}$ **Material I / $T_\gamma = 900^\circ\text{C}$ / $T_A = 400^\circ\text{C}$** **Material I / $T_\gamma = 900^\circ\text{C}$ / $T_A = 425^\circ\text{C}$** 

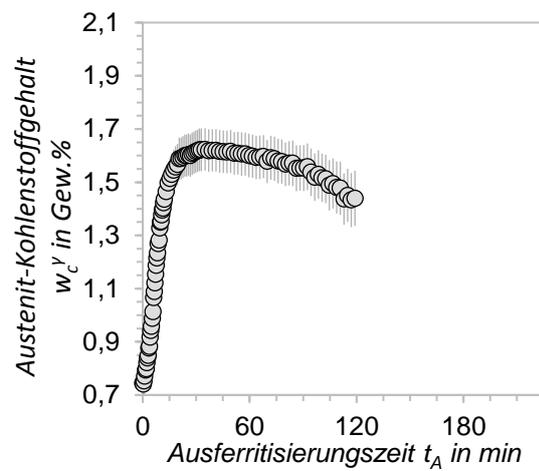
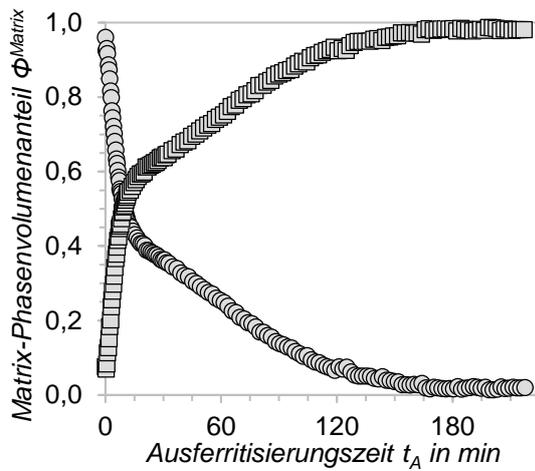
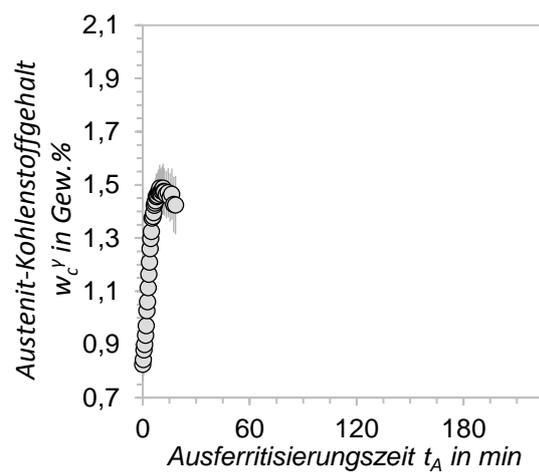
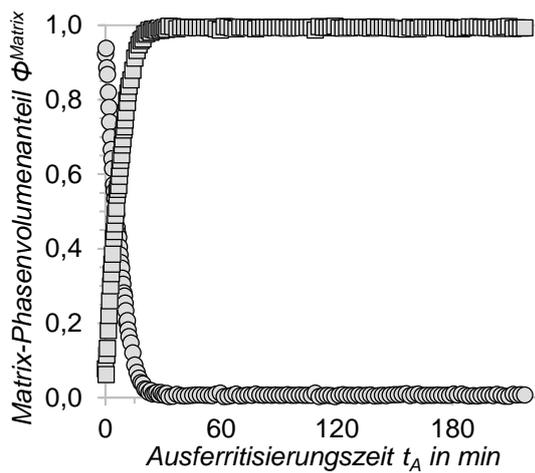
Material I / $T_y = 900 \text{ °C}$ / $T_A = 450 \text{ °C}$

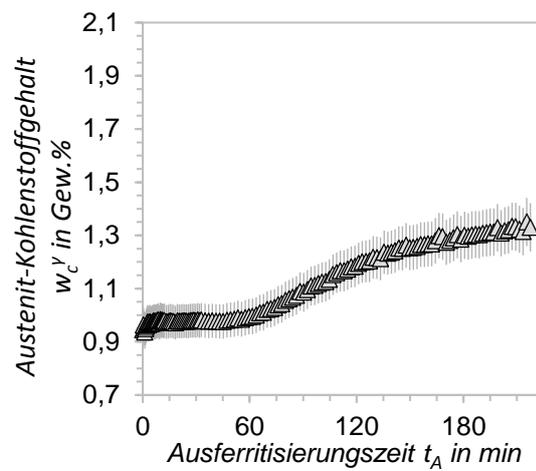
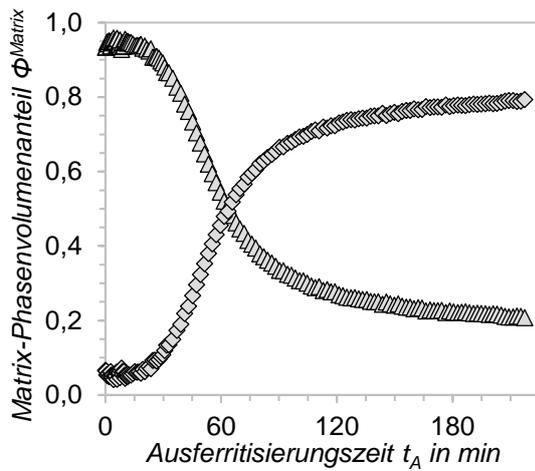
