



**BERGISCHE  
UNIVERSITÄT  
WUPPERTAL**

**Untersuchung der mikrostrukturellen Stabilität in Relation  
mit der Wasserstoffversprödung von austenitischen  
FeCrNi-Legierungen**

Dissertation

zur

Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur

in der

Fakultät für Maschinenbau und Sicherheitstechnik

der Bergischen Universität Wuppertal

von

Robert Fussik, M.Sc.

aus Rybnik

Wuppertal 2019

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20200723-103552-5

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20200723-103552-5>]

DOI: 10.25926/4anw-x449

[<https://doi.org/10.25926/4anw-x449>]

Dissertation eingereicht am: 11.12.2019

Tag der mündlichen Prüfung: 22.06.2020

Erster Referent: Prof. Dr.-Ing. Sebastian Weber

Zweite Referentin: Prof. Dr.-Ing. Friederike Deuerler

*„Ich habe gelernt, dass der Weg des Fortschritts  
weder kurz noch unbeschwerlich ist.“  
Marie Skłodowska Curie (1867 - 1934)*



# Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Neue Fertigungstechnologien und Werkstoffe der Fakultät für Maschinenbau und Sicherheitstechnik der Bergischen Universität Wuppertal. Der Aufgabenbereich eines wissenschaftlichen Mitarbeiters ist komplex und umfasst viele, unterschiedliche Bereiche. Neben der Bearbeitung von Forschungsprojekten und Industrieprojekten sowie dem Verfassen und Präsentieren von wissenschaftlichen Studien, liegt der Betrieb und die Wartung von Messgeräten, die Organisation von Lehrveranstaltungen sowie die intensive Betreuung studentischer Arbeiten im Verantwortungsbereich eines wissenschaftlichen Mitarbeiters. Als Lehrinheit einer universitären Fakultät ist der Lehrstuhl für Neue Fertigungstechnologien und Werkstoffe dazu verpflichtet studentische Arbeiten anzubieten und zu betreuen. Diese stellen eine Prüfungsleistung im Studienverlauf der Studierenden dar. Den Studierenden werden durch die Mitarbeiter des Lehrstuhl für Neue Fertigungstechnologien und Werkstoffe thematisch hochwertige Arbeiten angeboten, welche gleichzeitig sowohl fachlich als auch didaktisch mit einem hohen Aufwand betreut werden müssen. Aus diesem Grund besteht lediglich die Möglichkeit, einen Teilaspekt der von den wissenschaftlichen Mitarbeitern zu bearbeitenden Forschungsprojekte in Form von studentischen Arbeiten auszuschreiben und gemeinsam mit den Studierenden zu bearbeiten. Die Betreuung studentischer Arbeiten ist in jedem Fall mit einem hohen Arbeitsaufwand des betreuenden wissenschaftlichen Mitarbeiters verbunden. Die Konzeption der Thematik, der wissenschaftlichen Grundlage und des Forschungsziels einer studentischen Arbeit obliegt darüber hinaus dem wissenschaftlichen Mitarbeiter und ist keine Eigenleistung der Studierenden. Ebenfalls ist der wissenschaftliche Mitarbeiter maßgeblich an der Planung, Durchführung und Auswertung von Untersuchungen, sowie bei der schriftlichen Ausgestaltung, der Arbeit involviert. Die Verschriftlichung der studentischen Arbeiten beinhaltet wesentliche Beiträge des wissenschaftlichen Mitarbeiters, da sie in der Regel mehrfach gelesen und sowohl inhaltlich als auch formal korrigiert wird. Den Studierenden ist zudem stets bewusst, dass die Ergebnisse in wissenschaftlichen Veröffentlichungen, wie beispielsweise Dissertationen, verwendet werden sollen. Der Beitrag des wissenschaftlichen Mitarbeiters zu einer studentischen Arbeit umfasst große Bereiche dieser Arbeit (über 50 %), welche auf die Leistung des wissenschaftlichen Mitarbeiters zurück zu führen sind. Durch die hochschulweite Veröffentlichung der studentischen Arbeit gilt der Studierende allerdings als Urheber seiner Arbeit, was zur Folge hat, dass der zuständige wissenschaftliche Mitarbeiter unter Umständen seine selbst erbrachten Ergebnisse nicht frei verwenden und veröffentlichen kann. Dies schließt das Verfassen einer Dissertationsschrift ein. Zu dem Zeitpunkt der Verschriftlichung dieser Arbeit sind die rechtlichen Rahmenbedingungen des Urheberrechtes über die Ergebnisse studentischer Arbeiten nicht eindeutig formuliert. Es wird allerdings darauf bestanden, dass der wissenschaftliche Mitarbeiter ein Anrecht darauf hat die Ergeb-

nisse der von ihm betreuten studentischen Arbeiten im Rahmen seiner Dissertation zu verwenden. Nachfolgend werden alle studentischen Arbeiten genannt, deren Ergebnisse teilweise Einzug in diese Dissertationsschrift gefunden haben:

- Masterarbeit, F. Wagner, „Mikrostrukturelle Untersuchungen der Austenitstabilität von Modelllegierungen in Korrelation mit der Entstehung von verformungsunterstütztem Martensit“
- Simulations- und Ingenieurprojekt, F. Wagner, „Erstarrungssimulation und Untersuchung der spannungsunterstützten Bildung von  $\alpha'$ -Martensit infolge einer zyklischen Beanspruchung“

# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand neben meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrgebiet für Neue Fertigungstechnologien und Werkstoffe der Bergischen Universität Wuppertal. Die durchgeführten, wissenschaftlichen Untersuchungen erfolgten im Rahmen des durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Projektes mit dem Titel „Einfluss der lokalen chemischen Zusammensetzung auf die mikrostrukturelle Stabilität und lokale Verformungsmechanismen in Relation zur Wasserstoffversprödung von fcc Legierungen auf Fe-Basis“ (Projektnummer: WE 4436/4-1). Herzlich danken möchte ich zunächst Herrn Prof. Dr.-Ing. Sebastian Weber für die Möglichkeit in einem anspruchsvollen und komplexen Thema zu promovieren und auch dafür, dass ich bei der Entwicklung des noch sehr jungen Lehrstuhls mitwirken durfte. Darüber hinaus haben die regelmäßigen Projektbesprechungen sowie die konstruktive Kritik einen großen Beitrag zum Erfolg dieser Arbeit geleistet. Danken möchte ich ebenfalls für die kritische und sorgfältige Durchsicht des Manuskriptes. Frau Prof. Dr.-Ing. Friederike Deuerler danke ich für die Übernahme des Korreferats. Darüber hinaus bedanke ich mich bei Frau Prof. Dr.-Ing. Swantje Bargmann für die Übernahme des Vorsitzes und bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Eberhard Schmidt für die Übernahme des Beisitzes in der Prüfungskommission. Weiterhin bedanke ich mich bei den Mitarbeitern des Lehrstuhls Werkstofftechnik der Bergischen Universität Wuppertal für die Unterstützung bei einigen speziellen Versuchen. Zudem möchte ich meinen ehemaligen Projektpartnern, vom Lehrstuhl Werkstofftechnik der Ruhr-Universität Bochum (RUB), Frau Dr.-Ing. Laís Mújica Roncery, Frau Dr.-Ing. Inmaculada Lopez-Galilea sowie insbesondere Herrn M.Sc. Gero Egels für die unglaubliche Unterstützung und die erstklassige Zusammenarbeit danken. Im Hinblick auf die Bewältigung des experimentellen Aufwands sowie der präzisen Auswertung einer Vielzahl an Messergebnisse konnte ich mich stets auf die tatkräftige Unterstützung von zahlreichen studentischen Hilfskräften verlassen. In diesem Kontext gilt mein besonderer Dank den Brüdern Herr M.Sc. Felix und Herr Simon Wagner sowie Herrn B.Sc. Karsten Schmidtseifer und Frau M.Sc. Sandra Kernebeck. Für den akribischen und unermüdlichen persönlichen Einsatz im Rahmen des Simulations- und Ingenieurprojektes sowie der Masterarbeit möchte ich mich an dieser Stelle bei Herrn M.Sc. Felix Wagner bedanken. Ein nicht unerheblicher Teil der gewonnenen Erkenntnisse war richtungsweisend für das Gelingen dieser Arbeit. Ebenfalls nicht zu unterschätzen war der Einsatz meiner hochmotivierten internationalen Praktikanten, wofür ich mich ganz herzlich bei Herrn Denzel Guye und Herrn Marius Cannon bedanken möchte. Die Zusammenarbeit sowohl mit meinen studentischen Hilfskräften als auch mit meinen Praktikanten während meiner Promotionszeit waren für mich eine fachliche und vor allem menschliche Bereicherung.

Für die praktische, aber auch mentale Unterstützung sowie die zahlreichen Ratschläge bezüglich der mechanischen Werkstoffprüfung und Probenpräparation möchte ich mich recht herzlich bei den tech-

nischen Mitarbeitern des Lehrstuhls Werkstofftechnik (RUB) Frau Claudia Brügge, Herr Dipl.-Ing. (FH) Klaus Bambauer und Herr Peter Borowiak bedanken.

Zudem danke ich an dieser Stelle explizit Frau Uta Richter-Harneid vom technischen Berufskolleg (TBK) in Solingen für die akribische Unterstützung hinsichtlich der metallografischen Probenpräparation.

Herrn Dipl.-Ing. Chris Kohler von der Materialprüfungsanstalt (MPA) der Universität Stuttgart danke ich herzlich für die Koordinierung der Zugversuche unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre sowie für die Ratschläge und Empfehlungen in diesem Zusammenhang. Ebenfalls möchte ich mich an dieser Stelle für die Zurverfügungstellung der Abbildungen bzgl. der  $H_2$ -Versuche bedanken.

Darüber hinaus danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Michael Pohl für seine Hinweise und Ratschläge, welche von hoher Relevanz waren.

Nicht zu vergessen seien die wissenschaftlichen Mitarbeiter des Lehrstuhls für Neue Fertigungstechnologien und Werkstoffe, denen ich für eine tolle gemeinsame Zeit danke. Dennoch möchte ich einige Kollegen, die ich besonders schätzen gelernt habe, hervorheben. Dazu zählen in erster Linie natürlich mein ehemaliger Kommilitone aus meiner Studienzeit an der Ruhr-Universität Bochum, Herr M.Sc. Frederic van gen Hassend, dem ich auch unzählige Überstunden am Lehrstuhl verdanke, sowie die Herren M.Sc. RWTH Sebastian Jäger und M.Sc. Dennis Wawoczny, welche ich im Laufe meiner Promotionszeit kennengelernt habe. Allen dreien sei ausdrücklich für ihre enorme Hilfsbereitschaft und vor allem Freundschaft herzlich gedankt.

Für ihre seelische Unterstützung und die offenen Worte während meiner Promotionszeit möchte ich Frau Kerstin Becker besonders danken. Selbst bei privaten Problemen konnte ich mich jederzeit an sie wenden.

Nicht zuletzt bedanke ich mich ausdrücklich bei meiner Familie und Freunden, insbesondere jedoch bei meinen Eltern, Erwin und Renate sowie meiner Schwester Anita für den seelischen Halt und die permanente Unterstützung in allen Lebenslagen. Zu guter Letzt, allerdings vor allen anderen, möchte ich mich herzlich bei meiner außerordentlich geduldigen Frau Ewelina bedanken, die auch in schweren Zeiten eine mehr als nur wertvolle Stütze ist. Neben meiner Frau danke ich in gleichem Maße unserer liebevollen Tochter Christina für ihr Lächeln und ihre kleinen Gesten, welche mich stets aufmuntern und das familiäre Leben als Vater genießen lassen.



# Kurzfassung

Austenitische nichtrostende CrNi-Stähle gelten im Allgemeinen als nicht empfindlich gegenüber einer Wasserstoffversprödung. Allerdings trifft dies ausschließlich auf thermodynamisch stabile Systeme zu. Metastabile CrNi-Stähle hingegen sind durch eine geringe thermische Stabilität der austenitischen Matrix gekennzeichnet und wandeln durch eine äußere thermisch und/oder mechanisch induzierte Beanspruchung in  $\alpha'$ -Martensit um. Damit einhergehend sind eine signifikante Festigkeitssteigerung, allerdings auch das frühzeitige Versagen der metastabilen CrNi-Stähle unter  $H_2$ -Atmosphäre. In diesem Kontext behandelt die vorliegende Arbeit im Wesentlichen die Auswirkungen einer verformungsinduzierten Phasenumwandlung auf die mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur (RT), sowohl an Luft als auch unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre. Neben den makrostrukturellen Eigenschaften werden vor allem die mikrostrukturellen Merkmale hinsichtlich der lokalen Phasenstabilität betrachtet. Untersucht wird in besonderem Maße der Einfluss der chemischen Konstitution auf die globale und lokale Austenitstabilität, ausgehend von der Erstarrung.

Die Durchführung der experimentellen Untersuchungen erfolgte anhand von kommerziellen Stählen des Typs AISI 304L (EN 1.4307) und AISI 316L (EN 1.4435). Darüber hinaus wurden Modifikationen in Anlehnung an Stähle der AISI-Güten 304, 305 und 316 analysiert. Dabei erfolgte die mechanische Werkstoffprüfung im Wesentlichen über einachsige Zugversuche bei RT in Luft und unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre. Die zyklischen Zugversuche an Luft dienten der Analyse des dehnungsabhängig entstehenden  $\alpha'$ -Martensits, welcher mittels Feritscope-Messungen ermittelt wurde. Über Röntgenbeugungsversuche konnten alle vorliegenden Phasen identifiziert und deren Anteile, vor und nach dem Materialversagen, quantifiziert werden. Darüber hinaus wurde die Röntgenbeugung zur experimentellen Ermittlung der Stapelfehlerenergie (SFE) bei RT genutzt. Alle Gefügeanalysen erfolgten unter Einbeziehung der Licht- und Rasterelektronenmikroskopie. Letztere dienten zudem der mikrostrukturellen Untersuchung hinsichtlich der lokalen Elementverteilung unter Verwendung der energiedispersiven Röntgenspektroskopie. Zur Abschätzung der globalen und lokalen Austenitstabilität wurden empirische Gleichungen, aber auch thermodynamische Berechnungsansätze unter Verwendung der Software Thermo-Calc genutzt.

Die Matrix von metastabilen austenitischen CrNi-Stählen mit einem dominierenden  $\alpha'$ -Martensitanteil nach dem Materialversagen, wandelt sowohl direkt als auch indirekt über die Zwischenstufe des  $\epsilon$ -Martensits in  $\alpha'$ -Martensit um. Tritt kein verformungsinduzierter  $\epsilon$ -Martensit während der Deformation auf, fällt der entwickelte Anteil an  $\alpha'$ -Martensit deutlich geringer aus. Daraus wurde geschlossen, dass die Existenz von  $\epsilon$ -Martensit für die signifikante Zunahme des  $\alpha'$ -Martensitanteils verantwortlich sein muss. Darüber hinaus ist die Bildung des  $\epsilon$ -Martensits an die SFE der betrachteten Legierung gekoppelt. Metastabile austenitische CrNi-Stähle mit einer  $SFE \leq 20 \text{ mJ/m}^2$  neigen unter einer me-

chanischen Beanspruchung zu einer indirekten  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ -Umwandlungssequenz, während austenitische CrNi-Stähle mit einer SFE  $> 20 \text{ mJ/m}^2$  zu einer direkten  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Umwitterung tendieren. Mit steigender SFE nimmt die Neigung zur  $\alpha'$ -Martensitbildung signifikant ab, sodass oberhalb einer SFE von etwa  $26 \text{ mJ/m}^2$  die martensitische Phasenumwandlung signifikant gehemmt oder sogar vollständig unterdrückt wird. Unter der Annahme, dass im kfz-Kristallgitter atomar gelöster Wasserstoff die SFE von CrNi-Stählen verringert, konnte die Zunahme des  $\alpha'$ -Martensits unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre erklärt werden. Demnach muss der in den Stahl eingedrungene Wasserstoff die SFE auf Werte unterhalb von  $20 \text{ mJ/m}^2$  verringern, wodurch sich wiederum  $\epsilon$ -Martensit bilden kann und letztlich durch die  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ -Umwandlungssequenz zu höheren  $\alpha'$ -Martensitgehalten führt. Kommerziell hergestellte CrNi-Stähle weisen örtliche Konzentrationsunterschiede der Legierungselemente auf. Diese Mikroseigerungen sind für eine inhomogene Verteilung der lokalen Eigenschaften verantwortlich. Darin mit eingeschlossen ist auch die örtliche Phasenstabilität, welche maßgeblich die globalen Eigenschaften beeinflusst. In diesem Kontext konnte gezeigt werden, dass eine globale Betrachtung der Austenitstabilität von niedriglegierten instabilen austenitischen CrNi-Stählen zur Bewertung der Anfälligkeit für die Wasserstoffversprödung nicht ausreichend ist. Im Hinblick auf eine thermische Reduzierung der Konzentrationsgradienten wurde nachgewiesen, dass Mikroseigerungen in technisch relevanten Prozesszeiten nicht vollständig durch eine Wärmebehandlung abgebaut werden können. Allerdings zeigte sich, unter Berücksichtigung von Erstarrungssimulationen, dass der Seigerungsgrad des Cr und Ni umso geringer ist, je einphasiger die primäre Erstarrung aus der Schmelze abläuft. Eine primär ferritische Erstarrung begünstigt durch die dominierend konträr verlaufende Seigerung von Legierungselementen einen Ausgleich der Austenitstabilität zwischen geseigerten Bereichen. Die am stärksten ausgeprägten lokalen Konzentrationsunterschiede wurden in Legierungen mit ausgeglichenen Anteilen bzgl. der ferritischen und austenitischen Phase beobachtet. Entscheidend ist daher ein dominierend einphasig erstarrender Anteil, entweder an Austenit oder an Ferrit, von mehr als 50 Vol.-%. Die zentrale Erkenntnis dieser Arbeit ist, dass sich eine hohe und homogen verteilte Austenitstabilität, unter Berücksichtigung aller Legierungselemente, vorteilhaft auf die Widerstandsfähigkeit von austenitischen CrNi-Stählen gegen eine wasserstoffinduzierte Versprödung auswirkt.

# Abstract

Austenitic stainless CrNi-steels are generally known as non-sensitive to hydrogen embrittlement. However, this only applies to stable systems. In contrast, unstable CrNi-steels are characterized by a low thermal stability of the austenitic matrix and convert into bcc  $\alpha'$ -martensite by external thermally and/or mechanically induced strain. This is accompanied by a significant increase in strength, and high susceptibility to an early failure of the unstable CrNi-steels under  $H_2$  atmosphere. In this context, the present work deals essentially with the effect of deformation-induced phase transformation on the mechanical properties at room temperature (RT), both in air and under  $H_2$  compressed gas atmosphere. In addition to the macrostructural properties, the microstructural properties with respect to the local phase stability are considered. In particular, the influence of the chemical constitution on the global and local stability, starting from solidification, is investigated.

The experimental investigations were carried out using commercial steels of type AISI 304L (EN 1.4307) and AISI 316L (EN 1.4435). Beyond that, modifications based on steels of the AISI grades 304, 305 and 316 were analyzed. Mechanical material testing was essentially carried out using uniaxial tensile tests at RT in air and under  $H_2$  compressed gas atmosphere. The cyclic tensile tests in air were used to analyze the  $\alpha'$ -martensite generated as a function of strain, which was determined using feritscope measurements. X-ray diffraction tests were used to identify all phases and quantify their amounts before and after material failure. Moreover, X-ray diffraction was used to determine experimentally the stacking fault energy (SFE) at RT. All microstructure analyses were performed using light and scanning electron microscopy by using of the energy dispersive X-ray spectroscopy. The latter were also used for the microstructural investigation of the local element distribution. To estimate the global and local austenite stability, empirical equations as well as thermodynamic calculation approaches using Thermo-Calc software were used.

The matrix of unstable austenitic CrNi-steels with a dominant content of  $\alpha'$ -martensite after material failure, converts both directly and indirectly via the intermediate stage of the  $\epsilon$ -martensite to  $\alpha'$ -martensite. If no deformation-induced  $\epsilon$ -martensite occurs during deformation, the formed amount of  $\alpha'$ -martensite is significantly lower. It was therefore concluded that the existence of  $\epsilon$ -martensite must be responsible for the significant increase in the  $\alpha'$ -martensite amount. In addition, the existence of  $\epsilon$ -martensite is linked to the SFE of the alloy under consideration. Unstable austenitic CrNi-steels with an SFE  $\leq 20$  mJ/m<sup>2</sup> tend to undergo an indirect  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$  transformation under mechanical stress, while austenitic CrNi-steels with an SFE  $> 20$  mJ/m<sup>2</sup> tend to undergo direct  $\gamma \rightarrow \alpha'$  transformation. With increasing SFE, the propensity to  $\alpha'$ -martensite formation decreases significantly, so that above an SFE of about 26 mJ/m<sup>2</sup> the martensitic phase transformation is significantly inhibited or even completely suppressed. Under the assumption that atomically dissolved hydrogen in the fcc crystal lattice

reduces the SFE of CrNi-steels, the increase in  $\alpha'$ -martensite under  $H_2$  atmosphere could be explained. Accordingly, the hydrogen penetrated into the steel must reduce the SFE to values below  $20 \text{ mJ/m}^2$ , which in turn allows  $\varepsilon$ -martensite to form and ultimately leads to higher  $\alpha'$ -martensite contents due to the  $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$  conversion sequence. Commercially produced CrNi-steels show local concentration differences of the alloying elements. These microsegregations are responsible for the inhomogeneous distribution of the local properties. This also includes the local phase stability, which significantly influences the global properties. In this context, it could be shown that a global consideration of the austenite stability of low-alloyed unstable austenitic CrNi-steels is not sufficient to assess the susceptibility to hydrogen embrittlement. Regarding a thermal reduction of the concentration gradients, it was established that microsegregations in technically relevant process times cannot be completely eliminated by heat treatment. However, taking solidification simulations into account, it was shown that the degree of segregation of Cr and Ni is lower the more single-phase the primary solidification from the melt takes place. Primary ferritic solidification favors a compensation of austenite stability between segregated areas due to the dominantly contrary segregation of alloying elements. The most pronounced local concentration differences were observed in alloys with balanced amounts with respect to the ferritic or austenitic phases. The decisive factor is therefore a dominant single-phase solidifying amount of either austenite or ferrite of more than 50 Vol.-%. The key finding of this work is that a high and homogeneously distributed austenite stability, taking into account all alloying elements, has a beneficial effect on the resistance of austenitic CrNi steels to hydrogen-induced embrittlement.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Nomenklatur</b>	<b>XIII</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Wasserstoff als Energieträger . . . . .	2
1.2 Nichtrostende austenitische Stähle . . . . .	7
1.3 Zielsetzung und Fragestellung der Arbeit . . . . .	9
<b>2 Wissenschaftliche Grundlagen</b>	<b>11</b>
2.1 Einfluss der Erstarrung auf die Gefügebildung . . . . .	11
2.1.1 Entwicklung des Primärgefüges . . . . .	11
2.1.2 Entwicklung des Sekundärgefüges . . . . .	15
2.2 Wasserstoff in Eisenbasislegierungen . . . . .	18
2.2.1 Adsorption, Absorption und Löslichkeit von Wasserstoff . . . . .	19
2.2.2 Diffusion von Wasserstoff in Eisen . . . . .	22
2.2.3 Einfluss von Gitterdefekten . . . . .	23
2.3 Plastische Deformation und Austenitstabilität . . . . .	26
2.3.1 Verformung von austenitischen FeCrNi-Legierungen . . . . .	26
2.3.2 Verfestigungsverhalten und verformungsunterstützte Phasenumwandlung . . . . .	29
2.3.3 Metallphysikalische Einflussgrößen . . . . .	33
2.3.4 Abschätzung der Phasenstabilität . . . . .	37
2.3.5 Rolle der Austenitstabilität in Relation zur Wasserstoffversprödung . . . . .	46
2.4 Mechanismen der Wasserstoffversprödung . . . . .	48
2.4.1 Hydrogen Enhanced Decohesion (HEDE) . . . . .	49
2.4.2 Hydrogen Enhanced Localized Plasticity (HELP) . . . . .	51
2.4.3 Adsorption-Induced Dislocation Emission (AIDE) . . . . .	52
2.4.4 Defect Acting Agent (Defactant Concept) . . . . .	54
<b>3 Probenmaterial und experimentelle Methoden</b>	<b>57</b>
3.1 Probenmaterial . . . . .	57
3.1.1 Herstellungsrouten Probenmaterial . . . . .	57
3.1.2 Zugprobenfertigung . . . . .	58
3.2 Wärmebehandlung . . . . .	58
3.3 Probenpräparation . . . . .	59
3.4 Chemische Zusammensetzung . . . . .	61

3.5	Mechanische Werkstoffprüfung . . . . .	61
3.5.1	Härteprüfung . . . . .	61
3.5.2	Zugversuche . . . . .	61
3.6	Magnetinduktive ex situ- und in situ-Messungen . . . . .	65
3.7	Mechanische und optische Analyse der Oberflächenbeschaffenheit . . . . .	67
3.8	Mikrostrukturelle Gefügeanalyse . . . . .	68
3.8.1	Lichtmikroskopie . . . . .	68
3.8.2	Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	68
3.8.3	Röntgendiffraktometrie . . . . .	70
3.9	Experimentelle Bestimmung der Stapelfehlerenergie durch Röntgenbeugung . . . . .	71
3.9.1	Strukturverfeinerung gemäß der Rietveld-Methode . . . . .	71
3.9.2	Bestimmung des Microstrain und der Stapelfehlerwahrscheinlichkeit . . . . .	71
3.9.3	Ableitung der Stapelfehlerenergie . . . . .	73
3.10	Experimentelle Bestimmung der $M_s$ -Temperatur . . . . .	73
3.11	Empirische und thermodynamische Berechnungen . . . . .	74
3.11.1	Phasendiagramme . . . . .	74
3.11.2	Erstarrung und Mikroseigerungen . . . . .	74
3.11.3	Austenitstabilität und Stapelfehlerenergie . . . . .	76
3.11.4	Diffusionsrechnungen . . . . .	78
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>81</b>
4.1	Erstarrung und Gusszustand . . . . .	81
4.1.1	Erstarrung . . . . .	82
4.1.2	Seigerungszustand . . . . .	83
4.1.3	Gusszustand der Modelllegierungen . . . . .	86
4.2	Einfluss der plastischen Deformation . . . . .	87
4.2.1	Makro- und mikroskopische Beschaffenheit der Zugproben . . . . .	87
4.2.2	Zugversuche an Luft . . . . .	88
4.2.3	Zugversuche unter $H_2$ -Druckgasatmosphäre . . . . .	93
4.2.4	Einfluss der Atmosphäre auf die technologischen Eigenschaften . . . . .	94
4.3	Verformungsverhalten im Verlauf des Materialversagens . . . . .	95
4.3.1	Entwicklung des Verformungsmartensits . . . . .	95
4.3.2	Einfluss der Martensitbildung auf die mechanischen Eigenschaften . . . . .	98
4.4	Makroskopische und mikrostrukturelle Gefügeanalyse . . . . .	100
4.4.1	Analyse der Oberflächenbeschaffenheit und der Bruchflächen . . . . .	100
4.4.2	Gefügeanalyse der lokalen Konzentrationsverteilung und Phasenentwicklung . . . . .	103
4.4.3	Einfluss des Langzeit- und Hochtemperaturlösungsglühens auf Mikroseigerungen . . . . .	109
4.5	Makro- und mikrostrukturelle Stabilität . . . . .	114
4.5.1	Globale Betrachtung der Austenitstabilität . . . . .	114
4.5.2	Lokale Betrachtung der Austenitstabilität . . . . .	119
4.5.3	Abschätzung der Austenitstabilität basierend auf Eigenschaftsverteilungskarten . . . . .	129

---

<b>5 Diskussion</b>	<b>133</b>
5.1 Beurteilung der plastischen Deformation . . . . .	134
5.1.1 Deformation an Luft . . . . .	137
5.1.2 Deformation unter Wasserstoffgasatmosphäre . . . . .	147
5.1.3 Folgerungen, abgeleitet aus der plastischen Deformation . . . . .	153
5.2 Betrachtung der Phasenstabilität . . . . .	156
5.2.1 Globale Austenitstabilität . . . . .	156
5.2.2 Lokale Austenitstabilität . . . . .	161
5.2.3 Aspekte der Erstarrung . . . . .	167
5.3 Beurteilung der Austenitstabilität und der Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung . . .	178
<b>6 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>185</b>
6.1 Zusammenfassung . . . . .	185
6.2 Ausblick . . . . .	189
<b>Tabellen</b>	<b>191</b>
<b>Abbildungen</b>	<b>211</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>297</b>





# Nomenklatur

## Symbole

$a_0$	Gitterkonstante	Å
$\alpha'$	krz-Martensit	
A	Bruchdehnung	%
$A_g$	Gleichmaßdehnung	%
$\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$	Gibbsenergie­differenz der kfz- und krz-Phase	J mol <sup>-1</sup>
$\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{HCP}}$	Gibbsenergie­differenz der kfz- und hdp-Phase	J mol <sup>-1</sup>
E	Elastizitätsmodul	GPa
$\varepsilon$	hdp-Martensit	
$\varepsilon_t$	Technische Dehnung	%
$\varepsilon_w$	Wahre Dehnung	%
$\gamma$	Austenit	
k	Approximationskonstanten	MPa
n	Verfestigungsexponent	
p	Druck	Pa
$R_m$	Zugfestigkeit	MPa
$R_{p0,2}$	Streckgrenze	MPa
$\sigma_t$	Technische Spannung	MPa
$\sigma_w$	Wahre Spannung	MPa
$\sigma^{\gamma/\text{SF}}$	Grenzflächenenergie	mJ m <sup>-2</sup>
$T_L$	Liquidus-Temperatur	°C
$T_S$	Solidus-Temperatur	°C
$T_{\text{Sol}}$	Solvus-Temperatur	K
Z	Brucheinschnürung	%

## Abkürzungen

AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
BCC	Body centered cubic
COD	Crystallography Open Database
DIN	Deutsches Institut für Normung
EBSD	Electron backscattered diffraction
EDX	Energy-dispersive X-Ray
FCC	Face centered cubic
HCP	Hexagonal closed packed
hdp	Hexagonal-dichteste Packung
HTLG	Hochtemperatur-Lösungsglühen
KG	Korngröße
kfz	Kubisch-flächenzentriert
krz	Kubisch-raumzentriert
LE	Legierungselement
LG	Lösungsglühen
LZLG	Langzeit-Lösungsglühen
Ma.-%	Massen-%
MAUD	Materials Analysis Using Diffraction
ModLeg	Modelllegierung(en)
OES	Optische Emissionsspektrometrie
PD	Phasendiagramm
RefLeg	Referenzlegierung(en)
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
RT	Raumtemperatur
SE	Sekundär-Elektronen
SF	Stapelfehler
SFE	Stapelfehlerenergie
TC	Thermo-Calc®
Vol. - %	Volumen-%
XRD	X-Ray Diffraction
ZV	Zugversuch

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Energiewende stellt neben der Energiewirtschaft vor allem auch die Automobilindustrie vor neue Herausforderungen. Damit zusammenhängend ist die Frage, wie die Mobilität und insbesondere das Transportwesen für die signifikante Reduzierung von Schadstoffen, die beim Verbrennungsprozess entstehen, ausgerichtet werden müssen. Neben der Speicherung von elektrischer Energie in Akkumulatoren spielt der Energieträger Wasserstoff, als chemischer Speicher, eine immer wesentlichere Rolle.

Industriell betrachtet dient Wasserstoff auch der Herstellung von organischen Verbindungen wie Ammoniak und Methanol oder findet bei der Verarbeitung von Mineralöl Anwendung als Hydriergas [1]. Darüber hinaus wird Wasserstoff im Hüttenwesen als Reduktionsmittel verwendet [2]. Von metallischen Werkstoffen ist unter bestimmten Bedingungen eine durch Wasserstoff hervorgerufene Schädigung bekannt. Besonders anfällig für die wasserstoffbedingte Schädigung sind in erster Linie un- und niedriglegierte Stähle [1]. Die Interaktionen zwischen dem Stahl und dem eingedrungenen Wasserstoff, die letztendlich zu einem frühzeitigen Materialversagen führen, sind komplex und bis heute nicht vollständig aufgeklärt.

Dennoch stehen Bauteilkomponenten aus geeigneten Stählen bei der Erzeugung von Wasserstoff, dessen Speicherung sowie Verteilung im permanenten Wasserstoffkontakt, ohne zu versagen. Zu diesen Stählen gehören sog. stabile austenitische CrNi(Mo)-Legierungen, welche sich vor allem durch den hohen Widerstand der austenitischen Matrix gegen eine thermisch, chemisch und/oder mechanisch induzierte Phasenumwandlung auszeichnen. Allerdings ist die Austenitstabilität der CrNi(Mo)-Stähle an die enthaltenen Legierungselemente (LE) und deren Gehalte geknüpft. Je höher die Gehalte der Hauptlegierungselemente sind, umso höher sind die Werkstoffkosten. Darüber hinaus ist eine signifikant hohe Austenitstabilität nicht zwangsläufig ein Garant für eine ebenfalls hohe Resistenz gegenüber der wasserstoffinduzierten Versprödung. Wird bspw. ein Grenzwert des Ni-Gehaltes in CrNi-Stählen überschritten, setzt trotz einer damit verbundenen erhöhten austenitischen Phasenstabilität die Wasserstoffversprödung ein [3]. Andererseits sind austenitische Legierungen mit Ni-Gehalten am unteren Grenzbereich vergleichsweise günstig, dafür aber besonders labil für eine thermisch und/oder mechanisch induzierte kristallografische Phasenumwandlung. Die Umgitterung der Kristallstruktur geht mit einer wesentlichen Änderung der mechanischen Eigenschaften einher und verstärkt dadurch die Anfälligkeit für die Wasserstoffversprödung [3].

Die Austenitstabilität kann über verschiedene Ansätze abgeschätzt werden. Dabei ist die gängigste Methode die Berechnung von Stabilitätsparametern über empirische Gleichungen. Dazu wird im

Allgemeinen ausschließlich die nominelle chemische Zusammensetzung der betrachteten Legierung berücksichtigt. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass die empirischen Formeln für einen einphasigen austenitischen Zustand ausgelegt sind. Das bedeutet, dass die Berechnungen der Stabilitätsparameter unter der Annahme einer ausscheidungs- und vor allem seigerungsfreien Mikrostruktur erfolgen, was jedoch nicht auf konventionell hergestellte Legierungen zutrifft. Aufgrund der lokalen Konzentrationsunterschiede ist es in Abhängigkeit der Legierungslage nicht ausreichend, nur die globale chemische Zusammensetzung zu bewerten. Abhängig von der Fertigungsroute lassen sich lokal signifikante Konzentrationsunterschiede bzgl. der Hauptlegierungselemente von CrNi(Mo)-Stählen experimentell nachweisen. Daher ist insbesondere im Hinblick auf niedriglegierte austenitische CrNi(Mo)-Stähle die lokale Betrachtungsweise von Relevanz.

## 1.1 Wasserstoff als Energieträger

Im Hinblick auf die Elektromobilität konkurrieren bei der Energieversorgung der elektrischen Antriebe Akkumulatoren mit der im Wasserstoff chemisch gespeicherten Energie. Im Gegensatz zum Akkumulator muss die potenzielle elektrische Energie aus dem Wasserstoff erst über einen Energiewandler – eine Brennstoffzelle – unter den damit einhergehenden Wandlungsverlusten generiert werden. Bei der ausschließlichen Betrachtung des Wirkungsgrades von der Energiequelle bis zur Umsetzung in kinetische Energie (Tank-to-Wheel), erreichen akkumulatorbetriebene Fahrzeuge mit einem geringen Gewicht und auf kurzen Strecken unter optimalen Bedingungen einen Wirkungsgrad von bis zu 85 %. Allerdings ist bei dieser Betrachtungsweise nur die technische Umsetzung im Antriebsstrang des Fahrzeugs berücksichtigt [4]. Ein Problem der akkumulatorbetriebenen Fahrzeuge ist die durchaus umfangreiche Ladedauer des Akkumulators resp. des Energiespeichers. Eine technische Verkürzung der Ladedauer ist physikalisch begrenzt. Mit einer Erhöhung der Ladeleistung, wie bereits bei Schnellladestationen praktiziert, verringert sich aufgrund der höheren Beanspruchung zwar die Ladezeit, allerdings auch die Lebensdauer der Akkumulatoren. Diese Problematik wird bei der Tank-to-Wheel-Betrachtung nicht beachtet, verringert aber signifikant den Wirkungsgrad der globalen Well-to-Wheel-Betrachtungsweise. Ein weiterer negativer Aspekt neben dem Gewicht, ist die maßgebliche Temperaturabhängigkeit der im Akkumulator ablaufenden chemischen Prozesse, die das Laden, die Kapazität sowie die Leistung bei tiefen Temperaturen stark einschränken können [4].

Durch die zwischen dem Wasserstoffspeicher und dem Elektromotor zwischengeschaltete Brennstoffzelle erreichen wasserstoffangetriebene Fahrzeuge, unter der Tank-to-Wheel-Betrachtung, einen effektiven Wirkungsgrad von etwa 50 %. Als Ursache für den geringen Wirkungsgrad sind u. a. Aktivierungs-, Widerstands- und Diffusionsverluste innerhalb der Brennstoffzelle zu nennen. In Brennstoffzellenfahrzeugen mit einem sog. Range Extender Antrieb verringert der als elektrischer Zwischenspeicher dienende Akkumulator zusätzlich den effektiven Wirkungsgrad. Wird die mittels Brennstoffzelle erzeugte elektrische Energie nicht direkt in kinetische Energie umgewandelt, sondern erst über die Komponente der „Fahrbatterie“, führt dies zu einer weiteren Reduzierung des effektiven Wirkungsgrades. Damit ist die Antriebsalternative des Wasserstoffs gegenüber den Akkumulatoren deutlich im Nachteil [4]. Gegenwärtig wird in Fahrzeugen gasförmiger Wasserstoff unter 700 bar in Drucktanks gespeichert. Das Druckniveau von Brennstoffzellen liegt jedoch lediglich bei mehreren 100 mbar, woraus sich ein weiteres Problem der Brennstoffzellentechnologie ergibt. Der Tankdruck muss für die Verwertung des

Wasserstoffs in der Brennstoffzelle mehrstufig durch Druckminderer von 700 bar sukzessive verringert werden [5]. Gegenüber  $\text{Li}^+$ -Akkumulatoren, mit einer Energiedichte von 0,13 kWh/kg, besitzt Wasserstoff eine deutlich höhere Energiedichte mit 33 kWh/kg, wodurch auch höhere Reichweiten mit einer geringen Fahrzeugmasse möglich sind [6]. Darüber hinaus erfolgt die Betankung der Drucktanks, wie bei konventionellen Kraftstoffen, zügig. Dies wird durch die deutlich höheren Tankleistungen ermöglicht, ohne jedoch die Lebensdauer der Drucktanks zu mindern. Ebenfalls können mehrere Zapfsäulen gleichzeitig zur Betankung genutzt werden. Im Hinblick auf den Faktor Temperatur sind Brennstoffzellen nahezu unempfindlich. Dementsprechend existieren keine wesentlichen Leistungseinbußen bei tiefen Temperaturen [4]. Vor allem die schnelle Beladung sowie die nahezu unbegrenzte Kapazität und damit auch die höhere Reichweite sind Vorteile der Wasserstoffnutzung [6]. Daher bietet sich die Brennstoffzellentechnologie für das Transportwesen durch die Nutzung von LKWs, Bussen und Zügen, aber auch Schiffen und Flugzeugen an [4].

Gegenwärtig erfolgt die Erzeugung von reinem Wasserstoff im industriellen Maßstab (ca.  $10^{12} \text{ m}^3/\text{a}$ ) mit bis zu 95 % fast ausschließlich über fossile Kohlenwasserstoffe, während der übrige Anteil von etwa 5 % über die Elektrolyse von Wasser gewonnen wird. Dabei fallen etwa 40 % des industriell erzeugten Wasserstoffs lediglich als Nebenprodukt aus der Herstellung von Chlor, Ethen oder Methanol sowie aus Rohölraffinerieprozessen an [4]. Grundsätzlich basiert die Wasserstofferzeugung konventionell auf der Verwendung von fossilen Energieträgern oder erfolgt nachhaltig über die Produktion mittels regenerativer Energiequellen [7–9].

Der überwiegende Anteil an Wasserstoff wird gegenwärtig über die Reformierung von fossilen Energieträgern generiert. Dazu gehören die Dampfreformierung, die partielle Oxidation sowie die autotherme Reformierung. Die Wirkungsgrade der genannten Prozesse liegen zwischen 60 und 85 % [8]. Zu den Vorteilen der etablierten Reformierung von fossilen Kohlenwasserstoffverbindungen gehören der hohe technische Entwicklungsgrad und die damit einhergehende Zuverlässigkeit der genannten Technologien. Darüber hinaus besteht die nötige Infrastruktur von der Produktion bis zur Verteilung des Wasserstoffs. Die klaren Nachteile der konventionellen Reformierung sind zum einen die Erzeugung von  $\text{CO}_2$  als Nebenprodukt und zum anderen die generelle Abhängigkeit von fossilen Brennstoffen [7]. Zu den nachhaltigen, allerdings auch am wenigsten etablierten, Technologien zur Wasserstofferzeugung gehören die Vergasung von Biomasse sowie die Bio-Photolyse. Letztere hat den Vorteil der C-Bindung sowie die Emission von  $\text{O}_2$  durch die Photodissoziation des  $\text{CO}_2$ . Demgegenüber stehen die Abhängigkeit vom Sonnenlicht, die  $\text{O}_2$ -Affinität sowie die hohen Rohstoffkosten. Zudem ist ein großes Reaktorvolumen für den Prozess der Vergasung erforderlich. Des Weiteren ist die Produktionsrate sowie die generierte Menge an molekularem bzw. gasförmigen Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) niedrig, was sich auch in einem Wirkungsgrad von lediglich 10 % widerspiegelt [7]. Deutlich effizienter ist dagegen die Verwendung von Biomasse zur Vergasung. Bei dem thermochemischen Prozess wird ein wasserstoffhaltiges Produktgas erzeugt. Auch wenn das Verfahren unter Ausstoß von  $\text{CO}_2$  erfolgt, steht im Zusammenhang mit der Verwertung von Biomasse die „ $\text{CO}_2$ -Neutralität“ [4]. Abgesehen davon, stehen dem Prozess der Biomassenvergasung kostengünstige und ausreichende Mengen an verwertbaren Rohstoffen zur Verfügung. Da das entstehende Produktgas neben Wasserstoff weitere unerwünschte Komponenten enthält, ist eine aufwändige Reinigung unumgänglich. Zudem wirkt sich die prozessbedingte Bildung von Teer nachteilig aus. Des Weiteren schwankt der generierte  $\text{H}_2$ -Gehalt aufgrund der saisonalen Verfügbarkeit von Biomasse, aber auch die nicht verwertbaren Verunreinigungen im

Ausgangsmaterial verringern die Effizienz der Verwertung [7]. Dennoch erreicht die Vergasung von Biomasse einen Wirkungsgrad von 30 bis 50 % [8].

Die nachhaltige, emissionsfreie Erzeugung von Wasserstoff mittels regenerativer Energieträger wird über das Konzept des Power-to-Gas respektive des Power-to-Hydrogen realisiert. Wie die Verteilungsstruktur aussieht und wie die Kraftstoffversorgung mit der Strom- und Wärmeversorgung gekoppelt wird, ist Abb. 1 zu entnehmen. Das Prinzip Power-to-Gas ist auch die einzige Möglichkeit, Wasserstoff aus der elektrochemischen Spaltung von Wasser durch den Prozess der Elektrolyse zu erzeugen [4, 5]. Durch die ausschließliche Verwertung von  $\text{H}_2\text{O}$  und elektrischen Strom (ggf. zusätzlicher Wärme) kann durch die Elektrolyse hochreiner  $\text{H}_2$  mit einem Wirkungsgrad von 40 bis 70 % erzeugt werden [8]. Bei der Elektrolyse wird Wasser in einer elektrochemischen Reaktion aufgespalten (elektrolytische Dissoziation), woraus die molekularen Produkte  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  im Verhältnis 2:1 hervorgehen. Die Dissoziation des Wassers ist erst durch eine extern angelegte Gleichspannung zwischen zwei, in einem elektrisch leitenden Elektrolyten eingeführten, metallischen Elektroden möglich. Die Elektroden selbst sind durch Röhren voneinander abgeschirmt, allerdings über den Elektrolyten elektrisch miteinander gekoppelt. Der Elektrolyt besteht überwiegend aus destilliertem Wasser (Isolator). Erst durch das Zumischen einer Säure oder Base bzw. einer Salzlösung wird die elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Lösung (Elektrolyt), infolge dessen Zerfalls in Ionen, eingestellt. Aus der angelegten Gleichspannung resultieren elektrochemische Reaktionen, welche über die ladungsabhängige Wanderung von Ionen einen Stromfluss durch die Röhren der voneinander abgeschirmten Elektroden ermöglichen [5, 10]. Nach Abgabe oder Aufnahme der Ladung scheiden sich die nun neutralen Moleküle an der jeweiligen Elektrode ab. Bei der alkalischen Elektrolyse wird Wasserstoff an der Kathode durch die Elektronenaufnahme bei der elektrochemischen Reduktion abgeschieden. An der Anode wird hingegen Sauerstoff durch die Elektronenabgabe bei der elektrochemischen Oxidation abgesondert [10]. Durch das Anlegen einer elektrischen Spannung erfolgt an der Kathode die Reaktion nach Gl. 1.1. Dabei wird  $\text{H}_2\text{O}$  in Wasserstoffprotonen  $\text{H}^+$  sowie negativ geladene Hydroxid-Ionen  $\text{OH}^-$  aufgespalten.



Aufgrund ihrer negativen Ladung werden die  $\text{OH}^-$ -Anionen von dem elektrischen Feld der positiven Anode angezogen. An der Anode geben die  $\text{OH}^-$ -Anionen ihre überschüssigen Elektronen  $e^-$  nach der Reaktionsgleichung 1.2 ab und es scheiden sich neutral geladene Moleküle aus  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$  ab.



Durch den äußeren Stromkreis strömen die überzähligen  $e^-$  der Hydroxid-Ionen zur Kathode, um dort auszutreten und mit den  $\text{H}^+$ -Ionen nach Gl. 1.3 zu reagieren, wodurch wiederum neutrale  $\text{H}_2$ -Moleküle abgeschieden werden [5].



Gegenüber der Reformierung von fossilen Energieträgern zur Herstellung von Wasserstoff ist der Wirkungsgrad der Elektrolyse insgesamt geringer. Darüber hinaus sind die Investitionskosten für diese Technologie vergleichsweise hoch. Allerdings ist die Infrastruktur für das Elektrolyseverfahren gegeben. Zudem entsteht neben  $\text{H}_2$  als einziges Nebenprodukt  $\text{O}_2$ . Im Hinblick auf einen nachhaltigen

Energiehaushalt (Power-to-Gas) trägt die Speicherung von  $H_2$  als chemische Energiequelle maßgeblich dazu bei [7].

Aus dem Energieträger Wasserstoff kann über den Verbrennungsprozess oder über eine elektrochemische Oxidation in Brennstoffzellen thermische oder elektrische Energie generiert werden. Im Hinblick auf die langfristige Verfügbarkeit und eine nachhaltige Speicherung bietet sich daher Wasserstoff als Energieträger an. Die Verwertung von  $H_2$  in einer Brennstoffzelle entspricht den umgekehrten Reaktionen aus den Gl. 1.1, 1.2 und 1.3. Daraus folgt, dass die in  $H_2$  gebundene chemische Energie in einer Brennstoffzelle zu elektrischer Energie und flüssigem bzw. gasförmigen  $H_2O$  umgewandelt wird. Neben dem Einsatz in Automobilen bzw. dem Transportwesen besteht darüber hinaus Entwicklungsbedarf im Hinblick auf die Nutzung von stationären Brennstoffzellen, um die Versorgungsengpässe an elektrischer sowie thermischer Energie bei einer Windflaute oder bei Nacht zu kompensieren [5].

Die Umwandlung der chemisch gebundenen Energie zu elektrischer Energie erfolgt innerhalb der Brennstoffzelle durch eine kalte Verbrennung. Dabei läuft die Oxidation in zwei Reaktionsschritten ab. Der Energieträger  $H_2$  wird der Brennstoffzelle über eine negative Elektrode, die Anode, zugeführt. Dabei gibt der Brennstoff  $H_2$  äquivalent zu Gl. 1.3 Elektronen ab, wodurch ein elektrischer Stromfluss induziert wird. Die Elektronen strömen über den zwischengeschalteten Verbraucher zur positiven Elektrode, der Kathode. Hier erfolgt der nächste Reaktionsschritt, die Aufnahme der Elektronen durch das Oxidationsmittel Sauerstoff, was wiederum zu einer Ionisierung dessen zu  $O^{2-}$  führt. Die Assimilation der positiv geladenen  $H_2$ -Ionen mit den negativ geladenen O-Ionen erfolgt über eine Ionenleitung durch den Elektrolyten, der die beiden voneinander getrennten Elektroden miteinander elektrisch koppelt. Aus der Assimilation resultiert als Oxidationsprodukt  $H_2O$ . Damit der Oxidationsprozess nicht zum Erliegen kommt bzw. der Wirkungsgrad des Prozesses nicht signifikant reduziert wird, muss das entstehende  $H_2O$  kontinuierlich aus der Brennstoffzelle abgeführt werden [5].

Brennstoffzellen mit einer Protonenaustauschmembran (engl. Proton Exchange Membrane, PEM) dominieren gegenwärtig die Antriebssysteme von wasserstoffbetriebenen Automobilen und Bussen. Der prinzipielle Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle ist in Abb. 2 dargestellt. In der PEM-Brennstoffzelle wird das Brenngas  $H_2$  der Anode zugeführt. Im Dreiphasenraum, bestehend aus dem Brenngas  $H_2$ , dem Katalysator aus Platin sowie der PEM-Membran, erfolgt die Dissoziation des  $H_2$  zu  $2 H^+$  und  $2 e^-$ . Die von den Wasserstoffatomen getrennten Elektronen strömen durch eine leitfähige Gasdiffusionsschicht über einen Kathodenanschluss von der Anodenseite in Richtung der Kathodenseite, zur Bipolarplatte, während die Wasserstoffprotonen direkt durch die protonenleitende PEM-Elektrolytmembran fließen. An der Kathode hingegen erfolgt die Dissoziation der mit der Luft einströmenden  $O_2$ -Moleküle zu atomaren O. Dieser Prozess wird durch Katalysatoren beschleunigt. Die durch die Membran strömenden Wasserstoffprotonen reagieren auf der Kathodenseite mit dem atomaren O zu  $H_2O$ . Die Neutralität der entstehenden  $H_2O$ -Moleküle stellt sich durch die Aufnahme der von der Anodenseite zufließenden Elektronen ein. Mit der Abluft werden schließlich die neutralisierten  $H_2O$ -Moleküle im flüssigen oder gasförmigen Aggregatzustand aus der Brennstoffzelle transportiert [5].

Bei der PEM-Brennstoffzelle handelt es sich um eine saure Niedertemperatur-Knallgaszelle. Unter der Verwendung von  $H_2$  als Brennstoff und befeuchtetem Sauerstoff als Oxidationsmittel werden Betriebstemperaturen um  $70^\circ C$  erreicht. Der Vorteil der PEM-Dünnschichtzellen ist die hohe

Leistungsdichte. Durch die Aneinanderreihung von mehreren PEM-Brennstoffzellen zu Aggregaten kann die Leistungsdichte signifikant erhöht werden. Dabei erzielen die PEM-Brennstoffzellen einen Wirkungsgrad von bis zu 70 %. Dieser kann auf bis zu 90 % gesteigert werden, sofern die Abwärme zum Heizen in Form einer Kraft-Wärme-Kopplung genutzt wird. Demgegenüber stehen die Nachteile der CO-Empfindlichkeit der Platin-Elektrode, sowie die Problematik der Austrocknung oder des Einfrierens der Membran. Neben dem Einsatz in Automobilen werden die PEM-Brennstoffzellen u. a. in Kleinanlagen und Blockheizkraftwerken derzeit mit Leistungen im Bereich zwischen 5 und 250 kW betrieben [6].

Neben der Erzeugung des  $H_2$  durch die Elektrolyse und dessen Verwertung in einer Brennstoffzelle, ist die zwischenzeitliche Speicherung des chemischen Energieträgers  $H_2$  von wesentlicher Bedeutung. Nur über die Speicherung von Wasserstoff ist eine nachhaltige Energiewirtschaft oder die Elektromobilität mit dem Brennstoff Wasserstoff realisierbar. Die Speicherung von Wasserstoff kann chemisch über die Bildung von Hydriden bzw.  $H_2$ -Verbindungen erfolgen oder in den Aggregatzuständen flüssig in Tiefkühlspeichern respektive gasförmig unter hohem Druck in Gasspeichern. Für Letzteres bietet sich besonders die unterirdische Speicherung von  $H_2$  in Kavernen an [5, 11]. In Bezug auf die mobile Verwendung des Wasserstoffs besitzen die unterschiedlichen Speichermöglichkeiten neben besonderen Vorteilen auch Nachteile. Dazu gehören das Gewicht bei der chemischen Speicherung in Form von Wasserstoffverbindungen. Bei der flüssigen Speicherung des Wasserstoffs muss eine permanente Kühlung um  $-252\text{ °C}$  sichergestellt werden, um durch den entstehenden Überdruck das Verdampfen von Wasserstoff zu vermeiden (Boil-Off). Die Speicherung von  $H_2$ -Gas erfolgt unter Druck, daher wirkt sich hier eher die Größe bzw. das Volumen des Speichers negativ aus.

Für die Verwendung von Wasserstoff in Automobilen wird auf die Speicherung von  $H_2$  in Druckbehältern zurückgegriffen. Verwendet werden hierzu Behälter, die für einen Überdruck von 700 bar ausgelegt sind. Mit diesem Druck kann bei Raumtemperatur (RT) ein Wasserstoffvolumen von etwa 25 l oder  $40\text{ kg/m}^3$  im Tank gespeichert werden. Zu beachten ist bei der Wasserstoffspeicherung, dass die  $H_2$ -Gasmoleküle mit der Materialoberfläche des Speichers reagieren können. Demnach kann  $H_2$  an der Werkstoffoberfläche adsorbieren und zu atomarem H dissoziieren. Die in den Werkstoff eingedungenen Wasserstoffatome können selbst bei RT rasch diffundieren und werden für eine daraus resultierende Versprödung verantwortlich gemacht. Aufgrund der geringen Diffusionsrate zählen austenitische nichtrostende Stähle zu den geeigneten metallischen Werkstoffen für Wasserstoffanwendungen [11].

Derzeit werden kommerzielle Wasserstoffspeicher in vier Kategorien unterteilt. Zur Kategorie I gehören Tankbehälter aus Druckbehälterstählen oder legierten Vergütungsstählen wie AISI 4130 (25CrMo4) [12], die mit einem  $H_2$ -Druck von bis zu 300 bar beansprucht werden können. Allerdings steht dem mit den Stählen einhergehenden Vorteil bzgl. der Sicherheit und der Festigkeit das hohe Gewicht entgegen. Um dem Gewichtsproblem entgegenzuwirken, wurden Behälter aus Verbundwerkstoffen entwickelt. Dabei besteht die dünne Innenauskleidung wegen der Gasdichtigkeit aus Stahl oder Aluminium. Wird nun die Innenauskleidung teilweise durch Kohlenstofffasern verstärkt, entspricht dies Behältern der Kategorie II. Eine vollständige Ummantelung der dünnen metallischen Innenauskleidung mit Kohlenstofffasern definiert die Kategorie III. Erst in der Kategorie IV wird in den  $H_2$ -Behältern auf eine metallische Innenauskleidung gänzlich verzichtet. Diese Speicher werden vollständig aus synthetischen



Verbundwerkstoffen hergestellt. Durch die zunehmende Substitution der vergleichsweise schweren metallischen Werkstoffe zu Gunsten von leichten synthetischen Verbundwerkstoffen wird das Gewicht signifikant reduziert. Allerdings steigt auch der Preis mit dem Anteil an Kohlenstofffasern in den Verbundwerkstoffen. In wasserstoffbetriebenen Fahrzeugen sind im Allgemeinen Tankbehälter der Kategorien III und IV verbaut [11].

Auch wenn Stähle in Bezug auf den H<sub>2</sub>-Speicher eine eher untergeordnete Rolle spielen, so werden diese dennoch überwiegend für den Transport (Rohrleitungen, Druckbehälter), die Durchflussregelung (Ventile) und Verteilung (Leitungen) des H<sub>2</sub> verwendet. Abgesehen von den Tanks für die wasserstoffbetriebenen Fahrzeuge sind die Größendimensionen der für die Wasserstoffverteilung relevanten Bauteile, wie bspw. Rohrleitungen, bedeutend größer (vgl. Abb. 1). In diesem Fall ist der Gewichtungsfaktor irrelevant, wodurch sich insbesondere aus ökonomischer Sicht der Einsatz von Stählen anstelle von Verbundwerkstoffen rentiert. Der hierzu eingesetzte Stahl wird nicht nur chemisch durch den Wasserstoff selbst beansprucht, sondern auch mechanisch durch den enormen Druck und ggf. thermisch durch die Umgebungstemperatur. Stabile austenitische Stähle, wie bspw. das kommerzielle Legierungssystem AISI 316L, gelten unter gewöhnlichen Betriebsbedingungen als unempfindlich gegen die Wasserstoffversprödung, was auf die geringe Diffusionsrate und hohe Löslichkeit im kfz-Kristallgitter sowie dessen hohe Verformungsfähigkeit, selbst bei tiefen Temperaturen, zurückgeführt wird [11, 13].

## 1.2 Nichtrostende austenitische Stähle

Die nichtrostenden austenitischen CrNi(Mo)-Stähle sind bei RT durch eine austenitische Matrix gekennzeichnet. Dieser Umstand ist auf die thermische Stabilität der austenitischen Phase zurückzuführen, welche wiederum durch die Konzentrationen an Cr (17 - 26 Ma.-%) und Ni (7 - 26 Ma.-%) sowie deren Verhältnis zueinander eingestellt wird. Darüber hinaus weisen austenitische Stähle geringe Gehalte an C, N, Mn sowie Si auf und können durch weitere LE wie Mo, Nb und Ti erweitert werden. Aufgrund ihrer schädlichen Wirkung werden die Gehalte der Begleitelemente P und S auf unter 0,1 Ma.-% begrenzt [1, 14, 15].

In einem Legierungssystem mit einem Cr-Gehalt von 18 Ma.-% erweitern zunehmende Ni-Gehalte den Existenzbereich der austenitischen Phase erheblich. Deutlich wird dieser Effekt vor allem im Temperaturbereich des Lösungsglühens zwischen etwa 1000 und 1100 °C. Bei niedriglegierten CrNi-Stählen kann sich die austenitische Hochtemperaturphase durch eine rasche Abkühlung teilweise oder sogar vollständig in Martensit umwandeln. Dies ist insbesondere auf die Wirkung von Ni zurückzuführen. Ni bewirkt eine Verringerung der M<sub>s</sub>-Temperatur, also der Temperatur, bei der die martensitische Phasenumwandlung thermisch induziert beginnt. In einer Legierung mit etwa 18 Ma.-% Cr stabilisiert bereits eine Ni-Konzentration von mindestens 8 Ma.-% die austenitische Phase. Hier liegt M<sub>s</sub> ≤ 0 °C, so dass eine thermisch induzierte martensitische Phasenumwandlung durch eine rasche Abkühlung aus der Lösungsglühetemperatur bis auf RT gerade noch unterdrückt wird [14].

Im Hinblick auf die thermische Stabilität der austenitischen Phase bei RT, ist neben Ni auch der Einfluss von Cr relevant. Bezogen auf einen Ni-Gehalt von etwa 8 Ma.-% und einen konstanten C-Gehalt von 0,1 Ma.-% bewirken geringe Cr-Gehalte bis etwa 18 Ma.-% eine Stabilisierung der austenitischen Phase durch die Erweiterung des austenitischen Existenzbereichs. Bei dem genannten Mindestgehalt an Ni von 8 Ma.-% ist eine Cr-Konzentration von 18 Ma.-% notwendig, um eine einphasige sowie

stabile austenitische Matrix bei RT zu entwickeln. Höhere Cr-Gehalte begünstigen zunehmend die Bildung von  $\delta$ -Ferrit, was wiederum auf eine Destabilisierung des Austenits durch Cr zurückzuführen ist. Um der Stabilisierung des  $\delta$ -Ferrits entgegenzuwirken, ist bei hohen Cr-Gehalten eine Anpassung der Ni-Konzentration zu höheren Gehalten erforderlich [14]. Für den gleichen Effekt in Bezug auf austenitische Multikomponenten-Legierungen muss bei hohen Cr-Gehalten der Anteil an austenitbildenden LE (Ni-Äquivalent) erhöht werden. Einen dem Cr ähnlichen Einfluss auf die Austenitstabilität hat das ferritbildende Element Mo. Demnach muss ein austenitisches Legierungssystem mit 18 Ma.-% Cr und 2 Ma.-% Mo mindestens 10 Ma.-% Ni enthalten, um bei RT ein vollständiges austenitisches Gefüge aufzuweisen. Darüber hinaus kann Ni durch gleichwertige LE (Ni-Äquivalent) substituiert werden, um ein einphasiges austenitisches Gefüge einzustellen. Neben der ferritischen Phasenbildung unterstützt Mo zudem die Ausscheidung von intermetallischen Phasen, insbesondere der bei RT spröde wirkenden  $\sigma$ -Phase [14].

Im Zusammenhang mit der wasserstoffinduzierten Versprödung gelten austenitische CrNi-Stähle unter Praxisbedingungen als beständig. Eine Sensibilisierung für die Wasserstoffversprödung erfahren austenitische Stähle erst durch die Entstehung von Verformungsmartensit als Folge einer massiven plastischen Deformation. Verstärkt wird dieser Effekt bei geringen Temperaturen, unterhalb der RT, durch die daraus resultierende thermische Triebkraft. Darüber hinaus wirkt der atomar im Werkstoff gelöste H destabilisierend auf die kfz-Kristallstruktur des Austenits. Anhand von Zugversuchen lässt sich eine ausgeprägte, verformungsinduzierte, martensitische Phasenumwandlung durch einen signifikanten Anstieg der Festigkeit auf Kosten der Verformbarkeit beobachten. Auch wenn instabile austenitische FeCrNi-Legierungen verformungsinduzierten Martensit aufweisen, versagen die Proben dennoch duktil, sofern die plastische Verformung unter Abwesenheit von atomarem Wasserstoff und molekularem  $H_2$  erfolgt. Im Gegensatz dazu weisen die gleichen instabilen CrNi-Stähle ein vorzeitiges sprödes Materialversagen unter  $H_2$ -Atmosphäre auf. Diese Unterschiede hinsichtlich der Versagensmechanismen an Luft und unter  $H_2$ -Atmosphäre deuten auf einen augenfälligen Zusammenhang zwischen dem Einfluss von Wasserstoff bzgl. der erleichterten Phasenumwandlung bei einer plastischen Verformung unter  $H_2$ -Atmosphäre und dem darauf folgenden spröden Materialversagen hin. Ist hingegen die Austenitstabilität ausreichend hoch, so dass bis zum Materialversagen kein nennenswerter Anteil an verformungsinduziertem Martensit entsteht, versagen die metastabilen austenitischen FeCrNi(Mo)-Legierungen auch unter  $H_2$ -Atmosphäre duktil.

Um die Sicherheit von niedriglegierten instabilen CrNi-Stählen unter einer Belastung in  $H_2$ -Druckgasatmosphäre zu gewährleisten, müssen Randbedingungen sowie Stabilitätsparameter berücksichtigt werden. Zu den Randbedingungen gehören zum einen die Gefügehomoogenität und zum anderen die Oberflächengüte. Im Hinblick auf die Stabilitätsparameter muss neben der globalen chemischen Zusammensetzung auch die lokale Verteilung der LE berücksichtigt werden. Insbesondere die Konzentrationsverteilung der LE respektive der Konzentrationsgradient zwischen den einzelnen LE in den oberflächennahen Bereichen hat einen wesentlichen Einfluss auf die örtliche Austenitstabilität und somit auch auf die lokale Anfälligkeit für eine wasserstoffunterstützte Rissbildung, die global zu einem spröden Materialversagen führen kann.

Mit dem Blick auf geeignete chemische Zusammensetzungen von austenitischen FeCrNi(Mo)-Legierungen muss neben den ökonomischen Aspekten auch die Ressourceneffizienz hinsichtlich der verwendeten LE sowie deren Gehalte berücksichtigt werden. In Abb. 3 ist der Aufwand unter Um-

weltaspekten bei der primären Erzeugung der Hauptelemente von austenitischen CrNi(Mo)-Stählen aufgezeigt. Demnach wird die Umwelt erheblich durch die Erzeugung von Cr belastet. Aber auch die Erzeugung der LE Ni und Mo fällt unter dem Gesichtspunkt der Ressourcenschonung, im Vergleich zum Basis-Metall Fe, negativ auf. Unter Berücksichtigung der grauen Energie, des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes sowie dem Wasserverbrauch, ist die Belastung durch die primäre Erzeugung der LE Cr, Ni und Mo um ein Vielfaches höher als bei der Erzeugung von Fe.

Das Potential für die globale Erwärmung bei der Produktion der austenitischen Stähle AISI 304 und AISI 316 hat *Rossi* in [16] unter Berücksichtigung der Rückgewinnungsrate gegenübergestellt. Demnach nähert sich die Legierung AISI 316 mit zunehmender Rückgewinnungsrate von 75 über 85 bis 95 % dem System AISI 304 an, unter Berücksichtigung der Aspekte des Treibhauspotenzials und des Primärenergiebedarfs [16]. Neben dem enormen Aufwand an Ressourcen für die primäre Erzeugung von Fe, Mo, Ni und insbesondere Cr, stehen die LE Cr und Mo auf der Liste der kritischen Elemente in der Europäischen Union. Ni wird dagegen als unkritisch bewertet. Eine kürzlich publizierte Studie in [17] zeigt allerdings auf, dass in den nächsten 20 bis 30 Jahren das Ni-Angebot stetig abnehmen wird und die weltweiten Ni-Vorkommen bis etwa zum Jahr 2090 erschöpft sein könnten, wodurch auch der Preis signifikant ansteigen wird. Folglich sollte sowohl aus ökonomischer als auch aus ökologischer Sicht der Werkstoff effizient für den jeweiligen Anwendungsfall herstellungs- und fertigungstechnisch optimiert werden und im besonderen Maße die eingesetzten LE und deren Gehalte mit Bedacht zulegiert werden.

### 1.3 Zielsetzung und Fragestellung der Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit werden austenitische Multikomponenten-Systeme auf Fe-Basis untersucht. Das übergeordnete Ziel ist, die Kohärenz zwischen der mikrostrukturellen Stabilität der austenitischen Phase und der Wasserstoffversprödung zu evaluieren, um darauf aufbauend, eine gezielte Werkstoffentwicklung auf Basis von Stabilitätsparametern durchzuführen. Dabei werden die metallphysikalischen Eigenschaften sowohl makroskopisch durch mechanische Prüfungen an Luft sowie unter H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre als auch mikroskopisch durch lokalisierte Gefügeanalysen ermittelt. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Beurteilung von thermodynamischen, thermomechanischen sowie rein thermischen Stabilitätsparametern unter Berücksichtigung der Verformungsmechanismen bei RT. Die daraus abgeleiteten Eigenschaften unterliegen einer globalen und lokalen Betrachtungsweise.

Mit der Änderung der stabilen Legierungskonstellation von AISI 316L in Richtung AISI 304L wird mit Abnahme des Gehaltes an Ni und dem Verzicht auf Mo die austenitische Matrix destabilisiert. Dadurch fällt der Fokus zunehmend auf den Einfluss von lokalen Konzentrationsunterschieden auf die mechanischen Eigenschaften bei RT, sowohl unter H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre als auch an Luft. Folglich gilt es zu klären, welche Rolle lokale Konzentrationsunterschiede in Form von Mikroseigerungen im Zusammenhang mit der örtlichen Austenitstabilität spielen und welche Folgen daraus auf die Anfälligkeit für die Wasserstoffversprödung abgeleitet werden können. Die Destabilisierung der austenitischen Matrix, thermisch hervorgerufen oder verformungsinduziert, ist durch zunehmende Gehalte an  $\alpha'$ -Martensit gekennzeichnet. Aus diesem Effekt abgeleitet stellt sich die Frage, welchen Einfluss die martensitische Phasenumwandlung in Luft und unter H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre auf die mechanischen Eigenschaften

hat und ob ein kritischer Grenzgehalt für den Gehalt der martensitischen Phase existiert, wonach die instabile Legierung erst bei einer Überschreitung für die Wasserstoffversprödung sensibilisiert wird. Darüber hinaus ist bekannt, dass Stähle mit einer hohen globalen Austenitstabilität kaum bis gar nicht anfällig für die Wasserstoffversprödung sind. Die Austenitstabilität selbst kann über zahlreiche empirische Stabilitätsparameter abgeschätzt werden, aber auch die metallphysikalische Größe der Stapelfehlerenergie (SFE) kann zur Beschreibung des zu erwartenden Verformungsmechanismus herangezogen werden. Daher stellt sich die Frage, ob aus den empirischen Berechnungsansätzen und den experimentell bestimmten Parametern Grenzwerte der Austenitstabilität bei RT für die Anfälligkeit gegenüber einer Wasserstoffversprödung abgeleitet werden können und in welchem Bereich diese liegen. Neben dem Einfluss von Seigerungeffekten auf die verformungsinduzierten Mechanismen unter  $H_2$ -Atmosphäre gilt es, ebenfalls Auffälligkeiten, die aus der Deformation und in Abhängigkeit der Austenitstabilität resultieren, in Relation zur Wasserstoffversprödung zu berücksichtigen.

## Kapitel 2

# Wissenschaftliche Grundlagen

### 2.1 Einfluss der Erstarrung auf die Gefügebildung

In diesem Kapitel sollen die während der Erstarrung entstehenden Seigerungsphänomene erläutert werden. Der Fokus liegt hier auf der mikrostrukturellen Gefügeentwicklung von CrNi-Stählen während der Erstarrung sowie den daran anschließenden Prozessen der Warmumformung und der Wärmebehandlung durch das Lösungsglühen. Die sich nach der vollständigen Erstarrung einstellende Konzentrationsverteilung der Legierungselemente (LE) hat einen wesentlichen Einfluss auf die lokalen Eigenschaften, welche sich bis auf die globale Werkstoffreaktion auswirken. Dies kann sowohl die chemischen als auch die mechanischen Eigenschaften betreffen. Zudem lassen sich lokale Konzentrationsunterschiede in Form von Mikroseigerungen nur mit einem erheblichen technischen und ökonomischen Aufwand reduzieren, im besten Fall beseitigen. Folglich kann ein Primärgefüge mit signifikanten Konzentrationsunterschieden (Mikroseigerungen) durch die nachfolgenden Prozesse der Warmumformung und Wärmebehandlung nicht als vollständig homogenisiertes Sekundärgefüge betrachtet werden [18]. Im Hinblick auf metastabile austenitische rostfreie Stähle bedeutet dies, dass jegliche Kaltverfestigung in Folge einer plastischen Deformation zu einer Phasenumwandlung führen kann. Ob die Phasenumwandlung als lokaler (mikroskopischer) Effekt zurückbleibt oder sich global (makroskopisch) ausweitet, hängt vom Umformgrad, aber auch von der lokalen Austenit- bzw. Phasenstabilität ab. Das Primärgefüge kann somit als Ursprung für die späteren mechanischen und/oder chemischen Eigenschaften angesehen werden und ist daher von großer technischer Bedeutung.

#### 2.1.1 Entwicklung des Primärgefüges

Das Primärgefüge der hier betrachteten austenitischen CrNi-Stähle entsteht während der Erstarrung aus der schmelzflüssigen Phase. Die späteren Werkstoffeigenschaften werden durch das Erstarrungsgefüge maßgeblich beeinflusst. Um die geforderten Werkstoffeigenschaften im Sekundärgefüge zu erzielen, erfolgt in diesem Zusammenhang die Festlegung von charakteristischen Parametern, welche als wesentliche Einflussgrößen eine optimale Gefügeeinstellung begünstigen können. Von Interesse sind dabei makroskopische Gefügefehler wie Lunker, Warmrisse und Poren, aber auch mikroskopische Defekte wie die Korngrenzenbeschaffenheit oder Versetzungen. Hinzu kommen Gefügefinessenheiten, wie etwa die Abstände der Primärdendriten oder deren sekundärer Armabstand sowie die entstehende Korngröße.

Darüber hinaus finden Gefügebestandteile, die Gefügetextur sowie der mechanische Spannungszustand Berücksichtigung [19]. Unter Beachtung der genannten Parameter darf der Einfluss der lokalen chemischen Konstitution nicht vernachlässigt werden, da der Grad der konstitutionellen Gleichverteilung die Streubreite der geforderten werkstofftechnischen Eigenschaften bestimmt [19]. Daher gehört der Seigerungsprozess und damit die chemische Homogenität ebenfalls zu den charakteristischen Gefügegrößen, um ein optimales Primärgefüge einzustellen.

Die Erstarrung erfolgt nicht isotherm und ist daher durch ungleichgewichtige Prozesse gekennzeichnet. Dies hat zur Folge, dass die Löslichkeitslinien und Phasengrenzen von einem üblichen Zustandsdiagramm (Gleichgewichtszustand) erheblich abweichen können. Dementsprechend werden die Erstarrungsvorgänge primär durch die Erstarrungsgeschwindigkeit, den Temperaturgradienten an der Erstarrungsfront und die damit zusammenhängende Abkühlgeschwindigkeit bestimmt [19].

Seigerungen machen sich erst beim Keimwachstum zunehmend bemerkbar. In diesem Zusammenhang bestimmen Seigerungen bereits während der Erstarrung die Form der Erstarrungsfront. Das Ausmaß der Seigerungen ist wiederum von der Erstarrungsgeschwindigkeit abhängig [19]. Aus dem Seigerungsprozess resultiert die inhomogene Verteilung der LE im Gefüge. Bei lokaler Betrachtung sind Seigerungen auch für die örtlich unterschiedlichen Liquidus- bzw. Solidustemperaturen, bezogen auf das gesamte Gefüge, verantwortlich [20]. Ausschlaggebend für die Entstehung von Seigerungen ist die unterschiedliche Löslichkeit der LE in der schmelzflüssigen Phase  $c_L$  und der fest erstarrten Phase  $c_S$ . Im Allgemeinen wird die Tendenz zur Entmischung über den druck- und temperaturabhängigen Parameter des Verteilungskoeffizienten  $k$  ausgedrückt (Gl. 2.1) [19, 21].

$$k = \frac{c_S}{c_L} \quad (2.1)$$

Dabei entspricht ein Verteilungskoeffizient von  $k=1$  einer vollkommen homogenen erstarrten Schmelze ohne Seigerungseffekte. Ein Verteilungskoeffizient von  $k<1$  beschreibt die Anreicherung der Schmelze bzw. der zuletzt erstarrten Phase (interdendritischer Raum) mit dem betrachteten LE, während ein Wert von  $k>1$  die Anreicherung des LE in der festen Phase bzw. der zuerst erstarrten Phase beschreibt [21, 22]. Darüber hinaus ist das Ausmaß der Entmischung von einzelnen LE über die Kennzahl des Seigerungsgrades  $S$  definiert und wird über die Gl. 2.2 bestimmt.

$$S = \frac{c_x^{\max}}{c_x^{\min}} \quad (2.2)$$

Hierbei ist der Seigerungsgrad  $S$  als das Verhältnis der höchsten Konzentration  $c_x^{\max}$  zur geringsten Konzentration  $c_x^{\min}$  eines Legierungselements  $x$  in einem bspw. dendritisch kristallisierten System definiert. Bei vollständiger austenitischer Erstarrung eines austenitischen CrNi-Stahls ( $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow \gamma$ ) kann aufgrund der gleichgerichteten Seigerung der Elemente Cr und Ni für  $c_x^{\max}$  auch der interdendritische Raum (ID) mit der Konzentration  $c_x^{\text{ID}}$  sowie für  $c_x^{\min}$  der Dendrit (D) selbst mit der Konzentration  $c_x^{\text{D}}$  angenommen werden [23]. Eine präzise Bestimmung des Seigerungsgrades kann, wie in [21] beschrieben, unter Berücksichtigung der Dendritengeometrie, der lokalen Erstarrungszeit und den Verteilungs- sowie Diffusionskoeffizienten bestimmt werden. Äquivalent zum Verteilungskoeffizienten  $k$  entspricht ein Seigerungsgrad von  $S=1$  einer seigerungsfreien Erstarrung des jeweiligen LE. Je höher die Abweichung zum idealen Zustand  $S=1$  ist, umso ausgeprägter ist die Seigerung des betrachteten LE [21].

Differenziert wird der allgemeine Seigerungsprozess über die Mechanismen der Primär- und Sekundärseigerung. Erstere entsteht im Erstarrungsintervall, ausgehend von der Liquidustemperatur  $T_L$  in

Richtung der Solidustemperatur  $T_S$  und ist durch eine atomare Umlagerung bzw. durch Diffusionsvorgänge zwischen der flüssigen und der festen Phase, aber innerhalb der festen Phase, gekennzeichnet. Im Gegensatz dazu entwickelt sich die Sekundärseigerung aus der Primärseigerung während der Erstarrung in der festen Phase, also beim Austritt aus dem Erstarrungsintervall unterhalb der Solidustemperatur. Dementsprechend haben bei der Primärseigerung Diffusionsprozesse und Strömungen einen signifikanten Einfluss auf das Seigerungsverhalten, während unterhalb  $T_S$  Konzentrationsunterschiede im Wesentlichen durch Diffusionsprozesse beeinflusst werden.

Zu der Primärseigerung zählen hauptsächlich Makro- oder Blockseigerungen sowie Mikro- oder Kristallseigerungen. Makroseigerungen entsprechen der Größenordnung des Gusstücks und werden durch unterschiedliche Konzentrationen zwischen den zuerst und den zuletzt erstarrten Blockbereichen charakterisiert. Das Ausmaß der Makroseigerung nimmt mit der Größe des Blocks zu. Dementsprechend liegen die von Makroseigerungen betroffenen Zonen in der Dimension von einigen Millimetern, während Mikro- oder Kristallseigerungen bereits im Primärkristall wirksam sind und sich mikroskopisch im dendritischen Gefüge experimentell nachweisen lassen [24]. Im Vergleich zu der Primärseigerung hat die Sekundärseigerung wegen den deutlich schlechteren Diffusionsbedingungen unterhalb von  $T_S$  keinen so erheblichen Einfluss auf den sich während des Erstarrungsintervalls  $T_L \rightarrow T_S$  einstellenden Seigerungszustand. Dennoch sind die Bedingungen während der Erstarrung unterhalb von  $T_S$  ausreichend, um die Ausscheidung bestimmter Phasen zu begünstigen. So kann sich bspw. aus Cr-reichen Zonen in austenitischen Stählen die ferritische Phase bilden, aber auch die Ausscheidung von Karbiden oder intermetallischen Phasen ist potentiell möglich, sofern die thermodynamischen Bedingungen hinreichend erfüllt sind.

Im Hinblick auf das Seigerungsverhalten während der Primärseigerung sind die Erstarrungssequenz und insbesondere die primär erstarrende Phase von fundamentaler Bedeutung. Austenitische rostfreie Stähle erstarren abhängig von ihrer chemischen Konstitution und unter der Annahme einer moderaten Abkühlrate, entweder primär ferritisch oder primär austenitisch. Der Verlauf während der Primär- und Sekundärseigerung ist in der Regel durch Phasenumwandlungen gekennzeichnet. Ausnahmen bilden austenitische Legierungen mit einem im Vergleich zu den Ferritbildnern ( $\text{Cr}_{\text{äq}}^{\text{Sch}}$ -Äquivalent) hohen Anteil an Austenitbildnern ( $\text{Ni}_{\text{äq}}^{\text{Sch}}$ -Äquivalent). Charakteristisch für diese einphasig erstarrenden Legierungen ist ein geringes Verhältnis des Quotienten aus dem  $\text{Cr}_{\text{äq}}^{\text{Sch}}$ - und  $\text{Ni}_{\text{äq}}^{\text{Sch}}$ -Äquivalent gemäß *Schaeffler* [25, 26]. Folglich erstarren diese Stähle aufgrund ihrer chemischen Konstitution primär austenitisch. Dabei werden Phasenumwandlungen wegen der thermodynamischen Phasenstabilität unterdrückt.

Im Allgemeinen kann der Erstarrungsprozess nach *Eckstein* [23] anhand von drei Grundtypen differenziert werden. Dabei beschreiben die Typen I und III eine zweiphasige Erstarrung ( $L+MK$ ), bestehend aus der flüssigen Schmelze ( $L$ ) und dem erstarrenden Mischkristall ( $MK$ ). Beim Austritt aus dem Erstarrungsintervall, unterhalb von  $T_S$ , erstarrt das Gefüge im Fall I einphasig austenitisch und im Fall III einphasig ferritisch. Im Gegensatz dazu ist der Grundtyp II durch eine dreiphasige Erstarrung ( $L+MK_1+MK_2$ ) gekennzeichnet. Erfolgt diese primär ferritisch, ist eine Erstarrung mit peritektischer Reaktion ( $L+\delta \rightarrow \gamma$ ) zu erwarten. Sollte nach der peritektischen Reaktion noch Restschmelze vorhanden sein, wandelt sich diese nachfolgend in Austenit um. Höhere Cr- und Ni-Gehalte können anstelle einer primär ferritischen Erstarrung eine eutektische Reaktion ( $L \rightarrow \gamma + \delta$ ) begünstigen. Verläuft die Erstarrung des Grundtyps II hingegen primär austenitisch, kann die dreiphasige Erstarrung nur über eine

eutektische Reaktion ablaufen. Charakteristisch für die primär ferritische Erstarrung ist die Abnahme des Ferrits zu Gunsten des Austenits ( $\delta \rightarrow \gamma$ ). Diese Umwandlung kann sowohl kontinuierlich während des Erstarrungsintervalls zwischen  $T_L \rightarrow T_S$  erfolgen, als auch im Festkörper unterhalb von  $T_S$  weiterlaufen. Letztere ist durch eine charakteristische Solvus-Temperatur  $T_{Sol}$  für die Festkörpererstarrung gekennzeichnet [23]. Die Primärerstarrung kann auf Grundlage eines empirischen Ansatz über Gl. 2.3 abgeschätzt werden [23].

$$PS_\gamma^\delta = Ni_{\text{äq}}^{\text{Sol}} - 0,75Cr_{\text{äq}}^{\text{Sol}} + 0,257 \quad (2.3)$$

Dabei ist der dimensionslose Wert  $PS_\gamma^\delta$  für den zu erwartenden Erstarrungstyp entscheidend. Demnach ist eine primär ferritische Erstarrung unter der Bedingung  $PS_\gamma^\delta < 0$  zu erwarten und für  $PS_\gamma^\delta > 0$  erfolgt die Erstarrung primär austenitisch. Der Sonderfall  $PS_\gamma^\delta = 0$  beschreibt eine simultane Erstarrung der ferritischen und austenitischen Phase. Die Äquivalenzfaktoren  $Ni_{\text{äq}}^{\text{Sol}}$  und  $Cr_{\text{äq}}^{\text{Sol}}$  aus Gl. 2.3 ergeben sich zu [23]:

$$Cr_{\text{äq}}^{\text{Sol}} = Cr + 1,37Mo + 1,5Si + 2Nb + 3Ti \quad (2.4a)$$

$$Ni_{\text{äq}}^{\text{Sol}} = Ni + 0,31Mn + 22C + 14,2N + Cu \quad (2.4b)$$

Legierungen, die ein seigerungsarmes Primärgefüge aufweisen, erstarren vorrangig ferritisch. Dies ist dann möglich, wenn für den Verteilungskoeffizient zwischen der Flüssig- und der Festphase die Bedingung  $k \approx 1$  erfüllt und die Diffusionsgeschwindigkeit in der entsprechenden Phase hinreichend hoch sind, sodass eine Rückdiffusion in die Festphase ermöglicht wird. Zumindest letzteres trifft auf die krz-Kristallstruktur des Ferrits zu. Aufgrund der günstigen Diffusionsbedingungen in der ferritischen Phase können sich substitutionell und insbesondere interstitiell gelöste LE konstitutionell gleichmäßiger im Basismetall verteilen [21]. Zwischen dem Verteilungskoeffizienten und der Abkühlrate besteht ein direkter Zusammenhang. Infolge einer zunehmenden Erstarrungsgeschwindigkeit nähert sich der Verteilungskoeffizienten bei peritektischer Erstarrung an den Wert 1. An die zunehmende Erstarrungsrate ist zudem der parallel dazu steigende Anteil des primär gebildeten Ferrits geknüpft [15]. Darüber hinaus steigt ebenfalls das Verhältnis des Seigerungsgrades mit  $S \rightarrow \infty$  an, was maßgeblich auf die Rückdiffusion der LE während der primär ferritischen Erstarrung zurückzuführen ist [21].

Der Seigerungsstatus von Legierungen mit primär austenitischer Erstarrung unterscheidet sich von der ferritischen Erstarrung. Hauptverantwortlich dafür ist die völlig unterschiedliche Diffusionsrate zwischen der kfz- und der krz-Kristallstruktur. Daher ist bei primär austenitischer Erstarrung eine deutlich ungleichmäßigere konstitutionelle Verteilung im Basismetall zu erwarten, als es bei der ferritischen Erstarrung der Fall ist. Bei interdendritischen Seigerungen ( $k < 1$ ) muss auch der immer wesentlichere Einfluss der Rückdiffusion berücksichtigt werden. Betrachtet wird die Rückdiffusion sowohl während der Primärseigerung (Flüssigphasendiffusion) als auch bei der Sekundärseigerung (Festphasendiffusion). Mit der Rückdiffusion geht ein Stofftransport von der Schmelze bzw. einer Phase in die ursprüngliche primär ausgeschiedene Phase einher, was wiederum einen Konzentrationsausgleich begünstigt. Ein mathematisches Modell, welches die Seigerung während der Erstarrung hinreichend gut beschreibt, ist aus dem Scheil-Modell abgeleitet [21]. Die Modifikation des Seigerungsmodells nach Scheil ist wie folgt definiert:

$$c_L = c_L^0 \left( 1 - \frac{f}{1+B} \right)^{1-k} \quad (2.5)$$



dabei entspricht  $c_L$  der gegenwärtigen Konzentration des in der Schmelze gelösten LE,  $c_L^0$  berücksichtigt die ursprüngliche Konzentration des in der Schmelze gelösten LE. Der Parameter  $f$  hingegen beschreibt nach Scheil eine gegen unendlich strebende Konzentration des gelösten LE gegen Ende des Erstarrungsprozesses ( $f \approx 1$ ). Da mit steigendem Konzentrationsgradienten die Triebkraft für die Rückdiffusion zunimmt, wird der ursprüngliche Scheil-Ansatz zur Berücksichtigung der Rückdiffusion um den Korrekturparameter  $B$  erweitert (Gl. 2.6) [21].

$$B = \frac{4kD_S\Phi}{\lambda_{PDS}^2} \quad (2.6)$$

Hierbei werden der Diffusionskoeffizient  $D_S$  des in der Festphase gelösten LE, der betrachtete Zeitpunkt  $\Phi$  sowie der Abstand der Primärdendriten  $\lambda_{PDS}^2$  berücksichtigt. Aus Gl. 2.5 folgt, dass die Rückdiffusion vernachlässigt werden kann, wenn  $B \ll 1$  ist. Bei fortschreitender Erstarrung, gegen Ende der primären Seigerung, wird die Rückdiffusion durch den steil abfallenden Konzentrationsgradienten zwischen der erstarrten Phase und der Restschmelze zunehmend wirksamer. Somit ist der Einfluss der Rückdiffusion auf den Seigerungsgrad nicht mehr zu vernachlässigen [21].

Wie in diesem Kapitel erläutert, wirken sich Mikroseigerungen auf die Mikromechanismen der Erstarrung aus. Dementsprechend beeinflussen Mikroseigerungen das Diffusionsverhalten und das Kornwachstum, die lokalen Umwandlungstemperaturen bzw. die Umwandlungskinetik, aber auch das Korrosionsverhalten. Makroskopisch bemerkbar machen sich Mikroseigerungen über das Umform- bzw. thermische Ausdehnungsverhalten, den Eigenspannungszustand und den damit verbundenen Materialverzug. Darüber hinaus erfolgt durch Mikroseigerungen eine Beeinflussung der globalen Eigenschaften hinsichtlich statischer und dynamischer Beanspruchung sowie der magnetischen Eigenschaften [27]. Um die genannten Folgen von Mikroseigerungen zu minimieren, bedarf es einer möglichst gleichmäßigen Verteilung der LE im Basismetall. In diesem Zusammenhang ist der Seigerungsgrad ein wichtiger Parameter. Dieser verhält sich antiproportional zum Verteilungs- und Diffusionskoeffizienten. Das heißt, je größer die Parameter  $k$  und  $D_S$  bei moderater Zunahme sind, um so kleiner ist der Seigerungsgrad ( $S \rightarrow 1$ ). Im Gegensatz dazu ist der Einfluss der Abkühlrate auf den Seigerungsgrad proportional. Mit zunehmender Abkühlrate steigt der Betrag des Seigerungsgrades ( $S \rightarrow \infty$ ). Diese Zusammenhänge gelten sowohl für die primär ferritische als auch für die primär austenitische Erstarrung. Ein wesentlicher Unterschied zwischen der primären Erstarrungsfolge  $L \rightarrow \delta$  bzw.  $L \rightarrow \gamma$  ist bei der Wirkung der Abkühlrate auf den Seigerungsgrad festzustellen. Mit zunehmender Abkühlrate steigt der Seigerungsgrad im Austenit deutlich stärker an als im Ferrit. Ursache dafür ist die Diffusionskonstante  $D_S$  für substitutionell gelöste LE. Diese ist im Austenit um zwei Größenordnungen geringer als im Ferrit [21].

### 2.1.2 Entwicklung des Sekundärgefüges

Nach der Erstarrung erfolgen weitere Fertigungsprozesse, die zu einer Modifikation des Primärgefüges führen. Das Sekundärgefüge wird nach der Warm- oder Kaltumformung sowie der daran anschließenden Wärmebehandlung eingestellt. Im Hinblick auf Mikroseigerungen begünstigt die Warmumformung ( $T > 0,5 \cdot T_m$  in K) einen Konzentrationsausgleich. Durch die Erwärmung und die Prozesstemperaturen ( $> 1000^\circ\text{C}$ ) bei der Warmumformung von Stählen können Mikroseigerungen in einem gewissen Maße abgebaut werden. Darüber hinaus gehen Ausscheidungen in Lösung. Außerdem bewirkt die Umformung eine Verschweißung von Gefügefehlern wie Poren und Lunkern. Dies ist allerdings nur

dann realisierbar, wenn die zu verschweißenden Kontaktflächen nicht zuvor oxidieren (Verzunderung) [28]. Charakteristisch für die Warmumformung und die unmittelbar danach einsetzenden Prozesse ist die Entfestigung. Diese ist gekennzeichnet durch die Änderung der Versetzungsstruktur sowie die Auslöschung von Versetzungen durch Annihilation [29]. Durch die Warmumformung ist es möglich, die Korngröße zu verringern. Dieser Feinkorneffekt wird durch die thermisch aktivierten Prozesse der Erholung und Rekristallisation eingeleitet und kann entweder dynamisch, während der Umformung oder statisch, unmittelbar nach jedem Stich erfolgen. Die Kornfeinung basiert auf der Rekristallisation. Durch die Erzeugung einer energiearmen Versetzungsanordnung in Bereichen von Zellwänden und Korngrenzen, wird die für die Rekristallisation nötige Triebkraft aufgebracht. Die aus der Rekristallisation resultierende Versetzungsstruktur ist von der Stapelfehlerenergie (SFE) des Werkstoffs abhängig. Dabei begünstigt eine hohe SFE das Quergleiten von Versetzungen, wodurch wiederum die Ausbildung von ausgeprägten Zellstrukturen beobachtet wird. Im Gegensatz dazu bleiben Versetzungen in Legierungen mit einer geringen SFE homogener verteilt, da die Versetzungsmobilität auf die aktive Gleitebene beschränkt ist (planares Gleiten) [29].

Infolge der mechanischen Beanspruchung werden Gleitsysteme in den deformierten Körnern aktiviert. Die plastische Verformung des Primärgefüges geht mit einer Erhöhung der Versetzungsdichte einher. Versetzungen selbst dienen wiederum als Keimbildungsstellen für neue Körner. Folglich wachsen in einem stark verformten Korn, aufgrund der hohen Versetzungsdichte, mehrere kleine versetzungsarme Körner. Allerdings geht bei hohen Umformtemperaturen ( $>1000\text{ °C}$ ) der Feinkorneffekt durch spontanes Kornwachstum verloren [30]. Ein weiterer Effekt der Warmumformung auf das Gefüge ist die Einstellung einer Textur. Die infolge der plastischen Verformung entstehende Kristallanisotropie ist u. a. für die Streckung von nichtmetallischen Einschlüssen, wie bspw. duktilen Mangan-Sulfiden, verantwortlich. Darüber hinaus werden auch die Körner im Gefüge gestreckt, was ebenfalls zu einer Zeiligkeit führt. Mit den deformierten Körnern geht ebenfalls eine zeilige Ausrichtung der Mikrosegmente einher. Diese sind unterschiedlich stark ausgeprägt aber auch unabhängig von der Orientierung einzelner Körner. Für gewöhnlich führt eine intensive Umformung zu einer weitestgehenden Homogenisierung des resultierenden Halbzeugs. Allerdings können axiale Segmentierungen im Kernbereich selbst durch einen beträchtlichen Umformgrad nicht abgebaut werden [31]. Die zeilige Ausrichtung der Gefügebestandteile führt zu einer Anisotropie der Gefügeeigenschaften. Infolgedessen kann unter einer äußeren Last die Zähigkeit des Werkstoffs beeinträchtigt werden [28].

Im Anschluss an die Warmumformung erfolgt die Wärmebehandlung, um den negativen Einfluss von unerwünschten Gefügebestandteilen, wie spröden Ausscheidungen (bspw.  $\sigma$ -Phase), auf die chemisch- bzw. mechanisch-technologischen Materialeigenschaften weitestgehend zu minimieren. Nach der Warmumformung erfolgt das Abkühlen des Materials in der Regel nicht unmittelbar. Während der langsamen Abkühlung des Bauteils von der Umformtemperatur werden, je nach FeCrNi-System, unterhalb von etwa  $950\text{ °C}$  thermische Existenzbereiche bzw. Phasenfelder von unerwünschten Gefügebestandteilen durchlaufen, welche wiederum eine erhebliche Verschlechterung der Duktilität zur Folge haben. Aus diesem Grund sind die Ausgangsbedingungen für die spätere Anwendung des Materials nicht optimal [23]. Der aus der Temperaturführung nach der Warmumformung hervorgerufene Duktilitätsverlust kann durch eine anschließende optimale Wärmebehandlung behoben werden. Nichtrostende austenitische CrNi-Stähle werden daher im lösungsgeglühten und rasch abgeschreckten Zustand

eingesetzt. Abhängig von der chemischen Konstitution erfolgt das Lösungsglühen von austenitischen CrNi-Stählen im Temperaturbereich zwischen 1000 und 1150 °C. Austenitische CrNi-Stähle mit einem Ni-Gehalt unterhalb von 16 Ma.-% und einem entsprechend hohen Cr-Gehalt befinden sich im Bereich zwischen der RT und dem Siedepunkt von flüssigem Helium, um 4,2 K (−269 °C), in einem metastabilen Zustand. Das heißt, unterhalb der Lösungsglühtemperatur sind metastabile austenitische CrNi-Stähle anfällig, sowohl für diffusionsgesteuerte als auch für diffusionslose Gefügemodifikationen, wie die Bildung von verformungsunterstütztem  $\alpha'$ -Martensit [32]. CrNi-Stähle mit einem C-Gehalt um 0,05 Ma.-% sind nach dem raschen Abschrecken von einer Lösungsglühtemperatur oberhalb von 1000 °C ausscheidungsfrei [33], wodurch auch die Einstellung eines einphasigen austenitischen Gefüges begünstigt wird.

Die hohen Prozesstemperaturen während der Warmumformung und insbesondere bei der anschließenden Wärmebehandlung durch das Lösungs- und/oder Diffusionsglühen begünstigen den diffusionsgesteuerten Konzentrationsausgleich. Damit wird neben der Einstellung einer möglichst einphasigen austenitischen Metallmatrix auch eine homogene Verteilung der LE angestrebt. Die Umverteilung der LE in einem Metall durch Diffusion wird sowohl von der Temperatur (Gl. 2.7) als auch von der Zeit (Gl. 2.8) maßgeblich gesteuert. Elementar für die Festkörperdiffusion sind Platzwechsel von Atomen. Die Häufigkeit dieser atomaren Platzwechsel steigt mit zunehmender Temperatur und Zeit an.

Um die Diffusion von Atomen zu ermöglichen, ist eine hinreichende Aktivierungsenergie notwendig. Mit steigender Temperatur werden die Atome des betrachteten Materials infolge der thermischen Anregung zunehmend in Schwingung versetzt. Übersteigt die Schwingungsenergie der Atome das Gleichgewicht der atomaren Bindungskräfte, kann die Potentialmulde durch die schwingenden Atome überwunden werden, und es erfolgt ein atomarer Platzwechsel [34]. In diesem Zusammenhang kann die Potentialmulde als energetische Schwelle über das thermodynamische Potential  $\Delta G$ , wie in Abschn. 2.3.3 mit Gl. 2.22 erläutert, beschrieben werden. Dabei entspricht die Enthalpie  $\Delta H$  der für den atomaren Platzwechsel nötigen Aktivierungsenergie ( $Q$ ), während die Entropie  $\Delta S$  den Grad für das Schwingungsspektrum des Kristallgitters bei einem atomaren Platzwechsel kennzeichnet [29].

In Mehrkomponentenlegierungen wird zwischen der Selbstdiffusion und der Fremd- bzw. Interdiffusion unterschieden. Bei der Selbstdiffusion erfolgt der Platzwechsel durch Atome des Basismetalls, während die Fremddiffusion den Platzwechsel von gitterfremden Atomen beschreibt. Die Diffusion erfolgt über die Oberfläche und die Korngrenzen, aber auch durch das Volumen. Aufgrund der geringeren Aktivierungsenergien und höheren Diffusionsgeschwindigkeiten erfolgt die Diffusion bei tiefen und mittleren Temperaturen hauptsächlich über die Oberflächen und die Korngrenzen. Mit steigender Temperatur dominiert zunehmend die Volumendiffusion. Zugleich nimmt die Bedeutung der Oberflächen- und Korngrenzendiffusion signifikant ab. Dies ist im Wesentlichen auf den geringen Anteil der Korngrenzen und der Oberfläche im Bezug auf das Gesamtvolumen zurückzuführen. Die Geschwindigkeit, mit der die Diffusionsvorgänge ablaufen, wird über den Diffusionskoeffizienten  $D$  aus Gl. 2.7 beschrieben, welcher auf der Arrhenius-Gleichung basiert und aus dem 1. Fick'schen Gesetz hergeleitet wird [34].

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (2.7)$$

Hierbei steht  $D_0$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) für den Frequenzfaktor und entspricht einer Materialkonstante. Die Aktivierungsenergie  $Q$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ) ist äquivalent zur Enthalpie  $\Delta H$  (s. Abschn. 2.3.3, Gl. 2.22) und somit,

wie  $D_0$ , maßgeblich von der chemischen Zusammensetzung abhängig. Darüber hinaus steht  $R$  ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ) für die allgemeine Gaskonstante und  $T$  (K) für die absolute Temperatur [29].

Um die Änderung der Konzentration am Ort  $x_d$  in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  zu beschreiben, wird aus dem 2. Fick'schen Gesetz folgender Ausdruck abgeleitet:

$$c(x_d, t) = c_A - (c_A - c_0) \operatorname{erf} \left( \frac{x_d}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (2.8)$$

Hierbei wird der Konzentrationsverlauf  $c(x_d, t)$ , ausgehend von der Konzentration  $c_A$  des Elementes A, zeit- und temperaturunabhängig bestimmt. Dazu wird angenommen, dass zur Zeit  $t=0$  die Konzentration ortsunabhängig  $c_0$  beträgt. Erfolgt nun eine thermische Aktivierung infolge einer Temperaturzunahme, diffundiert das Element A zeitabhängig in Richtung  $x_d$ . Unter Berücksichtigung des berechneten legierungsabhängigen Diffusionskoeffizienten  $D$  aus Gl. 2.7 und einer zuvor definierten Diffusionszeit  $t$  kann die Gauss'sche Fehlerfunktion  $\operatorname{erf}(x_d/2\sqrt{Dt})$  aus Gl. 2.8 numerisch gelöst werden. Vereinfacht kann die Diffusionslänge  $x_d$  auch in der Form des parabolischen Zeitgesetzes mittels Gl. 2.9 abgeschätzt werden [35].

$$x_d = K_d \sqrt{Dt} \quad (2.9)$$

Dabei entspricht  $K_d$  einer Konstanten. Für die praktische Abschätzung der Diffusionslänge  $x_d$  hat sich die Konstante mit  $K_d=2$  gut bewährt. Dabei besagt der Wert  $K_d=2$ , dass die Konzentration von  $c_A - c_0$  um ca. 16 % im Abstand  $x_d$  zunimmt [35]. Auf Grundlage der beschriebenen Diffusionsrechnungen haben *Perkins et al.* [36, 37] die Liniendiffusion von Fe, Cr und Ni im Legierungssystem Fe17Cr12Ni untersucht. Für eine Temperatur von 1250 °C und eine Haltedauer von etwa drei Stunden hat *Perkins* [36] eine Volumendiffusion von ca. 7,5  $\mu\text{m}$  Breite ermittelt. Unter der Berücksichtigung von Seigerungsbandern mit einer Breite von mehreren  $\mu\text{m}$  stellt dieses Ergebnis in Frage, ob ein vollständiger Konzentrationsausgleich in technisch relevanten Zeiten erzielt werden kann und wirtschaftlich überhaupt sinnvoll ist, zumal zwischen der Diffusionsweite und der Dauer kein linearer Zusammenhang besteht (Gl. 2.9). Folglich muss die Glühdauer  $t$  um den Faktor vier erhöht werden, um die Diffusionslänge  $x_d$  zu verdoppeln. Deutlich effektiver wirkt sich die Temperatur auf die Diffusionslänge aus, da die Temperatur exponentiell in Gl. 2.7 eingeht. Dennoch müssen ökonomische und ökologische Aspekte bei der Legitimation einer Langzeit- oder Hochtemperaturwärmebehandlung berücksichtigt werden. Darüber hinaus können sich zu hohe Temperaturen oder zu lange Glühzeiten nachteilig auf die geforderten technologischen Eigenschaften des Werkstoffs auswirken.

## 2.2 Wasserstoff in Eisenbasislegierungen

Bereits bei der Herstellung oder der nachfolgenden Bearbeitung von Eisenwerkstoffen kann Wasserstoff in das Metallgitter eingebaut werden. Dabei kann die H-Einleitung sowohl aus der Gasphase als auch aus einer wässrigen Lösung erfolgen. In diesem Kontext erfolgt der H-Eintrag durch den Werkstoffkontakt mit heißem Druckwasserstoff, aber auch durch Interaktionen mit feuchtem, schwefelwasserstoffhaltigem Erdgas. Atomarer Wasserstoff kann durch Korrosionsreaktionen, galvanische Metallabscheidungen und kathodischen Korrosionsschutz entstehen und vom beanspruchten Werkstoff ad- und absorbiert werden. Beim Urformen, Warmumformen, Wärmebehandeln sowie Schweißen wird durch den Einfluss von Luftfeuchtigkeit und Kohlenwasserstoffen die Löslichkeit von Wasserstoff

in dem betroffenen Werkstoff thermisch bedingt erhöht (vgl. Abb. 4) [13]. Neben der Temperatur beeinflussen auch Legierungselemente die Löslichkeit der Schmelze für Wasserstoff. Demnach bewirken die Elemente Nb, Cr, Mn und Ni eine Zunahme der H-Löslichkeit, während die Elemente Cu, Co, Al, Si und C dem entgegenwirken [38]. Nicht zu vernachlässigen ist die H-Aufnahme während einer plastischen Verformung bei RT unter Druckwasserstoff. Die Einbindung des Wasserstoffs in das Wirtsgitter des Werkstoffs kann nur in atomarer Form erfolgen [13]. Bei RT und unter Atmosphärendruck liegt Wasserstoffgas als  $H_2$ -Molekül vor. Für die Dissoziation des molekularen Wasserstoffs und die Aufnahme des atomaren Wasserstoffs in die Kristallstruktur eines Metalls bedarf es einer Triebkraft. Ist atomarer Wasserstoff in der Gitterstruktur des Werkstoffs integriert, kann dies durch eine atomare Interaktion des Werkstoffs mit den H-Atomen zur Beeinträchtigung der Werkstoffeigenschaften, bis hin zum Materialversagen, führen [1].

### 2.2.1 Adsorption, Absorption und Löslichkeit von Wasserstoff

In  $H_2$ -Atmosphäre verschlechtern sich die mechanischen Eigenschaften von zahlreichen metallischen Werkstoffen. Die schädliche Wirkung des Wasserstoffs wird durch atomar gelösten Wasserstoff im Kristallgitter des Werkstoffs begünstigt. Dazu muss zunächst der Wasserstoff aus der Umgebung in den Werkstoff eindringen. Unter Berücksichtigung nichtrostender austenitischer Stähle wird die H-Penetration erst durch eine lokale Schädigung der Passivschicht ermöglicht. Ist die metallische Oberfläche lokal freigelegt, also aktiv, erfolgt über eine Wechselwirkung zwischen den  $H_2$ -Gasmolekülen und den Atomen der Werkstoffoberfläche der Adsorptionsprozess. Wieviel Wasserstoff über die lokal geschädigte Werkstoffoberfläche in das Material eindringt, wird von der Reaktionsgeschwindigkeit  $H_2 \rightarrow \text{Metall}$  bestimmt, welche wiederum vom  $H_2$ -Gasdruck und der Temperatur abhängig ist [39].

Der Eintrag von atomarem Wasserstoff in den beanspruchten Werkstoff erfolgt nach der Adsorption der den Werkstoff umgebenden  $H_2$ -Moleküle an der Metalloberfläche und kann nach *Martin et al.* [40] als eine molekulare Absorptionsreaktion über partielle Mechanismen beschrieben werden. Demnach erfolgt zunächst die Physisorption des  $H_2$ -Gasmoleküls an der Metalloberfläche. Bei der Physisorption entsteht eine schwach ausgebildete physikalische Bindung zwischen dem  $H_2$ -Molekül und der Metalloberfläche über Van-der-Waals-Kräfte. Diese physikalische Adsorption des Wasserstoffs ist von keiner chemischen Reaktion begleitet [39]. Zu berücksichtigen ist, dass die reine Physisorption ausschließlich unter kryogenen Bedingungen auftritt. Nur bei der indirekten Chemisorption, welche im Weiteren beschrieben wird, bildet die vorübergehende Aktivierung des Physisorptionsmechanismus bei höheren Temperaturen eine Ausnahme [41]. Im Anschluss an die Physisorption erfolgt die Dissoziation des  $H_2$ -Moleküls in zwei H-Atome an einer aktiven Oberfläche. Dabei kann die Dissoziation des  $H_2$ -Moleküls direkt an der aktiven Oberfläche erfolgen oder im Anschluss an eine Oberflächendiffusion des  $H_2$ -Moleküls in Richtung der beschädigten bzw. freigelegten Metalloberfläche. Durch die Aufspaltung des  $H_2$ -Moleküls wechselt der Adsorptionsmechanismus von der Physisorption zur dissoziativen Chemisorption. Diese ist durch eine stärkere chemische Bindung des atomaren Wasserstoffs an der Metalloberfläche gekennzeichnet, was durch das Auftreten einer Chemisorptionsenthalpie gekennzeichnet ist [42]. Infolge einer chemischen Reaktion zwischen dem atomaren Wasserstoff und den Metallatomen an der Werkstoffoberfläche entstehen kovalente Atombindungen [39].

Deutlich wird der Unterschied der atomaren Bindung zwischen Physisorption und Chemisorption unter der rekombinativen Desorption von Wasserstoff aus der Matrixoberfläche. Während die durch

Physisorption aufgenommenen  $H_2$ -Moleküle bereits unterhalb von 100 K aus der Oberfläche austreten können, bedarf es nach der Chemisorption zunächst einer Rekombination zweier H-Atome zu einem  $H_2$ -Molekül, bevor dieses aus der Metalloberfläche ausgetrieben werden kann. Je näher zwei H-Atome beieinander liegen, umso höher ist die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination. Folglich ist eine hohe Konzentration von H-Atomen durch eine atomare Nahordnung gekennzeichnet, während eine geringe H-Konzentration zu einer Fernordnung der einzelnen H-Atome führt. Bei einer atomaren Fernordnung der H-Atome dringen diese in das Werkstoffvolumen ein, bevor es überhaupt zu einer Rekombination kommen kann [41].

Die nachfolgende Reaktionsgleichung erläutert den bisher beschriebenen Adsorptionsmechanismus, ausgehend vom molekularen  $H_2$ -Gas über die Adsorption der  $H_2$ -Moleküle an der Werkstoffoberfläche (Ad) mit den Mechanismen der Physisorption ( $H_2^{\text{Phy}}$ ) und der anschließenden Aufspaltung der  $H_2$ -Moleküle in atomaren Wasserstoff (Dis), was zugleich die Chemisorption ( $H_2^{\text{Chem}}$ ) begünstigt.



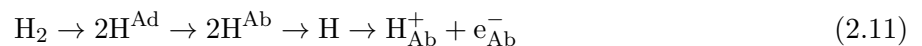
Die hier beschriebenen Mechanismen zur Aufnahme von atomarem Wasserstoff über die Adsorption, Dissoziation von molekularem Wasserstoff bis hin zur Adsorption einzelner H-Atome können auch kombiniert auftreten. In diesem Kontext beschreiben *Schweppe et al.* [43] ein erweitertes Modell, wonach die verschiedenen Teilreaktionen in den unterschiedlichen Prozessstadien der Adsorption und Desorption geschwindigkeitsbestimmend für die H-Aufnahme sind.

Entscheidend für die Einleitung der Physisorption und Chemisorption ist die Oberflächenbeschaffenheit des Werkstoffs. Im atomaren Maßstab sind technische Oberflächen nicht gleichmäßig. Von den H-Molekülen oder -Atomen werden symmetrische Atomanordnungen auf der Oberfläche für die Adsorption bevorzugt. Zudem ergeben sich durch Verunreinigungen und Defekte an der Werkstoffoberfläche zahlreiche Adsorptionsstellen für den Wasserstoff. Für gewöhnlich lagern sich die H-Atome in einem bestimmten Abstand an charakteristischen Positionen auf der atomaren Oberfläche an. Zu den vier primären Andockstellen des Wasserstoffs gehören Lücken über benachbarten Matrixatomen oder direkt oberhalb eines Matrixatoms. Je nach Lage des adsorbierten H-Atoms wird zwischen der Anzahl der an der Adsorption beteiligten Oberflächenatome unterschieden. Demnach trägt die Lage direkt über einem Matrixatom die Bezeichnung „on top“. Die Lage über zwei benachbarten Matrixatomen wird als „bridge“ bezeichnet, threefold und fourfold sind definiert als die Position des Wasserstoffs oberhalb von drei bzw. vier Oberflächenatomen. Die Eindringtiefe des Wasserstoffs ist ebenfalls abhängig von der Oberflächengeometrie des Werkstoffs. Sind die Atomabstände im Kristallgitter der Metallmatrix hinreichend aufgeweitet (offene Oberfläche), können H-Atome bis in die zweite Kristallebene vordringen und hier eine kovalente Bindung mit den Metallatomen eingehen [41].

Sowohl die Aufspaltung des  $H_2$ -Moleküls als auch die Ausbildung von kovalenten Atombindungen bei der Chemisorption sind auf die Wechselwirkung zwischen den Elektronen des Wasserstoffs und den Matrixatomen zurückzuführen. Deshalb ist dem Einfluss der Elektronenkonfiguration im Zusammenhang mit den Prozessen der Physisorption und Chemisorption eine wesentliche Bedeutung zuzuschreiben. Aufgrund der Beteiligung aller Valenzelektronen des molekularen Wasserstoff an der H—H-Bindung stehen keine freien Elektronen für eine chemische Bindung mit Fremdatomen

zur Verfügung.  $H_2$ -Moleküle können die Elektronen einer Metalloberfläche bereits aus einer hinreichenden Entfernung polarisieren, wodurch eine dominierende Orientierung der Elektronen auf der Substratoberfläche induziert wird, mit der daraus resultierenden Physisorption. Ohne den Einfluss von  $H_2$ -Molekülen verhalten sich die Oberflächenelektronen des metallischen Werkstoffs neutral. Erreichen die Orbitale der  $H_2$ -Moleküle das Fermi-Niveau der Orbitale der Oberflächenatome, werden die antibindenden Orbitale infolge einer Durchtunnelung („tunneling“) sukzessive besetzt. Dies führt zu einer zunehmenden Schwächung der intermolekularen H—H-Bindungen [41]. Zudem erfolgt eine Verschiebung und Verbreiterung der Molekülorbitale, sodass das untere Fermi-Niveau des Metalls erreicht wird und ein chemisorbierter molekularer Zustand entsteht. Dies führt zu einer weiteren Destabilisierung der H—H-Bindung. Um die Dissoziation der  $H_2$ -Moleküle vollständig abzuschließen und die nachfolgende Chemisorption einzelner H-Atome einzuleiten, bedarf es einer zusätzlichen Energie, die thermisch (Temperatur) oder mechanisch (Druck) aufgebracht werden kann. Ist die Aufspaltung der H—H-Bindung erfolgt, interagieren die beiden entkoppelten H-Atome unabhängig voneinander mit den Atomen der Werkstoffoberfläche und bilden auf diese Weise chemische Bindungen (kovalente Atombindung). Übergangsmetalle weisen eine hohe Zustandsdichte der d-Elektronen an der Fermi-Kante auf. Dadurch wird der Übergang der d-Elektronen der Übergangsmetalle aus der Werkstoffoberfläche in das Orbital der  $H_2$ -Moleküle erleichtert, was wiederum zu einer schnellen und spontanen Dissoziation der  $H_2$ -Moleküle führt [41].

Die dissoziative Chemisorption leitet die Absorption, also die Penetration von atomarem Wasserstoff in den Werkstoff ein. Dabei dringt das absorbierte H-Atom in das Metallgitter ein und dissoziiert wiederum in ein Proton und ein Elektron:



Im Metall besetzen die absorbierten H-Protonen die Zwischengitterplätze, während sich die Valenzelektronen in die 3d-Elektronenbänder des Metallgitters integrieren [1]. Um die Elektroneutralität des Metallgitters aufrechtzuerhalten, wird das positiv geladene H-Proton durch eine Wolke aus Leitungselektronen (Fermi-Elektronen [41]) abgeschirmt. Das im Gitter gelöste H-Atom besteht demnach aus einem Proton und einer dazugehörigen, abschirmenden Elektronenwolke. Innerhalb der Elektronenwolke ist die Abschirmung unzureichend. Dies hat eine abstoßende Wirkung zwischen den interstitiell gelösten H-Protonen und den positiv geladenen Metallrümpfen der angrenzenden Matrixatome zur Folge, woraus eine lokale Expansion und Verzerrung des Kristallgitters resultiert. Im ungestörten Metallgitter ist die Konzentration an gelöstem Wasserstoff sehr gering. Lokale Gitterbaufehler wie Versetzungen, Korngrenzen oder Phasengrenzflächen verursachen eine signifikante Wechselwirkung mit H-Atomen. Diese äußert sich durch eine hohe Bindungsenergie zwischen den Gitterdefekten und den gelösten H-Atomen. Folglich kann die H-Konzentration in einem stark gestörten Metallgitter, bspw. infolge einer plastischen Deformation (Kaltverfestigung), die im Vergleich zu einem defektfreien Gitter um mehrere Größenordnungen übersteigen [44]. Im krz-Kristallgitter wird der Wasserstoff bevorzugt in den Tetraederlücken gelöst, während im kfz-Kristallgitter die H-Atome primär die Oktaederplätze besetzen. Da die Anzahl an Oktaederlücken in kfz-Legierungen auf ein Oktaederplatz pro Metallatom limitiert ist, werden bei hohen H-Gehalten zusätzlich die Tetraederlücken des kfz-Kristallgitters gefüllt. Im Vergleich zu krz-Stählen ist die Löslichkeit von Wasserstoff im

kfz-Kristall von austenitischen Stählen um den Faktor von etwa 1,5 höher. Durch Anlegen eines von außen wirkenden hohen H<sub>2</sub>-Gasdrucks wird die H-Löslichkeit in krz- und kfz Stählen signifikant erhöht.

Für thermodynamische Hochdrucksysteme kann die H-Konzentration im Festkörper berücksichtigt werden. Der Gehalt an gelöstem Wasserstoff  $c_S^H$  im Kristallgitter des Mischkristalls steht im Gleichgewicht mit der das Material umgebenden H<sub>2</sub>-Atmosphäre und kann daher direkt über den Zusammenhang mit dem Sievert'schen Gesetz mittels Gl. 2.12 abgeschätzt werden [45].

$$c_S^H = K_S \sqrt{f^H} \quad (2.12)$$

Hierbei steht  $K_S$  für die H-Löslichkeit und entspricht einem Gleichgewichtskoeffizienten. Der Parameter  $f^H$  definiert die Flüchtigkeit des Wasserstoffs. Die Flüchtigkeit von Wasserstoff kann wiederum nach dem Ansatz von *San Marchi et al.* [46] mittels Gl. 2.13 bestimmt werden.

$$f^H = p_{H_2} \exp\left(\frac{p_{H_2} b}{RT}\right) \quad (2.13)$$

Hierbei entspricht  $p_{H_2}$  dem H<sub>2</sub>-Gasdruck und T steht für die absolute Temperatur. Der Parameter b berücksichtigt die Wirkung eines finiten Volumens an Gasmolekülen und wird als konstant angenommen [46]. Unter einer Hochdruck-H<sub>2</sub>-Atmosphäre kann für b ein Wert von  $1,584 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  angenommen werden [45]. Mit den Parametern  $K_0 = 52,8 \text{ mol}_{H_2} \text{ m}^{-3} \text{ MPa}^{-1/2}$  und  $\Delta H_S = 2,34 \text{ kJ mol}^{-1}$  nach [45], kann  $K_S$  mittels Gl. 2.14 bestimmt werden.

$$K_S = K_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_S}{RT}\right) \quad (2.14)$$

Für die Systeme AISI 304 und AISI 316 entspricht der berechnete Wert für  $K_S$  bei RT etwa  $20 \text{ mol}_{H_2} \text{ m}^{-3}$ .

Der im Kristallgitter atomar gelöste Wasserstoff kann sowohl die Phasenstabilität als auch den magnetischen Grundzustand von austenitischen CrNi-Stähle beeinflussen. Durch das Beladen der Legierung Fe25Cr20Ni mit Wasserstoff wechselt der magnetische Zustand von paramagnetisch in Richtung ferromagnetisch [47]. Zugleich steigt durch die Zugabe von Wasserstoff die Anzahl an Valenzelektronen und somit auch die Fermi-Energie. Dies hat eine Erhöhung der Zustandsdichte zur Folge. Diese induziert in kfz Metallen einen Wechsel des magnetischen Grundzustands [48]. Sobald das H-Atom in das Kristallgitter des Metalls eingedrungen ist, erfolgt die H-Diffusion des gelösten Wasserstoffs interstitiell oder über Leerstellen. Im nachfolgenden Abschnitt soll die Fortbewegung des im Kristallgitter gelösten H-Atoms erläutert werden.

## 2.2.2 Diffusion von Wasserstoff in Eisen

Der im Wirtsgitter gelöste Wasserstoff diffundiert entlang der Korngrenzen und/oder durch das Metallgitter in das Volumen des Werkstoffs. Dabei bewegt sich das interstitiell gelöste H-Atom, äquivalent zu C und N, im Zwischengitter der Metallkristalle. Im Vergleich zur Volumendiffusion erfolgt die Diffusion entlang der Korngrenzen deutlich schneller. Im Fall der Korngrenzendiffusion von Wasserstoff bestimmt die Korngröße die Absorptions- oder Desorptionsrate. Demnach erhöht eine geringe Korngröße die Geschwindigkeit der H-Aufnahme oder des H-Austritts. Darüber hinaus kann über eine zunehmende Defektdichte die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs gesteigert werden. In zahlreichen



Metallen wird die Aktivierung der H-Diffusion über eine Erhöhung der Versetzungsdichte beschleunigt [49]. Der geringe Atomdurchmesser von etwa 0,1 nm sowie die hohe Mobilität der H-Protonen sind für die hohe Diffusionsgeschwindigkeit der H-Atome im Metallgitter verantwortlich. Dabei wirken Konzentrations-, Spannungs-, Temperatur- und Potentialgradienten als Triebkräfte für die Diffusion. Aufgrund der höheren Diffusionsgeschwindigkeit im krz-Kristallgitter ( $D_{200^\circ\text{C}}^{\text{krz}}=4\cdot 10^{-4}\text{cm}^2/\text{s}$ ) sowie der geringen Löslichkeit neigen ferritische und martensitische Legierungen stärker zu einer H-Schädigung als austenitische Stähle, welche wegen des kfz-Kristallgitters eine höhere Löslichkeit bei zugleich geringerer Diffusionsgeschwindigkeit ( $D_{200^\circ\text{C}}^{\text{kfz}}=3\cdot 10^{-8}\text{cm}^2/\text{s}$ ) aufweisen [1].

Bei und oberhalb der RT kann der thermisch aktivierte Prozess der H-Diffusion mit dem Arrhenius-Ansatz (Gl. 2.7) beschrieben werden. Im Temperaturbereich unterhalb der RT ist der Wasserstoff weiterhin mobil. Wie aus Gl. 2.7 hervorgeht, nimmt der Diffusionskoeffizient mit sinkender Temperatur zunehmend ab. H-Atome diffundieren im Metallgitter selbst bei Temperaturen unterhalb von 80 K. Dabei ist die Diffusion unterhalb 60 bzw. 80 K nicht mehr temperaturabhängig [41]. In diesem Zusammenhang wurde für die kfz Metalle Al und Cu bei Tieftemperaturen eine bedeutende Anomalie der Diffusionskoeffizienten beobachtet. Demnach wird der Diffusionskoeffizient bei Tieftemperaturen annähernd temperaturunabhängig und neigt sogar dazu, mit weiter abnehmender Temperatur wieder anzusteigen. Diese Anomalie wird auf eine Interaktion zwischen Elektronen im Leitungsband zurückgeführt [50]. Folglich kann bei Tieftemperaturen die Mobilität der H-Atome im Kristallgitter nicht durch den thermisch aktivierten Diffusionsprozess erklärt werden. Bei Tieftemperaturen, unterhalb eines materialabhängigen Grenzwertes, wechselt der Diffusionsmechanismus von der klassischen Diffusion zu einer quantenmechanischen Betrachtungsweise [51]. Die klassischen Diffusionsmechanismen dominieren, solange die thermische Energie hinreichend hoch ist. Trifft dies nicht zu, können bereits um oder unterhalb der RT quantenmechanische Effekte die Diffusion des Wasserstoffs beeinflussen [50, 52]. Bei hohen Temperaturen erfolgt die H-Diffusion klassisch durch Sprünge im interstitiellen Raum der Kristallgitter. Um diese auszulösen muss eine energetische Barriere (Potentialberg) durch eine thermische Aktivierung überwunden werden. Bei tiefen Temperaturen hingegen ist die thermische Energie nicht ausreichend, um atomare Sprünge auszulösen. Der quantenmechanische Tunneleffekt ermöglicht dennoch die H-Diffusion durch das Tunneln eines Potentialbergs. Der Tunneleffekt kann phononenunterstützt bzw. thermisch aktiviert werden (incoherent tunneling). Im kryogenen Temperaturbereich muss das im Metallgitter gelöste H-Atom im Bandzustand, angeregt auf der Oberfläche der Übergangsmetalle, delokalisiert werden, um den Potentialberg zu tunneln (coherent tunneling) [41, 50, 53]. Bei tiefen Temperaturen und aufgrund des sehr geringen Abstands zwischen den Tetraederlücken im krz-Kristallgitter können die interstitiell gelösten H-Atome die Tetraederplätze durch das Tunneln wechseln, was wiederum zu einer Erhöhung des Diffusionskoeffizienten beiträgt [50].

### 2.2.3 Einfluss von Gitterdefekten

Wasserstoff, der in das Metallvolumen eingedrungen ist und im Kristallgitter gelöst vorliegt, interagiert mit Gitter- und Gefügedefekten. Diese Störstellen wirken als H-Fallen bzw. H-Senken (Traps). Dazu zählen bspw. Versetzungen, Einschlüsse, Mikrotrennungen (Dekohäsion) sowie Phasengrenzflächen. Während der im Zwischengitter gelöste Wasserstoff frei diffundieren kann, binden die Senken den Wasserstoff und behindern somit dessen Mobilität. Abhängig von dem Einfluss der Senken auf den Wasserstoff wird zwischen reversiblen und irreversiblen Traps unterschieden. Erstere können als

lokale H-Quellen wirken. Durch reversible Traps wird der atomare Wasserstoff adsorbiert. Im Falle von ausgedehntem molekularem Wasserstoff kann durch die Interaktion mit reversiblen Traps das rekombinierte  $H_2$ -Molekül entweder den Werkstoff über Desorption verlassen, oder es erfolgt erneut eine Dissoziation des molekularen Wasserstoffs, wodurch der resultierende atomare Wasserstoff erneut im Metallgitter diffusionsfähig wird. Während reversible Traps der Interaktion mit Wasserstoff dienen, wirken irreversible Traps ausschließlich als festbindende H-Senken, mit der Folge, dass der festgesetzte Wasserstoff unwirksam wird. Wie effektiv die H-Diffusion durch die Senken behindert wird, hängt von der Bindungsenergie zwischen dem H-Atom und der Störstelle ab. Demnach beträgt die Bindungsenergie  $E_B$  der tiefen irreversiblen Traps  $|E_B| > 50$  kJ/mol H [13]. Dazu zählen Korngrenzen, Kerne gemischter Versetzungen und innere Phasengrenzen bspw. von Karbiden und Nitriden [13, 54, 55]. Zu den flachen reversiblen Traps gehören Gitterstörungen mit einer Bindungsenergie  $|E_B| < 30$  kJ/mol H. Dazu zählen neben Leerstellen und Schraubenversetzungen auch elastische Spannungsfelder um Versetzungen bspw. im Bereich von Rissspitzen, sowie von interstitiell und/oder substitutionell gelösten LE erzeugte Verzerrungsfelder [13, 54, 55]. Die durch Gitterstörungen hervorgerufenen Spannungsfelder erzeugen einen Spannungsgradienten in der umliegenden Metallmatrix. Durch den Spannungsgradienten begünstigt, diffundieren H-Atome in Richtung zunehmender Spannungen (Gorsky-Effekt) [13]. Bei der Betrachtung stark umgeformter Stähle ist die daraus resultierende Gefügestruktur, unter Berücksichtigung der Gitterstörung, zu beachten. Durch den Umformprozess werden die Gefügebestandteile und vor allem die Körner des Werkstoffs in Umformrichtung gestreckt (s. Abschn. 2.1.2). Gleiches gilt für die plastische Deformation beim Zugversuch um RT (Kaltverformung). Nach Ansicht von *Grubitsch & Binder* [56] hat eine ausgeprägte Zeiligkeit, welche parallel zur Belastungsrichtung verläuft, eine zunehmend hemmende Wirkung auf die Eindringtiefe des senkrecht zur Belastungsrichtung diffundierenden Wasserstoffs. Dies folgern die Autoren aus der resultierenden Wechselwirkung zwischen den H-Atomen und den Korngrenzen.

In diesem Kontext haben Untersuchungen von *Uhlemann et al.* [57] an plastisch verformten austenitischen Fe- und Ni-Basislegierungen gezeigt, dass der Diffusionskoeffizient mit zunehmender Kaltverformung abnimmt. Zur Erläuterung nehmen die Autoren Bezug auf die Arbeit von *Sun et al.* [58]. Demnach kann die Abnahme des Diffusionskoeffizienten im Temperaturbereich zwischen 200 und 400 °C bei einem Umformgrad von 36 bis 85 % nicht allgemein auf eine erhöhte Versetzungsdichte in den austenitischen Legierungen AISI 321 und AISI 304 zurückgeführt werden. Dazu ist die Bindungsenergie zwischen dem Wasserstoff und dem elastischen Spannungsfeld von Versetzungen zu gering, weshalb der Wasserstoff nur reversibel im Spannungsfeld der Versetzungen gebunden ist [57]. Anders verhält es sich im Bereich der Versetzungskerne. Die hier wirkende Bindungsenergie ist ausreichend, um den Wasserstoff irreversibel an den Versetzungskernen zu fixieren [59]. Somit beeinflussen die sich mit zunehmender Kaltverfestigung ausbildenden Versetzungszellstrukturen maßgeblich die Diffusionseigenschaften von Wasserstoff in einer verformten Metallmatrix [60].

Einen signifikanten Einfluss auf das Diffusionsverhalten von Wasserstoff in metastabilen austenitischen CrNi-Stählen hat die  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Phasenumwandlung, welche mit einer Änderung der Kristallstruktur einhergeht. Im einphasigen Zustand, nach dem Lösungsglühen, sind die Diffusionseigenschaften der bei RT metastabilen Legierungen AISI 304 und AISI 321 mit dem Diffusionsverhalten der bei RT stabilen Legierung AISI 316L vergleichbar. Dies ändert sich erst infolge einer Kaltverformung. Ausgehend von einem einphasigen austenitischen Gefüge zeigen die metastabilen austenitischen Stähle

AISI 304 und AISI 321 oberhalb von RT, mit zunehmenden Deformationsgrad, eine deutliche Änderung des Diffusionsverhaltens von Wasserstoff in der Metallmatrix. Im Gegensatz dazu konnte anhand der Legierung AISI 316L, unter gleichen Bedingungen, keine Änderung beobachtet werden [58]. Im Unterschied zum AISI 316L neigen die metastabilen Austenite AISI 304 und AISI 321 zu einer  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Phasenumwandlung. Diese wird bei den metastabilen Stählen bereits bei RT als Folge einer plastischen Deformation induziert. Die verformungsinduzierte Phasenumwandlung bewirkt eine wesentliche Änderung der Diffusionseigenschaften, was auf die Änderung der ursprünglichen kfz-Kristallstruktur in das krz-Kristallgitter zurückzuführen ist. Aus den Untersuchungen von *Sun et al.* [58] geht hervor, dass mit zunehmendem Gehalt an  $\alpha'$ -Martensit die für die H-Diffusion notwendige Aktivierungsenergie  $Q$  (s. Gl. 2.7) erniedrigt wird. Dies hat wiederum eine Erhöhung des Diffusionskoeffizienten zur Folge. Somit besteht ein exponentieller Zusammenhang zwischen dem  $\alpha'$ -Martensitgehalt und der Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserstoff in kaltverformten, metastabilen austenitischen CrNi-Stähle [58].