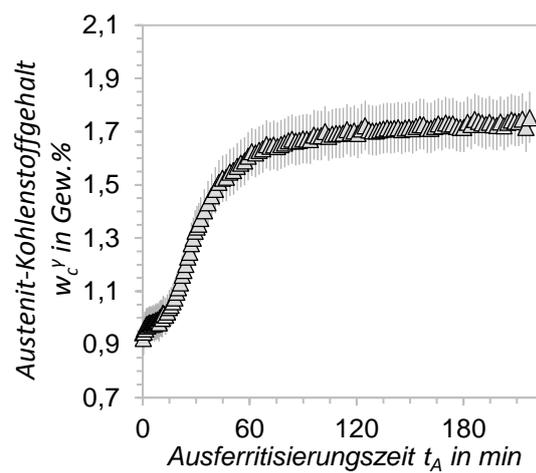
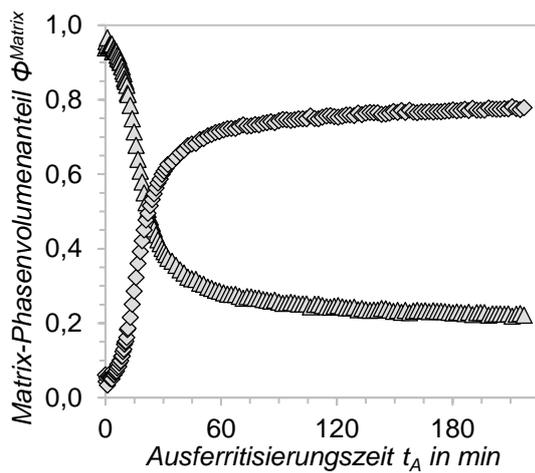
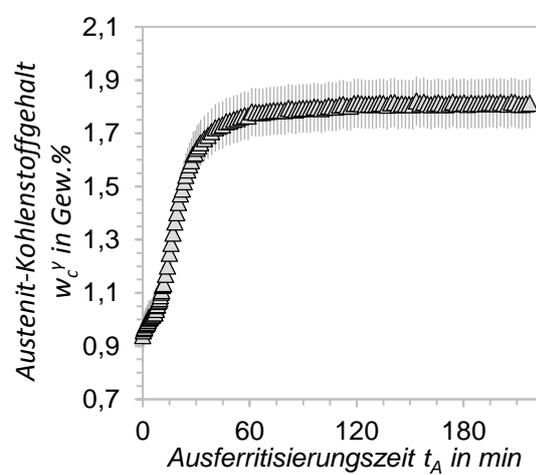
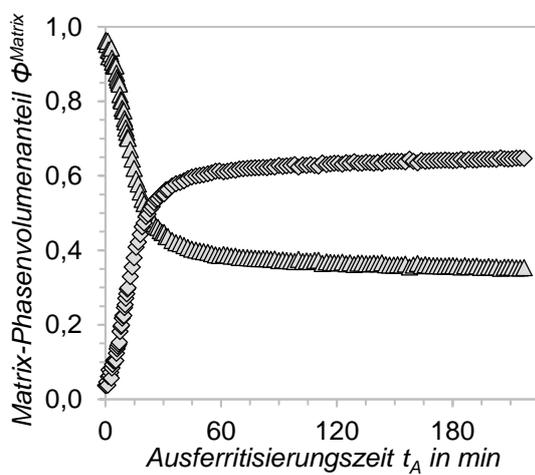


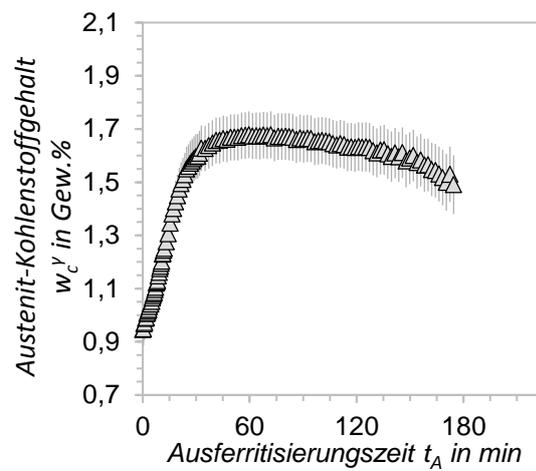
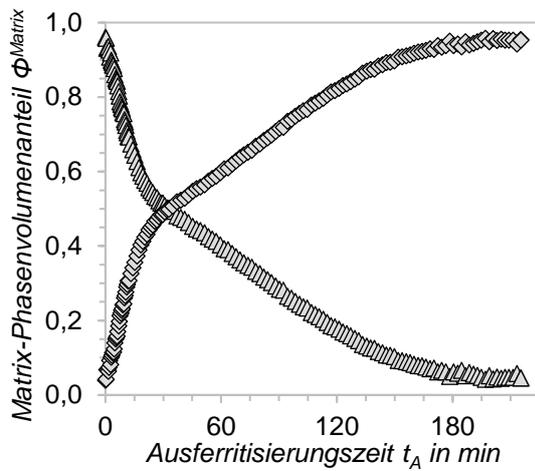
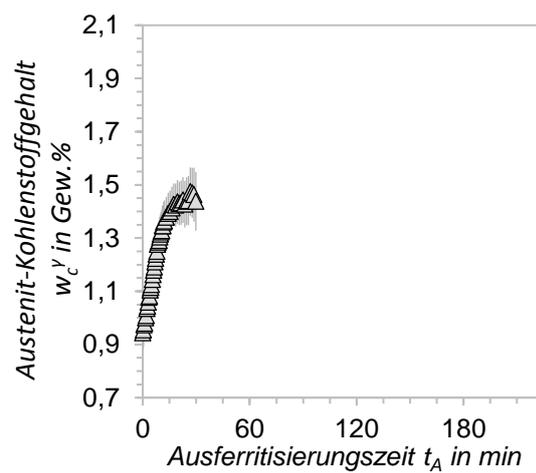
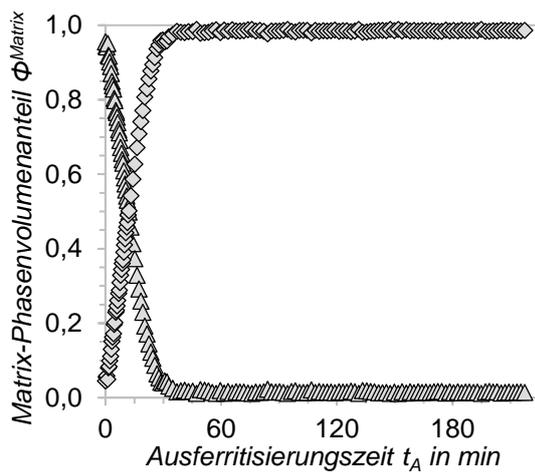
Material I / $T_\gamma = 950^\circ\text{C}$ / $T_A = 250^\circ\text{C}$ Material I / $T_\gamma = 950^\circ\text{C}$ / $T_A = 300^\circ\text{C}$ Material I / $T_\gamma = 950^\circ\text{C}$ / $T_A = 350^\circ\text{C}$ 

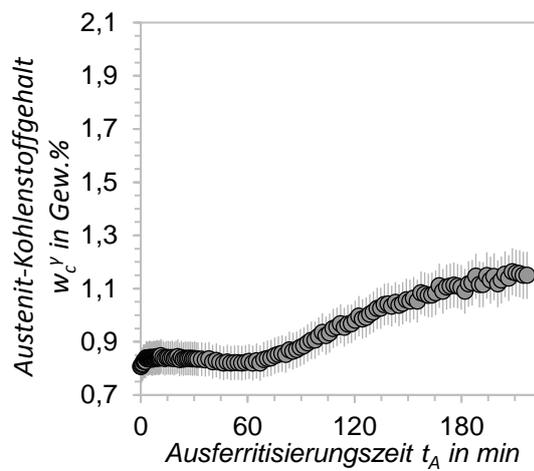
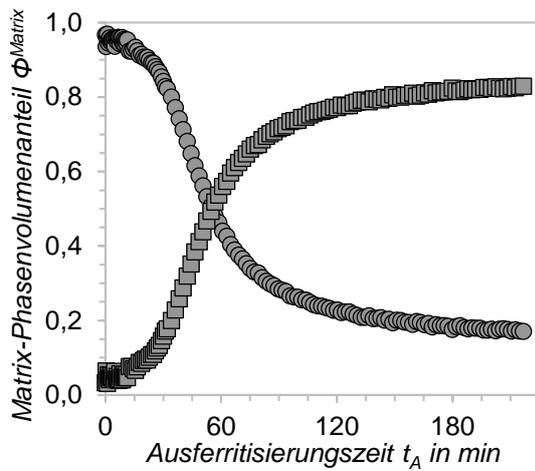
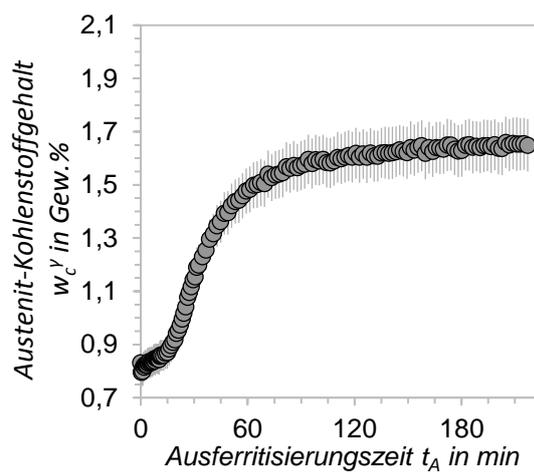
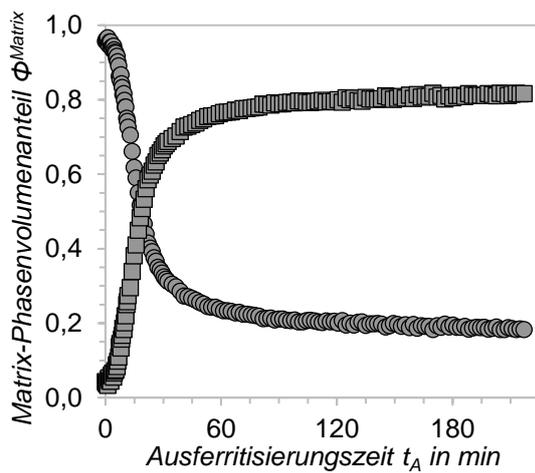
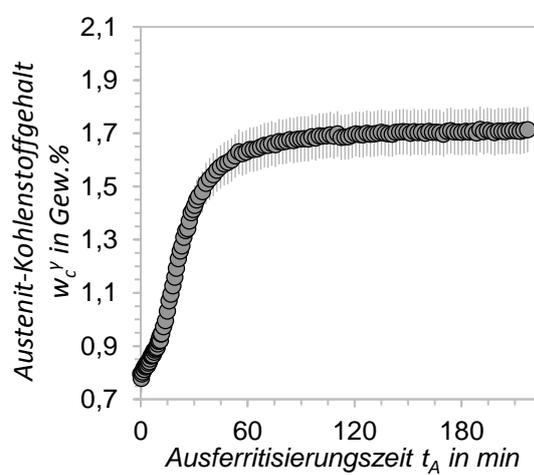
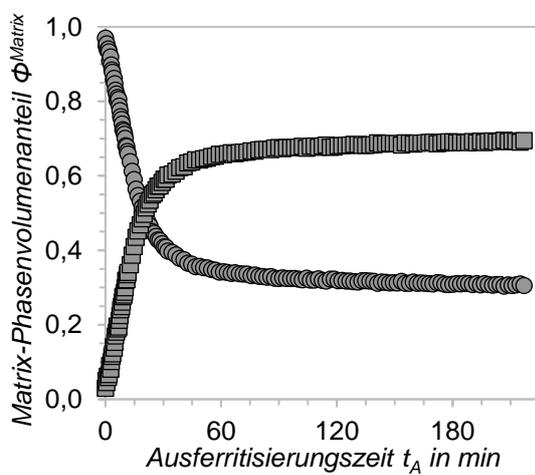
Material I / $T_y = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ / $T_A = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ Material I / $T_y = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ / $T_A = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ 

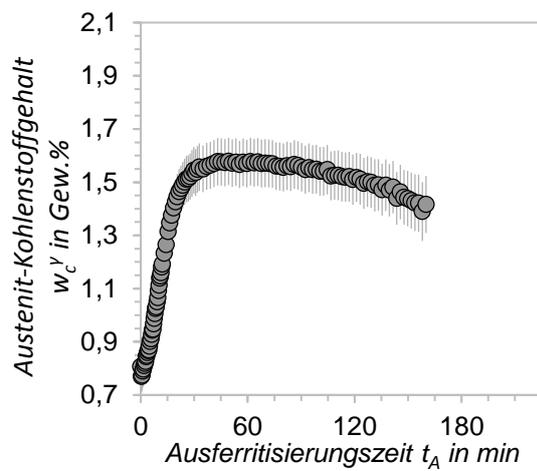
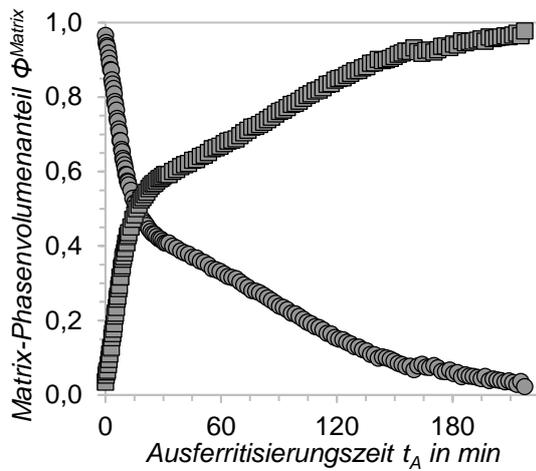
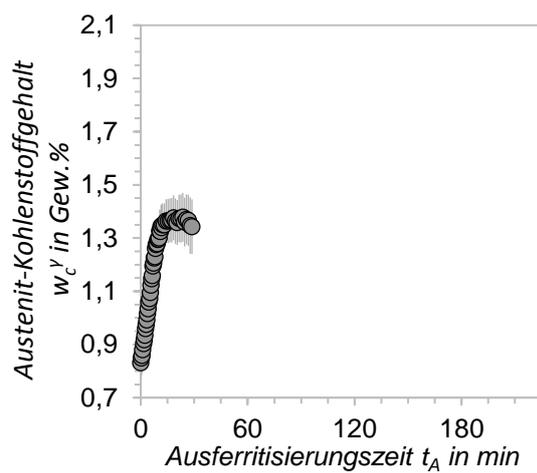
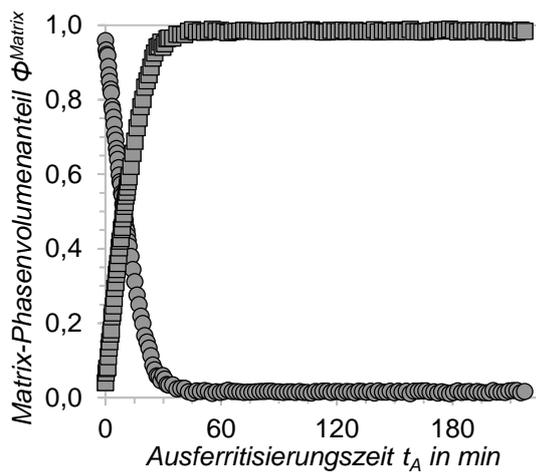
Material II / $T_\gamma = 900^\circ\text{C}$ / $T_A = 250^\circ\text{C}$ **Material II / $T_\gamma = 