Die Abnahme des Diffusionskoeffizienten erfolgt simultan mit einer Zunahme der H-Löslichkeit. Dabei kann die tatsächliche H-Konzentration den theoretisch möglichen Gehalt an Wasserstoff (Gl. 2.12) deutlich übersteigen. Bei RT ist der Wasserstoff interstitiell im Kristallgitter gelöst. Limitiert wird der H-Gehalt durch die temperatur- und druckabhängige Löslichkeit im Zwischengitter der jeweiligen Phase. In diesem Kontext bewirken irreversible H-Senken, in Form von Gitterstörungen, eine signifikante Erhöhung der H-Konzentration im Gefüge [59].

Aktiv beeinflusst werden das Diffusionsverhalten sowie die Löslichkeit von Wasserstoff durch LE. Diese bewirken eine Modifikation der Kristallstruktur, was durch eine Änderung der Gitterkonstante gekennzeichnet ist. Am Beispiel von Ni konnte anhand von steigenden Gehalten eine Zunahme des Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff, bei zugleich abnehmender Löslichkeit für Wasserstoff, in kfz Stählen beobachtet werden. Dies wird auf den gegensätzlichen Einfluss des Ni-Gehalts auf die Gitterkonstante zurückgeführt [57]. Demnach bewirken zunehmende Ni-Gehalte eine Verringerung der Gitterkonstante. Ebenfalls maßgeblich für das Diffusions- und Löslichkeitsverhalten von Wasserstoff ist die Elektronenkonfiguration innerhalb der Metallmatrix. Im Kristallgitter interagiert das Valenzelektron der H-Atome mit den Elektronen (3d-Orbital) der Matrixatome. Sind die d-Bänder mit fünf Elektronen nur halb gefüllt, ist die metallische Bindung am stärksten. Atome der Übergangsmetalle mit einer Elektronenzahl kleiner fünf im 3d-Orbital, wie bspw. Cr, werden durch Valenzelektronen der H-Atome aus dem 1s-Orbital gefüllt. Dadurch wird der Wasserstoff festgehalten, die metallische Bindung stabilisiert und somit die Diffusion behindert, was wiederum zu einer Erhöhung der H-Löslichkeit führt. Im Gegensatz dazu ist das 3d-Orbital des Ni mit acht Elektronen fast vollständig besetzt. Wegen der weniger ausgeprägten Wechselwirkung zwischen den H-Atomen und den Atomen des Ni fällt die metallische Bindung dieser Elemente schwächer aus. Daraus resultiert eine mangelnde Bindung der H-Atome, wodurch die H-Löslichkeit ab- und die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs zunimmt. Verstärkt wird dieses Verhalten mit steigenden Ni-Gehalten [57].

Der im kfz-Kristallgitter atomar gelöste Wasserstoff selbst kann die austenitische Phase destabilisieren und eine  $\gamma \rightarrow \varepsilon$ -Phasenumwandlung hervorrufen. Diesen Effekt haben *Vakhney et al.* [48] anhand von Berechnungen mithilfe der first-principles linear muffin-tin orbital Methode nach *Andersen et al.* [61] und in Kombination mit Röntgenbeugungsversuchen beobachtet. Für die Untersuchungen verwendeten die Autoren eine Modifikation des AISI 310 vom Typ Fe25Cr20Ni. Die Phasenstabilität wurde über die Zustandsdichte an der Fermi-Kante abgeschätzt. Je geringer die Zustandsdichte, umso stabiler

ist die jeweilige Phase [48]. Durch die Zugabe von Wasserstoff erhöht sich die Anzahl der Valenzelektronen, was wiederum die Fermi-Energie in den betrachteten  $\gamma$ - und  $\epsilon$ -Phasen erhöht. Allerdings verschiebt sich die Position der Fermi-Kante der  $\gamma$ - und  $\epsilon$ -Phasen gegensätzlich. Durch die Zugabe von Wasserstoff durchläuft die Zustandsdichte der  $\epsilon$ -Phase ein Minimum, während die Zustandsdichte der  $\gamma$ -Phase mit steigendem H-Gehalt direkt zunimmt. Die durch Wasserstoff induzierte höhere Zustandsdichte der  $\gamma$ -Phase bewirkt eine Schwächung der atomaren Bindung, wodurch die austenitische Phase destabilisiert und letztlich in die  $\epsilon$ -Phase umgewandelt wird [48].

## 2.3 Plastische Deformation und Austenitstabilität

### 2.3.1 Verformung von austenitischen FeCrNi-Legierungen

Das plastische Verformungsverhalten metallischer Werkstoffe basiert auf einem kristallografischen Gleiten und ist auf die Bewegung von Versetzungen zurückzuführen. Versetzungen gehören zu den eindimensionalen Gitterbaufehlern. Im Kristallgitter erfolgt die Versetzungsbewegung auf Gleitebenen mit der dichtest belegten Atomanordnung. Für das austenitische kfz-Kristallgitter bedeutet dies ein Abgleiten der Versetzungen in der kristallografischen  $\langle 110 \rangle$ -Richtung, längs der Oktaederebenen, entlang der  $\{111\}$ -Ebene. In Summe besitzt das kfz-Kristallgitter vier Gleitebenen mit jeweils drei voneinander unabhängigen Gleitrichtungen. Daraus ergeben sich zwölf mögliche Gleitsysteme, welche jeweils der dichtest gepackten Atomkonstellation entsprechen [62]. Hieraus wird ersichtlich, warum kfz Vielkristalle eine hohe Verformungsfähigkeit aufweisen. Im Detail bedeutet dies für ein Vielkristall, dass jedes Korn die Fähigkeit haben muss, eine beliebige bzw. plastische Formänderung umzusetzen. Dazu müssen, nach Auffassung von *von Mises*, mindestens fünf unabhängige Gleitsysteme innerhalb eines Kornes zeitgleich aktiv sein [63]. Wie erwähnt, besitzen kfz Metalle zwölf Gleitsysteme. Dies bedeutet keineswegs, dass alle Gleitsysteme unabhängig voneinander sind und parallel für die Versetzungsbewegung genutzt werden können. Nach den Ausführungen von *Haasen* in [63], verbleiben in kfz Metallen tatsächlich nur fünf von den möglichen zwölf Gleitsystemen, welche unabhängig voneinander sind, für die plastische Deformation eines Kornes. Übertragen auf einen unter Zug belasteten Vielkristall, bedeutet dies, dass sich ein allgemeiner Spannungszustand einstellen muss. Die Einstellung des allgemeinen Spannungszustands erfolgt durch eine Überlagerung von Kräften, welche aus dem plastischen Gleiten von Körnern resultieren und auf ungünstig orientierte Körner wirken. Auf diese Weise werden kristallografische Spannungen auch auf ungünstig orientierte Körner übertragen, wodurch ein allgemeiner Spannungszustand eingestellt wird, und letztlich wirklich fünf Gleitsysteme aktiviert werden [63].

Eine plastische Deformation bewirkt keine Änderung der Kristallstruktur, solange ganze Kristallbereiche im Kollektiv um ein ganzzahliges Vielfaches des Atomabstands in dem jeweiligen Gleitsystem abgleiten. Mikroskopisch ist diese atomare Kollektivbewegung anhand von Gleitlinien zu erkennen. Dabei orientieren sich die Gleitlinien an der Orientierung des Kristalls. Innerhalb eines Kornes verlaufen die Gleitlinien in mehreren Scharen parallel [64].

Durch das Abgleiten benachbarter Kristallebenen entstehen bzw. bewegen sich lineare Gitterstörungen in Form von Versetzungen. Somit wird die plastische Verformung erst durch die Störung des periodischen Kristallaufbaus ermöglicht. Um Versetzungen in der Gleitebene zu mobilisieren, bedarf es einer Kraft, welche in Richtung des Burgersvektors auf die Versetzungen wirkt. Aus einer von außen in den

Werkstoff einprägenden Last resultiert eine Schubspannung. Diese wiederum wirkt im Gleitsystem und ist somit entscheidend für die Versetzungsbewegung [64]. Allerdings muss dafür eine kritische Spannung aufgebracht werden, welche deutlich unterhalb der theoretischen Schubspannung liegt [65, 66]. Unter Berücksichtigung des Schubspannungsgesetzes nach *Schmid* ist es mit Gl. 2.15 möglich, die auf das Gleitsystem wirkende Schubspannung  $\tau$  aus der anliegenden Zugspannung  $\sigma$  abzuschätzen [64].

$$\tau = \sigma \cdot \cos \eta \cdot \cos \omega = \sigma \cdot m \quad (2.15)$$

Hierbei beschreibt  $\eta$  den Winkel zwischen Zugrichtung und der Normalen der Gleitebene, während  $\omega$  für den Winkel zwischen Zug- und Gleitrichtung steht. Für den Betrag des Schmidfaktors  $m$  ( $\cos \eta \cdot \cos \omega$ ) gilt  $0 \leq |m| \leq 0,5$  [64].

Die Versetzungsdichte  $\rho_{\perp}$  entspricht dem Verhältnis aus der Gesamtlänge aller Versetzungslinien bezogen auf eine Volumeneinheit mit der Dimension  $\text{mm}/\text{mm}^3 = \text{mm}^{-2}$  [67]. Werden Versetzungslinien in einem Versetzungsnetzwerk an den jeweiligen Enden blockiert, erfolgt die plastische Verformung durch das Ausbauchen des noch beweglichen Linienelements, wodurch die Versetzungslinie verlängert wird. Dies resultiert wiederum in einer Erhöhung der Versetzungsdichte aufgrund einer Versetzungsmultiplikation [68].

Versetzungen sind durch ein Linienelement und den Burgersvektor klar definiert. Das Linienelement  $\vec{l}$  entspricht einem Einheitsvektor in Richtung der Versetzungslinie. Durch das Linienelement wird der abgeglittene Kristallbereich vom sonst ungestörten Kristallgitter getrennt. Folglich wird das Kristallgitter in unmittelbarer Nähe der Versetzungslinie verzerrt, so dass ein elastisches Spannungsfeld entsteht [67]. Die Richtung der Atomverschiebung entspricht dem Burgersvektor  $\vec{b}$  [65]. Alle möglichen Gleitebenen der Versetzungen werden durch das Linienelement und den Burgersvektor aufgespannt. Das Gleitsystem selbst ist durch eine Gleitebene und eine Gleitrichtung bestimmt. Unterschieden wird zwischen zwei idealen Versetzungstypen. Dabei handelt es sich zum einen um Schraubenversetzungen mit parallel verlaufendem Linienelement und Burgersvektor ( $\vec{l} \parallel \vec{b}$ ) und zum anderen um Stufenversetzungen mit senkrecht zueinander stehendem Linienelement und Burgersvektor ( $\vec{l} \perp \vec{b}$ ).

Die idealen Versetzungstypen bilden eher die Ausnahme. Gebildet wird vorwiegend ein Mischtyp aus dem Schrauben- und Stufencharakter. Bezogen auf die idealen Zustände unterscheiden sich beide Versetzungstypen grundsätzlich durch den jeweiligen Bewegungsmechanismus im Kristallgitter. Aufgrund der parallelen Vektoren  $\vec{l}$  und  $\vec{b}$  spannen ideale Schraubenversetzungen keine Gleitebene auf. Somit werden undurchlässige Gefügebestandteile bzw. Hindernisse von Schraubenversetzungen durch Quergleiten umgangen. Der Mechanismus des Quergleitens von Versetzungen ist durch einen Wechsel der Gleitebene gekennzeichnet. Dabei wechselt die Versetzung ihre aktuelle Gleitebene auf eine gleichgerichtete bzw. äquivalente Kristallebene, welche sich in unmittelbarer Nähe befindet. Dies hat einen direkten Einfluss auf das Verfestigungsverhalten des Werkstoffs. Durch Hindernisse auf einer Kristallebene wird die Versetzungsbewegung zwar behindert, allerdings nicht effektiv unterbunden. Voraussetzung für das Quergleiten ist in jedem Fall eine parallel Anordnung der Vektoren  $\vec{l}$  und  $\vec{b}$ . Andernfalls sind die Versetzungen, geometrisch bedingt, an die jeweilige Gleitebene gebunden und können durch planare Gitterdefekte oder durch Interaktionen mit anderen Versetzungen effektiv blockiert werden. Die signifikante Behinderung der Versetzungsbewegung sowie die Zunahme der

Versetzungsdichte durch die resultierende Versetzungsmultiplikationen führen wiederum zu einer Verfestigung des Werkstoffs. Stufenversetzungen können im Vergleich zu Schraubenversetzungen ihre Gleitebene ohne thermische Aktivierung nicht verlassen. Im Gegensatz zur konservativen Verschiebung der Versetzungen durch Gleiten, erfolgt die nicht-konservative Verschiebung durch Klettern von Stufenversetzungen über die Leerstellendiffusion erst oberhalb der halben Schmelztemperatur  $T_L$  oder der halben homologen Temperatur  $T_H = \frac{T}{T_L}$  des Metalls bzw. der Legierung ( $T \geq 0,4 \cdot T_L$ ,  $T$  in K). Erst durch Absorption oder Emission von Leerstellen können Stufenversetzungen ihre Gleitebene verlassen. Austenitische Legierungen, wie bspw. das System AISI 304L, weisen bei RT eine  $T_H$  von ungefähr 0,17 auf. Folglich spielt die Entfestigung durch Klettern in FeCrNi-Stählen bei RT keine Rolle [34, 35, 65, 68].

Wie in diesem Kapitel erläutert, wird die plastische Verformung eines Metalls mit zunehmendem Verformungsgrad durch die Verfestigung, infolge der daraus resultierenden Versetzungsakkumulation, zunehmend erschwert. Maßgebend für die Verfestigung ist die Behinderung der Versetzungsbewegung durch lokale Störungen im Kristallgitter. Dazu gehören Teilchen (Ausscheidungen, Einschlüsse) oder Grenzflächen (Korn- und Phasengrenzen). Aber auch durch Wechselwirkungen zwischen Versetzungen selbst, wird die Versetzungsmobilität beeinträchtigt. In diesem Zusammenhang sind Stapelfehler (SF) von Bedeutung. Die Bildung von SF basiert auf einer Versetzungsreaktion und trägt maßgeblich zur Beeinträchtigung der Bewegungsmechanismen des Quergleitens und Kletterns bei [65].

Ein weiterer metallphysikalischer Effekt ist die Dissoziation von vollständigen Versetzungen zu zwei Teil- bzw. Partialversetzungen (PV) in einem dichtest gepackten Kristallgitter. Die von den PV aufgespannte Fläche entspricht entweder einer eingeschobenen Kristallebene (extrinsischer SF) oder führt zu einer lokalen Elimination einer Kristallebene (intrinsischer SF). Folglich wird die ursprüngliche Kristallstruktur der Metallmatrix durch SF lokal gestört. Für die ursprünglich ideale Kristallstruktur bedeutet dies eine Änderung der atomaren Stapelfolge in einer Ebene mit der dichtesten Kugelpackung. Kristallografisch betrachtet, bewirken SF entweder eine Umgitterung oder eine Umorientierung des Kristalls. Diese Mechanismen können am Beispiel der kfz Metalle über die charakteristische, iterative Stapelfolge ABC erläutert werden. Die Umgitterung des kfz-Kristallgitters in eine hdp-Gitterstruktur erfolgt über die Bildung intrinsischer SF. Dabei wird die iterative Stapelfolge ABC durch den Ausschluss einer Atomebene A zu ...A|BC|BC|A... modifiziert, wodurch eine hdp-Kristallstruktur mit der Folge BCBC entsteht. Eine Umorientierung des Kristalls wird durch einen extrinsischen SF in der kfz-Kristallstruktur induziert. Dies erfolgt durch den Einschub bzw. das Einwachsen einer dichtest gepackten Kristallebene B, wodurch die Stapelfolge ABC zu ...C|ABC|BA|B... umgekehrt wird. In diesem Fall kann die Kristallebene C als Spiegelebene mit der Stapelfolge AB|C|BA verstanden werden. Kristallografisch betrachtet, entspricht die Umkehrung der Stapelfolge einer für Zwillinge charakteristischen Kristallorientierung [69]. In beiden Fällen, des intrinsischen und des extrinsischen SF, sind immer zwei Kristallebenen betroffen. Daher können beide Arten von SF als Keimbildungsorte für die Bildung von hdp Strukturen bzw. Phasen und Zwillingen verstanden werden [70].

### 2.3.2 Verfestigungsverhalten und verformungsunterstützte Phasenumwandlung

Das Verfestigungsverhalten von Metallen wird bei ausschließlicher Betrachtung von Gleitprozessen von zwei Faktoren bestimmt. Dazu gehören zum einen die Geschwindigkeit der Versetzungsmultiplikation und zum anderen die Anzahl an entstehenden Gitterdefekten [71]. Grundsätzlich erfolgt die plastische Verformung durch das Abgleiten eines Kristalls auf einem aktiven Gleitsystem. Bewerkstelligt wird die Abgleitung durch die erwähnten Zwischenschritte der Stufen- und Schraubenversetzungen [63]. Die daraus resultierenden kristallografischen Änderungen werden erst durch Scherumwandlungen ausgelöst [72]. Dabei sind die einzelnen Mechanismen im Wesentlichen von der chemischen Konstitution sowie der Temperatur abhängig.

In einem von außen beanspruchten Kristall kann die plastische Deformation ebenfalls durch mechanische Zwillingsbildung, infolge homogener Scherprozesse, induziert werden. Während sich durch diesen Prozess die ursprüngliche Kristallstruktur nicht ändert, erfolgt jedoch eine Umorientierung des Kristalls [63]. Die mechanische Zwillingsbildung setzt ein, sobald die kritische Schubspannung überschritten wird und zugleich das konservative Gleiten von Versetzungen erschwert wird. Dabei klappt ein Kristallteil spiegelsymmetrisch um und wird als Zwilling bezeichnet. Das kristallografische Umklappen erfolgt entlang einer ZwillingsEbene durch die Wirkung von Schubspannungen [66]. Kristallografisch erfolgt die Zwillingsbildung in der kfz Metallmatrix auf der  $\{111\}_\gamma$ -Ebene in  $\langle 11\bar{2} \rangle_\gamma$ -Richtung um den Betrag  $\sqrt{2}/2$  [72].

Eine signifikante Verfestigung des Materials wird erst durch eine partielle Phasenumwandlung hervorgerufen. Das Verfestigungsverhalten metastabiler austenitischer Stähle ist durch eine verformungsunterstützte Umwandlung der kfz-Kristallstruktur in die thermodynamisch stabilere martensitische Phase gekennzeichnet und als Antwort des Werkstoffs auf die plastische Deformation zu verstehen. In Abhängigkeit von dem Deformationsgrad und der thermodynamischen Phasenstabilität des Materials, lässt sich die verformungsunterstützte Überführung der austenitischen Kristallstruktur in das martensitische Kristallgitter über die nachfolgenden Umgitterungssequenzen beschreiben:

- $\gamma \rightarrow \varepsilon$                       bzw.              kfz  $\rightarrow$  hdp
- $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$               bzw.              kfz  $\rightarrow$  hdp  $\rightarrow$  krz
- $\gamma \rightarrow \alpha'$                       bzw.              kfz  $\rightarrow$  krz

Für austenitische CrMn-Stähle wird ein Zwischenschritt für die Entwicklung des  $\varepsilon$ -Martensits angenommen. Demnach entstehen in der kfz Metallmatrix zunächst SF. Erst infolge einer Überlagerung mehrerer lokal vom SF betroffenen Ebenen n entwickelt sich daraus global betrachtet  $\varepsilon$ -Martensit. Dieser Vorgang entspricht einer  $\gamma \rightarrow \gamma + \text{SF} \rightarrow \text{n} \cdot \text{SF} \rightarrow \varepsilon$  Umgitterungssequenz [73]. Der  $\varepsilon$ -Martensit von Mn-reichen Stählen mit geringer SFE bekannt, tritt aber auch in CrNi-Stählen mit Cr-Gehalten oberhalb von 15,5 Ma.-% und 9 Ma.-% Ni bei geringen Mn-Gehalten auf. Diese Umwandlung des Austenits wird durch geringe Gehalte an interstitiell gelöstem C und N infolge einer plastischen Deformation bei niedrigen Umformtemperaturen begünstigt [66]. Analog zur mechanischen Zwillingsbildung erfolgt auch die martensitische Umwandlung über einen Scherprozess [63]. Dabei erfolgt die Scherung in der kfz Metallmatrix, parallel zur Zwillingsbildung, auf der kristallografischen  $\{111\}_\gamma$ -Ebene in

Richtung  $\langle 11\bar{2} \rangle_\gamma$ , allerdings um den Betrag  $\sqrt{2}/4$  (Halbzwillingsbetrag). Zwischen dem kfz- und dem hdp-Kristallgitter besteht nachfolgender Orientierungszusammenhang [72, 74].

$$\{111\}_\gamma \parallel \{0001\}_\epsilon \text{ und } \langle \bar{1}01 \rangle_\gamma \parallel \langle 1\bar{2}10 \rangle_\epsilon \quad (2.16)$$

Während die mechanische Zwillingsbildung eine Änderung der Kornorientierung bei konstantem Kristallgitter zur Folge hat, geht mit der Martensitbildung eine Transformation des Kristallgitters einher [63]. Differenziert wird zwischen den beiden unterschiedlichen Arten des Martensits, dem  $\epsilon$ - und  $\alpha'$ -Martensit. Diese grenzen sich im Wesentlichen durch eine unterschiedliche Kristallstruktur ab. Dabei weist der  $\epsilon$ -Martensit ein hdp-Kristallgitter auf, während der  $\alpha'$ -Martensit eine krz-Kristallstruktur besitzt. Aufgrund der identischen hdp-Kristallstruktur werden in der Literatur SF als Äquivalent zum  $\epsilon$ -Martensit betrachtet. Zwischen den beiden Gitterdefekten besteht gemäß *Schumann* [75] nur ein „gradueller Unterschied“. Somit kann eine Akkumulation von SF in einer kfz-Metallmatrix zugleich als fehlgeordnete hdp- $\epsilon$ -Kristalle verstanden werden. Die hdp-Gitterstörungen selbst sind als kfz-Kristalle anzusehen, welche auf jeder zweiten  $\{111\}_\gamma$ -Ebene einen Fehler in der Stapelfolge enthalten [75]. Demgegenüber betrachten die Autoren *Olson & Cohen* [76] SF,  $\epsilon$ -Martensit und mechanisch induzierte Zwillinge zusammengefasst als „operative Scherbänder“ (operative shear bands). Aufgrund des marginalen Unterschieds wird im Rahmen dieser Arbeit die hdp-Kristallstruktur in der kfz-Metallmatrix zugleich als SF und  $\epsilon$ -Martensit definiert.

Im Vergleich zu austenitischen Stählen mit stabiler kfz-Kristallstruktur zeigen metastabile austenitische Stähle eine Abweichung vom Deformationsmechanismus durch die erwähnte martensitische Umwandlung. Anhand der Untersuchungen von *Hedström et al.* [77] am konventionellen Legierungssystem AISI 301 konnte gezeigt werden, dass die Umwandlung des kfz-Gitters in die hdp-Kristallstruktur ( $\epsilon$ -Martensit) auf der aktiven Gleitebene  $\{111\}$  erfolgt, allerdings nicht in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung, sondern in  $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ -Richtung. Die Ursache dafür begründen die Autoren mit dem hohen Schmidfaktor des aktiven Gleitsystems im austenitischen Korn [77]. Eine wesentliche Rolle spielt der  $\epsilon$ -Martensit bei hoch-Mn-legierten Stählen mit einem Mn-Gehalt von mehr als 10 Ma.-%. Hierbei geht die Phasenumwandlung  $\gamma \rightarrow \epsilon$  mit einer Volumenabnahme von etwa 2,1 % einher [44, 78].

Eine Voraussetzung für eine mögliche martensitische Umwandlung der kfz- in die hdp-Kristallstruktur des  $\epsilon$ -Martensits sind LE, welche die kfz-Kristallstruktur destabilisieren. Im Gegensatz zu der oft postulierten Annahme, der  $\epsilon$ -Martensit sei als metastabile Zwischenstufe einer nachfolgenden Umwandlung anzusehen, ist nach *Pepperhoff* [44] die hdp-Phase thermodynamisch stabil. Auch *Schumann* beschreibt die  $\epsilon$ -Phase als thermodynamisch stabil, sofern keine weitere Scherung die Phasenstabilität beeinträchtigt [74]. Dieser Sachverhalt wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Während bei der Umwandlungssequenz von  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$  davon ausgegangen wird, die hdp-Phase sei eine Zwischenstufe [75, 79–81], halten *Hedström et al.* [82] dies für unwahrscheinlich. Ausgangspunkt ist die Nukleation des  $\alpha'$ -Martensits. Erfolgt die Nukleation des  $\alpha'$ -Martensits direkt in Bereichen mit einer hohen Versetzungsdichte, kann in diesem Fall  $\epsilon$ -Martensit als Zwischenstufe für den  $\alpha'$ -Martensit ausgeschlossen werden [82]. Erfolgt die  $\alpha'$ -Martensitumwandlung in Kreuzungspunkten von  $\epsilon$ -Martensit oder in deren Inneren, kann die hdp-Phase durchaus als Vorstufe für den  $\alpha'$ -Martensit betrachtet werden [75]. Eine Relativierung erfährt die Debatte durch die Berücksichtigung der Temperatur während einer plastischen Deformation. Demnach ist die verformungsunterstützte Umwandlungssequenz maßgeblich von der Temperatur abhängig [83]. Zudem beschreiben *Mangonon*



& Thomas [84] die Bildung des  $\epsilon$ -Martensits im System AISI 304 als mögliche Folge einer plastischen Deformation, wobei die  $\epsilon$ -Phase, parallel zu reinen FeMn-Legierungen, thermodynamisch stabil ist.

Eine wesentlich ausgeprägtere verformungsunterstützte Festigkeitssteigerung erfahren metastabile austenitische Stähle durch die Transformation des kfz-Kristallgitters in Richtung des krz- $\alpha'$ -Martensits. Die kristallografische Umgitterungssequenz ist maßgeblich von der Temperatur und damit auch von der SFE abhängig [75, 83]. Demnach ist bei niedrigen Temperaturen und einer entsprechend geringen SFE in metastabilen Austeniten die indirekte Umwandlungssequenz  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$  zu erwarten, während bei höheren Temperaturen und einer hohen SFE eher eine direkte  $\gamma \rightarrow \alpha'$  Umwandlung begünstigt wird [83]. Erfolgt die Umwandlung des  $\alpha'$ -Martensits indirekt aus dem  $\epsilon$ -Martensit, so lässt sich die Umgitterung in drei Teilprozessen beschreiben. Zunächst erfolgen im hdp-Kristallgitter atomare Umordnungsprozesse (Shuffling) auf jeder zweiten geradzahligen  $\{0001\}$ -Ebene um den  $1/6$   $\{1100\}$ -Vektor. Anschließend wird über eine Parallelverschiebung die  $\{1010\}$ -Ebene um den Betrag  $4 \cdot \sqrt{6}/9$  in  $\langle 1010 \rangle$ -Richtung versetzt. Eine nachfolgende Scherung der  $\{1010\}$ -Ebene in  $\langle 1210 \rangle$ -Richtung um den Betrag  $\sqrt{2}/8$  induziert die krz-Kristallstruktur des  $\alpha'$ -Martensits. Daraus resultiert nachfolgender Orientierungszusammenhang zwischen dem hdp- und dem krz-Kristallgitter [72, 74].

$$\{0001\}_\epsilon \parallel \{110\}_{\alpha'} \text{ und } \langle 1\bar{2}10 \rangle_\epsilon \parallel \langle 1\bar{1}1 \rangle_{\alpha'} \quad (2.17)$$

Ausgehend von der austenitischen Kristallstruktur kann der Orientierungszusammenhang der Umwandlungssequenz  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$  wie folgt in Beziehung gebracht werden:

$$\{111\}_\gamma \parallel \{0001\}_\epsilon \parallel \{110\}_{\alpha'} \text{ und } \langle \bar{1}01 \rangle_\gamma \parallel \langle 1\bar{2}10 \rangle_\epsilon \parallel \langle 1\bar{1}1 \rangle_{\alpha'} \quad (2.18)$$

Die gängigste kristallographische Beschreibung der direkten  $\gamma \rightarrow \alpha'$  Umwandlung beruht auf dem Bain-Modell [85, 86]. Diese Theorie erklärt die Umwandlung der kfz-Kristallstruktur in das martensitische Kristallgitter, basierend auf einer kooperativen Bewegung von Atomen. Vereinfacht dargestellt besagt die Theorie, dass die krz-Kristallstruktur des  $\alpha'$ -Martensits bereits imaginär in der kfz-Kristallstruktur der Metallmatrix existiert. Allerdings ist das zwischen zwei benachbarten kfz Elementarzellen imaginäre krz-Kristallgitter tetragonal verzerrt [78]. Aufgehoben wird diese geometrische Verzerrung durch Stauchung und Dehnung der tetragonal verzerrten krz Elementarzellen. Dies erfolgt durch eine Gitterdeformation der umgebenden kfz Elementarzellen. Dabei werden die umliegenden kfz Elementarzellen um den Faktor  $\sqrt{2}/\sqrt{3}$  (ca. 20 %) in  $\langle 001 \rangle_\gamma$ -Richtung gestaucht, bei gleichzeitiger Dehnung um jeweils den Faktor  $2/\sqrt{3}$  (ca. 12 %) in die Richtungen  $\langle 110 \rangle_\gamma$  und  $\langle 0\bar{1}0 \rangle_\gamma$  [72, 78]. Der Orientierungszusammenhang zwischen der kfz- und der krz-Kristallstruktur ergibt sich zu:

$$\{001\}_\gamma \parallel \{001\}_{\alpha'} \text{ und } \langle 100 \rangle_\gamma \parallel \langle 110 \rangle_{\alpha'} \quad (2.19)$$

Der Vorteil des Bain-Modells ist die Berücksichtigung einer minimalen Atomverschiebung im Zusammenhang mit der diffusionslosen Gitterumwandlung. Allerdings wird bei dem Umwandlungsmechanismus nach Bain keine Scherung berücksichtigt, welche aber für die diffusionslose Umwandlung notwendig ist [72]. Darüber hinaus ist in dem Bain-Modell keine invariante Habitusebene berücksichtigt. Dabei wurde bereits die Existenz einer Habitusebene, zumindest eine von der Umwandlung unbeeinflusste Gitterebene, experimentell nachgewiesen. Um das Bain-Modell zu vervollständigen, ist ein

weiterer Deformationsschritt notwendig. Das Kristallabgleiten durch Versetzungen und die Zwillingsbildung werden von einer Scherung des Kristallgitters begleitet. Die daraus resultierende Scherebene, eine invariante Habitusebene, entspricht der Grenzfläche zwischen dem kfz- und dem krz-Kristallgitter. Somit kann das ursprüngliche Bain-Modell um den nötigen Schermechanismus sowie eine invariante Habitusebene erweitert werden. Anhand der davon abgeleiteten Orientierungsvarianten können drei Martensitkristalle gebildet werden [78, 87].

Eine experimentell nachgewiesene Orientierungsbeziehung liefern die kristallografischen Zusammenhänge nach Nishiyama-Wassermann (Gl. 2.20) und Kurdjomov-Sachs (Gl. 2.21) [72, 78].

$$\{111\}_\gamma \parallel \{011\}_{\alpha'} \text{ und } \langle 11\bar{2} \rangle_\gamma \parallel \langle 01\bar{1} \rangle_{\alpha'} \quad (2.20)$$

Das Nishiyama-Wassermann-Modell beschreibt die Möglichkeit von bis zu zwölf verschiedenen Orientierungsvarianten der Martensitkristalle. Dem Modell nach entspricht die  $\{259\}_\gamma$ -Ebene der Habitusebene bei C-Gehalten oberhalb von 1,4 Ma.-%. Der Nishiyama-Wassermann-Mechanismus verläuft angenähert in Legierungen mit einer hohen SFE. Darüber hinaus wird dieser Mechanismus bei Stählen mit höheren C-Gehalten ( $C > 1,4 \text{ Ma.-%}$ ) oder Substitutionsmischkristallen beobachtet [72, 78].

$$\{111\}_\gamma \parallel \{011\}_{\alpha'} \text{ und } \langle 10\bar{1} \rangle_\gamma \parallel \langle 11\bar{1} \rangle_{\alpha'} \quad (2.21)$$

Im Kurdjomov-Sachs-Mechanismus (Gl. 2.21) ist die Habitusebene von dem C-Gehalt abhängig und entspricht entweder der  $\{111\}_\gamma$ -Ebene ( $C < 0,5 \text{ Ma.-%}$ ) oder der  $\{225\}_\gamma$ -Ebene ( $0,5 \text{ Ma.-%} < C < 1,4 \text{ Ma.-%}$ ). Im Vergleich zum Bain-Modell erlaubt der Kurdjomov-Sachs-Zusammenhang bis zu 24 Orientierungsvarianten für  $\alpha$ -Martensitkristalle [72, 78].

Im Hinblick auf austenitische CrNi-Stähle spielt der Kurdjomov-Sachs-Mechanismus eine wesentliche Rolle und konnte anhand der kommerziellen hochlegierten austenitischen Stähle vom Typ AISI 304 und AISI 316 als passendes Modell für die Martensitbildung bestätigt werden [83, 84, 88–91].

Während die Zwillingsbildung keine Auswirkungen auf die Kristallstruktur der Metallmatrix hat, erfolgt die martensitische Umwandlung über eine Änderung der Gitterstruktur. Eine Voraussetzung für die Ausbildung der martensitischen  $\varepsilon$ - und  $\alpha'$ -Phasen sind Nukleationsstellen in der sonst austenitischen Metallmatrix.  $\varepsilon$ -Martensit entsteht durch eine Plattenverschiebung zweier dichtest gepackter  $\{111\}_\gamma$ -Ebenen in den Oktaederflächen des Austenits infolge einer inhomogenen Scherung [66, 75]. Diese beschreibt das parallele Abgleiten zweier übereinanderliegender Oktaederebenen. Somit entstehen in den vier möglichen Oktaederflächen der dichtesten Kugelpackung ( $\{111\}_\gamma$ ) der kfz Elementarzelle dünne, parallel verlaufende und geradlinig begrenzte  $\varepsilon$ -Martensitplatten. Mikroskopisch erscheint die martensitische  $\varepsilon$ -Phase als Widmannstätten'sches Gefüge [75]. Entstehen  $\varepsilon$ -Martensitplatten auf unterschiedlichen Oktaederebenen, besteht die Möglichkeit einer Kollision von mehreren  $\varepsilon$ -Martensitplatten. Dies hat zur Folge, dass das überwiegend tangential Wachstum der  $\varepsilon$ -Martensitplatten zumeist unterbunden wird. Die Ursache dafür liegt in der geringen chemischen Triebkraft für die  $\gamma \rightarrow \varepsilon$ -Umwandlung begründet. Das heißt, die im kfz-Kristallgitter wachsenden  $\varepsilon$ -Martensitplatten ( $\gamma \rightarrow \varepsilon$ -Umwandlung) müssen beim Schneidvorgang die hdp-Kristallstruktur der anderen  $\varepsilon$ -Martensitplatten durchdringen, was jedoch mit einem energetischen Mehraufwand verbunden ist [75]. Dennoch können sich sehr dünne  $\varepsilon$ -Martensitplatten im kfz-Kristallgitter schneiden. In den Schnittpunkten von  $\varepsilon$ -Martensitplatten entstehen so charakteristische, gesetzmäßige Gitterstörungen

[75].

Die Autoren *Olson & Cohen* [92] beschreiben die Entwicklung des  $\alpha'$ -Martensits als dehnungsinduzierte Nukleation. Diese Hypothese leiten die Autoren aus den Untersuchungsergebnissen von *Venables* [93] ab. Der Autor konnte nach einer Deformation des Legierungssystems vom Typ AISI 304 bei 78 K  $\alpha'$ -Martensit innerhalb der Schnittpunkte von zwei  $\epsilon$ -Bändern quantifizieren. Identische Beobachtungen unter vergleichbaren Versuchsbedingungen konnten ebenfalls *Spencer et al.* [83] am System AISI 304L und *Polatidis et al.* [94] am Legierungssystem Fe-16-18Cr-5,5-7,5Mn-3,5-5,5Ni- $\leq$ 1Si- $\leq$ 0,15C (in Ma.-%) machen. Da die Bildung von  $\epsilon$ -Martensit einer Scherung des austenitischen Kristallgitters bedarf, kann die  $\alpha'$ -Martensitumwandlung innerhalb der Schnittpunkte des  $\epsilon$ -Martensits als verformungsunterstützte Keimbildung verstanden werden [92]. Beim Vergleich der Scherungen in der Schnittfläche zweier  $\epsilon$ -Martensitplatten bei indirekter  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ -Martensitumwandlung mit den Scherungen, die auf die kfz-Kristallstruktur bei direkter  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Martensitumwandlung wirken, wurde festgestellt, dass sowohl die Scherungen selbst als auch die Winkel zwischen den Schervektoren ( $146^\circ_{\epsilon \rightarrow \alpha'}$  bzw.  $150^\circ_{\gamma \rightarrow \alpha'}$ ) bei indirekter und direkter Umwandlung annähernd gleich sind. Dies bedeutet, dass die Schnittfläche zweier passend orientierter  $\epsilon$ -Martensitplatten durch die ähnlichen Schereigenschaften eine  $\alpha'$ -Umwandlung begünstigen muss. Sind die thermodynamischen Bedingungen erfüllt, können  $\alpha'$ -Martensitkristalle innerhalb der Schnittfläche zweier günstig orientierter  $\epsilon$ -Martensitplatten entstehen [75].

Darüber hinaus kann die Nukleation des  $\alpha'$ -Martensits durchaus innerhalb anderer Gefügebestandteile erfolgen und ist somit nicht zwingend von der Existenz des  $\epsilon$ -Martensits abhängig. Dies wird auch bei genauer Betrachtung der erwähnten Definition von SF nach *Olson* und *Cohen* [76] deutlich. Die dehnungsinduzierte Nukleation von  $\alpha'$ -Martensit führen die Autoren auf die Schnittfläche von  $\epsilon$ -Martensitplatten zurück. Andererseits werden sowohl der  $\epsilon$ -Martensit als auch die mechanisch induzierten Zwillinge sowie SF als „operative Scherbänder“ zusammengefasst [76]. Demnach sind für die dehnungsinduzierte Nukleation von  $\alpha'$ -Martensit durch Scherung erzeugte Kristallstörungen, also Scherbänder allgemein, als Keimbildungsorte maßgeblich. Die Nukleation von athermischem  $\alpha'$ -Martensit wird innerhalb von  $\epsilon$ -Martensit, thermisch induzierten Zwillingen und Korngrenzen begünstigt, während für den verformungsunterstützten  $\alpha'$ -Martensit zumeist Kreuzungspunkte von Scherbändern und Scherbänder selbst als Keimbildungsorte dienen. Diese Beobachtung geht auf *Tian et al.* [95] zurück. Weitere Nukleationsorte für den verformungsunterstützten  $\alpha'$ -Martensit sind nach den Untersuchungen von *Das* [96] Schnittpunkte von Scherbändern sowie deren Grenzflächen, parallel verlaufende Scherbänder bzw. Mikro-Scherbänder und die Grenzfläche von Schnittpunkten zwischen Zwillingen. Auf Grundlage dessen spielt bei der direkten  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Umwandlung die Existenz von  $\epsilon$ -Martensit nicht zwingend eine Rolle.

### 2.3.3 Metallphysikalische Einflussgrößen

#### Phasenstabilität des Austenits

In der Literatur wird der Begriff „Austenitstabilität“ für die Beschreibung von unterschiedlichen Zusammenhängen genutzt. So kann mit dem Begriff der Austenitstabilität einerseits die Stabilität gegenüber der Sensibilisierung für interkristalline Korrosion beschrieben werden. Andererseits kann auch die Neigung für eine partielle Umwandlung der austenitischen Metallmatrix zu  $\delta$ -Ferrit bei hohen Tem-

peraturen gemeint sein. Im Rahmen dieser Arbeit wird die thermodynamische Stabilität der Gleichgewichtsphase Austenit bei einer gegebenen Temperatur als Austenitstabilität definiert und dient als Maß für die Anfälligkeit der austenitischen Metallmatrix gegen eine  $\alpha'$ -Martensitumwandlung, entweder verformungsunterstützt bei RT oder thermisch induziert durch Tiefkühlen [97].

Metastabile austenitische CrNi-Stähle neigen zu einer thermisch bedingten und/oder zur verformungsunterstützten Phasenumwandlung, ausgehend von der kfz- $\gamma$ -Phase zu hdp- $\epsilon$ - bzw. krz- $\alpha'$ -Martensit. Infolge der thermisch bzw. mechanisch induzierten Triebkraft wird die paramagnetische  $\gamma$ -Phase destabilisiert, der ferromagnetische Zustand des  $\alpha'$ -Martensits erweist sich als stabiler [44]. Im Hinblick auf die Ausbildung der nicht magnetischen hdp-Phase bzw. des  $\epsilon$ -Martensits im kfz-Kristall ist eine thermisch induzierte bzw. verformungsunterstützte Phasenumwandlung nur möglich, solange die Martensit-Start-Temperatur für die Bildung der  $\epsilon$ -Phase ( $M_s^\epsilon$ ) oberhalb der Néel-Temperatur ( $T_N$ ), also im paramagnetischen Phasengebiet liegt. Unterhalb  $T_N$  ist die antiferromagnetische Phase der austenitischen Metallmatrix stabil. Anhand von FeCrMnSi-Legierungen mit 25 Ma.-%  $> \text{Mn} > 30$  Ma.-% konnten *Chen et al.* zeigen, dass im antiferromagnetischen Grundzustand der kfz Metallmatrix ( $T < T_N$ ) die thermisch induzierte Bildung von  $\epsilon$ -Martensit vollständig unterdrückt wird. Dies gilt allerdings nicht, wenn die Legierung mechanisch belastet wird [98]. Dementsprechend muss in Legierungssystemen mit einer hohen  $T_N$  neben der chemischen und mechanischen Triebkraft auch der magnetische Grundzustand der metallischen Matrix im Kontext der Phasenstabilität berücksichtigt werden.

Ebenfalls entscheidend für die Phasenstabilität ist der Übergang vom ferromagnetischen low-spin-Zustand (LS) zum high-spin-Zustand (HS). Im HS-Zustand ist die entsprechende Phase ein starker Ferromagnet. Dieser Zustand wird nur erreicht, wenn das Majoritätsband der 3d-Übergangsmetalle (bspw. Cr, Mn, Fe, Ni) mit Elektronen voll aufgefüllt ist. In diesem Zusammenhang beeinflussen LE über ihre Valenzelektronen die Besetzung der Ladungen im Majoritätsband und folglich die Phasenstabilität. Beeinflusst wird die Elektronenzahl im Majoritätsband (3d-Schalen) durch die variierende Valenzelektronenzahl (VEZ) der 3d-Metalle. Bezogen auf Fe-Basis-Legierungen bedeutet dies, dass 3d-Metalle bzw. LE im Periodensystem links vom Fe eine abnehmende VEZ aufweisen, während die VEZ der LE rechts vom Fe zunimmt [44, 99]. Für die Stabilität der Hochtemperaturmodifikation des  $\gamma$ -Eisen bedeutet das Zulegieren von LE, welche eine geringere VEZ als Fe aufweisen, eine Reduzierung der Elektronen im Majoritätsband. Somit werden mit zunehmender Konzentration dieser LE die Übergänge vom LS- zum HS-Zustand sukzessive erschwert, bis der HS-Zustand nicht mehr erreicht werden kann. Dies hat eine zunehmende Einschnürung des Existenzbereichs der  $\gamma$ -Phase zur Folge. Legierungselemente, die eine höhere VEZ als Fe aufweisen und zur Austenitstabilität beitragen, begünstigen die Übergänge vom LS- zum HS-Zustand. Somit kann der HS-Zustand in diesen Fällen auch bei tieferen Temperaturen aktiviert werden, wodurch der Existenzbereich der  $\gamma$ -Phase erweitert wird. Eine Umkehrung des paramagnetischen in den ferromagnetischen Grundzustand der  $\gamma$ -Phase kann durch eine signifikante Erhöhung der VEZ erzwungen werden. Dazu muss eine hinreichende Elektronenkonzentration vorliegen, um das Majoritätsband der 3d-Schalen in Fe-Basis-Legierungen voll aufzufüllen und so den magnetisch geordneten HS-Zustand einzustellen [44]. Typische Vertreter der ferromagnetischen Austenite sind FeNi- und FeCo-Legierungen [99]. Zunehmende Ni-Gehalte führen zu einem signifikanten Anstieg der Curie-Temperatur. Bei RT bedeutet dies für das binäre FeNi-System einen Wechsel des Magnetismus oberhalb von 30 Ma.-% Ni, trotz eines kfz-Kristallgitters, vom paramagnetischen in den ferromagnetischen Zustand [32]. Besondere technische Bedeutung erlangen FeNi-Legierungen

mit einem Ni-Gehalt von 36 Ma.-% durch den Invar- bzw. Elinvar-Effekt mit einem Ni-Gehalt von 45 Ma.-% [99]. Abb. 5 zeigt die magnetischen Zustände des ternären FeCrNi-Systems in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung bei RT. Zu erkennen ist zum einen der ambivalente Einfluss von Ni auf den magnetischen Zustand und zum anderen die Wirkung des Cr im Hinblick auf die Stabilisierung des paramagnetischen Zustands des kfz-Kristallgitters bei erhöhten Ni-Gehalten. Bei Betrachtung der Phasenstabilität haben der magnetisch geordnete Zustand sowie die Elektronenkonfiguration der 3d-Metalle einen maßgeblichen Einfluss auf die Phasenstabilität und somit auch auf die Eigenschaften von Stählen.

Aussagen über eine temperaturabhängige Umwandlung der Kristallstruktur können über thermodynamische Berechnungen getroffen werden. Der thermodynamische Ansatz beruht auf einem Stabilitätsvergleich zwischen verschiedenen Strukturen. Grundlegend für die Bestimmung der Phasenstabilität ist die Gibbs-Energie (thermodynamisches Potential / freie Enthalpie) [44]. Demnach ist die Phase mit dem geringsten thermodynamischen Potential bzw. mit dem negativsten Wert der Gibbs-Energie am stabilsten gegen eine spontane Phasenumwandlung durch atomare Umlagerungen. In diesem Gleichgewichtszustand verharrt das System, bis durch eine äußere physikalische Beanspruchung (thermisch, mechanisch) der sonst chemisch stabile Zustand destabilisiert wird [100]. Der Ansatz zur thermodynamischen Berechnung der Phasenstabilität erfolgt über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung (Gl. 2.22)

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.22)$$

$\Delta G$  ist das thermodynamische Potential,  $\Delta H$  steht für die Enthalpie, welche die Energie des Zustands beschreibt. D. h. je negativer  $\Delta H$ , um so stärker ist die Atombindung. Des Weiteren steht  $T$  für die Temperatur und  $\Delta S$  ist die Entropie, welche die statistische Wahrscheinlichkeit der atomaren Anordnung (Einfluss LE) bzw. der Anzahl an energetisch gleichwertigen Anregungszustände mit steigender Temperatur (thermischer Einfluss) in einem vorgegebenen System beschreibt. Eine Zunahme der Temperatur äußert sich in Gl. 2.22 durch einen Zuwachs der Entropie  $\Delta S$ . Folglich wird  $\Delta H$  durch den Entropieterm  $T \cdot \Delta S$  zunehmend kompensiert. Überwiegt der Entropieterm  $T \cdot \Delta S$  den Wert des  $\Delta H$ , so nimmt das thermodynamische Potential  $\Delta G$  negative Werte an. Gleiches gilt für die temperaturunabhängige Betrachtung von  $\Delta S$  über die chemische Wechselwirkung von LE. Diese ist in Gl. 2.23 vereinfacht für ein Zweikomponentensystem A+B dargestellt.

$$\Delta S(x) = -R \cdot (x_A \cdot \ln x_A + x_B \cdot \ln x_B) \quad (2.23)$$

$R$  ist die universelle Gaskonstante,  $x_A$  und  $x_B$  entsprechen dem Molgehalt der Elemente A und B [101, 102]. Unter einem konstanten Druck haben ausschließlich die Temperatur und die Legierungskonstitution (LE und deren Gehalt) einen Einfluss auf das thermodynamische Potential und damit auf die Phasenstabilität. Daher ist es möglich, die Differenz zweier thermodynamischer Potentiale als Maß für die relative thermodynamische Stabilität einer Phase zu nutzen (s. Abschn. 2.3.4) [44].

Die beiden physikalischen Größen  $\Delta H$  und  $\Delta S$  sind mit  $\Delta G$ , wie in den Gl. 2.24a und 2.24b dargestellt, über die Wärmekapazität  $c_p$  bei konstantem Druck verknüpft [44]. Daher ist eine experimentelle Bestimmung des thermodynamischen Potentials über die Auswertung kalometrischer Messungen möglich.

$$H(T) = H_0 + \int_0^T c_p(T) dT \quad (2.24a)$$

$$S(T) = S_0 + \int_0^T \frac{c_p(T)}{T} dT \quad (2.24b)$$

In Gl. 2.24a ist  $H_0$  die Nullpunkthalpie und wird definiert als Kohäsionsenergie der Atome bei  $T = 0$  K. Mit steigender Temperatur wird durch den zunehmend positiveren  $H(T)$ -Wert die atomare Bindung geschwächt, die thermodynamisch stabile Phase wird destabilisiert und dadurch für eine Umwandlung sensibilisiert. Gemäß dem „Nernst-Theorem“ entspricht die Entropie der Kristalle im Grundzustand  $T = 0$  K der Nullpunksentropie mit  $S_0 = 0$  J K<sup>-1</sup>. Bei steigender Temperatur wird die thermische Energie über induzierte Gitterschwingungen auf atomarer Ebene absorbiert, wodurch wiederum der  $S(T)$ -Wert zunimmt [44].

### Stapelfehlerenergie

In kfz Legierungen ist für die Verfestigung neben der chemischen Konstitution, Kristallstruktur und Umformtemperatur auch die Stapelfehlerenergie (SFE) maßgebend. Die Entstehung und Interaktion von PV werden im Wesentlichen durch die SFE beeinflusst, was sich wiederum auf das Verfestigungs- und Verformungsverhalten von kfz Stählen auswirkt. Aus diesem Grund ist die SFE ein wichtiger Materialparameter. Mit abnehmender SFE nimmt die Verfestigung zu [99]. Während bei stabilen austenitischen Stählen mit einer hohen SFE die plastische Verformung durch das Versetzungsgleiten gekennzeichnet ist, erfolgt in metastabilen Stählen mit einer geringen SFE die plastische Deformation durch kristallografische Gitterdefekte, welche ihren Ursprung in SF haben. In diesem Kontext begünstigt eine geringe SFE die Bildung von Zwillingsgrenzen, was im Vergleich zum konventionellen Versetzungsgleiten zu einer deutlichen Festigkeitssteigerung unter plastischer Deformation führt. Eine weitere Erniedrigung der SFE führt zu einer Umgitterung des kfz-Kristallgitters in die hdp- bzw. krz-Gitterstruktur ( $\epsilon$ - bzw.  $\alpha'$ -Martensit). Diese Phasenumwandlung sorgt für eine signifikante Festigkeitssteigerung. Die kristallografischen Mechanismen des TWIP-Effekts (engl. TWIP, TWinning Induced Plasticity) und des TRIP-Effekts (engl. TRIP, TRansformation Induced Plasticity) wurden in den letzten Jahren ausgiebig anhand von FeMn-Systemen untersucht [103–108]. In Abschn. 2.3.2 werden die einzelnen Verfestigungsmechanismen genauer betrachtet.

Eine hinreichend geringe SFE in einem plastisch verformten kfz Metall bewirkt eine signifikante Festigkeitssteigerung. Darüber hinaus wird bei einer plastischen Deformation von kfz Metallen deren Oberflächenstruktur, abhängig von der SFE, beeinflusst. In rostfreien Stähle mit einer hohen SFE erfolgt die plastische Verformung über die Bewegung von Einzelversetzungen. Treten diese aus der Oberfläche aus, entstehen Gleitstufen. Aufgrund der geringen Höhe dieser entstehenden Gleitstufen wird die schützende Oxidschicht (vermutlich NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [99]) in der Oberfläche nicht zerstört. Im Gegensatz dazu erfolgt die plastische Verformung von rostfreien Stählen, die eine geringe SFE aufweisen, über die Bewegung von planar gleitenden Versetzungsgruppen. Beim Austritt dieser Versetzungsgruppen können sehr hohe Gleitstufen in der Werkstoffoberfläche ausgebildet werden. Dadurch kann die schützende Oxidschicht lokal aufreißen, was sich wiederum negativ auf die chemischen und/oder me-

chanischen Eigenschaften der rostfreien Stählen auswirken kann und zugleich von hoher Relevanz im Hinblick auf die Wasserstoffaufnahme und -versprödung ist [99].

### 2.3.4 Abschätzung der Phasenstabilität

In diesem Kapitel soll auf Grundlage von empirischen, teilempirischen und vollständigen thermodynamischen Berechnungsansätzen die Abschätzung der Austenitstabilität gegen thermisch und/oder mechanisch induzierte Phasenumwandlungen dargestellt werden. In diesem Kontext ist die Berücksichtigung der Stapelfehlerenergie eine Besonderheit. Die SFE besitzt einen maßgebenden Einfluss auf die versetzungsgesteuerten Verformungsmechanismen von austenitischen Stählen. Dies betrifft nicht nur die Bewegung der Versetzungen, wie planares Gleiten oder Klettern, sondern insbesondere die Dissoziation vollständiger Versetzungen in Partialversetzungen mit den daraus resultierenden Folgen. Damit gemeint sind kristallografische Umorientierungs- und Umgitterungsprozesse, die sich zunächst lokal, als örtliche Kristalldefekte bemerkbar machen und bis hin zu einer globalen Phasenumwandlung der Metallmatrix, durch  $\gamma \rightarrow (\epsilon/SF \rightarrow) \alpha'$  Kristallumgitterung, führen können. Folglich muss die SFE im Zusammenhang mit der Austenitstabilität berücksichtigt werden. Im Fokus steht die verformungsunterstützte Umwandlung der austenitischen Metallmatrix mit der dichtest gepackten kfz-Kristallstruktur, in Richtung des krz- $\alpha'$ -Martensits. Grundsätzlich handelt es sich bei der kfz-Gitterstruktur von austenitischen CrNi-Stählen um eine Hochtemperaturmodifikation. Durch das Zulegieren austenitstabilisierender Elemente wird die thermische Stabilität des kfz-Kristallgitters zu tieferen Temperaturen verschoben, wodurch die kfz Hochtemperaturmodifikation bis auf RT oder sogar darunter stabil bleibt. Allerdings nimmt mit sinkender Temperatur das chemische Potential (Gibbsenergie) der krz-Kristallstruktur zunehmend negativere Werte an, sodass bei tiefen Temperaturen die kfz-Kristallstruktur zu Gunsten des krz-Kristallgitters destabilisiert wird und das System in einen metastabilen Zustand übergeht. Auch wenn das krz-Kristallgitter bei RT thermodynamisch stabil sein müsste, kann aufgrund der nicht ausreichenden Diffusion keine diffusionskontrollierte Gitterumwandlung induziert werden. Daher kommen nur diffusionslose Umklappvorgänge in Frage [109]. Die für eine Umgitterung (kfz  $\rightarrow$  krz) nötige innere Triebkraft kann durch eine äußere mechanische Last aufgebracht werden. Beide Phasen unterscheiden sich um mehrere Größenordnungen, vor allem im Hinblick auf die Diffusionsgeschwindigkeit und Löslichkeit der substitutionellen und insbesondere der interstitiellen LE. Dementsprechend verändern sich die mechanischen Eigenschaften signifikant.

#### Konservative Betrachtung der Austenitstabilität

Ein konservativer Ansatz zur Abschätzung der Phasenstabilität erfolgt über die direkte Betrachtung der einzelnen LE hinsichtlich deren Einfluss auf die Phasenstabilisierung. Gemäß Schaeffler werden Austenitbildner im Ni-Äquivalent ( $Ni_{\text{äq}}^{\text{Sch}}$ ) und Ferritbildner im Cr-Äquivalent ( $Cr_{\text{äq}}^{\text{Sch}}$ ) zusammengefasst [110] und über Gewichtungsfaktoren berechnet. Die Stabilität der einzelnen Phasen kann nach rascher Abkühlung aus dem Hochtemperaturgebiet ( $T > 1000 \text{ °C}$ ) unter Berücksichtigung der  $Cr_{\text{äq}}^{\text{Sch}}$ - $Ni_{\text{äq}}^{\text{Sch}}$ -Äquivalente anhand des Schaeffler-Diagramms abgelesen werden. Auf Grundlage des Schaeffler-Ansatzes wurden die  $Cr_{\text{äq}}^{\text{Sch}}$ - $Ni_{\text{äq}}^{\text{Sch}}$ -Äquivalente durch zahlreiche Autoren modifiziert bzw. optimiert [111]. Für austenitische CrNi-Stähle können gute Abschätzungen mit dem um N erweiterten  $Ni_{\text{äq}}^{\text{Sch}}$ -

Äquivalente, gemäß *DeLong et al.* [112], erzielt werden (Gl. 2.25).

$$\text{Cr}_{\text{äq}}^{\text{Sch}} = \text{Cr} + \text{Mo} + 1,5\text{Si} \quad (2.25a)$$

$$\text{Ni}_{\text{äq}}^{\text{Sch}} = \text{Ni} + 0,5\text{Mn} + 30(\text{C} + \text{N}) \quad (2.25b)$$

Eingesetzt wird der Legierungsgehalt in Ma.-%. Das entsprechende Schaeffler-Diagramm zur Abschätzung der Phasen nach rascher Abkühlung ist der Arbeit von *Long & DeLong* [113] zu entnehmen. Das Schaeffler-Diagramm ist wie folgt zu verstehen: Entspricht die chemische Zusammensetzung, vorausgesetzt ist ein hoher  $\text{Ni}_{\text{äq}}^{\text{Sch}}$ -Wert, dem Gültigkeitsbereich des Austenits, ist bei rascher Abkühlung eine Phasenumwandlung unwahrscheinlich. Mit einem entsprechend hohen  $\text{Cr}_{\text{äq}}^{\text{Sch}}$ -Wert wird zwar die martensitische Umwandlung unterdrückt, allerdings zu Gunsten des  $\delta$ -Ferrits. Je weiter sich die  $\text{Cr}_{\text{äq}}^{\text{Sch}}$ - $\text{Ni}_{\text{äq}}^{\text{Sch}}$ -Äquivalente vom Existenzbereich des Austenits in Richtung Austenit + Martensit entfernen, umso höher ist die Wahrscheinlichkeit einer von außen induzierten Phasenumwandlung bei bzw. unterhalb RT. Ein quantifizierbarer Grenzwert für die Austenitstabilität kann allerdings nicht aus dem Schaeffler-Ansatz abgeleitet werden. Eine bessere Abschätzung der Austenitstabilität lässt sich anhand von empirischen Formeln ableiten.

### Empirische Berechnung der Austenitstabilität

Thermodynamisch betrachtet ist die Phasenumwandlung der bei RT thermodynamisch stabil erscheinenden kfz-Kristallstruktur in die hdp-Phase (SF bzw.  $\epsilon$ -Martensit) und/oder die krz-Kristallstruktur ( $\alpha'$ -Martensit) durchaus möglich. Allerdings ist bei RT die für eine spontane Transformation der Kristallstruktur nötige Triebkraft unzureichend. Durch das weitere Unterkühlen oder infolge einer plastischen Deformation wird die martensitische Umwandlung diffusionslos erzwungen. Maßgebend bleibt jedoch der chemische Einfluss der Legierungskonstitution. Auf Grundlage der Legierungszusammensetzung kann die Stabilität der kfz-Kristallstruktur gegenüber einer martensitischen Phasenumwandlung empirisch abgeschätzt werden. Vorausgesetzt wird bei den empirischen Ansätzen eine konstante chemische Zusammensetzung der Metallmatrix, auf die sich die Phasenumwandlung bezieht. Dabei zu beachten ist, dass aufgrund von Mikroseigerungen oder Ausscheidungen bzw. weiteren Gefügebestandteilen die lokale chemische Zusammensetzung von der nominellen Konstitution deutlich abweichen kann.

Die empirischen Gleichungen basieren auf Regressionsanalysen aus mehreren experimentellen Resultaten. Daher ist der Einfluss einzelner LE in den Gleichungen für gewöhnlich linear. Interaktionen zwischen einzelnen LE sind empirisch nicht berücksichtigt. Interstitielle LE werden nicht oder mit deutlichen Unterschieden in den Einflussfaktoren berücksichtigt. Darüber hinaus sind empirische Gleichungen zumeist systemgebunden wie bspw. für Stähle der AISI 300er-Serie, für FeCrNi- bzw. FeMn-Legierungen oder explizit für das Legierungssystem AISI 304. Folglich ist die Genauigkeit der empirischen Gleichungen zur Abschätzung der Austenitstabilität abhängig von den berücksichtigten LE und deren Gehalten.

Grundsätzlich bleiben bei den empirischen Ansätzen wichtige Einflussfaktoren unbeachtet. Dazu gehören u. a. der Einfluss von Seigerungen (Suzuki-Wolken), innere Spannungen durch Verzerrungen, strukturelle Defekte sowie die Korngröße [114]. Lokale Konzentrationsunterschiede in der Metallmatrix, wie bspw. in Bereichen nahe der Korngrenzen, begünstigen durch die Ausscheidung Cr-reicher Phasen eine frühzeitige martensitische Umwandlung.



Dennoch ist die Verwendung empirischer Gleichungen zur raschen und unkomplizierten Abschätzung der Austenitstabilität ein sehr nützliches Mittel. Insbesondere beim Vergleich unterschiedlicher austenitischer Legierungssysteme können mit den empirischen Ansätzen Tendenzen bzgl. der jeweiligen Austenitstabilität ausgedrückt werden.

Rein thermisch betrachtet, beschreibt die  $M_s$ -Temperatur den Beginn der athermischen Martensitbildung, bei konstanter chemischer Zusammensetzung. Zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten haben sich in den letzten Jahren mit der Ableitung einer akkuraten Gleichung zur Bestimmung der  $M_s$ -Temperatur beschäftigt. Neben experimentellen Ansätzen erfolgte die Ableitung geeigneter empirischer Gleichungen auf Grundlage von thermodynamischen Berechnungen oder auch unter Verwendung von neuronalen Netzwerken [23, 115–125]. Speziell für die austenitischen Stähle der Serie AISI 300 haben *Eichelman et al.* [121] und *Monkman et al.* [122] aus experimentell bestimmten Resultaten und deren Auswertung eine empirische Gleichung zur Bestimmung der  $M_s$ -Temperatur abgeleitet. Nachfolgende Untersuchungen von *Hammond* [115] haben den von *Eichelman et al.* [121] und *Monkman et al.* [122] vorgeschlagenen Berechnungsansatz um das LE Mo erweitert (Gl. 2.26).

$$M_s(^{\circ}\text{C}) = 1305 - 1667(\text{C} + \text{N}) - 41,7\text{Cr} - 61,1\text{Ni} - 33,3\text{Mn} - 27,8\text{Si} - 36,1\text{Mo} \quad (2.26)$$

Hierbei werden die LE in Ma.-% berücksichtigt. Ein Problem des empirischen Ansatzes ist die Genauigkeit der berechneten Werte. In diesem Zusammenhang haben *King et al.* [126] den Gültigkeitsbereich der Gl. 2.26 untersucht. Dabei haben die Autoren zum Teil signifikante Abweichungen zwischen der berechneten und der beobachteten  $M_s$ -Temperatur feststellen können. Die Ursache beziehen die Autoren auf einen sehr engen Gültigkeitsbereich hinsichtlich der Legierungsgehalte. Daraus wird gefolgert, dass der Einfluss der LE in Gl. 2.26 bei einer Abweichung des Gültigkeitsbereichs zu einer Überbewertung bzw. einer Unterschätzung führt [126]. Folglich entscheiden die Koeffizienten über die Zuverlässigkeit der berechneten Werte. Wie bereits erläutert, weichen die entwickelten, zumeist aus linearen Regressionen abgeleiteten, empirischen Gleichungen teilweise signifikant voneinander ab. Entsprechend unterschiedlich sind die experimentell bestimmten  $M_s$ -Temperaturen im Vergleich zu den empirisch berechneten Werten. Bezogen auf CrNi-Stähle kann dies zum einen auf den stark limitierten Gültigkeitsbereich der empirischen Gleichungen zurückgeführt werden und zum anderen auf die Verarmung der Metallmatrix an LE durch Mikroseigerungen oder im Extremfall durch Rest- $\delta$ -Ferrit bzw. Ausscheidungen. Diese werden in den Gleichungen nicht berücksichtigt, ändern aber signifikant die lokale chemische Zusammensetzung der Metallmatrix. Dennoch sollte die Aussagekraft der Gleichungen ausreichend sein, um Tendenzen aufzuzeigen [75].

Eine weitere Variante, um die Austenitstabilität abzuschätzen, erfolgt über die Berücksichtigung der  $M_d$ -Temperatur. Der Parameter  $M_d$  gibt die Temperatur an, oberhalb welcher bei einer plastischen Deformation keine martensitische Phasenumwandlung mehr zu erwarten ist. Thermisch betrachtet und in Abhängigkeit der Gibbsenergie, befindet sich die  $M_d$ -Temperatur unterhalb der thermodynamischen Gleichgewichtstemperatur  $T_0$  mit  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}} = 0 \text{ J}$  (chemische Triebkraft) und oberhalb der  $M_s$ -Temperatur mit  $G^{\text{BCC}} \ll G^{\text{FCC}}$  (thermische Triebkraft). Zur Abschätzung der Austenitstabilität mittels empirischer Ansätze ist der  $M_d$ -Ansatz der  $M_s$ -Abschätzung vorzuziehen [127]. Der experimentelle Nachweis einer präzisen  $M_d$ -Temperatur ist mit einem erheblichen messtechnischen Aufwand verbunden. Daher wird weitgehend für die Bewertung der Austenitstabilität die  $M_{d30}$ -Temperatur ex-

perimentell bestimmt. Bei dem Parameter  $M_{d30}$  handelt es sich um die Temperatur, bei der sich, unter einem Umformgrad mit 30 % wahrer Dehnung, 50 Vol.-% des Austenits in  $\alpha'$ -Martensit umwandelt [23, 78, 128]. Aufgrund der für die Umwandlung benötigten Deformation, berücksichtigt der  $M_d$ - bzw.  $M_{d30}$ -Parameter neben der thermischen auch eine mechanische Komponente. Aus diesem Grund liegt  $M_{d30}$  oberhalb von  $M_s$ . Wie auch bei der Gleichung zur Abschätzung der  $M_s$ , gibt es auch für die Bestimmung der  $M_{30}$ -Temperatur unterschiedliche empirische Ansätze [23, 78, 128–131]. Der wesentliche Unterschied zwischen den einzelnen Gleichungen ist die zum Teil signifikante Abweichung hinsichtlich der Bewertung des Einflusses von Ni. Während der Cr-Gehalt zumeist mit einem Einflussfaktor von etwa 13 in die Berechnungen eingeht, weist das LE Ni einen Gewichtungsfaktor zwischen 9 [128] und 34 [131] auf. Obwohl die Gewichtung der interstitiellen LE C und N bei allen empirischen Ansätzen maßgebend ist, sind die Unterschiede bei sehr geringen Konzentrationen marginal. Die erste empirische Gleichung in Zusammenhang mit Martensit in austenitischen korrosionsbeständigen Stählen hat *Angel* [128] formuliert. Basierend auf den gleichen Einflussfaktoren und unter Berücksichtigung weiterer LE haben *Nohara et al.* [130] den empirischen Berechnungsansatz von *Angel* [128] durch geringfügige Modifikationen optimiert und um den Einfluss der Korngröße erweitert (Gl. 2.27).

$$M_{d30}(\text{°C}) = 551 - 462(C + N) - 13,7Cr - 29(Ni + Cu) - 18,5Mo - 9,2Si - 8,1Mn - 68Nb - 1,42(\text{ASTM}_{GS} - 8) \quad (2.27)$$

Hierbei steht  $\text{ASTM}_{GS}$  für die Korngrößennummer gemäß ASTM E112 [132]. Die Legierungsgehalte werden in Ma.-% eingesetzt. Lokale quantitative Abweichungen hinsichtlich der Martensitbildung in einer austenitischen Legierung konnten *Lichtenfeld et al.* [133] mittels Mikrosonde nachweisen und auf örtliche Konzentrationsunterschiede zurückführen. Zudem haben die Autoren feststellen können, dass Gl. 2.27 wegen der Koeffizienten für Ni und Mn besonders sensibel für lokale Konzentrationschwankungen bzgl. der Austenitstabilität ist.

Wie bereits erwähnt und in den Gl. 2.26 und 2.27 ersichtlich, ist das LE Ni und dessen Konzentration maßgebend für die Austenitstabilität. Daher kann die Austenitstabilität über eine Ni-Äquivalent-Nummer  $Ni_{\text{äq}}^{\alpha'}$  beschrieben werden. In diesem Kontext haben *Hirayama et al.* [134] die Relation zwischen dem Betrag des spannungsinduzierten bzw. athermalen Martensits und der empirisch berechneten  $Ni_{\text{äq}}^{\alpha'}$ -Nummer untersucht. Dabei haben die Autoren den thermodynamischen Einfluss anhand der Gibbsenergiedifferenz berücksichtigt und mit der Variation des  $Ni_{\text{äq}}^{\alpha'}$  in Beziehung gesetzt. Im Bezug auf den Einfluss der interstitiellen LE C und N haben *Hirayama et al.* [134] nur C mit einem Einflussfaktor von 12,6 berücksichtigt. In der Literatur wurde der erwähnte Berechnungsansatz für  $Ni_{\text{äq}}^{\alpha'}$  um N erweitert. Im Kontext der Anfälligkeit für Wasserstoffgasversprödung (HGE, egl. Hydrogen Gas Embrittlement) wurde der Einfluss von N mit einem Koeffizienten zwischen 12,6 [135] und 33,6 [136] bewertet. Mit dem Fokus auf den Einfluss von N haben *Zhou et al.* [135] die AISI 316LN Serie mit variierenden N-Gehalten im Bereich von 0,001 bis 0,244 Ma.-% untersucht. Um den Einfluss des N direkt mit dem des Ni zu vergleichen, wurden parallel N-freie Modifikationen des AISI 316LN mit einem zunehmenden Ni-Gehalt von 9,88 bis 14,88 Ma.-% verwendet. Durch die konträr verlaufenden N- und Ni-Gehalte sollte die Austenitstabilität auf einem konstanten Niveau gehalten werden, wodurch der direkte Einfluss von N auf die Austenitstabilität abgeleitet werden sollte. Auf Grundlage der Untersuchungen schlussfolgern *Zhou et al.* [135], dass oberhalb von 200 K ein zunehmender Ni- sowie N-Gehalt die Wasserstoffgasversprödung verringern, was anhand der  $\alpha'$ -Martensitgehalte beob-

achtet werden konnte. Folglich kann  $Ni_{\text{äq}}^{\alpha'}$  aus Gl. 2.28 auch als Parameter für die Anfälligkeit für HGE infolge einer spannungsunterstützten Phasenumwandlung verstanden werden, wobei die Gehalte der entsprechenden LE in Ma.-% zu berücksichtigen sind.

$$Ni_{\text{äq}}^{\alpha'}(\%) = Ni + 0.65Cr + 0.98Mo + 1.05Mn + 0.35Si + 12.6(C + N) \quad (2.28)$$

Im Zusammenhang mit der Anfälligkeit für HGE haben *Zhang et al.* [137] die signifikante Rolle des dehnungsinduzierten  $\alpha'$ -Martensits in korrosionsbeständigen austenitischen Stählen diskutiert. Die Autoren schlagen auf Basis ihrer Ergebnisse einen Grenzwert von 27 %  $Ni_{\text{äq}}^{\alpha'}$  vor, bei maximaler HGE im Temperaturbereich von 200 K. Demnach ist oberhalb von 27 %  $Ni_{\text{äq}}^{\alpha'}$  kein HGE zu erwarten. Unterhalb 27 %  $Ni_{\text{äq}}^{\alpha'}$ , im Bereich zwischen 24 und 27 %  $Ni_{\text{äq}}^{\alpha'}$ , nimmt die Anfälligkeit für HGE mit zunehmendem  $Ni_{\text{äq}}^{\alpha'}$ -Wert erheblich ab, während unterhalb von 24 %  $Ni_{\text{äq}}^{\alpha'}$  und mit abnehmendem  $Ni_{\text{äq}}^{\alpha'}$  HGE vermehrt auftritt [137].

Erwähnenswert ist bei den dargestellten Berechnungsansätzen (Gl. 2.26, 2.27 bis 2.28), dass neben den Austenitbildnern ( $Ni_{\text{äq}}^{\text{Sch}}$ ) auch Ferritbildner ( $Cr_{\text{äq}}^{\text{Sch}}$ ) zur Austenitstabilität beitragen. Eine gute Erläuterung bietet in diesem Zusammenhang das Schaeffler-Diagramm. Demnach muss zu einem bestimmten Ni-Äquivalent auch ein entsprechendes Cr-Äquivalent vorliegen, um eine einphasige austenitische Mikrostruktur zu gewährleisten. Dies bedeutet aber keinesfalls, dass ausschließlich ein hohes Ni-Äquivalent für die Stabilisierung der austenitischen Phase erforderlich ist, sondern, dass bei einem geringen Ni-Äquivalent eine begrenzte Steigerung des Cr-Äquivalents nötig ist, um eine Stabilisierung des Austenits bei RT einzuleiten. Bezugnehmend auf das Schaeffler-Diagramm, stabilisieren die Ferritbildner zunehmend die austenitische Kristallstruktur bis zu einem  $Cr_{\text{äq}}^{\text{Sch}}$  von etwa 18 %. Darüber hinaus wird der Austenit zu Gunsten des Ferrits destabilisiert.

### Empirische Berechnung der Stapelfehlerenergie

Die SFE von austenitischen Stählen kann abhängig von der chemischen Konstitution empirisch berechnet werden. Dazu werden für verschiedene Legierungssysteme unterschiedliche Berechnungsansätze vorgeschlagen [138–144].

Im Gegensatz zu den konventionellen linearen Berechnungsansätzen beschreiben *Qi-Xung et al.* [145] einen nicht linearen Zusammenhang zwischen den LE. Wie in Gl. 2.29 dargestellt, werden hier Interaktionen zwischen einigen LE berücksichtigt sowie deren Konzentrationseinfluss [145].

$$\begin{aligned} SFE_{\text{EMP}}^{\text{XUN}}(\text{mJ}/\text{m}^2) = & SFE_{\text{EMP}}^{\text{Fe}} + 1,59Ni - 1,34Mn + 0,06Mn^2 - 1,75Cr \\ & + 0,01Cr^2 + 15,21Mo - 5,59Si - 60,69\sqrt{C + 1,2N} \\ & + 26,27(C + 1,2N)\sqrt{Cr + Mn + Mo} \\ & + 0,61\sqrt{Ni(Cr + Mn)} \end{aligned} \quad (2.29)$$

Hierbei entspricht  $SFE_{\text{EMP}}^{\text{Fe}}$  einer berechneten SFE bei RT für reines  $\gamma$ -Fe mit einem Wert zwischen 36 und 42 mJ/m<sup>2</sup>, die Legierungsgehalte werden in Ma.-% eingesetzt. Der in Gl. 2.29 genannte empirische Ansatz zur SFE-Berechnung ist für ein breites Spektrum an austenitischen Legierungssystemen geeignet, sofern das Basismetall Fe einen Gehalt von mindestens 55 Ma.-% aufweist. Weiterhin sind die maximalen Gehalte der berücksichtigten Legierungselemente Mn ( $\leq 40$  Ma.-%), Cr ( $\leq 25$  Ma.-%), Ni ( $\leq 40$  Ma.-%), Mo ( $\leq 40$  Ma.-%), Si ( $\leq 40$  Ma.-%) und C+N ( $\leq 0,45$  Ma.-%) festgelegt [145].

### Thermodynamische Berechnung der Austenitstabilität

Betrachtet werden im Folgenden die computergestützten Berechnungen bzgl. der thermodynamischen Gleichgewichtstemperatur  $T_0$ , der Gibbsenergiedifferenzen zwischen der kfz-Kristallstruktur der Metallmatrix und der ferritischen Phase des krz- $\alpha'$ -Martensits  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$  sowie dem SF bzw. des  $\epsilon$ -Martensits mit hdp-Kristallstruktur  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{HCP}}$ .

Im thermodynamischen Gleichgewicht befinden sich zwei Phasen mit einer identischen chemischen Zusammensetzung bei der sog.  $T_0$ -Temperatur, vorausgesetzt die Diffusion wird unterdrückt. Am Beispiel der Festkörperumwandlung des Austenits in Ferrit bedeutet dies energetisch betrachtet, dass die Gibbsenergie der kfz-Phase  $G^{\text{FCC}}$  identisch mit der krz-Phase  $G^{\text{BCC}}$  ist. Daraus resultiert eine vollständige Kompensation der Gibbsenergien beider Phasen bei  $T_0$ , die Gibbsenergiedifferenz  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$  beträgt null. Folglich ist keine chemische Triebkraft für eine Phasenumwandlung vorhanden. Damit diese eingeleitet werden kann, muss  $T_0$  deutlich unterschritten werden. Das heißt, es muss eine zusätzliche Triebkraft als Aktivierungsenergie aufgebracht werden, um das System in einen metastabilen Zustand zu überführen und eine Änderung der Kristallstruktur zu erzwingen [146]. Die für die Phasenumwandlung von kfz zu krz nötige Triebkraft ergibt sich aus  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$  und kann dem System thermisch, mechanisch und/oder magnetisch zugeführt werden. Die notwendige Unterkühlung für die martensitische Umwandlung bei  $M_s$  kann mit Gl. 2.30 ausgedrückt werden [147].

$$\Delta T = T_0 - M_s \quad (2.30)$$

Ist die  $M_s$ -Temperatur bekannt, kann die für eine martensitische Phasenumwandlung nötige Triebkraft über thermodynamische Berechnungen abgeschätzt werden, vorausgesetzt alle LE bleiben im Kristallgitter gelöst, mit der Folgerung, dass die chemische Zusammensetzung der Metallmatrix sich nicht ändert. Äußere Schubspannungen und der Widerstand gegen plastische Scherung beeinflussen die Bildung und Ausbreitung der martensitischen Kristallstruktur in der sonst austenitischen Metallmatrix. Während  $\Delta T$  von den Mechanismen der Martensitentstehung und -propagation abhängt, wird  $T_0$  von der chemischen Konstitution, dem Ordnungsgrad und der hydrostatischen Spannung bestimmt [147]. Unterhalb von  $T_0$  ändern sich die Stabilitätsverhältnisse von der Phase mit der höheren Gibbsenergie zu Gunsten der Phase mit der niedrigeren Gibbsenergie [35]. Daher kann die  $T_0$ -Temperatur als kritische thermodynamische Größe, im Hinblick auf die Abschätzung der Austenitstabilität, betrachtet werden.

Für die Destabilisierung eines metastabilen Austenits bei RT ist, wie bereits erwähnt, eine Triebkraft für die martensitische Umwandlung erforderlich. Um die thermische Phasenstabilität zu beschreiben, eignet sich die Betrachtung der Phasenstabilität über die Differenz der Gibbsenergien zwischen der austenitischen und der martensitischen Phase [44]. Thermisch induziert wird die Martensitumwandlung unterhalb der  $M_s$ -Temperatur. Dazu ist eine kritische Triebkraft  $\Delta G_{\text{therm}}^{\text{krit}}$  notwendig. Ausgehend von der  $T_0$ -Temperatur wird mit stetig abnehmender Temperatur die austenitische Phase durch eine zunehmend negativere Gibbsenergiedifferenz, zu Gunsten der martensitischen Phase, destabilisiert. Beim Erreichen einer kritischen Gibbsenergiedifferenz  $\Delta G_{\text{therm}}^{\text{krit}}$ , bei  $M_s$ , wird die martensitische Phasenumwandlung eingeleitet. Im Temperaturbereich zwischen  $T_0$  und  $M_s$  ist die austenitische Kristallstruktur metastabil [146]. Reicht die thermische Triebkraft  $\Delta G_{\text{therm}}$  infolge einer Unterkühlung nicht aus, kann die martensitische Umwandlung entweder durch eine zusätzlich mechanisch  $\Delta G_{\text{mech}}$  und/oder magnetisch  $\Delta G_{\text{mag}}$  induzierte Triebkraft aufgebracht werden [148–151]. Allerdings muss die

Summe der thermomechanischen Triebkraft gleich der kritischen Gibbsenergiedifferenz  $\Delta G_{\text{therm}}^{\text{krit}}$  bei  $M_s$  sein und kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$\Delta G_{\text{therm}}^{\text{krit}} = \Delta G_{\text{therm}} + \Delta G_{\text{mech}} + \Delta G_{\text{mag}} \quad (2.31)$$

Aufgrund der mechanischen Komponente  $\Delta G_{\text{mech}}$ , erfolgt die Martensitumwandlung zwischen  $T_0$  und  $M_s$  bei der  $M_d$ -Temperatur. Der mechanische Beitrag  $\Delta G_{\text{mech}}$  resultiert aus der spannungsinduzierten Verzerrungsenergie durch eine äußere Beanspruchung [152, 153]. Thermodynamisch kann die Austenitstabilität über die Differenz der freien Enthalpie zweier Phasen wie folgt dargestellt werden:

$$\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}} = G^{\text{BCC}} - G^{\text{FCC}} \quad (2.32)$$

Hierbei entspricht  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$  aus Gl. 2.32 der Gibbsenergiedifferenz zwischen der austenitischen und der ferritischen Phase, welche als  $\text{krz-}\alpha'$ -Martensit angenommen werden kann. Liegt die Gibbsenergiedifferenz oberhalb des Grenzwertes von  $-2100 \text{ J/mol}$  ( $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}} \geq -2100 \text{ J/mol}$ ), wird angenommen, dass die austenitische Kristallstruktur stabil gegen eine thermomechanische Phasenumwandlung ist [154]. Je positiver der  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$ -Wert ist, umso stabiler ist der Austenit. Eine Umkehrung des Vorzeichens ist gleichbedeutend mit einer thermodynamisch stabilen Kristallstruktur. In diesem Fall ist  $G^{\text{FCC}} < G^{\text{BCC}}$  und damit die kfz-Kristallstruktur thermodynamisch stabil.

Gleiches gilt für die Abschätzung der Austenitstabilität gegenüber der Bildung von SF bzw. von  $\varepsilon$ -Martensit mit einer hdp-Kristallstruktur. Der Berechnungsansatz ist in Gl.2.33 dargestellt.

$$\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{HCP}} = G^{\text{HCP}} - G^{\text{FCC}} \quad (2.33)$$

### Thermodynamische Berechnung der Stapelfehlerenergie

Die SFE eines kfz-Kristallsystems kann indirekt auf Grundlage thermodynamischer Berechnungen abgeschätzt werden. Basierend auf den Theorien von *Hirt* [155] und *de Wit et al.* [156] muss zunächst der SF selbst geometrisch definiert werden, um letztlich die SFE eines kfz-Kristallgitters thermodynamisch zu bestimmen. In diesem Zusammenhang beschreiben *de Wit et al.* [156] SF als räumliche Defekte in einem definierten Volumen, während *Hirt* [155] SF als ebene Flächendefekte annimmt. Beide Betrachtungen können wie folgt kombiniert werden. In einem kfz-Kristallgitter entstehen SF innerhalb der dichtest gepackten Kristallebenen, entweder durch eine eingeschobene Ebene oder infolge der Elimination einer Ebene [34, 66, 70, 157]. Bei lokaler Betrachtung des auf einer Ebene entstehenden SF handelt es sich somit um einen Flächendefekt. Global betrachtet, beeinflusst der entstehende SF die direkte Umgebung, also das Volumen, und kann folglich auch als räumlicher Defekt angesehen werden [70, 158]. Grundsätzlich wird ein SF in einem kfz-Kristallgitter als dünne hexagonal dichtest gepackte Ebene beschrieben, welche durch eine Phasengrenze von der umgebenden Matrix separiert ist. Nach *Olsen & Cohen* [70, 158] kann die Nukleation eines SF in einem sonst idealen Kristallgitter über eine Fehlerenergie, die SFE, wie folgt ausgedrückt werden.

$$\text{SFE} = n\rho_A(\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{HCP}} + E^{\text{str}}) + 2\sigma^{\gamma/\text{SF}} \quad (2.34)$$

Dabei beinhaltet der Ausdruck  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{HCP}}$  die Differenz der chemischen Triebkraft (Gibbsenergie) zwischen der ursprünglichen kfz-Phase ( $G^{\text{FCC}}$ ) und des entstehenden SF ( $G^{\text{HCP}}$ ), welche wesentlich

die SFE durch die  $\gamma \rightarrow \epsilon$ -Umwandlung bzw. die Bildung von SF beeinflusst. Der Parameter  $n$  beschreibt die Anzahl der am SF beteiligten atomaren Ebenen im Kristallgitter. Für die Berechnung der SFE gemäß Gl. 2.34 wird nur der intrinsische Typ eines SF berücksichtigt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass es sich bei intrinsischen SF um Keimbildungsorte für die hdp-Kristallstruktur des  $\epsilon$ -Martensits handelt, während extrinsische SF Embryonen für Zwillingsfehler darstellen [70]. An beiden Defekten sind nach *Olsen & Cohen* [70] genau zwei Atomebenen beteiligt. Daher entspricht der Parameter  $n$  aus Gl. 2.34 in beiden Fällen dem Wert 2. Die molare Oberflächendichte  $\rho_A$  entspricht der Dichte der Atome in der dichtest gepackten  $\{111\}$ -Ebene und wird in Mol pro Fläche angegeben. Des Weiteren beschreibt  $\sigma^{\gamma/SF}$  die Grenzflächenenergie der Phasengrenzen zwischen der kfz Metallmatrix und einem SF. Die Verzerrungsenergie  $E^{str}$  berücksichtigt den Grad der Kohärenz zwischen dem Kristallgitter der kfz Metallmatrix und dem hdp SF. In der Literatur wird  $E^{str}$  als annähernd konstant angenommen. Für FeMn-Systeme liegt die  $E^{str}$  unterhalb von 40 J/mol (ca. 2,5 mJ/m<sup>2</sup>) [159], während für FeNiCr-Systeme angenommen wird, dass eine  $E^{str}$  von 50 J/mol (ca. 3 mJ/m<sup>2</sup>) nicht überschritten wird [160]. *Olsen & Cohen* [70] halten den Einfluss der  $E^{str}$  in den untersuchten FeCrNi-Legierungen für vernachlässigbar. Dies begründen die Autoren anhand von Gitterparametermessungen, welche eine Kontraktion des Kristallgitters infolge der kfz  $\rightarrow$  hdp-Umwandlung ergaben. Aus der Kontraktion wurde eine  $E^{str}$  in der Größenordnung von 0,1 % der gemessenen Fehlerenergie berechnet [70]. Notwendige Bedingung für den beschriebenen Berechnungsansatz ist die Annahme einer einphasigen Kristallstruktur mit darin vollständig gelösten LE.

In der Literatur wird das Modell nach *Olsen & Cohen* [70] (Gl. 2.34) als Berechnungsgrundlage genutzt und um weitere Parameter erweitert, welche zu einer akkuraten Berechnung beitragen. Die zusätzlichen Einflussfaktoren fließen über die Gibbsenergie in die Berechnung der SFE ein. Dazu zählen die Berücksichtigungen des Einflusses der Korngröße  $\Delta G_{KG}$ , der Effekt von Suzuki-Seigerungen  $\Delta G_{seg}$  an Partial-Versetzungen (PV) sowie der magnetische Anteil  $\Delta G_{mag}$  [104, 105, 159, 161, 162].

Der Einfluss der Korngröße (KG) auf die SFE ist signifikant, sofern die KG deutlich weniger als 5  $\mu$ m beträgt [163]. Dies geht auch aus der Arbeit von *Saeed-Akbari et al.* hervor [105]. Die Autoren haben im Legierungssystem FeMnAlC einen Anstieg der SFE um 7 mJ/m<sup>2</sup> bestimmt, bei zugleich abnehmender KG von 150 auf 5  $\mu$ m. Unterhalb einer KG von 30  $\mu$ m nimmt die SFE annähernd exponentiell zu [106]. *Lee et al.* [106] erklären diesen Effekt unter der Annahme, dass die Korngröße ein geometrisches Hindernis für die Dissoziation der PV darstellt. Sobald das Korn kleiner als die mögliche Aufspaltungsweite der PV ist, kann der Gleichgewichtsabstand nicht eingestellt werden. Die SFE wird somit nicht vollständig reduziert. Große Körner haben dementsprechend einen geringen Einfluss auf die SFE. Der KG-Einfluss auf die Gibbsenergie kann mit Gl. 2.35 abgeschätzt werden [106].

$$\Delta G_{KG} = 170,06 \exp\left(\frac{-d_{KG}}{18,55}\right) \quad (2.35)$$

Demnach beträgt  $\Delta G_{KG}$  bei einer KG von  $d_{KG} = 50 \mu$ m etwa 12 J/mol ( $< 1$  mJ/m<sup>2</sup>). Damit ist der Energiebeitrag für  $KG > 50 \mu$ m vernachlässigbar klein.

Ein weiterer Energiebeitrag zur SFE durch lokale Entmischungen, in Form von sog. Suzuki-Wolken, kann über den Parameter  $\Delta G_{seg}$  in Gl. 2.34 berücksichtigt werden. Bei den Suzuki-Wolken handelt es sich um lokale Konzentrationsunterschiede (Seigerungen) im Bereich der den SF aufspannenden PV.

Der Einflussfaktor  $\Delta G_{\text{seg}}$  kann vernachlässigt werden, sofern der Suzuki-Effekt einen diametralen Verlauf der chemischen und elastischen freien Energie bewirkt und/oder sich die SFE-Berechnungen auf bzw. unterhalb RT beziehen, da in diesem Temperaturbereich die Diffusion von LE nicht ausreichend ist, um Seigerungeffekte gemäß Suzuki auszulösen [161].

Bezüglich des energetischen Beitrags zur SFE durch einen magnetischen Anteil  $\Delta G_{\text{mag}}$  muss konsequent zwischen FeMn- und FeCrNi-Austeniten differenziert werden. Sofern kein von außen signifikant einwirkendes Magnetfeld existiert und keine stabilen Anteile der ferromagnetischen  $\alpha$ -Phase im Gefüge vorliegen, ist der Einfluss von  $\Delta G_{\text{mag}}$  für die paramagnetischen kfz Stähle erst unterhalb der Néel-Temperatur  $T_N$  relevant, beim thermisch bedingten magnetischen Phasenübergang vom Paramagnetismus zum Antiferromagnetismus [44]. Dieser Phasenübergang wird durch eine Reduzierung der Gibbsenergie realisiert. Im Gegensatz zum Ferromagnetismus sind beim Antiferromagnetismus nicht alle magnetischen Momente parallel angeordnet, sondern werden bereits in der kristallografischen Größenordnung, der Einheitszelle, lokal kompensiert, sodass global betrachtet kein magnetisches Moment festzustellen ist [44]. Während FeCrNi Stähle die  $T_N$  erst im kryogenen Temperaturbereich ( $<100$  K) erreichen [164, 165], kann  $T_N$  in FeMn-Stählen, abhängig vom Mn-Gehalt, bereits oberhalb der RT liegen [104, 151, 166, 167]. Die unterschiedliche  $T_N$  der Legierungen FeMn und FeCrNi kann anhand Gl. 2.36, unter Berücksichtigung der LE in Ma.-%, erklärt werden [167, 168].

$$\begin{aligned} T_N(\text{K}) = & 99,81 - 1,37\text{Cr} - 3,14\text{Ni} - 12,68\text{Si} - 32,45\text{C} \\ & - 33,86\text{N} + 4,48\text{Mo} + 8,83\text{Mn} \end{aligned} \quad (2.36)$$

Demnach erniedrigen die Haupt-LE der FeCrNi-Legierungen die  $T_N$ , während das LE Mn die  $T_N$  signifikant erhöht. Dieser Effekt ist auf die zum Teil gegensätzlichen Wirkung des Mn auf die Austenitstabilität zurückzuführen, was auch aus der Berücksichtigung des Mn-Einflusses im Ni-Äquivalent nach Hull [169] mit den Termen  $+0,11\text{Mn} - 0,0086\text{Mn}^2$  und der Modifikation von *Rechsteiner* [170] mit  $+0,12\text{Mn} - 0,0086\text{Mn}^2$  hervorgeht. Daraus folgt, dass geringe Mn-Konzentrationen einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Austenitstabilität und den Magnetismus haben, während in Legierungen mit hohen Mn-Gehalten der Mn-Einfluss berücksichtigt werden muss. Dies zeigt sich vor allem in binären FeMn-Systemen, wo ein zunehmender Mn-Gehalt die antiferromagnetische Anordnung begünstigt [44]. Im Zusammenhang mit der SFE macht sich der Energiebeitrag  $\Delta G_{\text{mag}}$  in hoch-Mn-legierten FeMn(C)-Stählen, mit Gehalten oberhalb von 15 Ma.-% Mn, durch eine signifikante Zunahme der SFE bemerkbar [44, 104, 105, 162, 166]. Im Vergleich zum kfz Kristall zeigt die hdp-Phase des  $\epsilon$ -Eisens selbst im kryogenen Temperaturbereich bis  $T = 0,03$  K oder hohem Druck bis 21 GPa keine magnetische Ordnung [44]. Damit ist die paramagnetische Phase der hdp-Kristallstruktur stabil, vorausgesetzt die chemische Konstitution der hdp-Phase entspricht der kfz Metallmatrix.

Die Bestimmung der molaren Oberflächendichte  $\rho_A$  zur Berechnung der SFE kann entweder experimentell oder thermodynamisch erfolgen. Für den experimentellen Ansatz muss der Gitterparameter  $a_0$  der betrachteten Legierung bestimmt werden. Unter Verwendung thermodynamischer Berechnungen kann die molare Oberflächendichte  $\rho_A$  aus dem molaren Volumen  $V_m$  der betrachteten Phase abgeleitet werden. Wie aus den Gl. 2.37a [104] und 2.37b [161] hervorgeht, sind sowohl der Gitterparameter als auch das molare Volumen über die molare Oberflächendichte sowie die Avogadro-Konstante  $N_0$

miteinander verknüpft.

$$\rho_A = \frac{4}{\sqrt{3}a_0^2 N_0} \quad (2.37a)$$

$$\rho_A = \sqrt[3]{\frac{1}{V_m^2 N_0}} \quad (2.37b)$$

Auf Grundlage der genannten Gleichungen 2.37 ist es ebenfalls möglich, den Gitterparameter über thermodynamische Berechnungen aus dem molaren Volumen zu bestimmen und so den relativen Grad der Gitterverzerrung aufgrund von Phasenumwandlung abzuschätzen [171].

### 2.3.5 Rolle der Austenitstabilität in Relation zur Wasserstoffversprödung

Der in das Stahlgefüge eingedrungene und im Kristallgitter gelöste Wasserstoff interagiert mit Gefügestörungen bzw. -defekten. Diese lokalen Interaktionen haben eine auf den Werkstoff bezogene globale Wirkung, was sich in einer Änderung der mechanischen Eigenschaften äußert. Austenitische CrNi-Stähle sind wegen ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften für H-Anwendungen prädestiniert und können unter Betriebsbedingungen als beständig gegen H-induzierte Versprödung angesehen werden. Allerdings trifft dies nur für stabile Austenite zu, da diese eine hohe Verformungsfähigkeit sowie eine geringe Diffusionsgeschwindigkeit für Wasserstoff aufweisen [13]. Metastabile austenitische Stähle neigen wegen ihrer labilen Phasenstabilität, infolge einer mechanischen und/oder thermischen Beanspruchung, zu einer Umgitterung der kfz-Kristallstruktur. Unter einer hinreichenden plastischen Deformation entstehen als Folge größere Anteile an Verformungsmartensit in der sonst austenitischen Metallmatrix. Durch diese lokalen Phasenumwandlungen wird die austenitische Legierung empfindlich für H-Schädigungen [1, 3, 172]. Folglich weisen austenitische Legierungen, die nicht durch eine Phasenumwandlung auf eine plastische Verformung reagieren, einen hohen Widerstand gegen Wasserstoffversprödung auf. Die Neigung der Phasenumwandlung ist an die Phasenstabilität der austenitischen Metallmatrix geknüpft. Damit einhergehend ist auch die Stabilität des paramagnetischen Grundzustands (s. Abschn. 2.3.3).

Im Gegensatz zum AISI 304 ist die Legierung AISI 310S stabil gegen die Bildung von Verformungsmartensit ( $\alpha'$ -Martensit) und das selbst bei Ermüdungsversuchen im kryogenen Temperaturbereich um 4 K [173]. Dennoch beeinflusst der im Kristallgitter gelöste Wasserstoff das mechanische Verhalten von stabilen austenitischen Stählen. In Untersuchungen an den kommerziellen Stählen AISI 304 und AISI 310S haben *Ulmer et al.* [174] mit steigender H-Konzentration eine Abnahme der plastischen Verformungsfähigkeit in beiden Legierungen beobachtet. Bereits bei geringen H-Konzentrationen wurde ein signifikanter Duktilitätsverlust des AISI 304 festgestellt, während die Abnahme der Bruchdehnung beim AISI 310S vernachlässigbar klein war. Erst hohe H-Konzentrationen bewirkten beim AISI 310S einen Duktilitätsverlust. Demnach konnte eine schädliche Wirkung des Wasserstoffs, selbst bei stabilen austenitischen Stählen wie dem AISI 310S, ausgemacht werden. Obwohl die Legierung AISI 310S selbst nach kryogenen Ermüdungsversuchen keinen  $\alpha'$ -Martensit aufweist [173], nimmt die Bruchdehnung mit steigenden H-Gehalten ab [174]. Somit ist die schädliche Wirkung des Wasserstoffs nicht zwangsläufig an die Existenz von verformungsinduziertem  $\alpha'$ -Martensit gebunden [175–178]. Nichtsdestotrotz begünstigt verformungsinduzierter  $\alpha'$ -Martensit die Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung, bedingt durch den höheren Diffusionskoeffizienten des Wasserstoffs im



krz-Kristallgitter des  $\alpha'$ -Martensits [174, 179].

Erfolgt eine verformungsinduzierte Phasenumwandlung der kfz Metallmatrix in krz- $\alpha'$ -Martensit, ändert sich auch die Reaktion des Werkstoffs auf Schädigungen unter  $H_2$ -Atmosphäre. Die Wirkung von atomarem Wasserstoff auf das Fortschreiten von Ermüdungsrissen in  $H_2$ -Atmosphäre haben *Birenis et al.* [180] am krz-Kristallgitter des  $\alpha$ -Fe untersucht. Demnach ist die Rissinitiierung unter  $H_2$ -Atmosphäre vom Gasdruck abhängig. Mit zunehmendem  $H_2$ -Gasdruck erfolgt die Risseinleitung deutlich früher als an Luft. Oberhalb eines kritischen Spannungsintensitätsfaktors ist die Rissinitiierung nahezu unabhängig vom  $H_2$ -Gasdruck [180]. Im Unterschied zu Versuchen an Luftatmosphäre wird unter der Anwesenheit von Wasserstoff die Bildung von Zellen oder Subkörnern in der Rissumgebung drastisch reduziert. Folglich ist das frühzeitige Materialversagen des krz Metalls unter  $H_2$ -Atmosphäre an die Wechselwirkung des Wasserstoffs mit den Versetzungen geknüpft. In diesem Kontext konnte unter  $H_2$ -Gasatmosphäre unmittelbar unterhalb der Bruchoberfläche eine signifikant verringerte Verformungsfähigkeit der Versetzungsstrukturen festgestellt werden [180].

Für den Widerstand gegen H-Schädigungen ist die Duktilität des Materials maßgeblich. In austenitischen CrNi-Stählen ist die Empfindlichkeit der Duktilität gegenüber dem H-Einfluss abhängig von der Austenitstabilität [45] und dementsprechend auch vom Verformungsmechanismus. Neben der Anfälligkeit für die Bildung von verformungsinduzierten krz- $\alpha'$ -Martensit spielen auch Verformungsmechanismen, welche keine Phasenumwandlung zur Folge haben (s. Abschn. 2.3.1), eine signifikante Rolle im Zusammenhang mit der Wasserstoffversprödung von austenitischen CrNi-Stählen. Abhängig vom Ni-Gehalt und damit auch von der Austenitstabilität (Gl. 2.26, 2.27 und 2.28), wird der Verformungsmechanismus beeinflusst. Eine genaue Erläuterung der Verformungsmechanismen von austenitischen CrNi-Stählen ist Abschn. 2.3 zu entnehmen. Ausgehend von hohen Ni-Gehalten (Austenitstabilität  $\uparrow$ ), erfolgt die Verformung über das Versetzungsgleiten, wobei Hindernisse von Versetzungen durch das Quergleiten umgangen werden können. Mit abnehmenden Ni-Gehalten (Austenitstabilität  $\downarrow$ ) sind die Versetzungen auf der aktiven Gleitebene gebunden und können nur planar gleiten. Mikrostrukturell äußert sich die Verformung durch planare Gleitprozesse über die im Gefüge entstehende Gleit- bzw. Scherbänder. Eine weitere Verringerung der Austenitstabilität durch Reduzierung des Ni-Gehalts führt unter plastischer Verformung zu einer mechanisch induzierten Zwillingsbildung, welche keine Änderung der ursprünglichen kfz-Kristallstruktur bewirkt. Folglich basieren die erwähnten Verformungsmechanismen auf Versetzungsreaktionen. Durch den Einfluss von atomarem Wasserstoff wird die Scherung, verstärkt in einzelnen Gleitebenen, lokalisiert, was wiederum einen spröden Scherbruch begünstigt [174]. In jedem Fall wird zumindest das Gleitverhalten von Versetzungen beeinflusst, auch wenn es sich bei der Schädigung um ein makroskopisch duktiles Materialversagen handelt. Das Spannungsfeld von Versetzungen begünstigt eine reversible Agglomeration von H-Atomen, wodurch die lokale H-Konzentration signifikant ansteigt. Diese lokale Anreicherung von Wasserstoff in der unmittelbaren Umgebung von Schraubenversetzung unterbindet deren Möglichkeit zum Quergleiten [174]. In diesem Zusammenhang wird angenommen, dass Wasserstoff die Konfiguration von Stufenversetzungen stabilisiert [181]. Aufgrund des mangelnden Quergleitens kann ein aus der Verformung entstehender Versetzungsaufstau nicht mehr durch Relaxation gemindert werden, der Werkstoff verfestigt [174]. Wie in der Arbeit von *Birenis et al.* [180] beobachtet, kann die Lokalisierung von Verformungsstrukturen in einzelnen Gleitebenen das wasserstoffunterstützte Materialversagen in austenitischen Stählen mit geringem

Ni-Gehalt verschlimmern [39]. Lokale Inhomogenitäten im Gefüge wie Versetzungskerne und der Aufstau von Versetzungen, aber auch Bereiche in unmittelbarer Umgebung von Rissspitzen oder Grenzflächen zwischen einzelnen Körnern, Zwillingen und Partikeln wirken als H-Fallen (s. Abschn. 2.2.3) und können die lokale H-Konzentration extrem erhöhen. In diesem Kontext darf der Einfluss von Mikroseigerungen nicht vernachlässigt werden [174]. Lokale Konzentrationsunterschiede der LE können eine diskontinuierliche Phasenstabilität der kfz Metallmatrix von austenitischen CrNi-Stählen fördern. Mikroseigerungen können ebenfalls eine lokale Erhöhung der H-Konzentrationen verursachen. Dabei sind für austenitische CrNi-Stähle zwei Mechanismen naheliegend. Zum einen können mit Cr angereicherte Bereiche die H-Löslichkeit lokal erhöhen, zum anderen können labile Bereiche in den Seigerungszone verformungsunterstützt zu einer Änderung des lokalen Verformungsmechanismus führen, wodurch wiederum zusätzliche H-Fallen gebildet werden können.

Die metallphysikalische Größe der SFE eignet sich, um den Charakter der Verformungsmechanismen zu beschreiben. Wie in Abschn. 2.3.3 erläutert, ändert sich der Verformungsmechanismus mit abnehmender SFE ausgehend vom Versetzungsgleiten über die Zwillingsbildung bis hin zur martensitischen Phasenumwandlung ( $\varepsilon$ - und  $\alpha'$ -Martensit). Zugleich wird mit abnehmender SFE die austenitische Phase destabilisiert [182]. Aus dem erzwungenen planaren Gleiten durch den Einfluss von Wasserstoff kann eine Erniedrigung der SFE durch Wasserstoff abgeleitet werden, welche zur Änderung des Verformungsmechanismus beiträgt. Zudem erhöht gelöster Wasserstoff die  $M_s$ - und  $M_d$ -Temperatur für die  $\gamma \rightarrow \varepsilon$ -Umwandlung. Die Erhöhung der beiden Parameter  $M_s$ - und  $M_d$  wird auf die Erniedrigung der SFE durch Wasserstoff zurückgeführt [47]. Im Allgemeinen leisten Einflussfaktoren, welche die SFE erhöhen, einen wesentlichen Beitrag im Hinblick auf den Widerstand gegen ein H-unterstütztes Versagen. Die Desensibilisierung für H-Schädigungen kann sowohl über LE wie Ni, als auch thermisch über eine Erhöhung der Temperatur erfolgen [181]. In beiden Fällen wird ebenfalls die thermische Austenitstabilität erhöht.

Im Bezug auf austenitische rostfreie Stähle kann deren Empfindlichkeit für eine Wasserstoffversprödung als Funktion der Austenitstabilität verstanden werden. Auch wenn die Existenz von  $\alpha'$ -Martensit nicht zwangsläufig zu einem durch Wasserstoff induzierten Sprödbruch führt, steigt dennoch mit der Bildung und Ausbreitung der verformungsinduzierten krz-Phase in der austenitischen Metallmatrix das Risiko einer H-Schädigung [183–185].

## 2.4 Mechanismen der Wasserstoffversprödung

Der genaue Schädigungsmechanismus von Wasserstoff in Metallen beruht nicht auf einem trivialen Prozess, vielmehr basiert die eigentliche Schädigung auf chemischen und physikalischen Wechselwirkungen zwischen dem im Kristallgitter atomar gelösten H und dem Gefüge bzw. den Gefügebestandteilen der Legierung. Die resultierenden Interaktionen lassen sich nur schwer bis gar nicht experimentell nachweisen, was auch mit der Flüchtigkeit des gelösten H-Atoms zusammenhängt. Bei der Betrachtung der durch Wasserstoff hervorgerufenen Schädigungsmechanismen müssen sowohl die Atmosphäre bzw. die Betriebsbedingungen als auch die chemische Konstitution der verwendeten metallischen Werkstoffe berücksichtigt werden. In jedem Fall müssen die Ausgangsbedingungen der Wasserstoffversprödung differenziert werden. Bei der inneren Wasserstoffversprödung (IHE, engl. Internal Hydrogen Embritt-

lement) ist der Wasserstoff ohne äußeren Einfluss bereits im Kristallgitter gelöst und reichert sich in Bereichen mit einer hohen hydrostatischen Zugspannung an. Die Rissbildung erfolgt erst durch eine Dauerbeanspruchung, die weit unterhalb der Fließspannung liegt. Bedingt die Wasserstoffversprödung eine Einleitung des Wasserstoffs aus der Umgebung, wird eine äußere Versprödung durch Wasserstoff induziert (HEE, egl. Hydrogen Environment Embrittlement). Hierbei erfolgt die Schädigung unter Dauerbelastung in  $H_2$ - oder  $H_2S$ -Gasatmosphäre durch unterkritisches Risswachstum (sub-critical cracking) [186]. In der vorliegenden Arbeit wird letzteres betrachtet. Im Hinblick auf austenitische rostfreie Stähle wird das Eindringen des Wasserstoffs erst durch äußere Einflüsse ermöglicht, welche die schützende Oxidschicht schädigen. Dazu gehören chemische und physikalische Belastungen. Bei der chemischen Belastung wird die H-Aufnahme durch korrosive Vorgänge (Metallauflösung) begünstigt, während die physikalische Beanspruchung durch eine plastische Verformung gekennzeichnet ist, was zu einer mechanischen Schädigung der Werkstoffoberfläche führt.

Grundsätzlich ist die Wasserstoffversprödung durch mehrere Mechanismen gekennzeichnet. Dennoch kann nach *Birnbaum* [187] die Ähnlichkeit der Erscheinungsform der durch Wasserstoff induzierten Versagen auf folgende charakteristische Merkmale reduziert werden:

- Signifikante Abnahme der Bruchdehnung bei marginaler Änderung der Fließspannung.
- Materialversagen durch Belastungen, die deutlich unterhalb der kritischen Spannung liegen.
- Je geringer die Dehnrage, umso ausgeprägter ist die Versprödung.
- Unter konstanter Last, unterhalb der Fließspannung, tritt das Versagen nach einer Inkubationszeit auf.
- Notwendigkeit einer kritischen lokalen H-Konzentration, um Bruch einzuleiten.

Die hier genannten, zum Teil völlig verschiedenen Einflussfaktoren haben einen unterschiedlich starken Einfluss auf das Ausmaß der Wasserstoffversprödung. Aufgrund der komplexen metallphysikalischen Interaktionen, sind in der Literatur zahlreiche Ansätze zur Beschreibung der Wasserstoffversprödung zu finden. Die gängigsten Ansätze für HIE und HEE beschreiben die Autoren *Dwivedi & Vishwakarma* in [188]. Gegenwärtig gelten die Modelle Hydrogen Enhanced Decohesion (HEDE), Hydrogen Enhanced Local Plasticity (HELP) und Adsorption-Induced Dislocation Emission (AIDE) als anerkannt und werden, einzeln oder in Kombination, zur Beschreibung der H-Schädigung von austenitischen rostfreien Stählen genutzt [188]. Durch die Kombination aus AIDE, HEDE und HELP kann die Entwicklungsphase der Schädigung auf die jeweils dominierenden Mechanismen zurückgeführt werden.

### 2.4.1 Hydrogen Enhanced Decohesion (HEDE)

Der HEDE-Mechanismus basiert auf der Annahme einer inhomogenen Verteilung des Wasserstoffs im Kristallgitter und der Wechselwirkung zwischen dem atomar gelösten H und den Matrixatomen. Der Schädigungsprozess selbst wird durch eine Erniedrigung der Kohäsionskräfte zwischen den Matrixatomen eingeleitet [188, 189]. Dabei agglomerieren die H-Atome lokal in Gitterbereichen, die innerhalb von Zugspannungsfeldern liegen. Die Druckspannungsfelder der interstitiellen Atome hingegen bewirken einen Abbau der elastischen Energie. Durch eine spannungsinduzierte Diffusion folgen die H-Ansammlungen dem Spannungsverlauf in Richtung höherer Spannungen [189]. Zu den möglichen

spannungsbeanspruchten Zonen, die eine lokale H-Agglomeration begünstigen, zählen Gefügeinhomogenitäten. Dazu gehören insbesondere Bereiche von atomar scharfen Rissspitzen, Regionen vor Rissspitzen, die durch Abschirmungseffekte von Versetzungen zu einem Zugspannungsmaximum führen sowie Bereiche mit maximaler hydrostatischer Spannung [186]. Aus der örtlichen Anreicherung an H-Atomen resultiert eine Herabsetzung der atomaren Bindung, die Trennfestigkeit des Werkstoffs nimmt ab [189].

Die Dekohäsion ist an die Elektronenstruktur der Metalle geknüpft. Eine wesentliche Rolle spielen die nicht vollständig gefüllten 3d-Orbitale der Übergangsmetalle. Der interatomare Abstand zwischen den Übergangsmetallen wird durch Abstoßungskräfte eingestellt. Hervorgerufen werden diese durch die Überlappung der Elektronen aus den d-Bändern der Übergangsmetalle [190]. Dringt atomarer H in die Metallmatrix ein, interagiert dieser mit den Matrixatomen. Dabei füllen die Valenzelektronen aus dem s-Orbital der H-Atome die d-Schalen der Matrixatome. Somit verlieren die H-Atome ihre Neutralität [189]. Die zunehmende Elektronendichte in den d-Bändern ist verantwortlich für die parallel ansteigenden Abstoßungskräfte zwischen den Übergangsmetallen und die damit verbundene Abnahme der Kohäsion des Metallgitters [190].

Kritisch zu bewerten ist der bislang fehlende experimentelle Nachweis des HEDE-Modells [52]. In austenitischen rostfreien Stählen konnte bisher keine Dekohäsion beobachtet werden. Zudem gibt es nur wenige belastbare Belege, welche das HEDE-Modell anhand der H-Schädigung von austenitischen Stählen unterstützen [39]. Dennoch ist der HEDE-Mechanismus legitimiert. Unterstützt wird das HEDE-Modell durch die Tatsache, dass atomarer H bevorzugt in Bereiche mit einem erhöhten Spannungszustand diffundiert und sich an diesen anreichert (s. Abschn. 2.2.3). Darüber hinaus bestätigen quantenmechanische Berechnungen die Hypothese der abnehmenden atomaren Kohäsion im Zusammenhang mit einer lokalen H-Anreicherung. Diese schädliche Wirkung des Wasserstoffs auf die atomare Bindung konnte bisher nicht experimentell validiert werden, was auch mit der mangelnden technischen Umsetzbarkeit zusammenhängt [52, 186].

Einer der wenigen indirekten experimentellen Nachweise für die Dekohäsionstheorie beruht auf der Beobachtung einer Verringerung des Öffnungswinkels der Rissspitze mit zunehmender H-Konzentration. Dabei wurden in situ Versuche bezüglich des Rissspitzenöffnungswinkels in Abhängigkeit der Temperatur und des H<sub>2</sub>-Gasdrucks durchgeführt. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass das dekohäsionsbasierende Risswachstum mit einem abnehmenden Winkel zwischen den aktiven Gleitebenen zunehmend dominiert gegenüber dem Gleitmechanismus der Rissspitze [52, 191]. Ein weiteres Indiz für die Schwächung der Kohäsion durch Wasserstoff basiert auf den Resultaten aus einer experimentellen Feldverdampfung von wasserstoffbeladenen Oberflächenatomen [192].

Anhand von theoretischen Berechnungen haben *Simonetti et al.* [193] die Auswirkung einer H-induzierten Änderung der Elektronenstruktur auf die chemische Bindung untersucht. Dabei konnte anhand von CrNi-Legierungen auf Fe-Basis ein Elektronenübergang aus den 4p- und 3d-Orbitalen der Übergangsmetalle Fe, Cr und Ni auf das angrenzende H-Atom beobachtet werden. Infolge dieser Wechselwirkungen werden die metallischen Bindungen geschwächt, sofern die Elektronen der metallischen Atome mit dem des Wasserstoffs wechselwirken. Bei einer solchen atomaren Interaktion wird die atomare Bindung zwischen Cr und den Atomen der Metallmatrix signifikant durch die Valenzelektronen der H-Atome beeinflusst. Im Vergleich zu Fe und Ni zeigt die Cr-H-Bindung eine starke Überlappung der interagierenden Elektronen beider Elemente. Folglich geht der gelöste Wasserstoff, zu Unguns-

ten der Metall–Metall-Bindung, eine H–Metall-Bindung ein, was wiederum zu einer Schwächung der Kohäsion zwischen den Matrixatomen führt [193].

### 2.4.2 Hydrogen Enhanced Localized Plasticity (HELP)

Der HELP-Mechanismus beschreibt die H-unterstützte Schädigung als Folge einer zunehmenden Versetzungsbewegung durch Wasserstoff. Dieser Effekt beruht auf der Annahme einer durch den im Metallgitter gelösten Wasserstoff erleichterten Versetzungsbewegung [194–196]. Als Ausgangspunkt für den HELP-Mechanismus sind Zonen mit einer Anreicherung an Wasserstoff definiert, welche in der unmittelbaren Umgebung von Rissspitzen liegen. Begünstigt wird die Agglomeration von Wasserstoff im Bereich von Rissspitzen aufgrund der hier vorliegenden inneren hydrostatischen Spannung (IHE) oder durch den von außen, über die Absorption an der Rissspitze (HEE), eindringenden Wasserstoff. Als Folge nimmt die Versetzungsaktivität innerhalb der mit Wasserstoff angereicherten Zonen zu [186]. Dieser Prozess erscheint zunächst widersprüchlich in Anbetracht der Wasserstoffversprödung, da die Erhöhung der Versetzungsmobilität zugleich eine zunehmende Duktilität impliziert [52]. Allerdings ist der Effekt örtlich eng eingegrenzt. Folglich wird eine Zunahme der Plastizität ausschließlich lokal durch H-Ansammlungen begünstigt und führt zu einem lokalisierten plastischen Versagen. In diesem Kontext wird durch den Einfluss von Wasserstoff eine Abnahme der Scherfestigkeit angenommen. Im Hinblick auf austenitische CrNi-Stähle bedeutet dies eine Einleitung des Bruchprozesses auf den aktiven {111}-Gleitebenen. Charakteristisch für den HELP-Mechanismus ist die Auslösung einer plastischen Dehnung durch Anlegung einer geringen unterkritischen Spannung. Diese Reaktion wird auch als Erweichungseffekt (softening effect) bezeichnet [52].

Im Unterschied zu einer H-freien Schädigung wird durch den, im Bereich einer Rissspitze, lokal angereicherten Wasserstoff die Koaleszenz von Mikroporen beschleunigt. Dieser Prozess induziert wiederum ein unterkritisches Risswachstum (sub-critical crack growth). Abhängig davon, ob die mit Wasserstoff angereicherten Zonen innerhalb von Körnern oder nahe der Korngrenzen lokalisiert sind, verläuft der Risspfad transgranular oder intergranular [186]. Gemäß dem HELP-Modell wird das elastische Spannungsfeld von Versetzungen durch die umgebene Cottrell-ähnliche H-Atmosphäre abgeschirmt, wodurch das elastische Spannungsfeld der Versetzungen verringert wird. Damit einhergehend ist eine abnehmende Interaktion zwischen den Versetzungen, was wiederum die Versetzungsmobilität und damit auch das lokalisierte Gleiten erleichtert [52, 195]. Der vom atomar gelösten H induzierte Abschirm-Effekt und die daraus resultierenden Interaktionen zwischen Versetzungen werden von *Gavriljuk et al.* [197] in drei Teilschritten zusammengefasst. Demnach wird durch den Einfluss von Wasserstoff zunächst die gegenseitige Abstoßung von Versetzungen reduziert. Damit einhergehend ist die Verringerung der notwendigen Spannung um Versetzungsquellen zu aktivieren, die Mobilität von Versetzungen anzuregen bzw. zu beschleunigen und der Abstand zwischen gleichgerichteten Versetzungen zu verringern. Bezogen auf eine aktive Gleitebene hat dies eine signifikante Erhöhung der lokalen Versetzungsdichte zur Folge und es entsteht ein Spannungsgradient. Dabei ist die Spannung im Bereich der führenden Versetzung am höchsten. Als Konsequenz lösen bereits geringe Spannungen das vorzeitige Öffnen der Kristallstruktur aus, die Rissinitiierung und -ausbreitung wird eingeleitet [197]. Die Effektivität des Abschirmungseffektes ist abhängig von der Bindungsenthalpie zwischen den H-Atomen und den Versetzungen, sowie der daraus resultierenden Dichte der H-Atmosphären, welche die Versetzungen umgeben [197]. Gemäß der Arbeit von *Gavriljuk et al.* müssen neben dem durch

Wasserstoff induzierten Abschirm-Effekt weitere Mechanismen, welche einen stärkeren Einfluss aufweisen, zur Klärung der schädlichen Wirkung von Wasserstoff berücksichtigt werden [197].

Auf eine äußere mechanische Belastung und die daraus resultierende Dehnung werden als Antwort auf die Last Atome verschoben. Ob der Werkstoff über eine plastische Verformung oder über sprödes Materialversagen auf die Belastung reagiert, hängt maßgeblich von dem Charakter der atomaren Bindung ab. Dieser wird im Allgemeinen durch die Interaktion von äußeren Elektronen bestimmt und ist für das Verformungsverhalten des Werkstoffs verantwortlich [197]. Der beschriebene Einfluss der Elektronenstruktur auf das globale Werkstoffverhalten kann auch lokal auf den HELP-Mechanismus übertragen werden. Ab initio Berechnungen, experimentell validiert durch Elektronenspinresonanzversuche, der Elektronenstruktur im Valenzband von Wasserstoff in einer Fe-Matrix, zeigen eine Zunahme der freien Elektronen. Die Zunahme der Anzahl an freien bzw. Valenzelektronen ist an die Zustandsdichte gekoppelt. In Fe-Basis-Legierungen bewirken bspw. hohe Ni-Konzentrationen eine Zunahme der Zustandsdichte von d-Elektronen im Bereich der Fermi-Kante [198]. In austenitischen CrNi- [197, 199] bzw. CrMn-Stählen [200] steigt durch den H-Einfluss die Konzentration an freien Elektronen signifikant an, wodurch eine metallische Bindung zwischen den H-Atomen und den Matrixatomen begünstigt wird. Durch die Wechselwirkung zwischen H-Atomen und den Versetzungen werden diese durch Elektronen der H-Atmosphäre begleitet. Weitere H-Atome reichern sich im Spannungsfeld der Versetzungen an. In der unmittelbaren Umgebung von Versetzungen steigt so die Dichte der freien Elektronen in der H-Atmosphäre an. Dadurch wird die Versetzungsbewegung beschleunigt, was zu einer vorzeitigen plastischen Deformation führt. Als Folge dessen wird im Verlauf einer plastischen Verformung der metallische Bindungscharakter durch die H-Wolken erzeugt. Als Reaktion folgt eine lokale Verringerung des Schubmoduls für die Initiierung von Versetzungsquellen. Dies wird von einem Anstieg der Versetzungsdichte und der daraus resultierenden Zunahme des lokalen Spannungszustands begleitet. Der Werkstoff reagiert mit einem mechanischen Abbau der entstehenden Spannungen. Begünstigt durch die lokale Abnahme des Schubmoduls wird die Relaxation des Werkstoffs durch eine Rissinitialisierung und -ausbreitung erleichtert [197, 199, 201, 202].

Im Gegensatz zum HEDE-Mechanismus gibt es zahlreiche Arbeiten, welche die Theorie des HELP-Mechanismus durch experimentelle Nachweise unterstützen [203–207]. Die aus dem HELP-Mechanismus resultierende Interaktion zwischen Versetzungen unter dem Einfluss von Wasserstoff konnten *Ferreira et al.* [207] anhand der austenitischen Legierung AISI 310S mittels Transmissionselektronenmikroskop (TEM) beobachten. An der gleichen Legierung konnte, ebenfalls über TEM in-situ Versuche, die durch Wasserstoff induzierte Zunahme der Versetzungsaktivität an belasteten Folien unter H<sub>2</sub>-Gasatmosphäre nachgewiesen werden [208].

### 2.4.3 Adsorption-Induced Dislocation Emission (AIDE)

Der AIDE-Mechanismus basiert im Grunde auf den Grundlagen der bereits erläuterten HEDE- und HELP-Mechanismen und vereinigt diese [188]. Dabei beschreibt das AIDE-Modell eine ähnliche Schwächung der atomaren Kohäsion in den oberflächennahen Bereichen wie der HEDE-Mechanismus. Der Rissfortschritt wiederum basiert beim AIDE-Modell auf einem lokalisierten Abgleiten und ist somit vergleichbar mit dem HELP-Mechanismus. Anders als die HEDE- und HELP-Theorien beschreibt der AIDE-Mechanismus bereits die Adsorption sowie die daraus resultierende örtliche Agglomeration des Wasserstoffs im Bereich hoher Spannung wie bspw. lokalisiert an Risspitzen [52,

209]. Als Grundlage für das AIDE-Modell ist die Beobachtung von *Clum* [210] maßgeblich. Mithilfe der Feldionenmikroskopie konnte eine durch adsorbierten Wasserstoff erzwungene Bildung von Versetzungskernen an den Oberflächen von Fe-Legierungen nachgewiesen werden [210]. Nach der Definition von *Lynch* [186] beschreibt der Ausdruck „Adsorption-Induced“ (Adsorptionsinduziert) sowohl die Nukleation von Versetzungen als auch die anschließende Abkehr der gebildeten Versetzungen von der Rissspitze. Somit kann die durch H-Adsorption erleichterte Keimbildungsphase von Versetzungen an der Werkstoffoberfläche als ein charakteristisches Merkmal des AIDE-Modells angesehen werden.

Sobald die Keimbildung von Versetzungen erfolgt, bewegen sich die Versetzungen weg von der Rissspitze. Dabei wird die Versetzungsbewegung erst durch eine von außen angelegte Last bzw. durch die daraus resultierende Spannung aktiviert. Mikroskopisch betrachtet umfasst die Keimbildungsphase die Ausbildung von Versetzungskernen und simultan dazu eine kooperative Scherung von Atomen. Die Scherung wiederum verursacht das Aufbrechen sowie die Wiederherstellung von atomaren Bindungen über mehrere Atomabstände. Dieser Prozess kann durch den eingedrungenen und atomar gelösten H beschleunigt werden [211].

Abgesehen von dem Mechanismus der Versetzungsemission im Bereich von Rissspitzen, bezieht sich das AIDE-Modell unter konstanter oder monoton zunehmender Belastung auch auf die Entwicklung von Mikro- bzw. Nanoporen in unmittelbarer Nähe zu Rissspitzen. Die Porenbildung und deren Wachstum tritt bevorzugt im Schnittpunkt von Gleitlinien oder auch an weiteren Stellen auf, jedoch ausschließlich innerhalb der plastischen Zone vor den Rissspitzen. Aufgrund der lokalen Spannungsüberhöhung in der Umgebung der Rissspitzen, ist die erforderliche Spannung ausreichend hoch, um Versetzungen zu aktivieren und zu emittieren [39]. Die vor den Rissspitzen entstehenden Mikroporen begünstigen das Risswachstum. Zudem bewirken Mikroporen eine Schärfung der Rissspitzen durch einen kleineren Öffnungswinkel. Das Risswachstum selbst wird hauptsächlich durch den Prozess der Versetzungsemission, ausgehend von den Rissspitzen, eingeleitet [39].

Im Gegensatz zur inneren Wasserstoffversprödung (IHE), ist bei der äußeren Versprödung durch Wasserstoff (HEE) nicht die H-Diffusion entscheidend, sondern die Dissoziation von molekularem Wasserstoff und dessen Adsorption im Bereich von externen Rissspitzen. Durch die langsam wachsenden Risse beim HEE-Prozess kann der adsorbierte Wasserstoff zu den ausgebildeten Poren im Bereich vor der Rissspitze diffundieren und hier die schädigende Wirkung gemäß des AIDE-Modells einleiten. Dabei kann der Wasserstoff entweder interstitiell diffundieren oder über die Interaktion mit Versetzungen transportiert werden [211]. Im Fall von HEE werden die Einleitung und das Wachstum von Rissen durch den von außen zugeführten Wasserstoff unterstützt. Metallografisch und fraktografisch äußert sich dies durch eine höchst lokalisierte Plastizität und das Zusammenwachsen von Mikroporen in einer plastischen Zone [52]. Anders verhält es sich bei einem rein duktilen Bruch. Hierbei entstehen Versetzungen im plastischen Bereich. Diese bewegen sich unter dem Einfluss einer äußeren Last in Richtung der Rissspitzen und treten in diesen Bereichen aus. Dabei fördern die austretenden Versetzungen im plastischen Bereich, vor Rissspitzen, die Bildung von Nano- bzw. Mikroporen, was zu einer Schwächung des duktilen Werkstoffs führt und den Bruchfortschritt erleichtert [211].

Beim AIDE-Mechanismus erfolgt die Versprödung infolge der erleichterten Emission von Versetzungen durch den adsorbierten Wasserstoff. Dabei schwächt der atomar gelöste H die atomare Bindung und fördert so die Versetzungsemission auf geeigneten Gleitebenen, was wiederum zu einem lokalen Anstieg

der Versetzungsaktivität führt. Als Folge davon wird die Rissöffnung und somit das Risswachstum eingeleitet. Durch das Verbinden und Zusammenwachsen von Rissen und Poren wird der Bruch bereits bei geringen Dehnungen induziert [211]. Fraktografisch kann der AIDE-Mechanismus mit nanoskopischen Spaltbrüchen und interkristallinen Brüchen in Zusammenhang gebracht werden. Neben dem dominierenden AIDE-Mechanismus, können die Modelle der HEDE- und HELP-Theorie einen zusätzlichen Beitrag zum wasserstoffinduzierten Versagen leisten. Im Gegensatz dazu überwiegt beim ausschließlich spröden interkristallinem Versagen wahrscheinlich der HEDE-Mechanismus, mit moderater Unterstützung durch die Mechanismen AIDE und HELP. Beim Bruch entlang von Gleitbändern scheint dagegen der HELP-Mechanismus durch die Dehnungslokalisierung innerhalb der Gleitbänder zu dominieren [41].

Unterstützt wird der AIDE-Mechanismus durch den Nachweis erhöhter H-Konzentrationen auf Oberflächen von verschiedenen Materialien. Dabei werden die ansteigenden H-Gehalte explizit auf die Oberflächenadsorption von Wasserstoff zurückgeführt [210, 212, 213]. Darüber hinaus bestätigen atomistische Modelle [214–217] sowie mikroskopische Untersuchungen [218–220] die AIDE-Theorie. Aus den Untersuchungsergebnissen kann somit abgeleitet werden, dass unter bestimmten Voraussetzungen die Versetzungsemission durch Wasserstoff induziert wird.

Die Kombination aus den Mechanismen AIDE, HELP und HEDE kann abhängig vom Werkstoff und weiteren materialphysikalischen Variablen auftreten. So können sich bspw. die im Bereich von Rissspitzen durch AIDE gebildeten und emittierten Versetzungen, unterstützt durch den HELP-Mechanismus, leichter von der Rissspitze in das Materialvolumen bewegen. Dies hat zur Folge, dass die lokalen Spannungen mit der Versetzungsbewegung reduziert werden, was wiederum von einer Minimierung des Widerstands für nachfolgend emittierte Versetzungen begleitet ist. Zudem kann das durch AIDE dominierende Risswachstum innerhalb der Schnittstellen von Gleitbändern durch den HELP- oder HEDE-Mechanismus unterstützt werden. Der AIDE-Mechanismus führt zu einer Erhöhung der lokalen Spannungen. Bei Überschreitung einer kritischen Spannung, kann der AIDE-Mechanismus den HEDE-Prozess auslösen. Sobald sich die Rissspitze durch HEDE von dem Spannungsfeld der zuvor durch AIDE emittierten Versetzungen entfernt hat, setzt erneut der AIDE-Prozess ein [52].

#### 2.4.4 Defect Acting Agent (Defactant Concept)

Ein vergleichsweise neues physikalisches Modell zur Beschreibung der wasserstoffinduzierten Versprödung wurde kürzlich von *Kirchheim* als „Defactant Concept“ in [221, 222] postuliert. Dabei wird Wasserstoff als Defactant (DEFect ACTing AgeNT), ein schadhaft wirkendes Element angesehen [223]. Grundsätzlich betrachtet das Defactant Concept nur die Materialkomponenten als schädlich wirkend, welche in der Umgebung von lokalen Gefügedefekten agglomerieren und in diesen Bereichen einen Beitrag zur Reduzierung der Bildungsenergie von Defekten leisten [223]. Somit wirkt ein Defactant im Festkörper wie ein Surfactant (SURFace ACTive AgeNT), eine grenzaktive Substanz (Tensid), in der Flüssigphase [224]. Zu den berücksichtigten Defekten zählen u. a. Korngrenzen, Leerstellen, Stapelfehler und Versetzungen, aber auch Poren oder Rissoberflächen [221]. Diese lokalen Defekte wirken als H-Fallen, wie in Abschn. 2.2.3 erläutert. Demnach reichert sich der Wasserstoff im Bereich von Gitterfehlern an. Im Unterschied zum interstitiell gelösten Wasserstoff können die lokalen H-Anreicherungen im Bereich von Gitterstörungen eine örtliche Absenkung der Gesamtenergie des



Systems bewirken. Thermodynamisch betrachtet, wird dadurch die Neubildung von Defekten begünstigt [221, 222]. In diesem Kontext kann die Änderung der lokalen Bildungsenergie eines Defektes  $d\gamma$  über das Adsorptionsisotherm (Gl. 2.38) nach Gibbs beschrieben werden [221].

$$d\gamma = -\Gamma_x d\mu_x \quad (2.38)$$

Dabei entspricht  $\Gamma_x$  einer Überschusskonzentration des Elementes bzw. Defactants  $_x$  im Bereich des betrachteten Defektes, ausgelöst durch Seigerungseffekte. Der Parameter  $d\mu_x$  hingegen beschreibt das chemische Potential des Elementes  $_x$  [221].

Im Hinblick auf die Defektenergie  $d\gamma$  bewirkt ein negativer Wert ( $d\gamma < 0$ ) ein Absenken der Gesamtenergie des betrachteten Systems, wodurch die Oberflächen und Grenzflächen destabilisiert werden. Damit einhergehend ist die Bildung von neuen Defekten, was sich durch eine Erhöhung der Defektdichte äußert. Die fortschreitende Erzeugung von neuen Defekten setzt einen lokalen Konzentrationsüberschuss durch Anreicherung des gelösten Defactants im Bereich der potentiellen Defekt-Nukleationsstellen voraus. Dabei muss der Konzentrationsüberschuss dem des vorangegangenen Defektes entsprechen. Dies hat eine kontinuierliche Verarmung der umgebenden Matrix an Defactants zur Folge, wodurch auch das chemische Potential mit fortschreitender Defektneubildung herabgesenkt wird ( $-d\gamma \rightarrow 0$ ). Der Prozess der Defektneubildung endet beim Erreichen von  $d\gamma = 0$  [223]. Im Gegensatz dazu bewirkt eine positive Defektenergie ( $d\gamma > 0$ ) die Annihilation von Defekten. Dadurch werden Defactants in die umgebende Matrix freigesetzt und können sich im Bereich der noch verbliebenen Defekte anreichern. Das chemische Potential steigt an ( $+d\gamma \rightarrow 0$ ), bis die Defektenergie von  $d\gamma = 0$  erreicht ist. Aufgrund der beiden Annäherungsmöglichkeiten  $-d\gamma \rightarrow 0$  und  $+d\gamma \rightarrow 0$ , stellt  $d\gamma = 0$  einen metastabilen Gleichgewichtszustand dar [52, 223].

In Gegenwart von Wasserstoff wird die energetische Barriere für die Bildung von Versetzungsschleifen herabgesetzt, was mit einer Zunahme der lokalen Plastizität einhergeht [225–227]. Atomar gelöster H ist gemäß dem Defactant Concept verantwortlich für die Ausbildung von Knicken bzw. Krümmungen in Versetzungslinien sowie deren Bewegung an Schraubenversetzungen [52, 228]. Die Ausbildung von Krümmungen in Versetzungslinien begünstigen die Bildung von Versetzungsschleifen. Somit wird bereits durch die wasserstoffinduzierte Krümmung einer Versetzungslinie eine lokale Erweichung des Mischkristalls eingeleitet. Aufgrund der hohen Diffusionsgeschwindigkeit bewirkt Wasserstoff einen geringfügigen Anstieg der Aktivierungsenergie für die Ausbildung einer Krümmung in Versetzungslinien. Die Bewegung der Krümmung selbst wird durch den gelösten Wasserstoff verzögert. Dabei ist die lokale Verfestigung bzw. das örtliche Erweichen des Mischkristalls von der Geschwindigkeit der Versetzungen abhängig. Zunehmende H-Konzentrationen beeinflussen die Versetzungsmobilität. Somit wird die Geschwindigkeit der Knickbewegung einer Linienversetzung maßgeblich durch den H-Gehalt beeinflusst [52, 228]. Auf Grundlage der Gl. 2.38 kann die Absenkung der Nukleationsenergie für Versetzungen, durch den Einfluss von Wasserstoff, beschrieben werden. In diesem Kontext ist die homogene Nukleation von Versetzungen auf das Herabsetzen der Kohäsion zwischen den Kristallgittern zurückzuführen. Die Abnahme der Kohäsion wiederum wird durch das Absenken der Energie des Schermoduls (G-Modul) und der Linienenergie von Versetzungskernen eingeleitet. Damit einhergehend ist analog die Abnahme der SFE [224].

Neben der Berücksichtigung des Einflusses von Wasserstoff auf den Radius von Versetzungskernen ist die Implementierung der SFE, durch die Berücksichtigung der Linienenergie von Versetzungen,

ein wesentliches Merkmal des Defactant Concepts. Dadurch unterscheidet sich dieses Modell von den bisher erläuterten Mechanismen (HEDE, HELP und AIDE). Entscheidend für den Mechanismus des Defactant Concepts ist die Seigerung von Wasserstoff in die Umgebung von Gitterstörungen. Der hier gelöste Wasserstoff hat das Potential, die Defektenergie herabzusenken. Umgekehrt ist die Existenz einer lokalen H-Anreicherung notwendig, um die Bildungsenergie von Defekten zu reduzieren und so deren Nukleation bzw. Ausbreitung einzuleiten. Weiterhin ist die allgemeine Betrachtung von Defekten ein elementarer Bestandteil der hier beschriebenen Theorie. Demnach können jegliche, im Einfluss von Wasserstoff stehenden Defekte in unterschiedlichen Materialien mit dem Defactant Concept in Zusammenhang gebracht werden. Insbesondere der Prozess der homogenen Nukleation von Versetzungen kann auf der energetischen Betrachtungsweise des Defactant Concepts beschrieben werden [39].

Unterstützt wird die Theorie des Defactant Concepts durch die beobachtete Abnahme der Bildungsenergie von Versetzungsschleifen durch den Einfluss von Wasserstoff. Dabei wurde die Änderung der Bildungsenergie experimentell mittels Nanoindentation nachgewiesen [225]. In Bezug auf den Einfluss von Wasserstoff auf die Linienenergie von Versetzungen und die daraus resultierende Änderung der SFE, führen die Autoren *Barnoush et al.* [224] und *Leyson et al.* [229] auf den Mechanismus des Defactant Concepts zurück.

## Kapitel 3

# Probenmaterial und experimentelle Methoden

### 3.1 Probenmaterial

#### 3.1.1 Herstellungsrouten Probenmaterial

##### Konventionelle Referenzstähle

Für die Untersuchungen hinsichtlich der Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung wurden als Referenzwerkstoffe (RefLeg) die Stähle X2CrNi18-9 (1.4307 / AISI 304L) und X2CrNiMo17-14-3 (1.4435 / AISI 316L) geprüft. Die Herstellung der beiden Referenzlegierungen erfolgte konventionell nach dem Stranggussverfahren. Dabei wiesen die resultierenden Brammen eine quadratische Form mit einem Querschnitt von 265 mm auf. Im Anschluss an das Stranggießen erfolgte die Warmumformung durch Rundwalzen. Bei einer Umformtemperatur von 1200 °C wurden über mehrere Stiche aus den quadratischen Brammen das Halbzeug in Form von Knüppeln, mit einem runden Querschnitt ( $\varnothing$  30 mm), geformt. Der letzte Stich erfolgte bei einer Umformtemperatur zwischen 1080 und 1100 °C. Anschließend wurde das fertige Halbzeug bis auf 600 °C mittels Wasser abgeschreckt und abschließend an Luft bis auf RT abgekühlt.

##### Modelllegierungen im Labormaßstab

Auf Grundlage der Erstarrungssimulationen mittels Scheil erfolgte die Herstellung der Modelllegierungen (ModLeg) Fe18Cr8,5Ni (304-mod), Fe17Cr12Ni (305-mod), Fe17Cr12Ni2,5Mo (316-mod) und Fe18,5Cr8Ni (304-opti) per Blockguss im Labormaßstab. Alle Schmelzen zu je  $\approx$  3,2 kg wurden am Lehrstuhl Werkstofftechnik (LWT) der Ruhr-Universität in Bochum abgegossen und warm umgeformt. Die Warmumformung sowie die anschließende Wärmebehandlung erfolgten für alle Modelllegierungen unter identischen Prozessparametern.

Die schmelzmetallurgische Herstellung der Modelllegierungen erfolgte in einem Vakuum-Induktionsofen vom Typ IS 1/III der Firma Leybold-Heraeus GmbH & Co. KG. Dem Basismetall Fe (ARMCO) wurden die Grundelemente Cr und Ni zulegiert. Der Abguss aus einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel in eine konische Stahl-Kokille verhinderte die Poren- bzw. Lunkerbildung in Richtung des Speiserkopfes (Ingot). Vor dem Erschmelzen der Legierungen wurde ein Hochvakuum von etwa  $4 \cdot 10^{-3}$  mbar im

Ofenraum eingestellt. Anschließend erfolgte das Vorwärmen der Schmelzkammer auf ca. 850 °C. Diese Temperatur wurde für 5 min zum Entgasen gehalten. Daraufhin wurde die Temperatur sukzessiv bis auf die Gießtemperatur von etwa 1600 °C erhöht. Zugleich wurde in der Ofenkammer eine Argongasatmosphäre mit einem Druck von 600 mbar eingestellt. Die Homogenisierung der Schmelze erfolgte bei konstanter Gießtemperatur für etwa 5 min. Das LE Mo (Fe17Cr12Ni2,5Mo / 316-mod) wurde im Anschluss an das Homogenisieren der FeCrNi-Basissschmelze zulegiert.

Nach der vollständigen Erstarrung und Abkühlung des konischen Gussblocks auf RT wurden der Fuß sowie der Speiserkopf abgetrennt. Diese dienten der chemischen Analyse mittels Optischer Funkenemissionsspektrometrie (OES). Für die nachfolgende Warmumformung musste der konische Gussblock auf einen konstanten Durchmesser von 42 mm abgedreht werden (Abb. 6).

Für die Warmumformung wurde eine Rundknetmaschine der Firma Heinrich Müller Maschinenfabrik GmbH vom Typ R6-4-120-215 verwendet. Die Warmumformung der zylindrischen Ingots erfolgte diskontinuierlich, mit Zwischenglühen, bei einer Umformtemperatur von 1150 °C. Der Ingotsdurchmesser wurde über mehrere Stiche von 42 auf 16 mm reduziert (Abb. 6). Im Anschluss an die Warmumformung erfolgte das Lösungsglühen der umgeformten Ingots bei 1050 °C / 30 min. Dabei diente Wasser (RT) als Abschreckmedium.

### 3.1.2 Zugprobenfertigung

Die Zugproben der Referenzmaterialien stammen aus der Mittellage des Halbzeugs, zwischen Rand- und Kernbereich, in axialer Richtung. Im Gegensatz dazu stammen die Zugproben der Modelllegierungen aus dem Kern der mittels Warmumformung erzeugten Stäbe (Abb. 6). Alle Zugproben wurden gemäß DIN 50125 Form A und Form B [230] gefertigt. Zu allen geprüften Probenformen sind die entsprechenden Geometrien der Abb. 7 zu entnehmen. Der Prüfdurchmesser  $d_0$  betrug 4 mm, während die Gesamtlänge  $L_t$  aufgrund unterschiedlicher Versuchslängen  $L_e$  für die Zugproben an Luft zwischen  $L_t$  117 und 70 mm bzw.  $L_e$  zwischen 70 (BUW-FUW) und 30 mm (RUB-LWT) variierte. Dieser Umstand ist durch unterschiedliche Mindestmesslängen der genutzten Wegaufnehmer (Clip-On) der BUW und RUB technisch bedingt. Die mechanische Fertigung der Zugproben erfolgte über ein spanabhebendes Fertigungsverfahren (Nassdrehen) mittels CNC-Maschine und einer Wendeschneidplatte vom Typ VBMT 160404 S. Die wesentlichen Drehparameter waren die Schnittgeschwindigkeit  $v_c$  mit 50 m/min bei einer Drehzahl  $n$  von  $42\text{ s}^{-1}$  sowie einem Vorschub von 0,02 bis 0,07 mm/U bei einer Schnitttiefe  $a_p$  von 0,1 bis 0,2 mm.

## 3.2 Wärmebehandlung

Die Wärmebehandlung der warmumgeformten Modelllegierungen wurde in einem Muffelofen der Firma Linn High Therm vom Typ LM-312.27 unter Ar-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Das Lösungsglühen erfolgte bei einer Temperatur von 1050 °C für die Dauer von 30 min. Anschließend erfolgte das Abschrecken aus der Lösungsglühtemperatur in Wasser (RT). Um eine Oxidation sowie einen möglichen Verzug der Zugproben zu vermeiden, wurden die gefertigten Zugproben (RefLeg und ModLeg) in einem Industrie-Vakuumofen der Firma Schmetz vom Typ IU54/1F wärmebehandelt. Zudem sollte sichergestellt werden, dass die Oberfläche der Zugproben nicht durch die mechanische Fertigung modifiziert wurde, was sich auf die Resultate der Zugversuche unter  $\text{H}_2$ -Gasatmosphäre negativ auswirken

könnte [231, 232]. Zu diesem Zweck erfolgte das Lösungsglühen der Zugproben unter einem Feinvakuum von  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar bei einer Temperatur von  $1050^\circ\text{C}$  für die Dauer von 30 min. Anschließend wurden die Proben unter einem Ar-Gasdruck von 2000 mbar rasch abgeschreckt.

Für die detaillierte Untersuchung der Entwicklung des E-Moduls in Abhängigkeit der Spannung (s. Abschn. 3.5.2), wurden die entsprechenden Zugproben in einem Rohrofen der Firma Heraeus vom Typ ROF 7/75 wärmebehandelt. Das Lösungsglühen erfolgte bei einer Temperatur von  $1050^\circ\text{C}$  für die Dauer von 30 min. Im Anschluss an die Wärmebehandlung wurden die Proben in Wasser (RT) abgeschreckt.

Zur Bestimmung der Stapelfehlerenergie (s. Abschn. 3.9) war es nötig, einen Teil der mechanisch erzeugten Pulverproben lösungszugglühen, mit dem Ziel einen einphasigen Austenit zu erhalten. Um eine Oxidation der Partikeloberfläche zu vermeiden, wurden die mechanisch erzeugten Stahlpulver der RefLeg und ModLeg in Glaskapseln unter einem Vakuum von  $10^{-5}$  mbar evakuiert. Das Lösungsglühen des eingekapselten Stahlpulvers erfolgte bei einer Temperatur von  $1050^\circ\text{C}$  für die Dauer von 60 min. Das Abkühlen von der Lösungsglühetemperatur auf RT erfolgte rasch durch Ablage der Glaskapseln auf eine Keramikplatte. Dadurch konnte eine ausscheidungsfreie Mikrostruktur der Pulverpartikel sichergestellt werden.

Um die Entwicklung der Mikroseigerungen in Abhängigkeit der Wärmebehandlungsparameter Zeit und Temperatur zu untersuchen, wurde anhand der konventionell hergestellten Legierung AISI 304L ein Langzeit-Lösungsglühen (LZLG) sowie ein Hochtemperatur-Lösungsglühen (HTLG) durchgeführt. Ersteres erfolgte bei einer Temperatur von  $1050^\circ\text{C}$  für jeweils 60, 120, 240 und 720 min, während die HTLG-Versuche für 60 min bei Temperaturen von jeweils 1100, 1150, 1200 und  $1250^\circ\text{C}$  durchgeführt wurden. Alle Wärmebehandlungen erfolgten im Phasengebiet des einphasigen, thermisch stabilen Austenits (s. Abschn. 3.11.1). Die LZLG- sowie HTLG-Versuche wurden unter Vakuum bei  $10^{-2}$  mbar mittels Rohrofen der Firma Heraeus vom Typ ROF 7/75 durchgeführt. Das anschließende Abschrecken erfolgte in Wasser bei RT.

### 3.3 Probenpräparation

#### Proben für die Gefügeanalyse

Das Erstarrungsgefüge der im Labormaßstab hergestellten Modelllegierungen wurde anhand der vom Gussblock abgetrennten Enden (Blockfuß und Seigerkopf) analysiert. Das umgeformte Rundmaterial wurde unter Vakuum bei  $1050^\circ\text{C}$  für 30 min lösungsgeglüht und anschließend in Wasser (RT) auf Raumtemperatur abgeschreckt.

Für die fraktografische Untersuchung der Bruchflächen wurden die gerissenen Zugproben unter Ultraschall in Ethanol gereinigt. Die Gefügeanalyse sowie die Härteprüfung der gerissenen Zugproben erfolgte an Längsschliffen. Dazu wurden die gerissenen Zugproben axial getrennt und anschließend eingebettet.

Alle im Rahmen dieser Arbeit erzeugten Schliffe wurden auf die gleiche Weise präpariert. Eingebettet wurden alle Proben in elektrisch leitendes Epoxidharz. Das Einbetten aller Proben erfolgte bei  $170^\circ\text{C}$  unter einem Druck von 80 bar für 720 s. Anschließend wurden die eingebetteten Proben mit Diamantschleifscheiben der Körnung  $18\ \mu\text{m}$  plangeschliffen. In zwei weiteren Schritten erfolgte das Polieren auf einem Poliertuch mittels Diamantsuspension und Schmiermittel auf eine sukzessiv

abnehmende Korngröße, ausgehend von 6  $\mu\text{m}$  über 3  $\mu\text{m}$  auf 1  $\mu\text{m}$ . Bei Bedarf folgte ein weiterer Polierschritt mittels oxidischer Poliersuspension (OPS) und destilliertem Wasser auf eine Korngröße von 0,04  $\mu\text{m}$ .

Für die röntgenographische Phasenanalyse wurden die auf 1  $\mu\text{m}$  polierten Schliche der gerissenen Zugproben vorsichtig ausgebettet. Anschließend erfolgte das Reinigen der Proben unter Ultraschall in Ethanol. Um die Modifikation des Gefüges im Oberflächenbereich durch das Polieren zu vermeiden, wurden die Proben vor dem Ausbetten mittels Vibrationspolieren mechanisch bearbeitet. Das Vibrationspolieren erfolgte bei einer Frequenz von 85 Hz mit einem IOTA-Poliertuch und unter Verwendung des Poliermittels Eposal mit einer Korngröße von 0,06  $\mu\text{m}$ .

### **Mikroätzung**

Zur Verbesserung des Kontrastes von Gefügebestandteilen sowie zur Ermittlung der Korngröße wurde eine Ätzbehandlung mit V2A-Beize durchgeführt. Diese Lösung ist zusammengesetzt aus 100 ml Salzsäure (HCl), 100 ml Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 10 ml Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) und 1 ml Sparbeize (nach Dr. Vogels). Entwickelt werden neben den Korngrenzen die Phasen Austenit und  $\delta$ -Ferrit.

Um Seigerungszeilen global und lichtmikroskopisch sichtbar zu machen, wurden Farbätzungen gemäß dem Verfahren Beraha II durchgeführt. Diese Lösung besteht aus 100 ml Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 50 ml Salzsäure (HCl), 6 g Ammoniumhydrogendifluorid ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) sowie 1 g Kaliumdisulfit ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ). In austenitischen CrNi- und CrNiMo-Stählen werden als Ergebnis an LE angereicherte Zonen heller und an LE verarmte Bereiche dunkler geätzt. In Abhängigkeit der Kristallorientierung wird der Austenit bläulich bis braun bzw. rotbraun gefärbt.

Alternativ dazu erfolgte die Entwicklung der Seigerungsbänder gemäß der Farbätzung nach Lichtenegger & Bloech. Das Ätzmittel besteht aus 100 ml Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 20 g Ammoniumhydrogendifluorid ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) sowie 0,5 g Kaliumdisulfit ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ). Als Ergebnis in austenitischen CrNi-Legierungen verfärbt sich die austenitische Matrix zunächst hell braun, danach dunkel braun. Längere Ätzzeiten führen zu einer blauen bis zu einer kräftig braunen Färbung. Seigerungszonen sind zumeist heller gefärbt.

Die Gefügebereiche, welche lokal verformungsunterstützten Martensit aufwiesen, wurden gemäß dem Verfahren Beraha I lichtmikroskopisch sichtbar gemacht. Das Ätzmittel besteht aus 100 ml Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 20 ml Salzsäure (HCl), 2,4 g Ammoniumhydrogendifluorid ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) sowie 1 g Kaliumdisulfit ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ). Resultierend aus der Ätzung, wird die martensitische Phase blau bis braun gefärbt, während die austenitische Phase nicht angegriffen wird und weiß bleibt.

### **Dilatometerproben**

Zur experimentellen Bestimmung der  $M_s$ -Temperatur durch Tiefkühlversuche am Dilatometer wurden Rundproben aus dem Randbereich des warmumgeformten Ausgangszustands mittels Drahterodieren herausgetrennt. Durch anschließende axiale Durchgangsbohrungen wurden aus den zylindrischen Voll-Proben Rundhohlproben gefertigt. Die Geometrie der verwendeten Dilatometerproben für die Tiefkühlversuche im sub-zero-Modus ist Abb. 8 zu entnehmen.

### **Probenmaterial für SFE-Messung**

Für die Bestimmung der SFE musste Metallpulver, in Form von feinen Spänen, aus dem Bulkmaterial

mechanisch abgetragen werden. Dies erfolgte durch das Feilen des Bulkmaterials bei RT. Anschließend wurden Späne mit einer Partikelgröße  $< 64 \mu\text{m}$  mittels Siebanalyse selektiert. Um den thermischen Einfluss durch den mechanischen Abtrag möglichst gering zu halten, erfolgte das Feilen langsam und mit kurzen Unterbrechungen zwischen den einzelnen Hieben. Die so erzeugten Metallspäne sind durch den mechanischen Abtrag bei RT extrem kaltverformt. Dieser induzierte Zustand wird im Weiteren als „cold-worked condition“ (CWC) bezeichnet. Ein Teil des plastisch deformierten CWC-Pulvers wurde wärmebehandelt, um einen möglichst einphasigen, defektfreien Zustand zu generieren. Um eine mögliche Oxidation des Pulvers zu vermeiden, wurde die Hälfte des CWC-Pulvers in Quarzglas, unter Vakuum ( $10^{-5}$  mbar), eingekapselt. Anschließend erfolgte das Lösungsglühen des CWC-Pulvers bei  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  für 60 min. Außerhalb des Ofens erfolgte auf einer Keramikplatte bei RT das rasche Abschrecken des eingekapselten Pulvers. Dieser einphasige Zustand wird im Weiteren als „solution-annealed condition“ (SAC) bezeichnet.

### 3.4 Chemische Zusammensetzung

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Legierungen erfolgte unter Ar-Schutzgasatmosphäre an einem Funkenspektrometer der Firma ARL vom Typ 3460B (BUW-FUW) sowie der Firma OBLF vom Typ QSG750 (RUB-LWT). Mindestens drei Einzelmessungen je Probedienten der statistischen Bestimmung des arithmetischen Mittelwerts in Massenprozent.

### 3.5 Mechanische Werkstoffprüfung

#### 3.5.1 Härteprüfung

Zur Lokalisierung von Verformungsmartensit im Oberflächenbereich und zur Ermittlung der Verfestigung erfolgte die Härteprüfung nach Vickers, entsprechend DIN EN ISO 6507-1 [233]. Durchgeführt wurde die Härteprüfung bei RT mit einer vollautomatischen Härteprüfmaschine der Firma ATM vom Typ Carat 930. Dabei erfolgte die Mikrohartprüfung mit einer Kraft von  $0,4903 \text{ N}$  (HV0,05), die Kleinlasthartprüfung mit einer Kraft von  $9,81 \text{ N}$  (HV1), und die Makrohartprüfung unter einer Last von  $98,07 \text{ N}$  (HV10). Mit der entsprechenden Kraft wurden die Proben jeweils für  $10 \text{ s}$  beansprucht. Gemäß DIN EN 6507-1 [233] wird die Vickershärte nach Gleichung Gl. 3.1 bestimmt.

$$\text{HV} = 0,102 \cdot \frac{2 \cdot F \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{D^2} = 0,1891 \cdot \frac{F}{D^2} \quad (3.1)$$

Dabei steht  $F$  für die Prüfkraft in Newton und  $D$  für den arithmetischen Mittelwert der Diagonalen des verbliebenen rhomboedrischen Eindrucks. Die Konstante  $0,102$  ergibt sich aus dem Kehrwert des Umrechnungsfaktors von kilogram-force in Newton ( $9,80665$ ). Der Spitzenwinkel der Diamantpyramide beträgt  $136^\circ$ .

#### 3.5.2 Zugversuche

Alle Zugversuche (Luft /  $\text{H}_2$ ) wurden gemäß ASTM G129 [234] unter einer Anfangsdehnrate von  $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  geprüft. Sowohl in Luft als auch unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre erfolgte die Aufzeichnung der Längenänderung mittels inkrementellem Wegaufnehmer (Clip-On) und analog dazu über die Aufnahme

des Traversenweges. Um eine Beschädigung des Clip-Ons bei hohen Dehnungen zu vermeiden, wurde die Dehnung maximal bis zu einer Weglänge von etwa 10,5 mm bzw. bis zu einer technischen Dehnung von ca. 43 % aufgezeichnet. Bei Überschreitung dieser Dehnung wurde die fehlende Weglänge bis zum Bruch der Zugprobe über die Differenz des Traversenweges, durch Addition auf die maximale Dehnung des Clip-Ons, bestimmt. Während die Abweichung der gemessenen Längenänderung zwischen den beiden Wegaufnehmern (Clip-On und Traverse) zu Beginn des Versuchs signifikant ist, nimmt der Fehler mit steigender Dehnung ab. Somit ist der Messfehler zwischen der mittels Clip-On und Traverse aufgezeichneten Längenänderung bei hohen Dehnungen, weit im plastischen Bereich, nur noch marginal. Im Bereich einer technischen Dehnung zwischen ca. 40 % und etwa 80 % liegt die Abweichung unterhalb von 7 %. Die Ermittlung der an der Zugprobe anliegenden Kraft erfolgte über Kraftmessdosen. Aus den Messdaten erfolgte die Bestimmung der wesentlichen Größen wie die der Dehngrenze  $R_{p0,2}$ , der Zugfestigkeit  $R_m$ , der Gleichmaßdehnung  $A_g$ , der Bruchdehnung ( $A_5$  bzw.  $A_{50\text{mm}}$ ), der Brucheinschnürung ( $Z$ ) sowie der des E-Moduls. Unterschieden wurde zwischen technischer und wahrer Spannungs-Dehnungs-Kurve. Die konventionelle Spannung bzw. Dehnung wurden mittels Gl. 3.2 und 3.3 bestimmt.

$$\sigma_t = \frac{F}{S_0} \quad (3.2)$$

Hierbei bezieht sich die aktuell anliegende Kraft  $F$  auf den als konstant angenommen Querschnitt  $S_0$  der Rundzugprobe.

$$\varepsilon_t = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (3.3)$$

Zur Bestimmung der technischen Dehnung  $\varepsilon_t$  wird die gemessene Längenänderung  $\Delta L$  der Probe auf deren Anfangsmesslänge  $L_0$  bezogen. Die wahre Spannung  $\sigma_w$  bis zur maximalen Kraft (Zugfestigkeit) wurde, auf Grundlage der Volumenkonstanz während der Gleichmaßdehnung, über die technische Dehnung hergeleitet (Gl. 3.4).

$$\sigma_w = \sigma_t \left( 1 + \frac{\Delta L}{L_0} \right) = \sigma_t (1 + \varepsilon_t) \quad (3.4)$$

Aufgrund der Volumenkonstanz im Bereich der Gleichmaßdehnung, wurde die Verlängerung der Probe bezogen auf die momentane Dehnung bestimmt, um so die wahre Dehnung zu ermitteln (Gl. 3.5).

$$\varepsilon_w = \ln \left( \frac{L_0 + \Delta L}{L_0} \right) = \ln(1 + \varepsilon_t) \quad (3.5)$$

Oberhalb der maximalen Kraft, ab der Zugfestigkeit, wurde die wahre Spannung durch periodische Messungen des Querschnitts mittels Messschieber im einschnürenden Bereich gemessen. Ausgehend vom momentan kleinsten Querschnitt, erfolgte die genaue Bestimmung der wahren Dehnung ab dem Beginn der Einschnürung (Gl. 3.6).

$$\sigma_w = \ln \left( \frac{F}{r_{\min}^2 \cdot \pi} \right) \quad (3.6)$$

Im Anschluss an die Zugversuche, nach dem Materialversagen, erfolgte die Bestimmung der Bruchdehnung  $A$  sowie der Brucheinschnürung  $Z$ . Die Dehnung nach dem Versagen der Probe wird über



die Anfangslänge  $L_0$  und die zurückbleibende Längenänderung ( $L_B$ ) nach dem Bruch, über Gl. 3.7, bestimmt.

$$A = \frac{L_B - L_0}{L_0} \cdot 100\% \quad (3.7)$$

Parallel zu der Ermittlung der Bruchdehnung, bezieht sich die Brucheinschnürung  $Z$ , ausgehend von dem Ausgangsquerschnitt  $S_0$ , auf die während des Zugversuchs auftretende Querschnittsverminderung  $S_B$  im eingeschnürten Bereich der Probe und wird über Gl. 3.8 bestimmt.

$$Z = \frac{S_B - S_0}{S_0} \cdot 100\% \quad (3.8)$$

Im Gegensatz zu der Bruchdehnung, ist die Brucheinschnürung unabhängig von der Probenlänge und eignet sich daher zur Bewertung der Zähigkeit.

Der E-Modul, also der Widerstand gegen die elastische Verlängerung der geprüften Werkstoffe, wurde über das Hooksche Gesetz (Gl. 3.9) ermittelt. Um die Werte der zyklisch bestimmten E-Moduln systematisch zu untersuchen, wurde zu Beginn, anhand der ersten Belastung, ein Spannungsintervall definiert und auf die nachfolgenden Zyklen übertragen.

$$\sigma_w = E \cdot \varepsilon_w \quad (3.9)$$

Bei der Bestimmung des E-Moduls aus jedem Zyklus ist zu berücksichtigen, dass sich mit zunehmender plastischer Deformation die Geometrie der Zugprobe ändert. Die Abnahme des Probenquerschnitts mit zunehmender Dehnung wirkt sich unmittelbar auf die ermittelte Spannung bzw. Festigkeit aus. Bei kleinen Dehnungen, im Bereich der Dehngrenze, ist der Unterschied zwischen der technischen und der wahren Spannungs-Dehnungs-Kurve marginal. Allerdings werden die Unterschiede mit zunehmender Verformung beträchtlich. So nimmt die Dehnung ab, während die Spannung signifikant ansteigt. Folglich beeinflusst die irreversible Änderung der Probengeometrie auch den E-Modul. Daher wurde im Bereich der Fließkurve bzw. der Gleichmaßdehnung die wahre Spannungs-Dehnungs-Kurve für die Bestimmung der zyklischen E-Moduln zu Grunde gelegt.

Zur Untersuchung der Verfestigung, infolge der plastischen Verformung, wurde die Verfestigungsrate aus dem Verhältnis der wahren Spannung  $\sigma_w$  und der wahren Dehnung  $\varepsilon_w$  bestimmt (Gl. 3.10) und über der wahren Dehnung aufgetragen.

$$\dot{\varphi} = \frac{d\sigma_w}{d\varepsilon_w} \quad (3.10)$$

Zwischen der Verfestigungsrate und der Fließspannung besteht annähernd ein linearer Zusammenhang. Dabei wird die Zunahme der Versetzungsdichte durch die Entstehung und Multiplikation von Versetzungen, sowie deren Abnahme durch Annihilation berücksichtigt [34].

Ein weiterer Parameter zur Beurteilung der Verfestigung ist der Verfestigungsexponent  $n$  ( $n$ -Wert). Dieser beschreibt, in welchem Maße ein Werkstoff unter Zug gedehnt werden kann, ohne dass es zu einer Einschnürung des Werkstoffs kommt [65, 97]. Durch Differenzieren des Considère-Kriteriums (Gl. 3.11), welches die geometrische Entfestigung beschreibt, und mit der Hollomon-Gleichung (Gl. 3.12), unter Berücksichtigung der Werkstoffkonstante  $k_H$ , kann der  $n$ -Wert direkt aus der notwendigen Bedingung  $\varepsilon_w = n$  über Gl. 3.13 abgeleitet werden [65].

$$\sigma_w = \frac{d\sigma_w}{d\varepsilon_w} \quad (3.11)$$

$$\sigma_w = k_H \cdot \varepsilon_w^{n_H} \quad (3.12)$$

$$n = \ln(1 + A_g) \quad (3.13)$$

Zu beachten ist bei dem in Gl. 3.13 genannten Berechnungsansatz, dass dieser nur für Legierungen mit einem konstanten Anstieg der Fließkurve geeignet ist. Für Stähle, welche mit einer verformungsbedingten Phasenumwandlung auf eine plastische Deformation antworten, wie u. a. instabile austenitische Stähle, kann der Zusammenhang  $n = \ln(1 + A_g)$  nicht gelten, da hier der Anstieg der Fließkurve selbst eine Funktion des Umformgrades ist [29, 97]. Um den Einfluss der verformungsunterstützten Martensitumwandlung zu berücksichtigen, erfolgte die Bestimmung des  $n$ -Wertes über die Steigung der Ausgleichsgeraden, entsprechend Gl. 3.14, in der doppeltlogarithmischen Auftragung der  $\sigma_w$ - $\varepsilon_w$ -Kurve gemäß DIN EN ISO 10275 [235].

$$\ln(\sigma_w) = \ln(k_H) + n_H \cdot \ln(\varepsilon_w) \quad (3.14)$$

Zur Bestimmung der Approximationskonstante  $k_H$  aus der doppeltlogarithmischen Auftragung, wurde die Steigung bis zu  $\varepsilon_w = 1$  (100 %) extrapoliert.  $k_H$  konnte so über die Ordinate im Schnittpunkt der Steigung mit der Abszisse bei  $\varepsilon_w = 1$  abgelesen werden [65].

### Zugversuche an Luft

Neben der erwähnten Bestimmung der technisch relevanten Größen  $R_{p0,2}$ ,  $R_m$ ,  $A$  und  $Z$ , erfolgte zudem die Untersuchung der Reaktion der Werkstoffe auf eine plastische Deformation mittels zyklischer in situ Messungen. Zu diesem Zweck wurden zyklische Zugversuche bei RT an Luft und Umgebungsdruck durchgeführt. Die Zugversuche erfolgten an einer Materialprüfmaschine der Firma Zwick vom Typ Z050. Die Prüfvorschriften für die jeweiligen Versuche sowie deren Auswertung erfolgte mit der Software TestXpert 9.0. Der Versuchsaufbau mit der in den Spannbacken fixierten Rundzugprobe und dem externen Wegaufnehmer ist in Abb. 9 dargestellt.

Die zyklisch durchgeführten Zugversuche erfolgten dehnungskontrolliert, mit einer stufigen Belastung, bis zum Versagen der Proben. Die Proben wurden bei jeder erneuten Belastung zunehmend, um 5 % technischer Dehnung (oberer Umkehrpunkt), gestreckt. Am unteren Umkehrpunkt wurden die Proben bis auf den Wert der eingestellte Vorkraft von 30 N entlastet. Sowohl die Belastung als auch die Entlastung erfolgten unter der gleichen Dehnrates.

Die spezifische Bestimmung des Elastizitätsmoduls erfolgte über die Messung mittels Dehnungsmessstreifen (DMS) und einem parallel messenden Wegaufnehmer. Für die Messung wurden Standard-DMS der Firma Hottinger Baldwin Messtechnik GmbH mit einem Nennwiderstand von 350  $\Omega$  und einer Messgitterbreite von 3 mm benutzt. Da die DMS nur kleine Dehnungen belastbar messen, konnten maximal zwei Zyklen, mit einer technischen Dehnung von je 1 %, pro Versuch aufgezeichnet werden. Um die Entwicklung des E-Moduls in Abhängigkeit der Dehnung zu erfassen, wurde der E-Modul zunächst an einer unbelasteten Probe gemessen. Anschließend folgten Messungen an Proben, welche auf eine technische Dehnung von 6 %, 50 % und 55 % vorgereckt wurden. Parallel zu den Messungen mittels DMS konnten alle Zwischenzyklen über einen externen Wegaufnehmer aufgezeichnet werden. Zum direkten Vergleich der Zugversuche an Luft und der Versuche unter  $H_2$ -Atmosphäre wurden kontinuierliche Zugversuche, mit gleicher Probengeometrie wie die  $H_2$ -Proben, gefahren.

### Zugversuche unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre

Die Zugversuche in H<sub>2</sub>-Atmosphäre wurden durch die Materialprüfungsanstalt (MPA) der Universität Stuttgart in der Abteilung Betriebsverhalten unter Medieneinfluss durchgeführt. Dabei erfolgte die Prüfung bei RT unter einem H<sub>2</sub>-Gasdruck von 100 bar (10 MPa). Für die Versuche wurde H<sub>2</sub>-Prozessgas mit einer Reinheit von 99,9999 % genutzt. Vor dem eigentlichen Zugversuch erfolgte die Evakuierung des Hochdruck-Autoklavs (Fa. Cortest) mittels Regler (Fa. MTS Systems, Typ TestStar II). Daraufhin erfolgten mindestens fünf Druckwechselspülungen mit Helium der Reinheit 99,9999 % und mindestens zehn Druckwechselspülungen mit H<sub>2</sub> unter jeweils einem Druck von 10 bar (1 MPa). Anschließend wurde der entsprechende H<sub>2</sub>-Gasprüfdruck im Hochdruck-Autoklav eingestellt. Diese Prozedur diente der Sicherstellung der Gasreinheit des H<sub>2</sub>. Parallel zu den Versuchen wurden die Proben temperatur sowie der H<sub>2</sub>-Gasdruck im Hochdruck-Autoklav kontinuierlich aufgezeichnet. Die Versuchsanordnung ist in Abb. 10 dargestellt.

## 3.6 Magnetinduktive ex situ- und in situ-Messungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Volumenanteile der ferromagnetischen Phasen des  $\delta$ -Ferrits und insbesondere des verformungsunterstützt entstehenden  $\alpha'$ -Martensits magnetinduktiv quantifiziert. Dazu wurde ein Feritscope<sup>®</sup> der Firma Helmut Fischer GmbH vom Typ FMP30 verwendet. Die Kalibrierung des Feritscopes erfolgte vor jedem Versuch. Zu diesem Zweck wurden zertifizierte Referenzproben der Firma Helmut Fischer GmbH, mit einem genau definierten Ferrit-Gehalt, verwendet. Das Messprinzip des Feritscopes basiert auf der Induktion eines magnetischen Flusses in eine ferromagnetische Probe und dessen Wechselwirkung. Durch eine Sonde aus einem weichmagnetischen Eisenkern (hochreines unlegiertes Eisen), welche von einem stromdurchflossenen Leiter umwickelt ist (Induktionsspule), wird ein magnetisches Wechselfeld hervorgerufen. Resultierend aus dem magnetischen Wechselfeld werden über den Eisenkern Wirbelströme im Prüfkörper induziert (Induktionsgesetz). Die Dichte der Wirbelströme ist abhängig von der Permeabilität sowie der elektrischen Leitfähigkeit des zu untersuchenden Materials. Im Prüfkörper selbst werden durch ferritische Gefügebestandteile Wirbelströme mit einem entgegengerichteten Magnetfeld aktiviert (Lenz'sches Gesetz). Paramagnetische Gefügebestandteile bleiben hingegen unbeeinflusst. Aus der Interferenz beider Magnetfelder resultiert der magnetische Fluss. Dieser wird von einer Messspule erfasst und in eine elektrische Spannung umgewandelt. Die in der Messspule induzierte Spannung ist wiederum proportional zum Anteil an ferromagnetischen Gefügebestandteilen. Somit wird aus der gemessenen Spannung der ferromagnetische Volumengehalt bestimmt [236, 237]. Schematisch dargestellt ist das magnetinduktive Messprinzip in Abb. 11.

Ex situ Messungen erfolgten an den erstarrten Gussblöcken, um den Gehalt an  $\delta$ -Ferrit zu bestimmen und mit den Ergebnissen aus den Erstarrungssimulationen zu korrelieren. Des Weiteren wurden Feritscope-Messungen an allen lösungsgeglühten Proben durchgeführt. Dies war nötig, um eine fehlerhafte Interpretation des in situ gemessenen  $\alpha'$ -Martensits, durch den bereits zu Beginn vorliegenden  $\delta$ -Ferrit, zu vermeiden. Grund dafür ist, dass das Feritscope primär für die Messung des Ferritgehalts in rostfreien austenitischen und Duplex Stählen ausgelegt ist. Daher kann der Martensitgehalt in austenitischen rostfreien Stählen über das Feritscope nur als Verhältnis ausgegeben werden. Ferromagnetische Gefügebestandteile wie Ferrit und Martensit werden nicht unterschieden. Folglich beziehen

sich die Messwerte auf den Ferritgehalt.

Trotz der gleichen Kristallgitterstruktur (krz) unterscheiden sich die ferritische und die martensitische Phase physikalisch durch die relative magnetische Permeabilität  $\mu_r$ . Allerdings ist das Feritscope nur für die Bestimmung der ferritischen  $\mu_r$  kalibriert. Daher ist es mit dem Feritscope nicht möglich, den absoluten Gehalt an  $\alpha'$ -Martensit zu quantifizieren. Über einen Korrekturfaktor ist es jedoch realisierbar, den Martensitgehalt aus den magnetinduktiven Messwerten abzuleiten. Dazu ist es notwendig, die Geometrie der Probe zu berücksichtigen. Aufgrund der konvexen Probenoberfläche der Rundzugproben und des geringen Durchmessers von 4 mm muss, gemäß dem Benutzerhandbuch [238], der am Feritscope abgelesene Ferritgehalt mit einem dimensionslosen Korrekturfaktor von mehr als 1,11 multipliziert werden. Aus dem Diagramm zur Abschätzung des geometrischen Korrekturfaktors geht hervor (s. Abb. 7-9 in [238]), dass mit abnehmendem Probendurchmesser und zunehmendem gemessenen Ferritgehalt, der Korrekturfaktor signifikant zunimmt. Da sich im Zugversuch, im Bereich der Gleichmaßdehnung, der Probenquerschnitt kontinuierlich ändert und von einem zunehmenden Gehalt an  $\alpha'$ -Martensit der in dieser Arbeit untersuchten Legierungen auszugehen ist, kann unter diesen Bedingungen der geometrische Korrekturfaktor nicht als konstant angenommen werden. Aus diesem Grund wurden aus dem Diagramm zur Abschätzung des geometrischen Korrekturfaktors die durchmesserabhängigen Gleichungen 3.15 und 3.16 über lineare Regressionen abgeleitet.

$$K_G^{FS < 10} = 1 + \frac{K_D}{d} \quad (3.15)$$

Für Feritscopeanzeigen unterhalb von 10 Vol.-% ist der Korrekturfaktor  $K_G^{FS < 10}$  aus Gl. 3.15 zu verwenden. Zur Berücksichtigung des Probendurchmessers steht hierbei  $K_D$  für eine Konstante mit dem Wert von 0,5372 und  $d$  für den momentanen Durchmesser der Probe. Der so berechnete Korrekturfaktor wird bis zu einem abgelesenen Ferritgehalt von 10 Vol.-% als konstant angenommen.

Gemessene Ferritgehalte ab 10 Vol.-% führen bei kleinen Probendurchmessern zu einer signifikanten Steigerung des geometrischen Korrekturfaktors (s. Abb. 7-9 in [238]). Der Gehalt der ferritischen Phase wurde unter Berücksichtigung des momentanen Probendurchmessers bei einem abgelesenen Ferritgehalt ab 10 Vol.-% mit dem Faktor  $K_G^{FS \geq 10}$  aus Gl. 3.16 korrigiert.

$$K_G^{FS \geq 10} = 1 + \frac{K_D + K_S \cdot (FS - K_{F \geq 10})}{d} \quad (3.16)$$

Hierbei wird die durchmesserabhängige Änderung der Steigung mit der Konstanten  $K_S = 0,01317$  berücksichtigt. FS ist der am Feritscope abgelesene Ferritgehalt.  $K_{F \geq 10}$  mit dem Wert 10 ist bedingt durch die Annahme, dass ab einem mittels Ferritscope gemessenen Ferritgehalt von 10 Vol.-% der geometrische Einfluss nicht mehr als konstant angenommen werden darf.

Im Rahmen dieser Arbeit ist ein möglichst präzise bestimmter Gehalt der ferritischen Phase nötig, um daraus den  $\alpha'$ -Martensitgehalt abzuleiten. In der Literatur werden unterschiedliche Korrekturfaktoren zur Bestimmung des  $\alpha'$ -Martensitgehalts vorgeschlagen. Für Legierungen vom Typ AISI 301 nutzt *Müller-Bollenhagen* [236] einen Faktor von 1,58, während *Talonen et al.* [239] und *Heinemann* [240] einen Korrekturfaktor von 1,7 vorschlagen. Die genannten Faktoren basieren auf experimentellen Referenzmessungen mittels Röntgendiffraktion. Darüber hinaus haben sich *Talonen et al.* [239] intensiv mit der experimentellen Bestimmung des  $\alpha'$ -Martensitgehalts, unter Berücksichtigung verschiedener Messmethoden, beschäftigt. Demnach ist die Röntgendiffraktion ein geeignetes Verfahren,

um den  $\alpha'$ -Martensitgehalt zu bestimmen. Allerdings werden wegen des erhöhten Martensitgehalts in der Probenoberfläche Proben mit einer elektrolytisch abgetragenen Oberfläche empfohlen, um repräsentative Resultate zu erzielen [239]. Zudem ist bei der Röntgendiffraktion der Textureinfluss zu berücksichtigen. Dieser Effekt kann durch Mittelwertbildung aus mehreren Reflexen reduziert werden [239]. In diesem Zusammenhang haben Vergleichsmessungen gemäß der Rietveld-Methode, sowie einer Texturkorrektur, kaum Abweichungen zur röntgenographischen Phasenanalyse gezeigt [236].

Aus den Untersuchungen der genannten Autoren geht ein linearer Zusammenhang zwischen dem mittels Feritscope gemessenen Ferritgehalt und dem mittels experimenteller Vergleichsmessungen bestimmten  $\alpha'$ -Martensitgehalt hervor [236, 239, 240]. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass der gemessene Ferritgehalt in den Arbeiten von *Müller-Bollenhagen* [236] und *Heinemann* [240] unterhalb von 50 Vol.-% lag. Bis zu einem magneto-induktiv gemessenen Ferritgehalt von 50 Vol.-% kann ein linearer Zusammenhang zwischen dem experimentell bestimmten  $\alpha'$ -Martensitgehalt und dem magneto-induktiv gemessenen Ferritgehalt bestätigt werden [239]. Dennoch zeigen die Untersuchungen von *Talonen et al.* [239] Abweichungen zum linearen Verlauf oberhalb eines magneto-induktiv gemessenen Ferritgehalts von etwa 50 bzw. 55 Vol.-%. Oberhalb dieser gemessenen Werte stagniert der experimentell bestimmte  $\alpha'$ -Martensitgehalt. Daraus ist zu folgern, dass die Verwendung eines konstanten Korrekturfaktors, für die Umwertung des gemessenen Gehaltes an Ferrit in  $\alpha'$ -Martensit, für hohe Gehalte an  $\alpha'$ -Martensit ( $FS \geq 50$  Vol.-%) nicht zulässig ist.

Um dennoch den entstehenden verformungsunterstützten  $\alpha'$ -Martensit möglichst präzise zu quantifizieren, wurden sowohl Ergebnisse aus der Literatur als auch aus dieser Arbeit genutzt. Mithilfe der Boltzmann-Annäherung ist die Umwertung des magneto-induktiv gemessenen Gehaltes an Ferrit in  $\alpha'$ -Martensit möglich. Über den gemessenen und mittels Gleichung 3.15 oder 3.16 korrigierten Ferritgehalt kann der so ermittelte Gehalt direkt in den entsprechenden  $\alpha'$ -Martensitgehalt ( $K_M^{FS}$  in Gl. 3.17) in Vol.-% umgewertet werden.

$$K_M^{FS} = \frac{K_{B_1} - K_{B_2}}{1 + \exp\left(\frac{FS_K - x_0}{dx}\right)} + K_{B_2} \quad (3.17)$$

Dabei entsprechen  $K_{B_1}$  und  $K_{B_2}$  Konstanten mit den Werten  $-22$  und  $102$ .  $FS_K$  ist der mittels Gl. 3.15 oder 3.16 korrigierte Ferritgehalt. Des Weiteren entsprechen die Konstanten  $x_0$  und  $dx$  den Werten  $23$  bzw.  $15$ .

## 3.7 Mechanische und optische Analyse der Oberflächenbeschaffenheit

### Tastschnittverfahren

Die mechanischen Rauheitmessungen der Rundzugproben erfolgten an einem Oberflächenmessgerät der Firma Mitutoyo vom Typ SurfTest SJ 301 mit der Analyse Software SurfTest SJ-301 (Ver. 1,209) desselben Herstellers. Gemessen wurde die Oberflächenbeschaffenheit gemäß DIN EN ISO 4287:1997 [241] an mindestens drei unterschiedlichen Positionen entlang der Prüflänge von jeweils  $0,8$  mm. Vor jeder neuen Messung wurde die Probe um die Achse der Prüflänge etwa  $120^\circ$  gedreht. Die Bestimmung der Rautiefe  $R_z$  (Gl. 3.18), sowie der arithmetische Mittenrauwert  $R_a$  (Gl. 3.19) erfolgte automatisiert im Anschluss an die Messungen.

$$R_z = Z_p + Z_v \quad (3.18)$$

Hier entspricht  $Z_p$  dem höchsten Wert der Profilspitze und  $Z_v$  steht für den tiefsten Wert des Profiltales. Beide Werte beziehen sich auf eine Einzelmessstrecke. Der arithmetische Mittenrauwert  $R_a$  wird wie folgt bestimmt:

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx \quad (3.19)$$

Wobei  $l$  der Einzelmessstrecke entspricht und  $Z(x)$  den Ordinatenwerten bezogen auf die Einzelmessstrecke.

### Konfokale Laserrastermikroskopie

Die optische Analyse der Oberflächenbeschaffenheit erfolgte mit einem konfokalen Laserrastermikroskop der Firma Keyence vom Typ VK-X160, die Auswertung wurde mit der Software MultiFileAnalyzer VK-H1XMD desselben Herstellers durchgeführt. Gemessen wurde die Oberflächenbeschaffenheit gemäß DIN EN ISO 4287:1997 [241] an drei unterschiedlichen Positionen entlang der Prüflänge von jeweils 1,2 mm. Auf der optisch erfassten Oberfläche erfolgte die Auswertung anhand fünf parallel angeordneten Einzelmessstrecken, welche virtuell in die optische Aufnahme mit einem Abstand von 50 px eingebettet wurden. Folglich basieren die einzelnen Rauheitswerte auf jeweils 15 Einzelmessungen. Vor jeder neuen Messung wurde die Probe um die Achse der Prüflänge etwa 120° gedreht. Die mathematische Bestimmung der Rautiefe  $R_z$  (Gl. 3.18) und des arithmetischen Mittenrauwerths  $R_a$  (Gl. 3.19) erfolgten automatisiert im Anschluss an die Messungen. Die generierten Ergebnisse wurden ebenfalls genutzt, um die mechanisch bestimmten Kennwerte ( $R_z$  und  $R_a$ ) mit den optisch gemessenen Daten zu vergleichen.

Darüber hinaus wurde das Laserrastermikroskop genutzt, um einen Teil der Oberflächenbeschaffenheit im Detail drei-dimensional als Höhenprofil darzustellen. Das Abrastern erfolgte bei 500-facher Vergrößerung. Parallel zu den Aufnahmen wurde ebenfalls die Rauheit ausgewertet.

## 3.8 Mikrostrukturelle Gefügeanalyse

### 3.8.1 Lichtmikroskopie

Für die Untersuchung des Gefüges wurde ein Auflichtmikroskop DM2700M der Fa. Leica mit der dazugehörigen Analyse-Software Leica Application Suite (LAS) der Version 4.6.2 genutzt. Die Bildaufnahme erfolgte im Hell- und Dunkelfeld bei Vergrößerungen zwischen 50x und 500x. Es wurden sowohl das Rand-, als auch das Kerngefüge untersucht, um die Form und den Verlauf von Seigerungen bzw. die Verteilung von  $\alpha'$ -Martensit zu analysieren. Des Weiteren erfolgte die Korngrößenbestimmung gemäß DIN EN ISO 643 [242] mittels quantitativer Linearanalyse. Gemäß dem in Abschn. 3.3 erläuterten Vorgehen wurden die Proben präpariert und deren Gefüge entwickelt.

### 3.8.2 Rasterelektronenmikroskopie

#### Sekundärelektronenkontrast

Die mikrostrukturelle Gefügeanalyse erfolgte an einem Rasterelektronenmikroskop (REM) der Fa. Tescan vom Typ Vega3 SBH. Die Analyse der Bruchflächen der an Luft und unter  $H_2$ -Atmosphäre gezogenen Zugproben erfolgte im Sekundärelektronenkontrast (engl. secondary electrons, SE). Dabei

wurden sowohl die Draufsicht als auch die Seitenansicht der Bruchfläche untersucht. Zudem wurden Längsschliffe aus den Zugproben erzeugt und ebenfalls mittel SE-Kontrast analysiert. Hierbei lag das Augenmerk auf der Oberfläche bzw. den oberflächennahen Bereichen der Proben, da hier der direkte Kontakt des Werkstoffs zur jeweiligen Atmosphäre bestand. Für die erzeugten SE-Aufnahmen wurden Vergrößerungen von 86-fach (Übersicht) bis 10.000-fach (Detail) gewählt. Der Arbeitsabstand und die Beschleunigungsspannung variierten zwischen 5 und 30 mm bzw. zwischen 10 und 20 kV.

### **Energiedispersive Röntgenspektrometrie**

Lokale Konzentrationsunterschiede, in Form von Mikroseigerungen, wurden mittels energiedispersiver Röntgenspektrometrie, kurz EDX (engl. Energy Dispersive X-ray spectrometry, EDS), analysiert. Dazu wurde ein EDX-Detektor der Fa. Bruker vom Typ QUANTAX der Serie XFlash 5030 verwendet. Die Auswertung der EDX-Daten erfolgte mithilfe der Software Esprit 2.1. Charakterisiert wurden alle Modelllegierungen im Gusszustand sowie im Zustand warmumgeformt und lösungsgeglüht. Dies diente der Beurteilung der Entwicklung von Mikroseigerungen und dem Seigerungsgrad. Darüber hinaus erfolgte die EDX-Analyse der Zugproben anhand von Längsschliffen. Hier lag der Fokus auf der detaillierten Analyse der Konzentrationsverteilung im oberflächennahen Bereich und insbesondere in der Umgebung von Oberflächenrissen. Für die EDX-Analyse wurden die Modi der Flächenanalysen, Linienanalysen und Konzentrationsverteilungskarten (Mappings) verwendet. Hierbei erfolgte die Unterscheidung zwischen globalen und lokalen Analysen. Die EDX-Analysen erfolgten bei 500 bis 2500-facher Vergrößerung. Dazu wurden ein Arbeitsabstand von 15 mm und eine Beschleunigungsspannung von 20 bis 25 kV genutzt. Analysiert wurden alle substitutionellen LE mit einem Gehalt  $>0,1$  Ma.-%.

Die physikalische Wechselwirkung zwischen den beschleunigten Elektronen des Primärstrahls und dem Probenmaterial wurde auf Basis von Monte Carlo Simulationen computergestützt durchgeführt. Zur Berechnung diente die Software CASINO v2.48 (monte Carlo Simulation of electroN trajectory in sOlids) [243–245]. Die CASINO Software ermöglicht es, die Flugbahn der Primärelektronen im Festkörper, sowie die daraus resultierenden Interaktionen zu simulieren. Zu diesen gehören der Verlauf von Rückstreuелеktronen und vor allem die Form der im Festmaterial entstehende Anregungsbirne durch emittierte Röntgenstrahlen. Das Anregungsvolumen bzw. der Interaktionsbereich der Röntgenstrahlen wird in CASINO als Intensität über der Tiefe und als radiale Verteilung, also der Intensität über dem Abstand zum Primärstrahl, ausgegeben. Hinsichtlich der EDX-Analyse ist ein geeigneter Abstand zwischen den sukzessiv analysierten Punkten (Linienanalyse/Konzentrationsverteilungskarten) notwendig, um Überlagerungen der Anregungsbirnen der einzelnen Punkte im Volumen und somit verfälschte Ergebnisse zu vermeiden. Aus diesem Grund wurde für alle untersuchten Legierungen mittels CASINO-Simulationen ein geeigneter EDX-Punktabstand definiert. Signifikante Parameter für die Simulation waren die chemische Zusammensetzung des Festkörpers, der Durchmesser des Primärstrahls sowie die genutzte Beschleunigungsspannung. Zudem musste für die Simulationen der Winkel zwischen dem EDX-Detektor und der horizontalen Probenoberfläche von  $35^\circ$  berücksichtigt werden. Auf Grundlage der durchgeführten Simulationen wurde für die in dieser Arbeit genutzten REM-Parameter ein Punktabstand von mindestens einer Strecke des dreifachen Primärstrahldurchmessers festgelegt.

### Elektronenrückstreuung

Zur Darstellung der lokalen Phasenumwandlung und zur Korrelation der Feritscopemessungen wurden Messungen mittels Elektronenrückstreuung (engl. EBSD, Electron backscatter diffraction) am Lehrstuhl Werkstofftechnik der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt. Die EBSD-Analysen erfolgten an einem REM der Fa. Tescan vom Typ MIRA 3. Für die Phasenanalysen wurde ein EBSD-Detektor der Fa. Oxfords Instruments vom Typ NordlysMax verwendet. Mit einer CCD-Kamera erfolgte die Aufnahme der Kikuchi-Pattern bei einer Detektorposition von 205 mm. Die Indizierung der Kikuchi-Pattern erfolgte mit der Software AZtecHKL. Für die durchgeführten Messungen wurde ein Binning-Faktor von 4x4 bei automatischer Belichtungszeit gewählt. Die Auswertung erfolgte anhand der angenommenen austenitischen ( $\text{kfz}$ ) und martensitischen ( $\alpha'$  ( $\text{krz}$ ) und  $\epsilon$  ( $\text{hdp}$ )) Phasen.

### 3.8.3 Röntgendiffraktometrie

Für die mikrostrukturellen Untersuchungen aller Legierungen lag der Fokus der Röntgenbeugung bei der Identifizierung aller Phasen, welche verformungsunterstützt entstanden sind und, wie im nächsten Kapitel erläutert, der experimentellen Bestimmung der Stapelfehlerenergie.

Die röntgenographischen Analysen erfolgten an einem Röntgendiffraktometer (engl. x-ray diffractionmeter, XRD) der Firma Bruker vom Typ D2 Phaser mit einem LynxEye-Siliziumstreifendetektor. Verwendet wurden eine Bragg-Brentano-Geometrie ( $\Theta/\Theta$ -Anordnung) und eine  $\text{CuK}_\alpha$ -Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda_{\text{CuK}_{\alpha 1}} = 1,541 \text{ \AA}$  bzw.  $\lambda_{\text{CuK}_{\alpha 2}} = 1,544 \text{ \AA}$ . Ein Ni-Filter wurde genutzt, um die  $\text{CuK}_\beta$ -Strahlung zu unterdrücken. Die Messungen wurden in der Fokusebene an rotierenden Proben durchgeführt, um Textureinflüsse zu minimieren.

Für die röntgenographischen Phasenanalysen wurden geprüfte Zugproben verwendet. Die für die Phasenanalyse präparierten Proben (Abschn. 3.3) wurden mit einem Kohlepad auf einen Probenhalter geklebt. Des Weiteren wurde Knetmasse genutzt, um die plastisch verformten Proben mit der zu untersuchenden Oberfläche horizontal auszurichten und zu fixieren. Dabei musste die NaCl-haltige Knetmasse so angeordnet werden, dass diese nicht mitgemessen wurde, um eine Verfälschung der Ergebnisse zu vermeiden [246]. Die Phasenanalyse erfolgte durch das Abtasten eines  $2\Theta$ -Bereichs von  $40$  bis  $85^\circ$ . Während der Messung betrug die kontinuierliche Änderung der Schrittweite  $0,02^\circ 2\Theta$  bei einer Verweildauer von  $4 \text{ s}$ . Die Rotationsgeschwindigkeit der Probe betrug  $15 \text{ U/min}$ . Um den Einfluss der Probentextur zu minimieren, wurden Mittelwerte aus mehreren Reflexen gebildet. Zudem erfolgte anhand der gemessenen Diffraktogramme eine Strukturverfeinerung nach Rietveld (s. Kap. 3.9.1).

Die mikrostrukturelle Analyse erfolgte differenziert anhand des stark deformierten Pulvers (CWC), sowie des defektfreien Pulvers (SAC). Die Erzeugung sowie Einstellung der beiden Zustände CWC und SAC ist Abschn. 3.3 zu entnehmen. Zur Untersuchung wurde das jeweilige Pulver mithilfe eines beidseitig klebenden Kohlepad auf einem Objektträger aus Siliziumdioxid fixiert. Durch vorangegangene Messungen am Objektträger sowie dem Kohlepad konnte kein signifikanter Einfluss auf die resultierenden Reflexe festgestellt werden. Zu jedem der untersuchten Legierungen wurden jeweils die Zustände CWC und SAC gemessen. Um möglichst präzise Messergebnisse zu erlangen, wurde ein Winkelbereich zwischen  $20^\circ$  und  $100^\circ 2\Theta$  untersucht. Dabei betrug die Schrittweite  $0,02^\circ 2\Theta$  bei einer Verweildauer von  $12 \text{ s}$ . Folglich lag die Gesamtdauer einer Messung bei etwa  $14 \text{ h}$ . Während der Analyse rotierten die Proben mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von  $10 \text{ U/min}$ .



## 3.9 Experimentelle Bestimmung der Stapelfehlerenergie durch Röntgenbeugung

### 3.9.1 Strukturverfeinerung gemäß der Rietveld-Methode

Die Feinstrukturanalyse der gemessenen Diffraktogramme erfolgte nach der Rietveld-Methode [247] und wurde mit der Software MAUD [248, 249] durchgeführt. Vor der Strukturverfeinerung der gemessenen Diffraktogramme wurde der geräteseitige Fehler gemäß [250] bestimmt, in MAUD zur Berücksichtigung implementiert und als Konfigurationsdatei für alle nachfolgenden Versuche gespeichert. Die Bestimmung des instrumentellen Fehlers erfolgte an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver. Das genutzte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver ist nahezu defektfrei und zeichnet sich durch eine definierte, sowie gleichmäßige Kristallitgröße aus, wodurch es sich ideal als Referenzmaterial eignet, um den Geräteeinfluss auf die gemessenen Beugungsreflexe zu eliminieren. Das aus der Messung resultierende Diffraktogramm wurde in MAUD geöffnet. Als Referenz eignete sich das Strukturmodell von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit der COD-Referenznummer 1000032 [251]. Unter der Annahme eines identischen Zustands wurde das gemessene Diffraktogramm des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvers mit dem idealen Diffraktogramm aus dem COD-Strukturmodell verglichen. Auf diese Weise ist es möglich, über die Reflexverschiebung und -verbreiterung, den instrumentellen Fehler quantitativ zu bestimmen. Zu Beginn jeder Strukturverfeinerung mit MAUD musste zuerst die Konfigurationsdatei geladen werden, um den Geräteeinfluss auszuschließen. Im Anschluss daran wurden für die Rietveld-Analyse das gemessene Diffraktogramm sowie eine COD-Referenzdatei importiert. Die COD-Datei mit der Referenznummer 9008469 [251] beinhaltet das kristallografische Strukturmodell eines defektfreien, einphasigen Austenits auf FeCrNi-Basis. Dieses Strukturmodell wurde für die Strukturverfeinerung nach der Rietveld-Methode genutzt. Die Strukturverfeinerung erfolgte iterativ, über eine sukzessive Anpassung des Strukturmodells aus der COD-Datei an das gemessene Diffraktogramm. Dazu musste der Untergrund durch ein Polynom vierten Grades modelliert werden. Anschließend erfolgte die Anpassung des Strukturmodells an die Skalierung bzw. die Reflexintensitäten des gemessenen Diffraktogramms. Als letzte Einflussgrößen wurden der Gitterparameter  $a_0$  sowie die Atomstruktur der Kristallzelle angepasst.

Der globalen Grundverfeinerung folgte die lokale Strukturverfeinerung der einzelnen Phasen hinsichtlich der mikrostrukturellen Einflussgrößen, welche für die Reflexverschiebung und -verbreiterung verantwortlich sind. Die Verzerrung, welche für die Veränderungen der Reflexform und -position verantwortlich ist, wurde aus dem Modell nach *Popa et al.* [252, 253], kombiniert mit der Theorie von *Warren* [254, 255], bestimmt. Beide Ansätze sind in MAUD implementiert und werden im nachfolgenden Abschnitt erläutert.

### 3.9.2 Bestimmung des Microstrain und der Stapelfehlerwahrscheinlichkeit

Im Zusammenhang mit einer plastischen Deformation stellt der Microstrain bzw. die mittlere quadratische Deformation (root mean square microstrain)  $\left\langle \epsilon_{50 \text{ \AA}}^2 \right\rangle_{111}$  die Zunahme der Versetzungsdichte dar [256]. Dem Ausdruck nach beschreibt der Microstrain  $\left\langle \epsilon_{50 \text{ \AA}}^2 \right\rangle_{111}$  eine Verzerrung in der kristallographischen  $\{111\}$ -Richtung, über eine Strecke von 50 Å. Diese Verzerrung beruht auf der gemittelten Variation der Gitterparameter in Kristalliten. Dem Ansatz von *Popa* [253] nach besteht ein Zusammenhang zwischen der Reflexverbreiterung und dem Microstrain sowie der Kristallitgröße des Materials.

Allerdings muss bei Betrachtung der Reflexverbreiterung auch der Beitrag von Defekten, wie bspw. Versetzungen oder Stapelfehler, berücksichtigt werden. Eine Separation beider Effekte ist durch die Berücksichtigung eines effektiven Kristallradius, über eine h,k,l-Funktion gemäß *Warren* [254], sowie die Fehlerwahrscheinlichkeit [253] möglich. Zwischen der Kristallitgröße und der Reflexverbreiterung gibt es einen invers proportionalen Zusammenhang (Gl. 3.20) [257, 258].

$$R_B = \frac{K_{Sch} \cdot \lambda}{C_S \cdot \cos \Theta} \quad (3.20)$$

Hierbei bezieht sich der Parameter  $R_B$  auf die Reflexverbreiterung im Bogenmaß ( $2\Theta$ ),  $K$  steht für die sog. Scherrer-Konstante (nahe dem Wert 1),  $\lambda$  steht für die verwendete Wellenlänge, die Kristallitgröße ist mit  $C_S$  beschrieben und  $\Theta$  steht für den Braggwinkel. Mit zunehmender Kristallitgröße wird der entsprechende Reflex schmaler, was als abnehmender Einfluss auf die Verzerrung interpretiert werden kann. Während der Strukturverfeinerung mit MAUD konnte mit zunehmender Kristallgröße, oberhalb 30  $\mu\text{m}$ , kein bzw. nur ein marginaler Einfluss auf die Reflexverbreiterung festgestellt werden. Eine signifikante Linienverbreiterung durch Kristallite ist unterhalb einer Kristallitgröße von 0,5  $\mu\text{m}$  zu erwarten [259]. Die Korngröße bzw. Kristallgröße des untersuchten Materials war  $>30 \mu\text{m}$ . Daher wurde der Microstrain direkt über die Reflexverbreiterung hergeleitet.

Im Anschluss an die Strukturverfeinerung erfolgte die Bestimmung des Microstrain über die Reflexverbreiterung. Unter der Annahme, dass der SAC-Zustand der Pulverproben defektfrei und einphasig ist, wurden die beiden Zustände SAC und CWC analysiert. Die Ermittlung der Reflexverbreiterung erfolgte ausschließlich anhand der austenitischen Phase (kfz-Reflexe). Verglichen wurden die kfz-Reflexe des „idealen“ SAC-Zustands sowie des extrem kaltverfestigten CWC-Zustands.

Die Wahrscheinlichkeit der Bildung von verformungsunterstützten Stapelfehlern infolge einer plastischen Deformation wird durch die Stapelfehlerwahrscheinlichkeit  $P(\text{SF})$  beschrieben. Die Stapelfehlerwahrscheinlichkeit kann aus der Reflexverschiebung der austenitischen Phase bestimmt werden. Zudem besteht die Möglichkeit, über die Asymmetrie der Reflexe auf die Wahrscheinlichkeit von Zwillingen zu schließen, welche ebenfalls zu den planaren Kristalldefekten zählen [255]. Allerdings ist für die indirekte Messung der SFE die Zwillingfehlerwahrscheinlichkeit nicht von Relevanz. Auf Grundlage der Theorie von *Warren* [255], welche in der Software MAUD implementiert ist, erfolgte die Ermittlung der Stapelfehlerwahrscheinlichkeit anhand der gemessenen Diffraktogramme und unter Verwendung der Rietveld-Methode (Abschn. 3.9.1). Entscheidend für die Bestimmung der Reflexverschiebung sind die austenitischen Reflexpositionen der untersuchten Legierung im Zustand CWC und SAC. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Reflexverschiebung über die Messung der Strecke zwischen den zwei benachbarten Austenitreflexen der (111)- und (200)-Ebene bestimmt. Durch die Berücksichtigung zweier benachbarter Austenitreflexe konnten die Reflexpositionen, und somit auch die Reflexverschiebung, akkurat bestimmt werden. Auf Grundlage der gemessenen Reflexverschiebung zwischen den (111)- und (200)-Reflexen des CWC und SAC Zustands kann die  $P(\text{SF})$  mit folgender Gleichung bestimmt werden [260]:

$$P(\text{SF}) = \frac{((2 \theta_{200} - 2 \theta_{111})_{\text{CWC}} - (2 \theta_{200} - 2 \theta_{111})_{\text{SAC}})\pi^2}{(\tan \theta_{200} - \frac{1}{2}\tan \theta_{111})_{\text{SAC}} \cdot 45\sqrt{3}} \quad (3.21)$$

Hierbei entspricht die Reflexverschiebung der Strecke zwischen den (200)- und (111)-Reflexen des kaltverfestigten (CWC) und des defektfreien Zustands (SAC), ausgedrückt als Differenz  $\Delta 2\Theta$  zwischen  $(2\Theta_{200} - 2\Theta_{111})_{\text{CWC}}$  und  $(2\Theta_{200} - 2\Theta_{111})_{\text{SAC}}$ .

### 3.9.3 Ableitung der Stapelfehlerenergie

Die Stapelfehlerenergie ist verantwortlich für die Dissoziation einer vollständigen Versetzung in zwei Partialversetzungen und bestimmt deren Gleichgewichtsabstand zueinander. Entsteht im Zuge der auseinanderdriftenden Partialversetzungen ein Stapelfehler im kfz-Kristallgitter, gibt es einen Zusammenhang zwischen der Stapelfehlerenergie, der Stapelfehlerwahrscheinlichkeit sowie dem Gitterparameter und der Versetzungsdichte [261], wobei die  $P(\text{SF})$  antiproportional zur SFE ist. Die genannten Parameter wurden zur Ableitung der SFE aus der indirekten SFE-Messung genutzt. Gemäß dem Ansatz von *Reed & Schramm* [144], erfolgte die SFE-Berechnung unter Berücksichtigung der Versetzungsdichte über die mittlere quadratische Deformation, den Microstrain (s. Abschn. 3.9.2). Die indirekte Berechnung der SFE erfolgte mittels Gl. 3.22 [144].

$$\text{SFE}_{\text{XRD}} = \frac{K_{111} \omega_0 G_{111} a_0 \langle \epsilon_{50 \text{ \AA}}^2 \rangle_{111}}{\pi\sqrt{3} P(\text{SF})} \cdot A^{-0.37} \quad (3.22)$$

Dabei ist  $K_{111}$  eine von der Kristallstruktur abhängige Konstante und wird für kfz-Kristallgitter über den Wert 28 definiert [260]. Der Faktor 28 für  $K_{111}$  steht in Beziehung mit dem intrinsischen Charakter von Stapelfehlern, der sich wiederum aus der kfz Symmetrie ergibt. Die Konstante  $\omega_0$  berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen Versetzungen, Anisotropien und Unsicherheiten, welche sich aus dem Stapelfehlertyp ergeben. In diesem Zusammenhang wird die Gitterstörung des kfz-Kristallgitters durch den intrinsischen Typ eines Stapelfehlers mit  $\omega_0 = 1/6$  berücksichtigt [144, 260]. Darüber hinaus steht die Invariante  $G_{111}$  für den Schubmodul, bezogen auf die {111}-Ebene. Für austenitische FeCrNi Legierungen wird für  $G_{111}$  eine Spannung von  $0,65 \cdot 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$  angenommen [262]. Der jeweilige Gitterparameter  $a_0$  der untersuchten Legierungen wurde über die Auswertung der Diffraktogramme mittels Rietveld-Analyse bestimmt (s. Abschn. 3.9.1). Des Weiteren beschreibt der Koeffizient aus  $a_0/\sqrt{3}$  den Abstand zwischen den {111}-Kristallgitterebenen der kfz- $m\bar{3}m$ -Kristallstruktur. Bei der Konstante  $A^{-0.37}$  handelt es sich um einen Korrekturfaktor hinsichtlich der elastischen Anisotropie von Metallen und Legierungen. Für austenitische FeCrNi-Legierungen besitzt  $A^{-0.37}$  einen Wert von 3,3 [144, 260]. Darüber hinaus ist  $A^{-0.37}$  äquivalent zum Quotienten aus  $\frac{2c_{44}}{c_{11}-c_{12}}$ . Dabei bilden die materialabhängigen Variablen  $c_{ij}$  die Komponenten der Steifigkeitsmatrix [260].

## 3.10 Experimentelle Bestimmung der $M_s$ -Temperatur

Zur Verifizierung der empirischen Gleichung zur Abschätzung der  $M_s$ -Temperatur erfolgte die experimentelle Bestimmung der  $M_s$ -Temperatur über die Dilatometrie sowie über die sukzessive Unterkühlung der Proben mit anschließender Härtmessung.

Bei der Dilatometrie wurde die  $M_s$ -Temperatur über die Längenänderung infolge der Volumenzunahme durch die martensitische Phasenumwandlung gemessen. Die Analysen erfolgten mit einem Abschreck- und Umformdilatometer der Fa. TA Instruments vom Typ DIL805. Die Messung der Längenänderung erfolgte an zylindrischen Hohlproben mit einer Länge von 10 mm, einem Außendurchmesser von

4 mm und einem Innendurchmesser der Bohrung von 2 mm. Für die Tieftemperaturversuche wurde die Proben­temperatur mit einem Thermoelement vom Typ K (Ni-Cr/Ni) erfasst, welches unter Ar-Schutzgas an die Probe gefügt wurde. Die Ermittlung der Längenänderung durch die Ausdehnung der Probe erfolgte über Schubstangen aus Quarz und wurde mithilfe eines LVDT-Wegaufnehmers erfasst. Zu Beginn des Versuchs wurden die Proben unter Stickstoffatmosphäre induktiv mittels Heizspule auf 1050 °C erwärmt und für 10 min gehalten. Das Abschrecken erfolgte zweistufig. Zunächst erfolgte die Abschreckung von der Lösungsglüh­temperatur mit einer Abkühlrate von 50 °C/s auf etwa 150 °C. Von dieser Temperatur wurde die Abkühlrate auf 5 °C/s verringert und bis zum Erreichen der Tieftemperatur von -134 °C konstant gehalten. Das Abschrecken erfolgte mit Helium, das durch flüssigen Stickstoff gekühlt wurde. Die Auswertung der aufgezeichneten Abkühlkurven erfolgte über die Ableitungsfunktion  $dT/dL$  [263].

### 3.11 Empirische und thermodynamische Berechnungen

Alle thermodynamischen Berechnungen erfolgten im Rahmen dieser Arbeit gemäß der CALPHAD-Methode (CALculation of PHase Diagrams) [264]. Die Berechnungen wurden computergestützt mit der kommerziellen Software Thermo-Calc® (TC) der Version TC 2019a mit der thermodynamischen Datenbank TCFE7 durchgeführt. Ziel der Berechnungen war es, die thermodynamischen Eigenschaften aller Multikomponenten-Systeme abzuschätzen.

#### 3.11.1 Phasendiagramme

Die thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen in Form von Phasendiagrammen (PD) erfolgten zur Sicherstellung eines einphasigen, thermisch stabilen Austenits während der Prozesse der Wärmebehandlung sowie der Warmumformung. Für die Berechnungen wurde ein konstanter Druck von einem bar ( $10^5$  Pa), bezogen auf die Stoffmenge von einem Mol, berücksichtigt. Dabei erfolgte die Berechnung der PD in 10 °C Schritten für einen Temperaturbereich von 700 bis 1500 °C. Berücksichtigt wurden alle substitutionellen Elemente mit einem Gehalt  $>0,1$  Ma.-%. Aufgrund des signifikanten Einflusses von Ni auf die thermische Austenitstabilität, wurde in den berechneten PD die Temperatur über dem Ni-Gehalt aufgetragen.

#### 3.11.2 Erstarrung und Mikroseigerungen

Die Erstarrungssimulationen, sowie die daraus resultierenden mikrostrukturellen Vorgänge, erfolgten gemäß des Scheil-Ansatzes bis zur vollständigen Erstarrung. Die Berechnungen erfolgten computergestützt mit dem in TC implementierten Scheil-Modul. Für die Simulation wurden alle substitutionellen Legierungselemente mit Gehalten  $>0,1$  Ma.-% berücksichtigt. Die interstitiellen Elemente C und N wurden als schnell diffundierende Komponenten („fast diffusing components“) in die Berechnungen eingeschlossen. Die Ausbildung einer Mischungslücke („miscibility gap“) innerhalb einer Phase wurde ausgeschlossen. Für die Simulation der Erstarrung wurden ausschließlich die Hochtemperaturphasen Schmelze (LIQUID),  $\delta$ -Ferrit (BCC) und Austenit (FCC) betrachtet. Die Erstarrungssimulation begann ab einer Starttemperatur von 2000 °C. Somit konnte sichergestellt werden, dass die Erstarrung auch tatsächlich aus der schmelzflüssigen Phase eingeleitet wird. Anschließend folgte eine sukzessive Reduktion der Temperatur um 5 K/s bis zum Erreichen der Solidus-Temperatur  $T_S$ . Dargestellt

wurde die Erstarrungssequenz mit der Temperatur in °C über dem Festphasengehalt in Mol. Hieraus konnten die Konzentrationsverläufe der einzelnen Legierungselemente, abhängig von der Temperatur und der Phase, abgeleitet und als ASCII-Datensatz gespeichert werden. Auf Basis des berechneten ASCII-Datensatzes konnten die Seigerungsgrade der einzelnen LE über die chemische Zusammensetzung zu Beginn und zum Zeitpunkt der vollständigen Erstarrung bestimmt werden. Auf diese Weise erfolgte auch die Ermittlung der Phasengehalte im Hochtemperaturbereich bei  $T_S$ .

Die in TC implementierte Scheil-Simulation endet mit der vollständigen Erstarrung bei  $T_S$ . Folglich werden nur Primärseigerungen berücksichtigt. Metallphysikalische Effekte, welche im Festkörper temperaturabhängig induziert werden, wie bspw. Sekundärseigerungen oder Phasenumwandlungen, werden hingegen nicht dargestellt. Dies wirkt sich insbesondere auf die Konzentrationsverteilung der interstitiellen Elemente aus. Zudem wird die Festkörperumwandlung unterhalb  $T_S$  nicht betrachtet. Dennoch lässt sich, unter der Annahme einer raschen Abkühlung des Festkörpers, die Konzentrationsverteilung der substitutionellen Legierungselemente gut abschätzen.

Auf dieser Grundlage wurden die RefLeg AISI 304L (X2CrNi18-8) bzw. die ModLeg 304mod (Fe18Cr8,5Ni) optimiert. Betrachtet wurden dabei ausschließlich die Konzentrationen der Festphase zu Beginn und am Ende der Erstarrung. Gemäß einer primär ferritischen Erstarrung war die Legierungszusammensetzung der krz-Phase ( $BCC_{START}$ ) und der kfz-Phase ( $FCC_{ENDE}$ ) von Interesse (vgl. Abb. 12). Bezogen auf den Seigerungsgrad eines LE wurde die Molfraktion über dem Legierungsgehalt im Scheil-Modul aufgetragen. Für ein Legierungselement ist diese Auftragung mit den spezifischen Bereichen beispielhaft in Abb. 12 b) dargestellt.

Um bei der Betrachtung der mikrostrukturellen Unterschiede auch die Erstarrung zu berücksichtigen, wurde sowohl die primär entstehende Phase als auch die Erstarrungssequenz empirisch ermittelt. Dabei erfolgte die Bestimmung der primär erstarrenden Phase über den in Abschn. 2.1.1 beschriebenen Ansatz mit Gl. 2.3. Darüber hinaus konnten die Erstarrungssequenz sowie die Festkörperumwandlung über das Verhältnis des Cr- und Ni-Äquivalentes nach *Brooks et al.* [265] und *Rajasekhar et al.* [25] bestimmt werden. Die Berechnung der beiden Äquivalente erfolgte über Gl. 2.25 aus Abschn. 2.3.4, jedoch ohne Berücksichtigung von C. Abhängig von dem berechneten Verhältnis aus  $Cr_{\text{äq}}^{\text{Sch}}/Ni_{\text{äq}}^{\text{Sch}}$  erstarrt die betrachtete FeCrNi-Legierung wie folgt:

- A-Modus       $L \rightarrow L+\gamma \rightarrow \gamma$       mit  $Cr_{\text{äq}}^{\text{Sch}}/Ni_{\text{äq}}^{\text{Sch}} < 1,25$
- AF-Modus     $L \rightarrow L+\gamma \rightarrow L+\gamma+\delta \rightarrow \gamma+\delta$     mit  $1,25 < Cr_{\text{äq}}^{\text{Sch}}/Ni_{\text{äq}}^{\text{Sch}} < 1,48$
- FA-Modus     $L \rightarrow L+\delta \rightarrow L+\delta+\gamma \rightarrow \gamma+\delta$     mit  $1,48 < Cr_{\text{äq}}^{\text{Sch}}/Ni_{\text{äq}}^{\text{Sch}} < 1,95$
- F-Modus       $L \rightarrow L+\delta \rightarrow \delta \rightarrow \gamma+\delta$       mit  $Cr_{\text{äq}}^{\text{Sch}}/Ni_{\text{äq}}^{\text{Sch}} > 1,95$

Dabei entspricht der A-Modus einer rein austenitischen Erstarrung, der AF-Modus einer primär austenitischen Erstarrung und der FA-Modus einer primär ferritischen Erstarrung. Beim F-Modus handelt es sich um eine rein ferritische Erstarrung, allerdings nur bis zur Solidus-Temperatur. Unterhalb  $T_S$  erfolgt die Festkörperumwandlung  $\delta \rightarrow \gamma+\delta$ . Über die empirischen Ansätze sollten die mittels Scheil-Simulation berechnete Erstarrungsfolgen validiert werden.

### 3.11.3 Austenitstabilität und Stapelfehlerenergie

Die Abschätzung der Austenitstabilität erfolgte sowohl global, anhand der nominellen chemischen Konstitution (Tab. 1), als auch lokal, auf mikrostruktureller Ebene, innerhalb von Mikrosegmenten. Diese wurden zunächst über EDX-Linienanalysen, senkrecht zur Erstarrungs- bzw. Verformungsrichtung, lokalisiert. Die exportierten EDX-Daten der Linienanalysen wurden genutzt, um die Eigenschaftsverteilung innerhalb des mikrostrukturellen Gefüges und in der unmittelbaren Umgebung von Sekundärrissen zu ermitteln.

Zudem erfolgte die lokale Abschätzung der Austenitstabilität anhand von EDX-Konzentrationsverteilungskarten der analysierten LE. Dazu wurden im Anschluss an die EDX-Analyse die lokalen Gehalte der LE aus den Konzentrationsverteilungskarten als ASCII-Datensatz exportiert. Anhand der EDX-Daten erfolgte die Berechnung von lokalen Eigenschaftsverteilungsbildern sowohl im Randbereich der Proben als auch im Kern.

Hinsichtlich der lokalen Berechnung der Austenitstabilität lag das Hauptaugenmerk auf der Konzentrationsverteilung des Nickels. Mithilfe von EDX-Konzentrationsverteilungskarten erfolgte die Lokalisierung der an Ni angereicherten sowie der Ni verarmten Zonen. Diese Bereiche wurden differenziert betrachtet. Über lokale EDX-Flächenanalysen in den angereicherten bzw. verarmten Zonen wurden gemittelte Werte für die lokale Austenitstabilität berechnet. Dieses Vorgehen hat den Hintergrund, dass punktuelle Ausreißer hinsichtlich der lokalen Gehalte der LE keinen maßgeblichen Einfluss auf das Gesamtergebnis haben.

Die empirische Abschätzung der Austenitstabilität erfolgte zunächst über die Bestimmung der  $M_s$ -Temperatur. Aufgrund des streng limitierten Gehaltes der verwendeten LE, wie von *King et al.* in [126] festgestellt, wurde abweichend zum erwähnten Ansatz nach *Hammond* in Abschn. 2.3.4 (Gl. 2.26) die  $M_s$ -Temperatur nach der Berechnungsmethode von *Pickering* [138] unter Verwendung der Gl. 3.23 (in Ma.-%) bestimmt.

$$M_s^{\text{PIC}}(^{\circ}\text{C}) = 502 - 810\text{C} - 1230\text{N} - 13\text{Mn} - 30\text{Ni} - 12\text{Cr} - 54\text{Cu} - 6\text{Mo} \quad (3.23)$$

Alternativ dazu wurde ebenfalls der Ansatz von *Monkman et al.* [122] (Gl. 3.24, in Ma.-%) für die Abschätzung der  $M_s$ -Temperatur berücksichtigt. Dieser empirische Ansatz korreliert für reine FeCrNi-Systeme zu den von *King et al.* [126] experimentell bestimmten Werten. Als Nachteil dieser Berechnungsmethode kann die geringe Anzahl der berücksichtigten LE angesehen werden.

$$M_s^{\text{MON}}(^{\circ}\text{C}) = 1182 - 1456(\text{C} + \text{N}) - 37\text{Cr} - 57\text{Ni} \quad (3.24)$$

Darüber hinaus erfolgte die empirische Abschätzung der Austenitstabilität über die  $M_{d30}$ -Temperatur (Gl. 2.27), das Nickeläquivalent  $\text{Ni}_{\text{äq}}^{\text{Ni}}$  (Gl. 2.28) sowie die Stapelfehlerenergie  $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{XUN}}$  (Gl. 2.29) bzw.  $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{SR}}$  (Gl. 3.25). Die Berücksichtigung von zwei empirischen Ansätzen zur Abschätzung der SFE liegt darin begründet, dass die indirekte Messung der SFE gemäß *Reed & Schramm* [260] erfolgte. Ein Jahr später haben beide Autoren auf Grundlage ihrer Untersuchungen die in Gl. 3.25 beschriebene empirische Formel zur Ermittlung der SFE ( $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{SR}}$ ) abgeleitet [144].

$$\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{SR}}(\text{mJ}/\text{m}^2) = -53 + 6,2\text{Ni} + 0,7\text{Cr} + 3,2\text{Mn} + 9,3\text{Mo} \quad (3.25)$$

Diese Gleichung berücksichtigt keine interstitiell gelösten LE. Zudem ist der Einfluss der LE in der Gleichung linear. Im Gegensatz dazu spielen die Legierungsgehalte in dem bereits erwähnten empirischen Ansatz von *Qi-Xun et al.* [143] ( $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{XUN}}$ , Gl. 2.29) eine signifikante Rolle. Dies wird in einzelnen Termen der Gleichung über quadratische und Wurzel-Funktionen berücksichtigt. Darüber hinaus ist der Einfluss von C und N implementiert und die Wechselwirkung zwischen einzelnen LE wird betrachtet. Die Resultate empirischer Ansätze dienen als Referenzwerte zu der indirekt gemessenen und berechneten SFE ( $\text{SFE}_{\text{XRD}}$  und  $\text{SFE}_{\text{TC}}$ ).

Basierend auf den molaren Gibbsenergien der hier betrachteten Phasen des Austenits (kfz,  $G_{\text{m}}^{\text{FCC}}$  in TC), des Ferrits als  $\alpha'$ -Martensit (krz,  $G_{\text{m}}^{\text{BCC}}$  in TC) und dem Äquivalent zu einem Stapelfehler, ausgedrückt als  $\epsilon$ -Martensit (hdp,  $G_{\text{m}}^{\text{HCP}}$  in TC), erfolgte die computergestützte Abschätzung der Austenitstabilität bei RT. Als weiterer Parameter wurde ein Druck von einem bar ( $10^5$  Pa) festgelegt und die Berechnungen auf die Stoffmenge von einem Mol bezogen. Parallel zu den empirischen Ansätzen wurden auch für die globalen bzw. lokalen thermodynamischen Berechnungen sowohl die nominellen chemischen Zusammensetzungen (Tab. 1), als auch die exportierten EDX-Daten genutzt. Rein thermodynamisch erfolgte die Berechnung der  $T_0$ -Temperatur (Abschn. 2.3.4), sowie die Bestimmung der molaren Gibbsenergie-differenz  $\Delta G_{\text{m}}^{\text{BCC} \rightarrow \text{FCC}}$  zwischen der ferritischen Phase (hier  $\alpha'$ -Martensit) und der austenitischen Metallmatrix (Abschn. 2.3.4). Aufbauend auf der Grenzflächenenergie  $\sigma^{\gamma/\text{SF}}$  zwischen der austenitischen Matrix und dem Stapelfehler, der Avogadrokonstante  $N_0$  und den thermodynamisch ermittelten Komponenten  $G_{\text{m}}^{\text{FCC}}$ ,  $G_{\text{m}}^{\text{HCP}}$  als molare Gibbsenergie-differenz  $\Delta G_{\text{m}}^{\text{FCC} \rightarrow \text{HCP}}$ , sowie dem molaren Volumen  $V_{\text{m}}^{\text{FCC}}$  erfolgte die Berechnung der SFE über den Ansatz aus Gl. 3.26. Auf Grundlage des in Gl. 2.37 dargestellten Zusammenhangs zwischen der molaren Oberflächendichte, dem molaren Volumen und dem Gitterparameter, war es möglich, die SFE über Gl. 2.37b vollständig thermodynamisch oder über den gemessenen Gitterparameter (Gl. 2.37a) indirekt zu berechnen. Unter Berücksichtigung einer rein thermodynamischen SFE-Berechnung folgt aus dem Berechnungsansatz nach *Olsen & Cohen* [70, 158] aus Gl. 2.34 und der Substitution von  $\rho_{\text{A}}$  durch Gl. 2.37b folgender vereinfachter Ansatz.

$$\text{SFE} = 2 \cdot \sqrt[3]{\frac{\Delta G_{\text{m}}^{\text{FCC} \rightarrow \text{HCP}}}{(V_{\text{m}}^{\text{FCC}})^2 N_0}} + 2\sigma^{\gamma/\text{SF}} \quad (3.26)$$

In dem vereinfachten Berechnungsansatz wird bewusst auf weitere Einflussgrößen, welche in Abschn. 2.3.4 beschrieben sind, verzichtet und im Folgenden begründet. Der Einfluss der Verzerrungsenergie  $E^{\text{str}}$  wird als marginal betrachtet. Diese Annahme basiert auf den Berechnungen von *Miodownik* [160] und den Messungen von *Olsen & Cohen* [70]. Ebenfalls ist der Korngrößeneinfluss von etwa  $15 \text{ J/mol}$  (ca.  $1 \text{ mJ/m}^2$ ) bei einer durchschnittlichen KG um  $50 \mu\text{m}$  (s. Gl. 2.35) unerheblich im Bezug auf die zu erwartende SFE. Aufgrund der geringen Konzentration an schnell diffundierenden interstitiellen LE der in dieser Arbeit betrachteten Legierungen, sowie unter der Annahme einer homogenen Verteilung von C und N nach dem Lösungsglühen, wird auch der Energiebeitrag durch Mikrosegmentierungen von C und N  $\Delta G_{\text{seg}}^{\text{FCC} \rightarrow \text{HCP}}$  als vernachlässigbar klein angenommen. Diese Betrachtungsweise deckt sich mit den Ausführungen von *Ishida* [161], wonach der hier relevante Temperaturbereich (RT) für die Diffusion von Kohlenstoff, Stickstoff und insbesondere von substitutionellen LE nicht ausreichend ist, um Suzuki-Wolken auszubilden. Des Weiteren wird in dem betrachteten Temperaturbereich um RT ein paramagnetischer Grundzustand der hier untersuchten austenitischen FeCrNi-Legierungen vorausgesetzt. Darüber hinaus ist der Einfluss auf den paramagnetischen Grundzustand, und damit

auf die SFE [104, 105, 162, 166], durch den geringen Mn-Gehalt als unwesentlich erachtet worden. Diese Annahmen beruhen auf den Arbeiten an austenitischen CrNi-Stählen von *Warnes et al.* [164] und *Larbalestier et al.* [165]. Die Grenzflächenenergie wurde aufgrund mangelnder Messwerte in der Literatur indirekt aus der mittels XRD bestimmten SFE über Gl. 3.27 berechnet.

$$\sigma^{\gamma/SF} = \frac{SFE_{XRD}}{2} - \frac{\Delta G_m^{FCC \rightarrow HCP}}{\sqrt[3]{(V_m^{FCC})^2 N_0}} \quad (3.27)$$

Auf diese Weise konnte die  $\sigma^{\gamma/SF}$  für das jeweilige Legierungssystem angepasst und für die Berechnung der SFE-Verteilungskarten genutzt werden. Im Gegensatz dazu erfolgte die globale Berechnung der SFE mit  $\sigma^{\gamma/SF}$ , welche aus den SFE von Literaturwerten berechnet wurden. Betrachtet wurden hierzu die gemessenen SFE der Legierungen AISI 304L und AISI 316L.

Die spannungsunterstützte Entstehung von SF bzw.  $\epsilon$ -Martensit (hdp) sowie dessen Entwicklung zu  $\alpha'$ -Martensit (krz) führt zu lokalen Spannungen im sonst einphasigen Austenit (kfz). Die Spannungen wiederum resultieren aus der lokalen Verzerrung der Kristallgitter. Diese Verzerrung kann aus der Änderung des Gitterparameters, infolge der Änderung des Kristallgitters von  $\gamma$  zu  $\epsilon$  bzw. von  $\gamma$  zu  $\alpha'$  erfasst werden. Wie aus Gl. 2.37 hervorgeht, sind der Gitterparameter  $a_0$  und das molare Volumen  $V_m$  über die molare Oberflächendichte  $\rho_A$  miteinander verknüpft. Über diesen Zusammenhang wurde der geometrische Einfluss der Kristallgitteränderung als dimensionslose, volumenbezogene Spannung  $\sigma_{V_m}^{KST}$  definiert und mit nachfolgendem Ansatz thermodynamisch bestimmt [171].

$$\sigma_{V_m}^{KST} = \frac{V_m^{KST} - V_m^{FCC}}{V_m^{FCC}} \quad (3.28)$$

In der volumetrischen Spannung  $\sigma_{V_m}^{KST}$  steht KST für die spannungsunterstützt entstehenden Kristallstrukturen des  $\epsilon$ -Martensits bzw. SF (HCP) oder des  $\alpha'$ -Martensits (BCC) im sonst austenitischen Kristallgitter (FCC).

### 3.11.4 Diffusionsrechnungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde in Kooperation mit dem Lehrstuhl Werkstofftechnik der Ruhr-Universität Bochum das in TC implementierte Diffusionsmodul DICTRA<sup>®</sup> (Diffusion Controlled TRAnsfOrmations), mit der Datenbank MOB2, für die Berechnung der C- und N-Verteilung in den hier betrachteten Legierungen genutzt. Die Berechnungen erfolgten analog für die Temperatur und Haltedauer des Lösungsglühens bei 1050 °C für 30 min. Aufgrund der trägen Diffusion der substitutionellen LE sowie der rasch diffundierenden interstitiellen LE, sollte sich bereits nach wenigen Sekunden ein Para-Gleichgewicht (para-equilibrium) einstellen. Unter der Annahme eines einphasigen thermisch stabilen Austenits (FCC\_A1) bei 1050 °C erfolgte die Simulation. Nach Eingabe der fixen Parameter (T = 1050 °C; Matrix = FCC\_A1) wurden EDX-Daten (LE und Gehalte) der lokalen Linienanalysen in DICTRA über den Befehl „read“ geöffnet. Die Simulation erfolgte eindimensional in einer als Austenit definierten Zelle („grid“) mit der gemessenen Strecke der jeweils geladenen EDX-Linienanalyse. Die Berücksichtigung der entsprechenden C- und N-Gehalte erfolgte „linear“. Als Haltedauer für die C- und N-Umverteilung wurden 1800 s festgelegt. Ausgegeben wurde aus den globalen OES-Daten die lokale C- bzw. N-Verteilung in Abhängigkeit der Strecke, folglich der lokalen LE und deren Konzentration.



Auf Grundlage des beschriebenen Vorgehens konnte eine N-Verteilungskarte berechnet werden. Dazu wurden die EDX-Daten aus den Elementverteilungskarten der stickstoffhaltigen Modelllegierung Fe<sub>15</sub>Cr<sub>11</sub>Ni<sub>0,15</sub>N genutzt. Zur Realisierung der N-Verteilungskarte mussten diese als eine Gliederung von Linienanalysen betrachtet werden. Für die Diffusionssimulation wurden die einzelnen Liniensegmente in DICTRA geladen und berechnet. Anschließend erfolgte die Rekombination der N-Verteilung durch das Zusammensetzen der berechneten Linienelemente.

Das in diesem Kapitel erläuterte Vorgehen hat den Hintergrund, dass eine quantitative Messung der geringen Gehalte an interstitiellen LE mit dem EDX-Detektor nicht möglich ist. Die computergestützte Abschätzung der C- und N-Umverteilung wurde genutzt, um den Einfluss der global geringen C- und N-Gehalte auf die lokale Austenitstabilität zu prüfen. Darüber hinaus sollte geklärt werden, wie sich die interstitiellen LE im Gefüge verteilen, insbesondere innerhalb der Ni- bzw. Cr-Seigerungszone.



## Kapitel 4

# Ergebnisse

Im Nachfolgenden werden die aus thermodynamischer Sicht metastabilen Stähle differenziert betrachtet. Unter Berücksichtigung der Prüfbedingungen werden die Legierungen, welche nach dem Zugversuch bei Raumtemperatur keiner verformungsinduzierten Phasenumwandlung unterliegen, als stabil definiert. Im Gegensatz dazu werden die Stähle, welche im Verlauf der Zugprüfung eine verformungsinduzierte Phasenumwandlung aufweisen, als instabil bezeichnet. Dementsprechend bezieht sich die Wortwahl „stabil“ und „instabil“ nicht auf die thermodynamische Phasenstabilität, sondern ausschließlich auf die Stabilität der Legierungen gegenüber einer verformungsinduzierten Phasenumwandlung bei RT und unter Umgebungsdruck.

Das Element Ni dient im Rahmen dieser Arbeit als Indikator im Hinblick auf die Phasenstabilität. Dies bedeutet keinesfalls, dass ausschließlich die globale bzw. lokale Ni-Konzentration über die Phasenstabilität entscheidet, sondern, dass alle LE in die Betrachtung der Phasenstabilität mit eingebunden werden.

Die experimentellen Untersuchungen bzgl. der chemischen Zusammensetzung sowie die davon abhängigen Berechnungen der Stabilitätsparameter erfolgten immer unter Berücksichtigung aller chemischen Elemente. Dies bezieht sich insbesondere auf Ergebnisse, in denen nur die Hauptlegierungselemente CrNi(Mo) dargestellt werden.

### 4.1 Erstarrung und Gusszustand

Als Referenzmaterial für die in dieser Arbeit betrachteten Untersuchungen dienten die beiden kommerziellen Stähle vom Typ AISI 304L (1.4307; X2CrNi18-9) und AISI 316L (1.4435; X2CrNiMo17-14-3). Beide Legierungen wurden konventionell über das Stranggussverfahren hergestellt. Das Gefüge nach der in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Fertigungsroute wurde als Ausgangszustand der Referenzlegierungen (RefLeg) definiert.

In Anlehnung an die chemische Konstitution der beiden Stahlgüten AISI 304L und AISI 316L erfolgte die Herstellung der Modelllegierungen (ModLeg) mit dem Fokus auf den Hauptlegierungselementen CrNiMn(Mo) durch eine Reduzierung der Begleitelemente. Die Herstellung der Modifikationen vom Typ AISI 304L, AISI 305L und AISI 316L erfolgte im Labormaßstab, wie bereits im Abschnitt 3.1.1 beschrieben.

Unter den betrachteten Legierungen basiert das System 304opti auf einer Legierungsentwicklung,

ausgehend von Erstarrungssimulationen. Diesbezüglich wird in Abschnitt 4.5.2 im Detail auf den Optimierungsansatz eingegangen.

Die chemischen Konstitutionen der untersuchten Referenz- sowie Modelllegierungen sind in Tab. 1 zusammengefasst. Anhand der Ni-Gehalte ist ein wesentlicher Unterschied zwischen den hier betrachteten Legierungen zu erkennen. Dabei weisen die instabilen Legierungen vom Typ 304, in Anlehnung an die Güte AISI 304L, einen Ni-Gehalt von 7,9 bis 8,5 Ma.-% auf, während die stabilen Systeme vom Typ 305 sowie 316, in Anlehnung an die Güte AISI 316L, einen deutlich höheren Ni-Gehalt im Bereich zwischen 11,7 und 12,0 Ma.-% aufweisen (vgl. Tab. 1). Im Vergleich dazu unterscheidet sich der Cr-Gehalt zwischen den stabilen und den instabilen Systemen nur marginal. Dementsprechend zeigen die instabilen Systeme, innerhalb der Gruppe mit den geringeren Ni-Gehalten, ein Cr-Niveau im Bereich zwischen 17,6 und 18,0 Ma.-%, während die Cr-Gehalte der stabilen Systeme, mit den höheren Ni-Gehalten, ein Niveau von 16,2 bis 16,8 Ma.-% aufweisen (vgl. Tab. 1).

#### 4.1.1 Erstarrung

In Tab. 2 sind die empirisch prognostizierten Erstarrungsmodi der untersuchten RefLeg und ModLeg dargestellt. Betrachtet wird hierbei im Wesentlichen die primär aus der Schmelze ausgeschiedene Festphase über zwei unterschiedliche Berechnungsansätze und deren jeweilige Interpretationen (vgl. Abschn. 3.11.2 und 2.1.1). Unter Berücksichtigung beider empirischer Ansätze geht übereinstimmend hervor, dass die beiden RefLeg AISI 304L und AISI 316L sowie die ModLeg 304mod und 304opti zu einer primär ferritischen Erstarrung tendieren, während die ModLeg 305mod unter Berücksichtigung der empirischen Ansätze zu einer primär austenitischen Erstarrung neigt. Im Gegensatz dazu zeigt sich ein Widerspruch im Bezug auf die empirisch abgeschätzte Erstarrungssequenz der ModLeg 316mod. Nach dem Ansatz von *Rajasekhar et al.* [25] ist, gemäß der chemischen Konstitution von 316mod, eine primär austenitische Erstarrung (AF-Modus) zu erwarten, während unter Verwendung von Gl. 2.3 aus Abschn. 2.1.1 eine primär ferritische Erstarrung favorisiert wird.

Neben der empirischen Abschätzung der primär erstarrenden Phase, sowie der daran anschließenden Erstarrungs- bzw. Umwandlungssequenz, zeigt Abb. 13 die mit dem in Thermo-Calc implementierten Scheil-Modul berechneten Resultate der Erstarrung. Hierbei ist die Temperatur in °C über dem Mol-Anteil der bereits erstarrten Festphase aufgetragen. Die Scheil-Simulation startet zu Beginn der jeweiligen Liquidus-Temperatur ( $T_L$ ) und endet beim Erreichen der Solidus-Temperatur ( $T_S$ ). Diese charakteristischen Temperaturen, sowie das daraus berechnete Erstarrungsintervall, sind Tab. 3 zu entnehmen. Die rot dargestellten Verläufe in Abb. 13 beschreiben die primär ferritische Erstarrung in Form der einphasigen Festphase mit BCC-Kristallstruktur. Im Gegensatz dazu entspricht der blaue Verlauf einer primär austenitischen Erstarrung als einphasige Festphase mit einer FCC-Kristallstruktur. Des Weiteren markieren die grünen Verläufe den Bereich der zweiphasigen Erstarrung aus den Festphasen mit BCC- und FCC-Kristallstruktur. Demnach erstarrt die ModLeg vom Typ 305mod als einzige der betrachteten Legierungen primär austenitisch. Alle anderen Systeme erstarren primär ferritisch (vgl. Abb. 13). Die primär ferritisch erstarrenden Systeme können über den Anteil der einphasig erstarrenden BCC-Phase unterschieden werden. Den Diagrammen aus Abb. 13 ist zu entnehmen, dass der Phasenanteil der primär erstarrenden BCC-Phase in folgender Reihenfolge zunimmt:

AISI 316L → 316mod → AISI 304L → 304mod → 304opti

In der gleichen Folge nimmt das Erstarrungsintervall der untersuchten Legierungen ab und  $T_L$  zu (vgl. Tab. 3). Beim direkten Vergleich der primär ferritisch erstarrenden Legierungen ist zudem mit einem zunehmenden Gehalt der primär ferritisch erstarrenden BCC-Phase sowohl eine Zunahme der Liquidus-Temperatur als auch der Solidus-Temperatur festzustellen. Folglich wird die Erstarrung der Legierung mit dem höchsten ferritischen Anteil (304opti) bereits oberhalb von 1460 °C eingeleitet, während die Erstarrung der Legierung mit dem geringsten ferritischen Anteil (AISI 316L) erst unterhalb von 1440 °C beginnt (vgl. Tab. 3). Auffällig ist zudem, dass der Ferritanteil der primär ferritisch erstarrenden Legierungen an das Erstarrungsintervall gekoppelt ist. Demnach steigt in den primär ferritisch erstarrenden Stählen der Gehalt an  $\delta$ -Ferrit mit abnehmendem Erstarrungsintervall (vgl. Tab. 3 und Abb. 14).

Die Erstarrung der beiden Festphasen im Dreiphasengebiet (grüne Verläufe in Abb. 13) sind durch eine direkte Ausscheidung der BCC- bzw. FCC-Phase aus der Schmelze und/oder durch die Festkörperumwandlung von BCC zu FCC gekennzeichnet. Dieser Prozess bedingt eine Umverteilung der Festphasenanteile zum Zeitpunkt der vollständigen primären Erstarrung bei  $T_S$ . In diesem Zusammenhang zeigt Abb. 14 die Verteilung der Festphasenanteile BCC und FCC beim Erreichen von  $T_S$  aller untersuchten Legierungssysteme. Unter Bezugnahme der aus Tab. 1 als instabil und stabil definierten Systeme ist in Abb. 14 zu erkennen, dass der ferritische Phasenanteil in den instabilen Legierungen dominiert. Dabei nimmt die Dominanz der ferritischen Phase, ausgehend von der RefLeg AISI 304L (0,51 Mol-Fraktion) über die beiden ModLeg vom Typ 304mod (0,65 Mol-Fraktion) und 304opti (0,76 Mol-Fraktion), zu. Im Vergleich dazu steigt die Dominanz der austenitischen Phase der stabilen Legierungen, ausgehend vom Typ 316mod (0,63 Mol-Fraktion) über die RefLeg AISI 316L (0,71 Mol-Fraktion) bis hin zur ModLeg vom Typ 305mod (0,91 Mol-Fraktion), an. Somit liegt der BCC-Anteil der instabilen Systeme oberhalb von 0,5 Mol-Fraktion, während der BCC-Anteil der stabilen Systeme unterhalb einer Mol-Fraktion von 0,5 liegt (Abb. 14).

#### 4.1.2 Seigerungszustand

##### Konzentrationsverhältnis

Basierend auf den Daten der mittels Scheil-Modul durchgeführten Erstarrungssimulation, wurden die Konzentrationsverhältnisse  $KV$  für  $KV_{BCC} = c_{BCC_{max}}/c_{BCC_{min}}$ ,  $KV_{FCC} = c_{FCC_{max}}/c_{FCC_{min}}$  und  $KV_{BCC/FCC} = c_{max}/c_{min}$  sowie der Verteilungskoeffizient  $k$  bei  $T_S$  mit  $k_{BCC} = c_{BCC}/c_{LIQ}$  und  $k_{FCC} = c_{FCC}/c_{LIQ}$  abgeschätzt. Beide berechneten Parameter sind für die betrachteten RefLeg und ModLeg in Tab. 4 dargestellt. Hierbei wird zum einen das Konzentrationsverhältnis innerhalb der jeweiligen Phasen BCC und FCC mit  $S_{BCC}$  bzw.  $S_{FCC}$  betrachtet und zum anderen die globale Berücksichtigung der als zweiphasiges Gefüge angenommenen Mikrostruktur mit  $S_{BCC/FCC}$ .

In Anbetracht der Konzentrationsverhältnisse  $KV_{BCC}$ ,  $KV_{FCC}$  und  $KV_{BCC/FCC}$  in Tab. 4 ist im Hinblick auf die Nebenelemente Mn, Si, Mo, Cu das jeweilige Konzentrationsverhältnis am stärksten ausgeprägt. Dabei zeigen die Elemente Cu und insbesondere Mo ein Konzentrationsverhältnis von  $>2$  für Cu bzw.  $>3$  für Mo. Ebenfalls sind die Konzentrationsverhältnisse der Elemente Mn und Si mit einem  $KV$ -Wert um 2 vergleichsweise hoch. Demgegenüber zeigen die Hauptlegierungselemente Cr und Ni in allen Betrachtungsweisen die geringsten Konzentrationsverhältnisse (vgl. Tab. 4). Insbe-

sondere in Bezug auf die einzelnen Phasen BCC und FCC entsprechen die Konzentrationsverhältnisse  $KV_{BCC}$  und  $KV_{FCC}$  der LE Cr und Ni einem KV-Wert von etwa 1,5 oder geringer. Die höchsten Konzentrationsverhältnisse werden in allen Systemen erst unter Berücksichtigung der beiden Phasen, durch den Parameter  $KV_{BCC/FCC}$ , festgestellt. Selbst hier liegt das Konzentrationsverhältnis des Ni bei etwa 2, während das des Cr zwischen 1,6 und 1,9 pendelt (vgl. Tab. 4).

Aufgrund der dominierenden Gehalte an Cr und Ni der in dieser Arbeit betrachteten FeCrNi(Mo)-Systeme, liegt auch der Fokus auf deren Verteilung während und nach der Erstarrung. Ausgehend von den am stärksten ausgeprägten Konzentrationsverhältnissen  $KV_{BCC/FCC}$  geht aus Tab. 4 hervor, dass die Legierungen AISI 316L, 304mod und 316mod mit  $KV_{BCC/FCC}=1,6$  das geringste Konzentrationsverhältnis des Cr aufweisen. Im Gegensatz dazu weisen die Systeme AISI 304L und 305mod das höchste Konzentrationsverhältnis des Cr mit  $S_{BCC/FCC}=1,9$  auf. Bezüglich des Konzentrationsverhältnisses von Ni zeigt die primär austenitisch erstarrende ModLeg 305mod das geringste Konzentrationsverhältnis mit einem Wert von  $KV_{BCC/FCC}=1,8$ . Demgegenüber erreicht die ModLeg 304opti den höchsten KV-Wert im Hinblick auf das LE Ni mit  $KV_{BCC/FCC}=2,2$  (vgl. Tab. 4). Bei Betrachtung der zusammengefassten mittleren Konzentrationsverhältnisse des Cr und Ni in Form von  $\frac{KV_{BCC/FCC}^{Cr} + KV_{BCC/FCC}^{Ni}}{2}$  zeigen die Legierungen AISI 316L sowie 316mod den geringsten KV-Wert mit 1,8, während die Systeme AISI 304L sowie 304opti den höchsten KV-Wert mit 1,95 erzielen.

### Verteilungskoeffizient

Neben den Konzentrationsverhältnissen sind in Tab. 4 außerdem die Verteilungskoeffizienten aufgeführt. Diese wurden parallel zum Konzentrationsverhältnis ebenfalls aus den Erstarrungsdaten hergeleitet. Auch hier erfolgte die Differenzierung der Verteilungskoeffizienten zwischen der BCC und FCC Phase mit  $k_{BCC}$  bzw.  $k_{FCC}$ . Im Hinblick auf die Verteilung zwischen der Schmelze und der BCC-Festphase ist festzustellen, dass die Nebenelemente Mn, Mo und Cu sich aufgrund des geringen Verteilungskoeffizienten mit  $k < 1$  bevorzugt in der schmelzflüssigen Phase anreichern. Einzige die ModLeg 304mod, 304opti und 305mod weisen einen k-Wert bzgl. des Si von 1 auf (vgl. Tab. 4). Eine Ausnahme bildet hier der Verteilungskoeffizient des Si von AISI 304L mit einem Wert von 1,1 (vgl. Tab. 4). Mit dem Hauptaugenmerk auf den Verteilungskoeffizient zwischen der schmelzflüssigen Phase und der BCC-Festphase ist in Bezug auf die Hauptlegierungselemente Cr und Ni festzustellen, dass sich das LE Cr in allen Legierungen, bis auf 304opti, bevorzugt in der BCC-Festphase anreichert mit  $k=1,1$  (vgl. Tab. 4). Die ModLeg 304opti zeigt in diesem Zusammenhang eine äquivalente Konzentration zwischen Fest- und Flüssigphase mit  $k=1$  (vgl. Tab. 4). Im Gegensatz dazu reichert sich das LE Ni ausnahmslos in der schmelzflüssigen Phase an, was wiederum durch einen Wert von  $k_{BCC}=0,7$  auf alle betrachteten Legierungen zutrifft (vgl. Tab. 4).

Bei Betrachtung der Verteilungskoeffizienten zwischen der schmelzflüssigen und der FCC Phase ist anhand von Tab. 4, bezüglich der Nebenelemente Mn, Si, Mo und Cu, eine ausschließlich bevorzugte Anreicherung der Schmelze an den genannten Elementen, wegen des geringen K-Werts von  $< 1$ , ersichtlich. In Anbetracht der Hauptlegierungselemente Cr und Ni sind die Verteilungskoeffizienten  $k_{FCC}$  entgegengerichtet. Während das Element Cr durchgängig, alle Systeme betreffend, in der Schmelze anreichert ( $k=0,9$ ), bevorzugt Ni tendenziell eine Anreicherung in der FCC-Phase ( $k > 1$ ). Einzig das System 305mod weist für Ni einen Verteilungskoeffizienten von  $k_{FCC}=1$  auf, was für eine

homogene Verteilung des Ni zwischen schmelzflüssiger und FCC-Festphase spricht (vgl. Tab. 4). Insgesamt betrachtet unterscheidet sich der Verteilungskoeffizient der Hauptlegierungselemente nur marginal.

### Konzentrationsverteilung

Die Gegenüberstellung der theoretischen mittels Scheil-Modul berechneten und der tatsächlichen über EDX-Analysen gemessenen Konzentrationsverteilung der Hauptlegierungselemente Cr und Ni ist in Tab. 5 dargestellt. Zu berücksichtigen ist bei den Resultaten der EDX-Analysen der Messfehler bzgl. der quantifizierten Elemente (vgl. Tab. 6). Bei Betrachtung der an Cr verarmten Zonen ist bei ModLeg 304opti zwischen den berechneten  $\text{Cr}_{\min}^{\text{TC}}$ - und den im Gusszustand gemessenen  $\text{Cr}_{\min}^{\text{EDX}}$ -Gehalten nur eine geringe Abweichung von maximal 1,8 Ma.-% (12 %) festzustellen (vgl. Tab. 5). Des Weiteren ist ein marginaler Unterschied bzgl. des Cr-Gehaltes von 0,7 Ma.-% (2 %) im System 304mod zu beobachten. Im Vergleich zu den Cr-verarmten Gehalten fällt die Abweichung bzgl. der angereicherten Zonen übermäßig hoch aus. Dabei beträgt die kleinste Abweichung zwischen den  $\text{Cr}_{\max}^{\text{TC}}$ - und  $\text{Cr}_{\max}^{\text{EDX}}$ -Gehalten 2,3 Ma.-%, wohingegen beim System 305mod eine signifikante Abweichung vom berechneten zum gemessenen Gehalt von etwa 47 % vorliegt, was wiederum einer Differenz von 8,9 Ma.-% entspricht (vgl. Tab. 5).

Zudem geht aus den Messdaten in Tab. 5 hervor, dass die Differenz zwischen den gemessenen min- und max-Gehalten des Cr durchgehend geringer ist als bei den berechneten Werten. In diesem Kontext zeigt bei den berechneten Gehalten die Legierung 305mod mit 13,1 Ma.-% (89 %) die größte Differenz, wohingegen das System 316mod die geringste Differenz mit 9,4 Ma.-% (63 %) aufweist. Im Vergleich dazu geht aus den Messwerten der Legierungen 304mod sowie 316mod eine maximale Differenz von 7 Ma.-% (42 bzw. 45 %) hervor, während die Systeme 304opti und 305mod mit einer Differenz von 3,1 (18 %) bzw. 3 Ma.-% (19 %), prozentual betrachtet, den geringsten Konzentrationsgradienten aufweisen.

Unter Berücksichtigung der an Ni verarmten Zonen ist bei ModLeg 316opti zwischen den berechneten  $\text{Ni}_{\min}^{\text{TC}}$ - und den im Gusszustand gemessenen  $\text{Ni}_{\min}^{\text{EDX}}$ -Gehalten eine maximale Abweichung von 2,3 Ma.-% (35 %) festzustellen (vgl. Tab. 5), während ModLeg 304opti den geringsten Unterschied bzgl.  $\text{Ni}_{\min}^{\text{TC}}$  und  $\text{Ni}_{\min}^{\text{EDX}}$  mit 0,4 Ma.-% (7 %) zeigt (vgl. Tab. 5). Parallel zu den Cr-Gehalten fällt die Abweichung bzgl. der an Ni angereicherten Zonen übermäßig hoch aus. Demnach beträgt die maximale Differenz zwischen  $\text{Ni}_{\max}^{\text{TC}}$  und  $\text{Ni}_{\max}^{\text{EDX}}$  4,6 Ma.-%, was wiederum einer prozentualen Abweichung von 52 % entspricht. Am geringsten ist die Abweichung zwischen den berechneten und den gemessenen Gehalten beim System 305mod mit 2,7 Ma.-% (vgl. Tab. 5). Dieser Wert entspricht einem prozentualen Unterschied von 21 %.

Bezugnehmend auf die min- und max-Gehalte sind auch die Konzentrationsgradienten des Ni bei den berechneten Gehalten deutlich höher, als es bei den gemessenen Werten der Fall ist. Demnach wurde für die Legierung 316mod die höchste Differenz von 9,1 Ma.-% (102 %) berechnet, während der gemessene, ebenfalls höchste Konzentrationsgradient der gleichen Legierung eine Differenz von 7,4 Ma.-% (112 %) aufweist (vgl. Tab. 5). Allerdings zeigt das System 304opti unter den berechneten Konzentrationsdifferenzen, prozentual betrachtet, die größte Abweichung mit über 120 %. Am geringsten ist die berechnete Differenz von 7 Ma.-% (80 %) zwischen den min- und max-Gehalten bei der Legierung 305mod. Dies gilt ebenfalls für das gemessene System 305mod mit einer Differenz von 2,5 Ma.-%, was

prozentual betrachtet zu der kleinsten gemessenen Differenz von 24 % führt.

Mit dem Ziel, eine einphasige austenitische Metallmatrix aus dem Gusszustand zu generieren, wurde das Bulk-Material warm umgeformt und anschließend lösungsgeglüht. Diese Prozesskette wirkt sich unmittelbar auf die mikrostrukturelle Gefügestruktur aus. Das Resultat der nachträglichen thermomechanischen Prozesse ist aus den EDX-Linienanalysen in den Abb. 15 bis 18 ersichtlich. Demnach konnten die Seigerungeffekte aus dem Gusszustand deutlich reduziert werden, die LE sind homogener in der Matrix verteilt. Gleiches geht aus Tab. 5 hervor, bei Betrachtung der Gusszustände sowie der wärmebehandelten und lösungsgelühten Zustände.

### 4.1.3 Gusszustand der Modelllegierungen

Die Elementverteilungskarten in den Abb. 19 bis 22 zeigen die Verteilung der Hauptlegierungselemente in Ma.-% der ModLeg 304mod, 304opti, 305mod sowie 316mod im jeweiligen Gusszustand. Anhand der Elementverteilungskarten der ModLeg 305mod in Abb. 21 ist keine typische dendritische Erstarrungsstruktur zu erkennen, sondern eher ein zellulärer Strukturaufbau. Das Gefüge im SE-Kontrast erscheint zudem einphasig. Ebenfalls können keine Cr-reichen bzw. Ni-reichen Phasen anhand der Elementverteilungskarten lokalisiert werden, vielmehr sind deutliche Konzentrationsunterschiede bzgl. der örtlichen Cr- und Ni-Gehalte innerhalb des einphasigen Gefüges zu erkennen. Dabei ist der Übergang zwischen den chemisch inhomogenen Bereichen kontinuierlich. Zudem ist ein gleichgerichteter Seigerungseffekt der LE Cr und Ni ersichtlich. Dies bedeutet, dass Bereiche, welche die Zellen umgeben, an Cr und Ni angereichert sind, während die Zellen selbst eine Verarmung an diesen LE aufweisen (vgl. Abb. 21).

Im Unterschied zur Legierung 305mod (vgl. Abb. 21) ist eine dendritische Erstarrungsstruktur innerhalb der Systeme 304mod, 304opti und 316mod zu erkennen, was durch die deutlichen Konzentrationsunterschiede zwischen den Dendriten und den interdendritischen Räumen hervorgehoben wird (vgl. Abb. 19, 20 und 22). Parallel dazu ist eine zweiphasige Mikrostruktur ( $\delta$ -Ferrit und Austenit), der gemäß Scheil-Simulation (vgl. Abb. 13) primär ferritisch erstarrenden ModLeg 304mod, 304opti und 316mod, zu erkennen. Diese Legierungen weisen im SE-Kontrast dunkle Gefügebestandteile auf, welche wiederum die höchsten Konzentrationen an Cr bei zugleich geringsten Ni-Gehalten aufweisen (vgl. Abb. 19, 20 und 22). Damit einhergehend ist ein gegenläufiger Konzentrationsverlauf bzgl. der Hauptlegierungselemente Cr und Ni. Dies bedeutet, Bereiche mit erhöhten Cr-Gehalten weisen erniedrigte Konzentrationen an Ni auf und umgekehrt. Darüber hinaus ist anhand der Elementverteilungskarte der Legierung 316mod in Abb. 22 eine lokale Anreicherung des Mo innerhalb der Cr-reichen Phasen zu beobachten, wobei das LE Ni nahezu vollständig aus den Cr-reichen Phasen verdrängt wird (vgl. Abb. 22). Im Übrigen ist eine Ni-Verarmung in der Peripherie der Cr-reichen Phasen quantifizierbar. In Tab. 7 sind die Ergebnisse zum Abgleich der chemischen Zusammensetzung der Cr-reichen und Ni-armen Phasen sowie deren Zuordnung über thermodynamische Berechnungen dargestellt. Aufgrund der nachweisbaren Gehalte einer ferritischen Phase im Gusszustand sind hierbei ausschließlich die primär ferritisch erstarrten ModLeg berücksichtigt. Ausgehend von dem mittels Feritscope gemessenen  $\delta$ -Ferritanteil von 6,2 Vol.-% für 304mod, 12,3 Vol.-% für 304opti und 5,5 Vol.-% für 316mod erfolgte die thermodynamische Berechnung mit dem Ziel, einen identischen Gehalt der Hochtemperaturphase zu simulieren.

Wie aus Tab. 7 hervorgeht, entsprechen die mittels EDX-Analyse lokal gemessenen chemischen Zusam-



mensetzungen der Systeme 304mod und 304opti in guter Übereinstimmung der Hochtemperaturphase  $\delta$ -Ferrit. Gemäß den thermodynamischen Berechnungen aus Tab. 7 ist der  $\delta$ -Ferrit mit der jeweiligen Zusammensetzung bei 1281 °C (304mod) bzw. 1257 °C (304opti) thermisch stabil. Im Gegensatz dazu ist beim Vergleich der EDX-Messdaten mit den thermodynamisch bestimmten Daten der Legierung 316mod eine signifikante Abweichung der jeweiligen chemischen Konstitution des  $\delta$ -Ferrit zu erkennen.

Neben den Elementverteilungskarten in den Abb. 19, 20 und 22 ist jeweils eine Temperaturverteilungskarte dargestellt. Dabei handelt es sich um die Solvus-Temperatur  $T_{\text{Sol}}$  (Lösungstemperatur) der austenitischen Phase (FCC) in Kelvin. Unter Berücksichtigung des SE-Kontrastes ist festzustellen, dass die dunklen Cr-reichen Phasen eine im Vergleich zur umgebenden Matrix erhöhte Solvus-Temperatur aufweisen.

## 4.2 Einfluss der plastischen Deformation

### 4.2.1 Makro- und mikroskopische Beschaffenheit der Zugproben

Die im Rahmen dieser Arbeit geprüften Zugproben aus den Modelllegierungen vom Typ 304mod, 304opti, 305mod und 316mod weisen eine identische Herstellungs- und Wärmebehandlungsrouten auf, gekennzeichnet durch identische Prozessschritte und -parameter (vgl. Abschn. 3.1.1 und 3.2). Das Phasengebiet, in dem die Wärmebehandlung sowie die Warmumformung durch Rundkneten erfolgte, ist den Phasendiagrammen in Abb. 23 zu entnehmen. Den berechneten Phasendiagrammen nach, erfolgten sowohl die Warmumformung als auch die durchgeführten Wärmebehandlungen im Existenzbereich des einphasigen thermisch stabilen Austenits. Dementsprechend wurde aus eben diesem Phasenfeld rasch abgeschreckt.

Vor den Zugversuchen erfolgte die Analyse der Oberflächenbeschaffenheit über Rauheitsmessungen (vgl. Abschn. 3.7). Beim mechanischen Tastschnittverfahren wurde eine Rautiefe von  $R_z = 2,13 \pm 0,69 \mu\text{m}$  mit einem Mittenrauwert von  $R_a = 0,30 \pm 0,14 \mu\text{m}$  bestimmt. Parallel dazu erfolgt die Ermittlung der Oberflächenrauheit optisch mittels konfokalem Laserrastermikroskop. Hierbei wurde eine Rautiefe von  $R_z = 4,20 \pm 2,24 \mu\text{m}$  bei einem Mittenrauwert von  $R_a = 0,31 \pm 0,66 \mu\text{m}$  gemessen. Im Hinblick auf die Zugversuche unter  $\text{H}_2$ -Druckgasatmosphäre liegt der ermittelte Mittenrauwert aller Proben von etwa  $0,3 \mu\text{m}$  deutlich unterhalb des gemäß ASTM G142-98 [266] empfohlenen Wertes von  $R_a \leq 0,8 \mu\text{m}$ . Somit ist die Oberflächenqualität aller geprüften Proben normkonform.