900^\circ\text{C}$ / $T_A = 300^\circ\text{C}$** **Material II / $T_\gamma = 900^\circ\text{C}$ / $T_A = 350^\circ\text{C}$** 

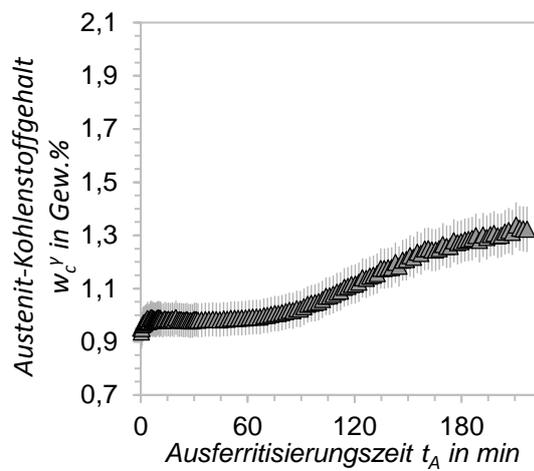
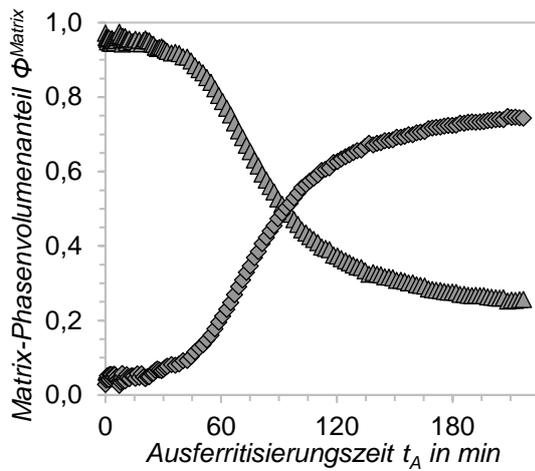
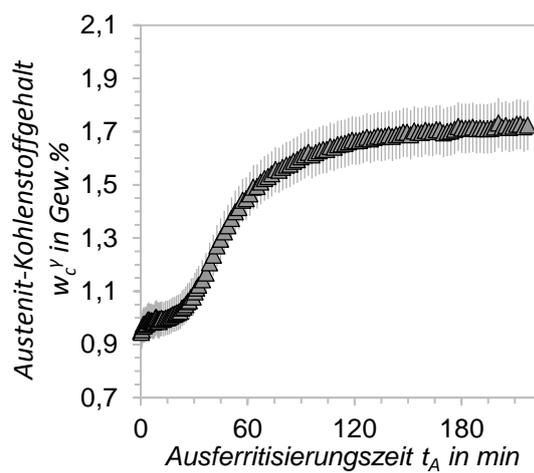
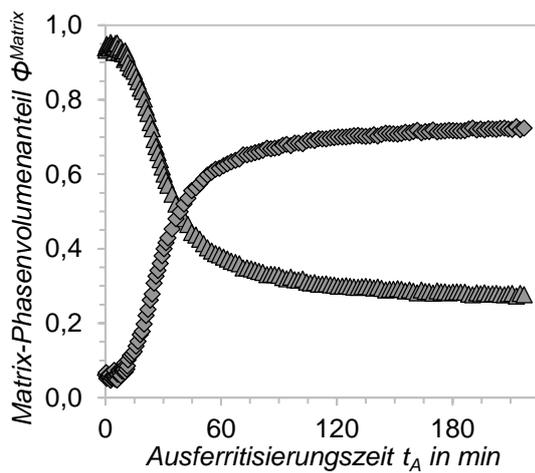
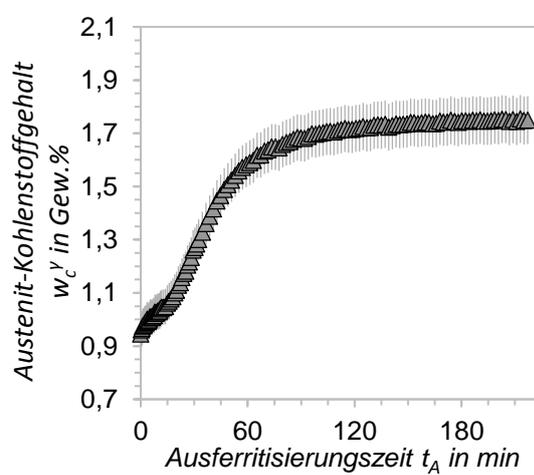
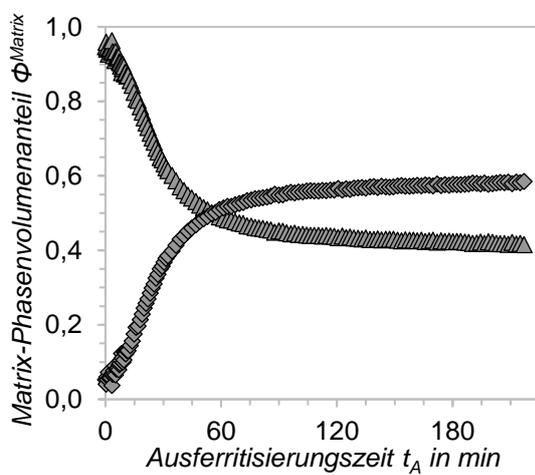
Material II / $T_\gamma = 900^\circ\text{C}$ / $T_A = 400^\circ\text{C}$ Material II / $T_\gamma = 900^\circ\text{C}$ / $T_A = 450^\circ\text{C}$ 