Nach der Zugprobenfertigung erfolgten Gefügeuntersuchungen im Oberflächenbereich einer Probe der Güte AISI 304L, um die mögliche Entwicklung von Verformungsmartensit, infolge des mechanischen Abtrags beim Drehen, zu berücksichtigen und so eine Verfälschung der Ergebnisse unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre durch bereits vorhandenen Oberflächenmartensit auszuschließen [231]. In diesem Kontext zeigt Abb. 24 a) den Oberflächenbereich der Probe AISI 304L, in welchem die Entwicklung von Gleit- bzw. Scherbändern mit einem Randabstand von etwa  $20 \mu\text{m}$  zu erkennen ist. Um sicherzustellen, dass kein signifikanter Anteil an  $\alpha'$ -Martensit in der Oberfläche durch die mechanische Bearbeitung entstanden ist, zeigt Abb. 24 b) Härteeindrücke gemäß Vickers vom Randbereich ausgehend in Richtung Kern. Die entsprechenden Härtewerte in HV0,05 sind Tab. 8 zu entnehmen. Darin sind die Einzelmesswerte der ersten vier Reihen, mit einem Randabstand von 30 bis  $420 \mu\text{m}$ , berücksichtigt. Aus den

nachfolgenden Reihen fünf bis zehn wurde der arithmetische Mittelwert gebildet. Dieser entspricht mit  $187 \pm 7$  HV<sub>0,05</sub> der Matrixhärte. Unter Berücksichtigung der Matrixhärte, zeigen die Härtewerte im Randbereich marginal höhere Werte. Folglich wurde durch die mechanische Bearbeitung eine leichte Verfestigung in der Oberfläche induziert. Diese entspricht bei Weitem nicht der beobachteten Härtezunahme auf etwa 280 HV<sub>0,05</sub> in [231]. Auf Basis dieser Ergebnisse wurden die Zugprobenoberflächen im Anschluss an das Lösungsglühen nicht weiter behandelt, da angenommen wurde, dass selbst geringe verformungsinduzierte  $\alpha'$ -Martensitanteile spätestens durch die Wärmebehandlung vollständig beseitigt werden [231].

## 4.2.2 Zugversuche an Luft

### Mechanische Eigenschaften an Luft

Bei den durchgeführten Zugversuchen an Luft handelt es sich in der vorliegenden Arbeit um zumeist zyklisch gefahrene Zugprüfungen. Dazu wurden die beiden Probengeometrien aus Abb. 7 verwendet. Um einen Einfluss der Zyklen sowie den Größeneinfluss auf die mechanischen Kennwerte auszuschließen und somit eine Vergleichbarkeit zu den unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre gezogenen Proben sicherzustellen, erfolgten ebenfalls kontinuierliche Zugversuche mit der kleineren Probengeometrie. Abgesehen von der Bruchdehnung, hat die Probenlänge keinen merklichen Einfluss auf die mechanischen Kennwerte wie bspw. R<sub>p0,2</sub>, R<sub>m</sub> und E-Modul. Die Bruchdehnung ergibt sich zusammen aus der Gleichmaß- und Einschnürungsdehnung. Während die Gleichmaßdehnung unabhängig von der zuvor festgelegten Messlänge L<sub>0</sub> ist, wird die Einschnürungsdehnung maßgeblich durch die Ausgangsmesslänge beeinflusst. Dies bedeutet, dass die Einschnürungsdehnung um so kleiner wird, je größer die auf die Messlänge bezogene Ausgangslänge ist [97]. Daher erfolgte die Umwertung der Bruchdehnung A<sub>50mm</sub> zu A<sub>5</sub> gemäß EN ISO 2566-2 [267].

Abbildungen 25 und 26 zeigen exemplarisch die zyklischen Spannungs-Dehnungs-Kurven von jeweils einer an Luft geprüften RefLeg sowie ModLeg in technischer Auftragung. Bei Betrachtung der Kurvenverläufe, insbesondere zu Beginn der plastischen Verformung, oberhalb von R<sub>p0,2</sub>, ist kein Wendepunkt im Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurven der beiden RefLeg sowie der stabilen ModLeg vom Typ 305mod und 316mod zu erkennen. Im Gegensatz dazu sind anhand der Verläufe der beiden ModLeg vom Typ 304mod sowie 304opti jeweils zwei Wendepunkte auszumachen. Der erste Wendepunkt markiert dabei eine zum Teil signifikante Steigerung der Festigkeit. Dieser Effekt ist bei einer technischen Dehnung von 20 % (304mod, vgl. Abb. 25) bzw. von 10 % (304opti, vgl. Abb. 25) zu beobachten. Die starke Zunahme der Festigkeit erstreckt sich in beiden ModLeg über ein Dehnungsintervall von 10 %, bevor der zweite Wendepunkt erreicht wird. Je ausgeprägter die Festigkeitszunahme ist, um so stärker wirkt sich diese auf die Bruchdehnung aus. Dementsprechend erreichen die ModLeg vom Typ 304mod und 304opti die höchsten Festigkeitswerte, allerdings auch die geringsten Werte bzgl. der Bruchdehnung (vgl. Abb. 25). Diese Beobachtung geht auch aus Tabelle 9 hervor. Hier sind die aus den Zugversuchen gemessenen mechanischen Kennwerte zusammengefasst dargestellt. Im Vergleich zu den instabilen Systemen, zeigen die stabilen Legierungen in Abb. 26 zwar eine geringere Festigkeit (R<sub>m</sub> < 600 MPa), dafür aber die höchsten Werte bzgl. der Bruchdehnung, welche mindestens 50 % erreicht.

Wie aus Abbildung 27 hervorgeht, weisen die RefLeg im angelieferten Ausgangszustand (AZ) eine Korngröße von etwa 11 µm für AISI 304L sowie eine Korngröße um 18 µm für AISI 316L auf. Erst

nach dem Lösungsglühen erreichen die erwähnten RefLeg eine mit den ModLeg vom Typ 305 und 316 vergleichbare Korngröße im Bereich zwischen etwa 40 und 50  $\mu\text{m}$ . Im Gegensatz dazu weisen die ModLeg 304mod und 304opti eine mittlere Korngröße von 61 bzw. 57  $\mu\text{m}$  auf (vgl. Abb. 27), was bei der Interpretation der mechanischen Eigenschaften der hier untersuchten Legierungen berücksichtigt werden muss.

### Verlauf der Verformungsrate

Im Hinblick auf die jeweiligen Verfestigungseigenschaften der instabilen Systeme AISI 304L, 304mod und 304opti zeigt Abb. 28 die Verformungsrate aufgetragen über der wahren Dehnung. Parallel zu der bereits erwähnten signifikanten Festigkeitssteigerung der genannten Legierungen im Zugversuch (vgl. Abb. 25), zeigt die Verfestigungsrate der Legierung 304opti als einziges System einen dehnungsabhängigen Anstieg der Verfestigungsrate oberhalb einer wahren Dehnung von etwa 13 % bis zum relativen Maximum der Verfestigungsrate bei etwa 22 % wahrer Dehnung. Beim Überschreiten des relativen Maximalwertes nimmt die Verfestigungsrate mit zunehmender Dehnung bis zum Versagen der Probe ab. Obwohl die Legierung 304mod ebenfalls einen Bereich mit einem starken Anstieg der Festigkeit im Zugversuch aufweist (vgl. Abb. 25), spiegelt sich dieser Effekt nur durch das kurzzeitige Erreichen eines Plateaus im Verlauf der Verfestigungsrate wider. Wie in Abb. 28 zu erkennen ist, stagniert die Abnahme der Verfestigungsrate von 304mod zwischen etwa 20 und 25 % wahrer Dehnung, bevor die Verfestigungsrate erneut bis zum Versagen der Probe abnimmt. Im Gegensatz zu den ModLeg vom Typ 304 zeigt die konventionell hergestellte RefLeg AISI 304L weder einen Anstieg noch das Erreichen eines Plateaus im Verlauf der Verfestigungsrate. Vielmehr gleicht die Verfestigungsrate einem logarithmischen Verlauf mit einer zunächst signifikant abnehmenden Verfestigungsrate bis etwa 10 % wahrer Dehnung, gefolgt von einer moderat abnehmenden Verfestigungsrate bis zu einer wahren Dehnung von 30 % und letztlich einer annähernd stetigen Abnahme der Verfestigungsrate, bevor die Probe versagt (vgl. Abb. 28).

Ein ähnliches Verhalten, wie das der kommerziellen Legierung AISI 304L bzgl. der Verfestigungsrate, zeigen die stabilen Legierungen AISI 316L, 305mod und 316mod (vgl. Abb. 29). Bis auf die Bruchdehnung folgen die stabilen Systeme einem annähernd gleichen Verlauf der Verfestigungsrate, welcher einen logarithmischen Charakter aufweist. Die genannten stabilen Legierungen zeigen zunächst eine signifikante Abnahme der Verfestigungsrate bis etwa 10 % wahrer Dehnung, dieser folgt eine moderate Abnahme der Verfestigungsrate bis zu einer wahren Dehnung von 30 % und schließlich zu einer annähernd stetigen Abnahme der Verfestigungsrate, bevor die Proben der stabilen Systeme AISI 316L, 305mod und 316mod letztendlich versagen (vgl. Abb. 29).

### Entwicklung des Verfestigungsexponenten

Unter Berücksichtigung der eben betrachteten Verfestigungsrate zeigen die Legierungen, mit einem Anstieg dieser, ebenfalls die höchsten Verfestigungsexponenten im Bereich einer wahren Dehnung von 2 bis 20 % (vgl. Tab. 10). Dementsprechend erzielt das System 304opti den höchsten Verfestigungsexponenten von  $n_{2-20} = 0,573$  bei einer Approximationskonstanten von  $k_{2-20} = 1647 \text{ MPa}$ , gefolgt von der Legierung 304mod mit  $n_{2-20} = 0,435$  und  $k_{2-20} = 1098 \text{ MPa}$ . Alle anderen Legierungen erreichen für  $n_{2-20}$  Werte  $\leq 0,400$ , während die Approximationskonstante dieser Legierungen vergleichsweise marginale Unterschiede zwischen 1037 und 1059 MPa hervorhebt. Auch durch eine Erweiterung des

betrachteten Dehnungsintervalls von 20 % in  $n_{2-20}$  bis zur Gleichmaßdehnung anhand von  $n_{2-A_g}$  (vgl. Tab. 10) zeigen die Legierungen 304mod und 304opti (Anstieg der Verfestigungsrate) zugleich die höchsten Werte bzgl. des Verfestigungsexponenten und der Approximationskonstanten. Die erweiterte Betrachtung des Dehnungsbereichs wird durch einen Anstieg der Niveaus der Verfestigungsexponenten sowie der Approximationskonstanten begleitet. Beim Vergleich der letztgenannten Parameter ist festzustellen, dass die zunehmenden Verfestigungsexponenten  $n_{2-20}$  über die Systeme:

AISI 316L → AISI 304L → 316mod → 305mod → 304mod → 304opti

nicht gleichbedeutend mit einer Zunahme der Approximationskonstanten sind, wie dies aus der Reihenfolge von  $k_{2-20}$  zunehmend mit:

AISI 304L → 305mod → AISI 316L → 316mod → 304mod → 304opti

hervorgeht.

Eine lokale Betrachtungsweise der Verfestigungsexponenten und der Approximationskonstanten, unter besonderer Berücksichtigung der zunehmenden Festigkeitssteigerung der beiden instabilen ModLeg vom Typ 304, sowie der stabilen ModLeg und der voneinander unterschiedlichen RefLeg ermöglichen einen Vergleich dieser in der Gesamtheit (vgl. Tab. 11). In diesem Kontext sind in Tab. 11 partielle Verfestigungsexponenten sowie die dazugehörigen Approximationskonstanten aufgetragen. Betrachtet werden hierbei die Dehnungsbereiche noch vor der signifikanten Festigkeitssteigerung der ModLeg vom Typ 304 mit  $n_{2-7}$ , zu Beginn der Festigkeitssteigerung mit  $n_{10-15}$  sowie bis zur Gleichmaßdehnung mit  $n_{10-A_g}$  (vgl. Abb. 25 und 28). Aus der Bewertung der hier berücksichtigten wahren Dehnung von 2 bis 7 %, zeigt die Legierung 304opti den geringsten Verfestigungsexponenten mit  $n_{2-7} = 0,283$  sowie die niedrigste Approximationskonstante mit  $k_{2-7} = 673$  MPa aller betrachteten Stähle. Im Gegensatz dazu weist das System 304mod den höchsten Verfestigungsexponenten mit  $n_{2-7} = 0,337$  bei einer vergleichsweise geringen Approximationskonstanten von  $k_{2-7} = 806$  MPa auf. Für den Dehnungsbereich von 2 bis 7 % sind die Abweichungen bzgl. des Verfestigungsexponenten zwischen den Legierungen AISI 304L, AISI 316L, 304opti und 316mod marginal mit  $n_{2-7}$ -Werten von 0,283 bis 0,291 (vgl. Tab. 11). Im Vergleich dazu liegen die  $n_{2-7}$ -Werte der Systeme 305mod und 304mod zwischen 0,325 und 0,337. In Bezug auf die Approximationskonstante weisen, mit Ausnahme der Legierung 304opti, alle untersuchten Systeme  $k_{2-7}$ -Werte zwischen 806 und 822 MPa auf (vgl. Tab. 11). Im Dehnungsbereich der signifikanten Festigkeitszunahme ( $10\% < \epsilon_w < 15\%$ ) steigt auch der Verfestigungsexponent  $n_{10-15}$  sowie die Approximationskonstante  $k_{10-15}$  aller Legierungen deutlich an. Insbesondere die Legierung 304opti zeigt in dem betrachteten Dehnungsbereich einen signifikanten Anstieg der Parameter  $n_{10-15}$  mit 1,018 und  $k_{10-15}$  mit 4012 MPa. Damit erzielt die Legierung 304opti mit Abstand die höchsten Werte bzgl.  $n_{10-15}$  und  $k_{10-15}$  aller untersuchten Legierungen. Im Vergleich zum System 304opti zeigt die Legierung 304mod einen  $n_{10-15}$  von 0,564 und eine  $k_{10-15}$  von 1415, was wiederum den zweithöchsten Werten entspricht (vgl. Tab. 11). Weiterhin geht aus Tab. 11 hervor, dass die  $n_{10-15}$ - und  $k_{10-15}$ -Parameter aller anderen untersuchten Legierungen hinsichtlich  $n_{10-15}$  zwischen 0,444 (AISI 304L) und 0,487 (305mod) bzgl.  $k_{10-15}$  im Bereich von 1231 MPa (AISI 304L) bis 1267 MPa (AISI 316L) liegen und sich somit nur durch eine geringfügige Differenz zwischen den

Parametern unterscheiden. Die Änderung des Verfestigungsexponenten sowie der Approximationskonstante für den Bereich der Festigkeitszunahme bis hin zur Gleichmaßdehnung mit  $n_{10-A_g}$  und  $k_{10-A_g}$  ist vergleichsweise gering (vgl. Tab. 11). Hierbei erreichen weiterhin die beiden ModLeg vom Typ 304 die höchsten Werte bzgl.  $n_{10-A_g}$  mit 1,040 (304opti) und 0,558 (304mod) sowie hinsichtlich  $k_{10-A_g}$  Werte in Höhe von 4284 MPa (304opti) und 1396 MPa (304mod). Der Verfestigungsexponent liegt bei allen weiteren ModLeg und RefLeg unterhalb von 0,500, im Bereich zwischen 0,447 (AISI 316L) und 0,494 (AISI 304L).

### **Betrachtung der Verfestigung**

Tabelle 12 und Abbildung 30 geben die Resultate der Härtemessung der Metallmatrix im lösungsgeglühten Zustand und im Anschluss an die Zugversuche an Luft wieder. Das Härteniveau der Stahlmatrix aller untersuchten Legierungen liegt direkt nach dem Lösungsglühen bei etwa 160 HV1 (vgl. Abb. 30). Im Anschluss an die Zugversuche ist eine deutliche Steigerung der Matrixhärte in allen Legierungen zu beobachten. Dabei erreichen die Härtewerte der Legierungen nach den Zugversuchen etwa doppelt so hohe Härtewerte wie im Vergleich zum lösungsgeglühten Zustand (vgl. Abb. 30). Über den berechneten Verfestigungsfaktor in Tab. 12 können die instabilen Systeme AISI 304L, 304mod und 304opti von den stabilen Legierungen 316L, 305mod und 316mod unterschieden werden. Demnach liegt der Betrag des Verfestigungsfaktors bei den instabilen Systemen oberhalb von 2, während die stabilen Legierungen einen Verfestigungsfaktor unterhalb des Betrages von 2 aufweisen (vgl. Tab. 12). Im direkten Vergleich der Verfestigung weist die ModLeg 304opti die stärkste Zunahme bezgl. der Härte auf (161 → 380 HV1, Tab. 12), während der geringste Zuwachs an Matrixhärte anhand der RefLeg AISI 316L festzustellen ist (176 → 310 HV1, Tab. 12). Somit ergibt sich eine Korrelation der aus den Zugversuchen ermittelten Verfestigungsrate aus Abb. 28 und 29 mit den gemessenen Härtewerten der Matrix nach dem Lösungsglühen und im Anschluss an die Zugversuche an Luft (vgl. Tab. 12 und Abb. 30). Folglich erzielen die Legierungen mit einer höheren Verfestigungsrate im plastischen Bereich auch höhere Härtewerte bzgl. der Matrix.

### **Einfluss der plastischen Deformation auf den E-Modul**

Anhand der zyklischen Zugversuche wurden die E-Moduln sowohl aus der ersten Belastungskurve als auch aus der letzten Belastungskurve, vor dem Versagen der Probe bei RT, anhand von wahren Spannungs-Dehnungs-Kurven resp. den Spannungs-Dehnungs-Hysteresen ermittelt. An dieser Stelle sei angemerkt, dass sich die Steigung der Belastungskurve von der Steigung der Entlastungskurve unterscheidet und damit auch die daraus ermittelten E-Moduln [268, 269]. Um diesbezüglich Fehler zu vermeiden, wurde ausschließlich die Belastungskurve für die Ermittlung der E-Moduln betrachtet. Wie aus Tab. 13 hervorgeht, erreichen die hier untersuchten RefLeg und ModLeg zu Beginn der Zugversuche E-Moduln mit Werten zwischen 184 und 199 GPa. Im letzten Belastungszyklus der Zugversuche ist eine Abnahme der E-Moduln von etwa 10 bis ca. 20 % festzustellen (vgl. Tab. 13). Eine Ausnahme bildet die Entwicklung des E-Moduls der Legierung 304opti. Hier ist eine Zunahme des E-Moduls im letzten Belastungszyklus um knapp 3 % festzustellen (vgl. Tab. 13). Dieser Effekt der Änderung der E-Moduln in Abhängigkeit der plastischen Deformation, sowie des Legierungssystems, ist im Detail für jeweils eine Probe, einschließlich aller Zyklen, der hier betrachteten instabilen und stabilen Legierungen exemplarisch in den Abb. 31 und 32 dargestellt. Aus den periodischen

Belastungsverläufen der zyklischen Zugversuche in den Abb. 25 und 26 konnte eine Änderung des E-Moduls in Abhängigkeit der Dehnung festgestellt werden (vgl. Tab. 13). Unter Berücksichtigung der wahren Spannungs-Dehnungs-Kurven wurde der jeweilige E-Modul einer Legierung über die wahre Dehnung aufgetragen. Die Ergebnisse für die instabilen Legierungen sind in Abb. 31 dargestellt, während Abb. 32 den Verlauf der E-Moduln der stabilen Systeme abbildet.

In Bezug auf die instabilen Systeme zeigt Abb. 31 den Verlauf der E-Moduln von AISI 304L, 304mod und 304opti. Ausgehend von der konventionell hergestellten RefLeg AISI 304L ist ein zunehmender Abfall des E-Moduls, vom Beginn der Belastung mit 199 GPa bis zu einer wahren Dehnung von etwa 34 % mit etwa 153 GPa, zu erkennen. Anschließend stagniert die Erniedrigung des E-Moduls mit zunehmender Verformung, und es stellt sich annähernd ein Plateau ein bis zu einer wahren Dehnung von ungefähr 47 % mit einem Wert von circa 151 GPa. In den darauffolgenden Zyklen nimmt der E-Modul mit zunehmender Deformation erneut deutlich ab, bis zum Versagen der Probe (vgl. Abb. 31). Demgegenüber zeigen die Verläufe der E-Moduln von 304mod und 304opti eine zum Teil entgegengesetzte Reaktion auf die zunehmende plastische Verformung. Wie in Abb. 31 zu beobachten ist, nehmen die E-Moduln zu Beginn der Beanspruchung, parallel zur RefLeg AISI 304L, von etwa 189 (304mod) bzw. 188 GPa (304opti) auf Werte von etwa 169 (304mod) bzw. 181 GPa (304opti) ab. Dieser Abfall findet jedoch nur bis zu einer wahren Dehnung von etwa 14 % statt. Im Vergleich zum Abfall des E-Moduls von AISI 304L entspricht dies in etwa dem halben Umformgrad. Während das System 304mod im Dehnungsbereich zwischen 14 und 23 % ein annähernd konstantes Niveau mit einem E-Modul von etwa 170 GPa erreicht, ist anhand der Legierung 304opti im gleichen Dehnungsintervall eine signifikante Zunahme des E-Moduls von etwa 181 auf 192 GPa zu beobachten. Dieser Wert übersteigt den zu Beginn gemessenen E-Modul um ca. 3 GPa. Nach dem Erreichen des relativen bzw. absoluten Maximalwertes des E-Moduls nimmt dieser mit zunehmender Dehnung erneut ab, bis zum Versagen der Proben.

Die stabile konventionell hergestellte RefLeg AISI 316L beschreibt in Abb. 32 zu Beginn der Belastung eine relativ starke Abnahme des E-Moduls von 188 auf etwa 171 GPa bei einer wahren Dehnung von ungefähr 22 %. Anschließend nimmt der E-Modul mit zunehmender Dehnung weniger stark ab als zuvor und erreicht bei einer wahren Dehnung von ca. 45 % einen E-Modul von etwa 163 GPa. Erst in den letzten Zyklen ist erneut eine signifikante Abnahme des E-Moduls von etwa 163 auf 154 GPa, über ein Dehnungsbereich von etwa 10 %, zu beobachten (vgl. Abb. 32). Ein ähnlicher Sachverhalt ist bei den stabilen ModLeg 305mod und 316mod anhand der Verläufe in Abb. 32 zu erkennen. Allerdings nimmt bei den zuletzt genannten Systemen der E-Modul bis zu einer wahren Dehnung von etwa 9 % ab, bevor ein Sattelpunkt bzw. Plateau erreicht wird. Dabei ändert sich der E-Modul von 184 auf etwa 173 GPa für 305mod und von 194 auf etwa 191 GPa für 316mod. Im Dehnungsbereich von etwa 9 bis 27 % wahrer Dehnung ist der E-Modul der Legierungen 305mod und 316mod annähernd konstant bei etwa 173 für 305mod und 190 GPa für 316mod. Erst oberhalb einer wahren Dehnung von etwa 27 % ist erneut eine Abnahme der E-Moduln festzustellen (vgl. Abb. 32). Aus den dargestellten Verläufen der E-Moduln können im Idealfall drei charakteristische Bereiche identifiziert werden. Dazu zählen zum einen Bereich I, gekennzeichnet durch eine starke Abnahme des E-Moduls, Bereich II, welcher durch einen Sattelpunkt, ein Plateau bzw. eine erneute Zunahme des E-Moduls beschrieben werden kann und Bereich III, charakterisiert durch eine erneut starke Abnahme des E-Moduls bis zum Materialversagen.

Um die Belastbarkeit der gemessenen Daten aus dem Wegaufnehmer zu validieren, erfolgten parallel zur Messung über den Wegaufnehmer auch Aufzeichnungen mittels Dehnungs-Mess-Streifen (DMS) über die Änderung des elektrischen Widerstands. Dabei wurde der E-Modul der kommerziellen Legierung AISI 304L für die Dehnungen von 0,2, 5, 50 und 55 % bestimmt. Wie aus Tab. 14 hervorgeht, ist zum einen die Abweichung zwischen dem Wegaufnehmer und den DMS verhältnismäßig gering und zum anderen nimmt der E-Modul bei hohen Umformgraden bedeutend ab. Bei geringen Dehnungen  $\leq 5$  % beschreibt der mittels DMS-Daten bestimmte E-Modul einen geringen Anstieg des E-Moduls von 206 auf 209 GPa, während der über die Messdaten des Wegaufnehmers ermittelte E-Modul eine Abnahme von 211 auf 194 GPa zeigt (vgl. Tab. 14).

### 4.2.3 Zugversuche unter H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre

#### Mechanische Eigenschaften unter H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre

Die Zugprüfung unter H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre erfolgte kontinuierlich. Genutzt wurde dazu die in Abb. 7 dargestellte Probengeometrie (H<sub>2</sub>+Luft). In Abb. 33 sind die konventionellen Spannungs-Dehnungs-Kurven von jeweils einer der unter H<sub>2</sub> und an Luft geprüften RefLeg sowie ModLeg in technischer Auftragung exemplarisch abgebildet. Abbildung 33 (oben) zeigt die Verläufe der sowohl unter H<sub>2</sub> als auch an Luft geprüften instabilen RefLeg AISI 304L. Beide Verläufe zeigen zu Beginn des Zugversuchs einen nahezu identischen Verlauf. Eine leicht erhöhte Festigkeit ( $R_m$ ) ist bei der unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre geprüften Probe zu beobachten. Bei Betrachtung der mechanischen Kennwerte aus den Tabellen 9 und 15 wird dieser Eindruck bestätigt. Demnach ist anhand der Dehngrenzen um 207 (Luft) bzw. 208 MPa (H<sub>2</sub>) kein maßgeblicher Unterschied festzustellen, während die Zugfestigkeit unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre in geringem Maße von 607 MPa (Luft) auf 621 MPa (H<sub>2</sub>) ansteigt. Dennoch ist ein wesentlicher Unterschied im Hinblick auf die jeweilige Bruchdehnung festzustellen. Demnach nimmt die Bruchdehnung der Legierung AISI 304L beim Zugversuch unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre von 81 % (Luft) auf 62 % (H<sub>2</sub>), also um etwa 25 %, ab (vgl. Tab. 9 und 15). Darüber hinaus zeigt der Vergleich der Brucheinschnürung ebenfalls eine signifikante Abnahme der unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre gezogenen Proben. Gemäß den Resultaten aus den Tabellen 9 und 15 sinkt die Brucheinschnürung der Legierung AISI 304L von ursprünglich 82 % (Luft) auf 49 % (H<sub>2</sub>).

Äquivalent zum Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurven des instabilen Stahls AISI 304L, können identische Aussagen über das Verhalten der ModLeg 304mod und 304opti unter Luft und H<sub>2</sub>-Atmosphäre getroffen werden (vgl. Abb. 33 b, Tab. 9 und 15). Die Dehngrenzen der zuletzt genannten Legierungen sind sowohl an Luft als auch unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre nahezu identisch mit Werten um 145 MPa (304mod) bzw. um 143 MPa (304opti) für  $R_{p0,2}$ . Die Zugfestigkeit der unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre geprüften Zugproben nimmt nur unwesentlich zu. So steigt  $R_m$  des Systems 304mod von 696 MPa an Luft auf 717 MPa unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre. Gleiches gilt für die Legierung 304opti. Hier steigt  $R_m$  von 786 MPa an Luft auf 792 MPa unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre (vgl. Tab. 9 und 15). Parallel zur RefLeg AISI 304L macht sich der Einfluss der H<sub>2</sub>-Atmosphäre auf die Systeme 304mod und 304opti erst in der Bruchdehnung und -einschnürung bemerkbar. Diese mechanischen Kennwerte werden in den unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre geprüften Proben um mehr als 25 % erniedrigt (vgl. Abb. 33 (Mitte)).

Im Hinblick auf die stabilen Systeme 305mod und 316mod kann zu Beginn der Versuche unter Luft wie auch unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre ein den instabilen Legierungen ähnlicher Verlauf zugetragen werden.

Die Dehngrenzen der Legierungen 305mod und 316mod werden kaum von der H<sub>2</sub>-Atmosphäre beeinflusst, während die Zugfestigkeiten dieser Legierungen kaum zunehmen (vgl. Abb. 33 (unten), Tab. 9 und 15). Viel wesentlicher ist die Tatsache, dass die Kennwerte der Bruchdehnung und -einschnürung durch die H<sub>2</sub>-Atmosphäre kaum beeinträchtigt werden. Mit dem Hauptaugenmerk auf der Betrachtung der Bruchdehnung geht hervor, dass diese unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre um weniger als 5 % erniedrigt wird (vgl. Tab 9 und 15). Gleiches ist im Hinblick auf die Brucheinschnürung zu beobachten. Auch hier nimmt die Brucheinschnürung der betrachteten Legierungen 305mod und 316mod um deutlich weniger als 10 % ab (vgl. Tab 9 und 15). Dementsprechend erreicht die ModLeg 305mod in beiden Atmosphären eine Bruchdehnung von rund 68 % bei einer Brucheinschnürung von etwa 79 %. Demgegenüber erzielt die ModLeg 316mod in den berücksichtigten Atmosphären eine Brucheinschnürung von ungefähr 70 % sowie eine Brucheinschnürung in Höhe von etwa 80 % (vgl. Tab 9 und 15).

### **Mechanische Eigenschaften beim Übergang von H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre zu Umgebungsbedingungen**

In einem zusätzlichen Versuch erfolgte ein Zugversuch zunächst unter H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre bis zum Bereich der Gleichmaßdehnung. Anschließend wurde die Probenkammer mit Umgebungsluft gespült und der Umgebungsdruck von etwa 1 bar eingestellt. In diesem Zusammenhang zeigt Abb. 34 (oben) die konventionelle Spannungs-Dehnungs-Kurve vom Legierungssystem 304opti. Ebenfalls aufgetragen ist hier der Verlauf des H<sub>2</sub>-Gasdrucks während des Experiments. Abbildung 34 (unten) zeigt eine Übersicht an Spannungs-Dehnungs-Kurven basierend auf jeweils einem Zugversuch an Luft, H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre sowie der Kombination aus beiden Atmosphären. Bezugnehmend auf Abb. 34 (unten) ist eine geringfügige Erhöhung der Festigkeit unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre zu erkennen. Beide Zugproben, sowohl die ausschließlich unter H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre geprüfte (304opti H<sub>2</sub>) als auch die unter kombinierten Bedingungen gezogene Probe (304opti H<sub>2</sub>→Luft), zeigen einen völlig identischen Verlauf. Allerdings ändert sich diese Tatsache beim bzw. kurz vor dem Erreichen der Zugfestigkeit. Während die ausschließlich unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre gezogene Probe vorzeitig bei einer Dehnung von 34 % versagt, zeigt Probe 304opti H<sub>2</sub>→Luft eine durchlaufende Verformung, bis zum Versagen der Probe bei 42 % Dehnung (vgl. Tab. 16). Damit erzielt die Probe 304opti H<sub>2</sub>→Luft das gleiche Niveau der Bruchdehnung von den an Luft geprüften Zugproben des gleichen Systems (vgl. Tab. 9). Darüber hinaus ist ebenfalls die Brucheinschnürung zu an Luft geprüften Proben identisch (vgl. Tab. 9 und 16).

#### **4.2.4 Einfluss der Atmosphäre auf die technologischen Eigenschaften**

Mit dem Ziel, die mechanischen Eigenschaften der in Luft und unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre geprüften Proben direkt zu vergleichen, wurden die relativen mechanischen Eigenschaften berücksichtigt. Zu diesem Zweck wurden die Resultate aus den an Luft geprüften Zugproben ins Verhältnis mit den unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre gezogenen Proben gesetzt. Die Ergebnisse bezüglich der einzelnen mechanischen Kennwerte sind in Tab. 17 wiedergegeben. Gemäß den dargestellten relativen mechanischen Eigenschaften, geht mit jeweils Werten um 100 % hervor, dass weder die Dehngrenze ( $R_{p0,2 \text{ rel}}$ ) noch die Zugfestigkeit ( $R_m \text{ rel}$ ) der hier betrachteten Legierungen sonderlich durch die H<sub>2</sub>-Atmosphäre beeinflusst werden (vgl. Tab. 17).

Im Gegensatz dazu weisen die mechanischen Kennwerte hinsichtlich der Bruchdehnung und



-einschnürung zum Teil erhebliche Unterschiede auf. Hierbei können die stabilen Systeme vom Typ 305mod und 316mod eindeutig von den instabilen Legierungen AISI 304L, 304mod und 304opti unterschieden werden. Während die zuerst genannten stabilen Systeme eine relative Bruchdehnung im Bereich zwischen 95 und 105 % aufweisen, zeigen die instabilen Systeme vom Typ 304 eine relative Brucheinschnürung zwischen 75 und 81 % (vgl. Tab. 17). Noch deutlicher ist der Unterschied zwischen den stabilen und instabilen Systemen bei Betrachtung der relativen Brucheinschnürung anhand von Tab. 17. Hier liegen die relativen Brucheinschnürungen der instabilen Güten vom Typ 304 im Bereich zwischen 60 und maximal 70 %, wohingegen die stabilen Systeme 305mod und 316mod eine geringfügige Erhöhung der Brucheinschnürung von rund 8 % (305mod) bzw. 3 % (316mod) aufzeigen.

In Anbetracht der unterschiedlichen Resultate zwischen den instabilen und den stabilen Legierungen hinsichtlich ihrer mechanischen Kennwerte, welche wiederum aus Zugversuchen bestimmt wurden, bietet sich weiterhin die Betrachtung der Verformungsenergie an. In diesem Kontext sind in Tab. 18 die aus den konventionellen Spannungs-Dehnungs-Kurven bzw. aus den gemessenen Rohdaten, den Kraft-Weg-Kurven, die berechneten Verformungsenergien dargestellt. Dabei werden die an Luft geprüften Proben differenziert von den unter  $H_2$ -Atmosphäre gezogenen Proben betrachtet. Mit dem Fokus auf die geometrieabhängigen Verformungsenergien in  $J/mm^3$  ist festzustellen, dass die Absorption von Verformungsenergie in allen untersuchten Legierungen unter  $H_2$ -Atmosphäre erniedrigt ist, im Vergleich zu den an Luft gezogenen Proben. Dennoch fallen die Unterschiede innerhalb der instabilen Systeme vom Typ 304 wesentlich ausgeprägter aus, als es innerhalb der stabilen Systeme 305mod und 316mod der Fall ist (vgl. Tab 18). Demnach wird die von den stabilen Legierungen absorbierte Verformungsenergie um weniger als 10 % verringert, während die (absorbierte Verformungsenergie) der instabilen Systeme vom Typ 304 unter  $H_2$ -Atmosphäre um mehr als 20 % erniedrigt wird (vgl. Tab. 18).

Prozentual betrachtet, bestätigen die berechneten geometrieunabhängigen Verformungsenergien (J) die eben erläuterten Ergebnisse der geometrieabhängigen Verformungsenergien ( $J/mm^3$ ) in Bezug auf die instabilen Systeme. Entsprechend der Ergebnisse aus Tab. 18 verringert sich die Verformungsenergie der Legierungen vom Typ 304 unter  $H_2$ -Atmosphäre um mindestens 20 %. Im Gegensatz zur geometrieabhängigen Betrachtungsweise der Verformungsenergien ( $J/mm^3$ ) zeigen die stabilen Legierungen 305mod und 316mod einen geringen Anstieg der geometrieunabhängigen Verformungsenergien (J) unter  $H_2$ -Atmosphäre von ca. 5 % (305mod) bzw. etwa 3 % (316mod).

## 4.3 Verformungsverhalten im Verlauf des Materialversagens

### 4.3.1 Entwicklung des Verformungsmartensits

Im Anschluss an die Zugversuche erfolgte die Prüfung der Proben auf eine mögliche Entstehung von Verformungsmartensit. Wie aus Tab. 13 ersichtlich ist, weisen die instabilen Legierungen vom Typ 304 nach Abschluss der Zugversuche martensitische Phasenbestandteile auf. Den Höchstwert mit 96 Vol.-% erreicht das System 304opti, gefolgt von der ModLeg 304mod mit einem Phasenanteil von 82 Vol.-% sowie AISI 304L mit dem geringsten Anteil an Martensit mit 19 Vol.-%.

Nachfolgende Untersuchungen zur Quantifizierung der Gefügebestandteile erfolgten zunächst mittels Röntgendiffraktometrie. Gemäß den Abb. 35 und Abb. 36 bestehen die gezogenen Proben der

instabilen Legierungen aus den beiden Phasen des Austenits (kfz) und dem  $\alpha'$ -Martensit (krz). Die stabilen Systeme sind dagegen einphasig austenitisch. Aus der Quantifizierung der Diffraktogramme über die Rietveld-Methode geht ein Phasengehalt an  $\alpha'$ -Martensit von 18 Vol.-% in AISI 304L, 82 Vol.-% in 304mod und 96 Vol.-% in 304opti hervor, wobei die stabilen Systeme AISI 316L, 305mod und 316mod keinen martensitischen Phasenanteil aufweisen (vgl. Tab. 19). Dennoch reagiert das Gefüge der stabilen Legierungen auf die plastische Deformation. Wie aus der Reflexverbreiterung in Abb. 37 zu entnehmen ist, steigt die Defektdichte in den stabilen Legierungen infolge der Verformung an. Wie aus den Diffraktogrammen der instabilen Legierungen AISI 304L, 304mod und 304opti hervorgeht, ist das Gefüge nach dem Materialversagen zweiphasig und besteht ausschließlich aus der austenitischen  $\gamma$ -Phase sowie dem ferritischen  $\alpha'$ -Martensit. Anders verhält es sich, wenn die plastische Verformung bei einer zuvor definierten Dehnung unterbrochen wird. In diesem Kontext zeigt Abb. 38 die Entwicklung des Gefüges vom Stahl 304mod vor der Verformung (LG-Zustand), nach einer Dehnung von 25 % und nach dem Versagen der Probe. Auffällig ist hier das eindeutige dehnungsabhängige Erscheinen des  $\epsilon$ -Martensits, parallel zum  $\alpha'$ -Martensit, nach einer Dehnung von 25 %. Infolge der plastischen Verformung von 304mod entstehen bei einer Dehnung von 25 % die verformungsinduzierten Phasen des  $\epsilon$ -Martensits mit einem Anteil von etwa 13 Vol.-% und des  $\alpha'$ -Martensit mit einem Gehalt um 41 Vol.-% (vgl. Tab. 20 und Abb. 38). Aus Mangel an Probenmaterial konnte ein ähnlicher Versuch für die Legierung 304opti nicht durchgeführt werden. Dennoch wird angenommen, dass das System 304opti ebenfalls dehnungsabhängig  $\epsilon$ -Martensit bildet. Der Effekt der dehnungsabhängigen  $\epsilon$ -Martensitbildung konnte allerdings nicht bei der kommerziellen Legierung AISI 304L beobachtet werden. Hierbei erfolgte die Phasenanalyse mittels XRD nach Dehnungen von 5, 10, 20, 25 und 55 % mit dem Ergebnis, dass innerhalb der untersuchten Verformungsgrade kein  $\epsilon$ -Martensit quantifiziert werden konnte, sondern ausschließlich Anteile an  $\alpha'$ -Martensit innerhalb der austenitischen Matrix (vgl. Tab. 20). Für die Quantifizierung der Phasengehalte mittels XRD ist die Probenpräparation maßgeblich für eine präzise Ermittlung des Gehaltes an  $\alpha'$ -Martensit. Hierbei müssen die Gefügeschliffe vibrationspoliert werden, um die Ausbildung von zusätzlichem Oberflächenmartensit durch den mechanischen Abtrag möglichst zu vermeiden. In diesem Kontext zeigt Abb. 39 zwei Diffraktogramme eines analysierten Gefügeschliffes der Legierung AISI 304L im lösungsgeglühtem Zustand nach dem konventionellen Polieren mittels OPS (oben) und nach dem Vibrationspolieren (unten). Die Quantifizierung der Diffraktogramme nach der Rietveld-Methode zeigt einen um etwa 2 Vol.-% höheren ferritischen Anteil der konventionell polierten Probe gegenüber der vibrationspolierten Probe.

Um die Messungen des  $\alpha'$ -Martensits mittels Feritscope hinsichtlich des Korrekturfaktors zu validieren (s. Abschn. 3.6), wurde auf zusätzliche Messmethoden zur Ermittlung des  $\alpha'$ -Martensitanteils zurückgegriffen. Aber auch die aus den unterschiedlichen Messmethoden resultierenden Ergebnisse selbst dienen dem Vergleich.

In diesem Zusammenhang haben die EBSD-Analysen aus Abb. 40 einen Anteil an  $\alpha'$ -Martensit von 69 Vol.-% für 304mod und 98 Vol.-% für 304opti ergeben (vgl. Tab. 19). Im Vergleich dazu zeigen die EBSD-Analysen der stabilen Systeme einen ferritischen Anteil von weniger als 1 Vol.-% (vgl. Tab. 19). Unter Berücksichtigung des EBSD-Phasenbildes der Legierung 305mod in Abb. 40 sind unerhebliche Anteile an krz Phasenbestandteilen innerhalb der Scherbänder quantifiziert worden. Dies korreliert mit den Messwerten aus Tab. 19. Im Vergleich dazu sind anhand des EBSD-Phasenbildes

von 316mod in Abb. 40 lokal Phasen mit krz-Kristallstruktur zu erkennen. Die geometrische Form dieser ferritischen Phasen deutet nicht auf den typischen Verformungsmartensit hin, wie dieser anhand der EBSD-Phasenbilder der ModLeg 304mod sowie 304opti innerhalb der Scherbänder zu erkennen ist. Wird der entsprechende Bandkontrast der Legierung 316mod berücksichtigt, fällt in jedem Fall auf, dass es sich bei den krz-Phasen um eine bereits vorhandene ferritische Phase innerhalb der austenitischen Matrix handelt. Im Bandkontrast ist zu erkennen, dass die krz-Phasen aus dem EBSD-Phasenbild im Austenit eingebettet sind und von den verformungsinduzierten Scherbändern nicht durchsetzt werden.

Die Entwicklung des Gefüges der instabilen Legierungen vom Typ 304 nach dem Ätzverfahren Beraha I erlaubte die Quantifizierung des Gehaltes an  $\alpha'$ -Martensit über die Bildanalyse. Diese erfolgte auf Basis von lichtmikroskopischen Gefügebildern und deren anschließender Auswertung mithilfe der Software ImageJ. In diesem Kontext zeigt Abb. 41 beispielhaft Aufnahmen, welche u. a. für die Bildanalyse der Legierungen 304mod und 304opti verwendet wurden. Dabei werden austenitische Gefügebestandteile von der Lösung gemäß Beraha I nicht angegriffen und erscheinen somit hell bzw. weiß (s. Abschnitt 3.3). Im Gegensatz dazu entsprechen die blau bis braun gefärbten Bereiche der martensitischen Phase. Die Härtemessungen dieser unterschiedlichen Bereiche anhand der instabilen Systeme 304mod und 304opti zeigen eine mittlere Mikrohärtigkeit von  $284 \pm 15$  HV<sub>0,05</sub> für die austenitischen Phasen, während die blau bis braunen Bereiche der martensitischen Phase eine mittlere Mikrohärtigkeit von  $387 \pm 12$  HV<sub>0,05</sub> aufweisen. Ein Überblick der Mikrohärtigkeit in Abhängigkeit der gemessenen Phasen ist in Abb. 42 dargestellt. Innerhalb der stabilen Legierungen AISI 316L, 305mod und 316mod wurden keine martensitischen Bestandteile in der sonst austenitischen Matrix entwickelt. Über die Bildanalyse selbst konnte für die an Luft gezogenen instabilen Legierungen ein Gehalt an  $\alpha'$ -Martensit von 29 Vol.-% für AISI 304L und 89 Vol.-% für 304mod sowie 96 Vol.-% für das System 304opti bestimmt werden (vgl. Tab. 19). In Bezug auf die stabilen Systeme AISI 316L, 305mod sowie 316mod konnte über die genannten Verfahren kein signifikanter Gehalt an  $\alpha'$ -Martensit quantifiziert werden (vgl. Tab. 19).

Unter Berücksichtigung aller Resultate bzgl. der Ermittlung des kfz und/oder des krz Phasenanteils in Tab. 19 ist ersichtlich, dass insbesondere die mittels FS und XRD ermittelten Gehalte an  $\alpha'$ -Martensit annähernd äquivalent zueinander sind. Im Vergleich dazu weichen die mithilfe der quantitativen Bildanalyse gemessenen Gehalte an  $\alpha'$ -Martensit mit zunehmenden  $\alpha'$ -Martensitanteilen weniger von den FS- und XRD-Messungen ab. Auch die EBSD-Messungen stimmen tendenziell mit den mittels FS, XRD und quantitativer Bildanalyse ermittelten Phasengehalten überein, zeigen allerdings die größten Abweichungen.

Im Vergleich zu den an Luft geprüften Zugproben weisen die unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre gezogenen Proben ebenfalls martensitische Phasenbestandteile auf, allerdings in geringeren Gehalten. Demnach versagt die Legierung 304opti bei einem Martensitgehalt von 97 Vol.-%, die Legierung 304mod bildet vor dem Versagen bis zu 81 Vol.-% Martensit, und die konventionell hergestellte Legierung AISI 304L erreicht auch unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre den geringsten Martensitgehalt von 29 Vol.-% (vgl. Tab. 13). In Anbetracht des Gehaltes an  $\alpha'$ -Martensit zeigen die unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre geprüften Zugproben einen identischen respektive höheren Anteil der martensitischen Phase. In Bezug auf die Legierung AISI 304L geht der erhöhte Martensitgehalt unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre mit einer Verringerung der Bruchdehnung einher. Dies trifft allerdings nicht auf das Dehnverhalten der ModLeg 304mod und 304opti unter

H<sub>2</sub>-Atmosphäre zu. Obwohl diese Legierungen denselben Martensitgehalt wie nach den Zugversuchen an Luft erreichen, versagen die Stähle vorzeitig unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre. Anders ausgedrückt, der  $\alpha'$ -Martensit entwickelt sich unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre, während einer plastischen Deformation, viel schneller als dies bei einer Verformung an Luft der Fall ist. Beim Vergleich der martensitischen Ausbildung, unter Berücksichtigung der jeweiligen Bruchdehnung unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre, mit den dazugehörigen  $\alpha'$ -Martensitgehalten bei einer äquivalenten Dehnung der an Luft gezogenen Proben, ist ebenso ein höherer  $\alpha'$ -Martensitgehalt in den unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre geprüften Proben quantifiziert worden (vgl. Tab. 21). Demnach stellt sich bei einer technischen Dehnung von etwa 62 % hinsichtlich der Legierung AISI 304L ein  $\alpha'$ -Martensitanteil von 29 Vol.-% unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre ein, während die an Luft gezogenen Proben bei annähernd gleicher Dehnung einen  $\alpha'$ -Martensitgehalt von 14 Vol.-% aufweisen (vgl. Tab. 21). Dies entspricht einem um etwa 51 % höheren martensitischen Phasengehalt der unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre geprüften Zugproben. Derselbe Effekt ist anhand der ModLeg 304mod und 304opti nicht eindeutig zu erkennen, da die Martensitgehalte bereits bei den Zugversuchen an Luft signifikant hoch sind. Hierbei zeigt die Legierung 304mod bei identischen technischen Dehnungen unabhängig von den Prüfatmosferaen (H<sub>2</sub> und Luft), einen annähernd gleichen Volumenanteil an  $\alpha'$ -Martensit (vgl. Tab. 21). Folglich nimmt die Differenz des unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre und an Luft entstehenden  $\alpha'$ -Martensitgehaltes mit zunehmenden martensitischen Phasenanteilen ab. Bestätigt wird dies durch den zunehmenden Parameter  $\alpha'_{rel}$  aus Tab. 17

Der zunehmende Anteil an Verformungsmartensit kann ebenfalls aus den Untersuchungen zur Ermittlung der Änderung des E-Moduls in Tab. 14 anhand der instabilen RefLeg AISI 304L beobachtet werden. Hier steigt der Volumenanteil an Verformungsmartensit in Abhängigkeit der Dehnung sukzessive an. Demnach ist im Bereich der Dehngrenze kein Martensit nachweisbar. Erst im Bereich der plastischen Verformung steigt der Martensitanteil von 0,3 Vol.-% bei einer Dehnung von 5 %, bis auf 8,3 Vol.-% bei einer Dehnung von 50 % und erreicht bei einer Dehnung von 55 % einen Anteil von 12,6 Vol.-% (vgl. Tab. 14).

Parallel zu den zyklischen Zugversuchen erfolgte die dehnungsabhängige Messung des Verformungsmartensits, sowohl im belasteten Zustand als auch im entlasteten Zustand. Die aus den Feritscopemessungen umgewerteten Ergebnisse sind in Abb. 43 dargestellt. Anhand der Resultate in Abb. 43 sind zwei wesentliche Merkmale bzgl. der Verläufe zu erkennen. Zum einen steigt in den hier betrachteten Legierungen der Gehalt an  $\alpha'$ -Martensit mit zunehmender Dehnung und zum anderen liegt der im entlasteten Zustand gemessene Gehalt an  $\alpha'$ -Martensit durchgehend über dem  $\alpha'$ -Martensitgehalt im belasteten Zustand der Proben (vgl. Abb. 43). Zudem ist die Differenz zwischen den gemessenen Gehalten an  $\alpha'$ -Martensit im be- und entlasteten Zustand um so ausgeprägter, je höher der  $\alpha'$ -Martensitgehalt ist.

### 4.3.2 Einfluss der Martensitbildung auf die mechanischen Eigenschaften

Aus den Resultaten der Zugversuche, welche an Luft durchgeführt wurden, ist ersichtlich, dass die instabilen Legierungen, welche wiederum zu einer verformungsabhängigen Phasenumwandlung neigen, die höchsten Festigkeitswerte in Form von  $R_m$  erzielen (vgl. Tab. 9). Dabei liegen die Zugfestigkeiten der instabilen Systeme vom Typ 304 oberhalb von 600 MPa, während die stabilen Legierungen AISI 316L, 305mod und 316mod Zugfestigkeiten im Bereich zwischen 534 MPa (305mod) und 571 MPa

(AISI 316L) erreichen. Innerhalb der instabilen Legierungen sind allerdings deutliche Unterschiede bzgl. der Zugfestigkeit zu beobachten. Demnach zeichnen sich die ModLeg 304mod und insbesondere 304opti mit Zugfestigkeiten an Luft von 696 MPa bzw. 786 MPa aus, während die instabile RefLeg AISI 304L mit dem geringsten Anteil an Verformungsmartensit von 18 Vol.-% (vgl. Tab. 13) eine Zugfestigkeit von 607 MPa aufweist (vgl. Tab. 9). Demgegenüber wird in den Legierungen 304mod und 304opti ein Martensitgehalt von 82 bzw. 96 Vol.-% induziert. Diese hohen Gehalte an Martensit bewirken folglich eine Steigerung der Festigkeit, allerdings auf Kosten der Bruchdehnung. Der Effekt der Festigkeitssteigerung durch zunehmende Gehalte an  $\alpha'$ -Martensit ist ebenfalls anhand der unter  $H_2$ -Atmosphäre gezogenen Proben zu beobachten. Auch hier gilt, je höher der Martensitgehalt, umso höher ist die Zugfestigkeit, allerdings auch auf Kosten der Bruchdehnung (vgl. Tab. 13 und 15).

Die Bruchdehnung wird durch zunehmende  $\alpha'$ -Martensitgehalte verringert. Dies wird besonders deutlich bei der Betrachtung der Legierungen AISI 304L und 304opti in Abb. 43. Dabei erzielt die Legierung AISI 304L bei einem Gehalt an  $\alpha'$ -Martensit von unter 20 Vol.-% eine wahre Bruchdehnung von etwa 55 %, während das System 304opti mit einem  $\alpha'$ -Martensitgehalten von annähernd 100 Vol.-% eine wahre Bruchdehnung von weniger als 30 % erreicht (vgl. Abb. 43). Ein ähnlicher Zusammenhang ist in Bezug auf das System 304mod zu beobachten. Diese Legierung erreicht einen  $\alpha'$ -Martensitgehalt von etwa 90 Vol.-% bei einer maximalen wahren Dehnung von weniger als 40 % (vgl. Abb. 43).

Die in Abb. 44 dargestellten Diagramme zeigen die Änderung der E-Moduln und die Entwicklung des  $\alpha'$ -Martensitgehalts sowie der Verfestigungsrate in Abhängigkeit der wahren Dehnung. Den bisherigen Ergebnissen nach hat sich bezüglich der instabilen Legierung AISI 304L ein den stabilen Legierungen ähnlicher deformationsabhängiger Verlauf hinsichtlich des E-Moduls und der Verfestigungsrate gezeigt (vgl. Abb. 28, 29, 31 und 32). Obwohl die Legierung AISI 304L einen zunehmenden Gehalt an  $\alpha'$ -Martensit aufweist, entsprechen die Verläufe des E-Moduls und der Verfestigungsrate annähernd denen der stabilen Legierungen. Unter Berücksichtigung der genannten Parameter und bisherigen Ergebnisse kann in Bezug auf AISI 304L anhand der Abb. 44 keine eindeutige Wechselwirkung zwischen dem Verlauf des E-Moduls bzw. der Verfestigungsrate mit zunehmenden  $\alpha'$ -Martensitgehalt beobachtet werden. Im Gegensatz dazu ist anhand der Legierungen 304mod sowie 304opti sehr wohl ein Einfluss des  $\alpha'$ -Martensitgehaltes auf die Verläufe der E-Moduln und Verfestigungsraten zu erkennen, wie dies aus Abb. 44 hervorgeht. Demnach zeigen die Legierungssysteme mit den höchsten Gehalten an  $\alpha'$ -Martensit (304mod und 304opti) als einzige der untersuchten Stähle einen Anstieg des E-Moduls (relatives Maximum). Weiterhin ist anhand der Verläufe von 304opti in Abb. 44 eine Zunahme sowohl der Verfestigungsrate als auch des E-Moduls oberhalb eines  $\alpha'$ -Martensitgehaltes von 50 Vol.-% zu beobachten. Im Gegensatz dazu ist im System 304mod zu keiner Zeit ein Anstieg der Verfestigungsrate im Zusammenhang mit einem zunehmenden  $\alpha'$ -Martensitgehalt festzustellen. Allerdings beginnt der E-Modul von 304mod bereits bei einem  $\alpha'$ -Martensitgehalt von etwa 30 Vol.-% anzusteigen. Oberhalb von 40 Vol.-%  $\alpha'$ -Martensit nimmt die Steigung des zunehmenden E-Moduls zu, bis das relative Maximum bei einer wahren Dehnung von etwa 30 % erreicht wird.

## 4.4 Makroskopische und mikrostrukturelle Gefügeanalyse

### 4.4.1 Analyse der Oberflächenbeschaffenheit und der Bruchflächen

#### Stereomikroskopische Analysen

Im Anschluss an die Zugversuche erfolgte zunächst eine oberflächliche Begutachtung der Bruchflächen. In diesem Zusammenhang sind in den Abb. 45 und 46 die gebrochenen Zugproben der instabilen Legierungen vom Typ 304 sowie der stabilen Systeme AISI 316L, 305mod und 316mod anhand von Seitenansichten dargestellt. Dabei sind die Bruchflächen der in Luft gebrochenen Proben links und die Bruchflächen der unter  $H_2$ -Atmosphäre gebrochenen Zugproben rechts abgebildet. Bei Betrachtung der in Luft gebrochenen Proben ist anhand aller Proben ein duktiles Versagen festzustellen, was sich sowohl durch die symmetrische Einschnürung der Probe in Richtung Bruchfläche, als auch durch die entstandenen Scherlippen im Randbereich, welche die trichterförmigen (Trichter-Kegel-Bruch) Bruchoberflächen bilden, äußert (vgl. Abb. 45 und 46). Da die Randzone nicht vollständig von Scherlippen umgeben ist und folglich keine ideale Trichterstruktur aufweist, handelt es sich bei dem Versagensmechanismus den Indizien nach um einen Schubbruch. Die Bruchfläche inmitten der Scherlippen ist normalflächig zur Beanspruchungsrichtung.

Signifikante Unterschiede zwischen den instabilen und den stabilen Systemen werden erst anhand der Bruchflächen der unter  $H_2$ -Atmosphäre gezogenen Proben offenkundig. In diesem Kontext sind anhand der Bruchflächen der stabilen Legierungen 305mod und 316mod in Abb. 46 keine bedeutenden Unterschiede zwischen den unter  $H_2$ -Atmosphäre geprüften und den an Luft gezogenen Proben zu erkennen. Die stabilen Legierungen zeigen in beiden Prüfatmosferaen einen duktilen Bruchverlauf gemäß dem Schubspannungsbruch. Anhand der stereomikroskopischen Aufnahmen in Abb. 46 ist in allen Proben der stabilen Legierungen, die unter  $H_2$ -Atmosphäre geprüft wurden, eine symmetrische Einschnürung zu beobachten, wobei jedoch auch die Ausbildung von Scherlippen erkennbar ist.

Im direkten Vergleich zu den stabilen Systemen zeigen die instabilen Legierungen in Abb. 45 ein sprödes Bruchverhalten, was insbesondere auf eine kaum zu erkennende Einschnürung der Probe im Bruchbereich zurückzuführen ist. Die Bruchfläche selbst ist annähernd planar und senkrecht zur Beanspruchungsrichtung ausgerichtet. Darüber hinaus erscheint die Probenoberfläche der unter  $H_2$ -Atmosphäre geprüften instabilen Legierungen rauer als dies bei den in Luft gezogenen Proben der Fall ist. Anders verhält es sich bei der Begutachtung der Probenoberfläche der stabilen Systeme. Hier sind keine offensichtlichen Unterschiede bzgl. der Oberflächenrauigkeit zwischen den unter  $H_2$ -Atmosphäre und in Luft geprüften Zugproben ersichtlich (vgl. Abb. 46).

In Bezug auf die unter  $H_2$ -Atmosphäre gezogene und anschließend an Luft gebrochenen Zugprobe 304opti, ist anhand Abb. 47 (rechts) ein duktiles Versagemuster zu erkennen. Zunächst ist eine starke plastische Verformung im Bereich der Einschnürung zu erkennen. Weiterhin zeigt die betrachtete Bruchfläche der Probe 304opti im Bereich der Randzone gegenüberliegende Scherlippen (vgl. Abb. 47). Im Vergleich zu den unter  $H_2$ -Atmosphäre duktil gebrochenen stabilen Legierungen (vgl. Abb. 46) erscheint die Oberfläche von 304opti, rechts in Abb. 47, rauer. Im Gegensatz dazu, ist anhand der ausschließlich in Luft geprüften Probe, rein optisch, eine geringere Rauigkeit festzustellen.

### Konfokale Laserrastermikroskopie zur Analyse der Zugprobenoberfläche

In Abbildung 48 sind die lichtmikroskopisch erfassten Probenoberflächen im Bruchbereich der Zugproben topografisch dargestellt. Anhand der in Luft geprüften Proben (links in Abb. 48) sind keine wesentlichen Unterschiede zwischen den stabilen Systemen 304mod sowie 304opti und den stabilen Legierungen 305mod sowie 316mod zu beobachten. Als einzige Auffälligkeit ist die unterschiedliche Ausprägung von Riefen in den Probenoberflächen festzustellen (vgl. Abb. 48 links). Dabei erscheinen die Riefen, abhängig von der betrachteten Legierungen, mehr oder weniger deutlich. Ausgehend von den Systemen 305mod und 304opti mit kaum erkennbaren Riefen, sind im System 304mod leicht ausgeprägte Riefen zu erkennen, während in der Oberfläche der Legierung 316mod die am stärksten ausgeprägten Riefen zu beobachten sind (vgl. Abb. 48). Aus den mittels konfokaler Laserrastermikroskopie ermittelten Rauigkeitsdaten für die in Abb. 48 links dargestellten Probenoberflächen, ergeben die Probenoberflächen der instabilen ModLeg einen Mittenrauwert  $R_a$  von  $5,76 \pm 1,36 \mu\text{m}$  mit einer Mittenrautiefe  $R_z$  von  $32,82 \pm 5,83 \mu\text{m}$ . Im Vergleich dazu ergeben die Analysen der Probenoberflächen der stabilen Legierungen geringere Rauigkeitswerte mit  $R_a = 3,78 \pm 0,68 \mu\text{m}$  und  $R_z = 21,51 \pm 3,51 \mu\text{m}$ . Bei Betrachtung der Oberflächentopografie nach den Zugversuchen unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre in Abb. 48 rechts, sind anhand der stabilen ModLeg 305mod und 316mod keine signifikanten Veränderungen ersichtlich. Unter Berücksichtigung der ermittelten Oberflächenrauigkeiten der zuletzt genannten Legierungen, ergibt sich, im Vergleich zu den an Luft geprüften Proben, eine Zunahme der Rauigkeitsparameter. Demnach erhöht sich der Mittenrauwert um etwa 20 % ( $R_a^{\text{Luft}} = 3,78 \pm 0,68 \mu\text{m} \rightarrow R_a^{\text{H}_2} = 4,69 \pm 0,72 \mu\text{m}$ ). Zudem steigt die Mittenrautiefe der ModLeg 305mod und 316mod um etwa 30 % an ( $R_z^{\text{Luft}} = 21,54 \pm 3,51 \mu\text{m} \rightarrow R_z^{\text{H}_2} = 30,66 \pm 8,87 \mu\text{m}$ ). Im Gegensatz zu der Oberflächentopografie der unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre gezogenen stabilen Legierungen 305mod und 316mod, sind bei Betrachtung der Oberflächentopografie von 304mod sowie 304opti nach den Zugversuchen unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre signifikante Unterschiede zu erkennen. Unter Berücksichtigung der topografischen Aufnahmen in Abb. 48 lassen die ModLeg 304mod und 304opti, rechts im Bild, eine ausgeprägte Rissbildung in tangentialer Richtung erkennen. Bezugnehmend auf die Mittenrauwerte ist kein Unterschied festzustellen. Demnach entspricht der Mittenrauwert nach den Zugversuchen unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre mit  $R_a^{\text{Luft}} = 5,57 \pm 1,08 \mu\text{m}$  in etwa dem Mittenrauwert bei Luft mit  $R_a^{\text{Luft}} = 5,76 \pm 1,36 \mu\text{m}$ . Dennoch ist anhand der Mittenrautiefe ein signifikanter Zuwachs festzustellen. Demnach steigt die Mittenrautiefe der unter  $\text{H}_2$ -Druckgasatmosphäre geprüften instabilen Zugproben 304mod und 304opti um mehr als 50 % an ( $R_z^{\text{Luft}} = 32,82 \pm 5,83 \mu\text{m} \rightarrow R_z^{\text{H}_2} = 63,70 \pm 13,55 \mu\text{m}$ ).

### Fraktographie der Bruchfläche über Sekundärelektronenkontrast

In den nachfolgenden Ergebnissen liegt das Hauptaugenmerk auf den Bruchflächen der in Luft und unter  $\text{H}_2$ -Druckgasatmosphäre gezogenen Rundzugproben. Dabei erfolgte die Analyse der gebrochenen Proben im topografischen SE-Kontrast sowohl über die Draufsicht als auch über die Seitenansicht. Ausgehend von jeweils einer Übersichtsaufnahme der Draufsicht wurde diese in drei Zonen unterteilt. Dazu gehören der Kern- (KB) und Randbereich (RB) sowie die Mittellage (ML), welche die Zone zwischen dem Kern- und Randbereich beschreibt.

Die Abbildungen 49 bis 53 zeigen zunächst die Bruchflächen der an Luft geprüften Zugproben. Anhand der Drauf- und Seitenansichten der Bruchflächen weisen alle an Luft geprüften Zugproben duktile Gleitbrüche auf. Diese äußern sich makroskopisch durch eine Trichter-Kegel- bzw. durch eine Kegel-

Tasse-Bruchform im Bereich der Einschnürung einerseits. Andererseits ist mikroskopisch die für den duktilen Gewaltbruch typische Wabenkonfiguration auf den Bruchflächen zu erkennen. Dabei bilden die Waben im Kernbereich bzw. im Trichterboden eine Ebene, die senkrecht zur Belastungsrichtung ausgerichtet ist. Ebenfalls können im Kernbereich vereinzelt Quasi-Spaltbrüche beobachtet werden. Entlang der im Randbereich entwickelten Scherlippen bzw. Trichterwände sind moderat ausgeprägte Scherwaben zu beobachten, welche eine Verzerrung in Schubrichtung aufweisen. In der Seitenansicht sind Riefen, resultierend aus der mechanischen Fertigung der Zugproben durch das Drehen, ersichtlich. Darüber hinaus ist anhand der an Luft gezogenen Proben eine plastische Einschnürung im Bruchbereich der Seitenansicht zu erkennen. Unter Berücksichtigung der Detailaufnahmen der Seitenansichten sind Zugrillen in Belastungsrichtung zu beobachten.

In den Abbildungen 54 bis 58 sind die Bruchflächen der unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre geprüften Zugproben dargestellt. In Anbetracht der gezeigten SE-Aufnahmen ist anhand der instabilen Legierungen AISI 304L, 304mod und 304opti eine signifikante Änderung des Bruchmechanismus unter  $H_2$ -Atmosphäre zu erkennen. Wie die Abb. 54, 55 und 56 zeigen, neigen die instabilen Systeme überwiegend zum spröden Gewaltbruch. Bei Betrachtung der Bruchflächen anhand der Drauf- und Seitenansichten, ist makroskopisch keine bzw. kaum eine plastische Verformung im Bereich der Bruchflächen zu erkennen, was wiederum charakteristisch für einen verformungsfreien bzw. verformungsarmen Spaltbruch ist. Zudem entspricht die Bruchfläche einer annähernd planaren Ebene, senkrecht zur Belastungsrichtung (vgl. Abb. 54, 55 und 56). Mikroskopisch betrachtet, lassen sich innerhalb der Kernzone bzw. im Bereiche der Mittellage moderate Anteile an mikroduktilen Bruchwaben lokalisieren, während hier der transkristalline Anteil an Spaltbrüchen dominiert. Im Gegensatz dazu sind im Randbereich keine Bruchwaben festzustellen. Hier überwiegt der Anteil an transkristallinen und interkristallinen Spaltbrüchen. Im Vergleich zu der Legierung AISI 304L neigen die Systeme 304mod und 304opti stärker zu interkristallinen Spaltbrüchen, wie dies aus den Übersichtsaufnahmen in den Abb. 54, 55 und 56 hervorgeht. Darüber hinaus sind anhand der Detailaufnahmen Risse zwischen den interkristallinen und transkristallinen Spaltbrüchen zu erkennen. Unter Berücksichtigung der Seitenansicht sind ausgeprägte Oberflächenrisse ersichtlich, welche senkrecht zur Belastungsrichtung verlaufen. Im Bereich der Bruchflächen können auch anhand der Seitenansicht interkristalline und transkristalline Spaltbrüche lokalisiert werden.

Konträr zu den Beobachtungen der Bruchflächen der instabilen Legierungen, zeigen die stabilen Systeme 305mod und 316mod makroskopisch keine wesentliche Änderung des Bruchmechanismus unter  $H_2$ -Atmosphäre auf (vgl. Abb. 57 und 58). Sowohl die Draufsicht als auch die Seitenansicht der stabilen Legierungen zeigt makroskopisch die Morphologie eines duktilen Trichter-Kegel- bzw. eines Kegel-Tasse-Bruchs im Bereich der Einschnürung, welche im gleichen Maße ausgeprägt ist wie bei den in Luft gezogenen Proben (vgl. Abb. 52 und 53). Mikroskopisch betrachtet überwiegt die Wabenkonstellation, wie bereits anhand der Bruchflächen der in Luft geprüften Zugproben festgestellt. Innerhalb der drei Zonen KB, ML und RB sind neben den Bruchwaben vereinzelt Quasi-Spaltbrüche zu erkennen. Transkristalline oder interkristalline Spaltbrüche sind innerhalb der Bruchflächen der stabilen Legierungen nicht zu lokalisieren. Unter Berücksichtigung der Detailaufnahmen von den Seitenansichten, lässt sich dennoch eine Auffälligkeit feststellen. Die unter  $H_2$ -Atmosphäre geprüften stabilen Legierungen 305mod und 316mod weisen vereinzelt Oberflächenrisse im Bereich der Einschnürung auf, wie aus den Detailaufnahmen in den Abb. 57 und 58 hervorgeht. Diese Risse verlaufen in einem Winkel



von etwa 40° zur Belastungsrichtung.

Den Einfluss der H<sub>2</sub>-Atmosphäre bis zur Zugfestigkeit der Probe 304opti und dem anschließenden Materialversagen in Luft zeigt Abb. 59. Makroskopisch betrachtet, zeigen die Übersichtsaufnahmen der Draufsicht und der Seitenansicht einen duktilen Gleitbruch, gekennzeichnet durch die Trichter-Kegel-Bruchform. Mikroskopisch zeichnet sich die Bruchfläche durch eine dominierende Wabenstruktur aus, sowohl im Bereich des Trichterbodens als auch entlang der Scherlippen. Bei genauer Begutachtung der Randzone sind Bereiche zu erkennen, welche einem transkristallinen Spaltbruch, u. a. gekennzeichnet durch Spaltstufen, zugeordnet werden können (vgl. Detailaufnahmen in Abb. 59). Allerdings ist die Anzahl dieser Zonen gering. Ebenfalls sind Risse im Randbereich anhand der Draufsicht (Detailaufnahme in Abb. 59) zu erkennen. Diese Risse treten zumeist in den Zonen der transkristallinen Spaltbrüche auf. Bereits in der Übersichtsaufnahme der Seitenansicht ist die stark ausgeprägte Entwicklung von Oberflächenrissen, senkrecht zur Belastungsrichtung, zu beobachten (vgl. Abb. 59). Zudem fällt auf, dass die Ausprägung der Oberflächenrisse in Richtung der Einschnürung exzessiv zunimmt und dabei noch deutlicher ausfällt als bei den Proben, welche ausschließlich unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre gezogen wurden (vgl. Abb. 54, 55 und 56).

#### 4.4.2 Gefügeanalyse der lokalen Konzentrationsverteilung und Phasenentwicklung

##### Lichtmikroskopische Analysen an ätztechnisch entwickelten Gefügen

Die aus der Oberflächenanalyse beobachteten tangential verlaufenden Umfangsrisse der unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre gezogenen Proben 304mod und 304opti (vgl. Abb. 48 rechts) sind lichtmikroskopisch im Randbereich des Gefüges zu erkennen. In diesem Kontext zeigt Abb. 60 radiale Längsschliffe, vibrationspoliert, der instabilen Legierungen AISI 304L, 304mod und 304opti. Abgebildet ist jeweils der Oberflächenbereich, sowohl im Hellfeldkontrast (vgl. Abb. 60 links) als auch im Dunkelfeldkontrast (vgl. Abb. 60 rechts). Die instabilen Legierungen weisen alle senkrecht in das Materialvolumen eindringende Oberflächenrisse auf, was jedoch nicht auf die stabilen Güten 305mod und 316mod zutrifft. Wie aus Tab. 22 hervorgeht, haben sich in den stabilen Systemen nur vereinzelt Oberflächenrisse, mit einer Rissdichte von  $<1\text{ mm}^{-1}$ , unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre ausgebildet. Die beobachteten Oberflächenrisse innerhalb der stabilen Legierungen weisen eine mittlere Risslänge von etwa 4 bis 9 µm auf. Insgesamt beträgt die maximale Risslänge 19 µm (305mod) bzw. 7 µm (316mod), während die minimale Risslänge in den stabilen Legierungen ca. 1 µm beträgt (vgl. Tab. 22).

Im Vergleich dazu ergibt die Rissdichte der instabilen Systeme vom Typ 304 Werte von  $22\text{ mm}^{-1}$  für AISI 304L über  $23\text{ mm}^{-1}$  für 304mod bis  $27\text{ mm}^{-1}$  für 304opti (vgl. Tab. 22). Innerhalb der instabilen Systeme sind die mittlere Risslänge sowie die maximale und minimale Risslänge der Legierungen AISI 304L und 304mod annähernd äquivalent. Beide Stähle weisen eine mittlere Risslänge von etwa 9,4 µm, eine maximale Risslänge von ca. 74 µm und eine minimale Risslänge von 1 µm auf (vgl. Tab. 22). Im Vergleich dazu fällt die mittlere Risslänge der Legierung 304opti mit etwa 7,5 µm geringer aus. Auch die maximale Risslänge von 304opti ist um etwa 28 µm kürzer als die von AISI 304L und 304mod. Identisch hingegen ist die minimale Risslänge von 1 µm (vgl. Tab. 22).

Interessant sind im Kontext der Entwicklung von Oberflächenrissen die Resultate der unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre gezogenen und in Luft gebrochenen Probe vom Typ 304opti. Obwohl die Probe ein duktilen Versagen aufweist (vgl. Tab. 16 und Abb. 34) sind dennoch zahlreiche Risse auf der Probenoberfläche zu erkennen (vgl. Abb. 59). Wie im vorangegangenen Abschnitt bereits erwähnt,

sind die Oberflächenrisse von 304opti ( $H_2 \rightarrow$ Luft) im Bereich der Einschnürung deutlich ausgeprägter als im Bereich der Gleichmaßdehnung. Bestätigt wird diese Beobachtung durch die radialen Längsschliffe von 304opti in Abb. 61. Bei genauer Betrachtung der Abb. 61 fällt auf, dass die Risslänge und -dichte vom Bereich a) (Einschnürung) über den Bereich b) (Beginn der Einschnürung) zum Bereich c) (Gleichmaßdehnung) signifikant abnimmt. Erwähnenswert ist an dieser Stelle, dass die Legierung mit der höchsten Rissdichte aller betrachteten Stähle unter dem Einfluss von beiden Prüfatmosphären (304opti  $H_2 \rightarrow$ Luft) gezogen wurde und dennoch die gleiche Bruchdehnung erzielt, wie die ausschließlich in Luft geprüften Proben der gleichen Legierung. Auch wenn die Rissdichte von 304opti ( $H_2 \rightarrow$ Luft) auffällig hoch ist, so sind die durchschnittliche und die maximale Risslänge vergleichsweise gering (vgl. Tab. 22).

### Entwicklung von lokalen Konzentrationsunterschieden

In den Abbildungen 62 und 63 sind die gemäß Lichtenegger & Bloech entwickelten Gefüge der instabilen ModLeg 304mod sowie 304opti dargestellt. Anhand der Übersichtsaufnahme und den beiden Detailaufnahmen der Legierung 304mod in Abb. 62 sind neben Körnern auch Seigerungsbänder zu erkennen. Bei den braun bis blau entwickelten Bereichen handelt es sich um lokale austenitische Phasenanteile. Der Begriff der „austenitischen Phasenanteile“ in einer austenitischen Legierung ist zunächst irreführend, allerdings ist zu berücksichtigen, dass sich infolge der enormen Deformation beim Zugversuch ein martensitischer Phasenanteil von mehr als 80 Vol.-% (304mod) bzw. nahezu 100 Vol.-% (304opti) eingestellt hat (vgl. Tab. 19). Anhand der zu erkennenden Farbänderung in Abb. 62, insbesondere in den Detailaufnahmen, können zudem lokale Konzentrationsunterschiede ausgemacht werden. Weiterhin ist in der rechten Detailaufnahme in Abb. 62 zu erkennen, dass die Körner selbst von lokalen Konzentrationsunterschieden durchsetzt sind.

Ein ähnliches Muster bzgl. der Seigerungsbänder und der zeilig orientierten austenitischen Phasenanteile ist im Querschliff der Legierung 304opti in Abb. 63 zu erkennen. Allerdings ist das hier entwickelte Gefüge in zwei Zonen unterteilt, wie dies aus der Übersichtsaufnahme in Abb. 63 hervorgeht. Dabei treten im unteren Bereich bevorzugt zeilig orientierte austenitische Phasenanteile auf, welche wiederum braun bis blau entwickelt sind (vgl. Abb. 63 links), während der obere Bereich den Austenit eher dispers, durch die hier überwiegend blau entwickelten Zonen, erscheinen lässt (vgl. Abb. 63 rechts). Im Hinblick auf lokale Konzentrationsunterschiede deutet der obere Bereich auf eine ansatzweise homogene Verteilung der Legierungselemente hin. Im Gegensatz dazu spricht sowohl die Farbänderung als auch die zeilige Ausrichtung der austenitischen Phase für eine gleichartige Orientierung der Seigerungen (vgl. Abb. 63 links). Auch hier sind lokale Konzentrationsunterschiede innerhalb von Körnern ersichtlich.

Im Kontrast zu den instabilen Legierungen 304mod und 304opti, ist durch die braune und blaue Farbentwicklung des gemäß Lichtenegger & Bloech entwickelten Gefüges der Legierung 305mod ausschließlich die austenitische Phase bzw. Matrix zu erkennen (vgl. Abb. 64). Dies entspricht auch den Messungen gemäß Tab. 19. Der unterschiedliche Farbverlauf kennzeichnet die lokal unterschiedlichen Konzentrationen der Legierungselemente innerhalb der vollaustenitischen Matrix (vgl. Abb. 64). Entsprechend den Seigerungszeilen innerhalb der instabilen Legierungen vom Typ 304 (vgl. Abb. 62 und 63) haben sich ebenfalls im System 305mod Seigerungsbänder in Verformungsrichtung ausgebildet (vgl. Abb. 64).

Parallel zu der stabilen Legierung 305mod weist die ModLeg 316mod ebenso ein vollständig austenitisches Gefüge auf. Dies geht aus den Übersichtsaufnahmen in Abb. 65 (oben) durch die Farbätzung hervor. Die Entwicklung des Gefüges basiert auf der Methode nach Beraha II. Demnach entwickelt sich die austenitische Phase, je nach Kristallorientierung, von blau über braun bis hin zu einer rotbraunen Färbung.  $\delta$ -Ferrit hingegen erscheint abhängig von der Ätzdauer, wie der Austenit, blau oder auch gelb. Auffällig in Abb. 65 (linkes Bild) sind die zeilig gestreckten gelben Farbverläufe. In Anbetracht der Resultate aus der Phasenanalyse, konnte kein signifikanter Anteil einer ferritischen Phase quantifiziert werden (vgl. Abb. 35 und Tab. 19). Folglich zeigen vor allem die hellbraunen bis gelblichen Bereiche Seigerungsbander auf, welche sich parallel zur Verformungsrichtung ausgebildet haben. Auch hier unterscheiden sich die an Legierungselementen (LE) angereicherten Zonen durch ein helleres Erscheinungsbild von den an LE verarmten Bereichen, welche eher dunkel dargestellt werden. Auch hier zeigt sich, dass einzelne Körner von lokalen Konzentrationsunterschieden durchlaufen werden oder als ganzes Korn selbst einen gewissen Konzentrationsgradienten zu den umliegenden Körnern aufweisen (vgl. Abb. 65). Aus der Detailaufnahme in Abb. 65 (unten) ist zu erkennen, dass einzelne Körner im Gefüge von Seigerungszeilen partiell durchlaufen werden und das unabhängig von der Kristallorientierung.

#### **Entwicklung von Gefügebestandteilen**

Aufgrund des verhältnismäßig hohen Gehaltes an Verformungsmartensit nach den Zugversuchen unter  $H_2$ -Atmosphäre ( $\alpha' > 80$  Vol.-%, vgl. Tab. 13) eignet sich die Legierung 304opti besonders für eine analytische Begutachtung der Matrix hinsichtlich der austenitischen als auch der martensitischen Phasen. In Abb. 66 ist das Gefüge der ModLeg 304opti nach dem Zugversuch unter  $H_2$ -Atmosphäre dargestellt. Darin sind die martensitischen Gefügebestandteile nach der Methode gemäß Beraha I entwickelt und erscheinen im Schliff blau bis braun, während die austenitischen Gefügebestandteile nicht durch die Lösung angegriffen werden und folglich weiß bleiben. Bezogen auf das Legierungssystem 304opti sind anhand der Übersichtsaufnahme in Abb. 66 (oben) zwei Zonen zu erkennen. Im oberen Bereich dieser Abbildung tritt die austenitische Phase dispers in der Gestalt von lokalen Inseln auf, wohingegen im unteren Bereich derselben Abbildung eine zu Zeilen gestreckte Geometrie des Austenits dominiert. Unter Berücksichtigung der in Abb. 63 beobachteten Seigerungsbander im System 304opti, ergibt sich eine Analogie zwischen den an LE angereicherten Zonen und den austenitischen Phasenanteilen in Abb. 66. Die dunklen, braunen, zeilig ausgerichteten bzw. dispers verteilten Mikroseeigerungen in Abb. 63 entsprechen den an LE angereicherten Zonen. Diese Regionen wiederum gleichen unter Berücksichtigung von Abb. 66 den austenitischen Phasenbestandteilen in einer überwiegend martensitisch umgewandelten Matrix. Wie bereits in Abschn. 4.4.2 gezeigt, können die mittels Beraha I entwickelten martensitischen und austenitischen Gefügebestandteile eindeutig über Mikrohärtmessungen differenziert werden (vgl. Abb. 42). Darüber hinaus sind in den in Abb. 66 unten dargestellten Detailaufnahmen Körner zu erkennen, welche eine partielle martensitische Umwandlung aufweisen. Somit werden die zuvor austenitischen Körner nicht nur von Seigerungen durchlaufen (vgl. Abb. 63), sondern wandeln unter gewissen Umständen auch partiell zu Martensit um.

Ein vergleichbarer Zusammenhang zwischen den an LE angereicherten Seigerungszeilen und nicht umgewandelten austenitischen Phasen, wie bereits im System 304opti beobachtet, ist ebenso auf

die ModLeg 304mod übertragbar. In Abb. 67 liegt das Hauptaugenmerk auf der Begutachtung des Gefüges im Oberflächenbereich der unter  $H_2$ -Atmosphäre gezogenen Probe, also dem Bereich der bereits beobachteten Oberflächenrisse (vgl. Abb. 48 und 60). Die obere lichtmikroskopische Aufnahme in Abb. 67 zeigt eine Übersicht des untersuchten Gefügebereichs, welcher die Randzone (Probenoberfläche) sowie das Gefüge in Richtung Probenkern darstellt. Die darunterliegenden Detailaufnahmen zeigen den zweidimensionalen Verlauf von Oberflächenrisen, die wiederum senkrecht zur Belastungsrichtung in das Materialvolumen eindringen. Zunächst ist anhand der Übersichtsaufnahme in Abb. 67 (oben) keine signifikante Ausbildung von Oberflächenrisen zu erkennen. Auffällig ist jedoch der im Vergleich zum Kernbereich ausgeprägte austenitische Phasenanteil (helle bzw. weiße Regionen) im oberflächennahen Bereich der Zugprobe. Bei näherer Betrachtung des Randbereichs sind in Abb. 67 (links) Oberflächenrisse mit einer geringen Ausbreitung zu erkennen. Die Rissinitiierung erfolgte zumeist in den nadeligen bzw. eher dunkel entwickelten Zonen. Dennoch ist kein ausgeprägter Rissfortschritt in der austenitischen Rissumgebung zu beobachten. In den überwiegend martensitisch umgewandelten Randzonen sind zwei unterschiedliche Effekte zu beobachten. Dazu zählt zum einen die Rissfortpflanzung entlang der martensitischen Gefügebestandteile, wie dies in Abb. 67 (rechts) im linken Bereich der Detailaufnahme gut zu erkennen ist. Hierbei durchläuft der Riss die blau bis braun entwickelten Phasen, welche den entstandenen Martensit kennzeichnen. Zum anderen wird die Rissfortpflanzung beim Eindringen der Risspitze in austenitischen Gefügebestandteile gestoppt, wie dies aus Abb. 67 (rechts) im mittleren und rechten Bereich der Detailaufnahme hervorgeht. Auf Grundlage der Detailaufnahmen ist zu beobachten, dass die nadeligen Strukturen bzw. die martensitisch umgewandelten Zonen, innerhalb der austenitischen Körner, die Rissinitiierung und das Risswachstum primär begünstigen, während die austenitischen Gefügebestandteile eher zu einer Behinderung der Rissentwicklung beitragen.

Die noch ausstehende Beschreibung der hier metallografisch entwickelten austenitischen Phasen auf Grundlage der örtlichen chemischen Konstitution erfolgt im nachfolgenden Abschnitt.

### **Elementverteilungskarten in Bezug auf lokale Konzentrationsunterschiede**

Die Durchführung von präzisen EDX-Analysen wird durch eine vorherige Abschätzung der Geometrie des durch den Primärelektronenstrahl angeregten Volumens (Anregungsbirne) der untersuchten RefLeg und ModLeg unterstützt. Um eine Überlagerung der einzelnen Punktanalysen während EDX-Linienanalysen oder bei der Erzeugung von Elementverteilungskarten zu vermeiden, zeigt Abb. 68 das mittels Monte-Carlo-Simulation ermittelte Anregungsvolumen anhand der berechneten Anregungstiefe sowie -breite. Bezogen auf das Basismetall Fe und die Hauptlegierungselemente Cr, Ni und Mn zeigen die Resultate der Monte-Carlo-Simulation anhand des LE Cr die stärkste Ausbreitung der emittierten Röntgenstrahlen im Materialvolumen. Demnach werden quantitativ die meisten Signale aus einer Tiefe von etwa  $0,2\ \mu\text{m}$  erzeugt. In einer Tiefe von etwa  $0,25$  bis ca.  $0,8\ \mu\text{m}$  nimmt die Intensität der emittierten Strahlen signifikant ab. Unterhalb von etwa  $1,2\ \mu\text{m}$  werden keine für die Elementquantifizierung nötigen Signale mehr emittiert (vgl. Abb. 68 oben).

Demgegenüber zeigt das untere Diagramm in Abb. 68 die radiale Anregung der betrachteten Elemente im Materialvolumen. Demnach wird die höchste Intensität an emittierten Röntgenstrahlen in unmittelbarer Umgebung des Primärelektronenstrahls erzeugt. Allerdings nimmt die Intensität der emittierten Signale, bis zu einem Abstand von etwa  $0,075\ \mu\text{m}$ , signifikant ab. Oberhalb von  $0,6\ \mu\text{m}$  ist

die Intensität der emittierten Strahlung bereits unbedeutend gering (vgl. Abb. 68 unten). Folglich ergibt sich für die verwendeten EDX-Analyseparameter ein Punktabstand des Primärelektronenstrahls für die EDX-Analysen von mindestens 0,6  $\mu\text{m}$ .

Unter Berücksichtigung der Monte-Carlo-Simulation, zeigen die Abb. 69 sowie 70 Elementverteilungskarten der instabilen ModLeg 304mod sowie 304opti und in den Abb. 71 sowie 72 sind Elementverteilungskarten der stabilen Legierungen 305mod sowie 316mod dargestellt. Um die Konzentrationsunterschiede aller relevanten LE möglichst vergleichbar abzubilden, wurden die EDX-Daten aus den Elementverteilungskarten für die Ermittlung der Seigerungsgrade genutzt. In diesem Kontext sind in Tab. 23 die Seigerungsgrade der wesentlichen LE aller Modelllegierungen aufgezeigt. Gegenüber der im Labormaßstab hergestellten Modelllegierungen zeigen die Abb. 73, 74 und 75 Elementverteilungskarten der konventionell hergestellten instabilen Legierung AISI 304L. Darüber hinaus wurden ausschließlich die oberflächennahen Bereiche der unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre geprüften Zugproben analysiert. Via EDX-Analysen wurden bis auf die interstitiellen Elemente C und N alle in Tab. 1 aufgeführten LE mit Gehalten  $>0,1 \text{ Ma.-%}$  quantifiziert. Die dargestellten Elementverteilungskarten der ModLeg beschränken sich nur auf die wesentlichen LE Cr, Ni und ggf. Mo (316mod). Im Gegensatz dazu sind alle bei den EDX-Analysen berücksichtigten LE anhand von Seigerungsgraden in Tab. 23 dargestellt.

Die beiden instabilen Systeme 304mod und 304opti weisen nach Zugversuchen unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre lokal ausgebildete Oberflächenrisse auf (vgl. Abb. 69 und 70). Dabei weist insbesondere das System 304mod zeilig orientierte Seigerungen des LE Ni auf, während Cr weitestgehend homogen in dem lokal betrachteten Matrixbereich verteilt ist (vgl. Abb. 69). Diese Beobachtung stimmt mit den ermittelten Seigerungsgraden für das System 304mod in Tab. 23 überein. Im Vergleich dazu zeigen die lokalen Elementverteilungskarten, aber auch die ermittelten Seigerungsgrade der unter gleichen Bedingungen geprüften ModLeg 304opti eine homogene Verteilung sowohl des Cr als auch des Ni (vgl. Abb. 70 und Tab. 23). Abgesehen von der Ausprägung der Seigerungszone weisen beide instabilen Legierungen im gleichen Maße Oberflächenrisse auf. Wie anhand der Elementverteilungsbilder bzgl. des Ni in den Abbildungen 69 und 70 zu erkennen ist, entwickeln und durchlaufen die Oberflächenrisse bevorzugt Zonen mit geringen Ni-Gehalten. Ausgehend von den in den Abbildungen 69 und 70 dargestellten lokalen Analysebereichen der instabilen Stähle ist festzustellen, dass das Niveau bzgl. des Ni-Gehaltes im System 304opti insgesamt geringer ist, als dies im System 304mod der Fall ist. Andererseits ist das Niveau des Cr-Gehaltes in 304opti höher als im Legierungssystem 304mod.

Die beiden stabilen ModLeg 305mod und 316mod weisen im direkten Vergleich mit den instabilen Systemen 304mod und 304opti nominell einen geringeren Cr-Gehalt und eine deutlich höhere Ni-Konzentration auf (vgl. Tab. 1). Im Gegensatz zu den instabilen Legierungen sind anhand der Elementverteilungskarte von Cr in Abb. 71 lokale Konzentrationsunterschiede im System 305mod zu erkennen. Diese Cr-Seigerungen sind zeilig gestreckt. Unter Berücksichtigung der Elementverteilungskarte von Ni im gleichen System (vgl. Abb. 71), sind ebenfalls zeilig ausgerichtete Seigerungen zu erkennen, wenn auch weniger ausgeprägt als dies beim Cr der Fall ist. Zudem weist das System 305mod im Oberflächenbereich ein im Vergleich zu den System 304mod und 304opti deutlich höheres Konzentrationsniveau des Ni auf. Bei der direkten Begutachtung der Elementverteilungskarten von Cr und Ni fällt auf, dass die an Cr angereicherten Zonen zumeist eine erhöhte Ni-Konzentration

aufweisen. Dies gilt auch für den umgekehrten Fall (vgl. Abb. 71). Unter Berücksichtigung der Seigerungsgrade in Tab. 23 zeigen die LE im System 305mod eine vergleichsweise geringe Seigerungstendenz. Parallel zu den instabilen Legierungen 304mod und 304opti ist das LE Cr innerhalb der ModLeg 316mod annähernd homogen in der Matrix verteilt, gleiches gilt hier für das LE Mo (vgl. Abb. 72 und Tab. 23). Dem entgegengesetzt ist die Verteilung des Ni. Wie aus der Ni-Verteilungskarte in Abb. 72 und den daraus ermittelten Seigerungsgraden in Tab. 23 hervorgeht, sind lokal deutliche Konzentrationsunterschiede festzustellen. Das Niveau der Ni-Konzentration ist insgesamt betrachtet höher als bei den instabilen Systemen (vgl. Abb. 69 und 70). Zudem weist das System 316mod im oberflächennahen Bereich erhöhte Ni-Gehalte auf (vgl. Abb. 72).

Gegenüber den instabilen ModLeg vom Typ 304 sind anhand der konventionell hergestellten Legierung vom Typ AISI 304L sowohl anhand der Cr-Konzentrationen, als auch im Hinblick auf die lokalen Ni-Gehalte Seigerungsbander zu erkennen (vgl. Abb. 73, 74 und 75). Ebenfalls weist das System AISI 304L eine entgegengesetzte lokale Anreicherung bzw. Verarmung an den LE Cr und Ni auf. Im Hinblick auf die Entwicklung und den Fortschritt von Oberflächenrissen sind in den Abb. 73, 74 und 75 unterschiedliche Effekte zu beobachten. Zunächst ist in Abb. 73 eine geringe Anzahl an kurzen Oberflächenrissen zu erkennen. Unter Berücksichtigung der Elementverteilungsbilder von Cr und Ni zeigt sich in der unmittelbaren Umgebung der Risse eine annähernd homogene Verteilung dieser LE. Im Vergleich dazu lassen sich in Richtung Materialvolumen örtliche Konzentrationsunterschiede in der Form von Seigerungszeilen lokalisieren (vgl. Abb. 73). Dies geht auch aus dem SE-Kontrast hervor. Im oberflächennahen Bereich ist das Gefüge kaum entwickelt, während die an Ni verarmten Zonen im Materialvolumen von der Ätzlösung angegriffen werden (vgl. Abb. 73).

Demgegenüber sind in Abb. 74 ausgeprägte Oberflächenrisse zu erkennen. Diese verlaufen senkrecht zur Deformationsrichtung in das Materialvolumen. Bei Betrachtung der Elementverteilungskarte von Cr und Ni fällt auf, dass die Risse Zonen mit einer Cr-Anreicherung und Ni-Verarmung durchlaufen. Der Fortschritt beider Risse endet in einer an Ni angereicherten und an Cr verarmten Zeile (vgl. Abb. 74). Auch die SE-Aufnahme zeigt, dass die an Ni verarmte Zone im Bereich der Oberflächenrisse entwickelt ist, wohingegen das an Ni angereicherte Seigerungsband im Materialvolumen von der Ätzlösung unbeeinflusst ist (vgl. Abb. 74).

In Abb. 75 wiederum durchläuft der mittig dargestellte Oberflächenriss zunächst eine Zone mit einem erhöhten Cr- und einem verringerten Ni-Gehalt. Anschließend breitet sich der Riss durch eine an Ni angereicherte Zone aus. Es folgt erneut ein an Cr angereicherter Bereich mit einer geringen Ni-Konzentration. Erst in der darauffolgenden Zone, welche eine annähernd ausgeglichene lokale Konzentration an Cr und Ni aufweist, kommt die Rissfortpflanzung zum Erliegen (vgl. Abb. 75). Darüber hinaus wird dieser Effekt auch anhand der SE-Aufnahme wiedergegeben. Der Riss durchläuft hier eine nur leicht vom Ätzmittel entwickelte Zone, bevor dieser den unbeeinflussten Bereich durchstößt. Schließlich zeigt die Aufnahme im SE-Kontrast das Erliegen der Rissfortpflanzung inmitten einer vom Ätzmittel entwickelten Zone (vgl. Abb. 75).

Die völlig unterschiedliche Struktur der Seigerungen in Abb. 63 ist im besonderen Maße an die lokale Ni-Konzentration geknüpft. Anhand von EDX-Linienanalysen zeigt sich, dass der Konzentrationsgradient des Ni im oberflächennahen Bereich von Seigerungszeilen Gehalte in etwa von

$Ni_{\min} = 6,4 \text{ Ma.-%}$  bis  $Ni_{\max} = 10,2 \text{ Ma.-%}$  einschließt, wohingegen der Konzentrationsgradient des Ni im annähernd homogenen Bereich, ohne Seigerungszeilen, ein Niveau zwischen  $Ni_{\min} = 6,7 \text{ Ma.-%}$  und  $Ni_{\max} = 8,5 \text{ Ma.-%}$  erreicht. Diese Variation der Konzentrationsverteilung ist exemplarisch für das System 304opti den in Abb. 76 dargestellten EDX-Linienanalysen zu entnehmen. Das obere Diagramm zeigt eine EDX-Linienanalyse im Bereich von Seigerungsbändern (SZ). Dabei erfolgte die Messung senkrecht zu den Seigerungszeilen bzw. zur Deformationsrichtung. Als Resultat lassen sich signifikante Unterschiede hinsichtlich der lokalen Ni-Konzentration registrieren, während der Konzentrationsverlauf des Cr minimalen Schwankungen unterliegt (vgl. Abb. 76, oben). Bei Betrachtung der Ergebnisse aus der EDX-Linienanalyse innerhalb der annähernd homogenen Zone ohne Seigerungsbänder, sind geringfügige Abweichungen hinsichtlich der lokalen Ni-Konzentration festzustellen. Die Abweichungen entsprechen etwa der Größenordnung des Cr.

Anhand von lokalen Messungen der Mikrohärtigkeit lassen sich die austenitischen und martensitischen Gefügebestandteile unterscheiden (vgl. Abb. 42). In diesem Kontext zeigt Abb. 77 die mittels Mikrohärtigkeit untersuchten Seigerungsbereiche innerhalb der ModLeg 304opti. Anhand der lichtmikroskopischen Aufnahme sind die mittels Beraha I entwickelten martensitischen Gefügebereiche an den braunen Farbverläufen zu erkennen. Die austenitische Phase hingegen erscheint weiß. Bei vergleichender Betrachtung der SE-Aufnahme entsprechen die dunklen Zonen den austenitischen Gefügebestandteilen, während die hell erscheinenden Bänder dem Martensit entsprechen (vgl. Abb. 77 oben). Unter Berücksichtigung der Elementverteilungskarten von Cr und Ni in Abb. 77 (unten) ist festzustellen, dass die martensitischen Zonen tendenziell einen erhöhten Cr-Gehalt aufweisen, wohingegen die Ni-Konzentration am geringsten ausfällt. Ein umgekehrter Konzentrationsverlauf wird durch die austenitischen Phasen beschrieben. Hier erreichen die lokalen Ni-Gehalte ein Maximum, während die Cr-Gehalte in den betrachteten Regionen tendenziell gering sind (vgl. Abb. 77). Unter Bezugnahme auf die Tab. 24 sind die lokalen chemischen Zusammensetzungen (in Ma.-%) im Bereich der Härteeindrücke sowie die jeweilige Mikrohärtigkeit in HV0,05 dargestellt. Aus Tab. 24 geht hervor, dass die martensitische Phase eine Mikrohärtigkeit um 400 HV0,05 erreicht, während die Mikrohärtigkeit des Austenits um etwa 100 HV0,05 geringer ausfällt. Weiterhin lassen sich die beiden Phasen über den Ni-Gehalt differenzieren. Demnach enthalten die martensitischen Phasen einen Ni-Gehalt unterhalb von 9 Ma.-%, während der Austenit Ni-Gehalte von mehr als 9 Ma.-% aufweist (vgl. Tab 24). Folglich können die einzelnen Phasen über die Gefügeentwicklung mittels Beraha I, aber auch über die Mikrohärtigkeit sowie die lokale chemische Zusammensetzung zugeordnet werden.

#### 4.4.3 Einfluss des Langzeit- und Hochtemperaturlösungsglühens auf Mikroseigerungen

Die Entwicklung der Mikroseigerungen wurde über die Konzentrationsverteilung des Indikators Ni (s. Kap. 4) in Abhängigkeit der Wärmebehandlungsparameter Zeit und Temperatur anhand von EDX-Analysen verfolgt. Dies bedeutet nicht, dass Ni allein als dominierendes LE betrachtet werden sollte. Die Vernachlässigung aller weiteren LE erscheint unter Berücksichtigung von Tab. 25 nicht zielführend. Wie aus den in Tab. 25 dargestellten Seigerungsgraden hervorgeht, ändert sich der Seigerungsgrad von Cr nur geringfügig. Daher wird in diesem Abschnitt auf die Darstellung des Cr nur sekundär eingegangen. Das in diesem Abschnitt behandelte Diffusionsglühen wird im Nachfolgenden unterteilt in das zeitabhängige Langzeit-Lösungsglühen und das temperaturabhängige

Hochtemperatur-Lösungsglügen. Neben den Parametern Zeit und Temperatur erfolgte eine Differenzierung des analysierten Bereichs. Hierbei wurden der Kern- und der Randbereich des vorliegenden Bulkmaterials (AISI 304L) im Ausgangszustand separat untersucht.

### **Lokale Analyse der Konzentrationsverteilung in Abhängigkeit der Probenlage**

Die Konzentrationsverteilung des Ni in Abhängigkeit der Wärmebehandlungszeit und der analysierten Zone (Kern und Rand) sind in Abb. 78 dargestellt. Als Grundlage dienten hier lokale EDX-Linienanalysen, die sowohl im Kern- (blau) als auch im Randbereich (rot) durchgeführt wurden. Anhand der Histogramme in Abb. 78 ist zunächst die vollkommen unterschiedliche Spanne der lokalen Ni-Konzentrationen in Abhängigkeit des analysierten Kern- bzw. Randbereichs zu erkennen. Dabei streuen die Ni-Gehalte im Kernbereich mit maximal 6,5 Ma.-%  $<Ni < 10,5$  Ma.-% (1050 °C / 1 h) deutlich stärker als dies im Randbereich mit maximal 7,0 Ma.-%  $<Ni < 9,5$  Ma.-% (1050 °C / 1 h) der Fall ist (vgl. Abb. 78). Zudem entsprechen alle Häufigkeitsverteilungen der lokalen Ni-Gehalte im Randbereich annähernd einer idealen Gaußverteilung, während die Verteilung der Ni-Gehalte im Kern nach vier und acht Stunden Lösungsglügen eher einer linkssteilen Verteilung entsprechen und nach zwölf Stunden Lösungsglügen eine rechtssteile Verteilung zu erkennen ist (vgl. Abb. 78). Bei globaler Betrachtungsweise aller resultierenden Konzentrations- bzw. Häufigkeitsverteilungen des Ni in Abhängigkeit der Wärmebehandlungsdauer (vgl. Abb. 78), fällt der Konzentrationsausgleich über die Zeit nur gering aus. Dies trifft sowohl auf die Ni-Verteilung im Kern als auch im Rand zu. Demnach verringert sich der Konzentrationsgradient im Kernbereich von  $\Delta Ni \approx 4$  Ma.-% nach einer Stunde Lösungsglügen auf  $\Delta Ni \approx 3,5$  Ma.-% nach zwölf Stunden Lösungsglügen. Im Randbereich beträgt der Konzentrationsgradient nach einer Stunde Lösungsglügen  $\Delta Ni \approx 2,5$  Ma.-% und verringert sich nach zwölf Stunden Lösungsglügen auf  $\Delta Ni \approx 1,5$  Ma.-%. Weiterhin ist das Element Ni im Randbereich deutlich homogener verteilt als im Kernbereich des Bulkmaterials, was anhand der Konzentrationsspanne sowie dem überwiegenden Ni-Gehalt um 8 Ma.-% bzw. um 8,4 Ma.-% in Abb. 78 zu beobachten ist.

Die aus den Histogrammen abgeleitete kumulative Zählung in Abb. 79 zeigt, im Hinblick auf die Verteilung des Ni, noch deutlicher die Unterschiede zwischen den untersuchten Kern- und Randbereichen. Dabei bezieht sich der blaue Verlauf auf den Kernbereich und die rote Kurve beschreibt die Ergebnisse bzgl. des Randbereichs. Auch hier ist die weite Konzentrationsspanne des Ni in den Kernbereichen durch die blauen Verläufe ersichtlich. Demnach wird der Konzentrationsgradient des Ni mit zunehmender Dauer des Lösungsglühens verringert, ein vollständiger Konzentrationsausgleich im Kernbereich wird jedoch bei Weitem nicht erreicht. Gleiches gilt für die Verteilung des Ni im Randbereich. Hier fällt allerdings die Konzentrationsspanne des Ni von vornherein schon deutlich geringer aus, als dies im Kernbereich der Fall ist (vgl. Abb. 79). Die Steigung der S-förmigen Kurven in Abb. 79 beschreibt den Grad der homogenen Ni-Verteilung. Dies bedeutet, je steiler die kumulativen Verläufe sind, umso gleichmäßiger ist Ni in der lokal gemessenen Zone verteilt. Demnach unterscheidet sich die homogene Verteilung des Ni signifikant zwischen Kern- und Randbereich, jedoch nicht innerhalb dieser Zonen selbst. Mit zunehmender Dauer des Lösungsglühens nimmt der Konzentrationsgradient des Ni ab (vgl. Abb. 79). Insgesamt betrachtet ist der zeitliche Einfluss (bis zu zwölf Stunden) im Hinblick auf einen vollständigen Konzentrationsausgleich gering.

Ähnlich den zeitabhängigen Wärmebehandlungsversuchen, sind auch die Ergebnisse bzgl. der



temperaturabhängigen Versuche. Die Konzentrationsverteilung des Ni in Abhängigkeit der Wärmebehandlungstemperatur und der analysierten Zone (Kern oder Rand) sind in Abb. 80 dargestellt. Parallel zu den zeitabhängigen Wärmebehandlungsversuchen, fällt auch hier der unterschiedliche Konzentrationsgradient zwischen den im Kern und Rand gemessenen Ni-Konzentrationen auf. Wie aus Abb. 80 hervorgeht, liegt im Kernbereich der maximale Konzentrationsgradient bei  $\Delta Ni \approx 4 \text{ Ma.-%}$  ( $1100^\circ\text{C}/1 \text{ h}$ ), während im Rand der gleichen Probe eine maximale Konzentrationsdifferenz von  $\Delta Ni \approx 2 \text{ Ma.-%}$  vorliegt. Die sukzessive Erhöhung der Lösungsglühtemperatur geht mit einer Verringerung des Konzentrationsgradienten von Ni einher. Demnach verringert sich der Konzentrationgradient von Ni nach einem einstündigen Lösungsglühn bei  $1250^\circ\text{C}$  im Kern auf  $\Delta Ni \approx 2,5 \text{ Ma.-%}$  und im Rand auf  $\Delta Ni \approx 1 \text{ Ma.-%}$  (vgl. Abb. 80). Die Häufigkeitsverteilungen im Randbereich gleichen in guter Annäherung einer idealen Gaußverteilung, wohingegen die Ni-Verteilungen im Kern zu einer linkssteilen Verteilung neigen. Bei separater Betrachtungsweise der temperaturabhängigen Häufigkeitsverteilung des Ni, im Hinblick auf einen vollständigen Konzentrationsausgleich im Kern und Rand, ist innerhalb der Kern- und Randbereiche eine geringe Änderung in Richtung einer homogenen Verteilung des Ni zu beobachten. Global betrachtet liegt durchgehend ein signifikanter Konzentrationsgradient des Ni zwischen dem Kern- und Randbereich vor (vgl. Abb. 80).

Noch deutlicher wird die Entwicklung des Ni-Konzentrationsgradienten in Abhängigkeit der Temperatur und dessen Unterschieds bei separater Betrachtung des analysierten Ortes (Kern und Rand), anhand der Ergebnisse aus der kumulativen Zählung in Abb. 81. Im Vergleich zu den kumulativen Verläufen der zeitabhängigen Wärmebehandlung in Abb. 79, ist die Konzentrationsspanne des Ni sowohl im Kern als auch im Rand annähernd identisch (vgl. Abb. 81). Anders verhält es sich bei der Betrachtung der Ni-Konzentration im Hinblick auf einen vollständigen Konzentrationsausgleich. Hier weisen die temperaturabhängig wärmebehandelten Proben eine größere Steigung, und damit steilere S-Kurven auf, was eine homogenere Ni-Verteilung beschreibt. Der steilere Verlauf der S-Kurven ist sowohl im Kern als auch im Rand zu beobachten, wobei der Unterschied im Randbereich nur gering ausfällt (vgl. Abb. 79 und 81).

Ausgehend von den Ergebnissen der temperaturabhängigen Wärmebehandlungen ist festzustellen, dass mit steigender Temperatur beim Lösungsglühn der Konzentrationsgradient des Ni abnimmt, und dass Ni sich zunehmend homogener verteilt (vgl. Abb. 81). Obwohl die Resultate der temperaturabhängigen Lösungsglühbehandlung eine homogenere Verteilung des Ni ergeben haben, fällt der Konzentrationsausgleich des Ni insgesamt betrachtet klein aus.

Die Änderung des Seigerungsgrades aller berücksichtigten LE in Abhängigkeit der Wärmebehandlungsparameter und der untersuchten Zonen ist in Tab. 25 dargestellt. Hier zeigt sich, dass mit zunehmender Wärmebehandlungs-Temperatur und -Zeit der Seigerungsgrad aller LE verringert wird. Die signifikanten Konzentrationsunterschiede zwischen der Kern- und Randzone bleiben allerdings bestehen (vgl. Tab. 25).

#### **Elementverteilungskarten in Abhängigkeit der Wärmebehandlung**

In den Abbildungen 82, 83 und 84 sind die Elementverteilungskarten der LE Cr und Ni nach dem Lösungsglühn der Legierung AISI 304L dargestellt. Die gezeigten Zustände unterscheiden sich durch die gewählten Wärmebehandlungsparameter bzgl. der Zeit und der Temperatur. Zudem werden der Kern- und Randbereich differenziert betrachtet. Als Referenz für die Entwicklung des Konzentra-

tionsgradienten von Cr und Ni dient hier der Zustand nach einem einstündigen Lösungsglühen bei 1050 °C (vgl. Abb. 82). Demgegenüber zeigt Abb. 83 die Elementverteilung von Cr und Ni nach dem Langzeit-Lösungsglühen (LZLG) von zwölf Stunden bei 1050 °C, und Abb. 84 beschreibt die Konzentrationsverteilung von Cr und Ni nach dem Hochtemperatur-Lösungsglühen (HTLG) bei 1250 °C für eine Stunde. Alle hier betrachteten Elementverteilungskarten der unterschiedlichen Wärmebehandlungszustände zeigen eine Gemeinsamkeit. Anhand der Elementverteilungskarten in den Abb. 82, 83 und 84 ist eine annähernd homogene Verteilung des LE Cr zu beobachten. Dies trifft sowohl auf die Verteilung im Kern- als auch im Randbereich zu. Bei genauerer Betrachtung lassen sich im Referenzzustand (1050 °C / 1 h, Abb. 82) lokale Konzentrationsunterschiede feststellen, allerdings nur im Kernbereich. Unter Berücksichtigung der lokalen Ni-Verteilung ist festzustellen, dass sich die Gehalte zwischen den untersuchten Kern- und Randbereichen signifikant voneinander unterscheiden. Auch diese Beobachtung haben die hier betrachteten Zustände gemeinsam. In diesem Zusammenhang sind innerhalb der analysierten Kernbereiche unterschiedlich stark ausgeprägte Seigerungszeilen des Ni zu erkennen, während die Ni-Konzentration im Randbereich der Zustände 1050 °C / 12h (vgl. Abb. 83) und 1250 °C / 1h (vgl. Abb. 84) annähernd homogen erscheint. Einzig im Referenzzustand 1050 °C / 1h (Abb. 82) sind zeitlich ausgerichtete Seigerungen des Ni zu lokalisieren. Die ausschließliche Betrachtung der Elementverteilungskarten zeigt eine zunehmende Homogenisierung der LE Cr und insbesondere des Ni durch eine längere Haltezeit oder eine höhere Temperatur beim Lösungsglühen. Allerdings zeigen die Elementverteilungsbilder auch, dass die ausgeprägten Ni-Seigerungen im Kernbereich weder durch eine längere Haltezeit (1 h → 12 h) noch über eine Erhöhung der Temperatur (1050 °C → 1250 °C) zu einem vollständigen Konzentrationsausgleich führen. Im Randbereich hingegen ist der Konzentrationsgradient der hier betrachteten Zustände grundsätzlich gering, sodass eine über die Zeit oder Temperatur induzierte Verringerung des Konzentrationsgradienten anhand der Elementverteilungskarten nicht zu erkennen ist.

Obwohl die Konzentrationsunterschiede anhand der Elementverteilungskarten in den Abbildungen 82, 83 und 84 unwesentlich erscheinen, zeigen die lokal durchgeführten EDX-Linienanalysen signifikante Unterschiede, bezogen auf den Verlauf der örtlichen Ni-Gehalte. Wie aus Abb. 85 hervorgeht, schwankt der Ni-Gehalt im Kernbereich des Zustands 1050 °C / 1h beträchtlich zwischen etwa 6,5 und 11 Ma.-%. Nach einer zwölfstündigen Wärmebehandlung bei 1050 °C sind die Konzentrationsunterschiede im Kernbereich, mit Ni-Gehalten zwischen ungefähr 6,5 und 10 Ma.-%, zwar geringer geworden, aber dennoch in ausgeprägter Form vorhanden. Erst nach dem einstündigen HTLG bei 1250 °C stellen sich deutlich geringere Abweichungen im Kernbereich, bezogen auf den Konzentrationsverlauf von Ni, ein. Hier liegt die Spanne des Ni-Gehaltes im Bereich zwischen etwa 7,5 und 9,5 Ma.-% (vgl. Abb. 85). Anhand der Konzentrationsverläufe von Cr lassen sich anhand der EDX-Linienanalysen im Kernbereich keine maßgeblichen Änderungen, in Abhängigkeit des betrachteten Wärmebehandlungszustands, feststellen. Die Differenz der lokalen Cr-Gehalte schwankt im Wesentlichen um  $\pm 2$  Ma.-% (vgl. Abb. 85).

In Bezug auf die Entwicklung der Ni-Seigerungen in der Randzone ist die Verringerung des Konzentrationsgradienten, im Vergleich zum Kern, eher unauffällig. Dennoch weist im Randbereich der Zustand 1250 °C / 1h die geringsten Schwankungen des Ni-Gehalts auf (vgl. Abb. 85). Hierbei liegt die Spanne des Konzentrationsgradienten zwischen etwa 7,5 und 8,5 Ma.-%, was im Vergleich zur größten Konzentrationsspanne von 7,5 bis 9 Ma.-% Ni im Referenzzustand 1050 °C / 1 h eher unbedeutend ist.

Wie schon im Kernbereich beobachtet, schwankt die Cr-Konzentration in den betrachteten Zuständen der Randzone um maximal  $\pm 1,5$  Ma.-%.

Im direkten Vergleich der beiden Hauptlegierungselemente ist festzustellen, dass Cr eher zu einem Konzentrationsausgleich neigt als Ni. Hierbei müssen allerdings die Konzentrationsgradienten des Cr und Ni vor der Wärmebehandlung berücksichtigt werden. In den bisherigen Ergebnissen waren die Cr-Seigerungen weniger ausgeprägt als die Konzentrationsunterschiede des Ni, was auch zu unterschiedlichen Voraussetzungen im Hinblick auf einen Konzentrationsausgleich führt.

### **Entwicklung der Korngröße in Abhängigkeit der Wärmebehandlung**

Das Langzeit-Lösungsglühen bei 1050 °C für 1, 4, 8 und 12 Stunden sowie das Hochtemperatur-Lösungsglühen für 1 Stunde bei 1100, 1150, 1200 und 1250 °C bewirken eine Umverteilung der Legierungselemente, sodass mit zunehmenden Haltezeiten bzw. steigenden Austenitisierungstemperaturen der Konzentrationsgradient der LE Cr und Ni lokal erniedrigt wird. Neben dem Einfluss der Wärmebehandlungsparameter Zeit und Temperatur auf die örtliche chemische Konstitution werden Korngrenzen aktiviert, was wiederum zu einer Änderung der Korngröße führt.

Mit zunehmender Haltedauer nimmt die Effizienz hinsichtlich des Konzentrationsausgleichs signifikant ab (vgl. Abb. 79). Bei Betrachtung der Korngröße ist ein ähnlicher Effekt erkennbar. Zu Beginn der Wärmebehandlung weist die konventionell hergestellte Legierung AISI 304L im Ausgangszustand (AZ) die geringste Korngröße von etwa 10  $\mu\text{m}$  im Mittel auf (vgl. Abb. 86). Mit zunehmender Haltedauer bei 1050 °C nimmt die Korngröße vom AZ über 0,5 h bis hin zu einer Stunde annähernd linear zu. Nach einer Haltedauer von einer Stunde wachsen die Körner bis zu einer mittleren Größe von etwa 70  $\mu\text{m}$ . Folglich entspricht die prozentuale Zunahme der mittleren Korngröße innerhalb einer Stunde bei 1050 °C ca. 85 %. Mit einer weiter steigenden Haltedauer fällt das Kornwachstum zunehmend schwächer aus, sodass nach einer Haltezeit von zwölf Stunden die mittlere Korngröße etwa 90  $\mu\text{m}$  beträgt. Dies entspricht einem Zuwachs von ca. 22 %, ausgehend von der Korngröße nach einer Haltedauer von einer Stunde (vgl. Abb. 86). Zugleich fällt der Konzentrationsausgleich zwischen einer Haltedauer von einer und zwölf Stunden zunehmend schwächer aus (vgl. Abb. 79).

Im Vergleich zur Haltedauer von zwölf Stunden bei 1050 °C wirkt sich eine Erhöhung der Lösungsglüh-temperatur auf 1250 °C bei einer Haltedauer von einer Stunde im Hinblick auf die Verringerung des Konzentrationsgradienten des Ni günstiger aus (vgl. Abb. 85). Dieser positive Effekt auf die lokale chemische Konstitution wird allerdings von einem erheblichen Kornwachstum begleitet. Zwischen dem AZ und nach dem einstündigen Lösungsglühen bei 1150 °C steigt die mittlere Korngröße nahezu stetig von etwa 10 auf 95  $\mu\text{m}$ . Dies entspricht einem Zuwachs von annähernd 90 %. Ausgehend von einem halbstündigen Lösungsglühen bei einer Temperatur von 1050 °C, beträgt die Zunahme der mittleren Korngröße zu 95  $\mu\text{m}$  (1150 °C / 1 h) fast 60 %. Oberhalb von einer Lösungsglüh-temperatur von 1150 °C fällt das Kornwachstum zunehmend schwächer aus und eine Tendenz zur Stagnation ist zu erkennen. Dementsprechend wächst die mittlere Korngröße zwischen den Lösungsglüh-temperaturen von 1150 °C und 1250 °C um etwa 20  $\mu\text{m}$ , was wiederum einer Zunahme von weniger als 20 % entspricht (vgl. Abb. 87). Im gleichen Intervall der Lösungsglüh-temperatur stagniert zugleich der Konzentrationsausgleich im Hinblick auf die Verteilung des Ni (vgl. Abb. 81).

## 4.5 Makro- und mikrostrukturelle Stabilität

Zunächst werden die Ergebnisse des konventionellen Vorgehens bzgl. der rechnerischen Abschätzung der Phasenstabilität dargestellt. Hierbei liegt der Fokus auf der nominellen bzw. globalen chemischen Konstitution der untersuchten Stähle. Diese Betrachtungsweise wird zudem genutzt, um die globale Austenitstabilität abzuschätzen. Anschließend erfolgt eine lokale Betrachtung der Legierungssysteme. Neben den substitutionellen LE werden zunächst auch die interstitiellen Elemente C und N berücksichtigt. Deren Verteilung wird allerdings über Diffusionsrechnungen abgeschätzt. Auf diese Weise soll der Einfluss des geringen C- und N-Gehalts auf die Stabilität der austenitischen Phase dargestellt werden. Weiterhin werden die Ergebnisse der unterschiedlichen Berechnungsansätze präsentiert. Auf Grundlage dieser Resultate soll die Belastbarkeit der nachfolgenden lokalen Berechnungen geprüft werden, um anschließend die am besten geeigneten Ansätze zu nutzen.

### 4.5.1 Globale Betrachtung der Austenitstabilität

#### Empirische Abschätzung der globalen Austenitstabilität

Auf Basis der nominellen chemischen Konstitutionen (vgl. Tab. 1) der hier betrachteten Legierungen, beruhen die in Tabelle 26 aufgezeigten Werte auf empirischen Berechnungsansätzen. Unter Berücksichtigung der Resultate hinsichtlich der beiden RefLeg AISI 304L und AISI 316L ergeben die  $M_s$ -Temperaturen  $M_s^{\text{PIC}}$  und  $M_s^{\text{MON}}$  für das System AISI 316L die geringeren Werte mit  $-174$  bis  $-162$  °C gegenüber AISI 304L mit  $-110$  bis  $-71$  °C. Folglich ist die thermische Stabilität der Legierung AISI 316L höher als die des Stahls AISI 304L. Gleiches gilt für die empirisch berechnete  $M_{d30}$ -Temperatur. Auch hier zeigt sich die austenitische Matrix des Stahls AISI 316L thermomechanisch mit einer  $M_{d30}$  von  $-109$  °C stabiler als das System AISI 304L mit einer  $M_{d30}$  von  $-19$  °C. In Bezug auf das  $\text{Ni}_{\text{aq}}^{\alpha'}$  erreicht AISI 304L einen Wert von 23,6 %, wohingegen die Legierung AISI 316L ein  $\text{Ni}_{\text{aq}}^{\alpha'}$ -Wert von 27,1 % erzielt (vgl. Tab. 26). Demnach bringt die Legierung AISI 316L einen im Vergleich zu AISI 304L höheren Widerstand gegen eine verformungsinduzierte martensitische Umwandlung auf. Die empirisch berechneten SFE ( $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{SR}}$  und  $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{XUN}}$ ) hingegen zeigen die gleiche Tendenz wie die berechneten  $\text{Ni}_{\text{aq}}^{\alpha'}$ -Werte. Demnach sind die empirisch berechneten SFE der Legierung AISI 316L mit Werten von 57 bis 61  $\text{mJ/m}^2$  deutlich höher als die SFE von AISI 304L mit 21 bis 23  $\text{mJ/m}^2$  (vgl. Tab. 26).

Anhand der im Detail aufgezeigten Ergebnisse bzgl. der Austenitstabilität der RefLeg ist die selbe Tendenz bei allen berechneten Stabilitätsparametern zu beobachten. Folglich weist das System AISI 316L im Vergleich zu AISI 304L die geringeren Temperaturen bzgl.  $M_s^{\text{PIC}}$ ,  $M_s^{\text{MON}}$  und  $M_{d30}$  auf, gleichzeitig sind die Stabilitätswerte von  $\text{Ni}_{\text{aq}}^{\alpha'}$  sowie die Stapelfehlerenergien  $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{SR}}$  und  $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{XUN}}$  höher (vgl. Tab. 26).

Bezogen auf die instabilen ModLeg 304mod und 304opti besitzt letztere Legierung die geringste Austenitstabilität. Dies äußert sich durch die positiveren Temperaturen hinsichtlich  $M_s^{\text{PIC}}$ ,  $M_s^{\text{MON}}$  und  $M_{d30}$  sowie die geringeren Werte des  $\text{Ni}_{\text{aq}}^{\alpha'}$  und der  $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{SR}}$ . Einzig die berechnete  $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{XUN}}$  ergibt mit 19  $\text{mJ/m}^2$  in beiden ModLeg vom Typ 304 einen identischen Wert (vgl. Tab. 26). Bei Betrachtung der höchsten Austenitstabilität erreichen die ModLeg vom Typ 304 insgesamt  $M_s$ -Temperaturen oberhalb von  $-50$  °C, die  $M_{d30}$ -Temperaturen liegen im Bereich der RT. Demgegenüber liegen die

$Ni_{\text{aq}}^{\alpha'}$  unterhalb von 23,5 %, während die SFE einen Wert von höchstens 20 mJ/m<sup>2</sup> erreichen (vgl. Tab. 26).

Bei Betrachtung der stabilen ModLeg 305mod und 316mod erreicht das System 316mod die höchste Austenitstabilität, was im Vergleich zu 305mod mit den geringeren  $M_s$ - und  $M_{d30}$ -Temperaturen zusammenhängt. Darüber hinaus liegen der  $Ni_{\text{aq}}^{\alpha'}$ -Wert sowie die SFE von 316mod über den Werten von 305mod (vgl. Tab. 26).

Unter Berücksichtigung aller ModLeg sowie der RefLeg weist das System 316mod die höchste Austenitstabilität auf, was aus den empirisch berechneten Stabilitätsparametern in Tab. 26 hervorgeht. Demnach liegen die empirisch berechneten  $M_s$ -Temperaturen am niedrigsten mit Werten zwischen -181 und -234 °C, die  $M_{d30}$ -Temperatur fällt mit -134 °C am geringsten aus. Im Hinblick auf das  $Ni_{\text{aq}}^{\alpha'}$  erreicht 316mod den höchsten Wert von rund 29 %. Parallel dazu liegen auch die berechneten SFE-Werte von 316mod im Bereich zwischen 65 und 69 mJ/m<sup>2</sup> am höchsten (vgl. Tab. 26).

Ausgehend von der höchsten zu erwartenden globalen Austenitstabilität der hier untersuchten Legierungssysteme ergibt sich auf Grundlage der empirisch berechneten Stabilitätsparameter aus Tab. 26 die folgende Reihung nach der höchsten Austenitstabilität:

316mod → AISI 316L → 305mod → AISI 304L → 304mod → 304opti

### Thermodynamische Abschätzung der globalen Austenitstabilität

Parallel zu den empirischen Berechnungsansätzen, erfolgte die thermodynamische Bestimmung der globalen Stabilitätsparameter über die nominelle chemische Zusammensetzung der hier betrachteten Stähle (vgl. Tab. 1). In diesem Kontext umfasst Tab. 27 die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen bzgl. der Austenitstabilität. Bei Betrachtung der RefLeg ergeben die thermodynamisch berechneten Daten eine tendenziell höhere Austenitstabilität der Legierung AISI 316L gegenüber dem Stahl AISI 304L. Dementsprechend weist die Legierung AISI 316L, im direkten Vergleich zu AISI 304L, niedrigere Energien bzgl.  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{HCP}}$  sowie  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$  auf, ebenfalls ist die berechnete  $T_0$ -Temperatur geringer (vgl. Tab. 27). Zur thermodynamischen Bestimmung der SFE stellt die Grenzflächenenergie eine maßgebliche Einflussgröße dar und wird im Allgemeinen für das jeweilige Legierungssystem als konstant angenommen. Um die Grenzflächenenergien systemabhängig zu ermitteln, wurden die Grenzflächenenergien im Rahmen dieser Arbeit aus zahlreichen Publikationen über die darin experimentell bestimmte SFE hergeleitet (vgl. Abschn. 3.11.3 und Gl. 3.27). Die aus der Literatur zusammengefassten Werte der Grenzflächenenergien für die Legierungen AISI 304, AISI 305 und AISI 316, mit den normierten Legierungsgrenzen, sind Tab. 28 zu entnehmen. Bei Betrachtung der zulässigen Spanne bzgl. der Legierungsgehalte wird die Vielzahl an möglichen Legierungskonstellationen ersichtlich. Somit können die SFE bzw. die daraus abgeleiteten Grenzflächenenergien innerhalb der jeweiligen AISI-Güte signifikant voneinander abweichen. Um diesen Fehler möglichst gering zu halten, wurden zur Ermittlung der Grenzflächenenergie aus der Literatur nur die AISI-Güten berücksichtigt, welche am ehesten der chemischen Konstitution der hier untersuchten Legierungssysteme entsprechen (vgl. Tab. 1). Die ausgewählten Stähle mit der jeweiligen chemischen Zusammensetzung sowie der experimentell bei RT bestimmten SFE sind mit der ermittelten Grenzflächenenergie (Gl. 3.27) in Tab. 29 aufgeführt. Aus den einzelnen Grenzflächenenergien wurden abschließend gemittelte Werte für das jeweilige System berechnet. Demnach werden für die thermodynamischen SFE-Berechnungen

die nachfolgenden Grenzflächenenergien in den Berechnungsansatz aus Gl. 3.27 implementiert und als konstant angenommen.

- AISI Typ 304  $\sigma_{\text{TC}}^{\text{Lit}} = 28,7 \text{ mJ/m}^2$
- AISI Typ 305  $\sigma_{\text{TC}}^{\text{Lit}} = 48,3 \text{ mJ/m}^2$
- AISI Typ 316  $\sigma_{\text{TC}}^{\text{Lit}} = 55,5 \text{ mJ/m}^2$

Unter Bezugnahme der oben aufgeführten systemabhängigen  $\sigma_{\text{TC}}^{\text{Lit}}$  erfolgte die thermodynamische Bestimmung der SFE ( $\text{SFE}_{\text{TC}}$ ). Dementsprechend wurde für die Systeme AISI 304L, 304mod und 304opti eine Grenzflächenenergie von  $28,7 \text{ mJ/m}^2$  angenommen. Für die ModLeg 305mod wurde eine Grenzflächenenergie von  $48,3 \text{ mJ/m}^2$  und für die Legierungen AISI 316L und 316mod erfolgte die SFE-Berechnung über eine vorausgesetzte Grenzflächenenergie von  $55,5 \text{ mJ/m}^2$ . Auf diese Berechnungsweise ergibt sich ein signifikanter Unterschied von  $60 \text{ mJ/m}^2$  zwischen den SFE der beiden RefLeg, wobei AISI 316L mit einer SFE von  $98 \text{ mJ/m}^2$  den höchsten Wert erreicht (vgl. Tab. 27).

Innerhalb der instabilen Legierungen 304mod und 304opti ist die Stabilität der austenitischen Matrix von 304opti mit Abstand am geringsten. Wie aus Tab. 27 zu erkennen ist, erreicht die Legierung 304opti die am negativsten liegenden Energien bzgl.  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{HCP}}$  mit  $-752 \text{ J/mol}$  und  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$  mit  $-2839 \text{ J/mol}$  der hier betrachteten Stähle. Des Weiteren gehören die  $\text{SFE}_{\text{TC}}$  mit  $8 \text{ mJ/m}^2$  sowie die  $T_0$ -Temperatur von  $540 \text{ }^\circ\text{C}$  ebenfalls zu den geringsten bzw. höchsten Werten der untersuchten Legierungen (vgl. Tab. 27).

Die stabilen ModLeg 305mod und 316mod unterscheiden sich, hinsichtlich der thermodynamisch bestimmten Stabilitätsparameter, deutlich von den instabilen ModLeg 304mod und 304opti. Dabei weist die Legierung 316mod unter allen Modelllegierungen die positivsten Stabilitätsparameter bzgl.  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{HCP}}$  mit  $-384 \text{ J/mol}$ ,  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$  mit  $-2264 \text{ J/mol}$  und einer  $\text{SFE}_{\text{TC}}$  von  $86 \text{ mJ/m}^2$  auf. Darüber hinaus fällt die  $T_0$ -Temperatur von 316mod mit  $409 \text{ }^\circ\text{C}$  am geringsten aus (vgl. Tab. 27).

Gegenüber den empirischen Berechnungsansätzen zeigen die thermodynamisch ermittelten Stabilitätsparameter keine eindeutige Tendenz hinsichtlich der höchsten Austenitstabilität. Ausgenommen davon sind die instabilen Legierungen 304mod und 304opti. Diese Legierungen betreffend stimmen alle thermodynamisch berechneten Stabilitätsparameter überein. Demnach besitzt die ModLeg 304opti die geringste Austenitstabilität, gefolgt von der Legierung 304mod. Während die Stabilitätsparameter der  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$ , der SFE und der  $T_0$ -Temperatur weitestgehend übereinstimmen, weicht dagegen die Staffelung der Legierungen hinsichtlich  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{HCP}}$  deutlich ab (vgl. Tab. 27).