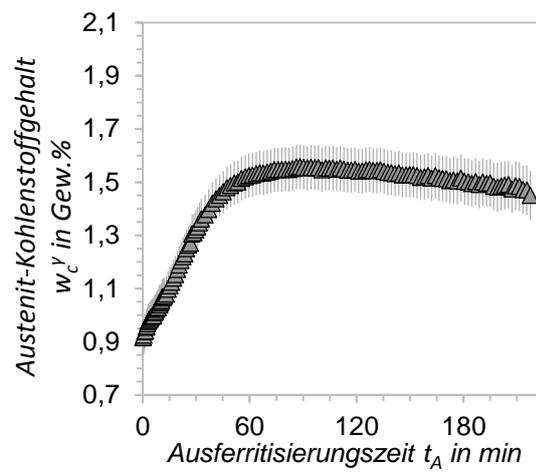
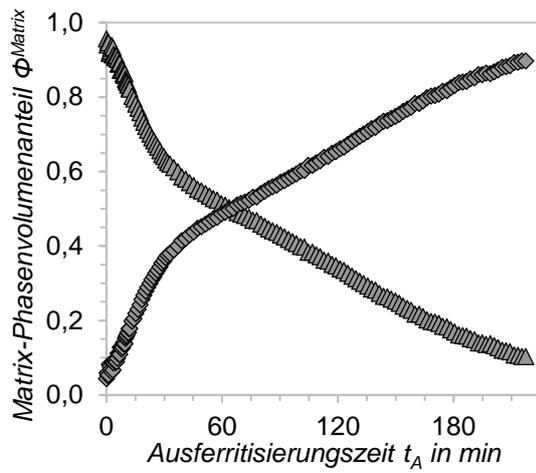
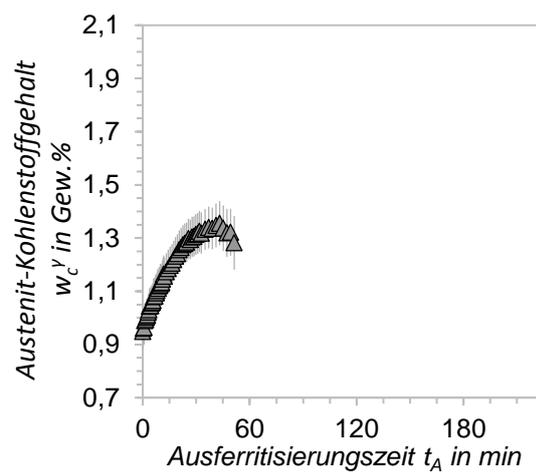
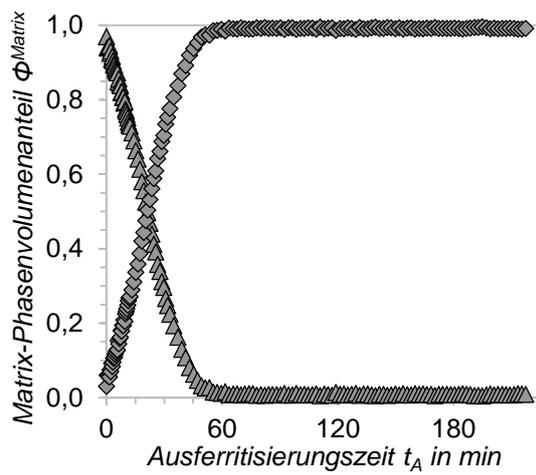
Material II / $T_\gamma = 950^\circ\text{C}$ / $T_A = 250^\circ\text{C}$ Material II / $T_\gamma = 950^\circ\text{C}$ / $T_A = 300^\circ\text{C}$ Material II / $T_\gamma = 950^\circ\text{C}$ / $T_A = 350^\circ\text{C}$ 