Unter Zuhilfenahme der gemessenen Matrixhärte (vgl. Tab. 12) und der Martensitgehalte (vgl. Tab. 19) nach den Zugversuchen sowie der Stabilitätsparameter aus Tab. 27, lässt sich eine abnehmende Austenitstabilität der instabilen Legierungen beobachten. Demnach besitzt die Legierung AISI 304L nach den Zugversuchen sowohl den geringsten Anteil an Martensit als auch die niedrigste Härte der instabilen Systeme vom Typ 304. Demgegenüber weist das System 304opti den höchsten Martensitgehalt auf sowie die höchste Matrixhärte. Folglich nimmt die Austenitstabilität der instabilen Legierungen von 304opti über 304mod bis AISI 304L zu. Dieses Ergebnis ist konform mit den berechneten Stabilitätsparametern aus Tab. 26 und 27. Eine Bewertung der stabilen Legierungen hinsichtlich der Austenitstabilität ist nur eingeschränkt möglich, da diese Stähle keinen Martensit aufweisen, wie aus Tab. 19 hervorgeht. Da gemäß Tab. 27 der Parameter  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{HCP}}$  die zweit-

höchste Austenitstabilität für die Legierung AISI 304L prognostiziert, wird aus diesem Grund der thermodynamisch bestimmte Parameter  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{HCP}}$  von der Beurteilung des Austenitstabilität im Nachfolgenden nicht weiter berücksichtigt. Die Bewertung der Austenitstabilität über den Vergleich der Matrixhärte wäre möglich, allerdings sollte dabei der Verfestigungsfaktor nicht vernachlässigt werden (vgl. Tab. 12). Folglich ist es an dieser Stelle nicht möglich, die Legierungen AISI 316L, 305mod und 316mod der Austenitstabilität nach eindeutig zu bewerten.

### Experimentelle Bestimmung von globalen Stabilitätsparametern

Ausgehend von den empirisch berechneten  $M_{d30}$ -Temperaturen der ModLeg 304mod und 304opti bieten die so ermittelten Werte von 20 °C bzw. 39 °C eine Prüfung des Berechnungsansatzes bei RT. Dabei geht es nicht um die Validierung eines präzisen Wertes, sondern um die tendenzielle Entwicklung des  $\alpha'$ -Martensits und die damit einhergehende mechanisch induzierte Destabilisierung des Austenits bei RT. Aus den bei RT durchgeführten zyklischen Zugversuchen zeigen die instabilen Legierungen vom Typ 304 nach einer Belastung von  $\varepsilon_w = 30$  % im entlasteten Zustand unterschiedliche Anteile an  $\alpha'$ -Martensit. Dabei weist AISI 304L den geringsten Martensitgehalt mit etwa 4 Vol.-% auf, während in den Legierungen 304mod und 304opti mit 71 Vol.-% und 96 Vol.-% deutlich höhere Martensitanteile induziert werden (vgl. Tab. 30). Folglich nimmt die Austenitstabilität über die Systeme von AISI 304L über 304mod bis 304opti ab. Diese Erkenntnis korreliert mit den mittels  $M_{d30}$ -Ansatz empirisch bestimmten Stabilitätsniveaus. Auch wenn der absolute Martensitgehalt der Legierung 304mod von 71 Vol.-% nach einer wahren Dehnung von 30 % bei RT deutlich von der empirischen Vorhersage von 50 Vol.-% bei 20 °C (RT) abweicht, so stimmt dennoch die Tendenz der berechneten Stabilitätsniveaus für die 304er Güten mit den experimentellen Daten überein.

Die experimentelle Bestimmung der  $M_s$ -Temperatur erfolgte zum einen über kontinuierliche Härtemessungen (HV10) nach sukzessiver Unterkühlung der Proben von RT bis  $-115$  °C (Ethanol+N<sub>liq</sub>) sowie nach einer separaten Unterkühlung bei  $-196$  °C (N<sub>liq</sub>) und zum anderen über Dilatometerversuche. Abbildung 88 zeigt die Härteverläufe aller untersuchten Legierungen in Abhängigkeit der Unterkühlung. Um den thermisch induzierten Härteanstieg global in der Matrix zu erfassen, erfolgte die Härteprüfung mit einer Last von 98,07 N (HV10). Aus den Härtemessungen geht hervor, dass 304mod im Bereich von  $-10$  °C einen Härteanstieg von etwa 10 HV10 aufzeigt. Im Gegensatz dazu erreicht das System 304opti bereits bei RT eine um etwa 15 HV10 erhöhte Härte im Vergleich zur artverwandten Legierung 304mod im lösungsgeglühten Zustand. Bis zum Gefrierpunkt von Ethanol bei etwa  $-115$  °C ist bei keiner weiteren Legierung ein Härteanstieg zu beobachten (vgl. Abb. 88). Erst nach dem Unterkühlen in flüssigem Stickstoff bei etwa  $-196$  °C lassen die Legierungen AISI 304L sowie 305mod einen Härteanstieg um 11 HV10 bzw. 14 HV10 erkennen. Dieser Härteanstieg wird in beiden Legierungen von einer martensitischen Umwandlung begleitet, wobei der Martensitgehalt mit weniger als 1 Vol.-% gering ausfällt.

Als einzige der hier untersuchten Stähle zeigen die Legierungen AISI 316L sowie 316mod keine Reaktion auf die Unterkühlung, die Makrohärte bleibt konstant bei etwa 145 HV10 bzw. um 134 HV10 (vgl. Abb. 88). Im Hinblick auf eine thermisch induzierte Phasenumwandlung wurde in den Legierungen 316L sowie 316mod kein Martensit quantifiziert. Neben der sukzessiven Härtemessung in Abhängigkeit der Unterkühlung, wurde zur akkuraten Bestimmung der martensitischen Umwandlungstemperatur bis  $-135$  °C auf die Dilatometrie zurückgegriffen. Aus den zuvor durchgeführten Härtemessungen sol-

len auf diese Weise die  $M_s$ -Temperaturen der instabilen Legierungen 304mod und 304opti validiert werden. Darüber hinaus ist mit dem Dilatometer geräteseitig eine Unterkühlung bis  $-135^\circ\text{C}$  durchführbar. In Anbetracht der Legierung AISI 304L sollte die empirisch berechneten  $M_s$ -Temperatur ( $M_s^{\text{PIC}}$ ) von  $-110^\circ\text{C}$  über Dilatometerversuche erreichbar sein und so eine präzise Umwandlungstemperatur liefern. Wie aus der Tab. 30 ersichtlich ist, stimmen die Resultate der Härtemessung mit den mittels Dilatometer gemessenen Umwandlungstemperaturen von 304mod und 304opti überein. Im Hinblick auf AISI 304L ist die Unterkühlung bis  $-135^\circ\text{C}$  nicht ausreichend, um die martensitische Transformation einzuleiten (vgl. Tab. 30). Aus dem Vergleich zwischen den empirisch berechneten und experimentell bestimmten  $M_s$ -Temperaturen ist zu folgern, dass eine präzise Abschätzung der Umwandlungstemperatur über die empirische Berechnung der  $M_s$ -Temperatur nicht möglich ist. Dennoch zeigen die empirischen Ansätze zumindest eine realistische Tendenz bzgl. der Austenitstabilität der jeweiligen Legierungen.

Der Härteanstieg fällt zumeist mit einer Zunahme des Gehaltes an  $\alpha'$ -Martensit zusammen. Besonders deutlich ist die thermisch induzierte Zunahme des  $\alpha'$ -Martensits in den instabilen ModLeg 304mod und 304opti. In Abbildung 89 sind, explizit für die Legierungen 304mod und 304opti, die Verläufe der Makrohärteprüfung mit sukzessiv zunehmender Unterkühlung sowie die damit verknüpfte Zunahme des  $\alpha'$ -Martensits dargestellt. Gemäß dem Diagramm in Abb. 89 (oben) erreicht die Legierung 304mod nach einer Unterkühlung auf  $-196^\circ\text{C}$  eine Matrixhärte von  $248\pm 13$  HV10 ( $270\pm 12$  HV1) bei einem Martensitgehalt von 39 Vol.-%. Unter gleichen Bedingungen erreicht das System 304opti eine Matrixhärte von  $275\pm 12$  HV10 ( $299\pm 16$  HV1) bei einem Gehalt an  $\alpha'$ -Martensit von 62 Vol.-%. Im Vergleich zu dem hier dargestellten thermischen Einfluss, zeigen die im Zugversuch gebrochenen Proben (304mod und 304opti) durch den mechanischen Einfluss eine weitaus höhere Härte, bei zugleich höheren Martensitgehalten (vgl. Abb. 30, Tab. 19).

Im Kontext der martensitischen Phasenumwandlung zeigt Tab. 31 die thermodynamisch berechneten volumetrischen Spannungen  $\sigma_{V_m}^{\text{KST}}$  (vgl. Abschn. 3.11.3, Gl. 3.28), welche infolge einer spannungsinduzierten Phasenumwandlung das Kristallgitter verzerren. Unterschieden wird dabei zwischen den Spannungen, die bei der Umgitterung des austenitischen Kristalls in Richtung der HCP-Struktur mit  $\sigma_{V_m}^{\text{HCP}}$  ( $\epsilon$ -Martensit) bzw. BCC-Struktur mit  $\sigma_{V_m}^{\text{BCC}}$  ( $\alpha'$ -Martensit) hervorgerufen werden. Aus Tab. 31 geht hervor, dass die Bildung von  $\epsilon$ -Martensit von einer Kompression des Kristallgitters begleitet wird, während der krz- $\alpha'$ -Martensit eine Dilatation der Gitterstruktur hervorruft. Bezogen auf  $\sigma_{V_m}^{\text{HCP}}$  werden die höchsten Spannungen infolge einer Kompression des Kristallgitters von den Legierungen 304opti, 305mod und 316mod mit Werten um  $-0,0134$  erzielt, wohingegen die volumetrischen Spannungen der Systeme AISI 304L, AISI 316L und 304mod in gleicher Folge von  $-0,0115$  über  $-0,0120$  bis zu  $-0,0125$  ansteigen. Anhand der mittels Dilatometrie untersuchten instabilen Systeme vom Typ 304 konnte allerdings keine thermisch induzierte Kompression der Proben beobachtet werden. Anders verhält es sich bei Betrachtung der  $M_s$ -Temperaturen hinsichtlich der  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Transformation aller instabilen Systeme vom 304 in Tab. 30. Alle instabilen Legierungen weisen thermisch induzierten  $\alpha'$ -Martensit auf. Bezogen auf die Verzerrung des Kristallgitters, zeigen die instabilen Systeme vom Typ 304 auch die höchsten Spannungen bzgl.  $\sigma_{V_m}^{\text{BCC}}$  (vgl. Tab. 31). Demnach steigt die volumetrische Spannung von AISI 304L mit  $+0,0308$  über 304mod mit  $+0,0310$  bis hin zu 304opti mit  $+0,0314$ . In gleicher Folge nehmen die  $M_s$ -Temperatur und dementsprechend auch die Makrohärte zu (vgl. Tab. 30 und Abb. 88).



Die aus den Röntgenbeugungsexperimenten ermittelten SFE der hier untersuchten Legierungen sind Tab. 32 zu entnehmen. Dabei lassen sich die instabilen von den stabilen Legierungen durch die jeweiligen SFE gut separieren. Wie anhand von Tab. 32 zu erkennen ist, besitzen die instabilen Legierungen AISI 304L, 304mod und 304opti eine SFE um bzw. unterhalb von  $23 \text{ mJ/m}^2$ , wohingegen die SFE der stabilen Legierungen AISI 316L, 305mod sowie 316mod mit SFE-Werten von 65,6, 30,5 und  $63,0 \text{ mJ/m}^2$  zum Teil deutlich oberhalb der SFE der instabilen Legierungen liegen. Unter Berücksichtigung der empirischen und thermodynamischen Ansätze zur Berechnung der SFE sind gegenüber den experimentell bestimmten SFE-Werten zum Teil signifikante Unterschiede auszumachen. Bei einer Gegenüberstellung der empirisch berechneten SFE (vgl. Tab. 26) und den gemessenen Werten (vgl. Tab. 32) zeigt sich, dass die berechneten SFE der instabilen Legierungen AISI 304L, 304mod und 304opti etwa im selben Bereich liegen wie die gemessenen SFE, und zwar im Intervall von 15 und  $23 \text{ mJ/m}^2$ . Hierbei gibt  $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{SR}}$  genauere Werte gegenüber  $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{XUN}}$  wieder. In Bezug auf das stabile System 305mod, stimmt die Größenordnung der empirisch berechneten  $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{XUN}}$  ( $27 \text{ mJ/m}^2$ ) mit der experimentell ermittelten  $\text{SFE}_{\text{XRD}}$  ( $30,5 \text{ mJ/m}^2$ ) eher überein als dies der Fall bei  $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{SR}}$  ( $39 \text{ mJ/m}^2$ ) ist. Ebenfalls moderat fallen die Abweichungen zwischen den empirisch berechneten und den gemessenen SFE der stabilen Systeme AISI 316L sowie 316mod aus. Dabei sind die empirisch bestimmten SFE ( $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{SR}}$  und  $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{XUN}}$ ) mit Werten zwischen 57 und  $61 \text{ mJ/m}^2$  für AISI 316L, sowie 65 und  $69 \text{ mJ/m}^2$  für 316mod vergleichbar mit den gemessenen SFE der Legierungen AISI 316L und 316mod mit Werten um  $65 \text{ mJ/m}^2$  (vgl. Tab. 26 und 32). Weitaus größer ist dagegen die Abweichung der mittels XRD ermittelten SFE-Werten von AISI 316L und 316mod zu den Literaturwerten aus den Tab. 28 und 29. Die gemessenen SFE der Systeme vom Typ 304 und der ModLeg 305mod stimmen hingegen gut mit den aus der Literatur bekannten Messwerten überein (vgl. Tab. 32, 28 und 29). Ein Vergleich der thermodynamisch berechneten SFE mit den experimentell bestimmten SFE zeigt eine weitestgehend signifikante Abweichung zwischen den beiden Ansätzen. Die geringsten Unterschiede zwischen dem thermodynamischen und dem experimentellen Ansatz sind bei den instabilen Legierungen festzustellen, wobei hier die thermodynamischen Berechnungen für Legierungen vom Typ 304 eine Spanne zwischen 8 und  $38 \text{ mJ/m}^2$  vorgeben. Das gemessene SFE-Spektrum für die Systeme vom Typ 304 liegt allerdings im Bereich von 14 bis  $20 \text{ mJ/m}^2$ . Noch größer ist die Abweichung zu den stabilen Systemen. Der gemessene SFE-Bereich liegt bei den Legierungen AISI 316L, 305mod und 316mod zwischen 30 und  $66 \text{ mJ/m}^2$ , während die thermodynamischen Berechnungen einen Wertebereich der SFE von 74 bis  $98 \text{ mJ/m}^2$  prognostizieren (vgl. Tab. 27 und 32). Insgesamt betrachtet, weichen sowohl die empirischen Berechnungen als auch der thermodynamische Ansatz zum Teil signifikant von den experimentell ermittelten SFE-Werten ab. Dabei ist die Diskrepanz zwischen dem thermodynamischen und dem experimentellen Ansatz bzgl. der bestimmten SFE am größten. Mit dem Hauptaugenmerk auf der Austenitstabilität stimmen die empirisch berechneten mit den gemessenen SFE zumindest tendenziell überein.

#### 4.5.2 Lokale Betrachtung der Austenitstabilität

Die zuletzt erläuterten Ergebnisse bzgl. der globalen Betrachtung der Austenitstabilität haben gezeigt, dass die chemische Zusammensetzung wesentlich für die Bewertung der Stabilität ist. Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt dargestellt, lassen sich lokal ausgeprägte Konzentrationsunterschiede der LE durch ein Diffusionsglühen nur im geringen Maße reduzieren, nicht aber vollständig abbauen.

Diese Beobachtung bedarf einer Klärung des Effektes von örtlichen Konzentrationsunterschieden auf die lokale Austenitstabilität. Weiterhin stellt sich die Frage, ob die lokale Austenitstabilität auch die globalen Werkstoffeigenschaften zu beeinflussen vermag. Dazu werden im Nachfolgenden die Resultate in Bezug auf die lokale Betrachtung der Austenitstabilität vorgestellt. Zuvor soll die Entwicklung der Legierung 304opti, welche hinsichtlich der Austenitstabilität optimiert wurde, dargestellt werden.

### **Legierungsoptimierung auf Basis von Erstarrungssimulationen**

Zur Optimierung der mikrostrukturellen Eigenschaften hinsichtlich der lokalen Austenitstabilität von AISI 304L wurde die Legierung 304opti auf Basis von Erstarrungssimulationen entwickelt (s. Abschn. 3.11.2). Dazu diente das in TC implementierte Scheil-Modul. Um das Legierungssystem vereinfacht darzustellen, erfolgte die Legierungsoptimierung unter Berücksichtigung der Elemente C, Cr, Ni, Mn, Si und Fe. Der Legierungsgehalt wurde gemäß DIN EN 10088 in Anlehnung an die Stahlgüte 1.4307 (AISI 304L) eingegrenzt. Daraufhin erfolgte die Erstarrungssimulation für das Grundsystem FeCrNi18-8, in welchem der Gehalt von jeweils einem LE iterativ, innerhalb der zuvor definierten Konzentrationsgrenzen, verändert wurde. Dieses Vorgehen bezog sich auf alle zuvor festgelegten LE. Um den Einfluss aller LE auf die lokale Austenitstabilität zu quantifizieren, wurden die Stabilitätsparameter  $M_{d30}$ ,  $M_s$ ,  $SFE_{EMP}^{XUN}$  und  $\Delta G^{FCC \rightarrow BCC}$  eingeführt. Ermittelt wurden, wie in Abschnitt 3.11.2 erläutert, die Konzentration der primär erstarrenden ferritischen Phase zu Beginn ( $BCC_{START}$ ) und der zuletzt erstarrenden austenitischen Phase am Ende der primären Erstarrung bei  $T_S$  ( $FCC_{END}$ ). Dabei wurde angenommen, dass die Verteilung der Austenitstabilität umso homogener ist, je geringer die Differenz zwischen den Stabilitätswerten für die jeweilige chemische Zusammensetzung bei  $BCC_{START}$  und  $FCC_{END}$  ist. Eine homogene Verteilung der Austenitstabilität soll keineswegs gleichbedeutend mit einer seigerungsfreien Mikrostruktur sein. Sie dient lediglich dazu, mögliche Kompensationseffekte des gegensätzlichen Einflusses von LE auf die Austenitstabilität zu beschreiben. So können Unterschiede in der lokalen Austenitstabilität durch eine primär ferritische Erstarrung kompensiert werden. Die Idee ist, dass durch die dominierende Konträr-Seigerung von LE, wie bspw. Cr und Ni, bei der primär ferritischen Erstarrung die lokalen Stabilitätsunterschiede geringer sind als im Falle einer Ko-Seigerung.

Wie aus Tab. 36 zu entnehmen ist, weist das entwickelte Legierungssystem 304opti im Vergleich zu den primär ferritisch erstarrenden Modelllegierungen 304mod und 316mod die geringste Differenz bzgl. der Stabilitätsparameter  $M_{d30}$ ,  $M_s$ ,  $SFE_{EMP}^{XUN}$  und  $\Delta G^{FCC \rightarrow BCC}$  auf. Dies gilt sowohl für die mittels Scheil-Modul berechneten als auch für die mittels EDX-Analysen lokal gemessenen Konzentrationen (vgl. Tab. 36 und 37). Allerdings ist auch die durchschnittliche Austenitstabilität von 304opti die geringste der betrachteten ModLeg (vgl. Tab. 36 und 37). Hervorgehoben wird diese Tatsache durch die fast vollständige homogene Umwandlung der austenitischen Matrix von 304opti zu  $\alpha'$ -Martensit (vgl. Tab. 19 und Abb. 40).

### **Lokal berechnete Stabilitätsparameter unter Berücksichtigung von interstitiellen Elementen**

Aufgrund der geringen Gehalte an C und N, sowie der eingeschränkten quantitativen Messung dieser Elemente mittels der energiedispersiven Röntgenspektroskopie, wird der Einfluss der interstitiellen Elementen C und N auf die Stabilitätsberechnungen geprüft. Dazu sollen die Elemente C

und N und deren lokale Konzentration im Hinblick auf die Abschätzung der Phasenstabilität berücksichtigt werden, um die Relevanz dieser Elemente bei den geringen Gehalten einordnen zu können.

Im Hinblick auf die lokale Verteilung der interstitiellen Elemente C und N in Abhängigkeit der örtlichen Konzentration an substitutionellen LE, insbesondere Cr und Ni, zeigt Abb. 90 Konzentrationsverläufe, basierend auf Daten einer EDX-Linienanalyse. Um die lokale Verteilung der Elemente C und N abzuschätzen, wurden die EDX-Daten für Diffusionsrechnungen mittels DICTRA genutzt. Die EDX-Messung erfolgte am konventionell hergestellten Stahl AISI 304L, da diese Legierung zum einen lokal ausgeprägte Konzentrationsgradienten aufweist und zum anderen der Gehalt an den interstitiellen Elementen C+N mit 0,079 Ma.-% der höchste aller hier berücksichtigten Systeme ist (vgl. Tab. 1). Die Diffusionsrechnungen wurden unter Berücksichtigung aller gemessenen substitutionellen LE durchgeführt, auch wenn in Abb. 90 der Übersicht halber nur die substitutionellen Hauptlegierungselemente Cr und Ni aufgetragen sind. Aus den mittels EDX-Linienanalyse gemessenen Konzentrationsverläufen der Elemente Cr und Ni in Abb. 90 ist zu beobachten, dass die lokalen Cr- und Ni-Gehalte überwiegend gegenläufig sind. Auch ist der lokale Konzentrationsgradient des Ni im Verlauf der Messstrecke größer als der des Cr. Folglich sind die Seigerungsänderungen des Ni im Vergleich zu Cr stärker ausgeprägt (vgl. Abb. 90).

Bei Betrachtung der berechneten Konzentrationsverläufe von C und N (rot in Abb. 90) ist ein sich am Cr-Gehalt orientierender Verlauf der interstitiellen Elemente C und N zu erkennen. Demzufolge verlaufen die C- und N-Gehalte konträr zu der lokalen Ni-Konzentration, wobei die Affinität von N zum Cr stärker ausgeprägt ist als die des C. Dieser Effekt kann auch als Abneigung der interstitiellen Elemente gegenüber Ni verstanden werden. Als Konsequenz werden die an Ni verarmten und zugleich die Cr-reichen Zonen mit C und N angereichert. Insbesondere die Konzentrationsspitzen des Cr weisen lokal die höchsten C- und N-Gehalte auf, bei zugleich signifikanter Abreicherung der Ni-Konzentration (vgl. Abb. 90).

Wie sich die geringen Konzentrationen sowie die inhomogene Verteilung der interstitiellen Elemente C und N auf die Stabilitätsparameter auswirken, zeigen die auf Basis der EDX-Analyse berechneten Stabilitätsverläufe in den Abb. 91 und 92. Bei den Berechnungen wurde zunächst von einer homogenen Verteilung des C und N ausgegangen, was durch die oberen Diagramme in den Abb. 91 und 92 wiedergegeben wird. Im Vergleich dazu erfolgten die Berechnungen der Stabilitätsparameter unter Berücksichtigung der inhomogenen Verteilung des C und N (vgl. Abb. 90), was durch die unteren Diagramme in den Abb. 91 und 92 beschrieben wird.

Bezugnehmend auf die zumeist empirisch berechneten Stabilitätsparameter, mit Ausnahme des  $T_0$ -Verlaufs, verlaufen die  $M_s$ - und  $M_{d30}$ -Temperaturen in Abb. 91 annähernd parallel zueinander, auch wenn das jeweilige Temperaturniveau dieser Parameter unterschiedlich ist. Bei Betrachtung der empirisch bestimmten  $M_s$ -Temperaturen  $M_s^{\text{PIC}}$  sowie  $M_s^{\text{MON}}$  sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Allerdings reagiert die  $M_s^{\text{MON}}$  sensibler auf die örtlichen Konzentrationsunterschiede, als es bei  $M_s^{\text{PIC}}$  der Fall ist. Konträr zu den  $M_s$ - und  $M_{d30}$ -Temperaturverläufen, bewegt sich das lokale  $\text{Ni}_{\text{aq}}^{\alpha'}$ . Auch wenn diese Verläufe sich antiproportional gegenüberstehen, ist die Aussage hinsichtlich der lokalen Austenitstabilität äquivalent zueinander. Bereiche mit niedrigen  $M_s$ - und  $M_{d30}$ -Temperaturen und mit einem hohen  $\text{Ni}_{\text{aq}}^{\alpha'}$ -Wert deuten auf eine örtlich erhöhte Austenitstabilität hin. Im umgekehrten

Fall zeigen hohe  $M_s$ - und  $M_{d30}$ -Temperatur sowie ein geringer  $Ni_{\alpha\gamma}^{\alpha'}$ -Wert eine destabilisierte Zone bzw. einen lokal instabilen Austenit. Diese Zusammenhänge können auf den thermodynamisch berechneten Verlauf der  $T_0$ -Temperatur übertragen werden. Auch hier deutet eine erniedrigte  $T_0$ -Temperatur auf eine lokal erhöhte Stabilität des Austenits hin und umgekehrt.

Mit dem Hauptaugenmerk auf den Einfluss einer inhomogenen gegenüber einer homogenen Verteilung der interstitiellen Elemente C und N, ist aus Sicht der lokalen Austenitstabilität kein Unterschied anhand der in Abb. 91 präsentierten Stabilitätsverläufe zu erkennen. Obwohl die Einflussfaktoren des Ni oder des Cr innerhalb einiger der empirischen Gleichungen signifikant sind (vgl. Gl. 2.27, 3.23 und 3.24), äußert sich dies nur unwesentlich in den berechneten Verläufen (vgl. Abb. 91).

Unabhängig von der überwiegend thermischen Stabilitätsbetrachtung aus Abb. 91, zeigt Abb. 92 die Resultate der Austenitstabilität aus energetischer Sicht. Aufgeführt sind hier die Verläufe der empirisch bestimmten Stapelfehlerenergie sowie der Verlauf der thermodynamisch bestimmten Gibbsenergiedifferenz zwischen der austenitischen (FCC) und der ferritischen (BCC) Phase mit  $\Delta G^{FCC \rightarrow BCC}$ . Für die lokalen Berechnungen der SFE werden hier ausschließlich die empirischen Ansätze berücksichtigt, da aufgrund der lokal relativ großen Konzentrationsschwankungen die Grenzflächenenergie hier nicht als konstant angenommen werden kann (vgl. Tab. 28 und 29). Im Bezug auf die empirisch berechneten SFE, weichen die lokalen Absolutwerte von  $SFE_{EMP}^{SR}$  und  $SFE_{EMP}^{XUN}$  zumeist deutlich voneinander ab. Dennoch ist aus Sicht der örtlichen Austenitstabilität eine annähernd identische Tendenz bzgl. des Stabilitätsniveaus zu erkennen. Allerdings sind auch lokal entgegengesetzte SFE ersichtlich. Dies betrifft bspw. den Bereich zwischen 125 und 175  $\mu m$  in Abb. 92. Hier nimmt die  $SFE_{EMP}^{SR}$  deutlich ab, während an gleicher bzw. leicht versetzter Position die  $SFE_{EMP}^{XUN}$  zunimmt. Besonders deutlich wird dieser Effekt in der gleichen Abbildung im Bereich zwischen 150 und 175  $\mu m$ . Dieser Bereich ist anhand der EDX-Linienanalyse in Abb. 90 durch ein lokales Minimum bzgl. des Ni-Gehaltes gekennzeichnet. Zugleich sind hier die lokalen Konzentrationen an Cr, C und N am höchsten. Das größte Intervall mit der zugleich höchsten Differenz zwischen der  $SFE_{EMP}^{SR}$  und der  $SFE_{EMP}^{XUN}$  befindet sich auf der Strecke der EDX-Linienanalyse im Bereich zwischen etwa 230 und 310  $\mu m$  (vgl. Abb. 92). In diesem Intervall durchläuft die Ni-Konzentration ein lokales Minimum, während die Gehalte an Cr, C und N ein annähernd lokales Maximum aufweisen. Zudem sind Unterschiede anhand der ersten drei SFE-Spitzen, mit maximaler SFE, im Intervall zwischen 25 und 150  $\mu m$  in Abb. 92 zu erkennen. Demnach nehmen die Maximalwerte der SFE-Spitzen von  $SFE_{EMP}^{SR}$  in Richtung der Strecke der EDX-Linienanalyse zu, wohingegen die SFE-Spitzen von  $SFE_{EMP}^{XUN}$  an den gleichen Positionen und in identischer Richtung abnehmen (vgl. Abb. 92). Ein vergleichbares Verhalten zum Verlauf der  $SFE_{EMP}^{SR}$  bezogen auf die zuletzt erwähnten Bereiche liefern die empirisch berechneten Stabilitätsparameter aus Abb. 91. In Anbetracht der lokalen Konzentrationen der LE zeigt sich die  $SFE_{EMP}^{XUN}$  weniger sensibel für Schwankungen, insbesondere des Ni-Gehaltes. Demgegenüber wird der Verlauf von  $SFE_{EMP}^{SR}$  weitestgehend von dem örtlichen Ni-Gehalt bestimmt (vgl. Abb. 90 und 92).

Parallel zu den empirisch bestimmten SFE verläuft der thermodynamisch berechnete Stabilitätsparameter  $\Delta G^{FCC \rightarrow BCC}$ . Die Bereiche mit der höchsten SFE entsprechen zugleich den positivsten  $\Delta G^{FCC \rightarrow BCC}$ -Werten und umgekehrt (vgl. Abb. 92).

Unter Berücksichtigung des Einflusses von C und N auf die SFE oder die  $\Delta G^{FCC \rightarrow BCC}$  sind lokal

keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Verläufen in Abb. 92 zu erkennen. Noch augenfälliger ist dies, wenn die  $SFE_{EMP}^{SR}$  als ein von C und N unbeeinflusster Referenzverlauf angenommen wird, da für die  $SFE_{EMP}^{SR}$ -Berechnung die interstitiellen Elemente tatsächlich irrelevant sind (vgl. Gl. 3.25).

Auffallend bei den sowohl empirisch als auch thermodynamisch berechneten Stabilitätsverläufen, vorgestellt anhand der Abb. 91 und 92, sind ihre ausgeprägten Abhängigkeiten vom Konzentrationsverlauf des Ni. Im Vergleich dazu wirkt sich der lokale Cr-Gehalt nur in geringem Maße auf die örtliche Stabilität aus, was allerdings auch mit dem deutlich geringeren Konzentrationsgradienten des Cr zusammenhängt (vgl. Abb. 90). Insgesamt betrachtet, stimmen die einzelnen Stabilitätsparameter hinsichtlich ihrer Aussagekraft an den charakteristischen Zonen, welche lokale Seigerungsgradienten bzgl. der enthaltenen LE aufweisen, überein. Davon unabhängig ist die Herangehensweise, ob empirisch oder über den thermodynamischen Berechnungsansatz. Darüber hinaus ist die Berücksichtigung der präzisen Gehalte an den interstitiellen Elementen C und N für die Stabilitätsberechnung nicht relevant. Aufgrund der kleinen Konzentration der hier untersuchten Legierungen ( $C+N < 1$  Ma.-%), ist der Einfluss von C und N eher unbedeutend und kann daher als konstant angenommen werden. Inwieweit sich explizit eine Erhöhung des N-Gehalts auf die lokale Austenitstabilität einer FeCrNi-Legierung auswirkt, soll nachfolgend am Beispiel der Modelllegierung vom Typ Fe15Cr11Ni0,15N (W15 in [231]) untersucht werden.

### Stickstoffverteilung im System Fe15Cr11Ni0,15N

In den empirischen Berechnungsansätzen zur Beurteilung der Austenitstabilität wird zumeist dem N ein zum C äquivalenter Einflussfaktor zugeschrieben, wie dies u. a. aus den Gl. 2.26, 2.27 und 2.28 hervorgeht. Dennoch entspricht der Einfluss von N nicht grundsätzlich dem des C, wie Gl. 3.23 zeigt. Um die Wirkung und Verteilung von erhöhten N-Konzentrationen zu beurteilen, wurde über Diffusionsrechnungen eine Elementverteilungskarte von N erzeugt. Zu diesem Zweck wurde eine hoch N-haltige FeCrNi-Legierung mit der Zusammensetzung Fe15Cr11Ni0,15N (in Ma.-%) mittels EDX-Analyse untersucht. Die Erzeugung von Elementverteilungskarten erfolgte unter Berücksichtigung aller substitutioneller LE. Diese Daten ermöglichten die anschließenden Diffusionsrechnungen zur Bestimmung der zweidimensionalen N-Verteilung. Das Ergebnis ist in Abb. 93 wiedergegeben, wobei hier die Umgebung eines Oberflächenrisses betrachtet wird. Zunächst ist anhand der substitutionellen Elemente Cr und Ni ein gleichgerichteter Verlauf der lokalen Konzentrationen zu erkennen. Bereiche mit erhöhten Ni-Gehalten entsprechen Zonen mit lokalen Cr-Anreicherungen und umgekehrt. Parallel dazu reichert sich N ebenfalls in den Cr-reichen Zonen an, wie dies anhand der berechneten N-Verteilungskarte zu beobachten ist. Die beiden rechten Darstellungen in Abb. 93 zeigen den Einfluss von N auf die lokale Austenitstabilität anhand von Eigenschaftsverteilungskarten bzgl. der örtlichen  $M_{d30}$ -Temperatur. Dabei wurde für die Berechnung von  $M_{d30}^{C+N_{con}}$  eine homogene Verteilung des N in der Matrix angenommen. Im Gegensatz dazu berücksichtigt  $M_{d30}^{C_{con}+N_{DIC}}$  die zuvor berechnete N-Verteilung, während der C-Gehalt als konstant angenommen wird. Die beiden Eigenschaftsverteilungskarten  $M_{d30}^{C+N_{con}}$  und  $M_{d30}^{C_{con}+N_{DIC}}$  unterscheiden sich auf den ersten Blick nur geringfügig voneinander. Dennoch ist lokal eine geringere  $M_{d30}$ -Temperatur innerhalb der an Cr, Ni und N angereicherten Zonen zu beobachten. In den an Cr, Ni und N verarmten Bereichen ist hingegen eine örtlich verringerte  $M_{d30}$ -Temperatur zu erkennen. Diese Schwankungen

der  $M_{d30}$ -Temperatur von  $M_{d30}^{C_{con}+N_{DIC}}$  basieren auf den lokal abweichenden N-Gehalten mit Konzentrationen von etwa 0,05 bis 0,25 Ma.-% (vgl. Abb. 93). Des Weiteren wird die Abweichung der lokalen  $M_{d30}$ -Temperaturdifferenz zusätzlich durch die gleichgerichteten Seigerungseffekte der Hauptlegierungselemente Cr und Ni verschärft. Daher machen sich Unterschiede hinsichtlich der lokalen Austenitstabilität in der Legierung Fe15Cr11Ni0,15N stärker bemerkbar, als dies im System AISI 304L der Fall ist (vgl. Abb. 90, 91 und 92).

Eine genauere Betrachtung der gemessenen lokalen Konzentrationsverläufe von Cr und Ni, sowie der daraus mittels Diffusionsrechnungen bestimmten C- und N-Verteilung, sind in Abb. 93 dargestellt. Neben den Konzentrationsverläufen zeigen die weiteren Diagramme die aus den lokalen Konzentrationen an Cr, Ni, C und N berechneten Stabilitätsparameter der  $M_s$ - und  $M_{d30}$ -Temperatur sowie des  $Ni_{aq}'$ -Wertes, der  $SFE_{EMP}^{XUN}$  und dem  $\Delta G^{FCC \rightarrow BCC}$ -Parameter. Wie aus der EDX-Linienanalyse in Abb. 94 hervorgeht, sind die Konzentrationsverläufe von Cr und Ni sowohl gleich- als auch entgegengerichtet. Es liegt also eine Mischform der Konzentrationsverläufe von Cr und Ni vor. Zudem ist zu erkennen, dass der konzentrationsabhängig berechnete Gehalt an C und N dem Konzentrationsverlauf von Cr folgt. In Bezug auf die Stabilitätsparameter zeigen alle Berechnungen die gleiche Tendenz hinsichtlich der lokalen Austenitstabilität. Im Zusammenhang mit der Konzentrationsverteilung sind Unterschiede in der lokalen Austenitstabilität auffällig stark ausgeprägt, sobald die Konzentrationsverläufe des Cr und Ni und damit auch des C und N gleichgerichtet sind. Demgegenüber sind die Abweichungen bei einem entgegengerichteten Konzentrationsverlauf von Cr und Ni weniger ausgeprägt. Darüber hinaus fällt auf, dass lediglich der  $SFE_{EMP}^{XUN}$ -Parameter annähernd dem Verlauf des Ni entspricht. Somit ist die SFE hoch, wenn der lokale Ni-Gehalt entsprechend hoch ist und umgekehrt. Ein anderes Verhalten zeigen die übrigen Stabilitätsparameter. Diese folgen überwiegend der Cr-Konzentration. Dies bedeutet, dass bei hohen Cr-Gehalten sowie C- und N-Gehalten die Austenitstabilität lokal am höchsten ist und umgekehrt.

Insgesamt betrachtet ist die Austenitstabilität der Legierung Fe15Cr11Ni0,15N verhältnismäßig gering, trotz des erhöhten Ni-Gehaltes und insbesondere unter Berücksichtigung der hohen N-Konzentration. Im Vergleich zu den in dieser Arbeit untersuchten Legierungen entspricht die Austenitstabilität von Fe15Cr11Ni0,15N noch am ehesten der instabilen Legierung AISI 304L (vgl. Abb. 91 und 92).

### Lokale EDX-Flächenanalysen zur Beurteilung der örtlichen Austenitstabilität

Um punktuelle Ausreißer hinsichtlich der Messdaten aus den quantitativ gemessenen Elementverteilungskarten zu minimieren, zeigen Tab. 33 und 34 Resultate aus lokalen Flächenanalysen, basierend auf den zuvor gemessenen EDX-Elementverteilungskarten. Durch die lokalen Flächenanalysen innerhalb mehrerer Elementverteilungskarten werden, bezogen auf die untersuchte Fläche, gemittelte Legierungszusammensetzungen anstatt Absolutwerte für die Berechnungen der Stabilitätsparameter berücksichtigt. Wie sich aus den bisherigen Ergebnissen zeigte, hat das Element Ni einen außerordentlichen Einfluss auf die Austenitstabilität. Daher ist dessen lokale Verteilung von besonderer Relevanz im Hinblick auf die Berechnung der Stabilitätsparameter. Aus diesem Grund wurden innerhalb der gemessenen Elementverteilungskarten die Konzentrationen aller relevanten LE in den Regionen von Seigerungsbändern mit erhöhten und erniedrigten Ni-Gehalten ( $Ni_{max}$  bzw.  $Ni_{min}$ ) mittels lokaler Flächenanalysen untersucht. Dabei war neben der Anzahl der gemessenen Ni-armen und Ni-reichen

Zonen auch die berücksichtigte Fläche aller Messungen identisch. Zudem wurden mit  $\bar{Ni}$  die aus den  $Ni_{min}$  und  $Ni_{max}$ -Zonen gemittelten Stabilitätsparameter als Referenz berücksichtigt.

In Bezug auf die empirisch berechneten lokalen Stabilitätsparameter ist aus Tab. 33 eine insgesamt geringere Austenitstabilität der instabilen Legierungen AISI 304L, 304mod und 304opti gegenüber den stabilen Systemen AISI 316L, 305mod sowie 316mod ersichtlich. Insbesondere die ModLeg 304mod und 304opti stechen durch eine, im Vergleich zu allen anderen Legierungen, geringe Austenitstabilität hervor. Zwar sind die berechneten  $M_s$ -Temperaturen überwiegend unterhalb von  $0^\circ\text{C}$ , also im negativen Bereich, allerdings nur mit einer maximalen Stabilität im Bereich um  $-50^\circ\text{C}$  (304mod) der  $M_s$ -Temperatur, wohingegen die höchste  $M_s$ -Temperatur der betrachteten Legierungen ebenfalls beim System 304mod mit  $27^\circ\text{C}$  bestimmt wurde (vgl. Tab. 33). Gleichwohl erzielt die konventionell hergestellte instabile Legierung AISI 304L keine sonderlich hohen Stabilitätswerte bzw. geringe  $M_s$ -Temperaturen. Dennoch liegen hier die lokalen  $M_s$ -Temperaturen zwischen  $-134$  ( $Ni_{max}$ ) und  $-35^\circ\text{C}$  ( $Ni_{min}$ ) (vgl. Tab. 33). Im Gegensatz zu den instabilen Legierungen weisen alle stabilen Stähle  $M_s$ -Temperaturen im dreistelligen negativen Bereich von mindestens  $-113^\circ\text{C}$  (305mod) bis hin zum absoluten thermischen Nullpunkt von etwa  $-273^\circ\text{C}$  bei  $Ni_{max}$  auf. Noch gravierender sind dagegen die Unterschiede hinsichtlich der  $M_{d30}$ -Temperatur. Wie aus Tab. 33 hervorgeht, liegen die empirisch berechneten  $M_{d30}$ -Temperaturen der instabilen ModLeg 304mod und 304opti ausnahmslos oberhalb von  $0^\circ\text{C}$ , zumeist sogar oberhalb der RT. Demgegenüber erreicht das instabile System AISI 304L  $M_{d30}$ -Temperaturen zwischen  $-43$  ( $Ni_{max}$ ) und  $9^\circ\text{C}$  ( $Ni_{min}$ ). Unter Berücksichtigung der stabilen Legierungen AISI 316L, 305mod und 316mod sind deren  $M_{d30}$ -Temperaturen durchgängig unterhalb von  $0^\circ\text{C}$ . Bezogen auf die stabilen Systeme liegt die Temperaturspanne der  $M_{d30}$ -Werte zwischen  $-160^\circ\text{C}$  bei  $Ni_{max}$  von 305mod und bei  $-43^\circ\text{C}$  für  $Ni_{min}$  von 316mod (vgl. Tab. 33). Über den  $Ni_{aq}^{\alpha'}$ -Parameter lassen sich die instabilen Legierungen von den stabilen differenzieren. So erzielen alle instabilen Systeme einen Wert von  $Ni_{aq}^{\alpha'} < 24,5\%$ , wogegen der  $Ni_{aq}^{\alpha'}$ -Wert der stabilen Systeme bei bzw. oberhalb von  $24,5\%$  liegt (vgl. Tab. 33). Ähnlich wie anhand des  $Ni_{aq}^{\alpha'}$ -Parameters gezeigt, lassen sich die instabilen und die stabilen Systeme durch die empirisch berechnete SFE in Tab. 33 separieren. In diesem Zusammenhang sind in Tab. 33 für die instabilen Legierungen SFE-Werte unterhalb von  $30\text{ mJ/m}^2$  beim  $SFE_{EMP}^{SR}$ -Ansatz und Werte um  $27\text{ mJ/m}^2$  beim  $SFE_{EMP}^{XUN}$ -Ansatz zu beobachten. Ausschlaggebend ist bei diesem Vergleich immer die maximale Austenitstabilität der instabilen Systeme bei  $Ni_{max}$  mit der geringsten Stabilität des Austenits der stabilen Systeme bei  $Ni_{min}$ .

In Tab. 34 sind die Ergebnisse der thermodynamisch berechneten Stabilitätsparameter  $\Delta G^{FCC \rightarrow BCC}$ ,  $SFE_{TC}$  und  $T_0$  in Abhängigkeit der lokalen Ni-Konzentrationen dargestellt. Auch hier dient das LE Ni, wie zu Beginn dieses Kapitels erläutert, als Indikator für die lokale Austenitstabilität und unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Konzentrationen aller örtlich quantifizierten LE, mit Ausnahme von C und N. Global betrachtet erzielen die instabilen Legierungen AISI 304L, 304mod und 304opti bzgl. des  $\Delta G^{FCC \rightarrow BCC}$ -Ansatzes negativere Werte, als die stabilen Stähle AISI 316L, 305mod und 316mod. Dabei liegen in guter Näherung die  $\Delta G^{FCC \rightarrow BCC}$ -Werte der instabilen Legierungen unterhalb von  $-2500\text{ J/mol}$ , während die stabilen Systeme positivere Werte erreichen (vgl. Tab. 34). Bei genauer Betrachtung der instabilen Systeme ist festzustellen, dass ausschließlich der Stahl AISI 304L den Wert  $\Delta G^{FCC \rightarrow BCC}$  von  $-2500\text{ J/mol}$  lokal bei  $Ni_{max}$  überschreitet. Die instabilen ModLeg 304mod und 304opti hingegen weisen bestenfalls einen  $\Delta G^{FCC \rightarrow BCC}$ -Wert bei  $Ni_{max}$  von  $-2652\text{ J/mol}$

(304mod) bzw.  $-2857 \text{ J/mol}$  (304opti) auf. Lokal betrachtet, unterschreitet von den stabilen Systemen nur 305mod den  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$ -Wert von  $-2500 \text{ J/mol}$  mit  $-2512 \text{ J/mol}$  bei  $\text{Ni}_{\text{min}}$ . Mit dem Blick auf die thermodynamisch berechnete  $\text{SFE}_{\text{TC}}$  soll geprüft werden, wie sich lokal variierende Konzentrationsunterschiede auf die thermodynamisch berechneten SFE auswirkt, unter der Annahme einer konstanten Grenzflächenenergie. Als direkte Referenzwerte werden die empirisch ermittelten SFE betrachtet, um letztendlich den vielversprechendsten Berechnungsansatz zu selektieren. Bei Betrachtung der thermodynamisch berechneten  $\text{SFE}_{\text{TC}}$  ist eine konkrete Abgrenzung der instabilen Stähle von den stabilen Legierungen zu beobachten. Demnach weisen die instabilen Legierungen  $\text{SFE}_{\text{TC}}$  von weniger als  $30 \text{ mJ/m}^2$  auf, wobei die Legierungen 304mod und 304opti  $\text{SFE}_{\text{TC}}$ -Werte von höchstens  $21$  bzw.  $7 \text{ mJ/m}^2$  besitzen. Dagegen beginnen die  $\text{SFE}_{\text{TC}}$  der stabilen Stähle lokal bei einem Wert von mindestens  $66 \text{ mJ/m}^2$  (316mod) bei  $\text{Ni}_{\text{min}}$  (vgl. Tab. 34). Im Hinblick auf die Abfolge der hier betrachteten Legierungen bzgl. der Austenitstabilität folgen die thermodynamisch berechneten  $T_0$ -Temperaturen annähernd der gleichen Klassifizierung. Unterschiedlich bewertet wird die Zone  $\text{Ni}_{\text{min}}$  der Legierung 305mod mit  $T_0 = 468 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}} = -2512 \text{ J/mol}$ . Demnach ist bspw. die Zone  $\text{Ni}_{\text{min}}$  der Legierung 316mod gemäß  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$  mit  $-2426 \text{ J/mol}$  deutlich stabiler als das System 305mod der gleichen Zone. Anders verhält es sich bei der Betrachtung der  $T_0$ -Temperatur, wo die Legierung 305mod wegen der etwas geringeren  $T_0$ -Temperatur mit  $468 \text{ }^\circ\text{C}$  gegenüber 316mod mit einer  $T_0$ -Temperatur von  $472 \text{ }^\circ\text{C}$  kaum einen Unterschied suggeriert (vgl. Tab. 34). Global betrachtet, weisen die instabilen Legierungen  $T_0$ -Temperaturen zumeist oberhalb von etwa  $480 \text{ }^\circ\text{C}$  auf und die  $T_0$ -Temperaturen der stabilen Stähle liegen überwiegend unterhalb von  $480 \text{ }^\circ\text{C}$  (vgl. Tab. 34).

Beim direkten Vergleich der  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$ -Werte mit den dazugehörigen  $\text{SFE}_{\text{TC}}$  ist eine Unstimmigkeit hinsichtlich der beiden Stabilitätsparameter zu erkennen. Lokal betrachtet, weisen die stabilen Systeme AISI 316L sowie 305mod bei  $\text{Ni}_{\text{min}}$  mit  $-2495$  bzw.  $-2512 \text{ J/mol}$  eine geringere Stabilität auf als AISI 304L bei  $\text{Ni}_{\text{max}}$  mit  $-2474 \text{ J/mol}$ . Allerdings sagen die thermodynamisch berechneten SFE-Werte etwas anderes aus. Ausgehend von den SFE, weisen die Zonen mit der geringsten SFE innerhalb der stabilen Systeme eine signifikant höhere Austenitstabilität von  $76 \text{ mJ/m}^2$  ( $-2495 \text{ J/mol}$ ) bei AISI 316L bzw.  $74 \text{ mJ/m}^2$  ( $-2512 \text{ J/mol}$ ) bei 305mod gegenüber der Legierung AISI 304L bei  $\text{Ni}_{\text{max}}$  mit  $28 \text{ mJ/m}^2$  ( $-2474 \text{ J/mol}$ ) auf (vgl. Tab. 34). Diese Auffälligkeit ist nicht nur bei den thermodynamischen Parametern zu beobachten, sondern auch bei den empirischen Berechnungsansätzen in Tab. 33. Hier sind die lokalen  $M_s^{\text{PIC}}$ -Werte von AISI 316L und 305mod bei  $\text{Ni}_{\text{min}}$  mit  $-128$  bzw.  $-113 \text{ }^\circ\text{C}$  positiver als der örtliche  $M_s^{\text{PIC}}$ -Wert von AISI 304L bei  $\text{Ni}_{\text{max}}$  mit  $-134 \text{ }^\circ\text{C}$ . Parallel dazu stimmt die  $M_{\text{d}30}$ -Temperatur von 305mod bei  $\text{Ni}_{\text{min}}$  mit dem  $M_{\text{d}30}$ -Wert von AISI 304L im Bereich  $\text{Ni}_{\text{max}}$  mit  $-43 \text{ }^\circ\text{C}$  überein. Dennoch suggerieren die empirisch berechneten SFE eine lokal höhere Austenitstabilität der Systeme AISI 316L und 305mod in den Zonen  $\text{Ni}_{\text{min}}$  gegenüber AISI 304L bei  $\text{Ni}_{\text{max}}$ . Dementsprechend weist die Legierung AISI 316L bei  $\text{Ni}_{\text{min}}$  ( $M_s^{\text{PIC}} = -128 \text{ }^\circ\text{C}$ ) eine  $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{SR}}$  von  $44 \text{ mJ/m}^2$  bzw. eine  $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{XUN}}$  von  $54 \text{ mJ/m}^2$  auf und die Legierung 305mod zeigt bei  $\text{Ni}_{\text{min}}$  ( $M_s^{\text{PIC}} = -113 \text{ }^\circ\text{C}$ ) eine  $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{SR}}$  von  $32 \text{ mJ/m}^2$  bzw. eine  $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{XUN}}$  von  $26 \text{ mJ/m}^2$  während der Stahl AISI 304L bei  $\text{Ni}_{\text{max}}$  ( $M_s^{\text{PIC}} = -134 \text{ }^\circ\text{C}$ ) eine  $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{SR}}$  von  $26 \text{ mJ/m}^2$  bzw. eine  $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{XUN}}$  von  $27 \text{ mJ/m}^2$  erreicht.

Unter der hier berücksichtigten lokalen Betrachtungsweise kann die Gliederung bezüglich der Austenitstabilität aus den globalen Untersuchungen aus Abschn. 4.5.1 übernommen werden.



Eine Ausdehnung der bisherigen Betrachtungsweise (chemische Zusammensetzung) auf die phasenabhängige Betrachtung erfolgte durch die lokale Bewertung der Phasenstabilität in Verbindung mit örtlichen EDX-Flächenanalysen. Als Grundlage für die phasenabhängige Bewertung der Austenitstabilität dienten die in Abb. 77 analysierten Bereiche der Mikrohärteneindrücke unter Zuhilfenahme der lichtmikroskopischen Aufnahme. Die Auswertung der in Abb. 77 dargestellten Bereiche der EDX-Analysen sowie die gemessenen Mikrohärtens sind Tab. 35 zu entnehmen. Für die phasenabhängige Untersuchung wurde die Anzahl der Stabilitätsparameter auf die wesentlichen empirischen Größen  $M_s^{\text{PIC}}$ ,  $M_{d30}$ ,  $Ni_{\text{aq}}^{\alpha'}$  und  $SFE_{\text{EMP}}^{\text{XUN}}$  sowie die thermodynamischen Stabilitätsparameter  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$  und  $SFE_{\text{TC}}$  beschränkt. Die Klassifizierung der lokalen Stabilitätsparameter zwischen den Phasen des  $\alpha'$ -Martensits und des Austenits erfolgt anhand aller in Tab. 35 dargestellten Berechnungsansätze. Dementsprechend weisen die Phasen des  $\alpha'$ -Martensits eine  $M_s^{\text{PIC}}$  oberhalb von  $-60^\circ\text{C}$  auf. Demgegenüber liegt die  $M_s^{\text{PIC}}$  der austenitischen Phase unterhalb von  $-70^\circ\text{C}$ . Bezogen auf den  $M_{30}$ -Parameter ist festzustellen, dass die martensitischen Phasen eine  $M_{30}$ -Temperatur oberhalb von  $0^\circ\text{C}$  zeigen, während die  $M_{30}$ -Temperatur der austenitischen Phasen unterhalb von  $0^\circ\text{C}$  liegt. Bei Betrachtung des  $Ni_{\text{aq}}^{\alpha'}$ -Parameters entsprechen Werte unterhalb 24 % dem  $\alpha'$ -Martensit und höhere Werte dem Austenit. Gemäß der empirischen SFE-Berechnungen nach  $SFE_{\text{EMP}}^{\text{XUN}}$  besitzen die zuvor austenitischen Phasen, vor der martensitischen Umwandlung, einen SFE-Wert unterhalb von  $20\text{ mJ/m}^2$ , während die austenitischen Phasen eine  $SFE_{\text{EMP}}^{\text{XUN}}$  von mindestens  $20\text{ mJ/m}^2$  aufweisen (vgl. Tab. 35). Auch lassen sich die thermodynamisch ermittelten Stabilitätsparameter den Phasen zuordnen. Demnach liegt  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$  der ehemals austenitischen Phasen im umgewandelten  $\alpha'$ -Martensit überwiegend unterhalb von  $-2600\text{ J/mol}$ . Im Vergleich dazu liegt das  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$  des Austenits mit positiveren Werten oberhalb von  $-2600\text{ J/mol}$ . Im Hinblick auf die thermodynamisch berechnete  $SFE_{\text{TC}}$  zeigen die martensitischen Phasen eine SFE von  $\leq 30\text{ mJ/m}^2$  und die austenitischen Phasen weisen einen Wert von mindestens  $31\text{ mJ/m}^2$  auf (vgl. Tab. 35). Zudem ist festzustellen, dass die thermodynamisch berechneten  $SFE_{\text{TC}}$ -Werte gegenüber den empirisch ermittelten  $SFE_{\text{EMP}}^{\text{XUN}}$  um etwa  $10\text{ mJ/m}^2$  überbewertet sind und sich daher der  $SFE_{\text{TC}}$ -Ansatz nicht für die lokale Betrachtung der Austenitstabilität eignet.

### Konzentrationsgradienten in Relation zu den Stabilitätsparametern

Zur Vorhersage des globalen Seigerungsgrads wird im Rahmen dieser Arbeit ein Zusammenhang zwischen dem Seigerungsgrad und den Stabilitätsparametern angenommen. Die Annahme basiert auf der Idee, dass eine geringe Differenz innerhalb der Stabilitätsparameter gleichbedeutend mit einer Homogenisierung der Austenitstabilität ist. Dies bedeutet, dass Seigerungszone eine vergleichbare Austenitstabilität aufweisen können, wenn sich die lokalen Einflüsse der LE gegenseitig aufheben. Mit dem Scheil-Modul wurden dazu die Konzentrationen der einzelnen LE zu Beginn und am Ende der Erstarrung betrachtet. Die Bewertung der auf den Scheil-Simulationen basierenden Vorhersage erfolgte über EDX-Analyse im Gusszustand der ModLeg (vgl. Abschn. 3.11.2). Nicht berücksichtigt ist der Einfluss auf das Gefüge durch die nachfolgenden Prozesse der Warmumformung sowie der Wärmebehandlung. Die Auswertung der Erstarrungssimulation mittels Scheil-Modul ist in Tab. 36 dargestellt. Die betrachteten Stabilitätsparameter sind begrenzt auf die empirischen Ansätze der  $M_{d30}$ - und  $M_s^{\text{PIC}}$ -Temperaturen sowie der  $SFE_{\text{EMP}}^{\text{XUN}}$ , aber auch der thermodynamische Ansatz der  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$  wird berücksichtigt. Die Ergebnisse in Tab. 36 beschränken sich auf die mittleren Stabilitätsparame-

ter im Verlauf der Erstarrung. Darüber hinaus sind in Tab. 36 die geringsten und höchsten Werte der Austenitstabilität dargestellt, sowie die daraus abgeleiteten Differenzen der Stabilitätsparameter. Im Hinblick auf die berechneten  $M_{d30}$ - und  $M_s^{\text{PIC}}$ -Temperaturen sowie den  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$ -Ansatz ergibt sich nachfolgende Reihung der Legierungssysteme, von der als am homogensten angenommenen Austenitstabilität bis hin zu einem ausgeprägten Stabilitätsgradienten:

$$305\text{mod} \rightarrow 304\text{opti} \rightarrow 304\text{mod} \rightarrow 316\text{mod}$$

Eine Ausnahme bildet die Bewertung nach der Höhe der  $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{XUN}}$ . Demnach steigt die Differenz der  $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{XUN}}$  an, ausgehend von 304opti über 304mod gefolgt von 305mod bis hin zu 316mod. In jedem Fall ist unbedingt die unterschiedliche Erstarrungssequenz zu beachten. Wie aus Tab. 2 hervorgeht, erstarren die ModLeg 304mod, 304opti und 316mod primär ferritisch, während die ModLeg 305mod als einzige der hier betrachteten Legierungen primär austenitisch erstarrt. Dies muss bei der Bewertung der Ergebnisse berücksichtigt werden.

Zur Prüfung der berechneten Vorhersagen aus den Daten der Erstarrungssimulation, erfolgten EDX-Analysen der im Labormaßstab abgegossenen Modelllegierungen. Basierend auf den EDX-Daten erfolgte die empirische sowie thermodynamische Ermittlung der Stabilitätsparameter  $M_{d30}$ ,  $M_s^{\text{PIC}}$ ,  $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{XUN}}$  bzw.  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$ . Bestimmt wurden aus den vorliegenden EDX-Daten die mittleren Stabilitätswerte sowie die lokalen minimalen und maximalen Stabilitätswerte zur Ermittlung ihrer Differenz. In Tab. 37 sind die Resultate der aus den EDX-Daten berechneten Stabilitätsparameter aufgezeigt. Den dargestellten Ergebnissen nach, mit dem Fokus auf den  $M_{d30}$ - und  $M_s^{\text{PIC}}$ -Temperaturen, steigt die Homogenität der Austenitstabilität im Bereich der geseigerten Zonen innerhalb der Modelllegierungen im Wesentlichen wie nachfolgend dargestellt an:

$$304\text{opti} \rightarrow 304\text{mod} \rightarrow 316\text{mod} \leftrightarrow 305\text{mod}$$

Unstimmigkeiten sind insbesondere zwischen den ModLeg 305mod und 316mod zu erkennen. Unter Berücksichtigung aller Stabilitätsparameter ergibt sich ein deutlich besseres Ergebnis für das System 305mod, wonach diese Legierung zwischen den geseigerten Zonen eine ähnliche Austenitstabilität aufweisen sollte (vgl.  $M_{d30}$ - und  $M_s^{\text{PIC}}$ -Temperaturen in Tab. 37). Unter ausschließlicher Berücksichtigung der ferritisch erstarrenden Legierung ist das Ergebnis hingegen eindeutig. Demnach entwickelt sich der Seigerungsgrad vom geringsten in 304opti über 304mod zum höchsten Seigerungsgrad bei 316mod. Parallel zu den Stabilitätsberechnungen sind die EDX-Linienanalysen der stabilen Legierungen 304mod und 304opti in Abb. 15 dargestellt, und Abb. 17 zeigt die EDX-Linienanalysen der stabilen Systeme 305mod sowie 316mod.

### Folgerungen für die Berechnung von Eigenschaftsverteilungskarten

Für die ermittelten Eigenschaftsverteilungskarten, welche im nächsten Kapitel erläutert werden, sind nicht alle bisher dargestellten Ansätze zur Berechnung der Phasenstabilität berücksichtigt. Dies liegt zum Teil an den bisher gezeigten Ergebnissen, aber auch daran, dass einige Ansätze sich nur stark eingeschränkt für lokale Berechnungen eignen. Daher wird im Nachfolgenden der Verzicht einiger Stabilitätsparameter für die Berechnung von Eigenschaftsverteilungskarten erläutert. Aufgrund einer möglichen lokalen Überbewertung und der Tatsache, dass im Ansatz von  $M_s^{\text{MON}}$  (vgl. Gl. 3.24) neben den interstitiellen Elementen C und N ausschließlich die Basiselemente Cr und Ni der CrNi-Austenite implementiert sind und damit deutlich weniger LE berücksichtigt werden als bei  $M_s^{\text{PIC}}$ ,

wird die  $M_s$ -Berechnung gemäß  $M_s^{\text{MON}}$  nicht weiter betrachtet. Im Hinblick auf die empirischen Berechnungsansätze der SFE, liefern die Ansätze  $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{SR}}$  und  $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{XUN}}$ , global betrachtet (vgl. Tab. 26), ähnliche Ergebnisse. Dennoch zeigt sich  $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{SR}}$  bei lokaler Betrachtungsweise deutlich anfälliger für örtliche Konzentrationsunterschiede, was auch durch den linearen Charakter der Gleichung Gl. 3.25 bedingt ist. Aufgrund der näheren Übereinstimmung zwischen den global berechneten  $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{SR}}$  und den experimentell ermittelten  $\text{SFE}_{\text{XRD}}$  (vgl. Tab. 26 und 32), wird für die berechneten Eigenschaftsverteilungsbilder auf den  $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{SR}}$ -Ansatz verzichtet. Die thermodynamisch berechneten Größen der  $T_0$ -Temperatur und  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$  sind direkt aneinander gekoppelt. Für den Berechnungsansatz  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$  gegenüber der  $T_0$ -Temperatur, spricht der aus der Literatur angenommen Grenzwert von  $-2100 \text{ J/mol}$  [154] hinsichtlich der Austenitstabilität. Äquivalent dazu würde dies einer  $T_0$ -Temperatur um  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  entsprechen, was allerdings nicht experimentell bestätigt ist. Aus den genannten Gründen wird für die Berechnung der Eigenschaftsverteilungskarten der  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$ -Ansatz gegenüber der  $T_0$ -Temperatur bevorzugt. Als letzte teils thermodynamisch berechnete Größe wird im Folgenden auf die Ermittlung von  $\text{SFE}_{\text{TC}}$ -Karten verzichtet. Dies ist dadurch bedingt, dass die thermodynamisch berechneten SFE signifikant von der Grenzflächenenergie abhängt, welche wiederum von der Legierungskonstitution bestimmt wird (vgl. Tab. 28 und 29). Zusätzlich verstärkt wird der Einfluss der Grenzflächenenergie auf die  $\text{SFE}_{\text{TC}}$  durch den Faktor zwei in dem hier genutzten Berechnungsansatz aus Gl. 3.26.

### 4.5.3 Abschätzung der Austenitstabilität basierend auf Eigenschaftsverteilungskarten

Zu den bisher gezeigten Elementverteilungskarten wurden, basierend auf den EDX-Daten in Form von Matrizes, Eigenschaftsverteilungskarten berechnet. Somit ist es möglich, über eine lokal gemessene chemische Zusammensetzung die örtliche Austenitstabilität anhand der bereits gezeigten Parameter abzuschätzen. Zu den hier betrachteten Kenngrößen zählen die empirisch berechneten  $M_s$ - ( $M_s^{\text{PIC}}$ ) und  $M_{d30}$ -Temperaturen in  $^\circ\text{C}$ , als auch das  $\text{Ni}_{\text{aq}}^{\alpha'}$  in % und die  $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{XUN}}$  in  $\text{mJ/m}^2$ . Des Weiteren wird der thermodynamisch ermittelte Stabilitätsparameter  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$  berücksichtigt, als Pendant gegenüber den empirischen Ansätzen. Im Kontext der Austenitstabilität sagen positivere bzw. höhere Werte der Parameter  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$ ,  $\text{Ni}_{\text{aq}}^{\alpha'}$  und  $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{XUN}}$  eine entsprechend höhere örtliche Stabilität der betrachteten Zone voraus und umgekehrt. Dem entgegengesetzt sind die Temperaturen der Parameter  $M_s$  und  $M_{d30}$ . Hierbei gilt, je niedriger bzw. je negativer der jeweilig berechnete Temperaturwert ist, umso stabiler ist die austenitische Phase in der betrachteten Zone und umgekehrt. In Anbetracht der dargestellten Eigenschaftsverteilungskarten bedeutet dies, dass mit zunehmender Helligkeit (Richtung weiß) innerhalb der Bereiche der Parameter  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$ ,  $\text{Ni}_{\text{aq}}^{\alpha'}$  und  $\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{XUN}}$  die Austenitstabilität ansteigt. Unter Berücksichtigung der Parameter  $M_s$  und  $M_{d30}$  steigt die lokale Austenitstabilität hingegen mit abnehmender Helligkeit (Richtung schwarz) der lokalisierten Zonen an.

#### Betrachtung der lokalen Austenitstabilität am Beispiel der Modelllegierungen

Die Abbildungen 95, 96, 97 und 98 zeigen die Eigenschaftsverteilungskarten der ModLeg 304mod, 304opti, 305mod sowie 316mod. Die Eigenschaftsverteilungsbilder wiederum wurden auf Grundlage der EDX-Daten aus den in Abb. 69, 70, 71 und 72 dargestellten Elementverteilungskarten berechnet. Anhand der Eigenschaftsverteilungskarten ist unter Berücksichtigung der Elementverteilungskarten eine Abhängigkeit zwischen der lokalen Austenitstabilität und den Seigerungsbandern zu erkennen.

Insbesondere die Bereiche mit lokal erhöhten Ni-Gehalten zeigen eine örtlich erhöhte Austenitstabilität gegenüber der an Ni verarmten Umgebung. Anhand der Eigenschaftsverteilungskarten der instabilen Legierungen 304mod und 304opti in den Abb. 95 und 96 ist zu erkennen, dass die entstandenen Oberflächenrisse die Zonen mit geringer Austenitstabilität durchlaufen. Diese Bereiche entsprechen zugleich den an Ni verarmten Zonen (vgl. Abb. 69 und 70). Obwohl die instabilen Systeme 304mod und 304opti sich chemisch betrachtet nur geringfügig voneinander unterscheiden, zeigt das System 304mod, im Vergleich zu 304opti, ausgeprägte zeilige Stabilitätsgradienten bzw. Seigerungszeilen (vgl. Abb. 69 und 95). Demgegenüber zeigt der betrachtete Bereich von 304opti eine vergleichsweise homogene Verteilung des Ni (vgl. Abb. 70). Allerdings ist das Stabilitätsniveau konstant gering (vgl. Abb. 96).

Im Unterschied zu den instabilen ModLeg 304mod und 304opti, besitzen die stabilen Systeme 305mod und 316mod höhere Ni-Gehalte, womit auch das Konzentrationsniveau bzgl. des Ni höher liegt (vgl. Abb. 71 und 72). Übertragen auf die Eigenschaftsverteilungskarten der stabilen Legierungen in Abb. 97 und 98 bedeutet dies ebenfalls ein gesteigertes Stabilitätsniveau gegenüber den instabilen Stählen in Abb. 95 und 96. Anhand der Eigenschaftsverteilungskarten von 305mod und 316mod sind, parallel zu den instabilen Legierungen, lokale Unterschiede in der Austenitstabilität zu erkennen (vgl. Abb. 95 und 96). Diese orientieren sich primär am Verlauf der Seigerungsbänder sowie an der lokalen Ni-Konzentration (vgl. 71 und 72). Bei Betrachtung der Oberfläche sind hinsichtlich der stabilen Legierungen keine ausgeprägten Risse, hinsichtlich Anzahl und Länge, im Randbereich zu erkennen. Nur die Legierung 305mod weist einen Riss von kurzer Länge und einem weiten Winkel der Risspitze auf (vgl. Abb. 97). Im Hinblick auf die lokale Austenitstabilität weist das System 305mod verringerte Werte im Randbereich auf. Dennoch ist hier die Austenitstabilität signifikant höher, als dies bei den instabilen Systemen der Fall ist (vgl. Abb. 95 und 96). Im Gegensatz zu 305mod ist im Randbereich von 316mod eine Zone mit erhöhter Austenitstabilität zu erkennen. Abgesehen davon ist das Stabilitätsniveau von 316mod, gegenüber von 305mod, allgemein betrachtet deutlich höher (vgl. Abb. 97 und 98). Dies spiegeln auch die globalen und lokalen Ergebnisse in den Tabellen 26 und 27 sowie 33 und 34 wider.

### **Betrachtung der lokalen Austenitstabilität in der Umgebung von Oberflächenrisen**

Anhand der konventionell hergestellten Legierung AISI 304L soll explizit die mikrostrukturelle Umgebung von Oberflächenrisen, unter Zuhilfenahme von Eigenschaftsverteilungskarten, analysiert werden. Die berechneten Eigenschaftsverteilungskarten in den Abb. 99, 100 und 101 basieren auf den EDX-Daten der Elementverteilungsbilder in den Abb. 73, 74 und 75. Die hier untersuchten Gefügebereiche wurden mit der schwefelhaltigen (Kaliumdisulfit) Lösung Beraha I entwickelt. Die durchgeführten EDX-Analysen erfolgten unter Ausschluss von Schwefel. Schwefel wiederum weist auf der  $K_{\alpha}$ -Schale eine Anregungsenergie von 2,309 keV auf. In diesem Zusammenhang beträgt die Anregungsenergie auf der  $L_{\alpha}$ -Schale des Mo 2,292 keV. Um eine mögliche Überbewertung des Mo aufgrund der nah beieinanderliegenden Anregungsenergien des Mo und S zu vermeiden, wurde der geringe Mo-Gehalt in der Legierung AISI 304L für die Berechnung der Eigenschaftsverteilungskarten als konstant angenommen, basiert also nicht auf lokal gemessenen EDX-Daten. Im oberflächennahen Bereich der Legierung AISI 304L sind anhand der SE-Aufnahme in Abb. 99 keine signifikant ausgeprägten Oberflächenrisse zu erkennen. Darüber hinaus ist der entwickelte  $\alpha'$ -Martensit in

Richtung des Materialvolumens, durch die hellen Zonen im SE-Kontrast, zu erkennen. Diese Zonen zeigen dementsprechend auch lokal die geringste Austenitstabilität. Im Gegensatz dazu sind im oberflächennahen Bereich nur vereinzelte martensitische Gefügeanteile zu erkennen.

Auch die Austenitstabilität erreicht hier ein höheres Niveau bei homogener Verteilung (vgl. Abb. 99). Eine ähnliche Verteilung kann anhand der Elementverteilungskarte des Ni in Abb. 73 ausgemacht werden. Bei Betrachtung aller Stabilitätsparameter ist eine Übereinstimmung der lokalen Austenitstabilität festzustellen.

In Abb. 100 sind über die SE-Aufnahme lokale überwiegend helle martensitische Bereiche in zeiliger Form zu erkennen. Vereinzelt treten zwischen den martensitischen Zonen austenitische Phasen auf. Diese Phasen zeigen eine lokal erhöhte Austenitstabilität, wie dies anhand der Eigenschaftsverteilungsbilder zu beobachten ist (vgl. Abb. 100). Ebenfalls entsprechen die stabilen austenitischen Zonen Bereichen mit lokal erhöhten Ni-Konzentrationen (vgl. Abb. 74). Bei Betrachtung der oberflächennahen Bereiche ist keine vollständige martensitische Struktur zu erkennen, dennoch sind martensitische Strukturen in der Umgebung der Oberflächenrisse festzustellen. Diese Beobachtung ist im Einklang mit der Austenitstabilität im Randbereich. Wie aus den berechneten Eigenschaftsverteilungskarten in Abb. 100 hervorgeht, ist die Austenitstabilität im oberflächennahen Bereich vergleichsweise gering. Bei genauer Beobachtung der Rissspitzen ist anhand der SE-Aufnahme teilweise zu erkennen, dass die Risse im Bereich eines Seigerungsbandes enden. Bestätigt wird diese Beobachtung durch die Elementverteilungskarte des Ni in Abb. 74. Mit dem Bezug zur lokalen Austenitstabilität ist anhand der Eigenschaftsverteilungskarten in Abb. 100 festzustellen, dass die Risse innerhalb der Zonen mit erhöhter Stabilität des Austenits enden. Diese Beobachtung ist konform unter Berücksichtigung aller Stabilitätsparameter.

Im Gegensatz dazu scheint der in Abb. 101 dargestellte Oberflächenriss eine Zone mit erhöhter Austenitstabilität zu durchlaufen, um letztlich innerhalb der martensitischen Phase zu enden. Anhand der Eigenschaftsverteilungskarten in Abb. 101 ist die allgemein geringe Austenitstabilität im oberflächennahen Bereich gut zu erkennen. Eine annähernd durchgehend höhere Stabilität des Austenits kann erst in Richtung des Materialvolumens, oberhalb der Rissspitze, beobachtet werden. Auch wenn die vom Oberflächenriss durchstoßene austenitische Phase eine verhältnismäßig hohe Stabilität aufweist, so ist die Austenitstabilität der Umgebung signifikant geringer. Ein ähnliches Bild liefert die Elementverteilungskarte des Ni in Abb. 74. Auch hier ist zu erkennen, dass die Ni-Konzentration direkt an der Oberfläche, im Bereich der Rissinitiation, vergleichsweise gering ist. Mit dem Verlauf des Oberflächenrisses nimmt der örtliche Ni-Gehalt zunächst zu, um anschließend signifikant abzunehmen. Zudem ist zu beobachten, dass sich die lokalen Cr-Konzentrationen konträr zu örtlichen Ni-Gehalten verhalten.

#### **Betrachtung der lokalen Austenitstabilität in Abhängigkeit der entwickelten Phasen**

Die Mikrohärteprüfung innerhalb der entwickelten austenitischen und martensitischen Phasen der ModLeg 304opti in Abb. 77 haben zum einen unterschiedliche phasenabhängige Mikrohärten aufgezeigt und zum anderen ist ein Zusammenhang zwischen den Phasen und der lokalen chemischen Konstitution festgestellt worden (vgl. Abschn. 4.5.2). Anschließend lokale Untersuchungen im Bereich der Mikrohärteindrücke anhand von Stabilitätsparametern haben ebenfalls einen Zusammenhang zwischen der lokal gemessenen Härte und der Austenitstabilität in der betroffenen Zone des

Härteeindrucks ergeben. In diesem Kontext zeigen die Eigenschaftsverteilungskarten in Abb. 102 die vollständige Verteilung der Stabilitätsparameter unter Berücksichtigung der quantitativ gemessenen EDX-Daten aus den Elementverteilungskarten aus Abb. 77. Die in der lichtmikroskopischen bzw. im SE-Kontrast zu erkennenden austenitischen Phasen besitzen eine deutlich höhere Austenitstabilität als die in der Umgebung entwickelten Phasen. Ebenfalls weisen die Härteeindrücke in den Zonen mit erhöhter Stabilität des Austenits eine geringere Härte auf als die Härteeindrücke, welche sich innerhalb der Zonen mit der geringsten Austenitstabilität befinden (vgl. Abb. 102 und Tab. 35).

## Kapitel 5

# Diskussion

Die im vorherigen Kapitel dargestellten Ergebnisse beschreiben im Wesentlichen die unterschiedlichen Reaktionen von thermisch instabilen und stabilen austenitischen nichtrostenden CrNi(Mo)-Stählen auf eine plastische Verformung. Ein signifikanter Unterschied zeigt sich in Abhängigkeit der Prüf-atmosphäre. Zugproben, die in Luft geprüft wurden, weisen, abhängig vom Legierungssystem, bei identischen Versuchsparametern unter H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre eine signifikante Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften auf, insbesondere mit dem Blick auf die Duktilität. Neben den makro- und mikrostrukturellen Merkmalen, wie der Oberflächenbeschaffenheit oder der nominellen chemischen Konstitution der Proben, spielt die lokale chemische Zusammensetzung eine maßgebliche Rolle in Bezug auf die Phasenstabilität unter plastischer Verformung in H<sub>2</sub>-Atmosphäre, zumal örtliche Konzentrationsunterschiede der Hauptlegierungselemente Cr und Ni in austenitischen CrNi-Stählen in Form von Mikroseigerungen schmelzmetallurgisch nur schwer bis gar nicht zu kontrollieren sind und in den daran anschließenden Prozessen der Wertschöpfung (u. a. Warmumformung und Wärmebehandlung) in wirtschaftlich relevanten Prozesszeiten nicht vollständig eliminiert werden können. Daher ist auch die Betrachtung der Entwicklung des Primärgefüges für die Beurteilung der geforderten technologischen Werkstoffeigenschaften von elementarer Bedeutung. Vor allem der Verlauf der primär erstarrenden Phase kann eine Annäherung der lokalen Austenitstabilität zwischen geseigerten Zonen begünstigen.

Auf der Basis von an Luft durchgeführten Zugversuchen wird die Antwort der hier untersuchten Legierungen auf die plastische Deformation im Nachfolgenden diskutiert. Dabei liegt das Hauptaugenmerk auf der Gefügeentwicklung der konventionell hergestellten instabilen Legierung AISI 304L, sowie der im Labormaßstab hergestellten instabilen Modelllegierungen 304mod und 304opti im Verlauf der Zugversuche. Die auf diese Weise gewonnenen Erkenntnisse werden mit den Resultaten der unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre geprüften Zugproben korreliert, um den Einfluss der Atmosphäre auf die mechanischen Eigenschaften zu diskutieren. Neben den mechanischen Eigenschaften und der fraktografischen Betrachtung der Zugproben erfolgt die Auseinandersetzung über Zusammenhänge zwischen den mechanischen Eigenschaften und der damit verbundenen globalen und vor allem lokalen Phasenstabilität. Dabei wird der Erstarrungsprozess ebenfalls berücksichtigt. Auf Basis der diskutierten makro- und mikrostrukturellen Werkstoffentwicklung, provoziert durch die plastische Deformation an Luft und unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre, wird im letzten Abschnitt die Austenitstabilität in Relation mit der Wasserstoffversprödung betrachtet.

## 5.1 Beurteilung der plastischen Deformation

In diesem Abschnitt liegt das Hauptaugenmerk auf der Betrachtung der plastischen Deformation aus der makroskopischen Perspektive. Dazu werden die Resultate aus den Zugversuchen an Luft und unter H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre zunächst separat betrachtet. Anhand der Versuche an Luft sollen die Verfestigungsmechanismen und die aus der plastischen Deformation resultierenden Effekte im Detail betrachtet werden. Im darauffolgenden Unterabschnitt werden die Ergebnisse der Versuche unter H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre diskutiert, vorerst ohne Berücksichtigung der Mechanismen aus den Versuchen an Luft. Im letzten Unterabschnitt erfolgt die zusammenfassende Betrachtung der plastischen Deformation an Luft und unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre in Relation zur Wasserstoffversprödung.

Im Hinblick auf die Bewertung der plastischen Deformation anhand von Zugversuchen, die an Luft und unter H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre durchgeführt wurden, spielen sowohl der makroskopische als auch der mikroskopische Zustand der Proben eine wesentliche Rolle. Für die Generierung von vergleichbaren Resultaten bzgl. der Zugversuche an Luft und unter H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre, liefen alle Fertigungsschritte zur Herstellung der Zugproben, ausgehend vom Bulk-Material, auf identische Weise ab (vgl. Abschn. 3.1.2 und 3.2). Direkt nach der mechanischen Fertigung der Zugproben erfolgte die Analyse des oberflächennahen Bereiches durch lichtmikroskopische Untersuchungen sowie über die aufgenommenen Härteverläufe, ausgehend von der Probenoberfläche in Richtung Probenkern. Im Hinblick auf die plastische Deformation unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre müssen sowohl die Oberflächenbeschaffenheit berücksichtigt werden [39, 270] als auch das Gefüge im oberflächennahen Bereich [271–273]. Erstere ist durch Bearbeitungsspuren, wie Riefen, auf der Werkstoffoberfläche gekennzeichnet. Feine Riefen sind evident und lassen sich in den Übersichtsaufnahmen der Seitenansichten der an Luft gebrochenen Zugproben vom Stahl 304mod und 304opti in den Abb. 50 und 51 beobachten.

Untersuchungen von Murali et al. [270] haben gezeigt, dass grobe Bearbeitungsspuren auf der Werkstoffoberfläche zu einer drastischen Verringerung der Lebensdauer von Stählen unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre führen. Auch Zugproben, die an Luft geprüft werden, können durch grobe Dreh- oder Schleifriefen vorzeitig versagen, was auf eine Kerbwirkung durch die Riefen selbst zurückzuführen ist [97]. Bezogen auf die zulässige Rauheit der Proben für Zugversuche unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre entsprechen die gemessenen Rauheitswerte um  $R_a \approx 0,3 \mu\text{m}$  der hier untersuchten Proben der ASTM G142-98-Norm [266] mit einem empfohlenen  $R_a$ -Wert von  $\leq 0,8 \mu\text{m}$  (s. Abschn. 4.2.1). Ob die Rauheitswerte um  $0,3 \mu\text{m}$  primär für das vorzeitige Materialversagen der instabilen Legierungen verantwortlich sind, kann an dieser Stelle nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden. Dennoch begünstigen jegliche Inhomogenitäten auf der Oberfläche, wie eben Riefen, die Adsorption und Absorption von atomarem H.

In diesem Zusammenhang nimmt auch die Güte der schützenden Oxidschicht eine wesentliche Rolle ein [274]. Im Kontext der mechanischen Bearbeitung haben Untersuchungen von Wang et al. [275] eine Abhängigkeit zwischen der Kaltverfestigung und der chemischen Konstitution der Oxidschicht der Legierung AISI 316 aufgezeigt. Demnach resultiert aus einer zunehmenden Kaltverfestigung der Oberflächenschicht eine erhöhte Verarmung der Elemente Cr und Fe unterhalb der Oxidschicht. Die schützende Oxidschicht selbst wird in zwei Zonen unterteilt. Der äußere Bereich besteht aus einzelnen Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Oxid-Partikeln (Magnetit), wohingegen die innere Schicht aus Cr-reichen Nanokristalliten aufgebaut ist. Eine Ni-Anreicherung wurde im Grenzbereich zwischen der Oxidschicht und der Me-



taloberfläche beobachtet [275]. Um die Oberflächengüte entsprechend einzustellen, bedarf es einem finalen Feinschliff oder dem Schlichten der Zugprobenoberfläche. Auch das Polieren der Oberfläche ist zulässig [97]. Für Proben, die unter  $H_2$ -Atmosphäre geprüft werden sollen, hat sich eine geringe Abtragsrate bewährt. Damit einhergehend ist eine Verfeinerung der Bearbeitungsspuren, was wiederum in einer geringeren Anfälligkeit für HEE resultiert [39].

Dennoch wird die Zone im Bereich der Zugprobenoberfläche durch den mechanischen Abtrag verfestigt. Inwiefern die Kaltverfestigung ausgeprägt ist bzw. das Gefüge örtlich modifiziert, hängt von der mechanischen Belastung beim Abtrag ab. In nichtrostenden austenitischen Stählen bewirkt eine ausgeprägte Verfestigung der Zugprobenoberfläche eine Erhöhung der Dehngrenze sowie eine Erniedrigung der Bruchdehnung bei Versuchen an Luft [97]. Im Hinblick auf das Gefüge in den oberflächennahen Zonen der Legierung AISI 304L, sind bei Betrachtung der in Abb. 24 dargestellten Querschliffe keine Auffälligkeiten zu erkennen. Eine nadelige Struktur im Randbereich der untersuchten Probe wäre ein Indiz für die Entwicklung von verformungsinduziertem  $\alpha'$ -Martensit [231, 273]. Diese Struktur ist im Gefüge des untersuchten Randbereichs von AISI 304L nicht festzustellen (vgl. Abb. 24). Dennoch zeigen die Härtemessungen innerhalb der Randzone von AISI 304L einen kleinen Anstieg der Härte von etwa 20 HV<sub>0,05</sub>, bezogen auf die Matrixhärte von  $187 \pm 7$  HV<sub>0,05</sub>, im Abstand von bis zu 50  $\mu\text{m}$  (vgl. Tab. 8). Einen signifikanten Anstieg der Härte infolge der mechanischen Probenfertigung um nahezu 100 HV<sub>0,05</sub> wie ihn *Martin et al.* [231] anhand der kommerziellen Legierung AISI 304L beobachtet haben oder *Zhang et al.* [273] anhand einer Mikrohärtedifferenz von zum Teil mehr als 150 HV<sub>0,025</sub>, ist hier nicht festzustellen. Ungeachtet dessen reagiert der Werkstoff offensichtlich über eine spannungsinduzierte Kaltverfestigung auf den mechanischen Abtrag beim Drehen. Dabei wird die Verfestigung durch das Wandern von Versetzungen, deren Agglomeration sowie die Bildung von Defekten, wie Stapelfehlern oder Verformungszwillingen, maßgeblich beeinflusst [97, 276]. Um eine erleichterte H-Adsorption durch Inhomogenität in den oberflächennahen Gefügebereichen und die damit einhergehende Sensibilisierung für eine Wasserstoffversprödung aller hier untersuchten Legierungen zu unterbinden (s. Abschn. 2.2.3), wurden die Zugproben unmittelbar nach der Fertigung lösungsgeglüht. Aufgrund der relativ hohen Gehalte an  $\delta$ -Ferrit, mit Anteilen zwischen 5 und 13 Vol.-% im Gusszustand der Proben 304mod, 304opti und 316mod (vgl. Tab. 7), ist der noch verbleibende Gehalt an Rest- $\delta$ -Ferrit im Probenzustand nach dem Lösungsglühen von Interesse, um die nötigen Ausgangsvoraussetzungen für die quantitative Bestimmung des verformungsinduzierten  $\alpha'$ -Martensits einzustellen. Aus den thermodynamisch berechneten  $T_{S_{01}}$ -Karten der Legierungen 304mod, 304opti und 316mod in den Abb. 19, 20 und 22 geht hervor, dass eine Temperatur oberhalb von etwa 1380 K (ca. 1100 °C) nötig ist, um den  $\delta$ -Ferrit im Gusszustand in Austenit umzuwandeln. Die genannte Temperatur wird nach oben durch das Zwei-Phasen-Gebiet begrenzt, dem Existenzbereich von  $\delta + \gamma$  (vgl. Abb. 23). Die Temperatur von etwa 1150 °C bei der Warmumformung erfüllt die thermische Bedingung zur Stabilisierung der einphasigen austenitischen Hochtemperaturphase.

Wegen der krz-Kristallstruktur sowohl des  $\delta$ -Ferrits als auch des  $\alpha'$ -Martensits ist eine differenzierte Quantifizierung mittels FS, XRD und EBSD nicht oder zumindest auf keine belastbare Weise möglich. Diese Tatsache ergibt sich aus den gemessenen Diffraktogrammen in Abb. 36 und den EBSD-Analysen in Abb. 40, in denen nicht explizit zwischen  $\delta$ -Ferrit und  $\alpha'$ -Martensit unterschieden werden kann. Daher ist es notwendig, den Gehalt an  $\delta$ -Ferrit nach dem Lösungsglühen zu quantifizieren und bei der Bewertung des entwickelten Gehaltes an  $\alpha'$ -Martensit zu berücksichtigen. Nach dem Lösungsglühen

erreichen fast alle Proben einen  $\delta$ -Ferritgehalt von unter 0,5 Vol.-%. Lediglich das System 304opti weicht von diesem Wert ab. Hier liegt der Anteil an  $\delta$ -Ferrit bei rund 1 Vol.-%. Was hierbei allerdings nicht ausgeschlossen werden kann, ist eine partiell thermisch induzierte martensitische Umwandlung während des Abschreckens von der Lösungsglühtemperatur. Ein Indiz für eine vorzeitige martensitische Transformation im Bereich der RT sind die Ergebnisse bzgl. der Bestimmung der  $M_s$ -Temperatur mittels Härteprüfung und Dilatometrie (vgl. Tab. 30). Demnach suggerieren die Messergebnisse für die Legierung 304opti einen Anteil an  $\text{krz-}\alpha'$ -Martensit bereits bei RT, da die experimentell ermittelte  $M_s$ -Temperatur wenige Kelvin oberhalb der RT liegt.

Die Korngröße hat nicht nur einen Einfluss auf die Verfestigung, sondern auch auf den Widerstand gegen Wasserstoffversprödung. An Luft macht sich die Verfestigung durch eine geringe Korngröße erst unterhalb einer mittleren KG von 10  $\mu\text{m}$  [277] durch eine Erhöhung der Dehngrenze und Zugfestigkeit bemerkbar. Mit abnehmender KG bis zu einer mittleren KG von etwa 1  $\mu\text{m}$  wird der Feinkorneffekt deutlicher [278], unterhalb einer KG von 1  $\mu\text{m}$  ist die Festigkeitssteigerung signifikant [279]. Gemäß der Beziehung nach *Hall* [280] und *Petch* [281] geht die Korngröße mit  $d_{\text{KG}}^{-1/2}$  in die Festigkeit ein. Ebenfalls einhergehend mit einer Verringerung der KG auf  $\leq 20 \mu\text{m}$  ist die Steigerung der thermischen Austenitstabilität durch eine daraus resultierende Erniedrigung der  $M_s$ -Temperatur [278, 282, 283]. Dies trifft allerdings nur in Bezug auf eine athermische Martensitumwandlung zu. Die mechanische Stabilität der austenitischen Phase ist hingegen unabhängig von der KG [278]. Dies begründen die Autoren mit dem sog. Varianten-Beschränkungs-Effekt (engl. variant restriction effect). Bei den Varianten handelt es sich um die in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Orientierungsvarianten der sich bei der verformungsinduzierten Martensitumwandlung nach dem Kurdjumov-Sachs-Mechanismus bildenden  $\alpha'$ -Martensitkristalle. Der im Zugversuch verformungsinduziert entstehende  $\alpha'$ -Martensit besitzt eine Textur in der kristallografischen  $\langle 101 \rangle_{\alpha'}$ -Richtung, welche wiederum annähernd parallel zur Belastung ausgerichtet ist. Als Ursache dafür beschreiben *Matsuoka et al.* [278] eine Aktivierung von charakteristischen Orientierungsvarianten, die zu einer Aufhebung der anisotropen Transformationsdehnung infolge der Zugdehnung führen können. Dadurch ist eine multivariante Transformation für die  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Umwandlung nicht erforderlich, mit der Folge, dass die martensitische Umwandlung durch eine Kornfeinung nicht unterdrückt wird. In diesem Fall erfolgt die martensitische Umwandlung auf einzelnen Orientierungsvarianten und ist somit unabhängig von der mechanischen Stabilisierung des Austenits durch eine Verringerung der Korngröße [278].

Losgelöst von dem festigkeitssteigerndem Effekt einer abnehmenden KG, begünstigt diese unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre eine Erhöhung des Widerstands gegen Wasserstoffversprödung [284–286]. In diesem Kontext haben *Macadre et al.* [286] durch Untersuchungen des metastabilen Systems Fe-16Cr-10Ni einen signifikanten Abfall der Duktilität bei einer KG oberhalb von 6  $\mu\text{m}$  festgestellt. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten wärmebehandelten Zugproben wiesen eine KG zwischen etwa 40 und 60  $\mu\text{m}$  bzw. eine KG-Zahl, gemäß ASTM E112 [132], zwischen 6 und 5 auf (vgl. Abb. 27). Damit unterscheidet sich zum einen die Feinkornhärtung zwischen den Stählen nur moderat, zum anderen wird der Widerstand gegen die Wasserstoffversprödung durch die Korngröße, wenn überhaupt, nur unbedeutend beeinflusst. Folglich sind die Probenzustände und damit auch die Ausgangsvoraussetzungen für die Zugversuche aller Proben vergleichbar.

### 5.1.1 Deformation an Luft

#### Werkstoffreaktion auf die plastische Verformung

Um die Resultate aus den unter verschiedenen atmosphärischen Versuchsbedingungen durchgeführten Zugversuche miteinander vergleichen zu können, erfolgten alle Versuche mit identischen Parametern. Dazu gehört auch die Dehnrates bzw. Verformungsgeschwindigkeit, welche in Anlehnung an ASTM G129 [234] mit einer Dehnrates von  $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  moderat ausfiel. Eine Verformungsgeschwindigkeit deutlich oberhalb von  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  führt zu adiabatischen Bedingungen, die Probe erwärmt sich. Dies hat einen Anstieg der Zugfestigkeit sowie einen Abfall der Fließgrenze zur Folge [65]. Die Verformungsgeschwindigkeit selbst beeinflusst die Ausbildung von  $\alpha'$ -Martensit innerhalb der instabilen Legierungen [287]. Hohe Verformungsgeschwindigkeiten können bereits zu Beginn der Einschnürung der Zugproben einen merklichen Temperaturanstieg auf etwa  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  in der Probe hervorrufen [282]. Mit abnehmender Dehnrates läuft dagegen die plastische Verformung zunehmend isotherm ab, was auf die Wärmeabfuhr infolge der längeren Deformationszeit zurückzuführen ist. Folglich erreicht die Probe nicht so hohe Temperaturen, wie es bei einer hohen Dehnrates der Fall ist. Dieser Umstand begünstigt einen mit der Dehnung annähernd linear zunehmenden Gehalt an  $\alpha'$ -Martensit, allerdings erst bei einem erhöhten Deformationsgrad [282]. Ein solcher linearer Zusammenhang zwischen der Dehnung und der Ausbildung des  $\alpha'$ -Martensits ist ebenfalls anhand der hier untersuchten instabilen Legierungen vom Typ 304 zu beobachten (vgl. Abb. 43 und 44).

Bei Betrachtung der zyklischen Spannungs-Dehnungs-Diagramme in den Abb. 25 und 26 fallen vor allem die beiden instabilen ModLeg 304mod und 304opti durch eine vergleichsweise geringe Bruchdehnung und insbesondere durch einen sekundären Festigkeitsanstieg auf. Demgegenüber verhält sich die instabile RefLeg AISI 304L, bei Betrachtung der konventionellen Spannungs-Dehnungs-Diagramme, äquivalent zu den Verläufen der stabilen Legierungen AISI 316L, 305mod und 316mod, welche durch eine ausgeprägte Bruchdehnung von mehr als 50 % bei einer moderaten Festigkeit von etwa 600 MPa gekennzeichnet sind (vgl. Tab. 9). Im Hinblick auf die instabilen ModLeg 304mod und 304opti macht sich vor allem der signifikante Festigkeitsanstieg bereits bei einem geringen Verformungsgrad, oberhalb einer technischen Dehnung von 10-15 %, bemerkbar (vgl. Abb. 25). Dieser Festigkeitsanstieg wird durch eine parallel verlaufende Martensitumwandlung begleitet, wie dies aus Abb. 43 hervorgeht. Ebenfalls ist anhand der Legierung AISI 304L ein von der Verformung abhängiger Anstieg des Gehaltes an  $\alpha'$ -Martensit zu erkennen. Dieser äußert sich allerdings nicht durch einen ausgeprägten Anstieg der Festigkeit. Zudem fällt die martensitische Umwandlung in AISI 304L deutlich moderater aus als in den Systemen 304mod und 304opti (vgl. Abb. 25 und 43). Die mit der martensitischen Umwandlung einhergehende Festigkeitssteigerung korreliert mit den thermodynamisch berechneten volumetrischen Spannungen infolge der Umgitterung (vgl. Tab. 31). Je höher der Betrag der volumetrischen Spannungen, umso ausgeprägter ist die Festigkeitssteigerung. Bei den mittels Feritscope ermittelten Martensitgehalten in Abb. 43 sind nur die im entlasteten Zustand gemessenen Gehalte an  $\alpha'$ -Martensit relevant. Die Abweichungen der unter Belastung bzw. unter Spannung gemessenen Martensitgehalten zu den im entspannten Zustand ermittelten Werten, ist auf den inversen magnetoelastischen Effekt (Villari-Effekt) zurückzuführen. Grundlage für diesen Effekt ist die Tatsache, dass durch eine mechanische Belastung des ferromagnetischen Werkstoffs bzw. dessen ferromagnetischen Gefügebestandteilen eine Änderung der magnetischen Eigenschaften

induziert wird. Der Villari-Effekt ist durch eine reversible Änderung der magnetischen Eigenschaften (Permeabilität) gekennzeichnet [288–290]. Die mechanische Beanspruchung des Materials bewirkt durch die eingeprägte Spannung eine Umorientierung der gleich polarisierten Weißschen Bezirke (Elementarmagneten bzw. magnetisierte Domänen) in Richtung der Belastung. Infolgedessen ändert sich die Permeabilität der ferromagnetischen Gefügebestandteile, was wiederum bei konstanter Feldstärke zu einer Änderung der magnetischen Flussdichte führt und letztlich eine Verschiebung der Hysteresekurve der magnetischen Flussdichte und der Feldstärke nach sich zieht [290, 291].

### Verformungsinduzierte Verfestigung

Die signifikante dehnungsabhängige Zunahme der Festigkeit innerhalb der Legierungssysteme 304mod und 304opti ist ebenfalls anhand der Verfestigungsrate, dargestellt in Abb. 28, ersichtlich. Demnach stagniert (304mod) oder erhöht sich (304opti) die Verfestigungsrate über ein limitiertes Dehnungsintervall. Insbesondere der Anstieg der Verfestigungsrate ist von metastabilen austenitischen CrNi-Stählen in der Literatur bekannt [133, 292–294]. Auch im Zusammenhang mit der Legierung AISI 304L wurde eine sekundäre Verfestigung beobachtet, allerdings erst unterhalb von 0 °C [292–294] oder in Abhängigkeit der Verformungsgeschwindigkeit beim Zugversuch [287, 295], wobei eine Verringerung der Dehnrates zu einem Anstieg der Verfestigungsrate in metastabilen Stählen führen kann. Die signifikante Abnahme der Verfestigung, zu Beginn der Beanspruchung vom Legierungssystem AISI 304 unterhalb RT, führen die Autoren *De et al.* [294] auf die nachgewiesene Bildung von  $\epsilon$ -Martensit zurück, welcher mit fortschreitender Verformung wiederum zu  $\alpha'$ -Martensit umwandelt und so zu einem sekundären Anstieg der Verfestigungsrate führt. Während die Zunahme der Verfestigungsrate durch  $\alpha'$ -Martensit mit den Ergebnissen dieser Arbeit korreliert, kann der Einfluss von  $\epsilon$ -Martensit auf die Verfestigungsrate nicht bestätigt werden. Dies wird nachvollziehbar bei Betrachtung der instabilen Legierung AISI 304L. Aus den Zugversuchen bei RT konnte anhand der Zugproben kein  $\epsilon$ -Martensit im Bereich der Dehnungen von 5, 10, 20, 25 und 55 % quantifiziert werden (vgl. Tab. 20). Dieses Ergebnis korreliert mit den XRD-Messungen von *Shen et al.* [296] anhand des Systems AISI 304L. Dabei konnten die Autoren während dehnungskontrollierter Zugversuche bis zu einer Dehnung von rund 65 % keinen  $\epsilon$ -Martensit quantifizieren [296]. Dennoch ist ein Abfall der Verfestigungsrate von AISI 304L zu beobachten. Noch deutlicher sind die Ergebnisse in Bezug auf die stabilen Legierungen 305mod und 316mod. Diese weisen keine Phasenumwandlung im Verlauf der plastischen Verformung auf, trotzdem sackt die Verfestigungsrate der stabilen Legierungen ab. Folglich ist eher ein Schädigungsmechanismus für die Abnahme der Verfestigungsrate verantwortlich als die Bildung von  $\epsilon$ -Martensit.

Nach *De et al.* [294] und *Talonen* [297] lassen sich ausgeprägte Verläufe der Verfestigungsrate in vier Stadien unterteilen, wobei erstere überwiegend auf die Charakteristika unterhalb von RT eingehen. *Talonen* [297] hingegen beschreibt die Verfestigungsrate allgemein. Demnach wird im Stadium I der anfängliche Abfall auf einen Erweichungseffekt durch die Nukleation von spannungsinduziertem  $\alpha'$ -Martensit zurückgeführt. Dieser Bereich entspricht etwa der Zone mit einer signifikant zunehmenden  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Umwandlungsrate (vgl. Abb. 44) [297]. Das Stadium II wird erst mit einer leichten Verzögerung durch die Bildung von  $\alpha'$ -Martensit eingeleitet. Dies wird mit dem Effekt der Dispersionshärtung erläutert. Genauer gesagt gilt, dass erst eine Dispersion von entstehenden Martensitinseln, in Form einer inhomogenen plastischen Deformation, einen effektiven Beitrag zur Verfestigung leistet [298],

was sich wiederum durch einen Anstieg der Verfestigungsrate äußert [297]. Im Stadium III entstehen zunehmend Agglomerationen an  $\alpha'$ -Martensit, welche das Material durchdringen. Begleitet wird dieser Prozess durch eine Veränderung des Verformungsmechanismus. Dabei ist die Deformation soweit fortgeschritten, dass die Verformungsfähigkeit des Austenits ausgereizt ist und folglich auch der  $\alpha'$ -Martensit deformiert wird. Dadurch nimmt der Beitrag des  $\alpha'$ -Martensits zur Fließspannung mit steigenden Volumengehalten eine zunehmend dominierende Rolle ein. Ungeachtet dessen, trägt der schwindende austenitische Phasengehalt einen wesentlichen Teil der plastischen Verformung, was anhand einer weiterhin steigenden Kaltverfestigung zu beobachten ist. Allerdings nimmt die Steigung der Verfestigungsrate analog mit dem zunehmenden  $\alpha'$ -Martensitanteil ab, bis die maximale Verfestigungsrate erreicht wird [297]. Beim Erreichen des Stadiums IV ist die Matrix, bis auf geringe Gehalte an Restaustenit, nahezu vollständig in  $\alpha'$ -Martensit umgewandelt. Die plastische Verformung wird hier überwiegend durch den  $\alpha'$ -Martensit getragen, die verbliebenen austenitischen Anteile spielen keine Rolle mehr. Daraus resultiert die Abnahme der Verfestigungsrate bis zum Versagen der Probe [297]. Passend dazu deuten die lokalen EBSD-Aufnahmen der instabilen Legierungen 304mod und 304opti in Abb. 40, sowie die globalen FS- und XRD-Messungen bzgl. der Gehalte an  $\alpha'$ -Martensit in Tab. 19 und in Abb. 36, auf eine überwiegend martensitische Matrix mit geringen Anteilen an Restaustenit hin.

Im Gegensatz zu den instabilen Legierungen, ausgenommen AISI 304L, weisen die stabilen Systeme AISI 316L, 305mod und 316mod keine Stagnation bzw. keinen Anstieg der Verfestigungsrate auf (vgl. Abb. 29). Dies ist mit der ausbleibenden Phasenumwandlung innerhalb der stabilen Stähle zu erklären. Trotz einer extremen plastischen Verformung während der Zugversuche konnten in keiner der stabilen Legierungen martensitische Anteile quantifiziert werden (vgl. Tab. 19 und Abb. 35, 36 und 40). Dennoch verfestigen die stabilen Legierungen mit zunehmendem Umformgrad (vgl. Abb. 26). Dies macht sich insbesondere durch den Anstieg der Härte nach dem Materialversagen bemerkbar (vgl. Tab. 12 und Abb. 30). Dieser Effekt basiert allerdings nicht auf der Bildung von  $\epsilon$ -Martensit, wie dies aus den EBSD-Aufnahmen (vgl. Abb. 40) und den XRD-Messungen (vgl. Abb. 35 und 36) hervorgeht, sondern auf der Ausbildung von Scherbändern in Form von SF und Zwillingen [299, 300]. Diese Tatsache wird qualitativ durch die Reflexverbreiterungen der ModLeg 305mod und 316mod in Abb. 37 bestätigt.

Bei Betrachtung der Verfestigungsexponenten in Tab. 10 fallen ebenfalls die  $n$ -Werte der instabilen Legierungen 304mod und 304opti auf, wobei die Verfestigungsexponenten des Systems 304opti mit Abstand die höchsten Werte bzgl.  $n_{2-20}$  und  $n_{2-A_g}$  erreichen. Im Gegensatz dazu fügen sich die  $n$ -Werte in Tab. 10 des instabilen Stahls AISI 304L im Bereich der stabilen Stähle ein, so dass sich die instabile Legierung AISI 304L anhand der  $n$ -Werte nicht von den stabilen Stählen unterscheidet. Zu berücksichtigen ist bei der Ermittlung des Verfestigungsexponenten von instabilen Legierungen, dass der Anstieg der Fließkurve nicht konstant ist, sondern im Zusammenhang mit dem Deformationsgrad steht [97]. Durch die zusätzliche Verfestigung, infolge der verformungsinduzierten Phasenumwandlung, eignet sich der Verfestigungsexponent nicht als Kriterium zur Beschreibung der Verfestigung von metastabilen Stählen [301]. Dennoch soll der Verfestigungsexponent zur Bewertung der Verfestigung betrachtet werden, allerdings in partieller Form. In diesem Kontext zeigt Tab. 11 die partiell bestimmten Verfestigungsexponenten aller hier untersuchten Legierungen. Wie aus den Ergebnissen hervorgeht, können zu Beginn der plastischen Verformung anhand der  $n_{2-7}$ -Werte der betrachteten

Legierungen die instabilen Systeme von den stabilen Legierungen nicht differenziert werden. Dabei fällt auf, dass die instabile Legierung 304opti den geringsten  $n_{2-7}$ -Wert mit 0,283 erzielt, während die instabile Legierung 304mod den höchsten  $n_{2-7}$ -Wert mit 0,337 erreicht. Erst mit fortschreitender Deformation, ausgehend vom bereits stark plastisch verformten Bereich, welcher durch die  $n_{10-15}$ - und  $n_{10-A_g}$ -Werte beschrieben ist, lassen sich die instabilen Legierungen von den stabilen Stählen durch einen signifikanten Anstieg unterscheiden. Verantwortlich für die deutliche Zunahme der  $n$ -Werte ab  $\epsilon_w = 10\%$  ( $\epsilon_t = 10,5\%$ ) der instabilen Legierungen ist die martensitische Phasenumwandlung, die sich zunehmend bemerkbar macht (vgl. Abb. 43). Die signifikante Festigkeitssteigerung der instabilen Legierungen spiegelt sich auch in der Härte wider (vgl. Abb. 30). In diesem Kontext zeigt Tab. 12 die Entwicklung der Härte durch die plastische Deformation in Relation zur Härte im lösungsgeglühtem Zustand. Auch hier ist ersichtlich, dass die Härte der instabilen Legierungen im Vergleich zu den stabilen Stählen beträchtlich zunimmt. Dies wird vor allem unter Berücksichtigung des Verfestigungsfaktors aus Tab. 12 deutlich.

### **Einfluss des $\alpha'$ -Martensits auf die Duktilität**

Anhand der technischen Spannungs-Dehnungs-Diagramme der instabilen Legierungen AISI 304L, 304mod und 304opti in Abb. 25 und den gemessenen Gehalten an  $\alpha'$ -Martensit in Abb. 43 und Tab. 19 ist ein Zusammenhang zwischen der Bruchdehnung sowie der Verfestigung und dem Anteil der verformungsinduziert entstehenden martensitischen Phase abzuleiten. Je höher der Gehalt an  $\alpha'$ -Martensit ist, umso höher ist die Festigkeit, jedoch zu Lasten der Duktilität (Bruchdehnung und -einschnürung) [302]. Die sich daraus ergebende Annahme, dass die martensitische Phasenumwandlung zwangsläufig zu einer Verschlechterung der Dehnung führt, ist nur bedingt richtig. Viel mehr ist entscheidend, wann und in welchem Maße die martensitische Phasenumwandlung einsetzt [303]. Daher zeigen auch vollständig stabile Legierungen kein optimales Dehnverhalten [282]. Hohe Dehnungen werden erst durch eine Martensitumwandlung induziert. Dieser Effekt ist auf die Unterdrückung der Einschnürung infolge der martensitischen Transformation zurückzuführen [303]. Entsteht der Martensit sukzessiv mit zunehmender Verformung, wird die Fließkraft lokal, infolge der martensitischen Verfestigung, erhöht. Der Prozess der Einschnürung wird dadurch behindert. Das Fließen konzentriert sich daraufhin auf die umgebenden austenitischen Gefügebereiche, wodurch wiederum die Dehnung ansteigt. Darüber hinaus werden durch die martensitische Phasenumwandlung lokale Spannungsspitzen abgebaut und somit die örtliche Tendenz für die Bildung von Mikrorissen erniedrigt. Der Spannungsabbau durch die Phasenumwandlung kann ebenfalls im Bereich der Risspitzen von Mikrorissen erfolgen [282]. Der sukzessiv zunehmende Martensitgehalt der instabilen Legierungen macht sich, wie bereits erläutert, durch eine wesentliche Erhöhung des Verfestigungsexponenten bemerkbar (vgl. Tab. 11). Unter Berücksichtigung der instabilen Legierungen mit den höchsten Martensitgehalten nach dem Versagen im Zugversuch, kann anhand der Ergebnisse von 304mod und 304opti keine ausgeprägte Bruchdehnung beobachtet werden. Vielmehr weisen diese Legierungen ein vorzeitiges Materialversagen im Vergleich zu den anderen Stählen auf (vgl. Abb. 25, 26 und Tab. 9). Dies äußert sich auch bei Betrachtung der ermittelten Verformungsenergien in Tab. 18. Demnach weisen die instabilen Legierungen 304mod und 304opti die geringsten Verformungsenergien auf. Interessant ist in diesem Zusammenhang das mechanische Verhalten der instabilen Legierung AISI 304L. Trotz der anhand Abb. 43 und Tab. 19 nachgewiesenen (dehnungsabhängigen) martensitischen Umwandlung, zeigt das System AISI 304L

weder eine sekundäre Zunahme der Festigkeit (vgl. Abb. 25) noch einen Anstieg der Verfestigungsrate (vgl. Abb. 28). Das Dehnungsverhalten der instabilen Legierung AISI 304L ist, ungeachtet des Martensitgehalts von etwa 18 Vol.-%, vergleichbar mit denen der stabilen Systeme, was auch unter Berücksichtigung der Verformungsenergie in Tab. 18 zu erkennen ist. Folglich ist die Existenz von geringen Anteilen an Verformungsmartensit nicht gänzlich als negativ zu werten.

Das völlig unterschiedliche Dehnungsverhalten der instabilen Legierung AISI 304L gegenüber den ModLeg 304mod und 304opti deutet auf einen maßgeblichen Einfluss der martensitischen Phase hin. Demnach wird das Dehnungsverhalten durch den entstehenden Martensit zunächst positiv beeinflusst und zugleich limitiert. Der vorteilhafte Einfluss des Martensits auf das Dehnungsverhalten ist durch einen kritischen Martensitgehalt begrenzt. Das Maximum der Dehnung wird erreicht, wenn der Gehalt an  $\alpha'$ -Martensit ca. 50 Vol.-% beträgt [282]. Andererseits wirkt sich nach den Ausführungen von *Bressanelli & Moskowitz* [304] die martensitische Phasenumwandlung auf die Dehnung erst positiv aus, wenn diese zu Beginn der Einschnürung einsetzt und auch nur einen limitierten Anteil aufweist. Andernfalls behindert der Martensit aufgrund der geringen Verformungsfähigkeit die plastische Deformation. Auch die Verteilung des  $\alpha'$ -Martensit hat einen wesentlichen Einfluss auf die resultierende Dehnung [305]. In diesem Kontext haben *Talonen et al.* [295] eine abrupte Änderung der Fließspannung und eine damit einhergehende Verzögerung der Martensitumwandlung oberhalb eines Martensitgehalts von 30 Vol.-% beobachtet. Ursache dafür ist den Autoren nach die Ausbildung eines geschlossenen martensitischen Netzwerkes, wodurch die plastische Verformung der darin enthaltenen austenitischen Phasen erschwert und somit auch die  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Umwandlung behindert wird. Insofern kann gefolgert werden, dass sich die martensitische Umwandlung in Bezug auf das Dehnungsverhalten von AISI 304L günstig auswirkt, wohingegen die Duktilität der Legierungen 304mod und 304opti durch den jeweils signifikanten Gehalt an  $\alpha'$ -Martensit erniedrigt wird.

### **Verformungsabhängige Änderung der elastischen Werkstoffeigenschaften**

Anhand der Messdaten aus den zyklischen Zugversuchen konnte eine Abnahme der E-Moduln in Abhängigkeit des Umformgrades beobachtet werden und das unabhängig davon, ob die instabilen oder die stabilen Legierungen betrachtet wurden (vgl. Abb. 31 und 32). Dabei ähnelt der Verlauf des E-Moduls der instabilen kommerziellen Legierung AISI 304L in Abb. 31 den Verläufen der stabilen Systeme AISI 316L, 305mod und 316mod in Abb. 32. Die stabilen Stähle sind gekennzeichnet durch eine diskontinuierliche verformungsabhängige Abnahme der E-Moduln, wobei die Erniedrigung zwischenzeitlich stagniert. Grundsätzlich ist die Abnahme des E-Moduls u. a. von austenitischen Stählen in Abhängigkeit der Deformation in der Literatur als duktile Schädigung (engl. ductile damage) bekannt [97, 268, 282, 287, 306–313]. Dabei kann die Verringerung des E-Moduls, am Beispiel der instabilen Legierungen X12CrNi17-7 und X12CrNi18-8, zwischen 22 und 16 % betragen [282]. Diese Werte stimmen gut mit der Abnahme des jeweiligen E-Moduls von etwa 22 bzw. 18 % der hier betrachteten kommerziellen Stähle AISI 304L resp. AISI 316L überein. Dagegen fällt die verformungsabhängige Abnahme der E-Moduln aller ModLeg mit Werten um 10 % geringer aus. Ein Unterschied in Bezug auf die Verläufe respektive die Abnahme der E-Moduln zwischen den instabilen und den stabilen Legierungen ist nicht zwangsläufig zu beobachten [282]. Auch eine unverzügliche Abnahme des E-Moduls durch die einsetzende plastische Verformung ist nicht die Regel, zumal das Legierungssystem X3CrNiMoNbN23-17 einen geringen Anstieg des E-Moduls, wenn auch nur

moderat (um 2%), zu Beginn der Verformung bei einem geringen Verformungsgrad aufweist, bevor der E-Modul mit fortschreitender Verformung um etwa 20% abfällt [97].

Anhand der mittels DMS-Messdaten ermittelten E-Moduln, konnte ebenfalls ein geringer Anstieg von 5% beobachtet werden (vgl. Tab 14). In nachfolgenden Untersuchungen mit kürzeren Belastungszyklen von  $\epsilon_t = +0,5\%$  wurde nicht zwingend ein Anstieg des E-Moduls beobachtet. Im Fall eines Anstiegs fiel dieser mit maximal 3% oder mit etwa +6 GPa relativ moderat aus. Auf Grundlage dieser geringen Unterschiede kann eine eindeutige Zunahme des E-Moduls zu Beginn der plastischen Verformung nicht bestätigt werden. Die Erniedrigung des E-Moduls basiert auf einer mikroskopischen Schädigung, welche sich beim Deformationsprozess makroskopisch auswirkt [313–315]. Ausgehend von bereits im Ausgangszustand vorhandenen Mikrorissen und Mikro- respektive Nanoporen, können sich diese Mikrodefekte im Zuge der Verformung ausdehnen und koaleszieren. Unterstützt wird die Schädigung durch örtliche Materialtrennungen infolge von lokalen Spannungskonzentrationen in der Peripherie von Einschlüssen, Korngrenzen und/oder Inhomogenitäten. Im Wesentlichen ist die Schädigung durch die Prozesse der Nukleation, Propagation und Koaleszenz von Mikrodefekten gekennzeichnet [313]. Dieser Mechanismus ist, gemäß dem Modell von *Sancho et al.* [308], in Abb. 103 schematisch dargestellt und um den Mechanismus der Phasenumwandlung erweitert. Als Pendant zu den hier betrachteten Einschlüssen können Mikrorisse angesehen werden. Die Abnahme des E-Moduls mit zunehmender Last ist auf eine Entfestigung durch die Ausbreitung und die Vermehrung von Mikrodefekten (Risse, Poren) zurückzuführen [316]. Im plastischen Bereich verläuft die Schädigung im Gefüge zunächst homogen. Oberhalb der Gleichmaßdehnung, zu Beginn der Einschnürung, wird der Werkstoff zunehmend instabil, wodurch die Schädigung lokalisiert wird, was wiederum zu einer inhomogenen Schädigung führt. Dabei wird die fortschreitende Schädigung zunehmend durch einen Riss dominiert und führt letztlich durch Entfestigung zum Materialversagen. Im Gegensatz zur spröden Schädigung durch die Ausbreitung von Mikrorissen dominiert in Anbetracht der duktilen Schädigung das Wachstum von Mikroporen [313].

Konträr zu den Verläufen der stabilen Stähle – AISI 304L inbegriffen – zeichnen sich die instabilen ModLeg 304mod und 304opti durch ein sekundäres Maximum der E-Moduln aus, nach dem Durchlaufen eines örtlichen Minimums (vgl. Abb. 31). Dieser Effekt wird unabhängig von der Dehnrage beobachtet und steht im Zusammenhang mit der verformungsinduzierten Martensitbildung [282]. Diese Schlussfolgerung kann auch auf die Ergebnisse in dieser Arbeit übertragen werden. Obwohl die kommerzielle Legierung AISI 304L parallel zu den instabilen ModLeg 304mod und 304opti Verformungsmartensit aufweist (vgl. Tab. 13), ist anhand der zusammengefassten Verläufe in Abb. 44 kein sekundärer Anstieg des E-Moduls von AISI 304L ersichtlich. Allerdings muss bei dieser Betrachtungsweise der signifikant höhere Gehalt an  $\alpha'$ -Martensit in den Legierungen 304mod und 304opti berücksichtigt werden (vgl. Tab. 13). Aus den Resultaten in Abb. 44 ist abzuleiten, dass Martensitgehalte oberhalb von rund 50 Vol.-% einen sekundären Anstieg der E-Moduln bewirken. Im Hinblick auf die analytische Betrachtung der duktilen Schädigung von austenitischen CrNi-Stählen haben *Egner & Skoczzeń* [316] die thermisch- bzw. verformungsinduzierte Martensitumwandlung berücksichtigt. Aus den Untersuchungen geht eine mit der Phasenumwandlung einsetzende Verzögerung der Schädigung einher. Je höher der entstehende Gehalt an  $\alpha'$ -Martensit ist, umso schwächer fällt die Schädigung aus [316, 317]. Begründet wird die verzögerte Schädigungsentwicklung durch die entstehenden Druckspannungsfelder und die starke plastische Verfestigung im Bereich der



nukleierenden martensitischen Phasen [316]. Wie sich die Phasenumwandlung im Zugversuch auf die Schädigung auswirkt, zeigt *Ryś* [306] anhand Abb. 104 in Anlehnung an die Untersuchungen von *Egner & Skoczeń* [316]. Auffallend in der Darstellung ist die sekundäre Verfestigung infolge der Phasenumwandlung. Parallel dazu zeigen die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten instabilen Legierungen 304mod und 304opti einen ähnlichen Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurven mit einer sekundären Zunahme der Festigkeit bei RT (vgl. Abb. 25). Der beobachtete ausgeprägte Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurven von 304mod und 304opti ist auf den Effekt der Schädigung mit gleichzeitiger Phasenumwandlung zurückzuführen. Verantwortlich für die Festigkeitssteigerung ist sowohl die martensitische Umwandlung selbst als auch der martensitische Phasenanteil. Gegenüber der austenitischen Phase ist die Fließspannung der martensitischen Phase bedeutend höher, was letztlich in einer höheren Festigkeit mündet [316]. Die Komponente der Schädigung in den Spannungs-Dehnungs-Diagrammen der Legierungen 304mod und 304opti wird aus der Entwicklung des E-Moduls ersichtlich. Wie aus der Abb. 31 hervorgeht, nimmt der E-Modul der dargestellten Legierungen zu Beginn der Verformung ab. Dieser Verlauf entspricht der bereits erläuterten Schädigung durch Mikrodefekte. Mit zunehmender Beanspruchung steigt der E-Modul der Legierungen 304mod und 304opti an. Dieser Effekt ist auf den zunehmenden Einfluss der martensitischen Phase zurückzuführen. Der Martensitanteil liegt zum Zeitpunkt der Zunahme des E-Moduls oberhalb von 20 Vol.-%. Mit weiter ansteigendem Martensitgehalt nimmt auch der E-Modul zu. Mikroskopisch betrachtet, reagiert die austenitische Phase elastoplastisch oder mit einer Phasenumwandlung auf die zunehmende Deformation. Im Gegensatz dazu antwortet die martensitische Phase ausschließlich elastisch auf die Verformung, was aufgrund der hohen Fließspannung des Martensits zu einer Erhöhung des E-Moduls beiträgt.

Im Zusammenhang mit den magnetischen Eigenschaften des  $\alpha'$ -Martensits könnte auch die magnetische Kopplung den Anstieg des E-Moduls bei entsprechenden  $\alpha'$ -Martensitgehalten begünstigen. Die thermische Zunahme des E-Moduls bei der  $\alpha \rightarrow \gamma$ -Umwandlung wird durch das Aufbrechen der magnetischen Kopplung beschrieben. Umgekehrt haben ferritische Stähle bei RT einen um 5 % höheren E-Modul als Austenite [29]. Diese Zusammenhänge deuten darauf hin, dass mit steigenden Gehalten der  $\alpha'$ -Phase die magnetische Kopplung zunehmend dominiert, wodurch zunächst die Abnahme des E-Moduls durch die mikroskopische Schädigung kompensiert wird. Überwiegt der Anteil der  $\alpha'$ -Phase, machen sich die Eigenschaften der krz-Kristallstruktur zunehmend bemerkbar und führen schließlich zum Anstieg des E-Moduls.

### Fraktographische Untersuchungen

Fraktografisch betrachtet, zeigen alle in Luft geprüften Zugproben ein duktileres Versagensmuster, was durch eine starke plastische Verformung (Einschnürung / Scherlippen) gekennzeichnet ist. Das äußere Erscheinungsbild der Bruchflächen entspricht dem Charakteristikum eines Trichter-Kegel-Bruchs (vgl. Abb. 45 und 46). Bestätigt wird der duktile Gleitbruch in allen Zugproben anhand der Bruchflächenanalyse mittels REM im topografischen SE-Kontrast. Wie aus den Abbildungen 49 bis 53 hervorgeht, weisen alle Proben ausnahmslos duktile Bruchwaben auf. Dennoch ist das Ergebnis in Bezug auf die instabilen ModLeg 304mod und 304opti durchaus interessant. Trotz des überwiegenden Anteils an  $\alpha'$ -Martensit von mehr als 80 Vol.-% (304mod) respektive nahezu 100 Vol.-% (304opti), wie dies auch aus den Abb. 40 und 41 hervorgeht, zeigen die Legierungen 304mod und 304opti anhand der

Bruchflächen keinesfalls Charakteristika, die auf ein sprödes bzw. zum Teil sprödes Materialversagen hindeuten, zumal auch die Bruchdehnung der genannten Legierungen zu Gunsten der Festigkeit, durch die hohen Martensitanteile, herabgesetzt wird und die Legierungen dennoch eine Einschnürung aufweisen (vgl. Abb. 25). Obwohl die hohen Gehalte an  $\alpha'$ -Martensit von 304mod und 304opti zu einer Reduktion der Duktilität beitragen, verhält sich der krz- $\alpha'$ -Martensit, im Gegensatz zum trz-Martensit von kohlenstoffreichen Legierungen, nicht zwangsläufig spröde. Zu einem vergleichbaren Ergebnis kommen *Hecker et al.* [318] nach Untersuchungen der Bruchfläche von Zugproben des Systems 304, welche im Temperaturbereich von 50 bis  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  geprüft wurden und ebenfalls signifikante Anteile an Martensit aufwiesen. Das vorzeitige Materialversagen führen die Autoren auf eine Sättigung der martensitischen Umwandlung und die damit einhergehende Verringerung der Verfestigungsrate zurück [318].

### Martensitische Umwandlungsfolge im Kontext der Stapelfehlerenergie

Wie bereits im Abschn. 2.3.2 erläutert, wird die Entstehung von  $\alpha'$ -Martensit in der Literatur kontrovers diskutiert. Zum einen wird die vorherige Existenz von  $\epsilon$ -Martensit als Zwischenstufe für den daraus respektive darin entstehenden  $\alpha'$ -Martensit vorausgesetzt [75, 79–81], zum anderen wird die Annahme vertreten, dass sich der  $\alpha'$ -Martensit in Zonen mit einer hohen Versetzungsdichte ausbildet und somit direkt innerhalb der austenitischen  $\gamma$ -Phase entsteht [82]. Einen entscheidenden Beitrag leisten in diesem Zusammenhang die Temperatur und damit einhergehend auch die SFE [75, 83]. Die Autoren *De et al.* [294] haben die Legierung vom Typ AISI 304 abhängig von der Korngröße (8 und 58  $\mu\text{m}$ ) und Temperatur (25 bis  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) mittels Zugversuchen geprüft. Als Resultat konnten die Autoren eine Kausalität bzgl. der Entwicklung von verformungsinduziertem  $\epsilon$ -Martensit und der Korngröße sowie der Temperatur beobachten. Demnach entsteht  $\epsilon$ -Martensit unter einer plastischen Verformung zwischen etwa 5 und 30 %, wobei der maximale Anteil bei einer Dehnung von 15 % erreicht wird. Der Gehalt an  $\epsilon$ -Martensit nimmt dabei mit abnehmender Korngröße und Temperatur zu [294].

Passend zu den Ergebnissen dieser Arbeit bzgl. der XRD-Messungen der RefLeg AISI 304L, konnten *De et al.* [294] keinen verformungsinduzierten  $\epsilon$ -Martensit bei RT quantifizieren, sondern erst unterhalb davon. Zu einem gleichen Ergebnis bei RT kommen *Lichtenfeld et al.* [133]. Allerdings erfolgten die Zugversuche unter höheren Verformungsraten. Dennoch konnte kein  $\epsilon$ -Martensit detektiert werden. Der im Vergleich zu den Legierungen 304mod und 304opti geringe Anteil an  $\alpha'$ -Martensit in AISI 304L, trotz einer vergleichsweise starken Verformung, deutet auf eine direkte  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Umwandlung im System AISI 304L bei RT hin. Unterstützt wird diese Annahme durch die Arbeit von *Spencer et al.* [83], wonach eine direkte  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Umwandlung aus einer homogenen Versetzungsstruktur bei RT hervorgeht. Darüber hinaus führen die Autoren das ausgeprägte Dehnverhalten bei RT von AISI 304L auf die Bildung von  $\alpha'$ -Martensit, unter vollständiger Abwesenheit von  $\epsilon$ -Martensit, zurück [83]. Analog dazu konnte *Talonen* [297] bis auf  $\alpha'$ -Martensit ( $\alpha' < 10\text{ Vol.-%}$ ) kein  $\epsilon$ -Martensit im System AISI 304 anhand von dehnungsabhängig bei RT gebrochenen Zugproben nachweisen. In Bezug auf das Legierungssystem AISI 304L konnten *Huang et al.* [292] zwar einen martensitischen Anteil von rund 23 Vol.-% bestimmen, was in etwa dem in dieser Arbeit ermittelten Gehalt von AISI 304L entspricht (vgl. Tab. 19), allerdings haben die Autoren nicht explizit zwischen  $\epsilon$ - und  $\alpha'$ -Martensit differenziert, sondern lediglich den ferritischen Anteil bestimmt. Gleiches gilt für die Arbeit von *Lehnhof et al.* [319], wobei hier der Fokus auf der martensitischen Phasenumwandlung in Relation zur SFE lag. Dennoch

konnten die Autoren neben konzentrierten Versetzungsbändern und ausgedehnten Stapelfehlern auch  $\varepsilon$ -Martensit als Nukleationsort für  $\alpha'$ -Martensit ausmachen [319].

Im Zusammenhang mit den Ergebnissen dieser Arbeit bzgl. der ModLeg 304mod und 304opti ist der Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurven sowie der Verfestigungsrate der Legierung AISI 304 unterhalb von 0 °C beachtenswert. Wie bereits erwähnt, weist das Legierungssystem AISI 304 unterhalb von 0 °C eine sekundäre Verfestigung sowie einen Anstieg der Verfestigungsrate bei hohen Dehnungen auf [133, 292, 294]. Dieser Effekt wurde in Gegenwart von verformungsinduziertem  $\varepsilon$ -Martensit beobachtet [294]. Zugleich ist die Existenz von  $\varepsilon$ -Martensit an die SFE der betrachteten Legierung gebunden [75, 320]. Demnach tendieren austenitische Legierungen mit einer geringen SFE ( $SFE < 20 \text{ mJ/m}^2$ ) zu einer martensitischen Umwandlungssequenz über  $\varepsilon$ -Martensit in der Folge  $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$  und für Legierungen mit einer hohen SFE ( $SFE > 20 \text{ mJ/m}^2$ ) wird eine direkte  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Umwandlung erwartet [75, 94, 321]. Allerdings gelten die Werte zumeist für FeMnAl-Legierungen bzw. Legierungen mit erhöhten Mn-Gehalten [321]. Dementsprechend sind die genannten SFE-Werte nur eingeschränkt auf reine FeCrNi-Legierungen übertragbar. Dies hängt vor allem mit dem Einfluss von Mn auf  $T_N$  (vgl. Gl. 2.36) und der daraus resultierenden Änderung von  $\Delta G_{\text{mag}}$  zusammen, wodurch wiederum die Stabilität des  $\varepsilon$ -Martensits über die sich einstellende SFE bestimmt wird (s. Abschn. 2.3.3 und 2.3.4). Andererseits beruft sich Schumann [74] auf den SFE-Wert von  $20 \text{ mJ/m}^2$  in seiner Abhandlung über die Entstehung von  $\varepsilon$ -Martensit unter einer plastischen Deformation bei  $-79 \text{ °C}$  im nichtrostenden austenitischen Stahl X4CrNi18-10.

Abgesehen von dem Einfluss des Mn auf die SFE, weist die hier untersuchte RefLeg AISI 304L eine gemessene  $SFE_{\text{XRD}}$  von etwa  $23 \text{ mJ/m}^2$  auf (vgl. Tab. 32). Passend dazu stimmen ebenfalls die empirisch berechneten SFE mit den gemessenen SFE überein (vgl. Tab 26). Zugleich konnte anhand von XRD-Messungen nach einer Verformung von 5, 10, 20 und 55 % kein  $\varepsilon$ -Martensit quantifiziert werden, wohingegen der Anteil an  $\alpha'$ -Martensit kontinuierlich mit zunehmender Deformation bis auf etwa 18 Vol.-% anstieg. Für die Keimbildung von  $\varepsilon$ -Martensit ist eine geringe SFE von besonderer Bedeutung. Allerdings ist eine niedrige SFE allein nicht ausreichend, um die Keimbildung von  $\alpha'$ -Martensit hervorzurufen [321]. Unter Berücksichtigung der Temperatur, führt eine Abnahme dieser zu einer Erniedrigung der SFE im Bereich zwischen  $0,05 \text{ mJ/m}^2 \text{ °C}$  (FeCrNi18-12 [148]) und  $0,1 \text{ mJ/m}^2 \text{ °C}$  (FeCrNiC18-7-0,18 [322]). Basierend auf thermodynamischen Berechnungen von hochlegierten Stählen der Güte CrNi25-20 konnte unter Berücksichtigung des Temperaturintervalls von 0 bis  $1000 \text{ °C}$ , mit steigender Temperatur, eine Zunahme der SFE von  $0,228 \text{ mJ/m}^2 \text{ °C}$  bestimmt werden [323]. Jedoch weisen die Autoren darauf hin, dass die zur temperaturabhängigen SFE-Berechnung notwendige Grenzflächenenergie als konstant angenommen wurde, was jedoch in der Realität nicht zutrifft, da die Grenzflächenenergie mit zunehmender Temperatur abnimmt [323]. Aufgrund der ähnlichen Legierungskonstellation der Legierung FeCrNi18-12 in [148] und FeCrNiC18-7-0,18 [322] zu den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Stählen, werden die ermittelten Parameter von  $0,05 \text{ mJ/m}^2 \text{ °C}$  und  $0,1 \text{ mJ/m}^2 \text{ °C}$  als ausreichend akkurat angenommen. Dementsprechend verringert sich die SFE von etwa 23 bei RT um etwa 3,8 bis  $7,5 \text{ mJ/m}^2$  bei  $-50 \text{ °C}$ . Damit läge die SFE der hier geprüften Legierung AISI 304L unterhalb von  $20 \text{ mJ/m}^2$  und müsste folglich neben  $\alpha'$ -Martensit auch  $\varepsilon$ -Martensit bei einer mittleren Dehnung ( $\varepsilon_t \approx 15 \%$ ) bilden, was sich wiederum in der Spannungs-Dehnungs-Kurve sowie dem Verlauf der Verfestigungsrate bemerkbar machen würde.

Erwähnenswert sei die Tatsache, dass unter bestimmten Voraussetzungen, hinsichtlich des Verfor-

mungsgrades und der Temperatur, austenitische CrNi-Stähle mit geringer SFE nahezu vollständig in  $\alpha'$ -Martensit umwandeln können. Allerdings bedingt dieser Effekt die Ausbildung von  $\epsilon$ -Martensit als Zwischenstufe, was wiederum eine SFE unterhalb von  $20 \text{ mJ/m}^2$  voraussetzt [75]. In diesem Zuge hat *Schumann* [75] anhand der Legierung X4CrNi18-10 unter einer Verformungstemperatur von  $-79^\circ\text{C}$  die Entwicklung von  $\epsilon$ -Martensit beobachtet. Dabei konnte der Autor bei einer Dehnung von 15 % den höchsten Anteil an  $\epsilon$ -Martensit quantifizieren, bevor dieser zu Gunsten von  $\alpha'$ -Martensit, dessen Gehalt zugleich monoton anstieg, sukzessiv abnahm bis letztlich der  $\epsilon$ -Martensit vollständig durch  $\alpha'$ -Martensit ersetzt wurde. Somit konnte ein Anteil des  $\alpha'$ -Martensits von 96 % erzielt werden [75].

Im Rahmen dieser Arbeit konnte zunächst in keiner der instabilen Legierungen  $\epsilon$ -Martensit quantifiziert werden, obwohl insbesondere die Stähle 304mod und 304opti nach dem Versagen einen  $\alpha'$ -Martensitanteil von mehr als 80 Vol.-% aufwiesen (vgl. Tab. 19 und Abb. 36). In Anbetracht dieser Tatsache und der geringen SFE von 304mod und 304opti bei RT (vgl. Tab. 32), muss hier die Umwandlung, indirekt über die sich dehnungsabhängig bildende Zwischenstufe des  $\epsilon$ -Martensits, in der Sequenz  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$  erfolgen.

Um die Hypothese zu prüfen, ob die Ausbildung von  $\epsilon$ -Martensit unterhalb einer SFE von  $20 \text{ mJ/m}^2$  bei RT erfolgen kann und ob darüber hinaus die Existenz von  $\epsilon$ -Martensit für eine signifikante Zunahme des  $\alpha'$ -Martensits verantwortlich ist, eignen sich besonders die instabilen Legierungen 304mod und 304opti, deren SFE-Werte bei RT bereits unterhalb von  $20 \text{ mJ/m}^2$  liegen und deren Anteile an  $\alpha'$ -Martensit mehr als 80 Vol.-% erreichen. Ausgehend von der SFE der genannten ModLeg, ist eine verformungsunterstützte  $\gamma \rightarrow \epsilon$ -Umwandlung bei RT zu erwarten. Diese Hypothese konnte im Rahmen dieser Arbeit eindeutig bestätigt werden. Dazu wurde die Legierung 304mod, mit einer gemessenen SFE von  $18,7 \text{ mJ/m}^2$  (vgl. Tab. 32), bis zu einer Dehnung von 25 % plastisch verformt. Um sicherzustellen, dass die Dehnung zum einen ausreichend für eine  $\epsilon$ -Martensitbildung und zum anderen nicht zu hoch ist, sodass der  $\epsilon$ -Martensit bereits vollständig in  $\alpha'$ -Martensit umwandelt, wurde ein zuvor definierter  $\alpha'$ -Martensitgehalt als Indikator genutzt. Aus den Ergebnissen von *De et al.* [294] und *Schumann* [75] konnte abgeleitet werden, dass bei einem  $\alpha'$ -Martensitgehalt um 40 Vol.-% noch ausreichend  $\epsilon$ -Martensit zur Quantifizierung vorhanden sein muss. In Anlehnung an den dehnungsabhängig ermittelten Gehalt an  $\alpha'$ -Martensit von 304mod wurde daher eine Dehnung von 25 % ( $\alpha' \approx 40 \text{ Vol.-%}$ ) ausgewählt (vgl. Abb. 43). Über die anschließende Phasenanalyse mittels XRD konnte nach einer Dehnung von 25 % ein  $\epsilon$ -Martensitgehalt von etwa 13 Vol.-% und ein Gehalt an  $\alpha'$ -Martensit von ca. 41 Vol.-% quantifiziert werden. Eine fortschreitende Verformung bewirkt eine signifikante Zunahme des  $\alpha'$ -Martensits auf Kosten des  $\epsilon$ -Martensits, welcher bis zum Bruch vollständig als Zwischenstufe zu  $\alpha'$ -Martensit umwandelt (vgl. Abb. 38 und Tab. 20).

Dagegen zeigt die instabile Legierung AISI 304L mit geringeren  $\alpha'$ -Martensitgehalten von  $<20 \text{ Vol.-%}$  bis zum Bruch keine dehnungsabhängige Entwicklung von  $\epsilon$ -Martensit (vgl. Tab. 20). Die martensitische Umwandlung muss hier direkt über die  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Sequenz ablaufen. Demnach muss die Nukleation des  $\alpha'$ -Martensits direkt in Bereichen mit einer hohen Versetzungsdichte erfolgen [82].

Aus diesen Ergebnissen bzgl. der martensitischen Umwandlung ist zu folgern, dass die Bildung von  $\epsilon$ -Martensit einen signifikanten Anstieg des  $\alpha'$ -Martensits bis zum Materialversagen begünstigt. In der Literatur wird der vollständige Abbau des  $\epsilon$ -Martensits auf die Bildung des  $\alpha'$ -Martensits zurückgeführt [75, 294]. Dabei dient der  $\epsilon$ -Martensit als Nukleationskeim für den  $\alpha'$ -Martensit [75]. Somit nimmt der Gehalt an  $\epsilon$ -Martensit mit zunehmender Verformung zu Gunsten des  $\alpha'$ -Martensits ab, was

wiederum die signifikanten  $\alpha'$ -Martensitgehalte von mehr als 80 Vol.-% in den Legierungen 304mod und 304opti erklärt.

### 5.1.2 Deformation unter Wasserstoffgasatmosphäre

#### Wirkung von Wasserstoff unter Berücksichtigung der Versuchsanordnung

Die Zugversuche in  $H_2$ -Druckgasatmosphären wurden kontinuierlich durchgeführt, unter identischen Ausgangsvoraussetzungen (Versuchparameter, Probenbeschaffenheit). Der direkten Einfluss der  $H_2$ -Atmosphäre auf die im Zugversuch ermittelten mechanischen Eigenschaften, im Vergleich zur Prüfung in Luft, ist aus den Tab. 9 (Luft) und 15 ( $H_2$ ) sowie den technischen Spannungs-Dehnungs-Diagrammen in Abb. 33 ersichtlich. Zudem zeigt Tab. 17 die relative Änderung der mechanischen Eigenschaften unter der Berücksichtigung beider Atmosphären (Luft und  $H_2$ ). Ob die Zugversuche in  $H_2$ -Atmosphäre oder in Luft durchgeführt wurden, ist bei den stabilen Legierungen AISI 316L, 305mod und 316mod kein Unterschied hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften zu erkennen (vgl. Abb. 33 und Tab. 17). Das Ausmaß der schädlichen Wirkung von Wasserstoff auf die Zähigkeit wird anhand der instabilen Legierungen vom Typ 304 deutlich. Während die Festigkeit ( $R_{p0,2\text{rel}}$  und  $R_{m\text{rel}}$ ) nahezu unverändert bleibt, nimmt die Duktilität ( $A_{5\text{rel}}$  und  $Z_{\text{rel}}$ ) der instabilen Systeme bedeutend ab. Folglich hat Wasserstoff, wie in der einschlägigen Literatur beschrieben [231, 324–330], eine schädliche Wirkung auf instabile austenitische Stähle.

Für die akkurate Bewertung der Schädigung durch Wasserstoff in austenitischen CrNi-Stählen, ist die Versuchsanordnung von besonderer Bedeutung. Dabei wird zwischen einer internen und einer externen Beanspruchung durch Wasserstoff unterschieden. Die interne Betrachtungsweise geht von Proben aus, welche zuvor mit einer definierten H-Konzentration intern beladen wurden, wohingegen bei der externen Betrachtung die Reaktion des Werkstoffs unter  $H_2$ -Atmosphäre, also die äußere Beanspruchung im Fokus steht. Aus den unterschiedlichen Herangehensweisen bei der internen und externen Versuchsanordnung resultieren auch unterschiedliche Aspekte hinsichtlich der Versagensmechanismen. Somit sind Folgerungen aus internen Versuchen nicht zwingend äquivalent übertragbar auf Hypothesen, welche auf externen Versuchen basieren und umgekehrt. So haben Untersuchungen anhand der Legierung AISI 660 (X5NiCrTi26-15) ein völlig unterschiedliches Versagensbild gezeigt. Abhängig davon, ob die Zugproben zuvor mit Wasserstoff beladen oder direkt unter  $H_2$ -Atmosphäre geprüft wurden, reagierte der beladene Werkstoff beim Zugversuch durch den internen Wasserstoff spröde, während bei der Prüfung unter  $H_2$ -Atmosphäre keine Änderung der Duktilität beobachtet werden konnte [39]. Häufig wird aber auch beobachtet, dass der extern einwirkende Wasserstoff die Duktilität von Zugproben in einer Druckgasatmosphäre stärker vermindert, als dies bei beladenen Zugproben der Fall ist [325, 330–332].

#### Adsorption, Absorption und Interaktion von Wasserstoff

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Zugversuche unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre durchgeführt, um den Einfluss von Wasserstoff zu bewerten (s. Abschn. 3.5.2). Folglich liegt hier der Fokus auf der externen Betrachtungsweise. Damit Wasserstoff die mechanischen Eigenschaften von Stählen beeinflussen kann, muss dieser zunächst in den Werkstoff eindringen. Dieser Prozess wird auf chemischer und physikalischer Ebene in Abschn. 2.2.1 explizit erläutert. Ganz allgemein betrachtet kann die Aufnahme von

molekularem  $H_2$  aus der Umgebung und die Integration des dissoziierten atomaren H in die Kristallstruktur der Legierung über die folgenden Teilschritte nach [1] beschrieben werden:

- Adsorption von  $H_2$  an der Werkstoffoberfläche.
- Dissoziation von  $H_2$  an aktiven Oberflächenbereichen.
- Absorption von atomaren H in das Kristallgitter des Werkstoffs.
- Agglomeration der H-Atome innerhalb kritischer Bereiche vor Kerbspitzen.
- Initiierung des sukzessiven Rissfortschritts durch Versprödung.

Für die Einleitung der Schädigung ist die Aufspaltung des molekularen  $H_2$  lokal an einer reinen aktiven Metalloberfläche ein wesentlicher Prozess. Infolge der plastischen Deformation beim Zugversuch kann die schützende Oxidschicht aufreißen, wodurch die Metalloberfläche freigelegt wird, mit der Folge, dass die ungesättigten Bindungskräfte der Oberflächenatome mit dem molekularen  $H_2$  elektronisch interagieren können [1]. Die Schädigung der Oxidschicht kann, zumindest theoretisch, auch durch im Kollektiv austretende Versetzungsgruppen in Legierungen mit einer geringen SFE, erfolgen. In diesem Kontext wird angenommen, dass die aus dem Werkstoff austretenden Versetzungsgruppen ausgeprägte Gleitstufen auf der Oberfläche bilden, welche wiederum für das Aufreißen der Oxidschicht verantwortlich sind [99, 333]. Ein weiterer Aspekt, der berücksichtigt werden muss, ist, wie bereits erwähnt, die Oberflächengüte der unter  $H_2$ -Atmosphäre gezogenen Proben. Dementsprechend zeigen Proben mit ausgeprägten Riefen bereits bei geringem  $H_2$ -Gasdruck eine auffällige H-Anreicherung in den Randschichten eines Stahls. Daraus resultieren eine Erniedrigung der Duktilität (Brucheinschnürung) und die Ausbildung von Oberflächenrissen, welche für ein sprödes Risswachstum verantwortlich sind [1].

In Anbetracht der hier untersuchten Legierungen ist die mittlere Rauheit der Probenoberflächen mit ca.  $0,3\ \mu\text{m}$  zulässig für die Durchführung von Zugversuche unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre, gemäß ASTM G142-98 [266]. Wie anhand der topografischen Aufnahmen der Zugprobenoberflächen in Abb. 48 zu erkennen, ist die erzielte Oberflächengüte erst unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre relevant, wobei dies im Wesentlichen auf die instabilen Legierungen vom Typ 304 zutrifft. Unter Berücksichtigung der topografischen Aufnahmen in Abb. 48 und der seitlich analysierten Bruchflächen der instabilen Legierungen in den Abb. 54 bis 56 zeigt sich, dass die Oberflächenrisse zum einen primär entlang der Bearbeitungsriefen entstehen und zum anderen auch willkürlich, jedoch senkrecht zur Belastungsrichtung, erscheinen. Auch wenn in der Literatur die Ausbildung von Oberflächenrissen für das H-induzierte Versagen verantwortlich gemacht wird [325, 334], ist eine generelle Pauschalisierung einer schädlichen Wirkung von Oberflächenrissen nur bedingt richtig. Viel wesentlicher ist der betrachtete Kontext zwischen Oberflächenrissen und dem davon ausgehenden Materialversagen. Um die Wirkung von Oberflächenrissen im Detail zu bewerten, soll im Nachfolgenden die Entwicklung dieser Risse im Zusammenhang mit einer austenitischen FeCrMnNiAl-Modelllegierung, welche durch eine erhöhte thermodynamische Stabilität der austenitischen Phase gekennzeichnet ist, dargestellt werden.

Am Beispiel der stabilen Modelllegierung FeCrMnNiAlC13-10-8-2,5 (W19 in [231]) wurden anhand von analysierten Zugproben, welche unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre geprüft wurden, Oberflächenrisse mit einer Rissdichte von  $29\ \text{mm}^{-1}$  und einer mittleren Risstiefe von etwa  $7\ \mu\text{m}$  beobachtet [231]. Trotz

der ausgeprägten Oberflächenrisse wies die Probe keinerlei Duktilitätsverlust auf. Im Vergleich dazu wurden anhand der parallel geprüften Legierung AISI 304L eine Rissdichte von  $18 \text{ mm}^{-1}$  und eine durchschnittliche Risstiefe von etwa  $3 \mu\text{m}$  ermittelt. Im Unterschied zu FeCrMnNiAlC13-10-8-2,5 versagte AISI 304L unter  $\text{H}_2$ -Druckgasatmosphäre spröde [232]. Wichtig ist in diesem Zusammenhang, die verformungsinduzierte Ausbildung von  $\alpha'$ -Martensit von mehr als 30 Vol.-% in AISI 304L zu erwähnen, während der ferritische Anteil in FeCrMnNiAlC13-10-8-2,5 um 1 Vol.-% lag [232]. Somit wird ersichtlich, dass Oberflächenrisse nur in Verbindung mit einem entsprechenden Anteil an krz-Verformungsmartensit zu einem vorzeitigen Materialversagen führen.

Der Schädigungsmechanismus von Oberflächenrissen im Zusammenhang mit  $\alpha'$ -Martensit wird gegenwärtig auf die lokale Anreicherung von atomarem H, in unmittelbarer Nähe (ca. 10 nm [335]) der Rissspitze, zurückgeführt. Dabei agglomert atomarer H innerhalb der entstehenden Leerstellen. Die Triebkraft für diese lokale Anreicherung resultiert aus dem im Bereich der Rissspitze vorherrschenden Spannungsgradienten (Gorsky-Effekt) [13, 39, 330, 331]. Unter diesem Aspekt ist die Diffusivität von Wasserstoff hinsichtlich der unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre geprüften Legierung zunächst irrelevant, da der H-Eintrag direkt über die Rissspitze erfolgt und die H-Konzentration kontinuierlich mit der Rissfortpflanzung ansteigt. Unter der Annahme einer unmittelbaren  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Umwandlung im Bereich der Rissspitze, verbessern sich die Diffusionsbedingungen für den atomar gelösten H im krz- $\alpha'$ -Martensit signifikant. Dadurch kann der von außen eindringende Wasserstoff rasch diffundieren und sich lokal in Bereichen mit Gefügedefekten anreichern, wodurch wiederum das Materialversagen beschleunigt wird.

Unter Bezugnahme der Ergebnisse aus den in Luft durchgeführten Zugversuchen ist festzustellen, dass selbst eine weitestgehend martensitische Matrix der ModLeg 304mod und 304opti (vgl. Abb. 40 und Tab. 19) nicht zu einer Versprödung führt (vgl. Abb. 45, 50 und 51). Erst der Kontakt mit Wasserstoff begünstigt die Versprödung des  $\alpha'$ -Martensits. Dieser Zusammenhang wird bei der Betrachtung der  $\alpha'$ -Martensitgehalte nach den Zugversuchen in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre in Tab. 13 und 17 deutlich. Hierbei ist zu erkennen, dass der Gehalt an  $\alpha'$ -Martensit unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre dem der an Luft geprüften Zugproben entspricht. Anhand der kommerziellen Legierung AISI 304L ist sogar ein starker Anstieg der ferritischen Phase zu beobachten (vgl. Tab. 13 und 17). Wird nun die Bruchdehnung und -einschnürung in die Betrachtung mit einbezogen, ist ein signifikanter Abfall der Duktilität unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre ersichtlich (vgl. Tab. 17), was sich auch im Bruchbild der instabilen Legierungen bemerkbar macht (vgl. Abb. 45, 54 bis 56). Daraus abgeleitet ist anzunehmen, dass durch den H-Einfluss die Bildung von  $\alpha'$ -Martensit bereits bei einer, im Vergleich zu den in Luft gezogenen Proben, geringeren Verformung eingeleitet respektive beschleunigt wird (vgl. Tab. 21).

In der Literatur wird der Einfluss von  $\alpha'$ -Martensit in Relation zur Wasserstoffversprödung kontrovers diskutiert. Dabei wird einerseits die Wasserstoffversprödung von der instabilen Legierung AISI 304L zumeist mit der Entwicklung von verformungsinduziertem  $\alpha'$ -Martensit in Zusammenhang gebracht [135, 231, 336, 337]. Andererseits zeigen Untersuchungen an der gleichen Legierung, dass die ausschließliche Existenz von  $\alpha'$ -Martensit weder notwendig noch ausreichend ist, um ein H-induziertes Materialversagen hervorzurufen [39]. Untermauert wird letzteres durch Beobachtungen, wonach bereits vorhandener  $\alpha'$ -Martensit die Duktilität unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre kaum bis gar nicht verringert [39, 338–340]. Darüber hinaus mangelt es an einem eindeutigen Nachweis für die dominierende Rolle des  $\alpha'$ -Martensits im Kontext der Wasserstoffversprödung [39, 341].

Dennoch, die Ausbildung der ferritischen Phase des  $\alpha'$ -Martensits bewirkt nicht nur eine Änderung der mechanischen Eigenschaften (s. Abschn. 5.1.1), sondern auch eine maßgebliche Verbesserung der Diffusionsbedingungen, insbesondere für interstitiell im Kristallgitter gelöste H-Atome [58]. Die H-Löslichkeit ist im austenitischen kfz-Kristallgitter signifikant höher als im krz-Kristallgitter des  $\alpha'$ -Martensits (vgl. Abb. 4) [46, 342]. Konträr dazu verhält sich die H-Diffusivität, welche in austenitischen Stählen etwa  $10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  erreicht und damit im Vergleich zu ferritischen FeCrMo-Legierungen um sechs Größenordnungen geringer ausfällt [325]. Abhängig vom Legierungssystem kann die Diffusionsrate in austenitischen Stählen durch eine plastische Deformation um ein Vielfaches gesteigert werden (s. Abschn. 2.2.3). Dieser Effekt wurde anhand der metastabilen austenitischen Stähle vom Typ 321 und 304 beobachtet [58]. Im Gegensatz dazu hat eine plastische Verformung der stabilen Legierungen, wie bspw. AISI 316L, nur einen moderaten bis keinen Einfluss auf deren Diffusivität [343]. Den Einfluss der Verformung auf die Diffusionsgeschwindigkeit in metastabilen Legierungen vom Typ 304 haben *Qu et al.* [344] explizit untersucht. Dabei konnten die Autoren zu Beginn der Belastung eine Abnahme der Diffusivität beobachten, welche mit steigender Verformung sukzessive zunahm, bis die ursprüngliche Diffusionsgeschwindigkeit bei einer Dehnung von etwa 20 % erreicht wurde. Oberhalb dieser Dehnung stieg die Diffusivität signifikant an. Dieser Anstieg wurde begleitet durch einen parallel zunehmenden Gehalt an  $\alpha'$ -Martensit. Während die Bildung des  $\alpha'$ -Martensits unterhalb einer Dehnung von 20 % mit 3 Vol.-% eher moderat ausfiel, nahm der  $\alpha'$ -Martensitanteil mit fortschreitender Verformung auf 18 Vol.-% bei einer Dehnung von 36 % zu [344]. Aus diesen Beobachtungen folgerten *Qu et al.* [344], dass der Prozess der verformungsinduzierten Änderung des Diffusionskoeffizienten sowohl durch die Bildung von  $\alpha'$ -Martensit als auch durch Versetzungsreaktionen gesteuert wird.

Interessant ist in diesem Zusammenhang die Unterscheidung zwischen zwei Mechanismen, welche die H-Diffusion und somit auch die versprödende Wirkung von Wasserstoff beeinflussen. Bei Betrachtung der Diffraktogramme der stabilen ModLeg 305mod und 316mod in Abb. 37 kann zum einen durch die Aufweitung der Reflexe auf eine Erhöhung der Defektdichte geschlossen werden, zum anderen tritt neben dem Austenit keine weitere Phase infolge der plastischen Verformung auf, wie bspw.  $\epsilon$ - oder  $\alpha'$ -Martensit. Daher ist anzunehmen, dass die H-Diffusion durch die Interaktion zwischen Versetzungskernen und dem atomaren H verzögert wird [57]. Trotz einer ausbleibenden Bildung von verformungsunterstütztem  $\alpha'$ -Martensits können stabile Legierungen wie AISI 310S unter dem Einfluss von Wasserstoff versagen [14, 345]. Anders reagieren dagegen die instabilen Legierungen vom Typ 304. Analog zu den Zugversuchen an Luft, entwickeln die instabilen ModLeg auch unter  $\text{H}_2$ -Druckgasatmosphäre einen signifikanten Anteil an  $\alpha'$ -Martensit, der höher bzw. vergleichbar mit den  $\alpha'$ -Martensitgehalten der in Luft gezogenen Proben ist (vgl. Tab. 13 und 17). Allerdings fallen die Bruchdehnung und -einschnürung der unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre geprüften instabilen Legierungen bedeutend geringer aus (vgl. Tab. 17). Um diesen Sachverhalt zu verstehen, ist eine nähere Betrachtung auf die Wirkung von atomar gelöstem H im Kristallgitter der austenitischen Legierung nötig.

### **Einfluss der Atmosphäre auf die Werkstoffschädigung**

Interessant ist das Versagen der unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre bis in den Bereich der Gleichmaßdehnung gezogenen und anschließend in Luft gebrochenen ModLeg 304opti (vgl. Abb. 34). Obwohl diese Legierung durch den Wasserstoff bis zur Gleichmaßdehnung extrem beansprucht wurde, was aus der



Entwicklung von Oberflächenrisen hervorgeht (vgl. Abb. 59), fällt das Materialversagen oberhalb der Zugfestigkeit sowohl makroskopisch (vgl. Abb. 47) als auch mikroskopisch (vgl. Abb. 59) überwiegend duktil aus. Mit dem Hauptaugenmerk auf der Ausbreitung der Oberflächenrisse, ist anhand der Seitenansichten in Abb. 59 ein Unterschied zu erkennen. Vor der Einschnürung, also im Bereich der Gleichmaßdehnung, sind die entstandenen Oberflächenrisse weniger ausgeprägt als in der eingeschnürten Zone. Aufgrund der Tatsache, dass in Luft keine Oberflächenrisse entstehen, müssen diese in Form von Mikrorissen respektive als Folge einer randnahen Versprödung, während der Verformung unter  $H_2$ -Atmosphäre, entstanden sein. Die anschließende lokal extreme plastische Verformung durch die Einschnürung führte zur Ausdehnung der bereits vorhandenen mikroskopischen Oberflächenrisse. Die Entwicklung von kleinen Nebenrisen in der Oberfläche sowie geringen Sprödbbruchanteilen innerhalb der Bruchflächen (vgl. Abb. 59), welche sich oberhalb der Gleichmaßdehnung bemerkbar machen, deckt sich mit Beobachtungen aus der Literatur [1]. Darüber hinaus korrelieren die Ergebnisse von Zugschwellversuchen mit  $\pm 10\%$   $R_{p0,2}$  unter 100 bar  $H_2$  und dem daran anschließenden in Luft, bis zum Versagen, durchgeführten Zugversuch mit den beschriebenen Resultaten von 304opti (vgl. Tab. 16 und Abb. 34). Auch hier ist die Entwicklung von ausgeprägten Oberflächenrisen unter  $H_2$ -Atmosphäre zu beobachten, und dennoch brechen die anschließend in Luft bis zum Bruch gezogenen Proben überwiegend duktil [1]. Aufgrund des fehlenden Wasserstoffs während der Einschnürung in Luft, verhält sich die Legierung 304opti duktil und das trotz eines  $\alpha'$ -Martensitgehaltes von annähernd 90 Vol.-%. Somit reagiert der verformungsinduziert entstehende  $\alpha'$ -Martensit erst in Kontakt mit Wasserstoff spröde.

### **Einfluss von Wasserstoff auf den Verformungsmechanismus im Kontext der Stapelfehlerenergie**

Wie bereits im vorherigen Abschnitt erläutert, spielt die SFE von instabilen austenitischen CrNi-Stählen auch in Relation mit der Wasserstoffversprödung eine entscheidende Rolle. Allein schon der komplexe Zusammenhang zwischen der SFE und dem davon abhängigen Verformungsmechanismus macht deutlich, warum vor allem in Gegenwart von Wasserstoff die daraus resultierende Versprödung, während einer plastischen Verformung, gegenwärtig nicht vollständig verstanden ist [39]. In diesem Kontext ist auch die genaue Rolle des  $\epsilon$ -Martensits nicht bekannt. Grundsätzlich herrscht in der Literatur Übereinstimmung über den Einfluss von Wasserstoff auf die SFE, wonach der atomar gelöste H die SFE lokal zu erniedrigen vermag [175, 346–348]. Anhand von TEM-Untersuchungen konnten *Ferreira et al.* [348] bei RT unter einem  $H_2$ -Gasdruck von etwa 40 Torr (0,05 bar) in situ eine Abnahme der SFE von AISI 310S von 19 % beobachten. Beim Beladen von AISI 304 mit 274 ppm Wasserstoff kann die SFE bei RT sogar um 40 % reduziert werden [347]. Als Ursache für die Verringerung der SFE durch Wasserstoff wird die lokale Bildung von H—H-Paaren innerhalb der fehlerhaften Zonen angenommen [346].

Passend dazu konnten *Wen et al.* [349] über die Embedded-Atom-Methode eine durch Wasserstoff induzierte signifikante Erhöhung der Aktivierungsenergie für das Quergleiten von Versetzungen berechnen. Dabei ist die Zunahme der Aktivierungsenergie deutlich stärker ausgeprägt, wenn Wasserstoff innerhalb von SF wirkt, als durch die Interaktion von Wasserstoff und Versetzungskernen. Die Steigerung der Aktivierungsenergie führt zu einer Änderung des Gleitmechanismus der Versetzungen, so dass zunehmend das planare Gleiten auf einer Gleitebene dominiert. Dieser Mechanismus basiert auf

der Vergrößerung der Distanz zwischen zwei Partialversetzungen durch Wasserstoff [349]. Durch die Vergrößerung des Abstands zwischen zwei Partialversetzungen wird klar, dass Wasserstoff auch für die Reduzierung der SFE verantwortlich sein muss. Die Verminderung der SFE durch Wasserstoff begünstigt in instabilen CrNi-Stählen, wie dem System AISI 304, die verformungsinduzierte Bildung von  $\epsilon$ -Martensit auf Kosten von Verformungszwillingen [39, 350]. Dieser Prozess ist jedoch abhängig vom Ni-Gehalt. Je geringer die Ni-Konzentration, umso ausgeprägter ist die Umgitterung von Verformungszwillingen zu Gunsten von  $\epsilon$ -Martensit [39].

Wird die SFE tatsächlich durch Wasserstoff reduziert, würde diese Tatsache auch den Anstieg des  $\alpha'$ -Martensitgehalts um annähernd 40 % von AISI 304L unter  $H_2$ -Atmosphäre erklären (vgl. Tab. 13). Unter der Annahme, dass die SFE von AISI 304L durch den Einfluss von Wasserstoff um mindestens 19 % nach [348] reduziert wird, entspräche die resultierende SFE mit rund  $18,4 \text{ mJ/m}^2$  der SFE von 304mod ( $18,7 \text{ mJ/m}^2$ ) in Luft. Da der Gehalt an  $\alpha'$ -Martensit in den genannten Legierungen nicht identisch ist, hängt mit der versprödenden Wirkung des im Kristallgitter atomar gelösten H zusammen, wodurch wiederum ein vorzeitiges Materialversagen begünstigt wird. Aus den Analysen der in Luft geprüften Zugproben konnte dehnungsabhängig  $\epsilon$ -Martensit quantifiziert werden, welcher allerdings mit fortschreitender Verformung vollständig in  $\alpha'$ -Martensit umwandelt (vgl. Tab. 20 und Abb. 38). Auf Grundlage dieser Tatsache und der Erniedrigung der SFE unter  $H_2$ -Atmosphäre, ist in Bezug auf die Legierung AISI 304L die verformungsinduzierte Bildung von  $\epsilon$ -Martensit durchaus möglich, auch wenn in Luft wegen der höheren SFE (vgl. Tab. 32) kein  $\epsilon$ -Martensit festgestellt werden konnte (vgl. Tab. 20).

Die Anfälligkeit von  $\epsilon$ -Martensit hinsichtlich der Wasserstoffversprödung ist nicht eindeutig geklärt. In den instabilen Stählen wie AISI 304 und FeMnC-Legierungen sowie der stabilen Legierung AISI 310 wird dem verformungsinduzierten  $\epsilon$ -Martensit eine Wasserstoffversprödung nachgesagt, die zu einem transkristallinen Bruch entlang der  $\epsilon/\gamma$ -Phasengrenze führt [47, 351, 352]. Voraussetzung dafür ist eine ausreichende Destabilisierung der jeweiligen Legierung durch Wasserstoff [351]. Andererseits wird die Existenz von  $\epsilon$ -Martensit im Zusammenhang mit der H-induzierten Versprödung von FeCrNi(Si)25-20(-3)-Legierungen als unbedeutend erachtet, zumal die hdp-Phase bei RT grundsätzlich als nicht spröde angesehen wird [353]. In den Untersuchungen von *Teus et al.* [354] wird dem  $\epsilon$ -Martensit in hochlegierten austenitischen CrNi-Stählen sogar eine Erhöhung der Resistenz gegen Wasserstoffversprödung zugeschrieben. Allerdings beschreiben die aus der Literatur dargestellten Annahmen ausschließlich die Wirkung von Wasserstoff in zuvor mit Wasserstoff beladenen Proben. Dies hat zur Folge, dass bereits nach der H-Beladung  $\epsilon$ -Martensit entstehen kann und nicht erst verformungsinduziert [354]. Unter Berücksichtigung der hier untersuchten Stähle ist eine direkte Versprödung durch  $\epsilon$ -Martensit eher unwahrscheinlich, da keine der unter  $H_2$ -Atmosphäre gebrochenen Zugproben  $\epsilon$ -Martensit aufweist (vgl. Tab. 13). Demnach ist davon auszugehen, dass die Bruchdehnung aller unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre geprüften Legierungen ausreichend war, um die  $\epsilon \rightarrow \alpha'$ -Umwandlung vollständig abzuschließen. Bestätigt wird diese Annahme durch die Abhandlungen von *Schumann* [75] und *De et al.* [294], wonach der  $\epsilon$ -Martensit bereits oberhalb einer technischen Dehnung von etwa  $35 \pm 5 \%$  nicht mehr existiert.

Sofern die mögliche Effusion von atomarem H aus den untersuchten Legierungen, im Anschluss an die Zugversuche unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre, keine nachträgliche  $\epsilon \rightarrow \gamma$ -Umgitterung infolge der zunehmenden SFE hervorruft, könnte  $\epsilon$ -Martensit als direkte Ursache für die Wasserstoffversprödung der

instabilen Legierungen AISI 304L, 304mod und 304opti ausgeschlossen werden. Dennoch beeinflusst  $\epsilon$ -Martensit die Entwicklung von  $\alpha'$ -Martensit. Wie bereits in Abschn. 5.1.1 erläutert, weisen die instabilen Legierungen 304mod und 304opti eine SFE unterhalb von  $20 \text{ mJ/m}^2$  auf, was gleichbedeutend mit einer höheren Tendenz zur Ausbildung von  $\epsilon$ -Martensit ist. Dieser konnte dehnungsabhängig in dem System 304mod eindeutig quantifiziert werden (vgl. Tab. 20 und Abb. 38). Somit kann davon ausgegangen werden, dass eine kurzzeitige Entstehung von  $\epsilon$ -Martensit unter  $\text{H}_2$ -Druckgasatmosphäre in AISI 304L auch verantwortlich für den höheren Gehalt an  $\alpha'$ -Martensit ist (vgl. Tab. 13). Ob der signifikante Abfall der Duktilität in AISI 304L, 304mod sowie 304opti mit dem Entstehen von  $\epsilon$ -Martensit im Zusammenhang steht, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. Dennoch ist eine schädliche Wirkung des Wasserstoffs im Bereich der  $\epsilon/\gamma$ -Phasengrenze nicht auszuschließen. Denkbar wäre in diesem Kontext die Entstehung von Mikrorissen im Bereich der  $\epsilon/\gamma$ -Phasengrenze, hervorgerufen durch die plastische Verformung der Zugproben. Ein Indiz für die Anfälligkeit von  $\epsilon$ -Martensit für die Wasserstoffversprödung wären die in den fraktografischen Detailaufnahmen der unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre gezogenen Proben 304mod und 304opti zu erkennenden Facettenbrüche sowie die darin teilweise ersichtlichen Gleitlinien (vgl. Abb. 55 und 56). Diese Brüche sind typisch für Ni-arme metastabile Legierungen, die unter dem Einfluss von Wasserstoff unterhalb der RT geprüft wurden [330]. Zudem entstehen solche Facettenbrüche durch das lokale Materialversagen entlang von Zwillingsgrenzen [39, 137, 205, 330]. Für den Fall, dass  $\epsilon$ -Martensit aufgrund der geringen SFE von 304mod und 304opti innerhalb eines austenitischen Korns lokal im Bereich von Verformungszwillingen entstanden ist, könnte die Entstehung des  $\epsilon$ -Martensits unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre tatsächlich als schädlich angesehen werden.

### 5.1.3 Folgerungen, abgeleitet aus der plastischen Deformation

Wie aus den Resultaten der in Luft und bei RT gezogenen Proben hervorgeht, versagen die instabilen Legierungen AISI 304L, 304mod und 304opti duktil, auch wenn der Anteil an  $\alpha'$ -Martensit annähernd 100 Vol.-% (304opti) erreicht. Eine vollständige Umwandlung des Restaustenits zu  $\alpha'$ -Martensit ist wegen des Phänomens der mechanischen Stabilisierung nicht zu erwarten. Theoretisch betrachtet, nimmt die Defektdichte mit steigender Deformation zu und damit auch die Anzahl an potentiellen Keimbildungsstellen, was wiederum die  $\alpha'$ -Martensitbildung fördert. Andererseits wird die Bewegung der  $\gamma/\alpha'$ -Grenzfläche durch die steigende Anzahl an Defekten zunehmend behindert, wodurch die  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Umwandlung allmählich zum Erliegen kommt. Sobald die  $\gamma/\alpha'$ -Grenzflächen nicht mehr gleitfähig sind, wird die  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Umwandlung unterbrochen und die mechanische Stabilisierung des Restaustenits setzt ein [355, 356]. Verstärkt wird die mechanische Stabilisierung des Austenits durch den umgebenden Martensit, welcher mechanisch abschirmend wirkt bzw. die mit der  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Umwandlung einhergehende Volumenexpansion mechanisch unterdrückt [357].

Obwohl die Legierungen 304mod und 304opti ihrer chemischen Konstitution nach der AISI-Güte 304 entsprechen, weisen die genannten ModLeg eine geringere SFE als die kommerzielle RefLeg AISI 304L auf. Dieser Sachverhalt macht sich bereits bei der Verformung in Luft bemerkbar. Während AISI 304L im Verlauf der plastischen Deformation bei RT ausschließlich eine  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Umwandlung aufweist, erfolgt die verformungsinduzierte Umwandlung der Legierung 304mod über die Zwischenstufe des  $\epsilon$ -Martensits mit der Umwandlungssequenz  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$  bzw.  $\gamma \rightarrow \epsilon + \alpha' \rightarrow \alpha'$ , wobei der  $\epsilon$ -Martensit nur innerhalb eines bestimmten Dehnungsintervalls entsteht bzw. existiert, bevor diese hdp-Phase

vollständig zu  $\alpha'$ -Martensit umwandelt. Dieser Effekt ist bekannt, allerdings nur im Zusammenhang mit einer plastischen Deformation unterhalb RT [75]. Die Bildung der martensitischen  $\varepsilon$ -Phase erfolgt, sobald die betrachtete Legierung eine SFE unterhalb  $20 \text{ mJ/m}^2$  erreicht. Dieser Zusammenhang korreliert mit den Beobachtungen von *Schumann* [75] an CrNi-Stählen. Aus der resultierenden  $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$ -Umwandlungssequenz geht ein höherer Anteil an  $\alpha'$ -Martensit hervor als bei der direkten  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Umwandlung. Daher zeigen die instabilen Legierungen mit der  $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$ -Umwandlungssequenz einen sekundären Anstieg der Festigkeit und des lokalen E-Moduls. Auch wenn die Festigkeit auf Kosten der Bruchdehnung ansteigt, versagen alle instabilen Legierungen sowohl makroskopisch als auch mikroskopisch duktil, obwohl die austenitische Matrix fast vollständig zu  $\alpha'$ -Martensit umgewandelt ist.

Ein gegensätzliches Verhalten offenbaren die unter  $\text{H}_2$ -Druckgasatmosphäre gezogenen instabilen Legierungen. Einerseits steigt im System AISI 304L unter  $\text{H}_2$ -Druckgasatmosphäre der Gehalt an  $\alpha'$ -Martensit von ca. 20 auf etwa 30 Vol.-%, zugleich verringert sich die Bruchdehnung, welche gemäß EN ISO 2566-2 [267] von  $A_{50 \text{ mm}}$  zu  $A_5$  umgewertet wurde, signifikant und die Probe versagt spröde. Dieses Ergebnis suggeriert auf den ersten Blick, dass die Erhöhung des  $\alpha'$ -Martensitgehaltes verantwortlich für die Versprödung ist. Allerdings weisen die an Luft gezogenen Proben 304mod und 304opti eine nahezu vollständige Umwandlung der austenitischen Matrix zu  $\alpha'$ -Martensit auf, versagen aber duktil. Andererseits erreichen ebendiese Legierungen einen zur Zugprüfung in Luft annähernd identischen Gehalt an  $\alpha'$ -Martensit von mehr als 80 Vol.-%, versagen jedoch unter dem Einfluss von Wasserstoff spröde. Folglich hängt die Versprödung keineswegs ausschließlich von dem  $\alpha'$ -Martensitgehalt ab, da kein allgemeiner Grenzwert für den  $\alpha'$ -Martensitgehalt festzustellen ist, sondern muss mit einer schädlichen Wirkung des Wasserstoffs innerhalb der martensitischen Phase zusammenhängen.

Die SFE kann thermisch durch eine Verringerung der Temperatur reduziert werden [148, 322], aber auch chemisch lokalisiert, durch die örtliche Einlagerung und die Wechselwirkung zwischen H-Atomen und Defekten wie Scherbändern respektive  $\varepsilon$ -Martensit [346, 348]. Demzufolge führt die Reduzierung der SFE durch Wasserstoff in AISI 304L zu einer Änderung der Umwandlungssequenz von der direkten  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Umwandlung zur indirekten  $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$ -Umwandlung, was auch die Erhöhung des  $\alpha'$ -Martensitgehaltes unter  $\text{H}_2$ -Druckgasatmosphäre erklären würde (vgl. Tab. 21). Ein direkter Zusammenhang zwischen dem entstehenden  $\varepsilon$ -Martensit und der durch Wasserstoff induzierten Versprödung kann auf Grundlage der Ergebnisse nicht nachgewiesen werden. Was gegen eine schädliche Interaktion zwischen dem  $\varepsilon$ -Martensit und dem Wasserstoff spricht, ist die Tatsache, dass nach dem Versagen der Zugproben unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre kein  $\varepsilon$ -Martensit quantifiziert wurde. Zudem erreichen die instabilen Legierungen 304mod und 304opti den gleichen  $\alpha'$ -Martensitanteil wie nach der Zugprüfung an Luft, versagen dennoch frühzeitig. In Anbetracht einer Versprödung infolge der  $\varepsilon$ -Martensitbildung wäre zumindest ein geringerer  $\alpha'$ -Martensitgehalt mit Anteilen an  $\varepsilon$ -Martensit zu erwarten. Auch wenn kein  $\varepsilon$ -Martensit mittels XRD-Analyse detektiert werden konnte, deuten Gleitlinien auf Facettenbrüchen in den Bruchflächen der instabilen Legierungen vom Typ 304 auf einen Zusammenhang zwischen der Wasserstoffversprödung und dem  $\varepsilon$ -Martensit hin. Ob diese Facetten tatsächlich durch das Aufbrechen von Zwillingsgrenzen [39, 205, 330] oder durch das Versagen entlang der  $\varepsilon/\gamma$ -Phasengrenze entstehen [47, 351, 352], ist zunächst für die Beurteilung der Wasserstoffversprödung irrelevant. Viel wesentlicher ist in diesem Kontext die Beobachtung von Gleitlinien auf den Bruchflächen. Innerhalb dieser kann bei Legierungen mit einer geringen SFE und mittleren Verformungsgraden  $\varepsilon$ -Martensit entstehen, aber

auch Anhäufungen von SF lassen sich hier lokalisieren [75]. Aus dieser Beobachtung kann angenommen werden, dass der in den Werkstoff eingedrungene Wasserstoff die Phasenumwandlung unterstützt und rasch zu Defekten wie Gleitbändern diffundiert, um hier erneut Phasenumwandlungen innerhalb der noch austenitischen Matrix durch eine lokale Verringerung der SFE anzuregen. Durch den H-Einfluss und die daraus resultierende Verringerung der SFE wird die Umwandlungssequenz  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$  begünstigt. Diese bedeutet keineswegs eine strikte aufeinanderfolgende und voneinander abhängige Phasenumwandlung, welche die Bildung von  $\epsilon$ -Martensit für die anschließende  $\alpha'$ -Martensitumwandlung bedingt. Wie auch aus den Resultaten in der Literatur hervorgeht, kann die Umwandlung des  $\epsilon$ - und  $\alpha'$ -Martensits unter mechanischer Belastung parallel erfolgen [75, 294, 358]. Analog dazu sind auch die indirekten Umwandlungsschritte  $\gamma \rightarrow \epsilon$  und  $\epsilon \rightarrow \alpha'$  sowie die direkte  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Umwandlung zulässig. Dafür sprechen zum einen die zeitgleiche verformungsbedingte Bildung beider Martensitformen und zum anderen der monotone Anstieg dieser mit fortschreitender Deformation [75, 294].

Im Hinblick auf den Schädigungsprozess durch Wasserstoff ist der Zugversuch mit einer Änderung der Prüfatmosphäre ( $H_2 \rightarrow$ Luft) im Bereich der Gleichmaßdehnung von Bedeutung (vgl. Abb. 34). Daraus ist abzuleiten, dass die Entwicklung der Oberflächenrisse bereits vor der Gleichmaßdehnung erfolgen muss, also während der zusätzlichen Beanspruchung durch  $H_2$ -Druckgas, zumal die in Luft geprüften Zugproben keine Oberflächenrisse aufweisen (vgl. Abb. 48). Die Schädigung bzw. die Initiierung von Mikrorissen durch Wasserstoff erfolgte während der plastischen Deformation. Die Folgen dieser H-induzierten Rissinitiierung machen sich erst im Oberflächenbereich der Einschnürung, durch die in Belastungsrichtung aufgeweiteten Risse, bemerkbar (vgl. Abb. 59). Das Ausmaß der Schädigung ist anhand der seitlichen Detailaufnahme in Abb. 59 ersichtlich. Aufgrund der zahlreichen Oberflächenrisse und der aus diesen resultierenden Kerbwirkung, wäre auch in Luft ein vorzeitiges Materialversagen zu erwarten. Dennoch bricht die Zugprobe der Legierung 304opti, trotz des hohen Gehaltes an  $\alpha'$ -Martensit duktil und erreicht identische Duktilitätsparameter wie die ausschließlich in Luft gezogenen Proben (vgl. Tab. 9 und 16). Im Gegensatz dazu ist anzunehmen, dass unter  $H_2$ -Atmosphäre durch die Aufweitung der Oberflächenrisse mehr aktive Flächen entlang der Rissfortpflanzung für die Adsorption von  $H_2$ -Molekülen und deren Dissoziation in atomaren H zur Verfügung stünden, wodurch auch die Absorptionsrate des Wasserstoffs in den Werkstoff zunehmen würde.

Im Hinblick auf die Resistenz gegen Wasserstoffversprödung spielt das LE Ni im Zusammenhang mit der Phasenstabilität des Austenits eine entscheidende Rolle. Der stabilisierende Einfluss des Ni wird besonders deutlich durch den Wirkfaktor von Ni u. a. in den empirischen Gleichungen 2.26, 2.27, 2.28 und 2.29 zur Abschätzung der Austenitstabilität. Aus den genannten Berechnungsansätzen geht allerdings auch ein signifikanter Einfluss der ferritstabilisierenden Elemente wie Cr und Mo hervor. Obwohl letztere die Bildung der ferritischen Phase begünstigen (s. Gl. 2.25), müssen die LE Cr und Mo in Bezug auf die Austenitstabilität gegenüber einer diffusionskontrollierten Umwandlung als Äquivalent zum Ni berücksichtigt werden. Demnach genügt es nicht, allein die Elemente Cr und Mo zu Gunsten des Ni zu substituieren, um die Anfälligkeit gegen Wasserstoffversprödung signifikant zu reduzieren. Auch wenn ferritbildende LE zur Austenitstabilität beitragen, ist dennoch eine austenitische Matrix von CrNi-Stählen die Grundvoraussetzung für eine Verringerung der H-Anfälligkeit. In diesem Kontext nimmt das Element Ni eine elementare Stellung ein. Anhand von Untersuchungen an den kommerziellen Legierungen AISI 304L und AISI 316L konnte ein Zusammenhang zwischen der Wasserstoffversprödung und dem Ni-Gehalt hergestellt werden [39, 137, 181, 330, 359]. Diesen Zusammen-

hang konnte *Caskey* [3] anhand von Zugversuchen bei RT unter 69 MPa H<sub>2</sub>-Gasdruck an zahlreichen austenitischen FeCrNi-Legierungen beobachten. Wie aus den in Abb. 105 dargestellten Ergebnissen von *Caskey* [3] hervorgeht, ist der positive Einfluss des Ni gegenüber der Wasserstoffversprödung in FeCrNi-Legierungen durch dessen Konzentration selbst stark limitiert. Die stetig zunehmende Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung durch erhöhte Ni-Gehalte ist u. a. auf die Änderung des magnetischen Zustands zurückzuführen (s. Abschn. 2.3.3 und Abb. 5). Interessant an den generierten Resultaten des Autors ist weiterhin der signifikante Abfall des Widerstandes gegen Wasserstoffversprödung der untersuchten FeCrNi-Legierungen mit einem Ni-Gehalt unterhalb von etwa 10 Ma.-% (vgl. Abb. 105) [3], was sich wiederum mit den Ergebnissen dieser Arbeit deckt (vgl. Tab. 17). In diesem Zusammenhang haben *Michler et al.* [360] eine auffällige Streuung der relativen Brucheinschnürung bei austenitischen CrNi-Stählen mit abnehmenden Ni-Gehalten von etwa 8 bis 13 Ma.-% beobachtet (vgl. Abb. 106). Als Grundlage für die zusammenfassende Auswertung nutzten die Autoren zahlreiche Daten aus der Literatur [360]. Diese Resultate deuten darauf hin, dass bei austenitischen CrNi-Legierungen mit abnehmenden Ni-Gehalten eine globale Bewertung des Widerstandes gegen Wasserstoffversprödung nicht hinreichend ist. Viel mehr rückt die lokale Betrachtung der chemischen Homogenität in den Fokus, um die daraus resultierenden globalen Werkstoffeigenschaften hinreichend zu bewerten. Vor allem im Hinblick auf konventionell hergestellte CrNi-Stähle mit einer geringen Ni-Konzentration ist das Seigerungsverhalten aller Legierungselemente von entscheidender Bedeutung (vgl. Tab. 25). Dies gilt im besonderen Maße für die Effekte der Konträr- und Ko-Seigerung von LE in Multikomponenten-Legierungen und dem daraus resultierenden Einfluss auf die lokale Austenitstabilität, welche wiederum die Anfälligkeit gegenüber einer Wasserstoffversprödung beschreibt.

## 5.2 Betrachtung der Phasenstabilität

Bisher basierte die Bewertung der Verfestigung sowie der Anfälligkeit für die Wasserstoffversprödung der in dieser Arbeit untersuchten FeCrNi-Legierungen hauptsächlich auf einer globalen respektive einer eher makroskopischen Betrachtungsebene. Zur Klärung der Verfestigungsmechanismen, die zur Festigkeitssteigerung beitragen, aber auch im Zusammenhang mit der Wasserstoffversprödung stehen, wurde im letzten Kapitel die Wirkung der SFE eingeführt. Allerdings wurde auch hierbei die globale Betrachtungsweise, anhand der nominellen Zusammensetzung, für die Bewertung der Werkstoffreaktion auf die mechanische und chemische Belastung zu Grunde gelegt. Im Nachfolgenden soll der Fokus der Diskussion zunächst auf der allgemeinen globalen Betrachtung der Austenitstabilität liegen, bevor der bislang in der Literatur kaum berücksichtigte mikrostrukturelle, also der lokale Einfluss, betrachtet wird. Wie bereits im letzten Abschnitt eingeleitet, nimmt offensichtlich die chemische Homogenität eine zentrale Rolle ein. Ganz wesentlich für die mikrostrukturellen Eigenschaften sind sowohl die Erstarrung (Primärgefüge) als auch die nachfolgende thermomechanische Weiterverarbeitung (Sekundärgefüge).

### 5.2.1 Globale Austenitstabilität

#### Betrachtung der Verformungsmechanismen aus Sicht der Stapelfehlerenergie

Die metallphysikalische Größe der SFE wurde bisher im Kontext des Einflusses auf den Verformungsmechanismus und dementsprechend auch in Relation zur Wasserstoffversprödung betrachtet,

jedoch nicht als Stabilitätsparameter. Grundsätzlich zeigen FeCrNi-Legierungen mit einer hohen SFE tendenziell einen gesteigerten Widerstand gegen die Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung. Ist die SFE von austenitischen CrNi-Stählen nicht ausreichend hoch, kann die mechanische Belastung unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre dennoch eine H-induzierte Werkstoffschädigung nach sich ziehen. Daher ist anzunehmen, dass die H-induzierte Werkstoffschädigung auf eine Verringerung der SFE durch den Einfluss von Wasserstoff zurückzuführen ist.

Äquivalent dazu verringert sich die SFE mit abnehmender Temperatur. Für austenitische CrNi-Stähle mit einer hohen SFE ist das Quergleiten von Versetzungen charakteristisch. Eine Verringerung der SFE durch Wasserstoff und/oder durch eine Verringerung der Umgebungstemperatur induziert eine Änderung des Verformungsmechanismus. Demnach dominiert mit abnehmender SFE das planare Gleiten von Versetzungen unter Beanspruchung des Werkstoffs. Das bedeutet, die betroffenen Versetzungen sind auf einer Gleitebene gebunden und können somit lokale Defekte nicht umgehen, was wiederum eine Behinderung der Versetzungsbewegung zur Folge hat. Mit zunehmender Beanspruchung entwickeln sich zunächst Deformationsbänder, bevor der Werkstoff mit der Bildung von Verformungszwillingen auf die Last reagiert [39].

Tritt keine Phasenumwandlung auf, ist die austenitische Legierung als stabil anzusehen, woraus wiederum ein hoher Widerstand gegen die Versprödung durch Umgebungswasserstoff (HEE, s. Abschn. 2.4) resultiert. Diese Aussage kann auf Grundlage der Ergebnisse hinsichtlich der hier als stabil definierten Legierungen AISI 316L, 305mod und 316mod bestätigt werden. Diese Legierungen weisen eine gemessene SFE von mindestens 30 mJ/m<sup>2</sup> (vgl. Tab. 32) respektive eine empirisch berechnete SFE von wenigstens 27 mJ/m<sup>2</sup> (vgl. Tab. 26) auf. Die stabilen Legierungen reagieren auf eine plastische Deformation mit einer Zunahme der Defektdichte, jedoch ohne die Einleitung einer Phasenumwandlung (vgl. Abb. 37). Diese Tatsache ist zum einen bei den an Luft und zum anderen auch bei den unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre geprüften Zugproben der stabilen austenitischen Stähle zu beobachten. Dem gegenüber zeigen die instabilen Legierungen vom Typ 304 sowohl in Luft als auch unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre neben einer Erhöhung der Defektdichte auch die Ausbildung der martensitischen  $\epsilon$ - und vor allem der  $\alpha'$ -Phase (vgl. Abb. 35 bis 38 und Tab. 13).

Diese unterschiedlichen Verformungsmechanismen der instabilen und stabilen Systeme sind eng an die SFE gekoppelt. Parallel zu den Untersuchungen von *Schuhmann* [75] kann die Ausbildung des  $\epsilon$ -Martensits bei FeCrNi-Legierungen mit einer SFE unterhalb von 20 mJ/m<sup>2</sup>, am Beispiel des Systems 304mod, bestätigt werden. Instabile austenitische Stähle mit einer höheren SFE zwischen 21 mJ/m<sup>2</sup> ( $SFE_{EMP}^{SR}$ ) und etwa 23 mJ/m<sup>2</sup> ( $SFE_{XRD}$ ,  $SFE_{EMP}^{XUN}$ ), wie bspw. das System AISI 304L (vgl. Tab. 20), neigen dagegen zu einer direkten verformungsinduzierten  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Phasenumwandlung. Die Erniedrigung der SFE durch den Einfluss von Umgebungswasserstoff in den Legierungen vom Typ 304 mündet in einer Versprödung, wohingegen die SFE der stabilen Systeme zwar auch durch die H-Beanspruchung verringert wird, dennoch kann deren SFE noch als ausreichend hoch ( $>23$  mJ/m<sup>2</sup>) angenommen werden, um eine signifikante Phasenumwandlung zu unterbinden. Auf Grundlage dieser Ergebnisse ist die besondere Stellung der SFE im Hinblick auf die Austenitstabilität ersichtlich. Somit kann gefolgert werden, dass eine thermisch und/oder chemisch induzierte Unterschreitung der SFE unterhalb von etwa 25 mJ/m<sup>2</sup> zunehmend eine martensitische Umwandlung der austenitischen Phase begünstigt und somit auch die Anfälligkeit für HEE.

### Bewertung der Ansätze zur Bestimmung der Stapelfehlerenergie

Prinzipiell ist die thermodynamische Berechnung der SFE mit dem Ansatz nach Gl. 3.26 möglich. Inwiefern die auf diese Weise generierten Ergebnisse präzise sind, ist maßgeblich von der zuvor festgelegten bzw. aus bereits gemessenen SFE ermittelten (vgl. Gl. 3.27) Grenzflächenenergien abhängig. Wie in [323] gezeigt, korrelieren durchaus die auf Grundlage des thermodynamischen Berechnungsansatzes ermittelten SFE annähernd mit den experimentell bestimmten SFE. Allerdings bedingt dies eine zuvor möglichst akkurat abgeschätzte Grenzflächenenergie. Zudem sind die Berechnungen insbesondere von der verwendeten thermodynamischen Datenbank und deren Genauigkeit abhängig [323]. Der signifikante Einfluss der Grenzflächenenergie auf die berechnete SFE macht sich auch in den Berechnungen dieser Arbeit bemerkbar. Dabei weichen die auf dem thermodynamischen Berechnungsmodell basierenden Resultate vergleichsweise deutlich von den empirisch berechneten und experimentell ermittelten SFE ab. Zudem stimmt die angenommene Klassifizierung hinsichtlich der SFE für die Martensitbildung ( $20 \text{ mJ/m}^2$ ) der thermodynamisch berechneten Werte nicht mit den Literaturangaben überein. Unter Berücksichtigung der gemessenen SFE suggerieren die thermodynamisch berechneten SFE von AISI 304L und 304mod sogar ein hohes Maß an Austenitstabilität mit einem SFE-Wert von 38 bzw.  $26 \text{ mJ/m}^2$  (vgl. Tab. 27). Das Ausmaß der Diskrepanz hinsichtlich der ermittelten Grenzflächenenergien in Abhängigkeit der hier betrachteten AISI-Güten 304, 305 und 316 ist aus den Tab. 28 und 29 ersichtlich. Hier wird deutlich, dass die berechneten Grenzflächenenergien in etwa der Größenordnung der SFE entsprechen. Zudem geht die Grenzflächenenergie in Gl. 3.26 mit dem Faktor 2 in die thermodynamische SFE-Berechnung ein, was wiederum die hohen Abweichungen zu den experimentell ermittelten SFE erklärt. Demzufolge können die SFE zumindest tendenziell über den thermodynamischen Berechnungsansatz abgeschätzt werden, eine präzise Aussage über die Austenitstabilität ist jedoch nur eingeschränkt möglich.

Analog zum thermodynamischen Berechnungsansatz, zeigen auch die unterschiedlichen Messmethoden zur Bestimmung der SFE via TEM, XRD und Neutronenbeugung zum Teil deutliche Abweichungen der ermittelten SFE, bezogen auf das gleiche Legierungssystem [361]. In früheren Untersuchungen zur Bestimmung der SFE mittels TEM wurde bereits die Messung der SFE über den Abstand von separierten Partialversetzungen, in Bezug auf die Genauigkeit, hinterfragt [362]. Zur Ermittlung einer akkuraten SFE liefert nach *van der Wegen et al.* [362] die geometrische Bestimmung der inneren oder äußeren Krümmung respektive der Radien von Versetzungsknoten deutlich präzisere Ergebnisse. Darüber hinaus weisen *Remy & Pineau* [363] auf einige Schwierigkeiten im Zusammenhang mit exakten temperaturabhängigen SFE-Messungen mittels TEM hin. Nach Ansicht der Autoren kann sich die geometrische Form von Versetzungsknoten durch das Festsetzen von einzelnen Partialversetzungen ändern, wodurch wiederum eine genaue Messung der SFE über die verzerrte Versetzungsgeometrie zusätzlich erschwert wird [363]. Dabei resultiert das Festsetzen von einzelnen Partialversetzungen aus der Interaktion mit anderen Versetzungen oder aus lokalen Seigerungen, entsprechend der Suzuki-Segregation bzw. infolge einer entstehenden Cottrell-Atmosphäre [363, 364].

Dennoch ist die Bestimmung der SFE mittels XRD keinesfalls der TEM-Methode überlegen. Auch bei der Ermittlung der SFE über die mittels XRD gemessenen Diffraktogramme müssen Abstriche hinsichtlich einer akkuraten Auswertung gemacht werden. Zum einen erschwert das Dublett aus  $K\alpha_1$  und  $K\alpha_2$  Reflexen eine genaue Ermittlung der Reflexposition und der Reflexverbreiterung, zum anderen resultiert aus einem zunehmenden Beugungswinkel ( $2\Theta$ ) eine damit einhergehende



signifikante Abschwächung der detektierten Signalintensität [365]. Im Hinblick auf die Genauigkeit der einzelnen Messmethoden zur Ermittlung der SFE haben *Lee et al.* [361] die SFE der Legierung FeMnCrCN15-2-0,6-x in Abhängigkeit der Messmethoden bestimmt. Dabei berücksichtigten die Autoren die elektronenmikroskopische Messung via TEM sowie die Messung durch Beugungseffekte via Röntgen- und Neutronenstrahlen. Als wesentliche Erkenntnis dieser Gegenüberstellung konnten die Autoren bis zu einer SFE von  $21 \text{ mJ/m}^2$  eine gute Übereinstimmung aller verwendeten Messmethoden zeigen. Erst oberhalb einer SFE von  $21 \text{ mJ/m}^2$  machten sich zunehmend Abweichungen bemerkbar. Im Gegensatz zu den ermittelten SFE aus der Auswertung von Beugungsversuchen mittels Röntgen- und Neutronenstrahlung, welche vergleichbare Resultate aufwiesen, war die aus den TEM-Versuchen bestimmte SFE deutlich geringer. Zur Bestimmung der SFE mittels TEM ist die Messung der Geometrie von charakteristischen Versetzungsstrukturen wesentlich. Demzufolge sind die für die SFE-Bestimmung zu messenden Versetzungsstrukturen umso kleiner, je höher die SFE ist. Daher ist eine akkurate experimentelle Bestimmung der SFE mittels TEM mit steigenden SFE-Werten zunehmend schwieriger und wird letztlich aufgrund der Auflösungsgrenze physikalisch limitiert [361]. Die in dieser Arbeit experimentell bestimmten SFE stimmen mit den Literaturwerten weitestgehend überein, sofern hauptsächlich die mittels XRD-Methode ermittelten SFE-Werte betrachtet werden (vgl. Tab. 29 und 32). Überraschend ist in diesem Kontext die tendenzielle Übereinstimmung der empirisch bestimmten SFE in Tab. 26 mit den experimentell ermittelten SFE in Tab. 32. Werden nur die mittleren SFE-Werte aus den beiden empirischen Ansätzen für jede Legierung betrachtet, liegt die Abweichung zu den gemessenen SFE bei etwa 10 %. Trotz der in Abschn. 2.3.4 dargestellten negativen Aspekte hat die Verwendung von empirischen Formeln für die SFE-Berechnung den großen Vorteil, dass weitere Stellgrößen, wie bspw. die Grenzflächenenergie, nicht notwendig sind. Eben diese Stellgröße ist im Wesentlichen für die signifikante Abweichung von rund 50 % der thermodynamisch berechneten SFE-Werte zu den empirisch bestimmten und experimentell ermittelten SFE verantwortlich.

### **Bewertung der Berechnungsansätze zur Bestimmung der Stabilitätsparameter**

Weniger präzise im Vergleich zu den empirischen SFE-Berechnungsansätzen sind die empirisch bestimmten Parameter der  $M_s^{\text{PIC}}$ - und  $M_{d30}$ -Temperatur. Zwischen den experimentell bestimmten Umwandlungstemperaturen ( $M_s^{\text{PIC}}$ ) und den  $\alpha'$ -Martensitgehalten ( $M_{d30}$ ) in Tab. 30 sowie den dazu gleichwertigen, allerdings empirisch bestimmten Parametern in Tab. 26 herrscht bei Weitem keine Übereinstimmung. Dieses Ergebnis ist weniger überraschend (s. Abschn. 2.3.4) und im Hinblick auf die Austenitstabilität auch irrelevant. Viel entscheidender sind die relativen Werte, welche zumindest die Tendenz der zu erwartenden Austenitstabilität beschreiben. In diesem Kontext können die instabilen Legierungen, welche bei RT verformungsinduzierten  $\alpha'$ -Martensit aufweisen, eindeutig von den stabilen Legierungen differenziert werden. Dabei orientiert sich die Klassifizierung der jeweiligen Austenitstabilität an der Höhe der gemessenen bzw. empirisch berechneten SFE.

Eine äquivalente Tendenz lässt sich anhand des empirisch bestimmten Parameters  $\text{Ni}_{\text{äq}}^{\alpha'}$  und des thermodynamisch berechneten  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$ -Wertes erkennen (vgl. Tab. 26 und 27). Die postulierten Stabilitätsgrenzen von  $\text{Ni}_{\text{äq}}^{\alpha'}$  gemäß der Arbeit von *Zhang et al.* [137] (vgl. Gl. 2.28) beziehen sich auf Versuche deutlich unterhalb von RT. Dennoch können unter  $\text{H}_2$ -Beanspruchung bei RT durchaus geringere  $\text{Ni}_{\text{äq}}^{\alpha'}$ -Werte, die global betrachtet um etwa 26 %  $\text{Ni}_{\text{äq}}^{\alpha'}$  liegen (vgl. Tab. 26), für eine ausreichende Austenitstabilität stehen, zumal die thermische Stabilität der austenitischen Stähle bei RT deutlich höher ist

als bei etwa  $-73\text{ }^\circ\text{C}$ . Insbesondere die unter  $\text{H}_2$ -Druckgasatmosphäre geprüften stabilen Legierungen 305mod und 316mod besitzen einen deutlich positiveren  $\Delta G^{\text{FCC}\rightarrow\text{BCC}}$ -Wert als die instabilen Systeme vom Typ 304. In Anbetracht des Grenzwertes von  $-2100\text{ J/mol}$  für den Parameter  $\Delta G^{\text{FCC}\rightarrow\text{BCC}}$  [154], ist die austenitische Metallmatrix der hier als stabil betrachteten Legierungen zwar nicht vollständig unempfindlich gegen eine mechanisch und/oder thermisch hervorgerufene Phasenumwandlung bei RT, dennoch ist eine verformungsinduzierte Bildung von  $\alpha'$ -Martensit nicht zu erwarten. Dem gegenüber ist der  $\Delta G^{\text{FCC}\rightarrow\text{BCC}}$ -Wert der instabilen Legierungen vom Typ 304 deutlich negativer als der vorgeschlagene Grenzwert von  $-2100\text{ J/mol}$ . Folglich steht den instabilen Legierungen mehr freie Energie, also eine höhere Triebkraft, für die diffusionslose martensitische Umwandlung zur Verfügung (vgl. Abb. 107). Dementsprechend ist eine verformungsunterstützte Keimbildung von krz- $\alpha'$ -Martensit in diesen Stählen mit hoher Wahrscheinlichkeit zu erwarten [92]. In Abb. 108 sind die Stabilitätsniveaus von 304mod, 304opti, 305mod und 316mod exemplarisch auf Basis des  $\Delta G^{\text{FCC}\rightarrow\text{BCC}}$ -Parameters dargestellt. Im Hinblick auf den thermodynamischen Grenzwert für die martensitische Umwandlung, haben *Chatterjee et al.* [356] bei ihrer Abhandlung Modelllegierungen auf FeCrNi-Basis mit einem konstanten Cr-Gehalt von 18 Ma.-% und mit variierenden Ni-Gehalten von 6 bis 12 Ma.-% betrachtet. Aus den Berechnungen der Autoren haben sich für jedes Legierungssystem spezifische thermodynamisch berechnete Grenzwerte ergeben. In Anlehnung an die Ergebnisse von *Chatterjee et al.* [356] und unter der Annahme einer für die martensitische Umwandlung gespeicherten Energie von konstant  $600\text{ J/mol}$  [356], ergeben sich folgende Grenzwerte für RT in Abhängigkeit der von den Autoren berücksichtigten Ni-Gehalte.

- FeCrNi18-6       $-2600\text{ J/mol}$
- FeCrNi18-8       $-2350\text{ J/mol}$
- FeCrNi18-10     $-2100\text{ J/mol}$
- FeCrNi18-12     $-1950\text{ J/mol}$

Damit sind die aus den Ergebnissen von *Chatterjee et al.* [356] abgeleiteten Grenzwerte nur in Bezug auf das System FeCrNi18-10 konsistent mit dem von *Borgenstam et al.* [154] postulierten Grenzwert von  $-2100\text{ J/mol}$ . Abweichungen in der Legierungszusammensetzung von FeCrNi18-10 führen zu einer sukzessiven Änderung des Grenzwertes. Diese Änderung kann abhängig vom Legierungssystem signifikant ausfallen. Am Beispiel der dargestellten FeCrNi18-(6-12)-Legierungen bewegt sich der thermodynamisch ermittelte Grenzwert mit zunehmenden Ni-Gehalten stetig mit  $125\text{ J/mol}$  pro Ma.-% Ni zu positiveren  $\Delta G^{\text{FCC}\rightarrow\text{BCC}}$ -Werten.

Unter der Berücksichtigung der experimentell ermittelten SFE, den empirischen Berechnungsansätzen für  $M_s^{\text{PIC}}$ ,  $M_{d30}$ ,  $\text{Ni}_{\text{äq}}^{\alpha'}$  und der SFE sowie der thermodynamischen Größe  $\Delta G^{\text{FCC}\rightarrow\text{BCC}}$  als Stabilitätsparameter, lassen sich die Legierungen AISI 304L, 304mod und 304opti eindeutig als instabil klassifizieren, wohingegen die Stähle AISI 316L, 305mod und 316mod bei RT als stabil angesehen werden können.

Die theoretisch ermittelte Klassifizierung der Austenitstabilität korreliert mit den Versuchsergebnissen bzgl. der Neigung für die Ausbildung von Verformungsmartensit und die Anfälligkeit für Versprödung unter  $\text{H}_2$ -Druckgasatmosphäre bei RT. Im Gegensatz zu den stabilen Systemen weisen die instabilen

Legierungen sowohl in Luft als auch unter  $H_2$ -Atmosphäre Verformungsmartensit auf und versagen unter dem Einfluss von Wasserstoff spröde (vgl. Tab. 13 und Abb. 45, 54 bis 56). Für die lokale Betrachtung der Austenitstabilität eignen sich aufgrund der guten Übereinstimmung die Stabilitätsparameter  $M_s^{PIC}$ ,  $M_{d30}$ ,  $Ni_{aq}^{\alpha'}$ ,  $SFE_{EMP}^{XUN}$  und  $\Delta G^{FCC \rightarrow BCC}$ .

### 5.2.2 Lokale Austenitstabilität

#### Bewertung der lokalen Austenitstabilität unter Berücksichtigung der Stabilitätsparameter

Die lokale Austenitstabilität kann zunächst über die in der Matrix vorhandenen Phasen nach Versagen der Zugproben analysiert werden. In diesem Kontext zeigen die EBSD-Aufnahmen der ModLeg in Abb. 40 eine völlig unterschiedliche Phasenzusammensetzung der untersuchten Legierungen. Dabei besteht die Matrix der Legierung 304mod überwiegend aus  $\alpha'$ -Martensit, welcher verformungsinduziert aus der zuvor einphasigen austenitischen Matrix umgewandelt wurde. Des Weiteren ist nicht umgewandelter Restaustenit zu erkennen. Diese Austenitinseln müssen eine höhere Stabilität aufweisen. Im Gegensatz dazu ist die austenitische Matrix der Legierung 304opti nahezu vollständig in  $\alpha'$ -Martensit umgewandelt. Innerhalb der Matrix der stabilen Legierungen 305mod und 316mod ist neben geringen Anteilen an  $\delta$ -Ferrit (316mod) ausschließlich die austenitische Phase zu erkennen. Diese optischen Messergebnisse korrelieren mit den Resultaten der globalen Phasenanalyse (vgl. Tab. 19 und Abb. 36). In Bezug auf die stabilen Legierungen muss die austenitische Phase bei RT völlig resistent gegen eine verformungsinduzierte  $\alpha'$ -Martensitumwandlung sein. Diese Annahme basiert insbesondere auf den Ergebnissen der experimentell ermittelten globalen SFE (vgl. Tab. 32). Die vergleichsweise hohen SFE-Werte ( $>30 \text{ mJ/m}^2$ ) der Legierungen 305mod und 316mod unterbinden eine martensitische Transformation bei RT. Im Gegensatz zum eben betrachteten SFE-Parameter ist aus thermodynamischer Sicht wegen der negativen  $\Delta G^{FCC \rightarrow BCC}$ -Werte ( $<-2100 \text{ J/mol}$ ) von 305mod und 316mod anzunehmen, dass eine mechanisch induzierte Phasenumwandlung bei RT prinzipiell möglich ist, allerdings nicht zwingend erfolgen muss. Auch wenn die stabilen Legierungen keine Phasenumwandlung im Verlauf der Deformation aufweisen, ist das Gefüge durch verformungsinduzierte Defekte wie Scherbänder und Verformungszwillinge gekennzeichnet. Diese sind vor allem anhand der Aufnahmen im Bandkontrast in Abb. 40 ersichtlich. Zudem wird die Zunahme der Defektdichte durch die gemessene Reflexverbreiterung verifiziert (vgl. Abb. 37).

Eine Unterscheidung der austenitischen und martensitischen Phasen innerhalb der instabilen Legierungen vom Typ 304 erfolgte über die Gefügeentwicklung mittels Beraha I (vgl. Abb. 66 und 67). Die lokalen mechanischen Eigenschaften wurden über örtliche Messungen der Mikrohärtigkeit ermittelt. Aus diesen Ergebnissen geht zwischen der austenitischen und der martensitischen Phase ein Härteunterschied von etwa 75 bis 100 HV<sub>0,05</sub> hervor (vgl. Abb. 42). In diesem Zuge zeigen die Resultate am Beispiel der Legierung 304opti in Abb. 77 sowie den Tabellen 24 und 35 einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der örtlichen Mikrohärtigkeit, der lokalen Konzentrationsverteilung und der davon abhängigen Austenitstabilität. Bei Betrachtung der lokalen Verteilung des LE Ni liegt die austenitische Phase vor, sobald die Ni-Gehalte oberhalb von etwa 9 Ma.-% liegen. Anderenfalls entsteht verformungsinduzierter  $\alpha'$ -Martensit (vgl. Abb. 77). Diese Ergebnisse sind im Einklang mit den Folgerungen von Caskey [3, 366] aus Abb. 105, wonach eine Ni-Konzentration zwischen etwa 8 und 14 Ma.-% zu einer signifikanten Steigerung der Resistenz gegen Wasserstoffversprödung führt,

was wiederum auf die parallel mit dem Ni-Gehalt zunehmende Austenitstabilität zurückgeführt wird [366]. Darüber hinaus können die Ergebnisse der lokalen Konzentrationsverteilung auch eine Ursache für die von *Michler et al.* [360] dargestellte Streuung der Duktilität in Abhängigkeit der globalen Ni-Konzentration erklären (vgl. Abb. 106). Bei ausschließlicher Berücksichtigung der lokalen Ni-Konzentration in 304opti suggerieren die bisherigen Ergebnisse eine Begünstigung der austenitischen Phase ab etwa 9,1 Ma.-% Ni, wohingegen ein Gehalt bis zu 8,7 Ma.-% nicht ausreichend ist, um eine verformungsinduzierte  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Umwandlung zu unterbinden.

In den betrachteten Legierungssystemen eignet sich das LE Ni wegen dem lokalen Konzentrationsgradienten innerhalb der untersuchten Phasen als Indikator für die Phasenstabilität. Eine ausschließliche Fokussierung auf das LE Ni im Zusammenhang mit der lokalen Austenitstabilität ist dagegen nicht zulässig. Dies gilt insbesondere für die Betrachtung von Multikomponenten-Legierungen [231]. Deutlich wird diese Tatsache anhand der aus EDX-Messwerten ermittelten Seigerungsgrade der kommerziellen Legierung AISI 304L, welche in Tab. 25 dargestellt sind. Wie aus den Resultaten hervorgeht, seigern neben dem LE Ni vor allem die Elemente Cr, Mn, Si, Cu sowie Mo und das zum Teil beträchtlich.

Darüber hinaus wurde die Entwicklung der Mikrostruktur computergestützt auf dem Prinzip der Phasenfeldmethode berechnet. Verwendet wurde dazu die kommerzielle Software MICRESS<sup>®</sup> (MICRostructure Evolution Simulation Software). Die MICRESS-Simulationen erfolgten unter Berücksichtigung der thermodynamischen und kinetischen Datenbanken TCFE8 bzw. MOBFe2. Simuliert wurde die Gefügeevolution während der Erstarrung vom schmelzflüssigen Zustand über die Festphasenerstarrung bis zur Lösungsglüh-temperatur von 1050 °C. Die daraus resultierenden Gefügestrukturen sowie die lokalen Konzentrationsverteilungen am Beispiel der LE Cr, Ni, Mo, C und N sind für die ModLeg 304mod, 305mod und 316mod in Abb. 109 bis 111 dargestellt. Innerhalb der berechneten Gefügestrukturen sind signifikante Konzentrationsunterschiede aller LE zu erkennen. Zudem lässt sich eine Anreicherung der LE Cr und Mo in der ferritischen Phase und eine Verarmung dieser Elemente in der austenitischen Phase beobachten. Dem entgegengesetzt verhält sich die Verteilung des Ni. In Bezug auf die interstitiellen Elemente C und N zeigt sich eine überwiegende Anreicherung dieser Elemente in der austenitischen Phase. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass die Konzentrationsspitzen bzgl. der lokalen Anreicherung von C und N in den Grenzbereichen zwischen den ferritischen und austenitischen Phasen bzw. in ehemals ferritischen Zonen zu beobachten sind (vgl. Abb. 109 bis 111). Aus der globalen Betrachtung der berechneten Konzentrationsverteilungen ist ein ausgeprägtes Konzentrationsgefälle bzgl. der LE zu erkennen. Diese Beobachtung korreliert mit den in Tab. 25 dargestellten Seigerungsgraden, welche aus EDX-Messdaten von Realgefügen ermittelt wurden. Damit bestätigen die dargestellten Ergebnisse, dass bei der Bewertung der Austenitstabilität nicht allein die Ni-Konzentration bzw. dessen Verteilung von Relevanz ist, sondern dass alle LE berücksichtigt werden müssen.

Die zum Teil signifikanten Unterschiede der lokalen Ni-Konzentration wirken sich auch auf die örtliche Austenitstabilität aus. In Tab. 24 sind die auf Basis der lokalen Konzentrationsschwankungen berechneten Stabilitätsparameter dargestellt. Auch wenn für die Berechnungen eine homogene Verteilung der interstitiellen Elemente C und N angenommen wurde, sind die Abweichungen zu den tatsächlichen Werten klein. Dies konnte anhand von Diffusionsrechnungen, deren Ergebnisse in den Abb. 90 bis 92 dargestellt sind, bestätigt werden. In erster Linie sind die Resultate der empirisch berechneten

SFE interessant. Wie aus Tab. 35 hervorgeht, besitzen die stabil austenitischen Zonen eine SFE von mindestens  $20 \text{ mJ/m}^2$ , während die Bereiche mit einer SFE unterhalb von  $20 \text{ mJ/m}^2$  ausschließlich martensitisch umgewandelt sind. Auch wenn es sich hier um einen empirischen Berechnungsansatz zur Bestimmung der SFE handelt, korrelieren die lokal berechneten SFE-Werte mit den Ergebnissen von *Schumann* [75], wonach eine martensitische Phasenumwandlung in CrNi-Stählen erst unterhalb einer SFE von  $20 \text{ mJ/m}^2$  zu erwarten ist. Zudem ist, wie bereits erwähnt, die Abweichung zwischen den experimentell bestimmten und den empirisch berechneten SFE-Werten verhältnismäßig gering. Auch die Stabilitätsparameter  $\text{Ni}_{\text{aq}}^{\alpha'}$  und  $M_{\text{d}30}$  zeigen eine hohe Austenitstabilität bereits oberhalb eines  $\text{Ni}_{\text{aq}}^{\alpha'}$ -Wertes von 24 % respektive durch negative  $M_{\text{d}30}$ -Werte. Gemäß der empirisch bestimmten  $M_{\text{s}}^{\text{PIC}}$ -Temperatur ist die austenitische Phase erst unterhalb von etwa  $-70^\circ\text{C}$  stabil gegen eine martensitische Umwandlung. In Anbetracht der thermodynamisch berechneten Stabilitätsparameter  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$  wird der Austenit unter einer mechanischen Beanspruchung bei RT erst oberhalb von etwa  $-2600 \text{ J/mol}$  zunehmend stabilisiert. Ein vergleichbarer Wertebereich konnte in Relation zur Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung beobachtet werden [367]. Zudem korrelieren diese Ergebnisse mit den im vorherigen Abschnitt dargestellten thermodynamischen  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$  Grenzwerten aus der Abhandlung von *Chatterjee et al.* [356] mit  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$ -Werten zwischen  $-2600 \text{ J/mol}$  (FeCrNi18-6) und  $-2350 \text{ J/mol}$  (FeCrNi18-8).

Bei dem hohen Martensitanteil von annähernd 100 Vol.-% muss im Zusammenhang mit der Austenitstabilität auch der Einfluss einer mechanischen Stabilisierung berücksichtigt werden. Dabei wird die für die  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Umwandlung der verbliebenen Restaustenitinseln nötige Volumenexpansion durch den umgebenden Martensit mechanisch unterdrückt [357]. Dennoch, in Anbetracht der vergleichbaren Ergebnisse bzgl. der empirisch berechneten und der experimentell ermittelten globalen SFE, sollten auch die lokalen SFE-Werte in guter Näherung übereinstimmen, um Aussagen über den lokalen Verformungsmechanismus und damit über die Austenitstabilität treffen zu können. Auch wenn die empirisch berechneten Stabilitätsparameter  $M_{\text{s}}^{\text{PIC}}$  und  $M_{\text{d}30}$  nicht den experimentell gemessenen Werten entsprechen, sind die Tendenzen für eine Abschätzung der Austenitstabilität ausreichend. Im Gegensatz zu den zuletzt genannten Stabilitätsparametern zeigt sich  $\text{Ni}_{\text{aq}}^{\alpha'}$  wenig sensibel für lokale Konzentrationsunterschiede. Dementsprechend soll auch dieser Parameter für die Berechnung der Eigenschaftsverteilungskarten berücksichtigt werden, zumal der  $\text{Ni}_{\text{aq}}^{\alpha'}$ -Wert die Sensibilität für das Ausmaß der Wasserstoffversprödung quantitativ durch Wertebereiche klassifiziert. Gleiches gilt für den  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$ -Parameter, wobei hier nur chemische Konstitutionen mit einem  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$ -Wert  $\geq -2100 \text{ J/mol}$  als vollständig stabil gegenüber einer thermomechanischen Phasenumwandlung angesehen werden [154]. Wie bereits dargestellt, kann der thermodynamisch berechnete  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$ -Grenzwert, abhängig von der chemischen Zusammensetzung, auch negativere Werte als  $-2100 \text{ J/mol}$  annehmen und trotzdem eine ausreichende Austenitstabilität aufweisen [356]. Darüber hinaus basiert die Berechnung des  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$ -Parameters auf einem thermodynamischen Ansatz und ist damit weitestgehend unabhängig von streng limitierten LE und deren Gehalten. Allerdings ist die Sensibilität für Konzentrationsschwankungen beim  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$ -Ansatz verhältnismäßig stark ausgeprägt.

Wie aus den Elementverteilungskarten der Legierung 304opti in Abb. 77, in Verbindung mit den dazugehörigen Eigenschaftsverteilungskarten in Abb. 102 zu erkennen ist, existiert ein direkter Zusammenhang zwischen den lokalen Konzentrationsunterschieden der LE Cr und Ni sowie der Aus-

tenitstabilität. Ein wesentlicher Aspekt im Kontext der lokalen Austenitstabilität ist die gegenläufige Konzentrationsverteilung der LE, was durch die lokalen Cr- und Ni-Gehalte in Abb. 77 verdeutlicht wird. Diese Konträr-Seigerungen verringern maßgeblich den Stabilitätsgradienten innerhalb der austenitischen Matrix, während Ko-Seigerungen einen signifikanten Anstieg des Stabilitätsgradienten begünstigen (vgl. Abb. 94). Daher müssen bei der Bewertung der Austenitstabilität grundsätzlich alle LE berücksichtigt werden. Die Darstellung der Eigenschaftsverteilungskarten in Abb. 102 verdeutlicht die Konsequenzen von Mikroseigerungen. Dabei bleiben die Zonen mit erhöhten Gehalten an LE stets austenitisch, während die an LE verarmten Bereiche verformungsinduziert in  $\alpha'$ -Martensit umwandeln. Der  $\alpha'$ -Martensit lässt sich anhand der hellen Zonen im SE-Kontrast bzw. durch die dunklen Bereiche in der lichtmikroskopischen Aufnahme lokalisieren (vgl. Abb. 77).

### **Entwicklung und Ausbreitung von Oberflächenrissen unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre im Kontext der lokalen Austenitstabilität**

Im Kontext der Wasserstoffversprödung herrscht in der Literatur Übereinstimmung über die wesentliche Rolle der globalen Austenitstabilität [136, 137, 368–373]. Während die lokale Austenitstabilität gegen Verformungsmartensit ansatzweise untersucht wird [31, 133, 374–376], wird hingegen einem möglichen Zusammenhang zwischen der lokalen Austenitstabilität und der Wasserstoffversprödung nur wenig Beachtung geschenkt [367, 377, 378].

Wie bereits in Abschn. 5.1.2 erläutert, wirken sich durch die H<sub>2</sub>-Atmosphäre induzierte Oberflächenrisse nicht zwangsläufig schädlich auf die entsprechende Legierung aus. Hierbei kommt es auf die Dauer der H-Beanspruchung unter zunehmender Last an (vgl. Abb. 34 und 59). Viel relevanter ist die Austenitstabilität. Dies zeigt sich vor allem im vollständig stabilen austenitischen System FeCrMnNiAlC13-10-8-2,5 (W19 in [231]), welches trotz zahlreicher Oberflächenrisse in einer bis zum Versagen anhaltenden H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre, ohne die Ausbildung von verformungsinduziertem Martensit, duktil gebrochen ist [232]. Stabile CrNi-Stähle neigen kaum zur Ausbildung von H-induzierten Rissen oder zur Wasserstoffversprödung. Auch wenn in der Literatur oftmals Gegenteiliges nachgewiesen wird, müssen in diesen Fällen die Versuchsparameter genau betrachtet werden. Erfolgen die Versuche unterhalb RT oder mit Wasserstoff beladenen Proben, so wird die SFE der Stähle thermisch und/oder chemisch reduziert, was zu einer signifikanten Destabilisierung des Austenits und letzten Endes zur Ausbildung von H-induzierten Rissen führen kann [137]. Für gewöhnlich weisen die ursprünglich stabilen austenitischen Stähle, welche infolge von H-induzierten Rissen versagen, im Bereich der Bruchfläche  $\alpha'$ -Martensit auf [379]. Damit überhaupt H-induzierte Risse entstehen können, ist die ausschließliche Belastung durch H<sub>2</sub>-Druckgas nicht ausreichend. Erst die Kombination aus einer durch mechanische Belastung erzeugten Spannung und einer H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre begünstigt die Entstehung von H-induzierten Rissen [379], wobei in austenitischen nichtrostenden Stählen das durch Wasserstoff unterstützte Versagen durch ein Konkurrieren zwischen dem Bruch durch duktile Überlastung und der H-induzierten Rissausbreitung geprägt ist. Ein typisches Charakteristikum von Zugproben, die unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre gezogen werden, ist die Ausbildung von Oberflächenrissen, wohingegen mit Wasserstoff beladene Proben eher homogen versagen [330].

Die Entstehung dieser Oberflächenrisse, sowohl in stabilen als auch in instabilen austenitischen Stählen, kann auf die Bildung von gleitenden Versetzungsgruppen und deren Austreten im Bereich der Oberfläche zurückgeführt werden. Durch die dabei entstehenden Gleitstufen kann die schützende Oxidschicht

lokal aufreißen, wodurch Wasserstoff in den Werkstoff eindringen kann [99]. Der atomar eingedrungene H vermag die SFE lokal zu erniedrigen, was wiederum zu einer Änderung des Verformungsmechanismus führen kann. Dabei wird der Mechanismus des Versetzungsgleitens zunehmend durch die Bildung von Verformungszwillingen abgelöst. Die Ausbildung von Zwillingen erzeugt ein Spannungsfeld, in dessen Peripherie bereits eingedrungene H-Atome agglomerieren und eine weitere Abnahme der lokalen SFE hervorrufen. Die Abnahme der lokalen SFE ist gleichbedeutend mit einer Verminderung der örtlichen Austenitstabilität. Bereits durch die Erhöhung der Zwillingsdichte, was als Folge der lokal verringerten Austenitstabilität zu verstehen ist, kann die H-induzierte Rissinitiierung im Bereich der Zwillingsgrenzen erfolgen [137, 380]. Dieser Prozess trifft zumindest auf stabile austenitische Legierungen zu. Entwickelt sich aufgrund der abnehmenden SFE  $\alpha'$ -Martensit, wird mit dessen zunehmendem Gehalt die Rissausbreitung beschleunigt, was auf die im Vergleich zum austenitischen kfz-Kristallgitter günstigeren Diffusionsbedingungen im krz- $\alpha'$ -Martensit zurückgeführt wird (s. Abschn. 2.2) [137, 379]. Damit ist der Wechsel des Verformungsmechanismus von Gleitprozessen zur martensitischen Phasenumwandlung ein wesentlicher Effekt, der die Wasserstoffversprödung maßgeblich beeinflusst. Bei geringen Gehalten an  $\alpha'$ -Martensit verzögert sich die H-unterstützte Rissausbreitung, da in diesem Fall die Bildung des  $\alpha'$ -Martensits Vorrang hat [381]. Die schädliche Wirkung des Wasserstoffs innerhalb der krz-Kristallstruktur des  $\alpha'$ -Martensits beruht auf der signifikant abnehmenden Bildung von Zellen und Subkörnern in unmittelbarer Umgebung der entstehenden Risse [180]. Eine detaillierte Auseinandersetzung im Zusammenhang mit den mikrostrukturellen Prozessen und der Wasserstoffversprödung erfolgt in Abschn. 5.3.

Die unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre gezogenen instabilen Legierungen weisen alle Oberflächenrisse auf (vgl. Abb. 60). Dagegen zeigen die stabilen Legierungen eine unwesentliche Rissdichte (vgl. Tab. 22). Wie anhand der lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 67 zu erkennen, ist die Rissdichte innerhalb der stabilen austenitischen Zonen (hell) weniger ausgeprägt als in den martensitisch umgewandelten Bereichen (dunkel). Darüber hinaus stoppt das Risswachstum, nachdem die entwickelten Oberflächenrisse die martensitischen Zonen durchlaufen haben, im Bereich bzw. innerhalb von stabilen Austenitinseln. Dieser Zusammenhang kann am Beispiel der Legierung AISI 304L auf die lokale Verteilung der LE, wobei hier Ni als Indikator zu verstehen ist (vgl. Abb. 73 und 74), und die daraus resultierenden inhomogenen Austenitstabilitäten (vgl. Abb. 99 und 100) zurückgeführt werden. Hier ist zu erkennen, dass Oberflächenrisse in Bereichen mit einem hohen Gehalt an LE und somit in stabil austenitischen Zonen kaum ausgebildet sind. Dagegen sind an LE verarmte Oberflächenbereiche anfälliger für die Rissinitiierung und das Risswachstum. Diese Bereiche weisen nach der Gefügeentwicklung mittels Beraha I eine martensitische Struktur auf. Bei Betrachtung des Risswachstums ist es evident, dass durch das Erreichen bzw. das Eintreten der Rissspitze in stabile austenitische Zonen das Risswachstum gehemmt wird oder vollständig zum Erliegen kommt (vgl. 100) [367]. Dieser Effekt kann mit einer zunehmenden Abstumpfung der Rissspitze, infolge der örtlichen Plastifizierung, im duktilen Austenit in Verbindung stehen [382]. Dennoch darf die Tatsache nicht außer Acht gelassen werden, dass sich die Oberflächenrisse im Umfang der Rundzugproben, senkrecht zur Belastungsrichtung, ausbilden. Dies hat weitreichende Folgen, denn solange im oberflächennahen Materialvolumen die instabilen Zonen deutlich überwiegen, verhindern die stabil austenitischen Zonen bzw. Restaustenitinseln allein keineswegs die Wasserstoffversprödung durch H-induzierte Risse. Dieser Aspekt wird anhand der Abb. 75 und 101 verdeutlicht. Der in den genannten Abbildungen mittig dargestellte Oberflächenriss durch-

stößt eine an LE angereicherte Zone, bevor dieser in einem an LE verarmten Bereich zum Stillstand kommt. Anders ausgedrückt, der Riss durchläuft, wie aus dem dazugehörigen SE-Kontrast ersichtlich, zunächst einen austenitischen Phasenbereich und dringt bis in die darüber liegende martensitische Zone vor, um inmitten dieser zu stoppen. Die im SE-Kontrast zu erkennenden austenitischen (dunkel) und martensitischen (hell) Phasenbereiche korrelieren mit den berechneten Eigenschaftsverteilungsbildern in Abb. 101. Folglich durchläuft der Oberflächenriss eine Zone mit einer hohen Austenitstabilität. Erklären lässt sich diese Beobachtung durch eine dreidimensionale Betrachtung des Oberflächenrisses. Dabei muss die Rissinitierung nicht zwangsläufig im austenitisch stabilen Bereich erfolgt sein, sondern im davor bzw. dahinterliegendem Materialvolumen. Die Rissausbreitung erfolgt radial in Richtung Kern, aber auch tangential entlang der Oberfläche, senkrecht zur Belastungsrichtung. Daher ist nicht auszuschließen, dass die stabil austenitische Zone durch die tangential Komponente des ursprünglichen Risses durchstoßen wurde. Mit dem Blick auf die in Abschn. 2.4 erläuterten Mechanismen der Wasserstoffversprödung, ist durchaus denkbar, dass die Rissfortpflanzung durch die stabil austenitischen Zonen erst durch die lokale Anreicherung von atomarem H im Bereich der Risspitze begünstigt wurde, ohne dass jedoch die Einleitung einer martensitischen Phasenumwandlung erfolgte.

Dennoch ist die Austenitstabilität ein wesentlicher Faktor im Zusammenhang mit der Wasserstoffversprödung. Bei austenitischen CrNi-Stählen mit einer moderaten bzw. grenzwertigen globalen Austenitstabilität ergibt es durchaus Sinn, auch die lokale Austenitstabilität zu betrachten, insbesondere wenn signifikante lokale Konzentrationsunterschiede der LE vorliegen (vgl. Abb. 105 und 106). Warum die stabilen ModLeg 305mod und 316mod einen unwesentlichen Anteil an Oberflächenrissen aufweisen (vgl. Tab. 22), ist trotz vorhandener Mikroseigerungen auf das verhältnismäßig hohe Stabilitätsniveau im Prüfzustand zurückzuführen. Auch wenn alle LE der betrachteten Stähle, mit Ausnahme von 305mod, ein überwiegend gegenläufiges Seigerungsverhalten aufweisen, wird im Nachfolgenden die Verteilung des Ni exemplarisch für die Bewertung der lokalen Austenitstabilität genutzt. Bezogen auf den Konzentrationsgradienten von Ni der stabilen Legierungen 305mod und 316mod, pendelt der Ni-Gehalt zwischen etwa 9 und 12,4 Ma.-% (vgl. Tab. 5). Beim direkten Vergleich der an Ni verarmten Zonen mit rund 9 Ma.-% von 305mod und 316mod mit den austenitischen Bereichen von 304opti in Abb. 77 und Tab. 24 wird ersichtlich, dass die nicht umgewandelten austenitischen Phasenbereiche einen Ni-Gehalt von mindestens 9,1 Ma.-% aufweisen und damit offensichtlich eine ausreichende Austenitstabilität besitzen (vgl. Abb. 102 und Tab. 35). Übertragen auf die stabilen Systeme 305mod und 316mod sind selbst die an Ni verarmten Zonen, sowie die Bereiche mit der geringsten Austenitstabilität immer noch ausreichend stabil gegen eine H-induzierte Rissentwicklung und die damit zusammenhängende Wasserstoffversprödung (vgl. Tab. 33 und 34). Diese Annahme korreliert mit den berechneten Eigenschaftsverteilungskarten in Abb. 97 und 98, welche eine grundsätzlich hohe Austenitstabilität der stabilen Legierungen aufzeigen. Demgegenüber ist anhand der instabilen Legierungen ebenfalls ein mehr oder weniger stark ausgeprägter Stabilitätsgradient bzgl. der Austenitstabilität zu erkennen (vgl. Abb. 95 und 96). Allerdings ist das Stabilitätsniveau der Legierungen von Typ 304 bedeutend geringer im Vergleich zu den stabilen Stählen, zumal die Ni-Konzentration der instabilen Legierungen zwischen etwa 6,5 und 9,2 Ma.-% liegt (vgl. Tab. 5).

Sofern kein signifikanter örtlicher Konzentrationsgradient des Ni, wie bspw. in [367], vorliegt, erweist sich eine Bewertung der Austenitstabilität von niedrig legierten CrNi-Stählen im Zusammenhang mit der Wasserstoffversprödung ausschließlich anhand von lokalen Konzentrationsunterschieden, also ohne



den Nachweis einer lokalen  $\alpha'$ -Martensitumwandlung durch die Gefügeentwicklung mittels Beraha I oder EBSD-Analysen, als nicht zielführend. Bei CrNi-Stählen mit einem Ni-Gehalt im Grenzbereich zwischen etwa 8 und 10 Ma.-% (vgl. Abb. 105) darf der Einfluss von Cr nicht vernachlässigt werden. Wie aus den empirischen Berechnungsansätzen zu erkennen, leistet von den ferritbildenden LE Cr neben Mo einen effektiven Beitrag zur Steigerung der Austenitstabilität gegen eine diffusionslose Umwandlung (s. Abschn. 2.3.4).

Die lokale Austenitstabilität ist signifikant von der örtlichen chemischen Konstitution abhängig. Insbesondere das LE Ni gibt die lokale Austenitstabilität vor. Dies ist allerdings nur dann der Fall, wenn die Seigerungsgrade aller anderen LE gering sind. Darüber hinaus müssen die Phänomene der Ko- und Konträr-Seigerung berücksichtigt werden, was insbesondere bei hohen Seigerungsgraden des Cr zwingend erforderlich ist. In diesem Kontext wird die besondere Rolle von Mikroseigerungen im Zusammenhang mit der Austenitstabilität und in Relation mit der davon abhängigen Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung deutlich. Daher stellt sich die Frage, welchen Einfluss die Erstarrung auf die Entwicklung von Mikroseigerungen hat und wie diese technisch gemindert werden können. Im nachfolgenden Abschnitt soll die Entwicklung der lokalen Konzentrationsunterschiede der Hauptlegierungselemente Cr und Ni näher betrachtet werden.

### 5.2.3 Aspekte der Erstarrung

In den mikrostrukturellen Gefügeuntersuchungen hinsichtlich der chemischen Homogenität zeigen alle Legierungen lokale Konzentrationsunterschiede. Mit dem Fokus auf die im Labormaßstab erschmolzenen Modelllegierungen 304mod, 304opti, 305mod und 316mod lassen sich nach den Prozessen der Erstarrung, Warmumformung sowie Wärmebehandlung Mikroseigerungen sowohl lokal durch die Elementverteilungskarten in den Abb. 69 bis 72 als auch global anhand der LiMi-Aufnahmen in den Abb. 62 bis 65 nachweisen. Entscheidend ist bei der Betrachtung des Seigerungsverhaltens bereits die Entwicklung des Primärgefüges. Das Temperaturintervall zwischen  $T_L$  und  $T_S$  ist durch die Primärseigerung der Elemente gekennzeichnet.

Allgemein betrachtet erstarren die vier Modelllegierungen gemäß *Eckstein* [23] (s. Abschn. 2.1.1) dreiphasig nach dem Grundtyp II ( $L+MK_1+MK_2$ ). Dabei erfolgt die primär ferritische Erstarrung unter Beteiligung einer peritektischen Reaktion, wobei die Restschmelze austenitisch erstarrt. Allerdings kann diese durch eine starke Anreicherung an Cr und Ni auch zur eutektischen Erstarrung tendieren. Analog dazu erfolgt die primär austenitische, dreiphasige Erstarrung ausschließlich über eine eutektische Reaktion.

Unterhalb von  $T_S$  beeinflusst die sekundäre Seigerung die nachfolgende Gefügeentwicklung. In diesem Bereich der sekundären Erstarrung nimmt der Gehalt an noch verbliebenem  $\delta$ -Ferrit zu Gunsten des Austenits ab. Dies erklärt auch, warum die thermodynamisch berechneten Phasengehalte bei  $T_S$  in Abb. 14 und die bei RT gemessenen  $\delta$ -Ferritgehalte aus Tab. 7 signifikant voneinander abweichen.

Wie aus den thermodynamischen Berechnungen in Abb. 13 sowie den empirischen Berechnungsansätzen in Tab. 2 hervorgeht, unterscheiden sich die ModLeg zum einen durch eine unterschiedliche Erstarrungssequenz der primär entstehenden Phase und zum anderen über die theoretisch gebildeten Phasenanteile bis zum Ende der Primärerstarrung beim Erreichen von  $T_S$  (vgl. Abb. 14). Mit Ausnahme der Ergebnisse vom System 316mod stimmen die thermodynamisch ermittelten

Vorhersagen mit den empirischen Abschätzungen bzgl. der Erstarrungsmodi sowie der primär erstarrenden Phase überein. Um die Abweichung der Legierung 316mod zu verstehen, muss der empirische Ansatz genauer betrachtet werden. Mit einem  $(\text{Cr/Ni})_{\text{aq}}^{\text{Sch}}$  von 1,42 liegt das System 316mod knapp unter dem  $(\text{Cr/Ni})_{\text{aq}}^{\text{Sch}}$  von 1,48, welches für einen FA-Erstarrungsmodus gemäß *Rajasekhar et al.* [25] nötig wäre (s. Abschn. 3.11.2). Nach dem dazu konkurrierenden empirischen Ansatz von *Di Schino et al.* [26] und dessen Interpretation, bezugnehmend auf die Arbeit von *Hammar & Svensson* in [383], könnte die Legierung 316mod im Grenzbereich zwischen dem AF- und dem FA-Erstarrungsmodus liegen. In einem solchen Grenzfall bestimmt letztlich die Abkühlgeschwindigkeit den Erstarrungsmodus. Demnach wird mit zunehmender Abkühlrate der Erstarrungsmodus in Richtung des Austenits begünstigt. Dies bedeutet, mit steigender Abkühlrate erfolgt eine Änderung des Erstarrungsmodus über  $\text{FA/AF} \rightarrow \text{AF/FA} \rightarrow \text{A}$  [384–386]. Die empirischen Berechnungsansätze unter Verwendung der Cr/Ni-Äquivalente sind in der Regel für CrNi-Stähle ausgelegt, die zügig auf höhere Spitzentemperaturen erwärmt und kurz gehalten werden, um anschließend rasch, durch eine hohe Abkühlgeschwindigkeit, zu erstarren, wie dies beim Schmelzschweißen zu beobachten ist [387]. Daher kann sich der Erstarrungsmodus, aufgrund der deutlich langsameren schmelzmetallurgischen Erstarrung beim Blockguss, durchaus zu Gunsten der primär ferritischen Erstarrung verschieben und damit eher der Scheil-Simulation entsprechen [388]. In diesem Kontext haben *Chen et al.* [389] durch die Korrelation von experimentell bestimmten und thermodynamisch, mittels Scheil-Modul in TC, ermittelten Daten eine gute Übereinstimmung hinsichtlich des Erstarrungsprozesses festgestellt. Auch wenn die thermodynamisch berechneten Phasendiagramme in Abb. 23 einen Gleichgewichtszustand widerspiegeln, lässt sich aus diesen zumindest tendenziell der Erstarrungsmodus abschätzen. Demnach deuten die Diagramme, parallel zu den Ergebnissen der Scheil-Simulation, auf eine primär ferritische Erstarrung aller Legierungen hin. Ausgenommen ist dabei das System 305mod, welches primär austenitisch erstarrt. Auf Grundlage der bisherigen Ergebnisse ist somit von einer primär ferritischen Erstarrung bei den Legierung 304mod, 304opti und 316mod auszugehen, während das System 305mod primär austenitisch erstarrt. Um diese Annahme zu bestätigen, bedarf es einer detaillierten Betrachtung der auftretenden Seigerungsphänomene. Zu diesem Zweck wurden Erstarrungssimulationen auf Basis der Phasenfeldmethode mit der Software MICRESS durchgeführt. In den Abb. 109 bis 111 sind die berechneten Gefügestrukturen exemplarisch für die Lösungsglüh-temperatur von 1050 °C dargestellt. Aus der Simulation konnte, äquivalent zu den bisherigen Ergebnissen, eine primär ferritische Erstarrung der Legierungen vom Typ 304 und 316mod beobachtet werden, während die Legierung 305mod als einziges System eine primär austenitische Erstarrung aufwies.

Prinzipiell ist in den Legierungen vom Typ 304 und 316 neben den beiden Phasen des Austenits und des  $\delta$ -Ferrits auch die Ausscheidung von Karbiden mit der Stöchiometrie  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , wobei M für die Metalle Cr, Fe, Mo und Ni steht, möglich. Allerdings verzögert der geringe C-Gehalt von weniger als 0,02 bzw. 0,04 Ma.-% die Ausscheidung von  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ -Karbiden. Somit ist bei einem verhältnismäßig hohen C-Gehalt um 0,04 Ma.-% frühestens nach etwa 5 Std. im Temperaturbereich von  $700 \pm 50$  °C mit einer Karbidbildung zu rechnen. Neben dem geringen C-Gehalt bewirkt N eine zusätzliche Verschiebung der Karbidausscheidung zu längeren Zeiten [14]. Folglich ist während der Erstarrung, selbst unter einer angenommenen trägen Abkühlrate von 1 °C/s, keine Karbidausscheidung zu erwarten. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung und insbesondere durch die Implementierung von Mo sind die Systeme vom Typ 316 anfällig für die Ausscheidung der  $\sigma$ -Phase im Temperaturintervall

zwischen 650 und 900 °C. In diesem Zusammenhang konnte anhand der Legierung FeCrNiMo18-12-2 die Ausscheidung der  $\sigma$ -Phase erst nach weit mehr als 100 Std. in dem zuletzt genannten Temperaturbereich nachgewiesen werden [14]. Damit kann ebenfalls die Bildung der  $\sigma$ -Phase für die Systeme vom Typ 316 ausgeschlossen werden.

### Primäre Phasenerstarrung und Seigerungseffekte

Bei genauer Betrachtung der EDX-Linienanalysen in den Abb. 15 bis 18 und den Elementverteilungskarten in den Abb. 19 bis 22 machen sich Unterschiede hinsichtlich der Konzentrationsverläufe des Cr und Ni bemerkbar. Dabei fallen die überwiegend entgegengerichteten Konzentrationsverläufe von Cr und Ni in den Legierungen 304mod, 304opti und 316mod auf, während die Legierung 305mod durch einen zumeist gleichgerichteten Konzentrationsverlauf des Cr und Ni gekennzeichnet ist (vgl. Abb. 15 bis 18). Über die beiden Phänomene der entgegengerichteten (Konträr-Seigerung) und der gleichgerichteten Konzentrationsverläufe (Ko-Seigerung) der substitutionellen Elemente Cr und Ni, lässt sich die primär ferritische (F- bzw. FA-Modus) eindeutig von der primär austenitischen (A- bzw. AF-Modus) Erstarrung unterscheiden.

Dabei beruht das Phänomen der Konträr-Seigerung auf einer nachträglichen  $\delta \rightarrow \gamma$ -Festphasenumwandlung. Ausgehend von der Erstarrung, reichert sich die aus der Schmelze nukleierende ferritische Phase mit ferritbildenden Elementen an, während der überwiegende Anteil an Austenitbildnern in der Schmelze verbleibt und sich im Grenzbereich zwischen der Flüssigphase (Schmelze) und der Festphase ( $\delta$ -Ferrit) anreichert [14]. Im Verlauf der Erstarrung von primär ferritisch erstarrenden CrNi-Stählen wandelt der überwiegende Anteil an  $\delta$ -Ferrit erst während der sekundären Erstarrung durch die  $\delta \rightarrow \gamma$ -Festphasenumwandlung in Austenit um. Bedingt durch einen hohen Diffusionskoeffizienten wird der Umwandlungsprozess durch die günstigen Diffusionsbedingungen für Cr und Ni innerhalb der ferritischen Phase unterstützt [14, 23]. Aus der diffusionsunterstützten Festphasenumwandlung resultiert eine Gussstruktur, die durch eine Partitionierung der Legierungselemente entlang der Phasengrenze zwischen dem  $\delta$ -Ferrit und dem Austenit gekennzeichnet ist [25]. Durch die Diffusion der LE in die Festphase nimmt deren Konzentration an der Grenzfläche ab. Die Schmelze dagegen weist eine hohe Konzentration an LE ( $k < 1$ ) auf, insbesondere gegen Ende der primären Erstarrung. Dieser Umstand erzwingt die Rückdiffusion von LE in die Festphase. Somit diffundieren mehr Legierungsatome aus der angereicherten Schmelze in die Festphase als umgekehrt. Die Rückdiffusion hat zur Folge, dass der Erstarrungsprozess an der Phasengrenze durch das Anstreben eines Gleichgewichtes verbessert und so die Schmelze aufgezehrt wird. Die zeitlich verzögerte Anreicherung des Dendritenkerns ist damit auch ein Produkt der Rückdiffusion. Die hohe Diffusionsrate der LE in der ferritischen Phase bewirkt die Rückdiffusion bei der primär ferritischen Erstarrung [21]. Einerseits fördern die günstigen Diffusionsbedingungen der ferritischen Gitterstruktur eine homogene Verteilung der Legierungselemente, andererseits wirkt die sinkende Temperatur während der Erstarrung dem entgegen. Charakteristisch für die primär ferritische Erstarrung ist wegen der Rückdiffusion eine hohe Cr-Konzentration in den Dendriten, während die interdendritischen Regionen einen leicht abnehmenden Cr-Gehalt aufweisen. Der aus einer nachfolgenden  $\delta \rightarrow \gamma$ -Festphasenumwandlung resultierende Austenit ist durch einen Konzentrationsabfall des Cr gekennzeichnet, was im Vergleich zur ferritischen Ursprungsphase zu einer lokal niedrigeren Cr-Konzentration führt [385]. In beiden Fällen ist der Cr-Gehalt der Ni-Konzentration entgegengesetzt.

Dies lässt sich auch anhand der EDX-Analysen in Abb. 15, 17, 19, 20 und 22 nachweisen. Somit können die ModLeg 304mod, 304opti sowie 316mod eindeutig der primär ferritischen Erstarrung zugeordnet werden. Diese Tatsache kann ebenfalls über die ermittelten Verteilungskoeffizienten  $k_{BCC}$  in Tab. 4 der primär ferritisch erstarrenden Legierungen, nach der Ausarbeitung von *Siegel et al.* [390], hergeleitet werden. Den Autoren nach bedingt die primär ferritische Erstarrung sowie die daraus resultierende gegensinnige Seigerung von Cr und Ni einen Verteilungskoeffizienten von  $k_{Cr} > 1$  und  $k_{Ni} < 1$ . Diese beiden Bedingungen sind weitestgehend für 304mod, 304opti sowie 316mod erfüllt (vgl. Tab. 4).

In Zusammenhang mit dem Erstarrungsmodus ist nach Ansicht von *Takalo et al.* [391] eine regelmäßige und zellulare Erstarrungsstruktur ein typisches Charakteristikum der primär austenitischen Erstarrung im A- bzw. AF-Modus.  $\delta$ -Ferrit hingegen ist bei primär austenitisch erstarrenden CrNi-Stählen kaum bis gar nicht vorhanden. Für den Fall, dass  $\delta$ -Ferrit in den genannten Legierungen auftritt, bildet sich dieser bevorzugt entlang der Zellgrenzen innerhalb der an Cr und Ni angereicherten Zonen. Diese Struktur der primär austenitischen Erstarrung entsteht dadurch, dass Cr und Ni sich im Laufe der primären Erstarrung bevorzugt in der flüssigen Phase anreichern. Im Gegensatz zur primär ferritischen Erstarrung fällt die Rückdiffusion bei der primär austenitischen Erstarrung, wegen der deutlich geringeren Diffusionsrate im Austenit, eher moderat aus. Erst gegen Ende der Erstarrung gewinnt die Rückdiffusion an Bedeutung, bedingt durch die an LE angereicherte Restschmelze [21]. Mit zunehmendem Fortschritt der Erstarrung, also mit abnehmendem Anteil der Flüssigphase, nimmt die Konzentration an Cr und Ni in der austenitischen Phase gleichmäßig zu. Dies hat zur Folge, dass sich im interdendritischen Raum Cr und Ni anreichern [390]. Dieser Effekt kann anhand der Elementverteilungsbilder von 305mod in Abb. 21 beobachtet werden. Dabei ist ersichtlich, dass die zellularen Kerne der Dendriten eine Verarmung der beiden LE Cr und Ni aufweisen, wohingegen der interdendritische Raum durch eine Anreicherung dieser Elemente gekennzeichnet ist. Diese Tatsache führt zu einem weiteren Aspekt der für eine primär austenitische Erstarrung des Systems 305mod spricht, nämlich die gleichgerichteten Konzentrationsverläufe (Ko-Seigerung) der LE Cr und Ni. Für eine konsequent gleichsinnige Seigerung der LE Cr und Ni müssen nach *Siegel et al.* [390] die Verteilungskoeffizienten von Cr und Ni  $< 1$  sein. Diese Bedingung wird vom System 305mod nur annähernd erfüllt. Bei Betrachtung der aus den berechneten Scheil-Simulationen ermittelten Verteilungskoeffizienten  $k_{FCC}$  für 305mod in Tab. 4 ergibt sich für Cr ein  $k_{FCC}$ -Wert von 0,9 und für Ni ein  $k_{FCC}$  von 1. Folglich kann die Bildung von sekundärem  $\delta$ -Ferrit nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Dem  $k_{FCC}$ -Wert von Cr nach reichert sich dieses Element im interdendritischen Raum an, während sich Ni mit einem  $k_{FCC}$ -Wert von 1 gleichmäßig sowohl in der Schmelze als auch in der Festphase anreichert. Demnach müsste mit fortschreitender Erstarrung die Cr-Konzentration in der Restschmelze stärker ansteigen als die des Ni. Dies könnte wiederum durch das stetig zunehmende Cr/Ni-Verhältnis beim Erreichen einer kritischen Konstellation der Cr- und Ni-Gehalte zu einer ferritischen Erstarrung innerhalb der Restschmelze führen [390]. In Anbetracht der Ergebnisse aus der Scheil-Simulation ist im System 305mod beim Erreichen von  $T_S$  ein  $\delta$ -Ferritanteil von annähernd 10 % zu erwarten. Allerdings wandelt der aus der Restschmelze entstandene  $\delta$ -Ferrit im Verlauf der sekundären Festkörpererstarrung vollständig in Austenit um. Diese Annahme ist an die thermodynamisch berechneten Phasendiagramm in Abb. 23 gekoppelt. Hierbei durchläuft die Schmelze 305mod bei ausreichend träger Abkühlrate hauptsächlich den austenitischen Existenzbereich. Ein weiteres Indiz

für die Entwicklung von  $\delta$ -Ferrit ist die gegensinnige Seigerung des Cr und Ni im Bereich zwischen 200 und 250  $\mu\text{m}$  in Abb. 17 und in Abb. 18, hier allerdings erst nach der Warmumformung sowie dem Lösungsglühen. Dennoch, der Effekt der gleichsinnigen Seigerung von Cr und Ni dominiert, wie dies anhand der in den Abb. 17 und 21 dargestellten EDX-Analysen gut zu erkennen ist. Dabei weisen die Zonen mit hohen Cr-Gehalten ebenfalls hohe Konzentrationen an Ni auf und umgekehrt. Aus diesem Grund kann der gleichgerichtete Konzentrationsverlauf von 305mod nicht aus einer  $\delta \rightarrow \gamma$ -Festphasenumwandlung hervorgehen, sondern muss auf eine direkte austenitische Erstarrung aus der Schmelze ( $L \rightarrow \gamma$ ) zurückgeführt werden [385]. Bestätigt werden diese Resultate durch die Abhandlungen von *Cieslak et al.* [392] und *Leone et al.* [385]. Folglich lassen sowohl die in Abb. 21 zu beobachtende Mikrostruktur als auch die lokale Anreicherung der LE Cr und Ni den Schluss zu, dass die Legierung 305mod eindeutig primär austenitisch erstarrt.

Interessant ist bei der Betrachtung der primären Phasenerstarrung, dass ein Zusammenhang zwischen dem Erstarrungsverlauf und den gerichteten Seigerungseffekten besteht. Demnach kann aus den bisherigen Ergebnissen und Beobachtungen davon ausgegangen werden, dass rein entgegengerichtete Seigerungseffekte zu erwarten sind, sofern die Legierung ausschließlich im Zweiphasengebiet ferritisch erstarrt. Umgekehrt sind gleichgerichtete Seigerungseffekte zu erwarten, sofern die Legierung ausschließlich im Zweiphasengebiet austenitisch erstarrt. Die hier untersuchten ModLeg erstarren alle zunächst im Zweiphasengebiet, während der Abschluss der primären Erstarrung im Dreiphasengebiet endet. Daher weisen alle Legierungen eine Mischform der entgegen- und gleichgerichteten Seigerungseffekte auf. Welcher gerichtete Seigerungseffekt dabei dominiert, hängt im Wesentlichen von der primär erstarrenden Phase ab. Vergleichbare Ergebnisse lassen sich aus den Arbeiten von *Siegel et al.* [390, 393] und *Leone et al.* [385] ableiten.

Die dargestellten Seigerungseffekte sind abhängig vom Erstarrungsmodus. Damit bestimmt bereits die primär erstarrende Phase die Entwicklung von Ko- und Konträr-Seigerungen sowie deren Ausmaß. Diese Seigerungsphänomene sind im Zusammenhang mit der lokalen Austenitstabilität und damit auch im Hinblick auf die Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung von hoher Relevanz. Bei Betrachtung der Austenitstabilität begünstigen Konträr-Seigerungen einen destruktiven Stabilitätsgradienten, welcher durch eine gegenseitige Kompensation des Elementeinflusses gegenüber der Austenitstabilität gekennzeichnet ist. Dagegen fördern Ko-Seigerungen einen konstruktiven Stabilitätsgradienten, welcher eine übersteigerte Differenz bzgl. der lokalen Austenitstabilitäten zwischen geseigerten Zonen beschreibt. Damit einhergehend ist die inhomogene Verteilung der lokalen Eigenschaften und damit auch der lokalen Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung.

### Seigerungsverhalten im Verlauf der Erstarrung

Bei Betrachtung der primär ferritisch erstarrenden ModLeg 304mod, 304opti und 316mod sind zum Teil deutliche Unterschiede in Bezug auf die lokalen Konzentrationsunterschiede im Gusszustand zu erkennen (vgl. Abb. 16, 17, 19, 20 und 22). Allerdings hängen die gemessenen Konzentrationsunterschiede auch mit der Existenz von  $\delta$ -Ferrit zusammen (vgl. Tab. 7), welcher ebenfalls mittels EDX-Analyse gemessen wurde. Daher ist es falsch, die Konzentrationsgradienten im Gusszustand ausschließlich auf die austenitische Matrix zu beziehen. Vor allem die offensichtlichen Ausreißer im Konzentrationsverlauf von 316mod in Abb. 17 entsprechen annähernd der berechneten Zusammensetzung des  $\delta$ -Ferrits in Tab. 7. Konkret festzustellen sind die ferritischen Phasenbereich insbesondere

anhand der Elementverteilungskarten und den darauf basierend berechneten  $T_{\text{Sol FCC}}$ -Karten in den Abb. 19, 20 und 22. Insgesamt betrachtet, entspricht die mittels EDX-Analysen gemessene chemische Zusammensetzung des  $\delta$ -Ferrits mit etwa FeCrNi25-5 der von *Siegel et al.* [390] experimentell in zahlreichen CrNi-Stählen nachgewiesenen Konstitution der ferritischen Hochtemperaturphase. Werden die durch die ferritische Phase hervorgerufenen Ausreißer nicht weiter berücksichtigt, sind die Unterschiede der gemessenen Konzentrationsverläufe weniger ausgeprägt. Folglich zeigen die primär ferritisch erstarrenden Legierungen eine geringere Tendenz für die Bildung von Mikroseigerungen. Darüber hinaus bestimmt der während der Erstarrung entstehende  $\delta$ -Ferritanteil den Grad der chemischen Inhomogenität. Je höher der ferritische Anteil bei der Primärerstarrung ist, umso geringer ist der Seigerungsgrad nach der vollständigen Erstarrung im Gusszustand. Diese Tatsache ist aus der Literatur bekannt und wird auf die günstigen Diffusionsbedingungen innerhalb der ferritischen Phase zurückgeführt [21, 25], was vor allem die Hauptlegierungselemente Cr und Ni betrifft [394]. Darüber hinaus beruht die chemische Homogenität von rein ferritisch erstarrenden Legierungen (F-Modus) auf der Unterdrückung einer  $\delta \rightarrow \gamma$ -Umwandlung, wodurch die Bildung von Mikroseigerungen signifikant gemindert bzw. ausgeschlossen wird [393]. Der Vorteil der ferritischen Kristallstruktur ist die deutlich höhere Diffusivität im Vergleich zur austenitischen Kristallstruktur. Dadurch nimmt das Konzentrationsgefälle mit zunehmender ferritischer Erstarrung ab. Dieser Vorteil geht jedoch einher mit einem steigenden Gehalt an  $\delta$ -Ferrit im Gusszustand und einem gegenläufigen Konzentrationsverlauf von Cr und Ni [393].

Die primär austenitisch erstarrenden Legierungen neigen im Gegensatz zu den primär ferritisch erstarrenden Legierungen vermehrt zu ausgeprägten Seigerungseffekten [391]. Dieser Effekt hängt mit den im Vergleich zum Ferrit schlechteren Diffusionsbedingungen im Austenit zusammen. Dementsprechend ist die Diffusionsrate im Austenit für einen annähernd vollständigen Konzentrationsausgleich nicht ausreichend. Ein weiterer Nachteil ist, sofern die Erstarrung rein austenitisch erfolgt, die fehlende  $\delta \rightarrow \gamma$ -Phasenumwandlung. Entsteht im späteren Verlauf der primär austenitischen Erstarrung bspw. in der Restschmelze  $\delta$ -Ferrit, ist eine signifikante Homogenisierung des chemischen Konzentrationsgefälles durchaus möglich, allerdings erst beim Durchlaufen der sekundären Erstarrung auf Grundlage der Festkörperdiffusion. Währenddessen machen sich die günstigeren Diffusionsbedingungen des  $\delta$ -Ferrits bemerkbar, sodass der Konzentrationsausgleich zwischen dem Austenit und dem  $\delta$ -Ferrit erleichtert wird. Auf diese Weise setzt nach und nach die  $\delta \rightarrow \gamma$ -Phasenumwandlung ein, wobei die LE in den aufgezehrten, ursprünglich ferritischen Bereichen, ein verringertes Konzentrationsgefälle aufweisen. Dieses Ergebnis verdeutlicht, dass eine primär austenitische Erstarrung nicht zwingend zu ausgeprägten Seigerungseffekten führt. In diesem Zusammenhang ist es nicht ausreichend, nur die primär erstarrende Phase zu berücksichtigen. Viel wesentlicher ist es, analog zur primär ferritischen Erstarrung, den Anteil der primär erstarrenden Phase zu beachten. Mit dieser Betrachtungsweise lässt sich aus den Ergebnissen der Erstarrungssimulationen (vgl. Abb. 13 und 14) und den EDX-Linienanalysen (vgl. Abb. 15 und 17) die Annahme ableiten, dass mit zunehmenden Gehalten der im Zweiphasengebiet primär erstarrenden Festphase das Konzentrationsgefälle im erstarrten Gusszustand merklich reduziert wird. Dies zeigt sich vor allem anhand der primär ferritisch erstarrenden Systeme 304mod und 304opti mit einem dominierenden Anteil an  $\delta$ -Ferrit und der primär austenitisch erstarrenden Legierung 305mod mit einem überwiegenden Anteil an Austenit (vgl. Abb. 13 und 14). Demgegenüber zeigt das primär ferritisch erstarrende Systeme 316mod ein

vergleichsweise hohes Konzentrationsgefälle, was auf den geringen Anteil des im Zweiphasengebiet erstarrenden  $\delta$ -Ferrit zurückzuführen ist. Obwohl die Legierung 316mod primär ferritisch erstarrt, überwiegt bei  $T_S$  der austenitische Phasenanteil (vgl. Abb. 14). Bei dieser Betrachtung machen sich die günstigen Diffusionsbedingungen der ferritischen Phase deutlich bemerkbar. Für ein verringertes Konzentrationsgefälle benötigt die Legierung 304opti annähernd 80 %  $\delta$ -Ferrit bei  $T_S$ , während die Legierung 305mod zu mehr als 90 % austenitisch erstarrt, um ein vergleichbares Ergebnis zu erzielen (vgl. Abb. 14).

Im Zusammenhang mit der Entstehung von Mikroseigerungen durch eine dendritische Erstarrung, ist auch das Erstarrungsintervall zwischen  $T_L$  und  $T_S$  von Bedeutung. Das Erstarrungsintervall selbst ist grundsätzlich eine Funktion der Abkühlrate. Ausgehend von einer dendritischen Erstarrung wird durch eine Erhöhung der Erstarrungsrate die Zeit für den Diffusionsprozess verringert, wodurch die interdendritische Restschmelze zunehmend an gelösten LE angereichert wird, was wiederum zu einer Erniedrigung der Solidus-Temperatur führt. Das aus der Anreicherung der interdendritischen Restschmelze resultierende Konzentrationsgefälle wird teilweise durch die Verfeinerung der Dendritenarme kompensiert [395]. Ein breites Erstarrungsintervall bei zugleich geringem Diffusionsvermögen begünstigt hingegen die Kristallseigerung [396, 397]. Wegen der kürzeren Diffusionswege und des steileren Konzentrationsgradienten erleichtert eine rasche Erstarrung die Diffusionsprozesse bei der anschließenden Wärmebehandlung, was wiederum eine Homogenisierung der LE begünstigt [100]. Übertragen auf die hier berücksichtigten ModLeg, weisen die Stähle 304mod, 304opti und 305mod die geringsten Erstarrungsintervalle mit  $\Delta T_{EI} \leq 70^\circ\text{C}$  auf (vgl. Tab. 3). Damit einhergehend ist auch die im Vergleich zum System 316mod homogenere Konzentrationsverteilung der LE (Abb. 15 und 17). Dabei liegt das  $\Delta T_{EI}$  von 316mod oberhalb von  $100^\circ\text{C}$  (vgl. Tab. 3). Unter der ausschließlichen Berücksichtigung des  $\Delta T_{EI}$  wäre anzunehmen, dass die Legierung 305mod aufgrund des geringsten Erstarrungsintervalls auch das geringste Konzentrationsgefälle bzgl. der LE aufweist. Diese Annahme trifft nur bedingt zu. Ursache dafür ist die Tatsache, dass der Umfang der Kristallseigerungen sowohl von den erstarrenden Phasen als auch von der Solidus-Temperatur respektive dem Niveau des  $\Delta T_{EI}$  abhängt. Bei Betrachtung der Erstarrungssequenz weisen die Legierungen 304mod und 304opti  $\delta$ -Ferrit als primär erstarrende Phase auf, wogegen das System 305mod primär austenitisch erstarrt. Dementsprechend ist der Diffusionskoeffizient der primär ferritisch erstarrenden Stähle etwa um den Faktor 100 größer als dies beim System 305mod der Fall ist. Darüber hinaus beginnt die primäre Erstarrung der Legierungen 304mod und 304opti bei höheren  $T_L$  und endet auch bei höheren  $T_S$ , womit das Temperaturniveau von  $\Delta T_{EI}$  insgesamt erhöht ist. Folglich tragen die höheren Temperaturen während der primären Erstarrung und der größere Diffusionskoeffizient der ferritischen Phase, gekoppelt an die Verweilzeit im Erstarrungsintervall, zu einer weitgehenden Homogenisierung bei [23]. Im Hinblick auf die Legierung 316mod wurden die größten Konzentrationsunterschiede quantifiziert. Damit zusammenhängend ist, unter Berücksichtigung aller ModLeg, das größte Erstarrungsintervall und das geringste Diffusionsvermögen von 316mod, bedingt durch die niedrigsten Temperaturen hinsichtlich  $T_L$  und  $T_S$ . Durch die längere Verweilzeit im  $\Delta T_{EI}$  resultierte eine Anreicherung der interdendritischen Restschmelze mit gelösten LE, wodurch letzten Endes die Kristallseigerung begünstigt wird.

Die primär ferritische Erstarrung fördert die Konträr-Seigerung, welche sich günstig auf die Homogenisierung der lokalen Austenitstabilität auswirkt. Zudem wird durch den während der primären

Erstarrung dominierenden Gehalt an  $\delta$ -Ferrit ein Konzentrationsausgleich der LE begünstigt, was auf die hohe Diffusivität im krz- $\delta$ -Ferrit zurückzuführen ist. Dieser Effekt ist umso ausgeprägter, je größer der primär erstarrende  $\delta$ -Ferritanteil ist. Allerdings kann durch zu hohe  $\delta$ -Ferritgehalte die  $\delta \rightarrow \gamma$ -Umwandlung während der sekundären Erstarrung im Festkörper nicht vollständig abgeschlossen werden, sodass geringe Anteile an  $\delta$ -Ferrit in der sonst austenitischen Matrix verbleiben. Im Bezug auf die Wasserstoffversprödung sind  $\delta$ -Ferritgehalte bis 10 Vol.-% völlig unkritisch. Sofern sich kein zusammenhängendes Netzwerk ausbildet, beeinflussen auch höhere  $\delta$ -Ferritgehalte bis etwa 35 Vol.-% kaum die Duktilität [231]. Dennoch ist im  $\delta$ -Ferrit ein bedeutender Anteil an Cr gelöst, wodurch die austenitische Matrix destabilisiert wird. Um die Stabilität der austenitischen Matrix zu steigern, muss der nach der primären Erstarrung verbliebene  $\delta$ -Ferrit durch eine  $\delta \rightarrow \gamma$ -Umwandlung vollständig beseitigt werden.

### Seigerungsverhalten des Sekundärgefüges

In Anschluss an die Prozesse der Warmumformung sowie des Lösungsglühens zeigen die in Abb. 16 und 18 dargestellten Konzentrationsverläufe einen Rückgang der aus der Erstarrung verbliebenen Konzentrationsunterschiede. Der Zusammenhang zwischen der primär erstarrenden Phase und dem davon abhängigen Konzentrationsverlauf ist anhand von EDX-Linienanalysen in den Abb. 16 und 18 lediglich in einer verminderten Form zu erkennen. Allerdings fällt insbesondere die signifikante Abnahme des  $\delta$ -Ferrits auf. Dieser Umstand macht sich besonders anhand der Konzentrationsverteilung in der Legierung 316mod bemerkbar (vgl. Abb. 22 und 72). Auch wenn der ferritische Anteil durch die thermischen Prozesse der Warmumformung und der Wärmebehandlung zu Gunsten des Austenits signifikant abgenommen hat, existieren weiterhin lokale Konzentrationsunterschiede, wie dies insbesondere aus den Abb. 62 bis 65 hervorgeht. Die signifikante Reduzierung der Konzentrationsgradienten geht in erster Linie auf die diffusionskontrollierte  $\delta \rightarrow \gamma$ -Umwandlung bei einer Umformtemperatur um 1150 °C zurück. Zudem wird die Homogenisierung durch die höhere Diffusionsrate der LE im  $\delta$ -Ferrit gegenüber dem Austenit begünstigt [393]. Ein weiterer Aspekt ist der erhebliche Konzentrationsgradient bzgl. der LE Cr und Ni zwischen dem umzuwandelnden  $\delta$ -Ferrit und der umgebenden austenitischen Matrix (vgl. Abb. 19, 20 und 22). Als Konsequenz werden die lokalen Unterschiede der Cr- und Ni-Gehalte durch das besonders ausgeprägte Konzentrationsgefälle sowie die hohen Prozesstemperaturen der Warmumformung und des Lösungsglühens (>1000 °C) durch eine atomare Umverteilung zunehmend kompensiert [398]. Im Gegensatz dazu ist der Konzentrationsgradient der Legierung 305mod, aufgrund der primär austenitischen Erstarrung (Ko-Seigerung, vgl. Abb. 17), annähernd konstant. Daher ist die Triebkraft für einen Konzentrationsausgleich im System 305mod eher moderat. Bestätigt wird diese Annahme unter Bezugnahme der Messwerte aus Tab. 5. Der aus diesen Daten ermittelte Seigerungsgrad im Gusszustand von 305mod beträgt für Cr 1,19 und für Ni 1,24. Nach der Warmumformung sowie dem Lösungsglühen ändert sich der Seigerungsgrad von 305mod geringfügig zu 1,14 für Cr und bleibt für Ni konstant bei 1,24. Zudem wird der Konzentrationsausgleich durch die mäßige Diffusionsrate im Austenit zusätzlich erschwert bzw. deutlich verzögert. Die Seigerungsentwicklung vom Gusszustand zum Zustand nach der Warmumformung und dem Lösungsglühen zeigt bereits am Beispiel der Legierung 305mod auf, dass ein vollständiger Konzentrationsausgleich durch einen abnehmenden Seigerungsgrad zunehmend gehemmt wird. Darüber hinaus wird dieser Effekt infolge der geringen Diffusionsrate der LE im



Austenit verstärkt.

Bei Betrachtung der lichtmikroskopischen Aufnahmen in den Abb. 62 bis 65 ist eine Orientierung der zu Zeilen gestreckten Seigerungen festzustellen, welche aus der Warmumformung herrührt (s. Abschn. 2.1.2) [375]. Des Weiteren ist anhand der zuletzt genannten Abbildungen ersichtlich, dass die Verläufe der Seigerungsbander weder durch die Kornorientierung noch von Korngrenzen beeinflusst werden [31]. Zudem durchlaufen die Seigerungen einige Körner nur partiell und sind dementsprechend nicht an das jeweilige Korn gebunden. Auch wenn durch den Prozess der Warmumformung Mikroseigerungen abgebaut werden, gelingt es jedoch nicht, diese vollständig zu eliminieren. Dies betrifft in besonderem Maße die Mikroseigerungen in der Kernzone von CrNi-Stählen. In diesem Zusammenhang haben *Man et al.* [31] nachgewiesen, dass in konventionell hergestellten austenitischen Stählen der AISI-Güten 301LN, 304 sowie 316L(N) nach einer Warmumformung, trotz erheblicher Umformgrade, weiterhin lokal stark ausgeprägte Konzentrationsunterschiede existieren. Dies betrifft vor allem die Kernzone der untersuchten Stähle [31].

Im Vergleich zu den untersuchten kommerziellen RefLeg AISI 304L und AISI 316L ist der Umfang der Mikroseigerungen in den Laborschmelzen 304mod, 304opti, 305mod und 316mod weniger ausgeprägt. Hauptverantwortlich dafür ist der geringe Querschnitt (vgl. Abb. 6) der im Labormaßstab hergestellten ModLeg und die damit zusammenhängende höhere Abkühlrate respektive der geringere Temperaturgradient zwischen Rand- und Kernzone. Ein zunehmender Querschnitt bewirkt hingegen eine Verringerung der Abkühlrate vom Randbereich in Richtung Kernzone. Parallel dazu steigt der Temperaturgradient zwischen Rand und Kern. Damit einhergehend ist eine Änderung der primären Phasenerstarrung, wodurch wiederum der Verteilungskoeffizient beeinflusst wird und letzten Endes Seigerungseffekte in Richtung Kernzone deutlich ausgeprägter entstehen [15, 23, 390, 393]. Zudem erschwert das wegen der erniedrigten Abkühlrate in der Kernzone entstehende gröbere Erstarrungsgefüge den Konzentrationsausgleich durch die anschließenden thermomechanischen Fertigungsprozesse. Ursache dafür sind die aus der vergrößerten Erstarrungsstruktur resultierenden weiten Diffusionswege [100].

Unabhängig von dem Umformgrad wurde anhand der konventionell hergestellten Legierung AISI 304L der Einfluss einer modifizierten Wärmebehandlung auf die lokalen Konzentrationsunterschiede in der Kern- und Randzone untersucht. Zu diesem Zweck erfolgte die Wärmebehandlung zum einen über ein Langzeit-Lösungsglügen (LZLG) bei konstanter Temperatur (1 bis 12 Std / 1050 °C) und zum anderen über ein Hochtemperatur-Lösungsglügen (HTLG) bei konstanten Prozesszeiten (1100 bis 1250 °C / 1 Std). Die Elementverteilungskarten in den Abb. 82 bis 84 deuten bereits auf einen relevanten Unterschied hinsichtlich der lokalen Cr-Gehalte und insbesondere der Ni-Konzentrationen zwischen der Kern- und Randzone hin. Was alle Wärmebehandlungszustände gemeinsam haben, ist die – im Rahmen der EDX-Messunsicherheit – annähernd homogene Verteilung des Cr, sowohl im Randbereich als auch in der Kernzone. Diese Beobachtung spiegelt sich im geringen Konzentrationsgefälle und dem daraus abgeleiteten Seigerungsgrad um 1,15 wieder (vgl. Tab. 5, AISI 304L). Auch der Verteilungskoeffizient von Cr liegt um den Wert von 1, was bereits auf eine geringe Neigung zur Entmischung hindeutet (vgl. Tab. 4) [21]. Ni dagegen weist bei einer primär ferritischen Erstarrung eine stärkere Abweichung als Cr zum optimalen Verteilungskoeffizient von 1 auf (vgl. Tab. 4). Auch der aus Tab. 5 abgeleitete Seigerungsgrad von Ni mit etwa 1,42 liegt um 0,25 über dem Seigerungsgrad von Cr. Diese Unterschiede machen sich auch anhand der Ni-Verteilung in den

Elementverteilungskarten in Abb. 82 bis 84 bemerkbar. Wird Ni als Referenzgröße zur Begutachtung der Seigerungeffekte genutzt, sind in der Kernzone stets ausgeprägte Konzentrationsunterschiede bzgl. der lokalen Ni-Gehalte auszumachen. Dagegen erscheinen die Randbereiche in allen betrachteten Zuständen annähernd homogen. Lediglich im Randbereich des Referenzzustands können Seigerungszeilen des Ni festgestellt werden (vgl. Abb. 82).

Noch genauer lassen sich die Ergebnisse über die Verläufe der Konzentrationsgradienten des Ni anhand der aus den Elementverteilungskarten bestimmten Häufigkeitsverteilungen in Verbindung mit den dazugehörigen kumulativen Zählungen erkennen (vgl. Abb. 78 bis 81). Auch mittels der statistischen Darstellungen kann eindeutig ein im Vergleich zur Randzone signifikantes Konzentrationsgefälle im Kernbereich nachgewiesen werden. In Anbetracht der unterschiedlichen Vorgehen beim LZLG und HTLG ändert sich die Verteilung des Ni im Randbereich nur unwesentlich. Dies ist aufgrund des von vornherein schon geringen Konzentrationsgefälles zu erwarten gewesen. Im Hinblick auf die Homogenisierung der Ni-Verteilung im Kernbereich, zeigt das LZLG keine bzw. nur eine moderate Wirkung (vgl. Abb. 79). Deutlich effektiver ist dagegen das HTLG. Hier zeichnet sich eine wesentliche Verringerung des Ni-Konzentrationsgradienten innerhalb der Kernzone ab (vgl. Abb. 81). Allerdings ist ebenfalls festzustellen, dass ab einer Temperatur von etwa 1150 °C keine wesentliche Änderung des Konzentrationsgradienten auftritt. Das gleiche Bild zeigt sich anhand der EDX-Linienanalysen in Abb. 85. Auch hier ist ein maßgeblicher Unterschied zwischen dem Seigerungsverhalten im Kern- und Randbereich offensichtlich. Zudem ist der gegenüber dem Faktor Zeit dominierende Temperatureinfluss evident. Die Unterschiede zwischen dem LZLG und dem HTLG lassen sich aus dem Diffusionskoeffizienten  $D$  (Gl. 2.7) und der Diffusionslänge  $x_d$  (Gl. 2.9) herleiten. Demnach nimmt der Diffusionskoeffizient exponentiell mit der Temperatur zu, während die Zeit eine Funktion der Quadratwurzel ist.

Die Ergebnisse zeigen, dass ein Konzentrationsausgleich durch das Diffusionsglühen im Rahmen von technisch relevanten Prozesszeiten nicht zu einer Homogenisierung der lokalen chemischen Konzentration führt und daher aus ökonomischer sowie ökologischer Sicht nicht zu rechtfertigen ist. Bestätigt werden die gezeigten Resultate durch die Arbeiten von *Perkins et al.* [36, 37]. Die Autoren postulieren für eine Temperatur von 1050 °C nach 50 Std. eine Diffusionsstrecke von ca. 4,4  $\mu\text{m}$  für Ni. Eine Erhöhung der Temperatur auf 1150 °C sowie eine Verringerung der Glühdauer auf 4 Std. resultiert in einer Diffusionsstrecke von etwa 5,4  $\mu\text{m}$ . Wird die Temperatur auf 1250 °C erhöht und die Haltedauer auf 3 Std. reduziert, diffundiert Ni über eine Strecke von etwa 7,5  $\mu\text{m}$  [36]. Auch hier wird der dominierende Einfluss der Temperatur gegenüber der Zeit deutlich aufgezeigt. Die in dieser Arbeit untersuchten Legierungen weisen Seigerungsbander mit einer Breite bis 100  $\mu\text{m}$  auf, wobei die Breite der Seigerungszeilen von Ni im Mittel zwischen 25 und 50  $\mu\text{m}$  liegt. Unter Berücksichtigung der genannten Resultate von *Perkins* [36] wird ersichtlich, dass ein vollständiger Konzentrationsausgleich des Ni wegen der dafür nötigen Diffusionsstrecke in technisch relevanten Zeiten nicht zu erzielen ist. Dabei ist die Diffusionsrate des Ni während der Warmumformung bei 1150 °C noch am effektivsten, wohingegen das anschließende Lösungsglühen offensichtlich keinen wesentlichen Beitrag in Bezug auf die Homogenisierung des substitutionell gelösten LE Ni leistet. Zudem muss die aus der Wärmebehandlung resultierende Kornvergrößerung berücksichtigt werden (vgl. Abb. 86 und 87), welche sich negativ auf die technologischen Eigenschaften der betroffenen Legierung auswirken kann. Auch im Hinblick auf die Austenitstabilität wirkt sich ein grobes Korn kontraproduktiv aus. Dieser

Sachverhalt ist anhand des Korngrößeneinflusses auf den Stabilitätsparameter der  $M_{d30}$ -Temperatur in Gl. 2.27 ersichtlich. Unter Berücksichtigung der SFE als Stabilitätsparameter steigt der SFE-Wert und somit auch die Austenitstabilität mit abnehmender Korngröße (vgl. Gl. 2.35). Darüber hinaus wirkt sich eine geringe Korngröße ebenfalls förderlich im Hinblick auf den Widerstand gegen die Wasserstoffversprödung aus. Der positive Einfluss macht sich allerdings erst unterhalb einer Korngröße von etwa 10  $\mu\text{m}$  signifikant bemerkbar (s. Abschn. 5.1).

### **Konsequenzen aus dem Seigerungsverhalten von 304opti**

Mit dem Ziel, das Konzentrationsgefälle der kommerziellen Legierung AISI 304L zu minimieren, erfolgte die Optimierung dieser Legierung auf Grundlage von Scheil-Simulationen und unter Berücksichtigung der wesentlichen substitutionellen Elemente Fe, Cr, Ni, Mn und Si sowie einem möglichst geringen Gehalt an den interstitiellen Elementen C und N. Aufgrund der positiven Eigenschaften einer primär ferritischen Erstarrung, im Hinblick auf das Diffusionsvermögen und die daraus resultierende tendenziell homogenere Verteilung der LE, sollte die optimierte ModLeg auch weitestgehend ferritisch erstarren. Die genannten Bedingungen werden von der ModLeg 304opti erfüllt. Wie aus den Abb. 13 und 14 ersichtlich ist, erstarrt die Legierung 304opti primär ferritisch und erzielt während der primären Erstarrung den höchsten Anteil an  $\delta$ -Ferrit aller hier betrachteten Legierungssysteme.

Auf Grundlage der Erstarrungsdaten aus der Scheil-Simulation und den daraus berechneten Stabilitätsparametern wurde versucht, die Seigerungsgrade aller LE in einem Stabilitätsparameter zusammenzufassen. Um eine negative Beeinflussung der anderen LE zu vermeiden, sollte nicht der Seigerungsgrad eines Elementes verringert werden, sondern das nominelle Seigerungs-niveau. Als Richtgröße diente die Differenz zwischen dem jeweilig berechneten minimalen und maximalen Stabilitätswert. In Tab. 36 sind die einzelnen Stabilitätswerte aufgetragen. Unberücksichtigt bleiben hier die Werte für das System 305mod, aufgrund der primär austenitischen Erstarrung. Wie aus Tab. 36 hervorgeht, weist die Legierung 304opti unter Berücksichtigung aller Stabilitätsparameter die geringsten Differenzen ( $\Delta$ ) auf, gefolgt von 304mod und 316mod, wobei die Differenz der Stabilitätsparameter beim System 316mod stets am größten ausfällt. Unter der Annahme einer möglichst geringen Differenz hinsichtlich der Stabilitätsparameter, müsste die Legierung 304opti theoretisch das geringste Konzentrationsgefälle aufweisen. Faktisch wird dies über die auf Basis von EDX-Daten berechneten Stabilitätsparameter in Tab. 37 bestätigt. Auch hier zeigt die Legierung 304opti unter allen berücksichtigten Stählen insgesamt die geringste Differenz zwischen den einzelnen Stabilitätsparametern.

Die ersten mikrostrukturellen Untersuchungen im Zustand nach der Warmumformung und dem Lösungsglühen bestätigen die Annahme einer annähernd homogenen Verteilung der LE (vgl. Abb. 16 und 70). Auch wenn die Legierung 304opti völlig instabil ist (vgl. Tab. 26), lässt sich dennoch anhand der nahezu vollständigen verformungsunterstützten  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Umwandlung eine homogene Umwandlung ableiten (vgl. Tab. 19). Diese in Verbindung mit den Eigenschaftsverteilungskarten in Abb. 96 sowie den EBSD-Analysen in Abb. 40 deuten auf ein instabiles Gefüge hin, allerdings mit einer (fast) vollkommen homogenen Verteilung der LE.

Erst die Gefügeentwicklung mittels Lichtenegger & Bloech sowie Beraha I offenbaren lokal deutliche Seigerungsbänder (vgl. Abb. 63 und 66). Wie aus den lichtmikroskopischen Aufnahmen zu erkennen ist, unterscheidet sich die Form der Seigerungsbänder in Abb. 63 und dazu äquivalent, die Morphologie des Restaustenits in Abb. 66. Im oberen Bereich der lichtmikroskopischen Übersichtsaufnahmen sind

lokale Seigerungen in Form von Inseln zu erkennen. Gleiches gilt für die Form des Restaustenits. Im Gegensatz dazu sind im unteren Bereich der Aufnahmen aus Abb. 62 deutlich Seigerungsbänder sowie der zeitlich ausgerichtete Restaustenit zu erkennen. Die Ergebnisse der gezielten EDX-Linienanalyse dieser Bereiche in Abb. 76 deckt die chemischen Inhomogenität auf. Während der Konzentrationsverlauf im homogenen Bereich (HOM) sich etwa mit der EDX-Analyse aus Abb. 16 weitestgehend deckt, sind die Unterschiede in der Zone der Seigerungsbänder (SZ) beträchtlich. Die Konzentrationsunterschiede zwischen den in  $\alpha'$ -Martensit umgewandelten Bereichen und dem Restaustenit sind nicht signifikant, aber dennoch ausreichend, um über den lokalen Widerstand gegen eine martensitische Phasenumwandlung zu entscheiden. In diesem Zuge zeigt Tab. 24 die mittels EDX-Analysen lokal quantifizierte chemischen Konstitutionen in Abhängigkeit der Phasen. Aus den hier gemessenen Legierungsgehalten ergibt sich bspw. für Ni ein Konzentrationsgefälle von 7,5 bis 9,8 Ma.-%. Dies entspricht einem Seigerungsgrad von etwa 1,3, was auch mit den Berechnungen für  $KV_{FCC}$  in Tab. 4 korreliert. Die absolute Differenz der Ni-Konzentration von 2,3 Ma.-% weicht damit deutlich von der gemessenen EDX-Linienanalyse des Ni in Abb. 16 ab. Daraus lässt sich ableiten, dass die Legierungsoptimierung mit dem Scheil-Modul prinzipiell funktioniert, aber die Entwicklung der Seigerungseffekte durch den Prozess der Erstarrung auf diese Weise nicht berechenbar sind. Für eine realitätsnahe Beschreibung der Mikrostrukturentwicklung unter Berücksichtigung der auftretenden Seigerungseffekte, insbesondere während der sekundären Erstarrung, eignet sich die Berechnung über die Phasenfeldmethode mittels MICRESS.

Aus der detaillierten Betrachtung der Seigerungsphänomene und die daran geknüpfte Austenitstabilität, lässt sich aus den lichtmikroskopischen Aufnahmen in den Abb. 62 und 65 ein interessanter Effekt beobachten. Die Seigerungsbänder durchlaufen die ehemaligen austenitischen Körner. Für den Fall, dass eben diese lokalen Konzentrationen für die Unterbindung einer martensitischen Umwandlung verantwortlich sind, würde dies bedeuten, dass ein Austenitkorn keinesfalls als Ganzes umwandelt, sondern nur lokal innerhalb der chemisch instabilen Zonen. Dies hätte die Konsequenz, dass die lokale Austenitstabilität in mikroskopischen Vorgängen, wie bspw. dem Mechanismus der Wasserstoffversprödung, eine bedeutende Rolle zukommt, die bislang nicht beachtet wurde. Auch stellt sich in diesem Zusammenhang die Frage, welchen Einfluss die Kornorientierung auf die H-unterstützte Rissinitiierung sowie die anschließende Rissfortpflanzung hat und inwiefern Mikro-seigerungen diese Effekte prägen. Vom E-Modul ist bekannt, dass dieser abhängig von der Kornorientierung ist und dementsprechend auch den Risspfad zu beeinflussen vermag [399, 400]. Werden Körner, die bedingt durch ihre Orientierung einen geringeren E-Modul aufweisen als Körner in der unmittelbaren Umgebung, von einem Riss durchlaufen, ist anhand der Körner mit der geringeren Steifigkeit ein verzögerter Rissfortschritt zu beobachten [399, 400].

### **5.3 Beurteilung der Austenitstabilität und der Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung**

#### **Austenitstabilität unter Berücksichtigung der primär erstarrenden Phase**

Der Erstarrungsprozess bzw. -modus entscheidet im Wesentlichen über die Ausprägung von lokalen Konzentrationsunterschieden. Wie und in welchem Grad sich Mikro-seigerungen ausbilden, hängt zum Teil von der primär erstarrenden Phase ab. Die bisherige Betrachtungsweise der Ergebnisse dieser

Arbeit legt nahe, dass primär austenitisch erstarrende Systeme wie 305mod grundsätzlich eine hohe Austenitstabilität und damit zwangsläufig einen signifikanten Widerstand gegen Wasserstoffversprödung aufweisen. Diese Hypothese stimmt allerdings nur bedingt. Das in Abb. 93 dargestellte System Fe15Cr11Ni0,15N (W15 in [231]) erstarrt primär austenitisch, versagt dennoch unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre spröde [232]. Obwohl die Legierung Fe15Cr11Ni0,15N einen erhöhten Ni- sowie N-Gehalt aufweist, liegt die Austenitstabilität je nach berücksichtigtem Stabilitätsparameter auf einem ähnlichen Niveau wie die der Legierung AISI 304L ( $M_{d30}$ ,  $Ni_{\text{äq}}^{\alpha'}$ ) und 305mod ( $Ms_s^{\text{PIC}}$ ,  $SFE_{\text{EMP}}^{\text{XUN}}$ ). Warum die globale Austenitstabilität von Fe15Cr11Ni0,15N innerhalb der betrachteten Stabilitätsparameter so auffällig schwankt, hängt erheblich von dem unterschiedlichen Wirkfaktor der substitutionellen Hauptlegierungselemente Cr und Ni sowie der interstitiellen Elemente C und N ab (vgl. Gl. 2.27, 3.23, 2.28 und 2.29). Dennoch, die vergleichbare Entwicklung des verformungsabhängigen Gehaltes an  $\alpha'$ -Martensit zwischen AISI 304L und Fe15Cr11Ni0,15N [232] deutet eher darauf hin, dass auch die Austenitstabilität dieser beiden Legierungen ähnlich sein muss. Dafür sprechen vor allem die aus EDX-Linienanalysen berechneten Stabilitätsparameter von AISI 304L in Abb. 91 sowie 92 und von Fe15Cr11Ni0,15N in Abb. 94.

Was allerdings unterschiedlich ist und direkt mit dem Erstarrungsmodus in Zusammenhang gebracht werden kann, ist der größtenteils gleichgerichtete Konzentrationsverlauf von Cr und Ni in Fe15Cr11Ni0,15N, während AISI 304L einen überwiegend entgegengerichteten Konzentrationsverlauf dieser Elemente zeigt (vgl. Abb. 85 und 90). Unter der Annahme einer konstanten Verteilung von C und N, führen die Konträr-Seigerungen von Cr und Ni in AISI 304L mehr oder weniger zu einer Kompensation der lokalen Austenitstabilitätsschwankungen. Völlig unterschiedlich dazu entwickelt sich die Austenitstabilität in Fe15Cr11Ni0,15N. Einerseits orientieren sich die Elemente C und insbesondere N am Verlauf des Cr, was wiederum mit der Affinität dieser Elemente zusammenhängt [401]. Andererseits bewirkt die primär austenitische Erstarrung eine Ko-Seigerung von Cr und Ni. Aufgrund dieser Effekte wird die austenitische Phase lokal durch die Anreicherung von Cr, Ni, C und N extrem stabilisiert oder durch eine örtliche Verarmung an den genannten LE signifikant destabilisiert (vgl. Abb. 94). Dieser Zusammenhang wird vor allem am Beispiel in Abb. 93 deutlich. Hier erfolgt die Rissinitiierung unter H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre in einer an Cr und Ni verarmten Zone. Dementsprechend ist dieser Bereich auch durch eine erniedrigte Austenitstabilität gekennzeichnet und daher besonders anfällig für die H-unterstützte Rissbildung. Darüber hinaus muss in Bezug auf die Austenitstabilität in Relation zur Wasserstoffversprödung die gesamte Legierungskonstitution mit allen austenitstabilisierenden LE berücksichtigt werden. Die ausschließliche Betrachtung der globalen Legierungszusammensetzung oder lediglich der Ni-Konzentration ist nicht zielführend, zumal das System Fe15Cr11Ni0,15N mit einem nominellen Ni-Gehalt von 10,9 Ma.-%, unter Berücksichtigung von Abb. 105 und 106, tendenziell eher duktil versagen sollte, was allerdings nicht der Fall ist [232].

### **Ablauf der Werkstoffschädigung durch Wasserstoff**

Die H-induzierte Versprödung in den instabilen Stählen vom Typ 304 kann als eine zusammenhängende Kombination der in Abschn. 2.4 erläuterten Mechanismen angenommen werden. Zunächst führt die mechanische Belastung zum lokalen Aufbrechen der oxidischen Schutzschicht. Unterstützt wird die Schädigung der Oxidschicht durch die Entstehung von zahlreichen Versetzungsgruppen, die Gleitlinienscharen bilden. Mit sukzessiv zunehmender Verformung treten die Gleitlinien, in Form von

hohen Gleitstufen, an der Oberfläche der Legierungen aus. Dieser Prozess ist auf die niedrigen SFE ( $< 20 \text{ mJ/m}^2$ ) der instabilen Legierungen zurückzuführen. Parallel dazu reagieren die instabilen Stähle im Materialvolumen auf die zunehmende Verformung mit der Bildung von Versetzungen sowie deren Bewegung. Dieser Prozess setzt sich über die Verformungsmechanismen der verformungsinduzierten Zwillingsbildung und letztlich über die Phasenumwandlung des Austenits zu  $\alpha'$ -Martensit fort, mit der Folge, dass die Festigkeit der Legierungen dehnungsabhängig zunimmt. Zugleich lagern sich  $\text{H}_2$ -Moleküle, wie in Abschn. 2.2 erläutert, an Inhomogenitäten wie Riefen oder Gleitstufen auf der Werkstoffoberfläche an. Die Dissoziation der  $\text{H}_2$ -Moleküle zu atomarem H erfolgt örtlich an freigelegten aktiven Oberflächenbereichen. Erst der atomare H hat die Fähigkeit, lokal in den Werkstoff einzudringen (AIDE, s. Abschn. 2.4.3). Neben der Beschädigung der Oxidschicht, wird die mit der Abnahme des E-Moduls im Zusammenhang stehende und bereits bei geringen Verformungsgraden auftretende duktile bzw. spröde Schädigung der instabilen Legierungen im Volumen initiiert. Die daraus resultierenden mikroskopischen Defekte treten quer zur Belastungsrichtung auf, in Form von Mikro- bzw. Nanoporen und/oder durch Mikrorisse. Dabei können die auf Mikrotrennungen basierenden Defekte als H-Fallen wirken (s. Abschn. 2.2.3).

Der im Kristallgitter der Legierung atomar gelöste H begünstigt zunächst die Initiierung von H-unterstützten Oberflächenrissen. Dabei entstehen neue aktive Oberflächen entlang der Rissflanken, die wiederum dem molekularen  $\text{H}_2$  aus der Atmosphäre zur Adsorption und dem atomaren H zur Absorption in das Kristallgitter der Legierungen zur Verfügung stehen (s. Abschn. 2.2.1). Der in das Metallgitter eindringende atomare H diffundiert und agglomiert spannungsinduziert im Bereich der Rissspitze, was auf den Gorsky-Effekt zurückzuführen ist (s. Abschn. 5.1.2). Dabei kann die H-Löslichkeit infolge der zunehmenden Defektdichte, im Sinne von H-Fallen, konzentriert im Bereich der Rissspitze die theoretische H-Löslichkeit übersteigen. Der lokal im Kristallgitter angereicherte Wasserstoff erniedrigt die örtliche SFE, mit der Folge, dass sich der Verformungsmechanismus zu Gunsten der Zwillingsbildung und/oder der martensitischen Phasenumwandlung ändert. Damit einhergehend ist die zunehmende Destabilisierung der austenitischen Phase zu Gunsten von  $\alpha'$ -Martensit. Deutlich wird dieser Aspekt durch den, bereits bei geringeren Dehnungen unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre, ausgeprägten  $\alpha'$ -Martensitgehalt (vgl. Tab. 21). Aufgrund der martensitischen Phasenumwandlung und der damit einhergehenden Erniedrigung der Duktilität verliert der Werkstoff die Fähigkeit, die Rissspitze durch eine lokale Plastifizierung abzustumpfen. Unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre wird angenommen, dass die Rissausbreitung unmittelbar nach der Phasenumwandlung zu  $\alpha'$ -Martensit erfolgt [331]. Somit bleibt der zuvor duktilen Phase keine Zeit, um auf den Risseintritt plastisch zu reagieren.

Auch wenn die SFE dieser Arbeit nicht unter dem Einfluss von Wasserstoff gemessen wurden, so müssen diese doch unterhalb von  $20 \text{ mJ/m}^2$  liegen, zumal damit einhergehend die Entwicklung von verformungsinduziertem  $\epsilon$ -Martensit ist, wie dies anhand der Legierung 304mod nachgewiesen werden konnte (vgl. Tab. 20 und 32). Dementsprechend ist im Hinblick auf die Legierung AISI 304L, unter der Annahme, dass die SFE von AISI 304L durch Wasserstoff von  $22,7 \text{ mJ/m}^2$  auf unter  $20 \text{ mJ/m}^2$  reduziert wird, ebenfalls mit der Bildung von  $\epsilon$ -Martensit zu rechnen. Der entstehende  $\epsilon$ -Martensit hat zunächst nicht direkt eine nachteilige Wirkung unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre, allerdings geht mit der Existenz von  $\epsilon$ -Martensit auch ein signifikanter Anstieg des  $\alpha'$ -Martensits einher (s. Abschn. 5.1.3). Eine mögliche Ursache für die Zunahme des Gehaltes an  $\alpha'$ -Martensit in Verbindung mit der dehnungsabhängigen Bildung von  $\epsilon$ -Martensit könnte die Erzeugung von zusätzlichen Spannungsfeldern

sein. In diesem Kontext diffundiert Wasserstoff zunächst in Bereiche mit einer hohen Gleitliniendichte. Hier erfolgt tendenziell durch die Erniedrigung der SFE bevorzugt die Umgitterung von  $\gamma$  zu  $\epsilon$ . Damit verbunden ist, im Gegensatz zur Bildung von  $\alpha'$ -Martensit, eine Volumenabnahme durch die Kontraktion des Gitters (vgl. Tab. 31) [78], welche wiederum die Bildung eines lokalen Spannungsgradienten einleitet. Der spannungsinduziert nachrückende Wasserstoff ermöglicht durch die fortschreitende örtliche H-Anreicherung eine weitere Reduzierung der SFE, wodurch die martensitische  $\epsilon \rightarrow \alpha'$ -Phasenumwandlung bereits bei geringeren Verformungsgraden angeregt wird.

Die verformungsinduzierte und H-unterstützte Phasenumwandlung des kfz-Austenits in den kfz- $\alpha'$ -Martensit hat eine erhebliche Zunahme der Diffusionsrate von Wasserstoff zur Folge (s. Abschn. 2.2.3). Somit kann der in den Werkstoff aus der Atmosphäre eingedrungene atomare H rasch durch die kfz-Kristallstruktur des  $\alpha'$ -Martensits zu Defekten vor der Risspitze diffundieren [186]. Sofern sich Wasserstoff bereits im Austenit lokal angereichert hat, um hier die SFE zu erniedrigen, muss ebenfalls der mit einer  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Umgitterung einhergehende Löslichkeitssprung berücksichtigt werden. Unter diesen Umständen ist unmittelbar nach der  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Phasenumwandlung die kfz-Kristallstruktur des  $\alpha'$ -Martensits an atomarem H übersättigt. Diese Überschusskonzentration wird durch die rasche Diffusion des Wasserstoffs im  $\alpha'$ -Martensit zu den umliegenden Defekten, wegen der hier vorliegenden Spannungsgradienten, abgebaut. Auf diese Weise kann der Wasserstoff immer weiter in das Materialvolumen vordringen und lokal mit Defekten interagieren.

In diesem Kontext darf die parallel zur Oberflächenrissdichte zunehmende duktile Schädigung im Materialvolumen nicht außer Acht gelassen werden. Zudem bildet sich im Volumen der von Wasserstoff unabhängige, rein durch Verformung induzierte  $\alpha'$ -Martensit. Analog zur Risspitze entstehen sowohl entlang der Mikrodefekte als auch durch die martensitische Phasenumwandlung lokale Spannungsgradienten. Folglich sind die H-Atome nicht nur im Bereich der Risspitze gebunden, sondern können sich über die entstehenden und koaleszierenden inneren Defektnetzwerke rasch durch das Materialvolumen iterativ ausbreiten und agglomerieren, was wiederum in einer additiven Schädigung resultiert und letzten Endes auf ein beschleunigtes Materialversagen hinausläuft. Folglich führt neben den in den Werkstoff eindringenden Oberflächenrissen, auch das im Materialvolumen entstehende Netzwerk an Mikroschädigungen (Mikrorissen / -poren) in Kombination mit Wasserstoff zum spröden Versagen [56].

Stabile austenitische Legierungen weisen eine hohe SFE auf. Dementsprechend wird die plastische Verformung überwiegend durch das Versetzungsgleiten, bestenfalls durch das Quergleiten, getragen. Auf diese Weise wird die Versetzungsbewegung moderat behindert, da durch den Mechanismus des Quergleitens Versetzungen ihre aktive Gleitebene verlassen können, um so Hindernisse zu umgehen. Die Bildung von Partialversetzung (PV) durch eine Verringerung der SFE hat noch keinen schädlichen Einfluss unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre. Die PV sind zwar auf der aktiven Gleitebene gebunden und damit, was die Mobilität angeht, eingeschränkt, aber dennoch gleitfähig. Begleitet wird der Effekt der PV-Bildung von einer Festigkeitssteigerung. Auch die mechanische Zwillingsbildung, welche durch eine weitere Erniedrigung der SFE begünstigt wird, wirkt sich nicht direkt negativ auf die mechanischen Eigenschaften unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre aus. Zumindest nicht, solange kein  $\epsilon$ -Martensit auf Kosten von Zwillingen entsteht [39]. Die Zwillingsbildung bewirkt keine Änderung der Kristallstruktur. Daher bleiben die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Duktilität, der kfz-Kristallstruktur bis zum Mechanismus der Zwillingsbildung vollständig erhalten. Neben der Reaktion des Werkstoffs

auf eine mechanische Belastung durch die genannten Verformungsmechanismen, können diese auch thermisch hervorgerufen werden. Dazu muss allerdings die  $M_s$ - bzw.  $M_{d30}$ -Temperatur entsprechend hoch sein. Thermodynamisch betrachtet ist ein  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$ -Grenzwert von  $\geq -2100 \text{ J/mol}$  nach [154] konsistent mit den Ergebnissen dieser Arbeit. Allerdings ist der  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$ -Grenzwert abhängig von der chemischen Konstitution [356]. Daher kann der  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$ -Grenzwert durchaus negativere Werte annehmen oder muss am Beispiel vom System FeCrNi18-12 positiver sein.

Solange die austenitische Phase stabil bleibt, also eine kfz-Kristallstruktur beibehält, ist die Anfälligkeit für eine Wasserstoffversprödung gering. Selbst wenn Wasserstoff in die austenitische Matrix eindringt, ist dessen Diffusionsrate gering. Zudem ist die Löslichkeit von Wasserstoff im kfz-Metallgitter im Vergleich zur krz-Kristallstruktur deutlich höher. Eine für die Einleitung der Wasserstoffversprödung notwendige lokale Überschusskonzentration an Wasserstoff wird innerhalb von technisch relevanten Zeiten bei RT nicht erreicht. Selbst die Bildung von Oberflächenrissen vermag es nicht, das Materialversagen merklich zu beschleunigen. Darüber hinaus ist zu erwarten, dass die Rissspitze beim Eindringen in die stabil austenitische Matrix, welche eine hohe Duktilität aufweist, sukzessive abstumpft [382]. Die fehlende respektive durch Wasserstoff beschleunigte Porenbildung sowie deren rasche Koaleszenz wird durch die austenitische Matrix verzögert. Somit kann auch keine Schärfung der Rissspitzen durch den Eintritt in Poren erfolgen [382]. Im Hinblick auf eine stabile austenitische Metallmatrix kann wegen der hohen Verformungsfähigkeit und der geringeren Diffusionsrate des Wasserstoffs im kfz-Kristallgitter gefolgert werden, dass stabile CrNi-Stähle nicht empfindlich für die Wasserstoffversprödung sind [13]. Erst durch eine Änderung der Kristallstruktur, infolge einer martensitischen Umwandlung, werden austenitische CrNi-Stähle sensibilisiert für die schädigende Wirkung von atomar gelöstem Wasserstoff. Diese Legierungen weisen eine geringe SFE sowie vergleichsweise hohe  $M_s$ - bzw.  $M_{d30}$ -Temperaturen auf. Somit ist auch die Austenitstabilität gegenüber einer verformungsinduzierten martensitischen Umwandlung unzureichend. Die Stähle sind daher anfällig für die Wasserstoffversprödung.

### Mechanismen der Wasserstoffversprödung

Die schädigende Wirkung von Wasserstoff ist weniger vom Gehalt an  $\alpha'$ -Martensit abhängig (vgl. Tab. 13), sondern geht eher von der schädlichen Wirkung des Wasserstoffs im krz-Kristallgitter des  $\alpha'$ -Martensits aus. Dazu muss allerdings bis zum Überschreiten der Gleichmaßdehnung ausreichend Wasserstoff zur Verfügung stehen (vgl. Abb. 34). Der zum letztlichen spröden Versagen führende Mechanismus kann als Kombination aus den in Abschn. 2.4 eingeführten Theorien, vor allem unter besonderer Berücksichtigung des AIDE-Mechanismus in Abschn. 2.4.3 und dem unter Abschn. 2.4.4 beschriebenen Defactant Concept, angesehen werden, wobei letzteres als übergeordneter Mechanismus angesehen werden kann, in dem das AIDE-Konzept implementiert ist. Der im AIDE-Modell beschriebene Schädigungsmechanismus mündet wiederum im Versagensprozess nach der HEDE-Theorie oder dem HELP-Modell bzw. einer Kombination aus beiden (vgl. Abb. 112).

Die Einleitung von HEE kann gemäß dem Defactant Concept und dem AIDE-Modell beschrieben werden. Bevor der Wasserstoff in instabilen Legierungen schädlich wirken kann, müssen sich zunächst die  $\text{H}_2$ -Moleküle lokal an den Inhomogenitäten entlang der Werkstoffoberfläche anreichern. Durch die Schädigung der Passivschicht erfolgt der erste Schritt einer Sensibilisierung der Legierung für die H-unterstützte Rissbildung. Erst durch die lokale Anreicherung von H-Atomen und deren Wechselwir-



kung im Spannungsfeld von oberflächennahen Inhomogenitäten, wird die Bildungsenergie für Defekte im besonderen Maße reduziert. Die entstehenden Defekte wirken als H-Fallen und begünstigen so die zusätzliche lokale Anreicherung des atomaren Wasserstoffs.

Durch den konzentrierten H-Überschuss wird somit die örtlich stark eingegrenzte Ausbildung von Versetzungen signifikant erleichtert, woraus ein Anstieg der Versetzungsdichte resultiert. Zugleich ist der Konzentrationsüberschuss an Wasserstoff im Bereich der sich potentiell bildenden bzw. gebildeten Versetzungen für die Erniedrigung der SFE verantwortlich, was wiederum zu einer Änderung der Versetzungsstruktur respektive der Versetzungsgeometrie führt. Die Verringerung der SFE bewirkt eine lokale Erhöhung der Festigkeit durch die erleichterte Bildung von Scherbändern, Stapelfehlern oder einer daraus folgenden martensitischen Phasenumwandlung. Damit einhergehend ist ein Anstieg an Phasengrenzflächen zwischen dem Austenit und der martensitischen Phase. Die genannten Effekte, abgeleitet aus dem Defactant Concept, tragen zu einer kontinuierlichen Erhöhung der Defektdichte und deren sukzessiven Ausbreitung in das Materialvolumen bei. Die Zunahme der lokalen H-Konzentration durch Agglomeration wird als Folge von spannungsinduzierten Seigerungseffekten des Wasserstoffs hervorgerufen. Parallel dazu zeugt die Änderung des Verformungsmechanismus von einer Destabilisierung der austenitischen Phase. Bereiche, die durch eine Änderung der Kristallstruktur martensitisch umwandeln, besitzen eine zu geringe Austenitstabilität, um dieser Phasenumwandlung entgegenzuwirken. Die Rissinitiierung ist als ein mechanischer Entlastungsprozess zu verstehen, bei dem die aus dem Anstieg der Versetzungsdichte resultierenden Spannungen abgebaut werden.

Die Risseinleitung sowie die Rissausbreitung erfolgen gemäß dem AIDE-Modell durch die erleichterte Nukleation von Versetzungen an der Oberfläche und deren Emission in das Materialvolumen, unmittelbar vor der sukzessiv fortschreitenden Risspitze. Die Nukleation von Versetzungen vor der Risspitze schwächt die atomare Kohäsion, die Trennfestigkeit sinkt, und es erfolgt die Risseinleitung durch den HEDE-Mechanismus. Das Risswachstum hingegen wird durch das lokalisierte Abgleiten von Versetzungen nach dem HELP-Mechanismus erleichtert.

### **Lokale Grenzwerte für eine hinreichende Austenitstabilität unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre**

Aus den global und lokal ermittelten Stabilitätsparametern lassen sich in guter Näherung Grenzwerte für die Austenitstabilität ableiten. Insbesondere die lokale Betrachtungsweise ermöglicht zumindest eine tendenzielle Annäherung an die austenitische Stabilitätsgrenze bei RT. Die Bestimmung eines präzisen Grenzwertes für die jeweiligen Stabilitätsparameter ist nicht möglich, zumal Wasserstoff keine Berücksichtigung in den Berechnungsansätzen findet. Dass Wasserstoff die Austenitstabilität durchaus beeinflusst, zeigt sich am Beispiel der SFE, wonach der SFE-Wert mit zunehmenden H-Gehalten abnimmt [347, 348]. Trotz dieses Fehlers soll ein Grenzwert für die im Folgenden berücksichtigten Stabilitätsparameter abgeschätzt werden. In diesem Kontext sind im Wesentlichen nur die Stabilitätsparameter relevant, welche sowohl die thermische als auch die mechanische Triebkraft für eine martensitische Phasenumwandlung berücksichtigen und damit auch für die Beschreibung der Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung am geeignetsten erscheinen. Dazu gehören die empirisch berechneten Stabilitätsparameter  $M_{d30}$ ,  $Ni_{\alpha'}^{\alpha}$  und  $SFE_{EMP}^{XUN}$  sowie die thermodynamisch ermittelte Größe  $\Delta G^{FCC \rightarrow BCC}$ . Darüber hinaus ist zumindest für die globale Einordnung der Austenitstabilität die experimentell bestimmte SFE von Bedeutung.

Wie aus den Ergebnissen im Anschluss an die Zugversuche hervorgeht, entwickeln die stabilen ModLeg

305mod und 316mod bei RT sowohl in Luft als auch unter H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre keinen nennenswerten Anteil an  $\alpha'$ -Martensit (vgl. Tab. 13 und 19). Unter Berücksichtigung der globalen Stabilitätsparameter in den Tab. 26 und 27 sowie der experimentell bestimmten SFE in Tab. 32 zeigt die Legierung 305mod die geringste Austenitstabilität der als stabil bezeichneten Systeme. Daher können die Grenzwerte für die zunächst globalen Stabilitätsparameter von dem System 305mod abgeleitet werden. Demnach ist eine  $M_{d30}$  von  $\leq -70$  °C, ein  $Ni_{\text{aq}}^{\alpha'}$ -Wert von  $\geq 26$  %, eine SFE von  $SFE_{\text{EMP}}^{\text{XUN}} \geq 27$  mJ/m<sup>2</sup> bzw. von  $SFE_{\text{EXP}}^{\text{XRD}} \geq 30$  mJ/m<sup>2</sup>, wobei hier der experimentell bestimmte Wert  $SFE_{\text{XRD}}$  zu bevorzugen ist, ausreichend, um eine verformungsinduzierte  $\alpha'$ -Martensitbildung zu unterdrücken. Gleiches gilt für die thermodynamische Größe von etwa  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}} \geq -2300$  J/mol.

Eine genauere Eingrenzung der Grenzwerte kann über die lokale Betrachtungsweise erfolgen. Hierzu wird die örtliche Austenitstabilität der instabilen Legierung 304opti in Betracht gezogen. Sofern die mechanische Stabilisierung des Restaustenits in 304opti vernachlässigt werden kann, lassen sich zumindest tendenzielle Stabilitätsgrenzen aus den lokalen Stabilitätswerten aus Tab. 35 festlegen. Demnach sind eine mittlere  $M_{d30}$  von ca.  $\leq -15$  °C, ein  $Ni_{\text{aq}}^{\alpha'}$ -Wert von etwa  $\geq 24,5$  %, eine  $SFE_{\text{EMP}}^{\text{XUN}}$  von  $\geq 21$  mJ/m<sup>2</sup> und ein  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$ -Wert von etwa  $\geq -2500$  J/mol notwendig, um eine ausreichende Austenitstabilität unter H<sub>2</sub>-Druckgasbeanspruchung bei RT sicherzustellen.

Um den Fehler durch den nicht berücksichtigten Einfluss von Wasserstoff zu kompensieren, sollten die tatsächlichen Grenzwerte zwischen den globalen Stabilitätsparametern von 305mod und den lokalen Stabilitätsparametern von 304mod liegen. Somit ergeben sich die folgenden Grenzwerte für die Austenitstabilität.

- $M_{d30} \leq -50$  °C
- $Ni_{\text{aq}}^{\alpha'} \geq 25,5$  %
- SFE  $\geq 26$  mJ/m<sup>2</sup>
- $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}} \geq -2400$  J/mol

Die hier vorgeschlagenen Grenzwerte für die Stabilitätsparameter gelten nicht für die nominelle Zusammensetzung von CrNi-Stählen, sondern sind explizit auf die lokale Austenitstabilität, unter Einbeziehung aller LE, bezogen. Dies bedeutet, dass geseigerte Zonen mit den lokal geringsten Konzentrationen an LE resp. der örtlich geringsten Austenitstabilität mindestens die Stabilität der genannten Grenzwerte aufweisen müssen, um der Wasserstoffversprödung auch global mit einer hinreichenden Austenitstabilität entgegenzuwirken.

## Kapitel 6

# Zusammenfassung und Ausblick

### 6.1 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, den Einfluss der globalen und lokalen mikrostrukturellen Phasenstabilität von nichtrostenden austenitischen CrNi(Mo)-Stählen in Relation zur Wasserstoffversprödung zu untersuchen. Im Vordergrund stand zunächst die globale Prüfung der Werkstoffreaktionen auf eine plastische Deformation bei RT an Luft. Um die Entwicklung der verformungsinduzierten  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Umwandlung in situ an instabilen (metastabilen) CrNi-Stählen nachzuweisen, erfolgten die Zugversuche dehnungskontrolliert in zuvor festgelegten Zyklen. Dabei wurde nach jedem Zyklus der sukzessiv zunehmende Anteil an  $\alpha'$ -Martensit aufgezeichnet.

Die beobachtete Festigkeitssteigerung durch die verformungsinduzierte martensitische Umwandlung in den instabilen Stählen korrespondierte mit den aus den Zugversuchen ermittelten Parametern des Verfestigungsexponenten und dem Verlauf der Verfestigungsrate. Demnach ergab der lokale Verfestigungsexponent hohe Werte, sobald der Gehalt an  $\alpha'$ -Martensit merklich anstieg. Dagegen nahm die Verfestigungsrate mit fortschreitender Dehnung ab. Lediglich die labilste Legierung der instabilen Stähle durchlief infolge einer signifikanten Martensitbildung ein relatives Maximum.

Zudem konnte nachgewiesen werden, dass instabile Stähle mit einem signifikant hohen Anteil an  $\alpha'$ -Martensit (>80 Vol.-%), parallel zum  $\alpha'$ -Martensit verformungsinduzierten  $\epsilon$ -Martensit bilden.

Die verformungsinduzierte Bildung von  $\epsilon$ -Martensit ist als Verformungsmechanismus an die Stapelfehlerenergie (SFE) gekoppelt. Anhand von empirisch berechneten und experimentell mittels Röntgenbeugung ermittelten SFE konnte ein Grenzwert für die Tendenz zur Bildung von verformungsinduziertem  $\epsilon$ -Martensit abgeschätzt werden. Diesen Ergebnissen nach, tendieren austenitische CrNi-Stähle mit einer SFE von  $\leq 20 \text{ mJ/m}^2$  zu verformungsinduziertem  $\epsilon$ -Martensit, wohingegen austenitische CrNi-Legierungen mit einer SFE von  $> 20 \text{ mJ/m}^2$  direkt und ausschließlich zu  $\alpha'$ -Martensit umwandeln. Allerdings nimmt mit zunehmender SFE auch die Neigung zur  $\alpha'$ -Martensitbildung ab. Ein ähnlich präziser Grenzwert für eine gänzliche Unterdrückung der verformungsinduzierten  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Umwandlung konnte nicht eindeutig bestimmt werden. Dennoch ergeben die Ergebnisse dieser Arbeit, dass die SFE oberhalb von  $26 \text{ mJ/m}^2$  liegen muss, damit die thermisch oder die mechanisch induzierte  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Umwandlung vermieden wird.

Um die annähernd vollständige Umwandlung des Austenits zu  $\alpha'$ -Martensit bezüglich der instabilen Legierungen zu erklären, reicht die indirekte  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ -Umwandlungssequenz als Argument nicht aus.

Viel mehr müssen die Umwandlungssequenzen  $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$  inklusive der Teilschritte  $\gamma \rightarrow \varepsilon$  sowie  $\varepsilon \rightarrow \alpha'$  und  $\gamma \rightarrow \alpha'$  während der Deformation parallel ablaufen. Diese Annahme wurde aus den Ergebnissen dieser Arbeit sowie unter Berücksichtigung ähnlicher Resultate aus der Literatur abgeleitet.

Eine deformationsabhängige Änderung der E-Moduln konnte anhand der Daten aus den zyklischen Zugversuchen beobachtet werden. Dieser Effekt wurde unter Zuhilfenahme der Literatur auf das Phänomen der duktilen Schädigung zurückgeführt, wonach der E-Modul von austenitischen CrNi-Stählen mit zunehmender Verformung abnimmt. Einen Widerspruch zu der Theorie der duktilen Schädigung zeigten zwei instabile Modelllegierungen. Diese wiesen zu Beginn der Deformation eine Verringerung des E-Moduls auf. Mit fortschreitender Verformung stieg der E-Modul jedoch bis zu einem relativen Maximum an. Diese Abweichung bzw. der Anstieg der E-Moduln wurde auf die bereits bei geringen Dehnungen entstehenden signifikanten Anteile an  $\alpha'$ -Martensit zurückgeführt. Demnach kompensiert die hohe Steifigkeit des entstehenden Martensits den Effekt der duktilen Schädigung, sodass der hohe E-Modul des Martensits gegenüber dem durch die zunehmende Schädigung abnehmenden E-Modul des Austenits makroskopisch dominiert.

Ausgehend von der nominellen chemischen Zusammensetzung der betrachteten Stähle wurde zunehmend die lokale Verteilung der Legierungselemente in Betracht gezogen, um den Effekt von Mikrosegierungen auf die örtliche Austenitstabilität im Kontext der Wasserstoffversprödung durch Stabilitätsparameter zu beschreiben. Als wesentliche Parameter zur Abschätzung der globalen und lokalen Austenitstabilität wurden die thermodynamische Größe  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$ , der rein thermische Parameter  $M_s$  sowie die thermomechanischen Größen  $M_{d30}$  und  $\text{Ni}_{\text{aq}}^{\alpha'}$  verwendet. Die Problematik der unbekanntenen lokalen Verteilung von C und N wurde über Diffusionsberechnung theoretisch gelöst. Dabei machte es anhand der Stabilitätsparameter keinen wesentlichen Unterschied, ob die interstitiell gelösten Elemente C und N als konstant in der Matrix oder als inhomogen verteilt angenommen wurden. Allerdings gelten diese Aussagen nur für geringe C+N-Gehalte von weniger als 0,08 Ma.-%. Die Einordnung der dominierenden Verformungsmechanismen erfolgte unter Berücksichtigung der Stapelfehlerenergie (SFE), welche vorrangig empirisch und experimentell bestimmt wurde. Für die lokale Betrachtungsweise konnten, auf Basis von empirischen Berechnungen und eines thermodynamischen Ansatzes, örtlich aufgelöste Eigenschaftsverteilungskarten erfolgreich visualisiert werden. Diese Methodik diente einerseits zur Klärung der örtlichen Phasenstabilitäten gegen die verformungsinduzierte  $\alpha'$ -Martensitumwandlung nach dem Materialversagen an Luft, andererseits der detaillierten Untersuchung von Oberflächenrissen, welche ein typisches Charakteristikum im Kontext der Wasserstoffversprödung von instabilen austenitischen CrNi-Stählen sind.

Auf Grundlage von Zugversuchen in einer sich von  $\text{H}_2$ -Druckgasatmosphäre zu Umgebungsbedingungen an Luft ändernden Prüfatmosphäre, konnten zwei wesentliche Effekte anhand einer instabilen Legierung beobachtet werden. Erstens entstehen Oberflächenrisse bereits vor der Gleichmaßdehnung bzw. vor dem Erreichen der Zugfestigkeit und zweitens begünstigen Oberflächenrisse nur ein vorzeitiges sprödes Materialversagen, wenn die plastische Verformung bis zum Bruch unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre erfolgt. Sobald die Gleichmaßdehnung bzw. die Zugfestigkeit in Luft überschritten wird, versagt die Zugprobe duktil, obwohl aufgeweitete Oberflächenrisse im Bereich der Einschnürung deutlich zu erkennen sind.

Mit Bezug auf die Phasenstabilität konnte gezeigt werden, dass die globale Betrachtung der Austenitstabilität von niedriglegierten austenitischen CrNi-Stählen mit einer kritischen chemischen

Konstitution zur Bewertung der Anfälligkeit für die Wasserstoffversprödung nicht ausreichend ist. Demzufolge müssen vor allem an LE verarmte Seigerungen in instabilen Legierungen mit einem geringen Stabilitätsniveau, bei der Bewertung der Sensibilität eines CrNi-Stahls für die Wasserstoffversprödung in die Betrachtung einfließen. Darüber hinaus konnte exemplarisch am Beispiel der lokalen Ni-Konzentration nachgewiesen werden, dass Mikroseigerungen durch ein Langzeit-Lösungsglühen respektive ein Hochtemperatur-Lösungsglühen nicht beseitigt werden können. Dies betrifft vor allem Bauteile mit einem großen Volumen bzw. Querschnitt. Daher ist es von besonderer Relevanz, bereits den Erstarrungsprozess bei der Fertigungsroute von austenitischen CrNi-Stählen zu optimieren, um einen möglichst geringen Grad an Mikroseigerungen zu erzielen.

In diesem Zusammenhang zeigten die EDX-Analysen der untersuchten Gusszustände eine Abhängigkeit des Seigerungsverhaltens von dem jeweiligen Erstarrungsmodus, welcher wiederum aus den Daten der Erstarrungssimulation ersichtlich war bzw. über empirische Ansätze ermittelt wurde. Demnach verlaufen die Konzentrationsverläufe am Beispiel der LE Cr und Ni überwiegend entgegengerichtet, sofern primär die ferritische Phase erstarrt. Für den Fall einer primär austenitischen Erstarrung dominiert ein gleichgerichteter Konzentrationsverlauf der LE Cr und Ni. Im Hinblick auf die Austenitstabilität bewirkt der entgegengesetzte Verlauf tendenziell eine Kompensation der lokalen Stabilitätsunterschiede, während ein gleichgerichteter Verlauf der LE Cr und Ni durch einen erheblichen Stabilitätsgradienten gekennzeichnet ist, aufgrund von deutlichen Unterschieden zwischen den maximalen und minimalen lokalen Stabilitätswerten. Dieser Effekt wird bei der gleichgerichteten Seigerung von LE durch hohe Gehalte an interstitiellen Elementen wie C und N intensiviert. Darüber hinaus konnte nachgewiesen werden, dass primär austenitisch erstarrende CrNi-Stähle nicht zwangsläufig eine höhere Austenitstabilität und damit eine erhöhte Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung aufweisen als primär ferritisch erstarrende CrNi-Stähle.

Weiterhin konnten im Gusszustand der primär ferritisch erstarrenden Legierungen höhere Konzentrationsgradienten hinsichtlich der LE Cr und Ni beobachtet werden, als dies der Fall bei dem primär austenitisch erstarrenden Stahl war. Während die primär ferritisch erstarrenden Systeme einen relativ hohen Anteil an  $\delta$ -Ferrit im vollständig erstarrten Zustand aufwiesen, war der  $\delta$ -Gehalt in dem primär austenitisch erstarrenden Stahl unbedeutend gering. Daraus konnte abgeleitet werden, dass der signifikante Konzentrationsunterschied zwischen den LE Cr und Ni in den primär ferritisch erstarrenden Legierungen so ausgeprägt war, da sowohl die Konzentrationsverläufe der austenitischen Matrix als auch die lokalen Gehalte des  $\delta$ -Ferrits mitberücksichtigt wurden. Somit ergaben sich lokal entgegengesetzte Konzentrationsspitzen zwischen den LE Cr und Ni. Im Gegensatz dazu waren die Konzentrationsverläufe der primär austenitisch erstarrenden Legierung eher kontinuierlich mit einem annähernd konstanten Konzentrationsgradienten zwischen den LE Cr und Ni. Dennoch, unter ausschließlicher Berücksichtigung der lokalen Gehalte an Cr und Ni in der austenitischen Matrix, war der Konzentrationsgradient zwischen den genannten LE in den primär ferritisch erstarrenden Systemen insgesamt geringer als in dem primär austenitisch erstarrenden Stahl.

Im Anschluss an die Warmumformung sowie die Wärmebehandlung konnte der im Gusszustand quantifizierte  $\delta$ -Ferrit in allen Legierungen weitestgehend beseitigt werden. Dies hatte eine deutliche Homogenisierung bzgl. der Verteilung der LE zu Folge, was sich vor allem in den primär ferritisch erstarrenden Legierungen bemerkbar machte. Die unterschiedliche Homogenisierungsrate der LE zwischen den primär ferritisch und den primär austenitisch erstarrenden Legierungen wurde auf die

günstigen Diffusionsbedingungen im  $\delta$ -Ferrit sowie dem hohen Konzentrationsgradienten zwischen dem Austenit und dem darin eingebetteten  $\delta$ -Ferrit zurückgeführt.

Im Hinblick auf das Seigerungsverhalten konnte festgestellt werden, dass je höher der Gehalt der primär erstarrenden Phase während der Erstarrung ist, um so geringer fällt der Konzentrationsgradient zwischen dem Cr und Ni aus.

Des Weiteren konnten auf Basis der Ergebnisse bzgl. der Bewertung der globalen und lokalen Austenitstabilität über die ermittelten Stabilitätsparameter und unter Berücksichtigung von mikroskopischen Gefügeanalysen, Grenzwerte für die lokale Austenitstabilität abgeleitet werden und damit auch die Anfälligkeit für die Wasserstoffversprödung über Stabilitätsparameter eingegrenzt werden.

Unter Berücksichtigung der globalen und lokalen Austenitstabilität sowie dem Einfluss von Mikroseigerungen zeigen die Legierungen mit der geringsten Austenitstabilität auch die am stärksten ausgeprägte Versprödung unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre. Den Ergebnissen dieser Arbeit nach begünstigt  $\epsilon$ -Martensit die Wasserstoffversprödung. Dies kann zum einen auf eine Verringerung der SFE unter dem Einfluss von Wasserstoff zurückgeführt werden und zum anderen aus der verstärkten  $\alpha'$ -Umwandlung, welche auf die  $\epsilon$ -Martensitbildung folgt. Ein Indiz dafür waren die tendenziell höheren Gehalte an  $\alpha'$ -Martensit unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre bei geringeren Dehnungen, als dies in den Zugversuchen an Luft beobachtet werden konnte. Unterstützt werden diese Annahmen durch die Berechnungen der lokalen Austenitstabilität respektive der SFE in den hier betrachteten Legierungen.

Aus der Analyse von Oberflächenrissen konnte ein Zusammenhang zwischen der lokalen Austenitstabilität und der Entwicklung von Oberflächenrissen abgeleitet werden. Demnach wiesen oberflächennahe Zonen mit einer erhöhten Konzentration an LE kaum bis keine Oberflächenrisse auf, während die an LE verarmten Bereiche eine hohe Anfälligkeit für die Ausbildung von ausgeprägten Oberflächenrissen zeigten. Ebenfalls konnte beobachtet werden, dass das Wachstum der Oberflächenrisse in Zonen mit einer erhöhten Konzentration an LE zum Erliegen kommt. Die an LE angereicherten Zonen, in denen die Rissinitiierung und -penetration offensichtlich gehemmt wurde, führten zur Schlussfolgerung, dass die lokale Austenitstabilität für die Behinderung verantwortlich sein muss. Bestätigt wurde diese Annahme durch lokal berechnete Eigenschaftsverteilungskarten, welche auf Grundlage der örtlichen Konzentration und unter Berücksichtigung aller LE berechnet wurden. Demnach ist der Widerstand gegen die Rissentwicklung und deren Wachstum umso größer, je höher die lokale Austenitstabilität und je geringer der Stabilitätsgradient zwischen geseigerten Bereichen ist. Damit ist die zentrale Erkenntnis dieser Arbeit, dass eine hinreichend hohe und homogen verteilte Austenitstabilität, unter Berücksichtigung aller Legierungselemente, wesentlich für die Widerstandsfähigkeit von metastabilen austenitischen CrNi-Stählen gegen eine wasserstoffinduzierte Versprödung ist.

## 6.2 Ausblick

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit haben sich aus den erarbeiteten Ergebnissen weitere wissenschaftliche und technologische Fragestellungen ergeben, die im Rahmen weiterer Forschungsarbeiten verfolgt werden sollten. Dazu gehören im Wesentlichen die nachfolgenden Aspekte.

- Auf Basis von Diffusionsrechnungen wurde gezeigt, dass die Umverteilung von geringen Gehalten an C und N ( $C+N \leq 0,08$  Ma.-%) die lokale Austenitstabilität signifikant beeinflusst. Darüber hinaus ergaben die an EDX-Messdaten gekoppelten Diffusionsrechnungen einen gleichgerichteten Konzentrationsverlauf der Elemente Cr, C und N. Darauf aufbauend wäre experimentell zu klären, wie sich deutlich höhere C- und N-Gehalte lokal umverteilen und wie dadurch die örtliche Austenitstabilität beeinflusst wird. So sollte geklärt werden, ob es möglich ist, den lokalen Gradienten der Austenitstabilität in einer überwiegend konträr seigernden Legierung durch das Zulegieren von C und N zu kompensieren?
- Die Elemente C und N gehören zu den Austenitbildnern und tragen daher maßgeblich zur Austenitstabilität bei. Metastabile CrNi-Stähle mit einer geringen Austenitstabilität versagen unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre spröde. Daher wäre es von Interesse zu klären, wie sich randaufgestickte bzw. -aufgekohlte metastabile CrNi-Stähle unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre verhalten. Versagen diese Proben unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre weiterhin spröde und entwickeln sich Oberflächenrisse?
- Anhand eines an Luft geprüften CrNi-Stahls mit einer Stapelfehlerenergie (SFE) unterhalb von  $20 \text{ mJ/m}^2$  konnte eine dehnungsabhängige Entwicklung des  $\epsilon$ -Martensits beobachtet werden. Daraus wurde gefolgert, dass die verformungsinduzierte martensitische Umwandlung über die Zwischenstufe des  $\epsilon$ -Martensits sowohl in der  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ -Sequenz als auch über eine direkte  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Umwandlung erfolgen muss. Für die nahezu vollständige Umwandlung des Austenits zu  $\alpha'$ -Martensit wurde im Rahmen dieser Arbeit die Entstehung des  $\epsilon$ -Martensits verantwortlich gemacht. In einem an Luft geprüften kommerziellen metastabilem CrNi-Stahl mit einer SFE von etwa  $23 \text{ mJ/m}^2$  konnte dagegen keine  $\epsilon$ -Martensitbildung während der Verformung beobachtet werden. Dennoch stieg auch hier der  $\alpha'$ -Martensitanteil bei der Prüfung unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre deutlich an. Aus der Literatur ist bekannt, dass Wasserstoff die SFE verringern kann. Daraus abgeleitet stellt sich die Frage, ob sich unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre  $\epsilon$ -Martensit bei metastabilen CrNi-Stählen mit einer SFE knapp oberhalb von  $20 \text{ mJ/m}^2$  (bei RT) und einer Dehnung zwischen 15 und 25 % entwickelt. Dadurch ließe sich bestätigen, dass sowohl die SFE durch den Einfluss von Wasserstoff verringert wird und dass der  $\epsilon$ -Martensit für den deutlichen Anstieg des  $\alpha'$ -Martensits verantwortlich ist.
- An einer metastabilen Legierung, welche unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre gezogen wurde und anschließend in Luft gebrochen ist, konnte gezeigt werden, dass die wasserstoffinduzierte Versprödung unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre erst oberhalb der Gleichmaßdehnung erfolgt. Darüber hinaus konnte bei der mikroskopischen Analyse der Oberfläche im Bereich der Gleichmaßdehnung eine geringere Rissdichte beobachtet werden als in der eingeschnürten Zone. Auf Basis

dieser Ergebnisse gilt es zu klären, ob die Initiierung der Oberflächenrisse tatsächlich schon im Bereich der Gleichmaßdehnung, jedoch vor dem Erreichen der Zugfestigkeit, erfolgt und ob erst die extreme lokale Deformation der Probe im Bereich der folgenden Einschnürung zum vorzeitigen Versagen unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre führt. Zu diesem Zweck würde es sich anbieten, Zugproben, die zunächst an Luft bis in den Bereich der Gleichmaßdehnung vorgereckt wurden, anschließend unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre zu prüfen. Analog dazu sollten in weiterführenden Untersuchungen die Zugversuche unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre dehnungsabhängig im Bereich der Gleichmaßdehnung abgebrochen werden.

- Auf Grundlage von Erstarrungssimulationen wurde festgestellt, dass die Erstarrungssequenz maßgeblich den Seigerungsgrad beeinflusst. Dabei nimmt der Seigerungsmodus in Form von dominierenden Ko- oder Konträr-Seigerungen Einfluss auf den Gradienten der lokalen Austenitstabilität. Während die Konträr-Seigerung eine homogene Verteilung der lokalen Austenitstabilität begünstigt, fördert die Ko-Seigerung das Gegenteil. Über die Verringerung der lokalen Differenzen der Austenitstabilität im Bereich von geseigerten Zonen, können über eine gezielte Optimierung der chemischen Zusammensetzung, Legierungen mit global homogenen Eigenschaften entwickelt werden. Neben dem Ausgleich der Homogenisierung der Austenitstabilität gilt es, das Stabilitätsniveau insgesamt zu steigern (vgl. Abb. 108). Durch die Festlegung von Randbedingungen und die Vorgabe eines Zielwertes (bspw. Stabilitätsparameter) könnte, auf Basis von automatisiert durchgeführten Erstarrungssimulationen, die Legierungsentwicklung zielgerichtet erfolgen. Dieser Ansatz würde es ermöglichen Legierungen, ausgehend von den gewünschten Eigenschaften, zu generieren. Für die Umsetzung des vorgeschlagenen Entwicklungsansatzes bedingt die Implementierung des Scheil-Modul in MATLAB oder Phyton.
- Unter Verwendung von Erstarrungssimulationen auf Basis des Scheil-Modells konnte eine Legierung mit einer überwiegend homogenen Austenitstabilität entwickelt werden. Aufgrund der geringen Austenitstabilität konnte der Austenit verformungsinduziert fast vollständig zu  $\alpha'$ -Martensit umgewandelt werden, was von einer signifikanten Festigkeitssteigerung begleitet wurde. Im Hinblick auf das additive Fertigungsverfahren des selektiven Laserschmelzens (engl. Selective Laser Melting, SLM) könnte sich der entwickelte austenitische CrNi-Stahl als austenitischer Werkstoff für Bauteile mit erhöhten Festigkeitsanforderungen eignen. Wegen der austenitischen Zusammensetzung ist die Problematik der thermisch induzierten Eigenspannungen und der damit verbundenen Maßänderung minimal. Eine anschließende thermische Behandlung durch das Unterkühlen würde zu einer Festigkeitssteigerung führen. Auf diese Weise wäre es möglich, einige kostenintensive Prozesse der Wertschöpfung zu vermeiden.

Mit Ausnahme des zuletzt genannten möglichen Forschungsaspektes beziehen sich alle anderen Ansätze überwiegend auf die Mechanismen der Wasserstoffversprödung von metastabilen austenitischen CrNi-Stählen. Die dargestellten Überlegungen sollen einen weiteren wissenschaftlichen und vertieften Beitrag zur genauen Klärung der Relation zwischen den mikrostrukturellen Eigenschaften und der Wasserstoffversprödung leisten.



# Tabellen

**Tabelle 1:** Chemische Zusammensetzung der untersuchten Legierungen in Ma.-%.

System	Stabilität	Legierung	C	N	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Cu	Fe
RefLeg	Instabil	AISI 304L	0,026	0,053	17,7	8,5	1,9	0,7	0,3	0,6	Rest
	Stabil	AISI 316L	0,018	0,045	16,2	11,7	1,5	0,8	2,3	0,3	Rest
ModLeg	Instabil	304mod	0,018	0,030	17,6	8,4	2,3	0,5	–	–	Rest
		304opti	0,016	0,033	18,0	7,9	1,6	0,3	–	–	Rest
	Stabil	305mod	0,034	0,030	16,8	11,8	2,2	0,5	–	–	Rest
		316mod	0,039	0,038	16,7	12,0	2,1	0,5	2,7	–	Rest

**Tabelle 2:** Empirisch berechnete Erstarrungsmodi (Modus) gemäß Gl. 2.25, unter Berücksichtigung der in Abschnitt 3.11.2 dargestellten Einteilung nach *Rajasekhar et al.* [25] und die aus Gl. 2.3 abgeleitete primär erstarrende Phase.

Legierung	$Cr_{\text{aq}}^{\text{Sch}}$	$Ni_{\text{aq}}^{\text{Sch}}$	$(Cr/Ni)_{\text{aq}}^{\text{Sch}}$	Modus	$Cr_{\text{aq}}^{\text{Sol}}$	$Ni_{\text{aq}}^{\text{Sol}}$	$PS_{\gamma}^{\delta}$	Primäre Phase
AISI 304L	19,1	10,2	1,87	FA	19,2	11,0	-3,2	$\delta$
AISI 316L	19,7	13,0	1,52	FA	20,5	13,5	-1,6	$\delta$
304mod	18,4	10,1	1,82	FA	18,4	9,9	-3,6	$\delta$
304opti	18,4	9,1	2,02	F	18,4	9,2	-4,4	$\delta$
305mod	17,5	13,9	1,26	AF	17,5	13,7	0,8	$\gamma$
316mod	20,2	14,2	1,42	AF	21,2	14,1	-1,6	$\delta$

**Tabelle 3:** Mit dem Scheil-Modul berechnete Liquidus- ( $T_L$ ) und Solidus-Temperaturen ( $T_S$ ), welche den Beginn und das Ende der Primärerstarrung markieren. Daraus abgeleitet ist das Erstarrungsintervall mit  $\Delta T_{EI}$ . Die primär erstarrende Phase wurde den Scheil-Simulationen aus Abb. 13 entnommen. Alle Werte sind in °C angegeben.

Legierung	$T_L$	$T_S$	$\Delta T_{EI}$	Primäre Phase
AISI 304L	1448	1360	88	$\delta$
AISI 316L	1433	1328	105	$\delta$
304mod	1457	1387	70	$\delta$
304opti	1465	1396	69	$\delta$
305mod	1443	1380	63	$\gamma$
316mod	1432	1329	103	$\delta$

**Tabelle 4:** Aus den Erstarrungsdaten der Scheil-Simulation berechnete Konzentrationsverhältnisse KV und Verteilungskoeffizienten k, bezogen auf die jeweiligen ferritischen (BCC) und/oder austenitischen (FCC) Phasen der untersuchten RefLeg und ModLeg. Berechnungsgrundlage sind die Gl. 2.1 und 2.2

Legierung	Parameter	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Cu
AISI 304L	$KV_{BCC}$	1,6	1,3	2,1	1,8	3,0	2,2
	$KV_{FCC}$	1,4	1,4	2,0	1,6	3,1	2,6
	$KV_{BCC/FCC}$	1,9	2,0	2,7	1,9	4,9	5,5
	$k_{BCC}$	1,1	0,7	0,7	1,1	0,9	0,4
	$k_{FCC}$	0,8	1,1	0,9	0,9	0,6	0,9
AISI 316L	$KV_{BCC}$	1,4	1,3	2,1	2,5	3,3	2,1
	$KV_{FCC}$	1,2	1,3	1,7	1,7	2,2	2,0
	$KV_{BCC/FCC}$	1,6	2,0	3,0	2,8	5,6	5,0
	$k_{BCC}$	1,1	0,7	0,6	0,8	0,9	0,4
	$k_{FCC}$	0,9	1,0	0,9	0,7	0,6	0,9
304mod	$KV_{BCC}$	1,4	1,5	2,2	2,0	–	–
	$KV_{FCC}$	1,4	1,4	1,9	1,7	–	–
	$KV_{BCC/FCC}$	1,6	2,1	2,7	2,0	–	–
	$k_{BCC}$	1,1	0,7	0,7	1,0	–	–
	$k_{FCC}$	0,9	1,0	0,9	0,9	–	–
304opti	$KV_{BCC}$	1,4	1,6	2,2	1,8	–	–
	$KV_{FCC}$	1,3	1,3	1,8	1,5	–	–
	$KV_{BCC/FCC}$	1,7	2,2	2,6	1,8	–	–
	$k_{BCC}$	1,0	0,7	0,8	1,0	–	–
	$k_{FCC}$	0,8	1,1	0,9	0,9	–	–
305mod	$KV_{BCC}$	1,6	1,2	1,7	1,5	–	–
	$KV_{FCC}$	1,5	1,4	2,1	2,0	–	–
	$KV_{BCC/FCC}$	1,9	1,8	2,1	2,2	–	–
	$k_{BCC}$	1,1	0,7	0,7	1,0	–	–
	$k_{FCC}$	0,9	1,0	0,9	0,9	–	–
316mod	$KV_{BCC}$	1,4	1,3	2,1	2,5	2,9	–
	$KV_{FCC}$	1,3	1,4	2,2	2,3	3,0	–
	$KV_{BCC/FCC}$	1,6	2,0	2,9	2,6	4,8	–
	$k_{BCC}$	1,1	0,7	0,7	0,9	1,0	–
	$k_{FCC}$	0,9	1,1	0,9	0,8	0,6	–

**Tabelle 5:** Vergleich der mittels Scheil berechneten und mittels EDX-Linienanalyse gemessenen minimalen und maximalen Gehalte der Hauptlegierungselemente Cr und Ni in Ma.-%.

Element	Simulation		Guss		Warmumgeformt & lösungsgeglüht	
	$C_{r,TC}^{\min}$	$C_{r,TC}^{\max}$	$C_{r,EDX}^{\min}$	$C_{r,EDX}^{\max}$	$C_{r,EDX}^{\min}$	$C_{r,EDX}^{\max}$
AISI 304L	15,2	28,2	–	–	18,3	21,3
AISI 316L	14,3	23,5	–	–	17,8	19,5
304mod	15,8	25,8	16,5	23,5	17,5	20,2
304opti	15,2	25,4	17,0	20,1	19,1	20,7
305mod	14,8	27,9	16,0	19,0	17,5	19,9
316mod	14,8	24,2	15,6	22,6	17,9	19,8
	$Ni_{TC}^{\min}$	$Ni_{TC}^{\max}$	$Ni_{EDX}^{\min}$	$Ni_{EDX}^{\max}$	$Ni_{EDX}^{\min}$	$Ni_{EDX}^{\max}$
AISI 304L	6,4	13,1	–	–	6,5	9,2
AISI 316L	8,7	17,6	–	–	9,4	12,1
304mod	6,5	13,7	4,9	9,4	6,5	8,5
304opti	6,1	13,5	6,5	8,9	6,5	7,7
305mod	8,8	15,8	10,6	13,1	9,7	12,0
316mod	8,9	18,0	6,6	14,0	9,0	12,4

**Tabelle 6:** Messunsicherheit der quantitativen EDX-Analyse für alle berücksichtigten Elemente der untersuchten Stähle aus Tab. 1. Dabei ist der absolute Fehler in Ma.-% und der relative Fehler ist in % angegeben.

	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu
Absoluter Fehler	1,68	0,46	0,25	0,08	0,07	0,04	0,04
Relativer Fehler	2,68	2,83	2,96	6,59	4,13	10,07	7,46

**Tabelle 7:** Chemische Zusammensetzung des  $\delta$ -Ferrits (in Ma.-%) im Gusszustand der ModLeg. Validierung der Konstitution mittels Thermo-Calc (TC), unter Berücksichtigung der mittels Feritscope (FS) gemessenen Volumengehalte an  $\delta$ -Ferrit (in Vol.-%). Die mit \* markierten Gehalte an C und N wurden der nominellen chemischen Zusammensetzung aus Tab. 1 entnommen.

Legierung	Methode	$\delta$ -Gehalt	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	C	N
304mod	FS EDX	6,2 $\pm$ 0,6	24,2	4,4	1,6	-	0,6	0,018*	0,030*
	TC	6,2 (1281 °C)	21,8	5,8	1,9	-	0,6	0,005	0,010
304opti	FS EDX	12,3 $\pm$ 1,3	22,4	4,8	0,9	-	0,3	0,016*	0,033*
	TC	12,4 (1257 °C)	23,2	5,1	1,3	-	0,6	0,021	0,039
316mod	FS EDX	5,5 $\pm$ 0,6	26,0	4,8	1,3	4,8	0,6	0,039*	0,038*
	TC	5,5 (1338 °C)	19,9	8,5	1,6	4,3	0,6	0,011	0,012

**Tabelle 8:** Härteverteilung, ausgehend vom Oberflächenbereich in Richtung Kerngefüge der spanend gefertigten Zugprobe AISI 304L. Ab einem Randabstand von 60  $\mu$ m entsprechen die Messwerte den Anforderungen der Härteprüfung gemäß DIN EN ISO 6507 [233]. Die dazugehörige lichtmikroskopische Aufnahme mit den entsprechenden Härteeindrücken ist in Abb. 24 dargestellt.

Reihe	Spalte	Randabstand in $\mu$ m	Härte in HV0,05	Reihe	Spalte	Randabstand in $\mu$ m	Härte in HV0,05
1	1	30	209	3	1	230	190
	2	40	209		2	240	193
	3	50	209		3	250	200
	4	60	201		4	260	190
	5	70	204		5	270	193
	6	80	199		6	280	191
	7	90	192		7	290	190
	8	100	186		8	300	184
	9	110	190		9	310	190
	10	120	185		10	320	198
2	1	130	182	4	1	330	198
	2	140	184		2	340	188
	3	150	186		3	350	187
	4	160	185		4	360	194
	5	170	180		5	370	190
	6	180	197		6	380	186
	7	190	191		7	390	186
	8	200	183		8	400	188
	9	210	194		9	410	188
	10	220	197		10	420	180
5-10	1-10	430-1020	187 $\pm$ 7				

**Tabelle 9:** Mechanische Kennwerte aus den durchgeführten zyklischen und kontinuierlichen Zugversuchen an Luft und bei RT. Angegeben sind die Streckgrenze ( $R_{p0,2}$ ) und die Zugfestigkeit ( $R_m$ ) in MPa, während die Beträge der Gleichmaßdehnung ( $A_g$ ), Bruchdehnung ( $A_{50\text{mm}}$ ,  $A_5$ ) sowie der Bruchdehnung ( $Z$ ) in % aufgeführt sind.

Legierung	$R_{p0,2}$	$R_m$	$A_g$	$A_{50\text{mm}}$	$A_5$	$Z$
AISI 304L	207	607	67	72	81	82
AISI 316L	222	569	60	71	80	81
304mod	155	696	45	48	57	76
304opti	144	786	32	34	42	67
305mod	169	534	53	54	66	76
316mod	196	571	58	60	71	79

**Tabelle 10:** Globale mittlere Verfestigungsexponenten  $n_{2-20/A_g}$  (dimensionslos) sowie die Approximationskonstanten  $k_{2-20/A_g}$  (in MPa) für die Dehnungsbereiche von 2 bis 20 % sowie bis zur jeweiligen Gleichmaßdehnung  $A_g$ , abgeleitet aus den wahren Spannungs-Dehnungs-Diagrammen. Für die instabilen Systeme entspricht  $A_g$  einer wahren Dehnung von  $\epsilon_w=25\%$  und für die stabilen Legierungen gilt  $A_g=\epsilon_w=35\%$

Legierung	$n_{2-20}$	$k_{2-20}$	$n_{2-A_g}$	$k_{2-A_g}$
AISI 304L	0,366	1037	0,381	1083
AISI 316L	0,360	1053	0,385	1129
304mod	0,435	1098	0,472	1218
304opti	0,573	1647	0,629	1926
305mod	0,403	1043	0,429	1121
316mod	0,372	1059	0,400	1145

**Tabelle 11:** Aus den wahren Spannungs-Dehnungs-Diagrammen abgeleitete lokale mittlere Verfestigungsexponenten  $n_{10-A_g}$  (dimensionslos) sowie die dazugehörigen Approximationskonstanten  $k_{10-A_g}$  (in MPa) für die partiellen Dehnungsbereiche zwischen zwei Prozent wahrer Dehnung bis hin zum Bereich der Gleichmaßdehnung  $A_g$ . Die mittleren Verfestigungsexponenten  $n_{2-7}$  und  $n_{10-25/A_g}$  für die instabilen Systeme sowie  $n_{10-15}$  und  $n_{10-35/A_g}$  für die stabilen Legierungen dienen dem Vergleich der partiell unterschiedlichen Verfestigung in den wahren Spannungs-Dehnungs-Diagrammen.

Legierung	$n_{2-7}$	$k_{2-7}$	$n_{10-15}$	$k_{10-15}$	$n_{10-A_g}$	$k_{10-A_g}$
AISI 304L	0,288	815	0,444	1231	0,494	1363
AISI 316L	0,284	819	0,451	1267	0,447	1257
304mod	0,337	806	0,564	1415	0,558	1396
304opti	0,283	673	1,018	4012	1,040	4284
305mod	0,325	812	0,487	1252	0,493	1266
316mod	0,291	822	0,448	1249	0,463	1288

**Tabelle 12:** Matrixhärte der untersuchten Legierungen nach dem Lösungsglühen (LG) und im Anschluss an die Zugversuche ( $ZV_{\text{Bruch}}$ ). Das Verhältnis der Härte vor und nach dem Zugversuch ergibt den Verfestigungsfaktor.

Legierung	Härte in HV1		Verfestigungsfaktor
	LG	$ZV_{\text{Bruch}}$	
AISI 304L	$158 \pm 4$	$346 \pm 26$	2,19
AISI 316L	$176 \pm 10$	$310 \pm 11$	1,76
304mod	$163 \pm 5$	$369 \pm 11$	2,26
304opti	$161 \pm 7$	$380 \pm 12$	2,36
305mod	$150 \pm 4$	$293 \pm 12$	1,95
316mod	$155 \pm 3$	$298 \pm 2$	1,92

**Tabelle 13:** Änderung des E-Moduls zu Beginn und am Ende der Zugversuche in Luft sowie die Entwicklung des mittels XRD gemessenen  $\alpha'$ -Martensitgehaltes am Ende der Zugversuche in Luft und  $\text{H}_2$ -Druckgasatmosphäre. In keiner der betrachteten Legierungen konnte  $\varepsilon$ -Martensit nachgewiesen werden. Angegeben sind die E-Moduln in GPa und der Gehalt an  $\alpha'$ -Martensit in Vol.-%.

Legierung	E-Modul	E-Modul	$\alpha'$ -Martensit	$\alpha'$ -Martensit
	Start $\varepsilon_w$	Ende $\varepsilon_w$	Ende	Ende $\text{H}_2$
AISI 304L	199	155	18	29
AISI 316L	188	154	0	–
304mod	190	173	82	81
304opti	185	190	96	97
305mod	184	166	0	0,5
316mod	194	177	0	0,5

**Tabelle 14:** Mittels Dehnungs-Mess-Streifen (DMS) und Wegaufnehmer (WA) ermittelte Änderung des E-Moduls in Abhängigkeit der Dehnung sowie die dazugehörige, von der Dehnung abhängige, Entwicklung des  $\alpha'$ -Martensits, bestimmt mittels Feritscope. Angegeben sind die E-Moduln in GPa und der Gehalt an  $\alpha'$ -Martensit in Vol.-%.

AISI 304L	$\varepsilon_t^{0,2\%}$	$\varepsilon_t^{5\%}$	$\varepsilon_t^{50\%}$	$\varepsilon_t^{55\%}$
E-Modul <sub>DMS</sub>	206	209	173	169
E-Modul <sub>WA</sub>	211	194	172	172
$\alpha'$ -Martensit	0	0,3	8,3	12,6

**Tabelle 15:** Aus den bei RT und unter einer H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre von 10 MPa durchgeführten Zugversuchen ermittelte mechanische Eigenschaften. Angegeben sind die Streckgrenze ( $R_{p0,2}$ ) und die Zugfestigkeit ( $R_m$ ) in MPa, während die Beträge der Gleichmaßdehnung ( $A_g$ ), Bruchdehnung ( $A_5$ ) sowie der Brucheinschnürung ( $Z$ ) in % aufgeführt sind.

Legierung	$R_{p0,2}$	$R_m$	$A_g$	$A_5$	$Z$
AISI 304L	208	621	59	62	49
304mod	154	717	42	43	32
304opti	142	792	34	38	47
305mod	162	562	59	69	82
316mod	188	585	59	68	81

**Tabelle 16:** Vergleich der mechanischen Eigenschaften aus Zugversuchen unter H<sub>2</sub> von 10 MPa und RT. Dabei geben die ermittelten Daten von 304opti V1 die mechanischen Eigenschaften unter einer H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre von 10 MPa bis zum Versagen wieder, während 304opti V2 die mechanischen Eigenschaften unter einer H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre bis zur Zugfestigkeit und anschließender Luftzufuhr bei Umgebungsdruck bis zum Versagen darstellt. Angegeben sind die Streckgrenze ( $R_{p0,2}$ ) und die Zugfestigkeit ( $R_m$ ) in MPa, während die Beträge der Gleichmaßdehnung ( $A_g$ ), Bruchdehnung ( $A_5$ ) sowie der Brucheinschnürung ( $Z$ ) in % aufgeführt sind.

Legierung	$R_{p0,2}$	$R_m$	$A_g$	$A_5$	$Z$
304opti V1 H <sub>2</sub>	146	790	33	34	26
304opti V2 H <sub>2</sub>	138	795	35	42	68
304opti Luft	144	786	32	42	67

**Tabelle 17:** Relative mechanische Unterschiede in % zwischen den Zugversuchen an Luft und in H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre.

Legierung	$R_{p0,2\text{rel}}$	$R_{m\text{rel}}$	$A_{5\text{rel}}$	$Z_{\text{rel}}$	$\alpha'_{\text{rel}}$
AISI 304L	101	102	76	60	161
304mod	99	103	75	42	99
304opti	99	101	81	70	101
305mod	96	105	105	108	–
316mod	96	102	95	103	–



**Tabelle 18:** Verformungsenergie der an Luft und unter H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre geprüften Zugproben. Unterschieden wird hierbei zwischen der geometrieabhängigen Verformungsenergie in J/mm<sup>3</sup>, basierend auf den Messdaten der technischen Spannungs-Dehnungs-Kurven und der geometrieunabhängigen Verformungsenergie in J, welche auf Grundlage der gemessenen Kraft und der Wegänderung bestimmt wurde.

Legierung	W <sub>Def</sub> <sup>Luft</sup>		W <sub>Def</sub> <sup>H<sub>2</sub></sup>	
	J/mm <sup>3</sup>	J	J/mm <sup>3</sup>	J
AISI 304L	40,6	255,0	31,9	101,0
304mod	33,6	81,9	21,1	65,0
304opti	23,4	66,8	16,8	52,4
305mod	35,8	92,2	32,3	100,6
316mod	35,6	102,0	33,6	105,4

**Tabelle 19:** Experimentell anhand von gerissenen Zugproben bestimmte Gehalte an  $\alpha'$ -Martensit. Zur Bestimmung wurden Feritscopemessungen (FS), Röntgenbeugungsversuche (XRD), Elektronenrückstreubeugungsanalysen (EBSD) sowie Bildanalyse (BA) zu Grunde gelegt.

Legierung	FS	XRD	EBSD	BA
	in Vol.-%	in Vol.-%	in Vol.-%	in Vol.-%
AISI 304L	19	18	–	29
AISI 316L	<1	0	–	–
304mod	84	82	69	89
304opti	96	96	98	96
305mod	<1	0	<1	–
316mod	<1	0	<1	–

**Tabelle 20:** Entwicklung der Phasengehalte (in Vol.-%) von AISI 304L und 304mod in Abhängigkeit der Dehnung.

Legierung	Phase	$\epsilon_t^{LG}$	$\epsilon_t^{5\%}$	$\epsilon_t^{10\%}$	$\epsilon_t^{20\%}$	$\epsilon_t^{25\%}$	$\epsilon_t^{55\%}$	Bruch
AISI 304L	$\gamma$ kfz	99,5	99,5	99,5	98	97	85	82
	$\alpha'$ krz	0,5	0,5	0,5	2	3	15	18
	$\epsilon$ hdp	0	0	0	0	0	0	0
304mod	$\gamma$ kfz	99,5	–	–	–	46	–	18
	$\alpha'$ krz	0,5	–	–	–	41	–	82
	$\epsilon$ hdp	0	–	–	–	13	–	0

**Tabelle 21:** Vergleich des volumetrischen Anteils an  $\alpha'$ -Martensit (in Vol.-%) nach dem Versagen, zum Zeitpunkt der Bruchdehnung ( $A_5^{H_2}$  in %), in  $H_2$ -Atmosphäre und dem Martensitgehalt bei entsprechender technischer Dehnung an Luft ( $\epsilon_t^{Luft}$  in %).

Legierung	$A_5^{H_2}$	$\epsilon_t^{Luft}$	$\alpha'^{H_2}$	$\alpha'^{Luft}$
AISI 304L	62	63	29	14
304mod	43	43	81	80
304opti	38	38	97	96

**Tabelle 22:** Entwicklung von Oberflächenrissen in  $H_2$ -Atmosphäre. Die Legierung \*304opti stellt dagegen die Rissentwicklung unter in  $H_2$ -Atmosphäre bis zu  $A_g$  und nach dem Versagen in Luft dar.

Legierung	Rissdichte in $mm^{-1}$	Risslänge in $\mu m$	Maximale Risslänge in $\mu m$	Minimale Risslänge in $\mu m$
AISI 304L	22	$9,4 \pm 16,5$	74	1
304mod	23	$9,4 \pm 18,5$	73	1
304opti	27	$7,5 \pm 7,6$	46	1
305mod	<1	$8,8 \pm 6,2$	19	1
316mod	<1	$4,6 \pm 2,6$	7	1
*304opti	35	$4,9 \pm 5,3$	55	1

**Tabelle 23:** Aus den EDX-Daten der gemessenen Elementverteilungskarten in Abb. 69 bis 72 ermittelte Seigerungsgrade S der quantifizierten Legierungselemente.

Legierung	$S_{Cr}$	$S_{Ni}$	$S_{Mn}$	$S_{Si}$	$S_{Mo}$
304mod	1,02	1,32	1,12	1,10	–
304opti	1,01	1,18	1,04	1,01	–
305mod	1,07	1,23	1,05	1,05	–
316mod	1,05	1,40	1,18	1,10	1,01

**Tabelle 24:** EDX-Messwerte in Ma.-% aus lokalen Flächenanalysen (FA) der Legierung 304opti im Bereich von Mikrohärteeindrücken, sowie die dazugehörigen Mikrohärtewerte in HV0,05. Die Gehalte der interstitiell gelösten Elemente C und N werden als konstant angenommen. In Abb. 77 sind die mittels EDX analysierten Bereiche markiert. Unterschieden wird zwischen der austenitischen ( $\gamma$ ) und der martensitischen ( $\alpha'$ ) Phase.

EDX-FA	Phase	Cr	Ni	Mn	Si	C*	N*	Härte
EDX 1	$\gamma$	17,8	9,8	2,4	0,5	0,016	0,033	285
EDX 2	$\gamma$	18,1	9,1	2,6	0,5	0,016	0,033	285
EDX 3	$\gamma$	17,8	9,4	2,6	0,5	0,016	0,033	306
EDX 4	$\gamma$	18,0	9,5	2,4	0,5	0,016	0,033	298
EDX 5	$\gamma$	17,7	9,5	2,6	0,5	0,016	0,033	299
EDX 6	$\alpha'$	18,3	8,3	2,3	0,4	0,016	0,033	406
EDX 7	$\alpha'$	18,0	8,5	2,5	0,5	0,016	0,033	382
EDX 8	$\alpha'$	18,2	8,2	2,1	0,5	0,016	0,033	447
EDX 9	$\alpha'$	17,9	7,9	2,0	0,5	0,016	0,033	393
EDX 10	$\alpha'$	18,2	7,5	1,8	0,5	0,016	0,033	392
EDX 11	$\gamma$	18,0	9,3	2,6	0,5	0,016	0,033	285
EDX 12	$\gamma$	17,9	9,1	2,4	0,4	0,016	0,033	294
EDX 13	$\alpha'$	18,1	8,7	2,3	0,5	0,016	0,033	385

**Tabelle 25:** Aus EDX-Daten ermittelte Seigerungsgrade S aller gemessenen LE in Abhängigkeit der Wärmebehandlungsparameter beim Langzeit-Lösungsglühen und Hochtemperatur-Lösungsglühen.

Zustand	Bereich	S <sub>Cr</sub>	S <sub>Ni</sub>	S <sub>Mn</sub>	S <sub>Si</sub>	S <sub>Cu</sub>	S <sub>Mo</sub>
1050 °C / 1 h	Kern	1,35	1,57	4,96	4,09	4,91	3,64
	Rand	1,16	1,58	4,04	1,88	5,03	3,76
1050 °C / 12 h	Kern	1,10	1,49	3,91	4,54	4,18	3,43
	Rand	1,08	1,19	3,63	2,18	3,85	2,70
1250 °C / 1 h	Kern	1,11	1,35	2,67	1,83	3,65	2,48
	Rand	1,13	1,16	2,55	1,83	2,35	1,62

**Tabelle 26:** Empirisch bestimmte Parameter der Austenitstabilität, basierend auf der nominellen chemischen Konstitution der RefLeg und ModLeg aus Tab. 1.

Legierung	$M_s^{\text{PIC}}$ in °C	$M_s^{\text{MON}}$ in °C	$M_{d30}$ in °C	$Ni_{\text{aq}}^{\alpha'}$ in %	$SFE_{\text{EMP}}^{\text{SR}}$ in mJ/m <sup>2</sup>	$SFE_{\text{EMP}}^{\text{XUN}}$ in mJ/m <sup>2</sup>
AISI 304L	-110	-71	-19	23,6	21	23
AISI 316L	-162	-174	-109	27,1	57	61
304mod	-43	-19	20	23,1	19	19
304opti	-24	-3	39	21,9	13	19
305mod	-146	-204	-73	26,0	39	27
316mod	-181	-234	-134	28,9	65	69

**Tabelle 27:** Thermodynamisch berechnete Parameter der Austenitstabilität, basierend auf der nominellen chemischen Konstitution der RefLeg und ModLeg aus Tab. 1. Für die thermodynamische Bestimmung der  $SFE_{\text{TC}}$  wurde systemabhängig die gemittelte Grenzflächenenergie aus Tab. 29 verwendet.

Legierung	$\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{HCP}}$ in J/mol	$\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$ in J/mol	$SFE_{\text{TC}}$ in mJ/m <sup>2</sup>	$T_0$ in °C
AISI 304L	-290	-2530	38	485
AISI 316L	-201	-2255	98	433
304mod	-482	-2659	26	505
304opti	-752	-2839	8	540
305mod	-422	-2307	74	433
316mod	-384	-2264	86	409

**Tabelle 28:** Aus der Literatur bei RT experimentell bestimmte SFE ( $SFE_{\text{EXP}}^{\text{Lit}}$  in mJ/m<sup>2</sup>) als Mittelwerte in Abhängigkeit der AISI-Güten 304 [139, 140, 142, 144, 321, 402–407], 305 [140, 142, 144, 321, 407–410] und 316 [140, 142, 144] mit den jeweiligen Legierungsgrenzen in Ma.-%, sowie die aus den SFE mittels TC berechneten mittleren Grenzflächenenergien ( $\sigma_{\text{TC}}^{\text{Lit}}$  in mJ/m<sup>2</sup>).

Güte	C	Cr	Mn	Mo	Ni	Si	$SFE_{\text{EXP}}^{\text{Lit}}$	$\sigma_{\text{TC}}^{\text{Lit}}$
AISI 304	0 - 0,08	18 - 20	0 - 2	–	8 - 11	0 - 1	23,1 ± 7,8	43,4 ± 13,3
AISI 305	0 - 0,12	17 - 19	0 - 2	–	10,5 - 13	0 - 1	30,0 ± 6,8	50,4 ± 4,3
AISI 316	0 - 0,08	16 - 18	0 - 2	2 - 3	10 - 14	0 - 1	41,3 ± 6,1	51,1 ± 9,1

**Tabelle 29:** Aus der Literatur bei RT experimentell bestimmte SFE ( $SFE_{EXP}^{Lit}$  in  $mJ/m^2$ ) in Abhängigkeit der AISI-Güten 304, 305 und 316 mit den jeweiligen Legierungsgehalten in Ma.-%, sowie die aus den SFE mittels TC berechneten Grenzflächenenergien ( $\sigma_{TC}^{Lit}$  in  $mJ/m^2$ ). Die dargestellte Auswahl an Legierungen entspricht hinsichtlich der chemischen Zusammensetzungen annähernd der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Legierungen.

AISI-Güte	Jahr	C	N	Cr	Mn	Mo	Ni	Si	$SFE_{EXP}^{Lit}$	Methode	$\sigma_{TC}^{Lit}$
304	2009	0,040	0,060	18,0	1,5	0,0	8,8	1,1	11,0 [403]	TEM	6,5
	2009	0,050	0,023	17,6	1,6	0,0	8,6	0,4	31,0 [403]	TEM	35,1
	2007	0,041	0,054	18,2	1,7	0,3	8,1	0,3	17,8 [405]	XRD	28,5
	1997	0,040	0,040	18,2	1,2	0,2	9,0	0,4	30,4 [347]	TEM	36,2
	1975	0,025	0,018	18,3	0,8	0,0	8,3	0,3	18,0 [144]	XRD	37,1
305	2013	0,038	0,024	18,9	1,2	0,3	11,2	0,1	34,5 [142]	TEM	47,6
	2013	0,003	0,001	16,9	0,0	0,3	12,0	0,0	35,5 [142]	TEM	57,7
	1975	0,074	0,0	18,0	1,6	0,1	11,9	0,3	31,0 [144]	XRD	39,6
316	2013	0,018	0,004	16,9	0,03	2,7	12,0	0,0	41,0 [142]	TEM	58,7
	2013	0,055	0,003	17,1	1,4	2,7	12,0	0,0	42,5 [142]	TEM	51,4
	2013	0,046	0,004	16,7	0,03	2,7	11,9	0,0	40,5 [142]	TEM	56,4

**Tabelle 30:** Aus den zyklischen Zugversuchen ermittelter  $\alpha'$ -Martensitgehalt in Vol.-% nach einer Belastung von 30 % wahrer Dehnung ( $M_{d30}^{ZV}$ ) und die experimentell bestimmten  $M_s$ -Temperaturen in °C, anhand sukzessiver Unterkühlung bis maximal -115 °C ( $N_{liq}$ +Ethanol) mit anschließender Härtemessung sowie die mittels Dilatometrie beobachtete Längenänderung während einer kontinuierlichen Unterkühlung bis maximal -135 °C.

Legierung	$M_{d30}^{ZV}$	$M_s^{HV10}$	$M_s^{DIL}$
AISI 304L	4	>-196	<-135
AISI 316L	-	<-196	-
304mod	71	-10	-9
304opti	96	RT	25
305mod	-	$\geq$ -196	-
316mod	-	$\geq$ -196	-

**Tabelle 31:** Thermodynamisch berechnete volumetrische Spannungen resultierend aus der spannungsunterstützt entstehenden Änderung der austenitischen Kristallstruktur in die Strukturen des  $\epsilon$ -Martensits bzw. Stapelfehlers ( $\sigma_{Vm}^{HCP}$ ) und des  $\alpha'$ -Martensits ( $\sigma_{Vm}^{BCC}$ ).

Legierung	$\sigma_{Vm}^{HCP}$	$\sigma_{Vm}^{BCC}$
AISI 304L	-0,0115	0,0308
AISI 316L	-0,0120	0,0305
304mod	-0,0125	0,0310
304opti	-0,0134	0,0314
305mod	-0,0135	0,0305
316mod	-0,0134	0,0298

**Tabelle 32:** Aus den Messdaten der Röntgendiffraktometrie bestimmte Parameter der Stapelfehlerwahrscheinlichkeit ( $P(SF)$ ), der mittleren quadratischen Deformation ( $\langle \varepsilon_{50 \text{ \AA}}^2 \rangle_{111}$ ) sowie der mittels Gl. 3.22 berechneten Stapelfehlerenergie (SFE). Die Vergleichswerte  $SFE_{XRD}^{Lit}$  stammen aus den XRD-Messungen gemäß *Schramm & Reed* [144]

Legierung	$\langle \varepsilon_{50 \text{ \AA}}^2 \rangle_{111}$	$P(SF)$	$SFE_{XRD}$	$SFE_{XRD}^{Lit}$
AISI 304L	$9,7 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^3$	22,7	18
AISI 316L	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^3$	65,6	78
304mod	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^3$	18,7	–
304opti	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^3$	15,3	–
305mod	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^3$	30,5	–
316mod	$9,6 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^3$	63,0	–

**Tabelle 33:** Lokal berechnete Parameter der Austenitstabilität in Abhängigkeit der örtlichen Ni-Konzentration. Dargestellt sind gemittelte, auf empirischen Gleichungen basierende, Austenitstabilitätsparameter aus Ni verarmten (Ni min) und angereicherten (Ni max) Zonen sowie deren Mittelwerte ( $\bar{\text{Ni}}$ ).

Legierung	Ni-Zone	$M_s^{\text{PIC}}$ in °C	$M_s^{\text{MON}}$ in °C	$M_{d30}$ in °C	$\text{Ni}_{\text{äq}}^{\alpha'}$ in %	$\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{SR}}$ in mJ/m <sup>2</sup>	$\text{SFE}_{\text{EMP}}^{\text{XUN}}$ in mJ/m <sup>2</sup>
AISI 304L	$\bar{\text{Ni}}$	-106	-81	-18	23,4	20	25
	Ni min	-76	-35	9	22,5	14	23
	Ni max	-134	-124	-43	24,3	26	27
AISI 316L	$\bar{\text{Ni}}$	-167	-212	-115	27,4	53	58
	Ni min	-128	-146	-76	26,0	44	54
	Ni max	-206	<-273	-153	28,7	63	63
304mod	$\bar{\text{Ni}}$	-32	-12	29	22,6	16	18
	Ni min	-9	27	51	21,7	10	17
	Ni max	-55	-51	8	23,4	21	20
304opti	$\bar{\text{Ni}}$	-17	-1	43	21,7	11	18
	Ni min	-6	19	53	21,4	9	17
	Ni max	-28	-19	33	22,1	13	20
305mod	$\bar{\text{Ni}}$	-143	-218	-73	25,8	37	26
	Ni min	-113	-155	-43	24,5	32	26
	Ni max	-173	<-273	-102	27,1	42	27
316mod	$\bar{\text{Ni}}$	-171	-242	-121	28,0	58	61
	Ni min	-131	-174	-83	26,7	48	57
	Ni max	-212	<-273	-160	29,4	67	65

**Tabelle 34:** Lokal berechnete Parameter der Austenitstabilität in Abhängigkeit der örtlichen Ni-Konzentration. Dargestellt sind gemittelte, auf thermodynamischen Berechnungen basierende, Austenitstabilitätsparameter aus Ni verarmten (Ni min) und angereicherten (Ni max) Zonen sowie deren Mittelwerte ( $\bar{\text{Ni}}$ ). Für die thermodynamische Bestimmung der  $\text{SFE}_{\text{TC}}$  wurde systemabhängig die gemittelte Grenzflächenenergie aus Tab. 29 verwendet.

Legierung	Ni-Zone	$\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$ in J/mol	$\text{SFE}_{\text{TC}}$ in mJ/m <sup>2</sup>	$T_0$ in °C
AISI 304L	$\bar{\text{Ni}}$	-2591	25	498
	Ni min	-2713	22	524
	Ni max	-2474	28	474
AISI 316L	$\bar{\text{Ni}}$	-2316	81	453
	Ni min	-2495	76	489
	Ni max	-2135	86	418
304mod	$\bar{\text{Ni}}$	-2751	18	526
	Ni min	-2858	16	549
	Ni max	-2652	21	505
304opti	$\bar{\text{Ni}}$	-2895	7	555
	Ni min	-2932	7	564
	Ni max	-2857	7	546
305mod	$\bar{\text{Ni}}$	-2386	77	449
	Ni min	-2512	74	468
	Ni max	-2264	79	431
316mod	$\bar{\text{Ni}}$	-2241	70	435
	Ni min	-2426	66	472
	Ni max	-2047	74	398



**Tabelle 35:** Lokale Austenitstabilitätsparameter der Legierung 304opti aus örtlichen EDX-Flächenanalysen empirisch und thermodynamisch bestimmt im Bereich von Mikrohärteneindrücken, sowie die dazugehörigen Mikrohärtewerte. Für die lokale Abschätzung der Austenitstabilität wurden die Gehalte der interstitiell gelösten Elemente C und N als konstant angenommen (s. Tabelle 24). Unterschieden wird zwischen der austenitischen ( $\gamma$ ) und der martensitischen ( $\alpha'$ ) Phase.

EDX-FA	Phase	$M_s^{PIC}$ in °C	$M_{d30}$ in °C	$Ni_{aq}^{\alpha'}$ in %	$SFE_{EMP}^{XUN}$ in mJ/m <sup>2</sup>	$\Delta G^{FCC \rightarrow BCC}$ in J/mol	$SFE_{TC}$ in mJ/m <sup>2</sup>	Härte in HV0,05
EDX 1	$\gamma$	-92	-25	24,7	22	-2476	35	285
EDX 2	$\gamma$	-75	-9	24,3	20	-2517	34	285
EDX 3	$\gamma$	-80	-12	24,5	21	-2489	33	306
EDX 4	$\gamma$	-83	-17	24,4	21	-2521	31	298
EDX 5	$\gamma$	-82	-14	24,5	21	-2488	33	299
EDX 6	$\alpha'$	-49	15	23,4	19	-2648	28	406
EDX 7	$\alpha'$	-56	10	23,6	19	-2598	30	382
EDX 8	$\alpha'$	-43	20	23,0	19	-2697	27	447
EDX 9	$\alpha'$	-28	35	22,4	18	-2763	27	393
EDX 10	$\alpha'$	-20	41	22,1	17	-2809	28	392
EDX 11	$\gamma$	-79	-12	24,4	21	-2506	31	285
EDX 12	$\gamma$	-71	-6	24,1	20	-2558	33	294
EDX 13	$\alpha'$	-59	5	23,7	19	-2607	30	385

**Tabelle 36:** Vergleich der durchschnittlichen, minimalen und maximalen Stabilitätsparameter sowie deren Differenz im Gusszustand der untersuchten Modelllegierungen. Die Berechnung der Stabilitätsparameter erfolgte auf Grundlage der mittels Scheil-Simulation bestimmten chemischen Zusammensetzungen. Der Gehalt an interstitiell gelöstem C und N wurde für die Berechnungen als konstant angenommen.

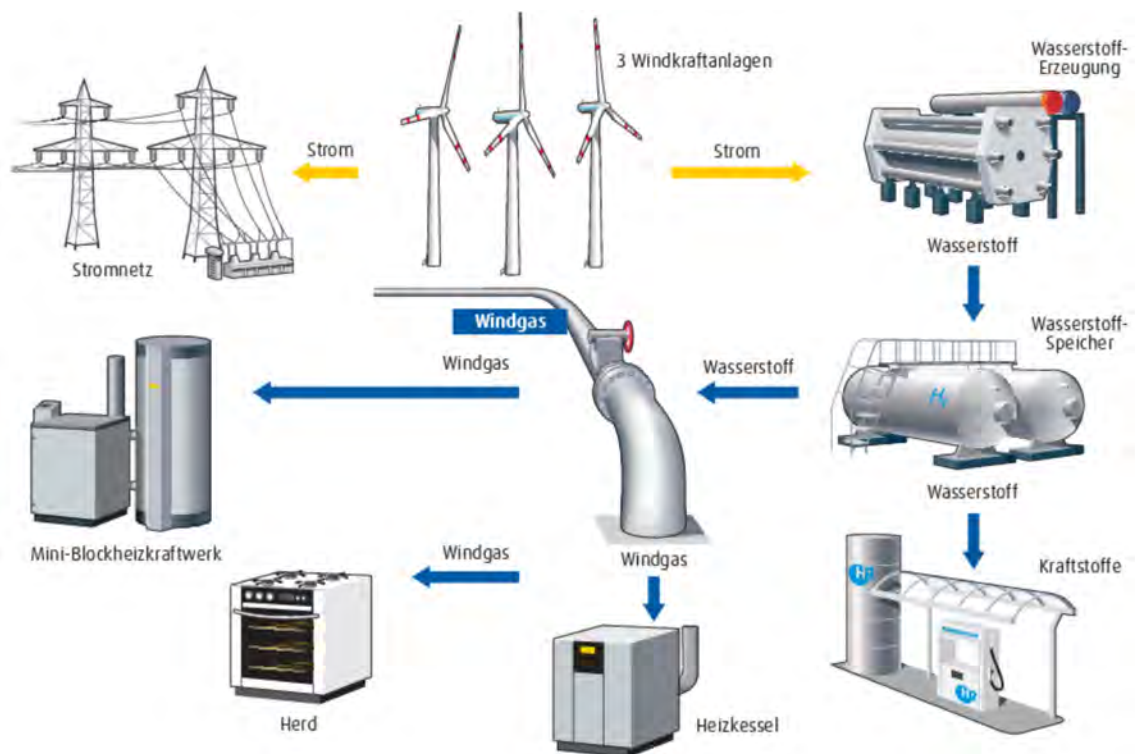
Legierung	Wert	$M_{d30}$ in °C	$M_s^{PIC}$ in °C	$SF E_{EMP}^{XUN}$ in mJ/m <sup>2</sup>	$\Delta G^{FCC \rightarrow BCC}$ in J/mol
304mod	∅	-50	-113	19	-2344
	min	-193	-266	10	-2945
	max	75	17	25	-1601
	Δ	268	282	15	1344
304opti	∅	-34	-97	21	-2529
	min	-172	-243	14	-3064
	max	86	28	27	1884
	Δ	258	271	13	1180
305mod	∅	-134	-201	22	-2123
	min	-273	<-273	12	-2552
	max	-36	-105	29	-1454
	Δ	237	243	17	1097
316mod	∅	-224	-247	92	-1775
	min	<-273	<-273	57	-2564
	max	-53	-90	145	-731
	Δ	359	345	87	1833

**Tabelle 37:** Vergleich der durchschnittlichen, minimalen und maximalen Stabilitätsparameter sowie deren Differenz im Gusszustand der untersuchten Modelllegierungen. Die Berechnung der Stabilitätsparameter erfolgte auf Grundlage der mittels EDX-Linienanalyse gemessenen chemischen Zusammensetzungen, unter Annahme einer homogenen Verteilung der interstitiell gelösten Elemente C und N.

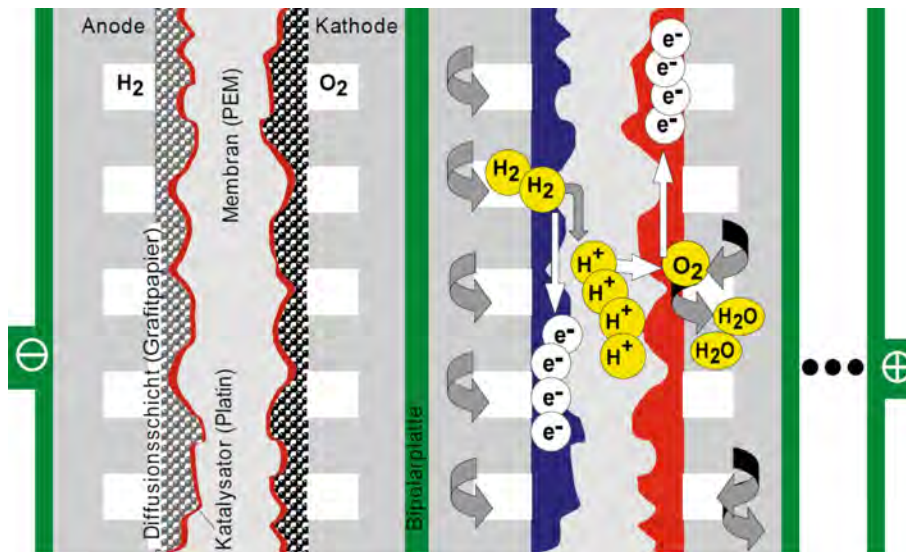
Legierung	Wert	$M_{d30}$ in °C	$M_s^{PIC}$ in °C	$SFE_{EMP}^{XUN}$ in mJ/m <sup>2</sup>	$\Delta G^{FCC \rightarrow BCC}$ in J/mol
304mod	∅	17	-49	19	-2598
	min	-10	-82	6	-2828
	max	51	-7	22	-2177
	Δ	61	75	16	651
304opti	∅	33	-31	19	-2787
	min	8	-56	15	-2931
	max	58	-2	22	-2637
	Δ	50	53	7	294
305mod	∅	-77	-152	27	-2277
	min	-139	-214	25	-2511
	max	-29	-104	29	-2014
	Δ	111	110	4	497
316mod	∅	-136	-185	63	-2120
	min	-188	-238	52	-2747
	max	-85	-79	86	-1850
	Δ	103	159	33	897



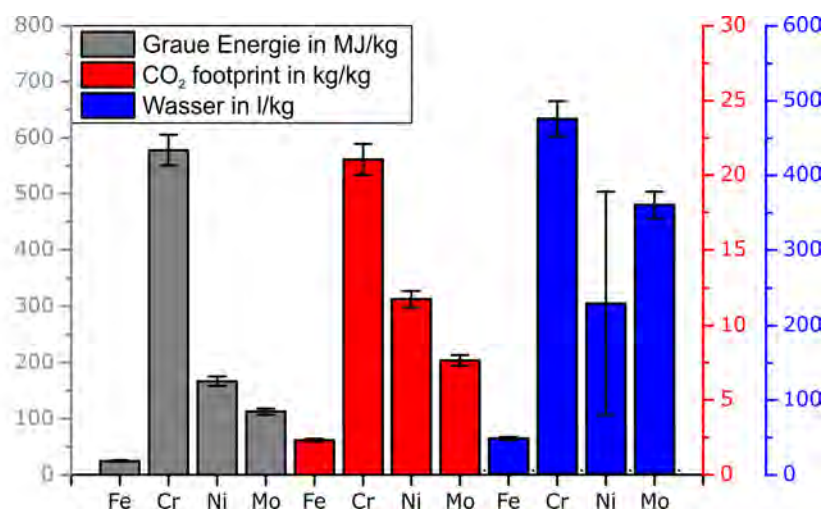
# Abbildungen



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung eines Hybridkraftwerks der Firma ENERTRAG [411]. Nach dem Power-to-Gas-Konzept wird aus der Windkraft überschüssig erzeugte elektrische Energie für die Elektrolyse von  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{H}_2$  verwendet. Der regenerativ erzeugte chemische Energieträger Wasserstoff wird in Druckbehältern gespeichert und bei Bedarf in das Gasnetz eingespeist oder zur direkten Verwendung als Kraftstoff an umliegende Tankstellen geleitet.



**Abbildung 2:** Schematischer Aufbau eines PEM-Brennstoffzelleaggregats, wobei links die einzelnen Komponenten einer PEM-Brennstoffzelle dargestellt sind und rechts der atomare Prozess der Oxidation aufgezeigt ist [6].



**Abbildung 3:** Ökologische Belastung durch die primäre Erzeugung der Metalle Fe, Cr, Ni und Mo [412].

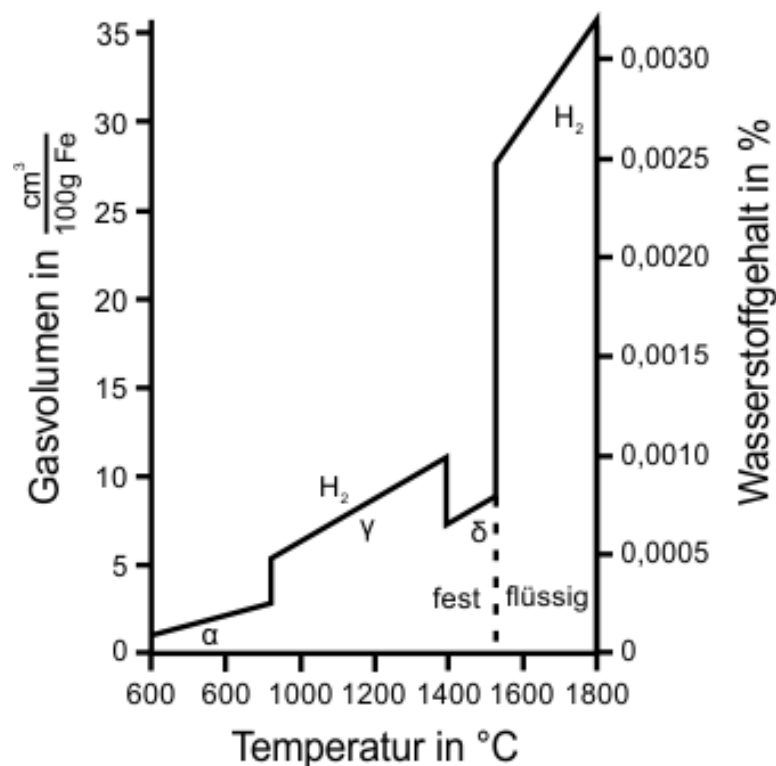


Abbildung 4: Temperaturabhängige Löslichkeit von Wasserstoff in Eisen [13].

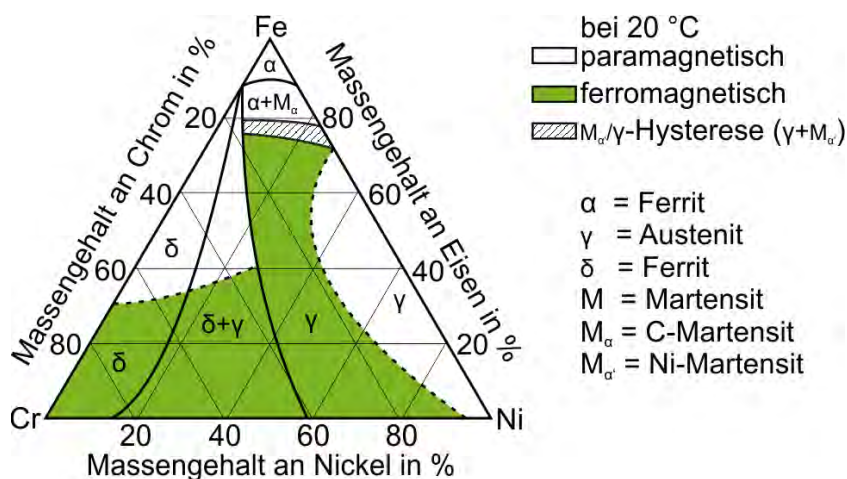
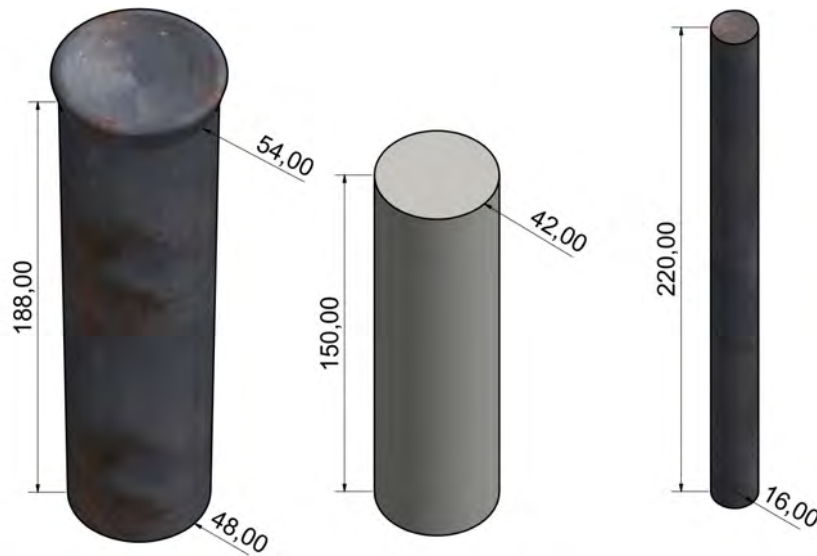
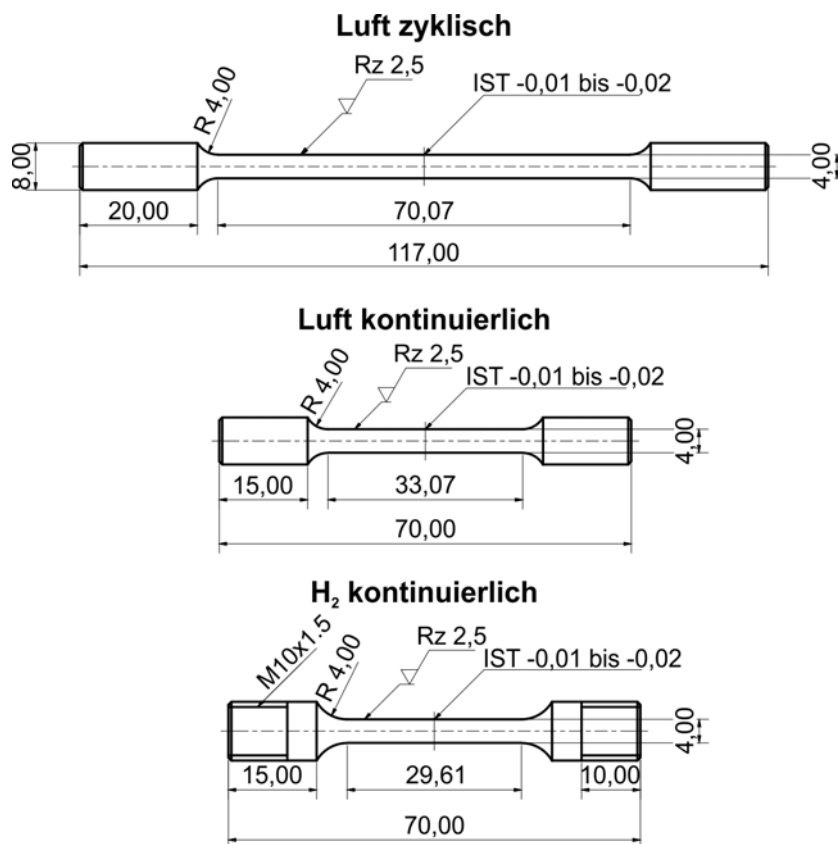


Abbildung 5: Magnetische Zustände in Abhängigkeit der chemischen Konstitution im ternären FeCrNi-System mit 0,03 Ma.-% C, 0,3 Ma.-% Si und 1,2 Ma.-% Mn nach Abschrecken in Wasser von 1100 °C gemäß [32].

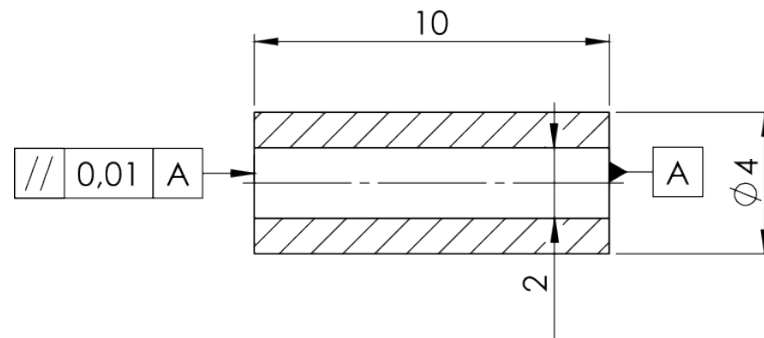


**Abbildung 6:** Formänderung des im Labormaßstab hergestellten Gussblocks im Verlauf der Fertigungsroute. Ausgehend vom konischen Gussblock (links) erfolgte die zylindrische Formgebung (mittig) durch das Drehen auf einen konstanten Durchmesser von 42 mm. Die anschließende Reduktion des Durchmessers auf 16 mm (rechts) wurde mittels Warmumformung, durch das Rundkneten, erzielt (Maße in mm).

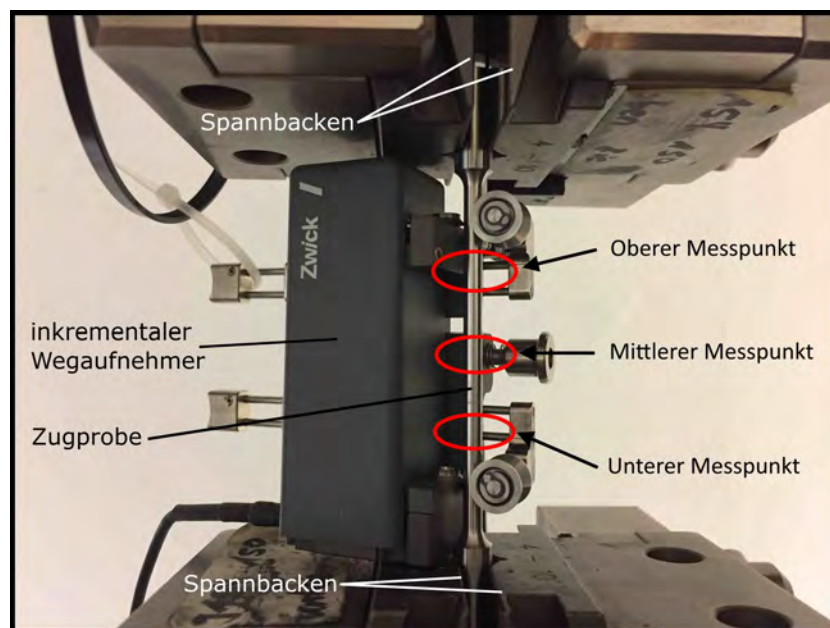


**Abbildung 7:** Technische Zeichnung der an Luft und unter  $H_2$  geprüften Zugprobengeometrien, gemäß DIN 50125 [230] (Maße in mm).