Material II / $T_\gamma = 950\text{ °C}$ / $T_A = 400\text{ °C}$ **Material II / $T_\gamma = 950\text{ °C}$ / $T_A = 450\text{ °C}$** 

Material III / $T_\gamma = 900\text{ °C}$ / $T_A = 250\text{ °C}$ Material III / $T_\gamma = 900\text{ °C}$ / $T_A = 300\text{ °C}$ Material III / $T_\gamma = 900\text{ °C}$ / $T_A = 350\text{ °C}$ 

Material III / $T_\gamma = 900\text{ °C}$ / $T_A = 400\text{ °C}$ Material III / $T_\gamma = 900\text{ °C}$ / $T_A = 450\text{ °C}$ 

Material III / $T_\gamma = 950^\circ\text{C}$ / $T_A = 250^\circ\text{C}$ **Material III / $T_\gamma = 950^\circ\text{C}$ / $T_A = 300^\circ\text{C}$** **Material III / $T_\gamma = 950^\circ\text{C}$ / $T_A = 350^\circ\text{C}$** 

Material III / $T_\gamma = 950\text{ °C}$ / $T_A = 400\text{ °C}$ **Material III / $T_\gamma = 950\text{ °C}$ / $T_A = 450\text{ °C}$** 

G Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramme