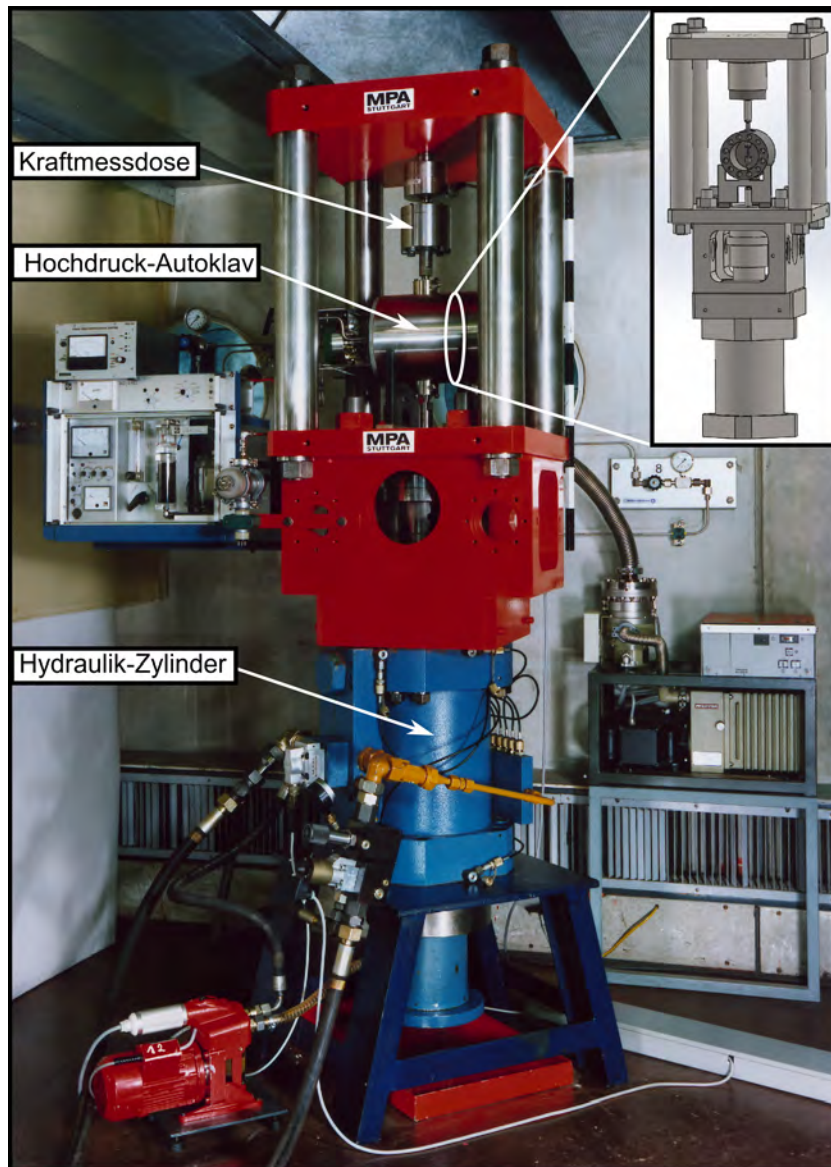




**Abbildung 8:** Technische Zeichnung der Probengeometrie für die Dilatometerversuche im sub-zero-Modus an Rundhohlproben (Maße in mm).



**Abbildung 9:** Versuchsaufbau der Zugversuche an Luft und Umgebungsdruck bei RT. Rot markiert sind die Messbereich der Feritscope-Messungen zur Bestimmung des entstehenden  $\alpha'$ -Martensits. Die Rundprobe ist zwischen den Rundspannbacken der Materialprüfmaschine eingespannt, während der Inkremental-Wegaufnehmer (Clip-On) direkt im Messbereich der Zugprobe fixiert ist [413].



**Abbildung 10:** Versuchsaufbau der Zugversuche unter einer  $H_2$ -Druckgasatmosphäre von 10 MPa bei RT, durchgeführt von der Material-Prüfanstalt-Stuttgart (MPA). Die jeweilige Rundzugprobe wurde im Hochdruck-Autoklav geprüft.

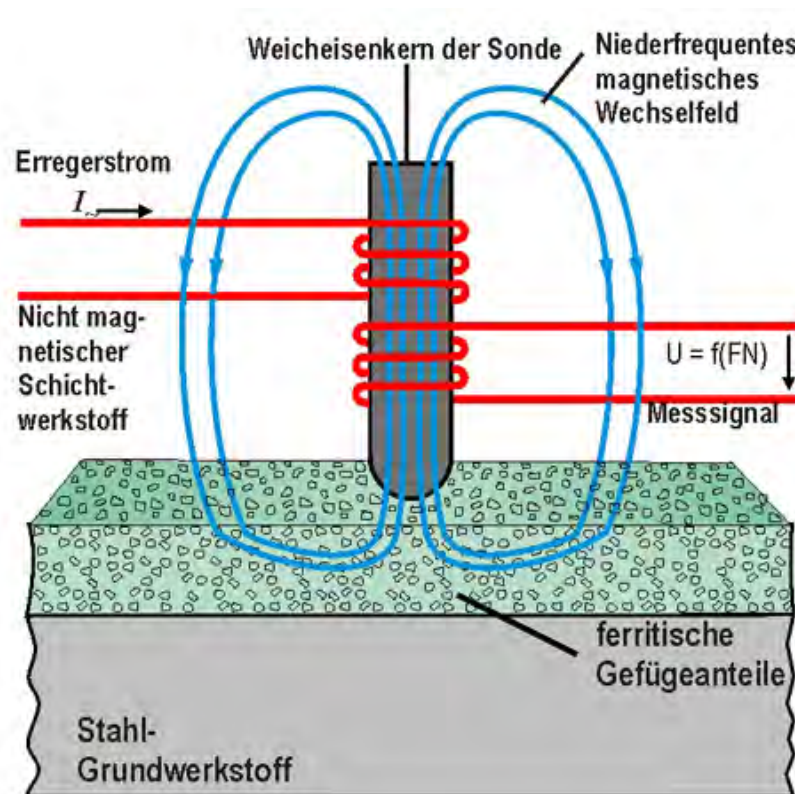


Abbildung 11: Schematische Darstellung des magnetinduktiven Messverfahrens zur Bestimmung des ferritischen Anteils mittels Feritscope [414].

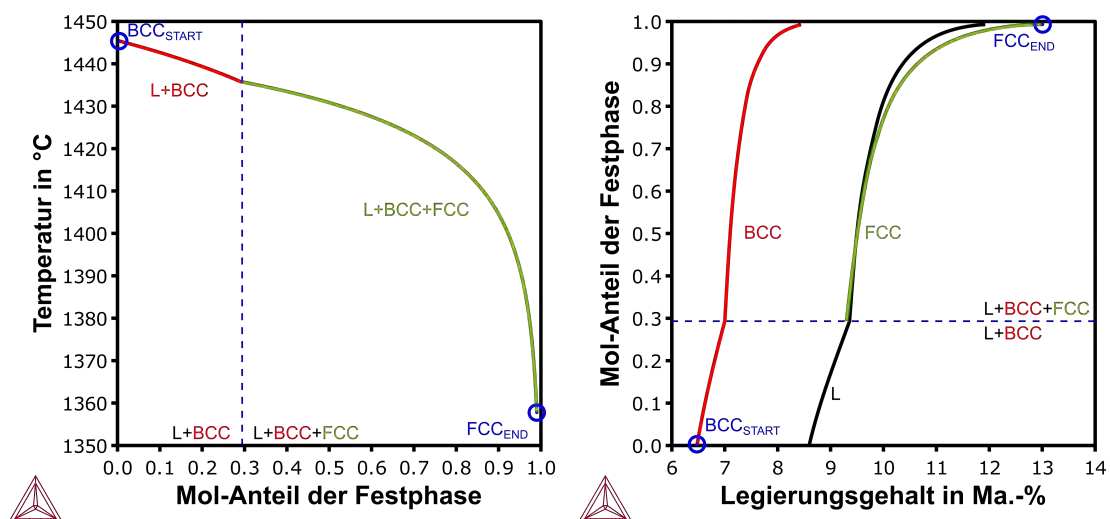
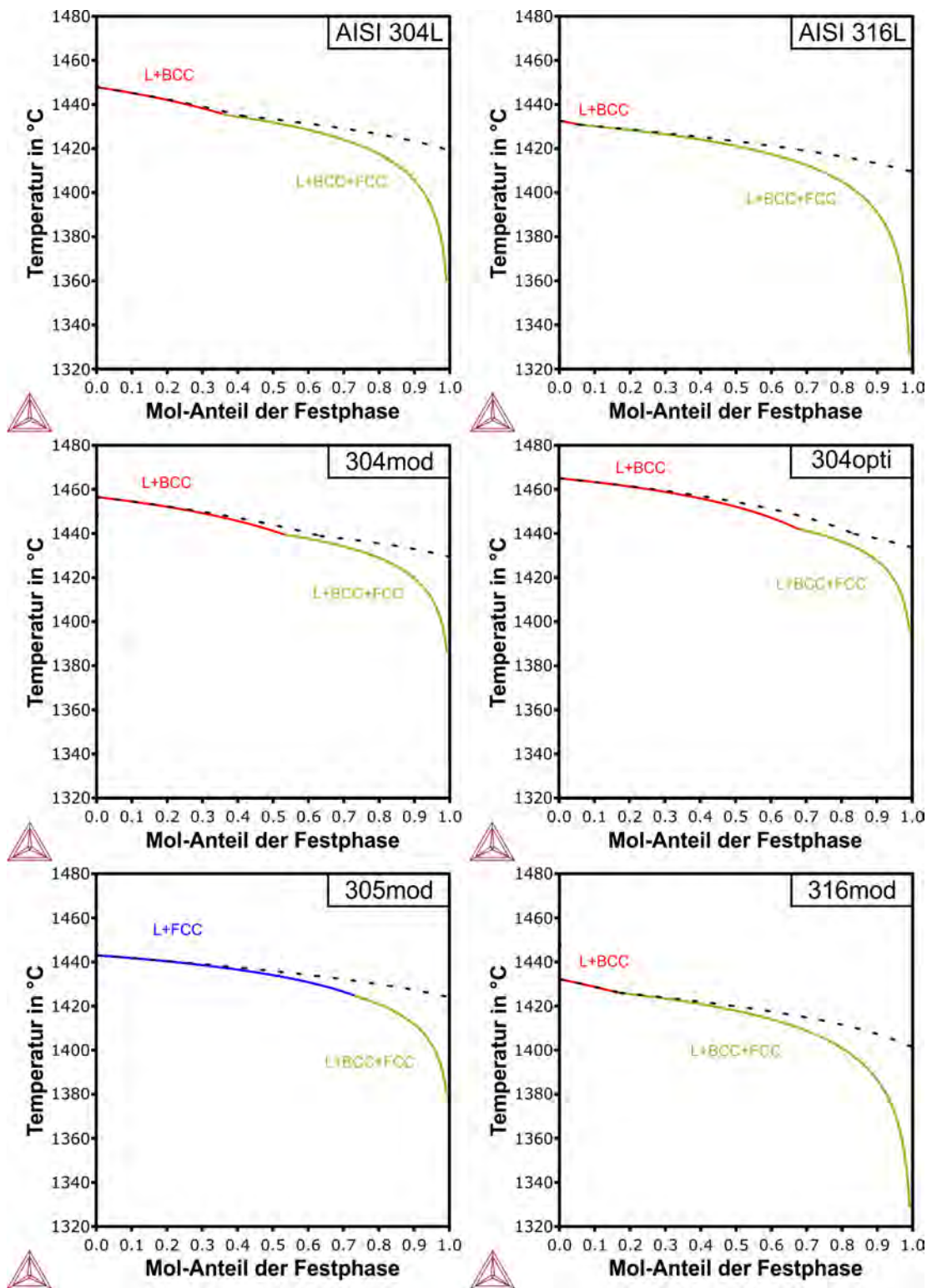
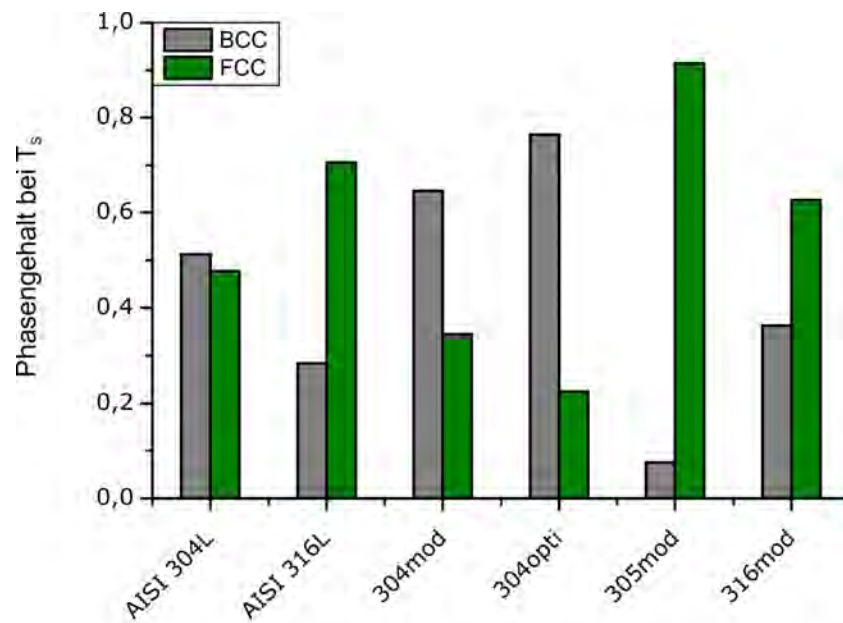


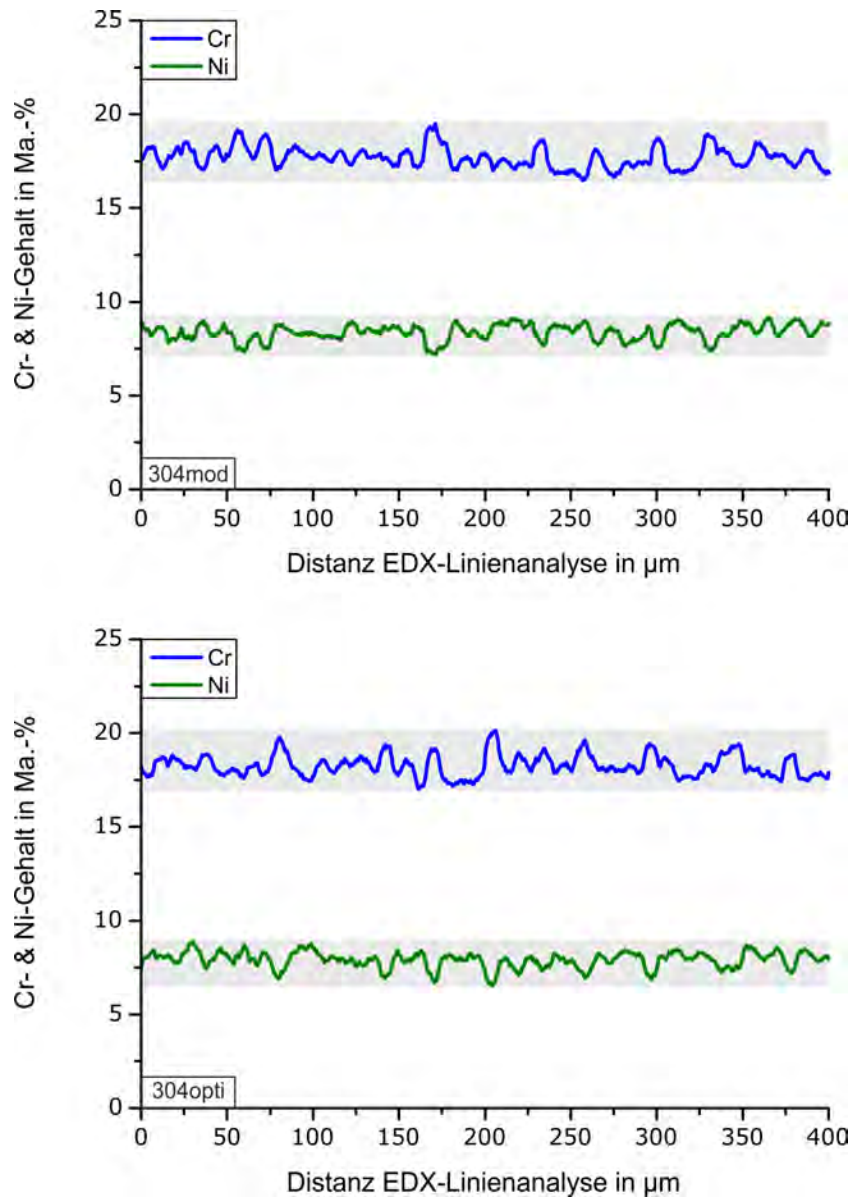
Abbildung 12: Darstellung der Erstarrungssimulation mit dem Scheil-Modul zur Legierungsoptimierung. Links abgebildet ist der vollständige Erstarrungsverlauf, ausgehend von  $T_L$  mit einer primär ferritischen Erstarrung bis zur vollständigen Umwandlung der Schmelze zum Festkörper bei  $T_S$ . Das rechte Diagramm stellt hingegen die Konzentration eines LE zu Beginn ( $BCC_{START}$ ) und am Ende ( $FCC_{END}$ ) der Erstarrung dar.



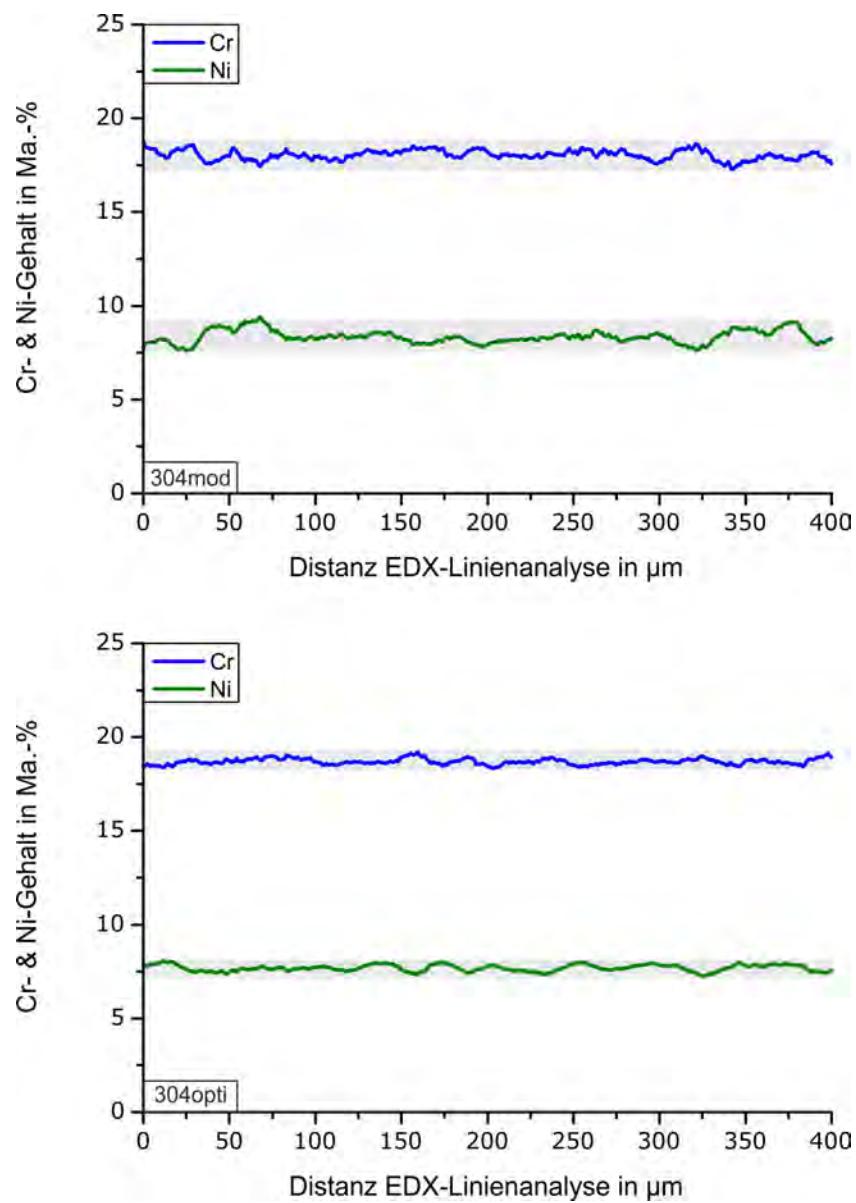
**Abbildung 13:** Mit dem in Thermo-Calc implementierten Scheil-Modul berechnete Erstarrung der Referenzlegierungen AISI 304L und AISI 316L sowie der Modelllegierungen vom Typ 304mod, 304opti, 305mod und 316L. Die rot dargestellten Verläufe zeigen eine rein ferritische Erstarrung der BCC-Phase, während der blaue Verlauf für eine rein austenitische Erstarrung der FCC-Phase steht. Darüber hinaus beschreiben die grünen Verläufe eine zweiphasige Erstarrung der Festphasen BCC und FCC. Dabei können sich die jeweiligen Festphasen im Dreiphasengebiet direkt aus der Schmelze ausscheiden oder über die Festkörperumwandlung bilden.



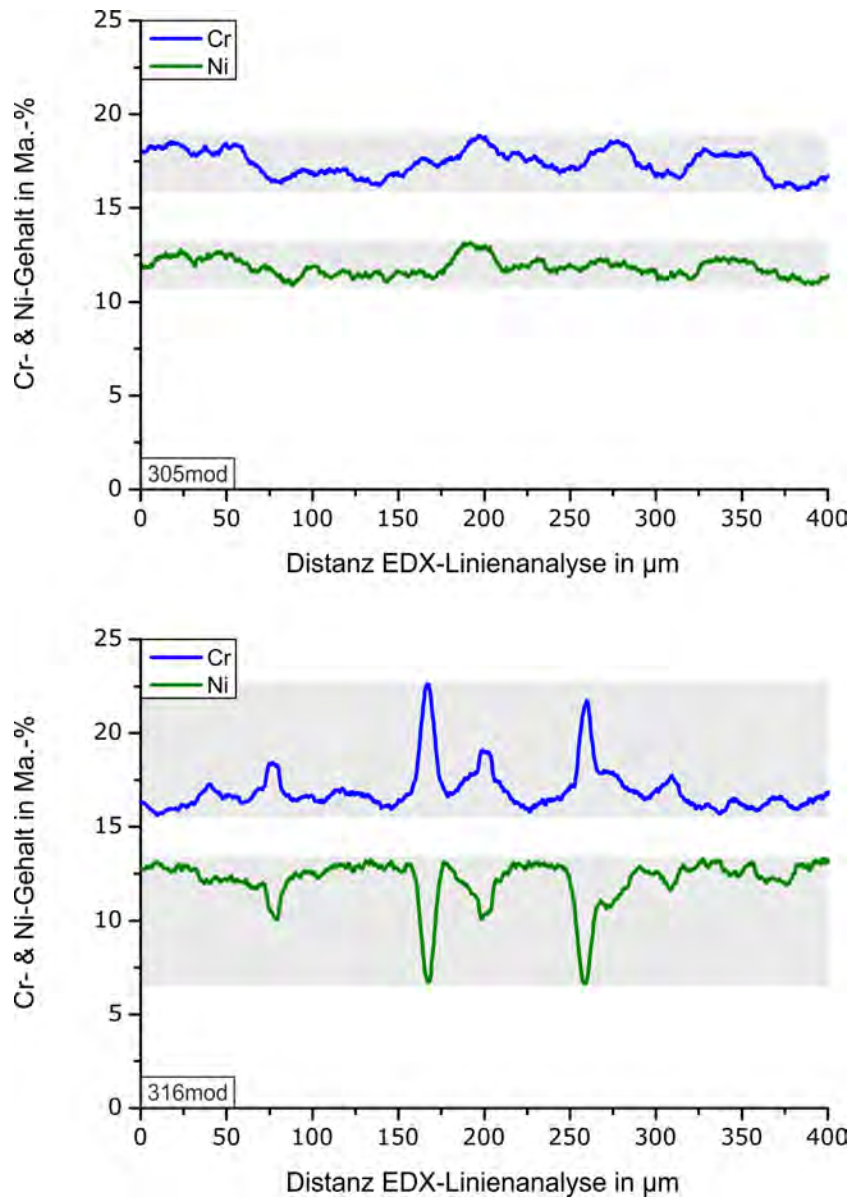
**Abbildung 14:** Mit dem in Thermo-Calc implementierten Scheil-Modul berechnete Phasenanteile der Referenzlegierungen AISI 304L und AISI 316L sowie der Modelllegierungen vom Typ 304mod, 304opti, 305mod und 316L zum Abschluss der Primärerstarrung bei  $T_s$ . Dabei entsprechen die grau dargestellten Balken dem Festphasenanteil der BCC-Phase und die grün dargestellten Balken dem Festphasenanteil der FCC-Phase.



**Abbildung 15:** Exemplarischer Auszug von jeweils einer EDX-Linienanalyse der instabilen Legierungen 304mod (oben) und 304opti (unten) im Gusszustand. Die dargestellten Verläufe sind beschränkt auf die Hauptlegierungselemente Cr und Ni in Ma.-%.

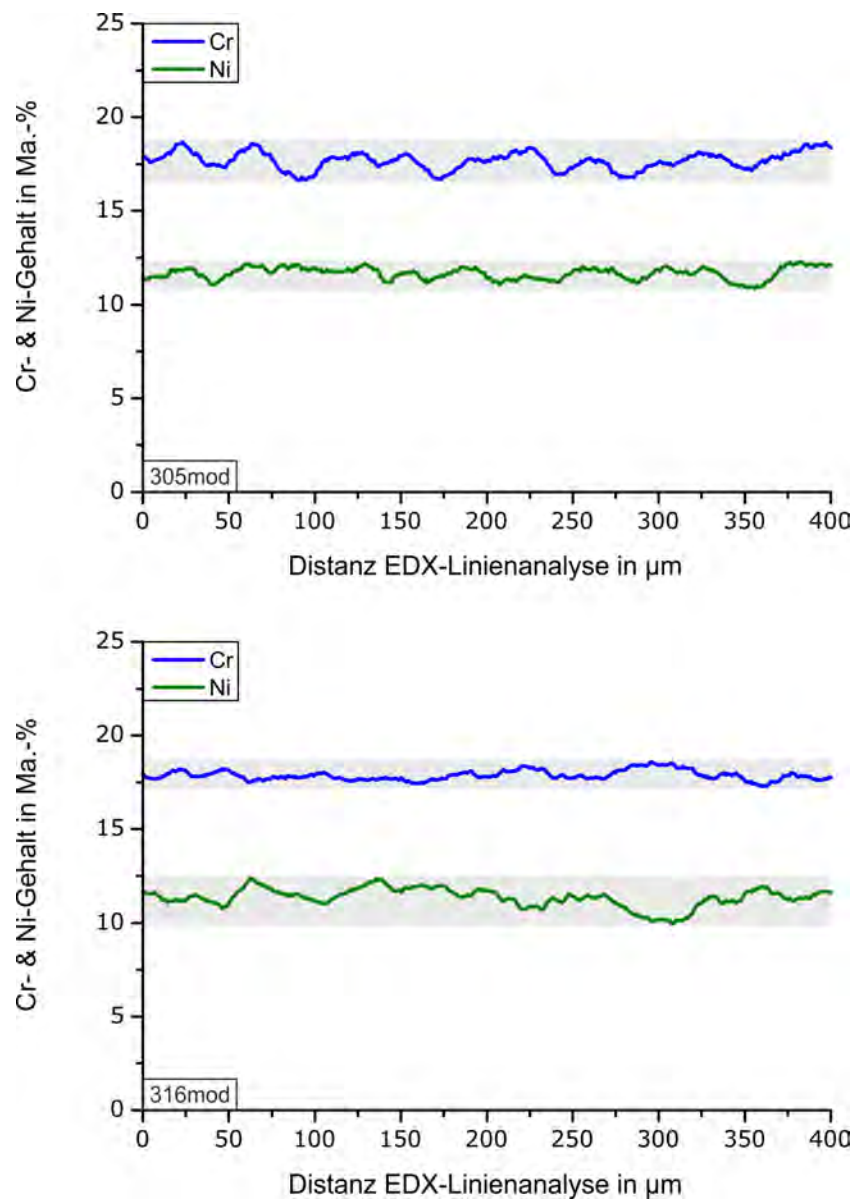


**Abbildung 16:** Exemplarischer Auszug von jeweils einer EDX-Linienanalyse der instabilen Legierungen 304mod (oben) und 304opti (unten) im warmumgeformten und wärmebehandelten Zustand. Die dargestellten Verläufe sind beschränkt auf die Hauptlegierungselemente Cr und Ni in Ma.-%.

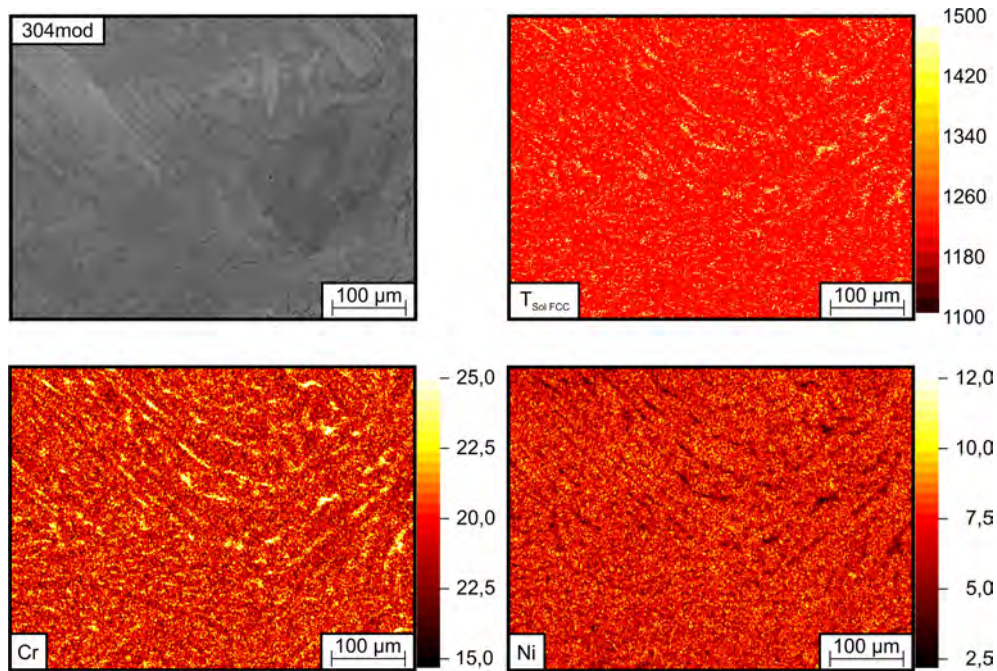


**Abbildung 17:** Exemplarischer Auszug von jeweils einer EDX-Linienanalyse der stabilen Legierungen 305mod (oben) und 316mod (unten) im Gusszustand. Die dargestellten Verläufe sind beschränkt auf die Hauptlegierungselemente Cr und Ni in Ma.-%.

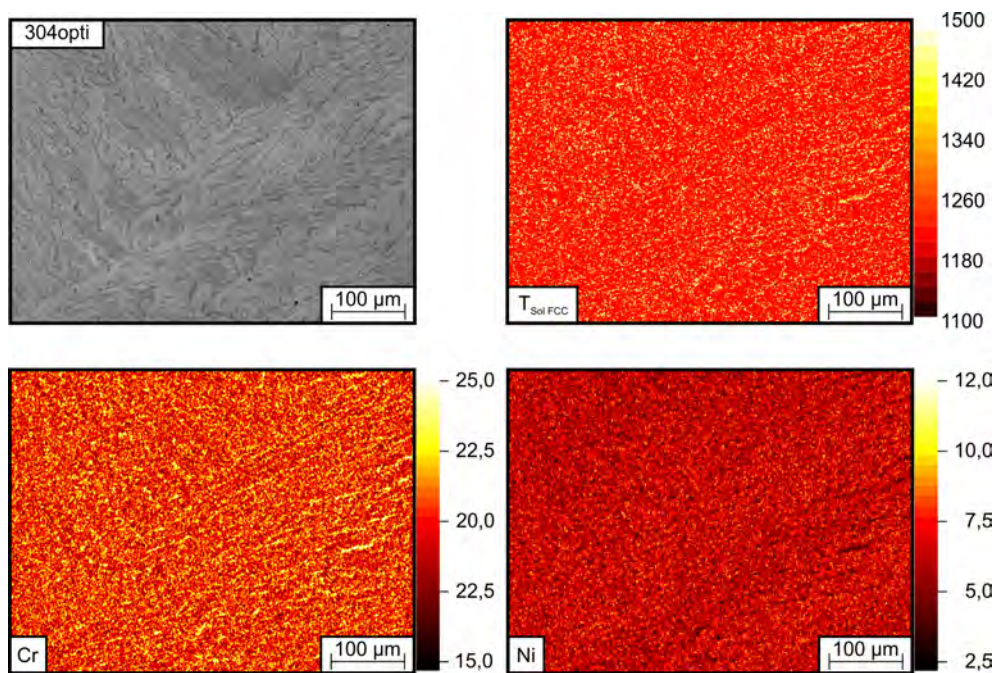




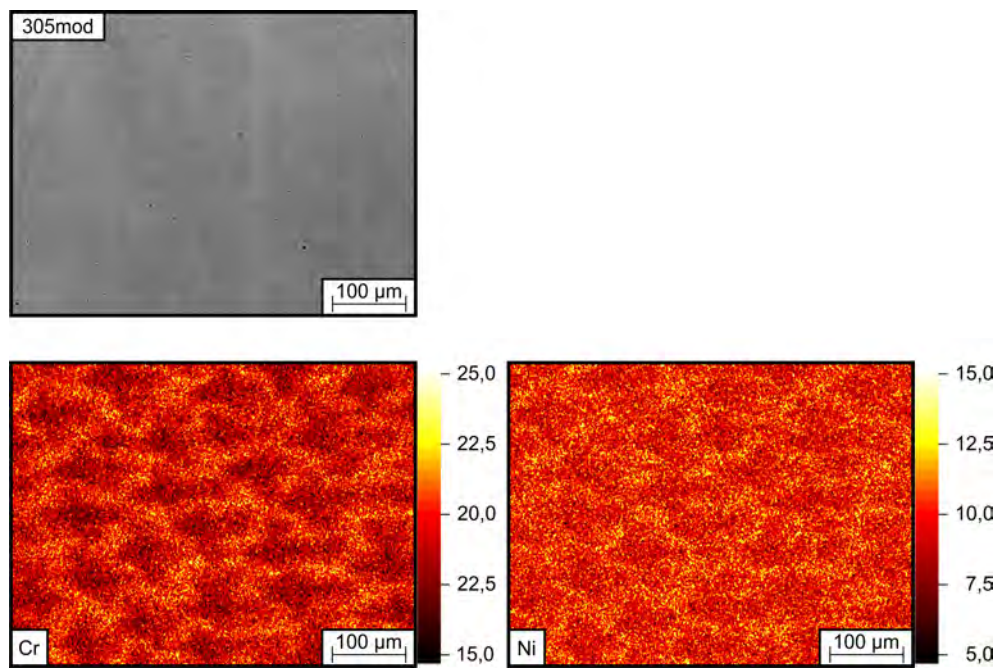
**Abbildung 18:** Exemplarischer Auszug von jeweils einer EDX-Linienanalyse der stabilen Legierungen 305mod (oben) und 316mod (unten) im warmumgeformten und wärmebehandelten Zustand. Die dargestellten Verläufe sind beschränkt auf die Hauptlegierungselemente Cr und Ni in Ma.-%.



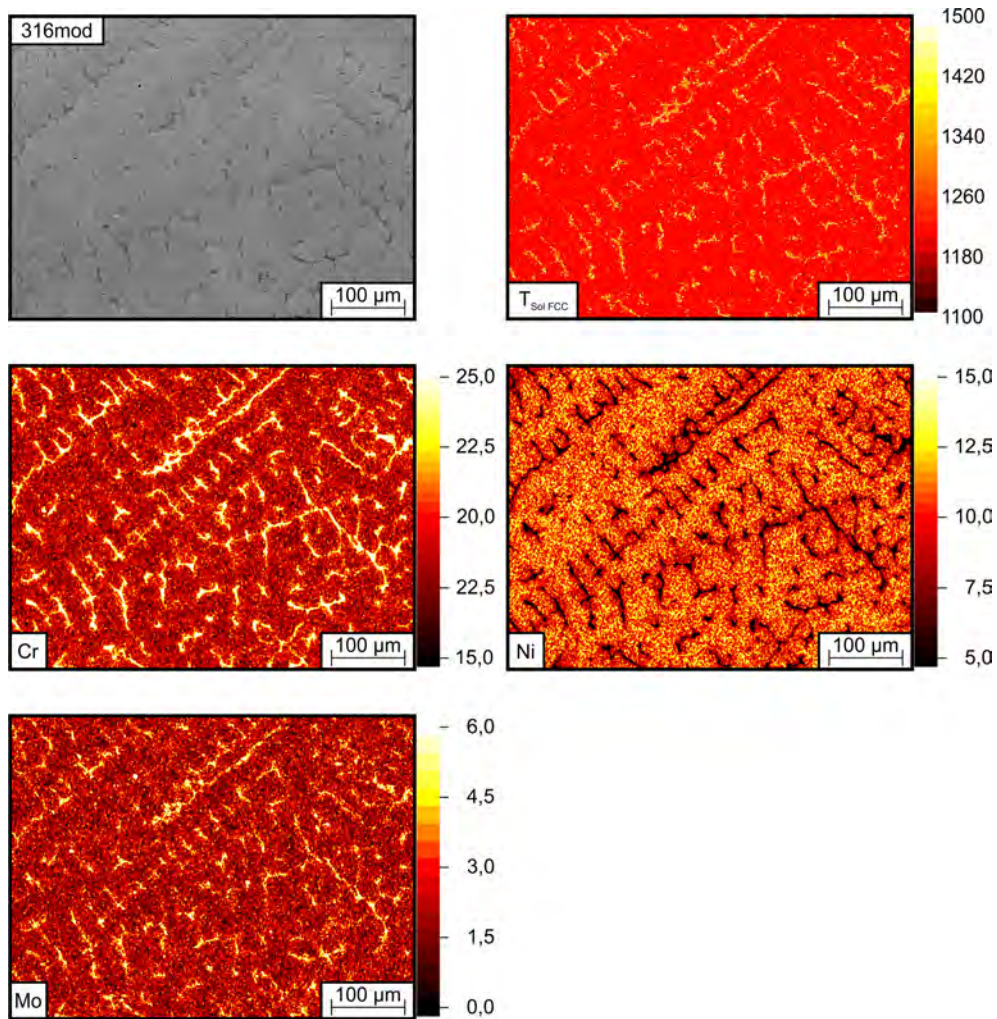
**Abbildung 19:** Elementverteilungskarten der Hauptlegierungselemente Cr und Ni in Ma.-% im System 304mod, sowie das zugehörige SE-Bild des mittels EDX-Analyse untersuchten Bereiches. Darüber hinaus zeigt  $T_{\text{Sol FCC}}$  die thermodynamisch berechnete Solvus-Temperatur (in K) in Abhängigkeit der lokalen chemischen Zusammensetzung.



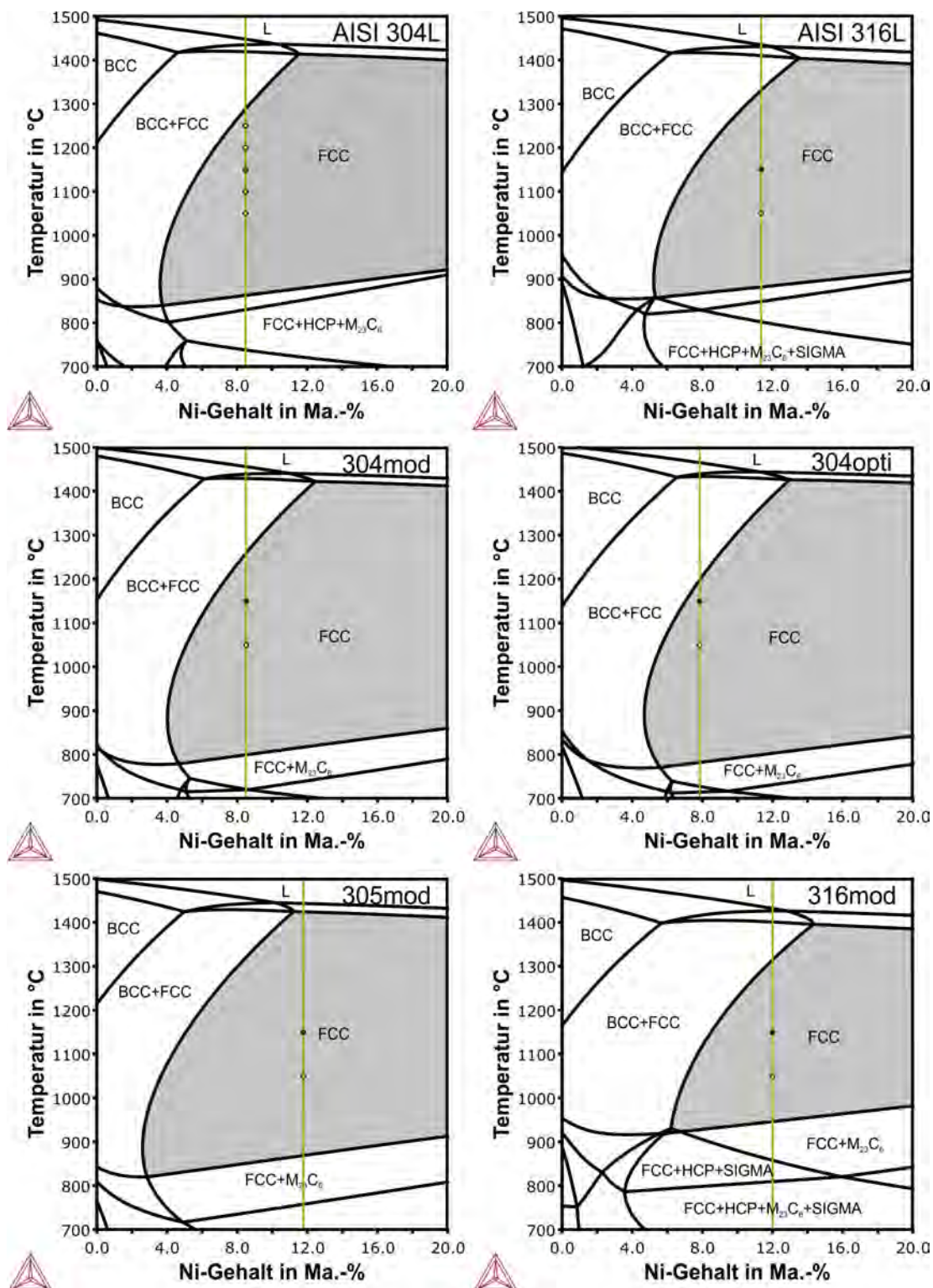
**Abbildung 20:** Elementverteilungskarten der Hauptlegierungselemente Cr und Ni in Ma.-% im System 304opti, sowie das zugehörige SE-Bild des mittels EDX-Analyse untersuchten Bereiches. Darüber hinaus zeigt  $T_{\text{Sol FCC}}$  die thermodynamisch berechnete Solvus-Temperatur (in K) in Abhängigkeit der lokalen chemischen Zusammensetzung.



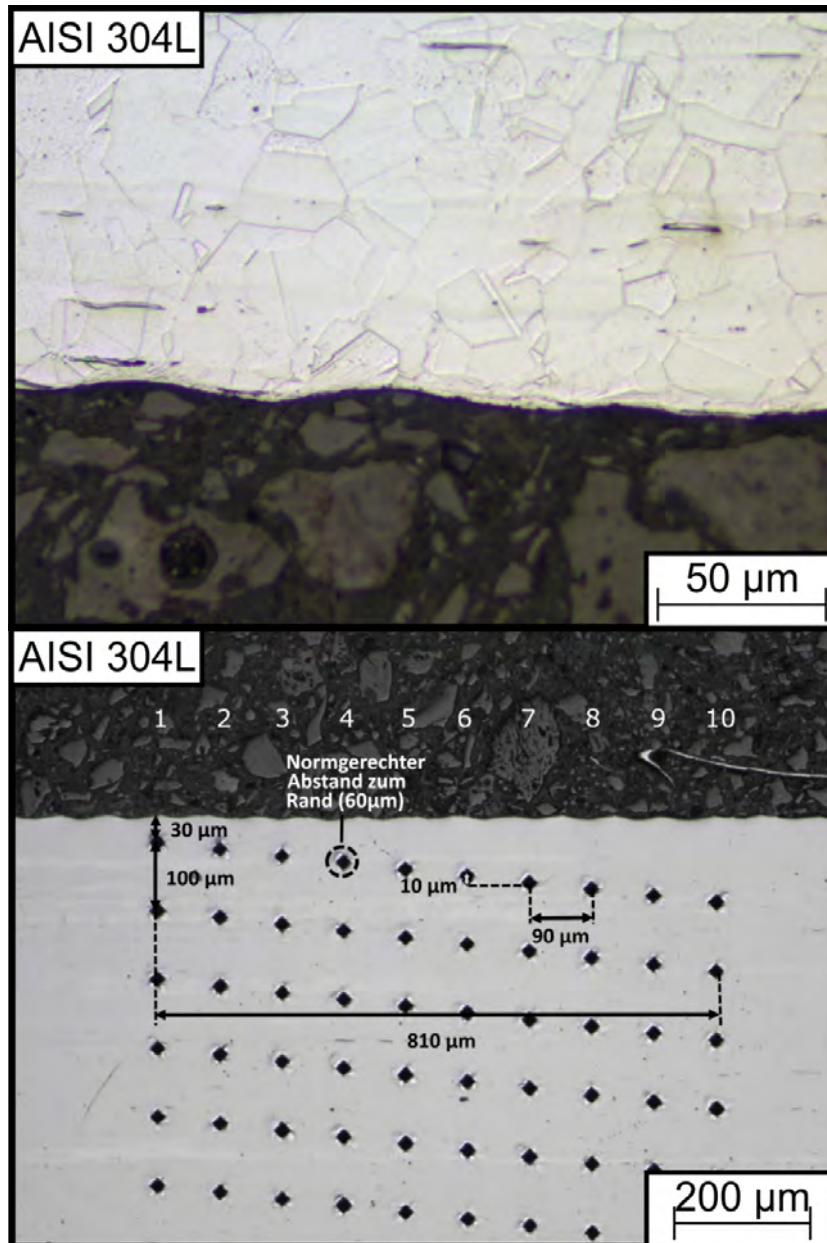
**Abbildung 21:** Elementverteilungskarten der Hauptlegierungselemente Cr und Ni in Ma.-% im System 305mod, sowie das zugehörige SE-Bild des mittels EDX-Analyse untersuchten Bereiches.



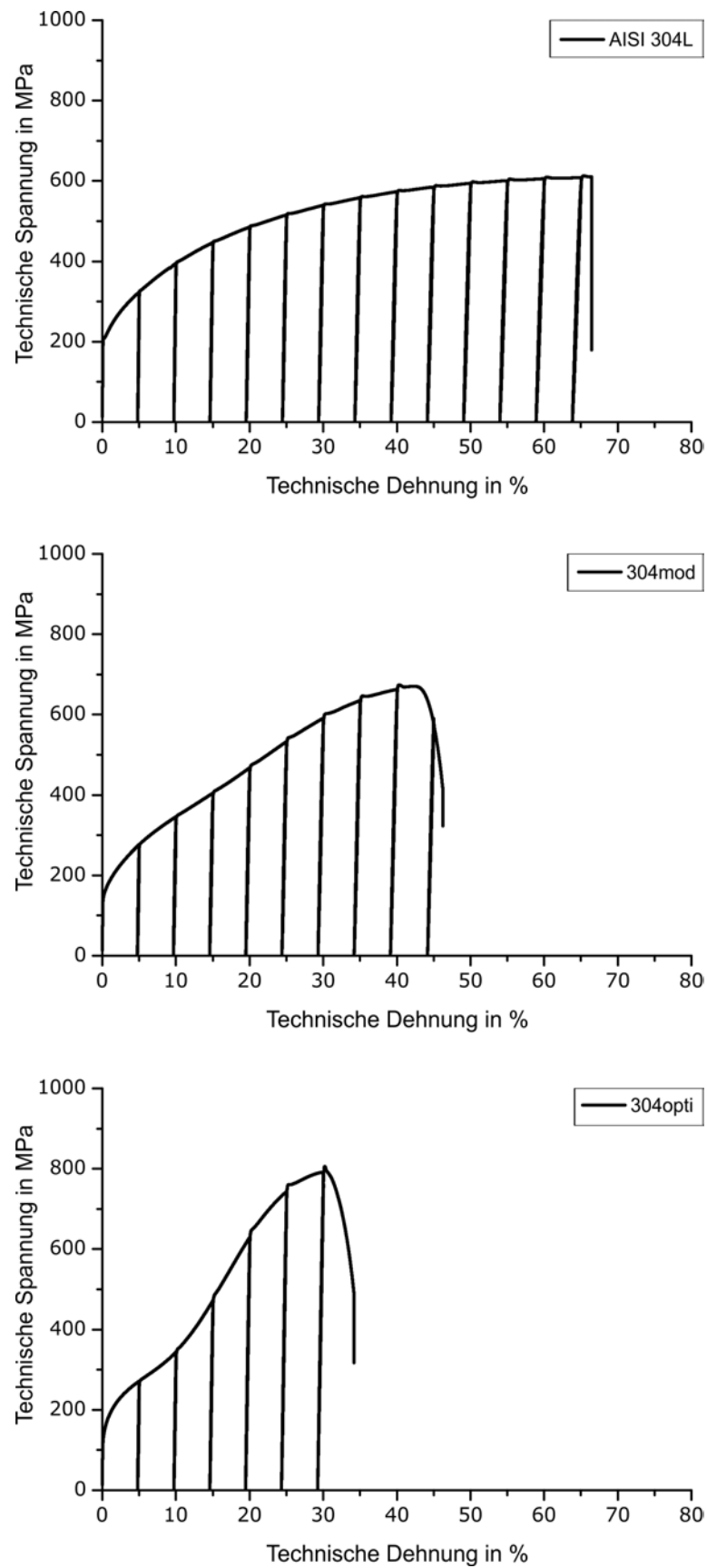
**Abbildung 22:** Elementverteilungskarten der Hauptlegierungselemente Cr, Ni und Mo in Ma.-% im System 316mod, sowie das zugehörige SE-Bild des mittels EDX-Analyse untersuchten Bereiches. Darüber hinaus zeigt  $T_{\text{Sol FCC}}$  die thermodynamisch berechnete Solvus-Temperatur (in K) in Abhängigkeit der lokalen chemischen Zusammensetzung.



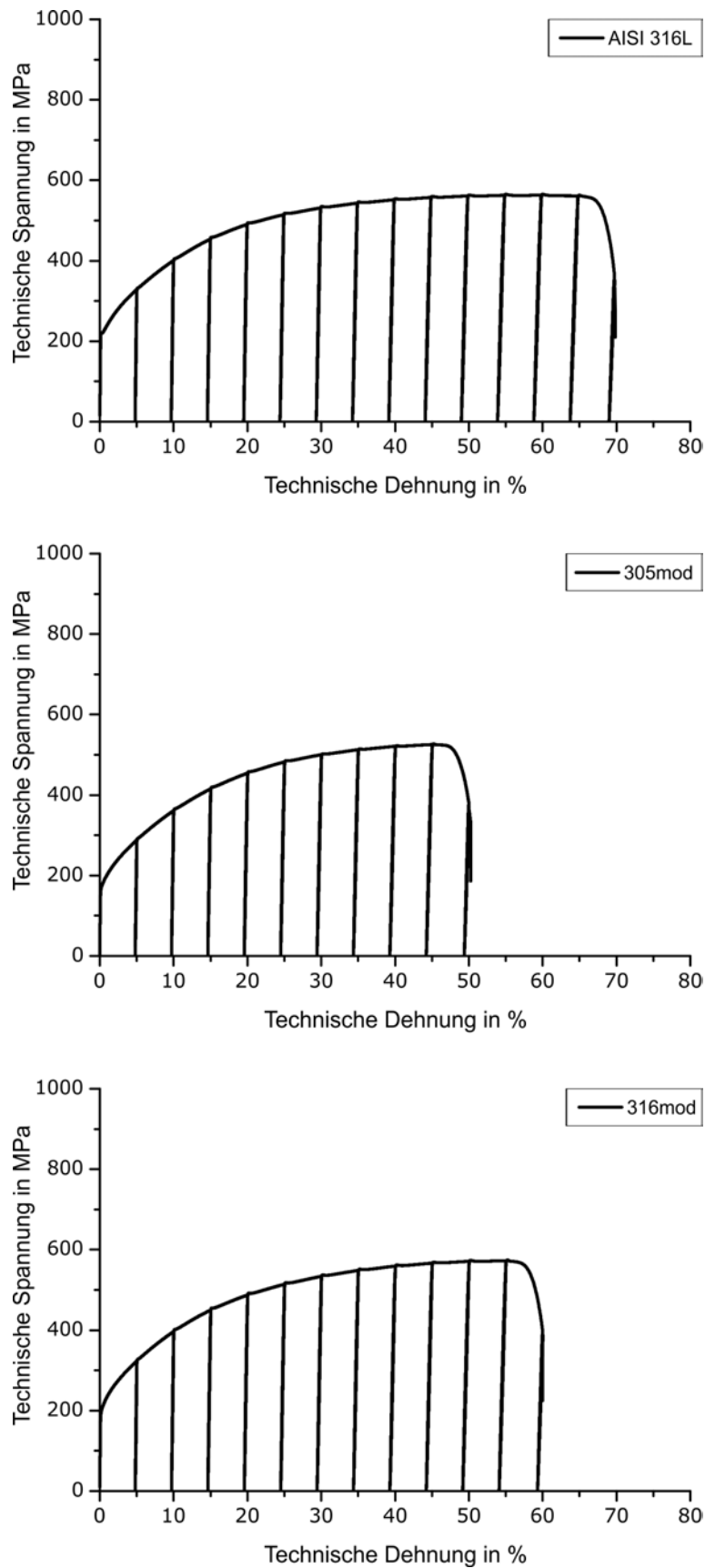
**Abbildung 23:** Phasendiagramme der untersuchten RefLeg und ModLeg zur Darstellung der Existenzbereiche aller möglichen Hochtemperaturphasen in Abhängigkeit der Temperatur und des Ni-Gehalts. Darin markiert sind die Phasenfelder der thermischen Prozesse der Warmumformung und der Wärmebehandlung.



**Abbildung 24:** Die obere Aufnahme zeigt den Oberflächenbereich einer mechanisch gefertigten Zugprobe der Legierung AISI 304L. Dabei handelt es sich um den Ausgangszustand nach der mechanischen Zugprobenfertigung, noch vor der finalen Wärmebehandlung. Im identischen Zustand der Probe sind in der unteren Aufnahme Härteeindrücke, ausgehend von der Oberfläche in Richtung Kerngefüge, dargestellt. Die Härtemessung diente der Ermittlung des Grades der Verfestigung infolge der mechanischen Bearbeitung. Die Resultate aus der Härtemessung sind Tab. 8 zu entnehmen [413].

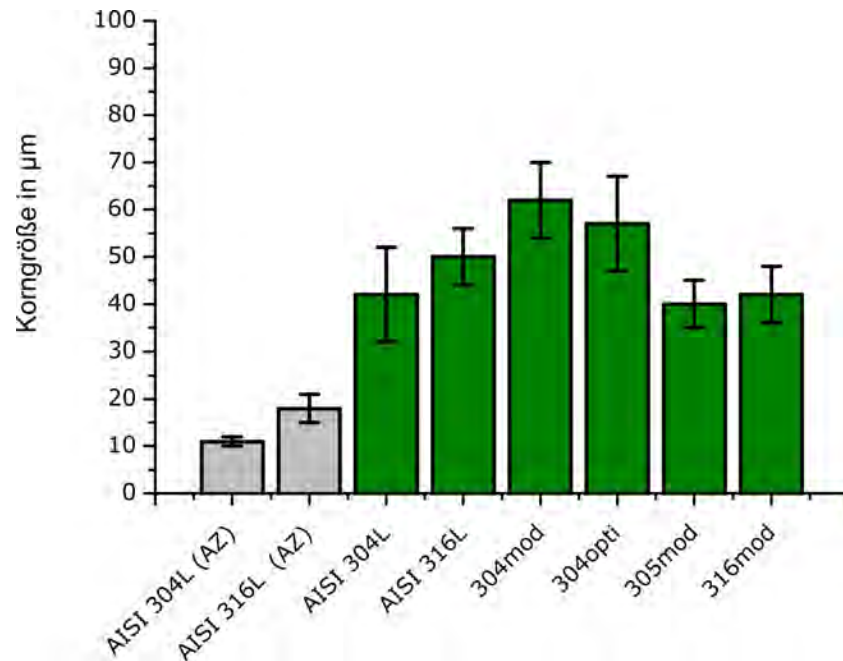


**Abbildung 25:** Technische Spannungs-Dehnungs-Diagramme der an den instabilen Systemen zyklisch durchgeführten Zugversuche.

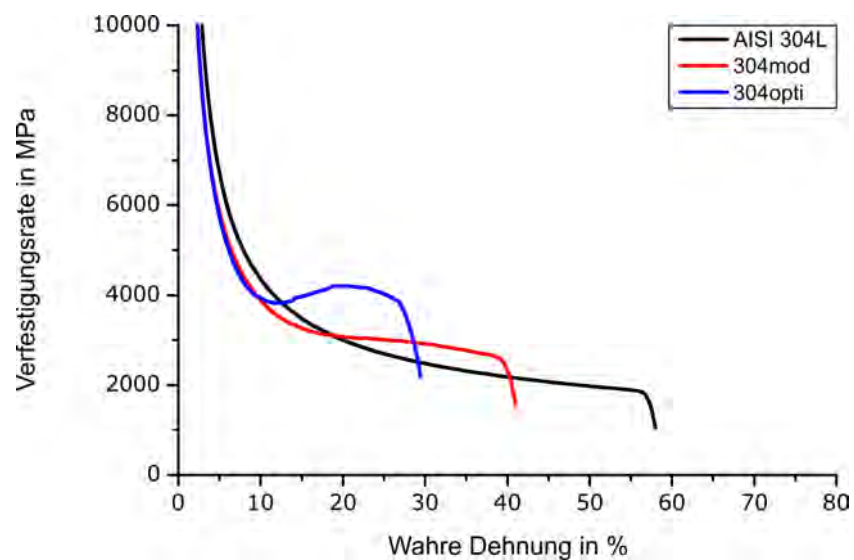


**Abbildung 26:** Technische Spannungs-Dehnungs-Diagramme der an den stabilen Systemen zyklisch durchgeführten Zugversuche.

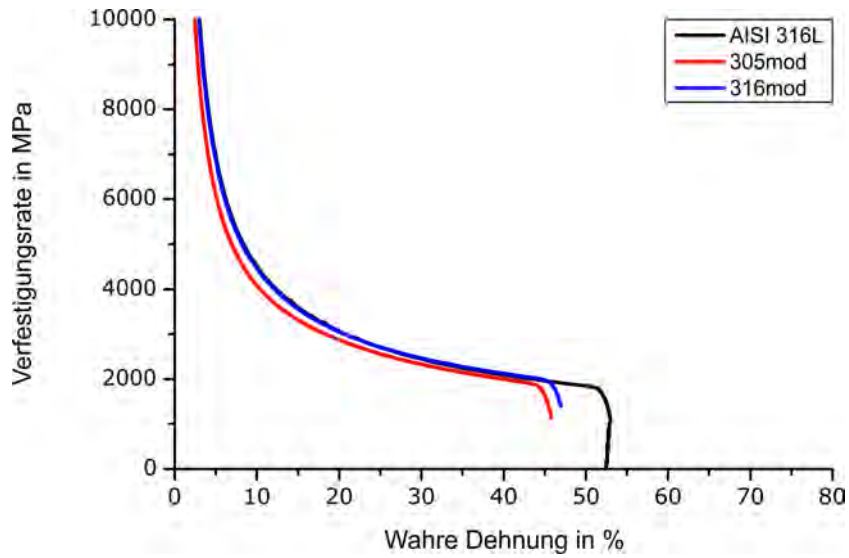




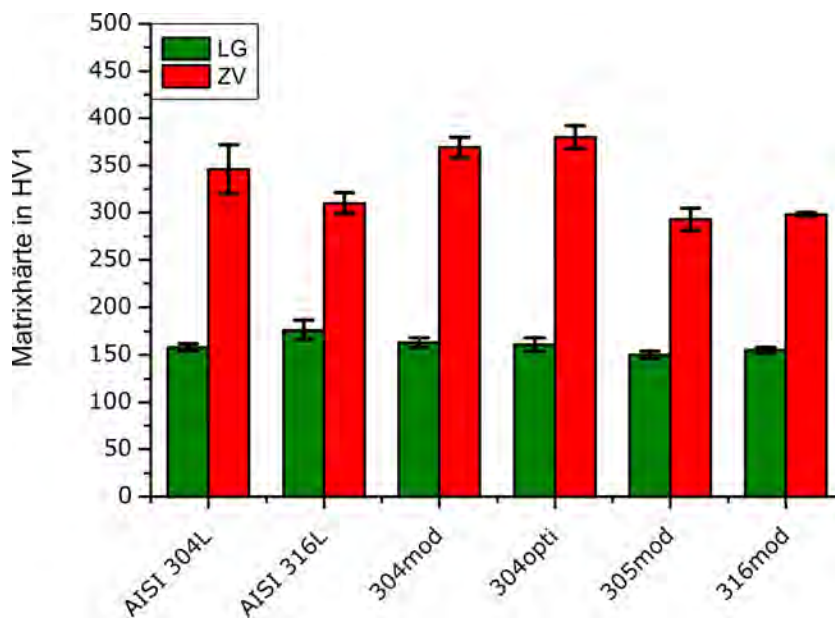
**Abbildung 27:** Korngrößen der RefLeg im Ausgangszustand (AZ) sowie im warmumgeformten und lösungsgeglühten Zustand.



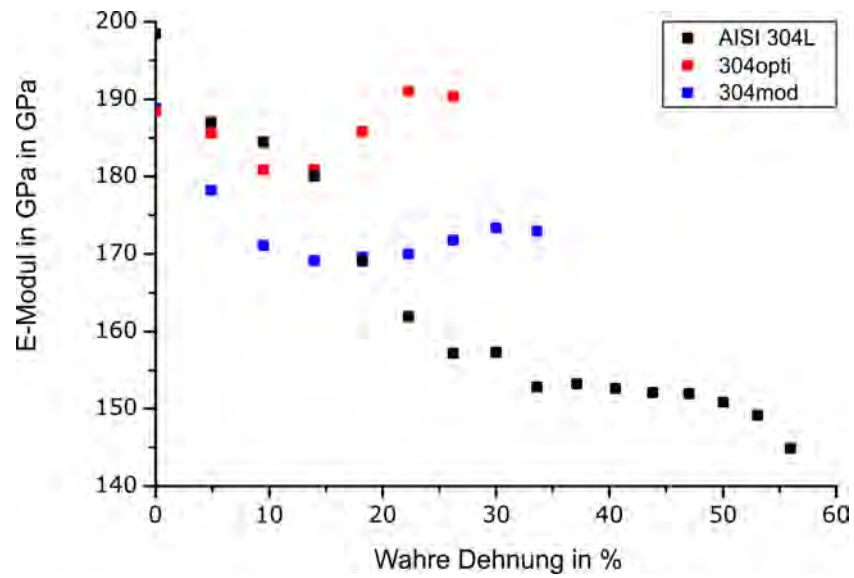
**Abbildung 28:** Verfestigungsrate der instabilen Legierungen AISI 304L (schwarz), 304mod (rot) sowie 304opti (blau).



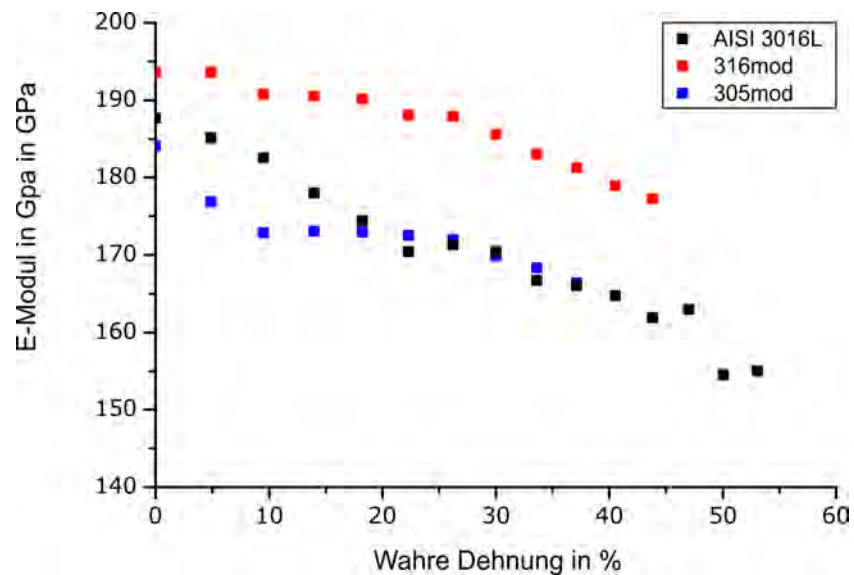
**Abbildung 29:** Verfestigungsrate der stabilen Legierungen AISI 316L (schwarz), 305mod (rot) sowie 316mod (blau).



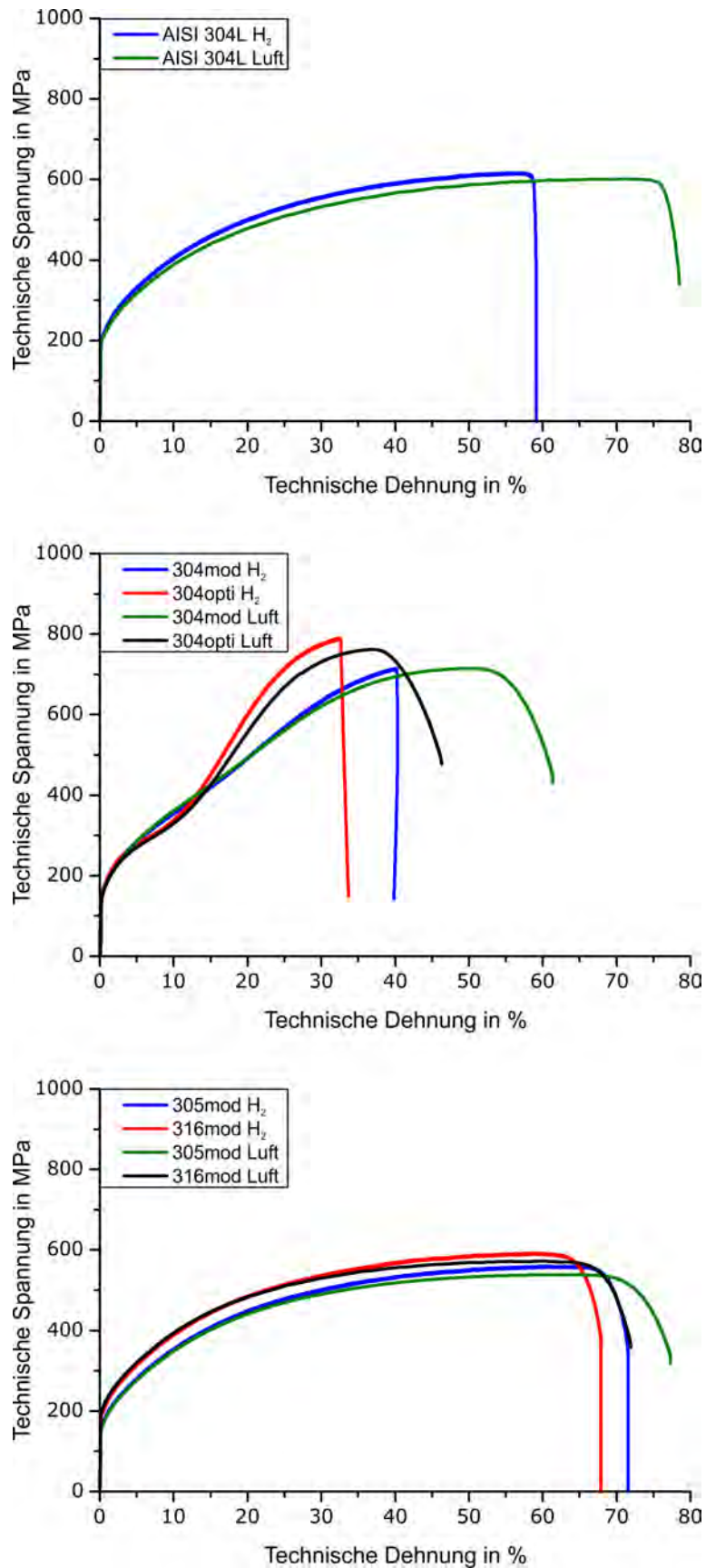
**Abbildung 30:** Matrixhärte aller untersuchten Legierungen direkt nach dem Lösungsglühen (grün) und nach dem Versagen der Proben in den Zugversuchen an Luft (rot).



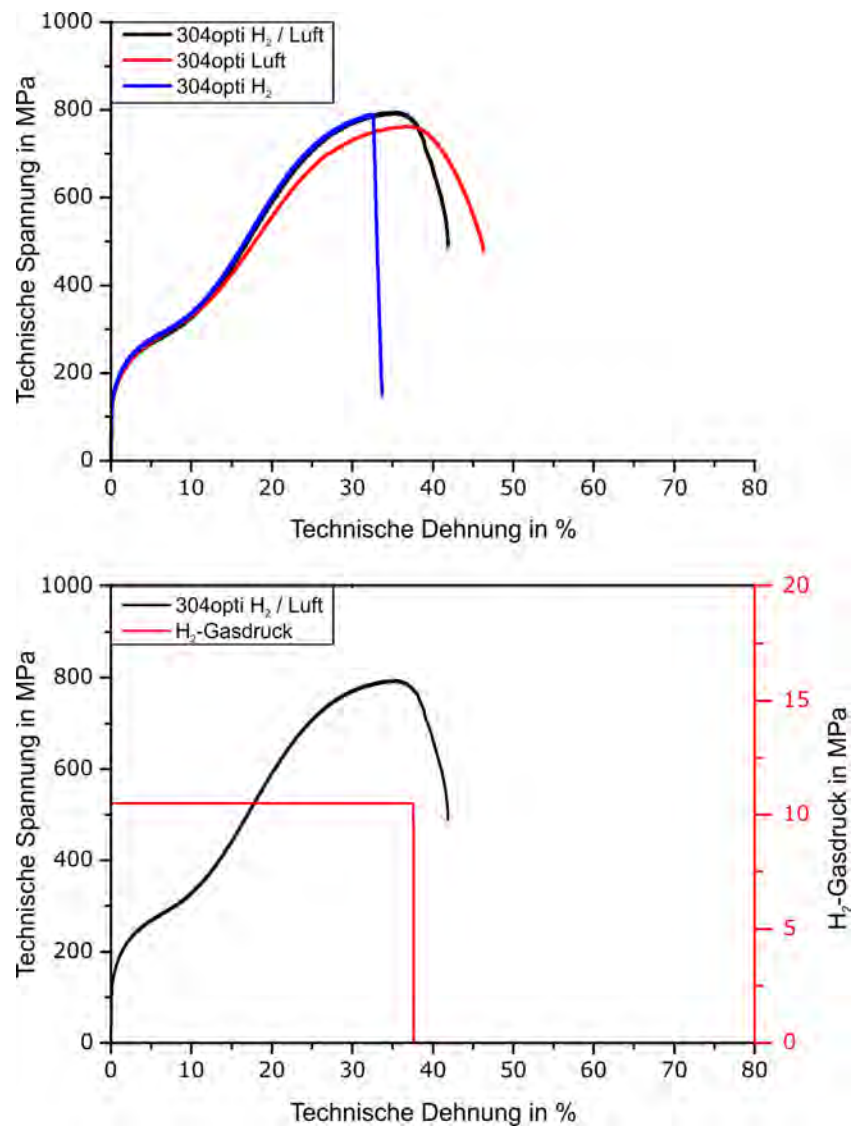
**Abbildung 31:** Änderung der E-Moduln aller untersuchten instabilen Legierungen in Abhängigkeit der wahren Dehnung, bestimmt aus den Belastungskurven der zyklischen Zugversuche an Luft.



**Abbildung 32:** Änderung der E-Moduln aller untersuchten stabilen Legierungen in Abhängigkeit der wahren Dehnung, bestimmt aus den Belastungskurven der zyklischen Zugversuche an Luft.



**Abbildung 33:** Technische Spannungs-Dehnungs-Diagramme der kontinuierlich durchgeführten Zugversuche an Luft und unter H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre.



**Abbildung 34:** Technische Spannungs-Dehnungs-Diagramme der kontinuierlich durchgeführten Zugversuche an Luft und H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre. Das obere Diagramm zeigt eine Übersicht der Zugversuche unter ausschließlicher H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre (blau) bzw. unter Umgebungsbedingungen an Luft (rot) sowie die Kombination aus den beiden Atmosphären anhand des schwarzen Verlaufs. In dem unteren Diagramm ist das Spannungs-Dehnungs-Diagramm des Zugversuchs mit dem Übergang von der H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre (10 MPa) zur Umgebungsatmosphäre (Luft + Atmosphärendruck) in schwarz dargestellt, während der rote Verlauf den Druck des H<sub>2</sub> Gases entspricht.

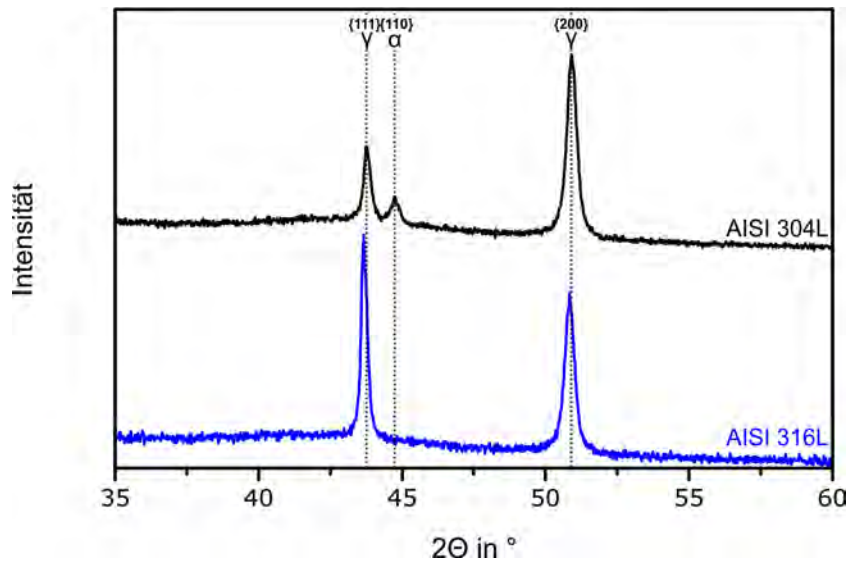


Abbildung 35: Diffraktogramme zur Phasenanalyse der an Luft gezogenen Legierungen AISI 304L und AISI 316L.

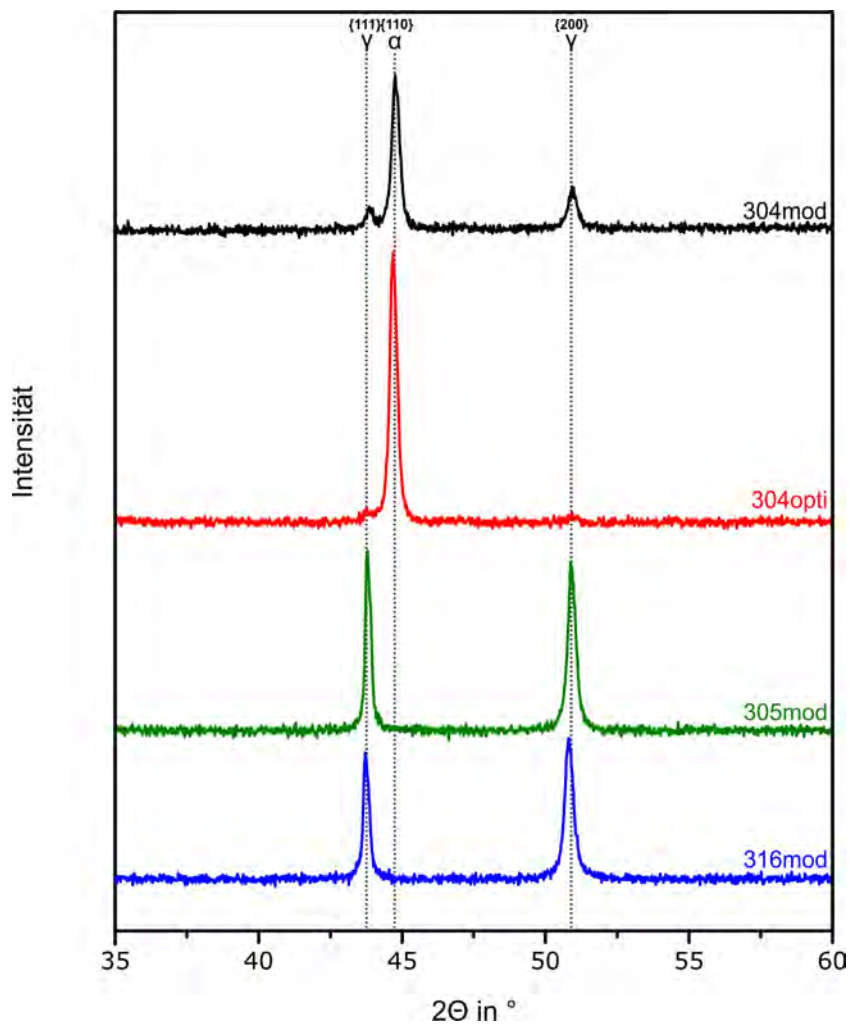
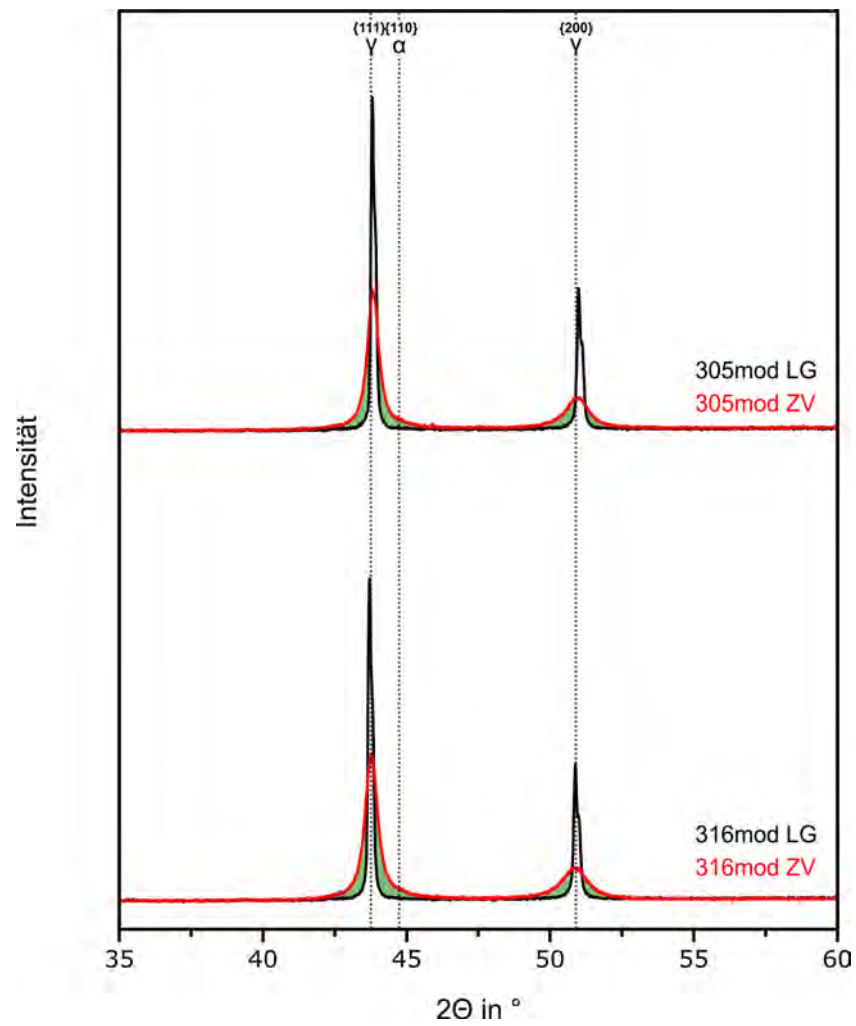
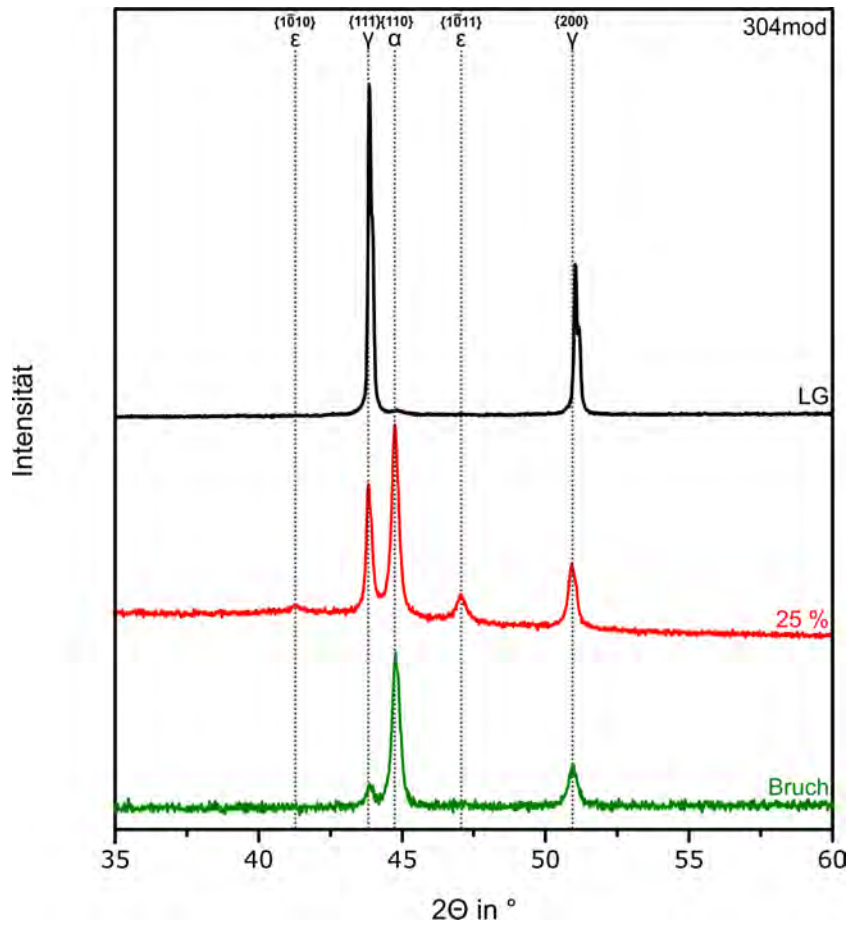


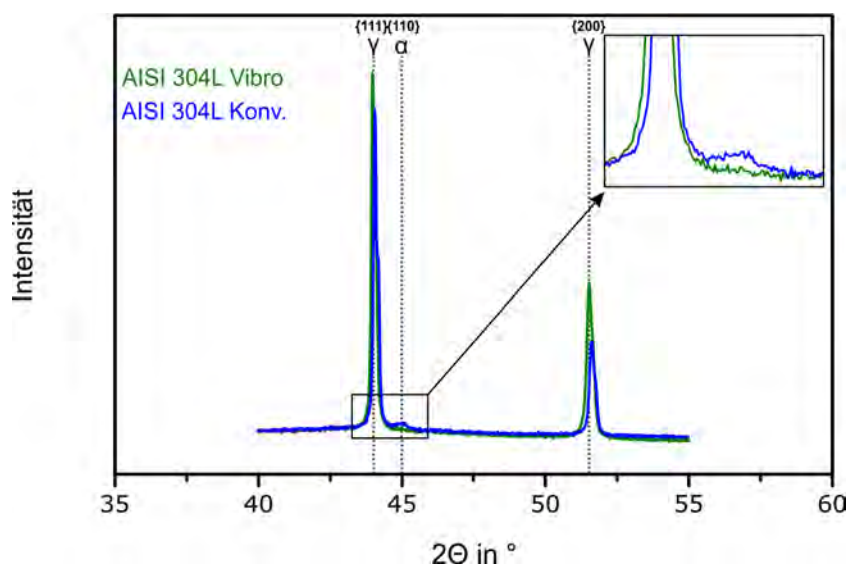
Abbildung 36: Diffraktogramme zur Phasenanalyse der an Luft gezogenen Legierungen 304mod, 304opti, 305mod und 316mod.



**Abbildung 37:** Diffraktogramme zur qualitativen Darstellung der Versetzungsdichte über die Reflexverbreiterung vor (schwarz) und nach (rot) der Deformation am Beispiel der stabilen ModLeg 305mod (oben) und 316mod (unten). Die grünen Flächen kennzeichnen die Reflexverbreiterung.

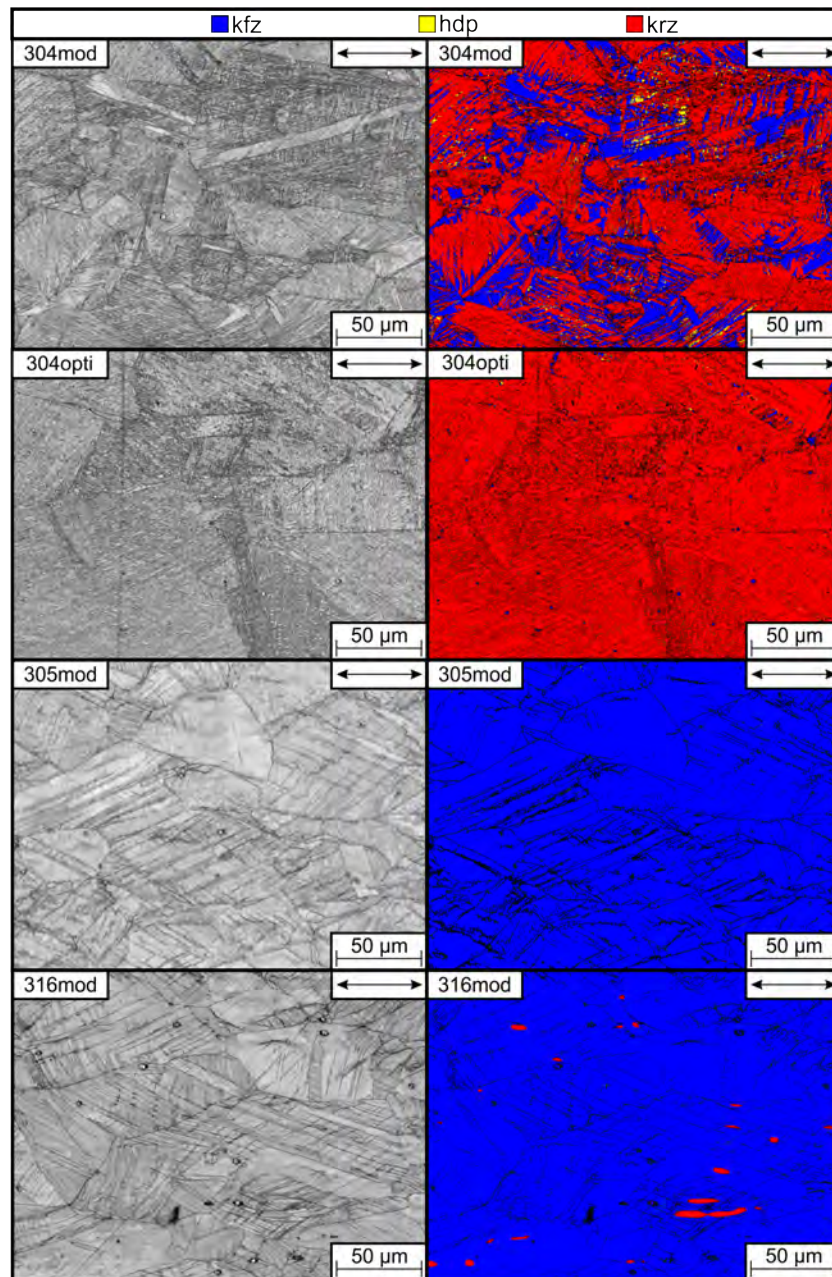


**Abbildung 38:** Diffraktogramme der Legierung 304mod zur Phasenanalyse des lösungsgeglühten Zustands sowie nach der Verformung in Luft. Dabei zeigt der schwarze Verlauf die quantifizierten Phasen nach dem Lösungsglühen, der rote Verlauf beschreibt die Entwicklung der verformungsinduzierten Phasen nach einer Dehnung von 25 %, und der grüne Verlauf zeigt die vorhandenen Phasen nach dem Materialversagen.

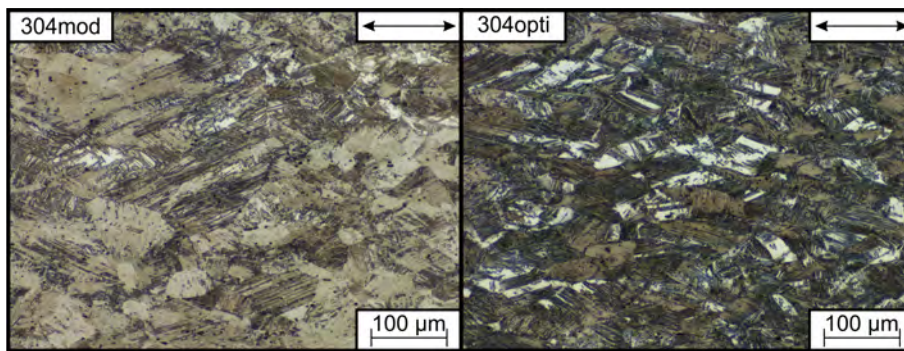


**Abbildung 39:** Diffraktogramme zur Phasenanalyse der Legierung AISI 304L im lösungsgeglühten Zustand nach dem konventionellen Polieren (blau) und nach dem Vibrationspolieren (grün). Dabei ist der mittels Rietveld-Methode quantifizierte ferritische Anteil im konventionell polierten Zustand um etwa 2 Vol.-% höher als im vibrationspolierten Zustand der Probe.

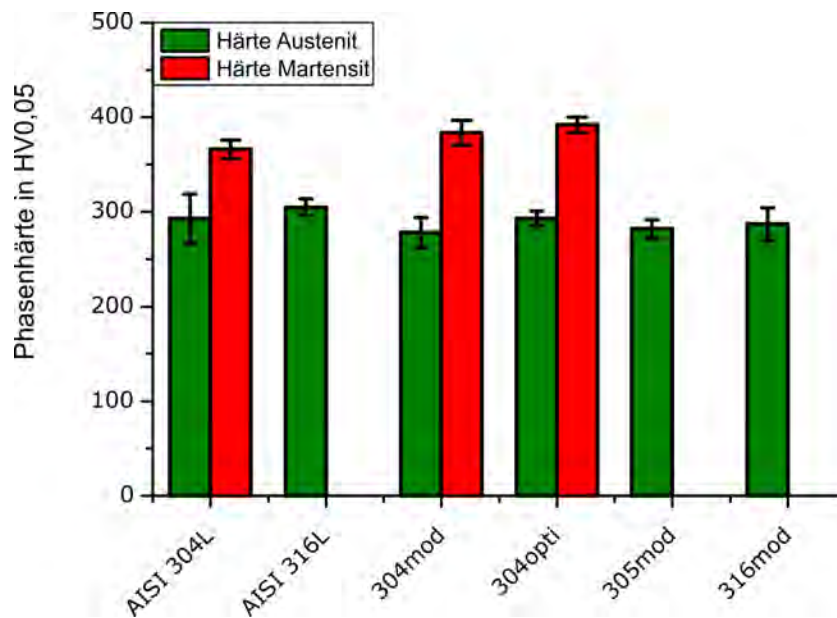




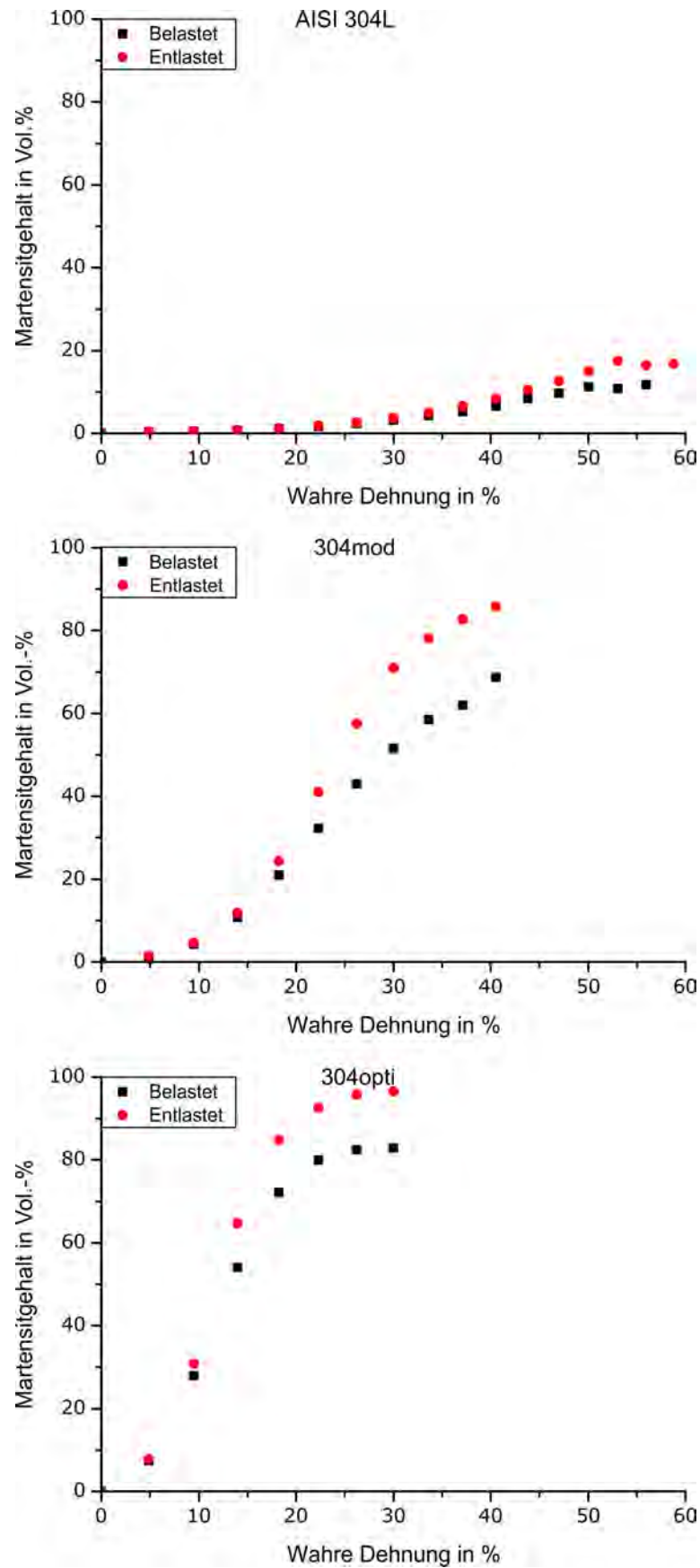
**Abbildung 40:** EBSD-Aufnahmen zur Phasenanalyse der an Luft gezogenen Legierungen 304mod, 304opti, 305mod und 316mod. Links dargestellt sind die Bandkontraste, während rechts die dazugehörigen Phasenkarten abgebildet sind.



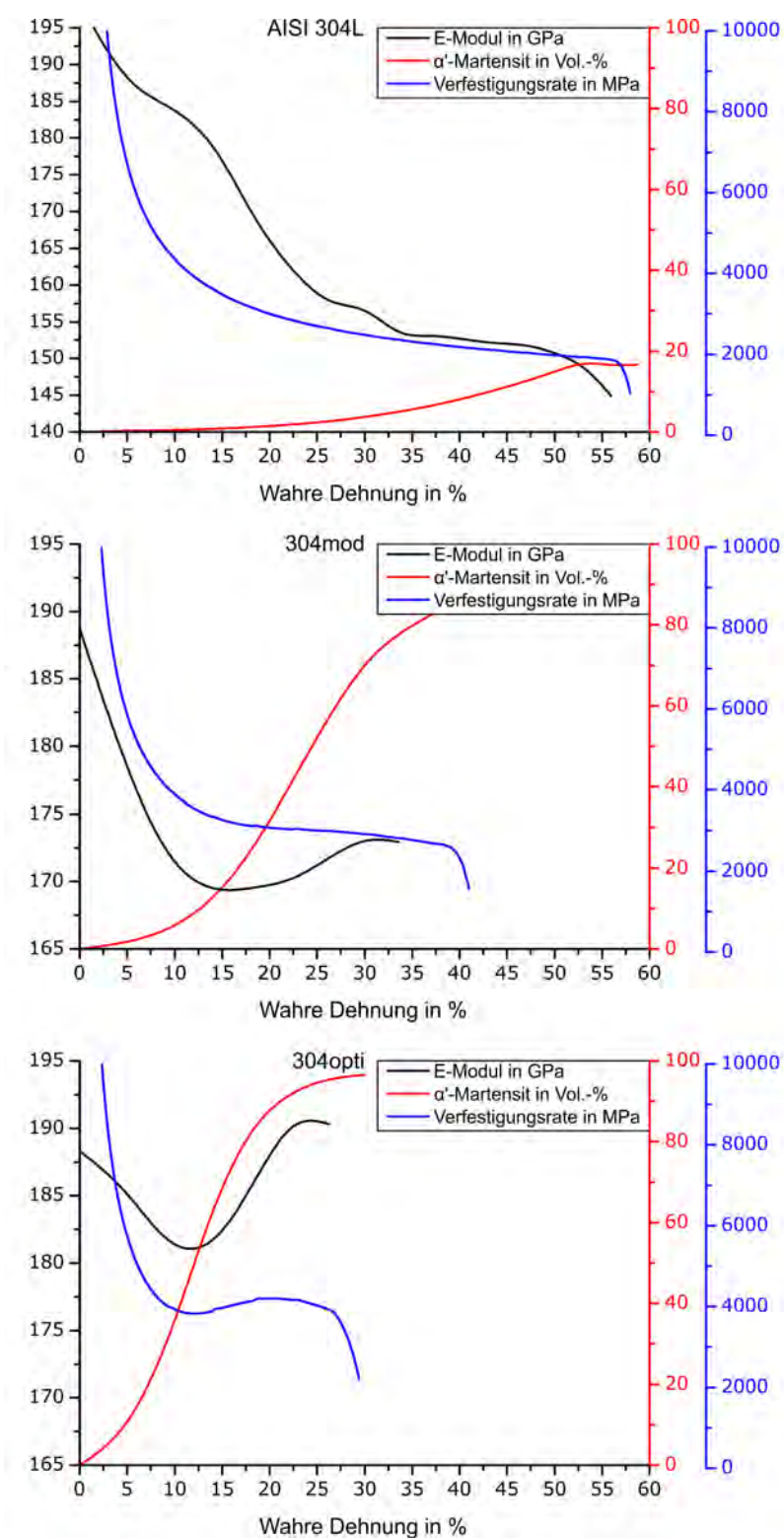
**Abbildung 41:** Exemplarische LiMi-Aufnahmen zur Phasenanalyse der an Luft gezogenen Legierungen 304mod und 304opti im radialen Querschliff. Die Verformungsrichtung entspricht der im Bild dargestellten Pfeilorientierung. Für die durchgeführte Bildanalyse wurden die Gefüge über das Ätz-Verfahren gemäß Beraha I entwickelt.



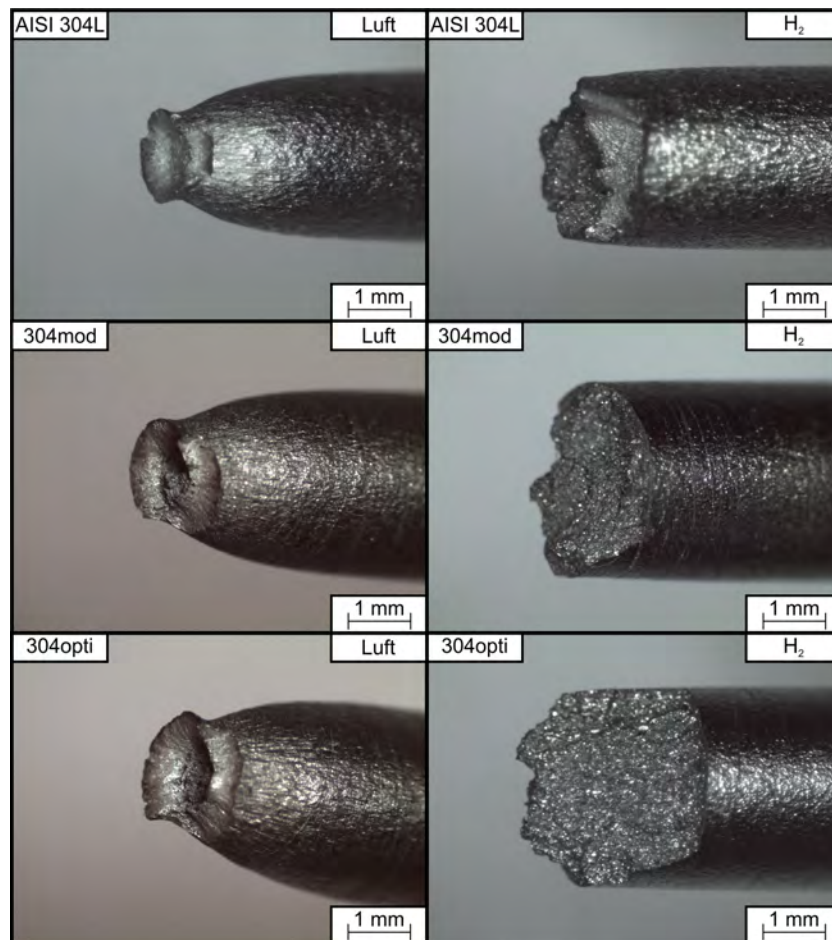
**Abbildung 42:** Lokale Mikrohärte der austenitischen und martensitischen Phasen aller untersuchten Legierungen. Die Quantifizierung des Martensits erfolgte gemäß dem Ätz-Verfahren Beraha I.



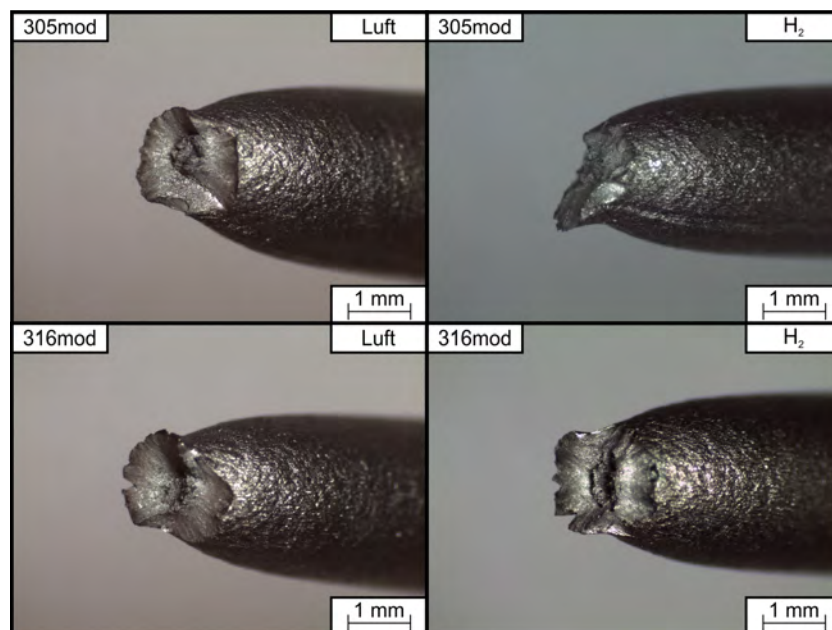
**Abbildung 43:** Verlauf des mittels Feritscope gemessenen Gehaltes an  $\alpha'$ -Martensit in Abhängigkeit der Dehnung. Gemessen wurde im belasteten Zustand (schwarz) sowie im entlasteten Zustand (rot). Die Quantifizierung erfolgte anhand der instabilen Legierungen AISI 304L, 304mod und 304opti.



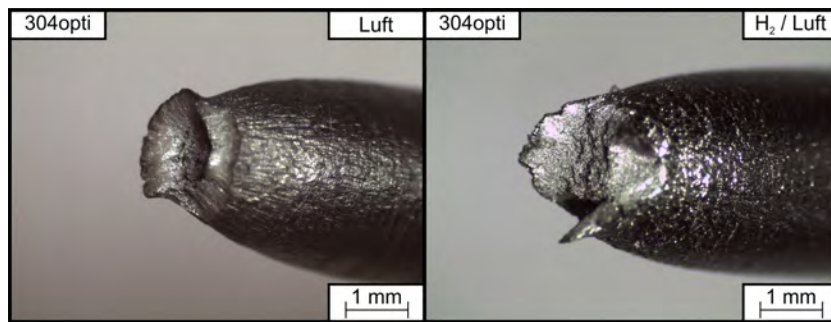
**Abbildung 44:** Verlauf der Änderung des E-Moduls (schwarz) sowie die Entwicklung des Gehaltes an  $\alpha'$ -Martensit (rot) und der Verfestigungsrate (blau) in Abhängigkeit der plastischen Deformation.



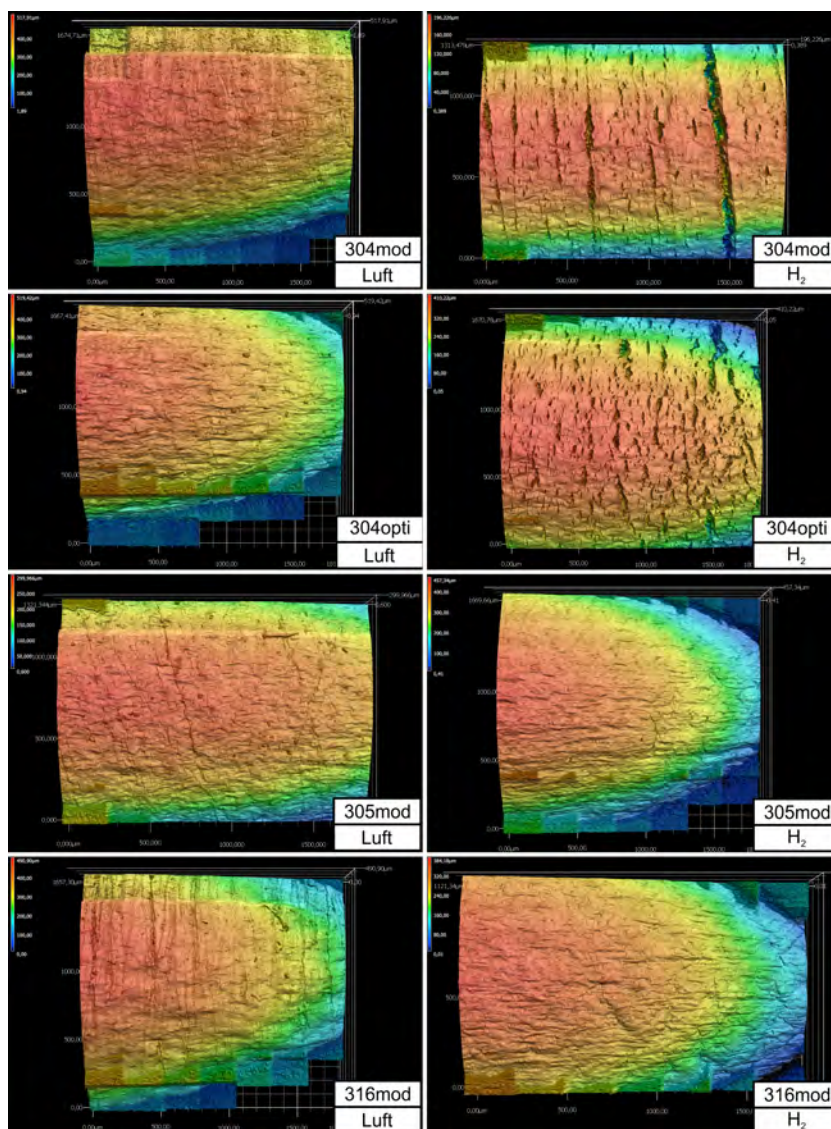
**Abbildung 45:** Stereomikroskopische Abbildungen von den seitlich aufgenommenen Bruchflächen der instabilen Legierungen AISI 304L, 304mod und 304opti. Links dargestellt sind die Bruchoberflächen der in Luft gezogenen Proben und rechts die der unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre geprüften Zugproben.



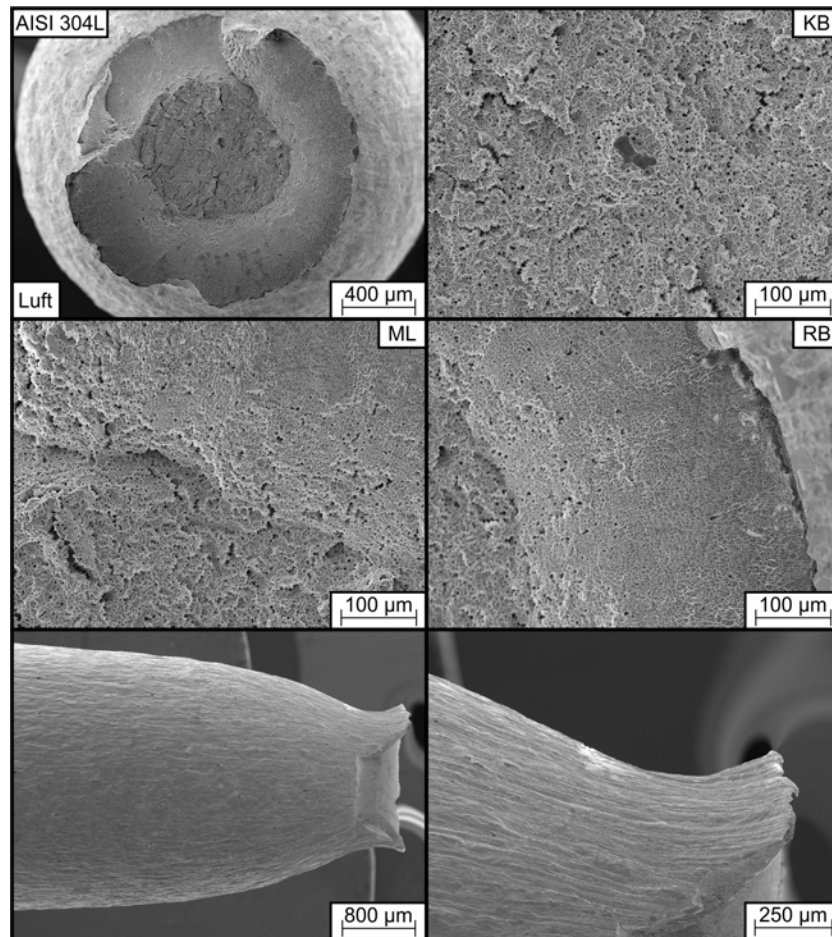
**Abbildung 46:** Stereomikroskopische Abbildungen von den seitlich aufgenommenen Bruchflächen der stabilen Legierungen 305mod und 316mod. Links dargestellt sind die Bruchoberflächen der in Luft gezogenen Proben und rechts die der unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre geprüften Zugproben.



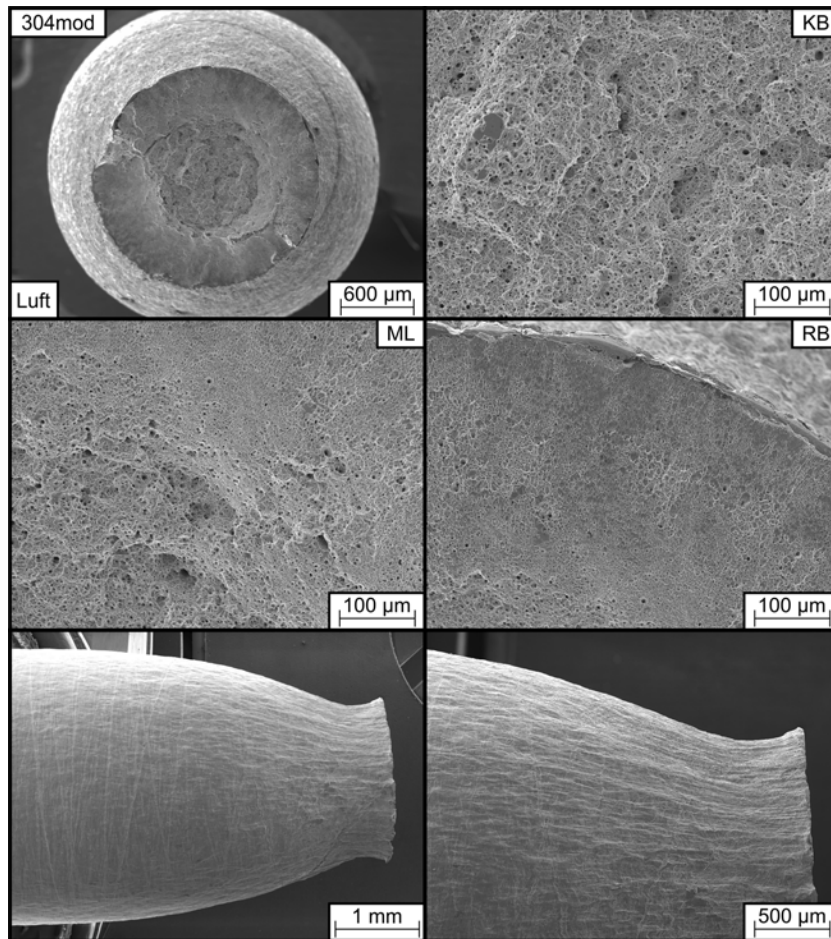
**Abbildung 47:** Stereomikroskopische Abbildungen von den seitlich aufgenommenen Bruchflächen der optimierten instabilen Modelllegierung 304opti. Links dargestellt ist die Bruchoberfläche der in Luft geprüften Probe und rechts die der zunächst unter  $H_2$ -Atmosphäre gezogenen und anschließend in Luft gerissenen Zugproben.



**Abbildung 48:** Topografische Aufnahmen der Zugprobenoberflächen im Bruchbereich aller untersuchten Modelllegierungen. Unterschieden wird zwischen Proben, welche in Luft gezogen wurden, und Proben nach Zugversuchen unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre.

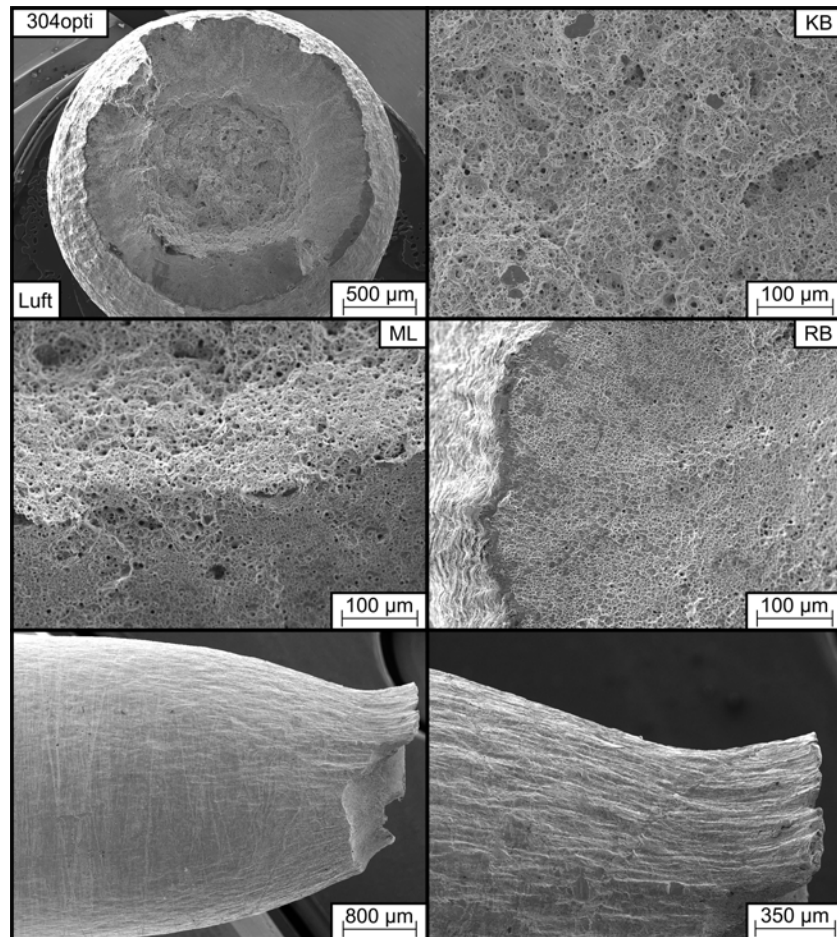


**Abbildung 49:** Übersichts- und Detailaufnahmen der Bruchfläche im SE-Kontrast vom Legierungssystem AISI 304L nach dem Zugversuch in Luft bei RT. Dargestellt sind die Draufsicht und Seitenansicht, die im Wesentlichen die Bruchfläche sowie den Einschnürungsbereich abbilden. Innerhalb der Draufsicht wurden der Kernbereich (KB), die Mittellage (ML) und der Randbereich (RB) untersucht.

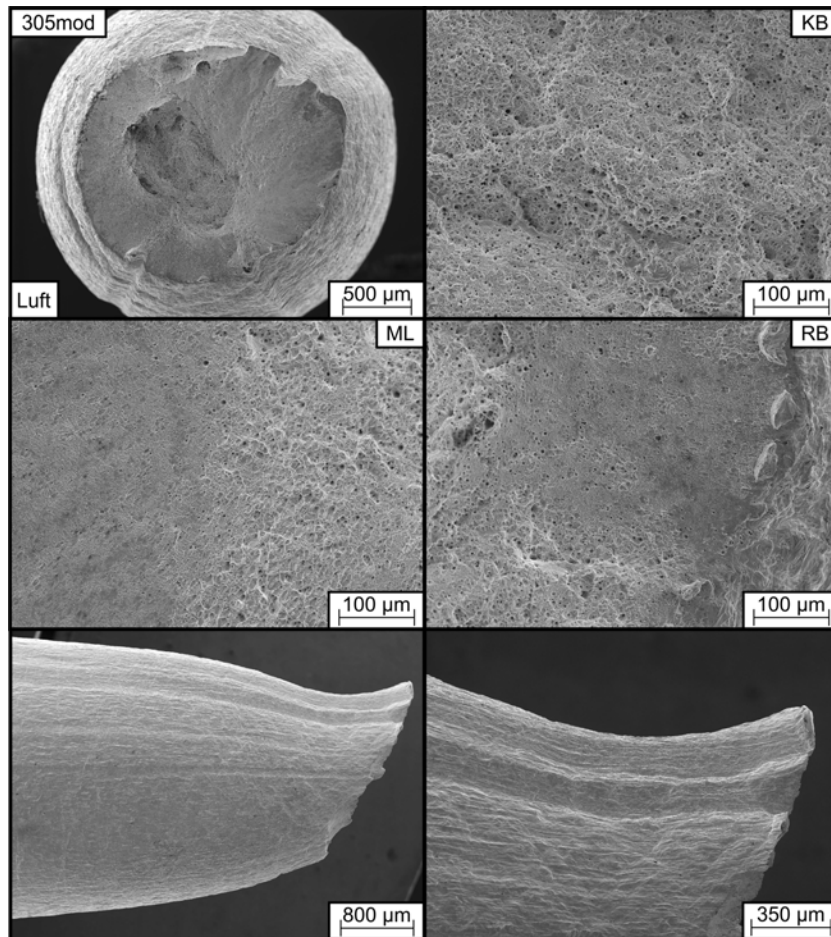


**Abbildung 50:** Übersichts- und Detailaufnahmen der Bruchfläche im SE-Kontrast vom Legierungssystem 304mod nach dem Zugversuch in Luft bei RT. Dargestellt sind die Draufsicht und Seitenansicht, die im Wesentlichen die Bruchfläche sowie den Einschnürungsbereich abbilden. Innerhalb der Draufsicht wurden der Kernbereich (KB), die Mittellage (ML) und der Randbereich (RB) untersucht.

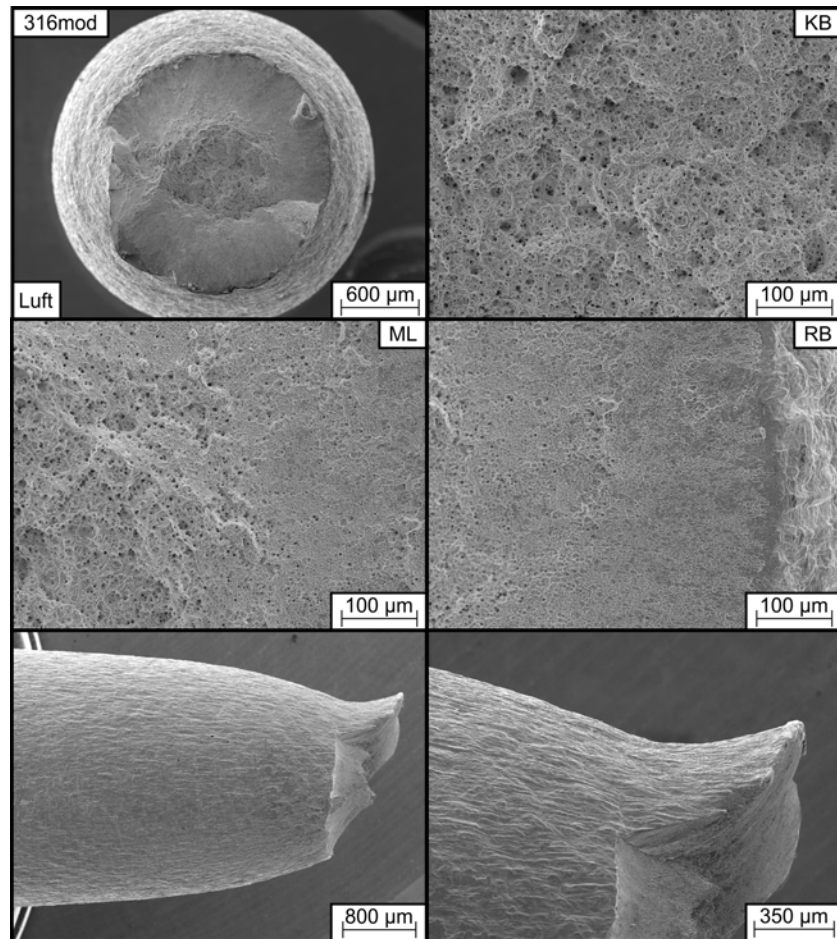




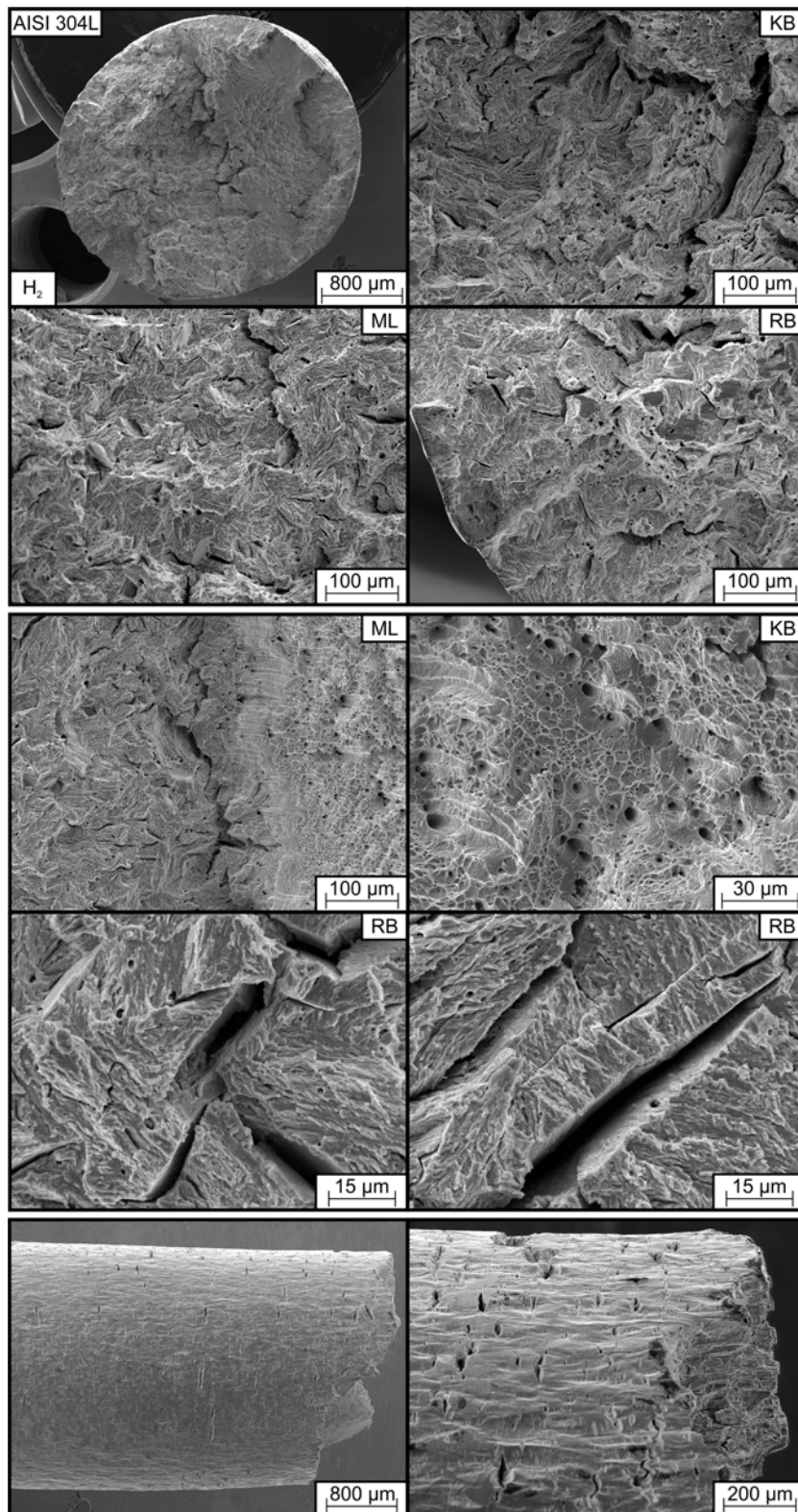
**Abbildung 51:** Übersichts- und Detailaufnahmen der Bruchfläche im SE-Kontrast vom Legierungssystem 304opti nach dem Zugversuch in Luft bei RT. Dargestellt sind die Draufsicht und Seitenansicht, die im Wesentlichen die Bruchfläche sowie den Einschnürungsbereich abbilden. Innerhalb der Draufsicht wurden der Kernbereich (KB), die Mittellage (ML) und der Randbereich (RB) untersucht.



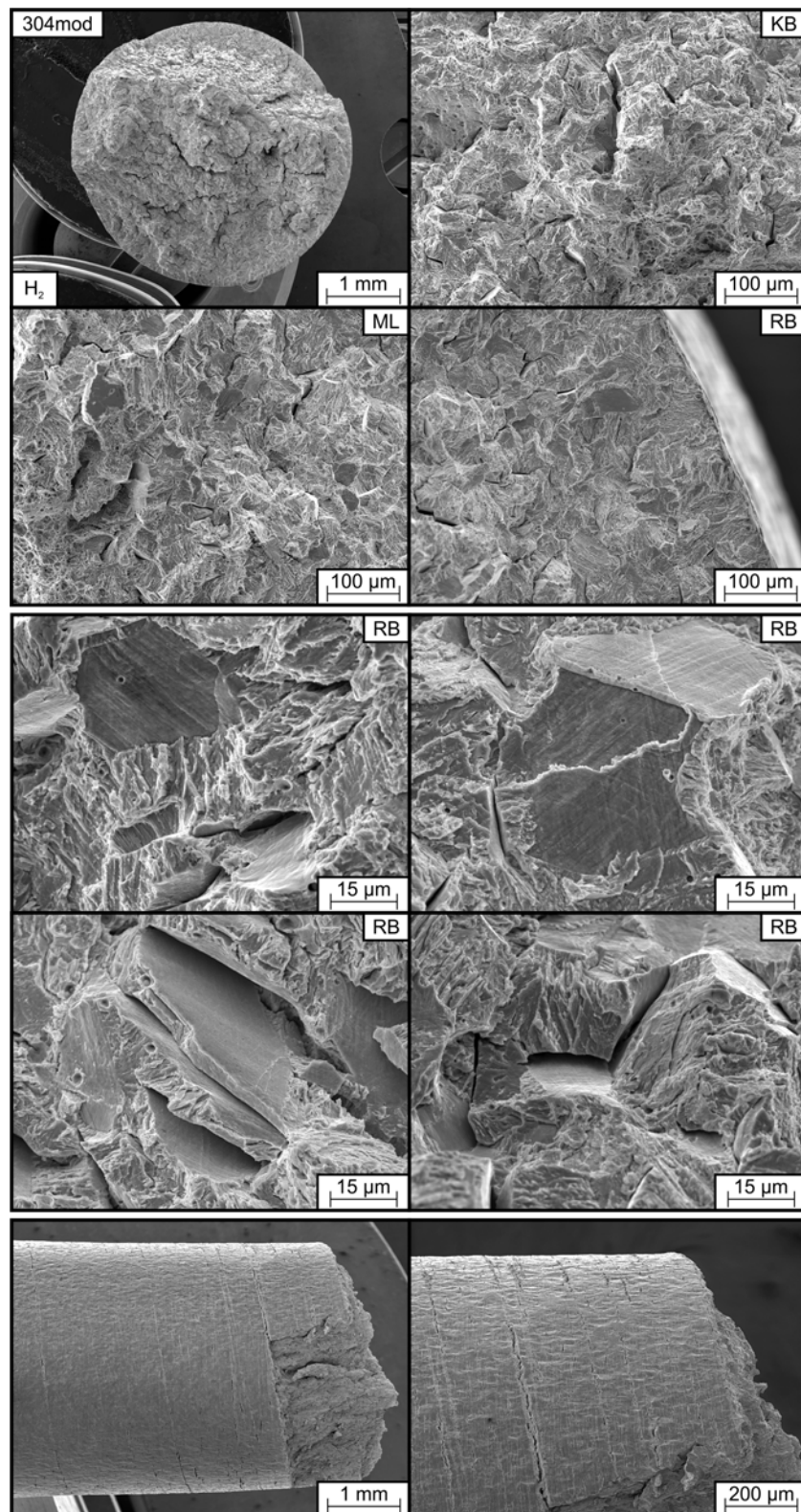
**Abbildung 52:** Übersichts- und Detailaufnahmen der Bruchfläche im SE-Kontrast vom Legierungssystem 305mod nach dem Zugversuch in Luft bei RT. Dargestellt sind die Draufsicht und Seitenansicht, die im Wesentlichen die Bruchfläche sowie den Einschnürungsbereich abbilden. Innerhalb der Draufsicht wurden der Kernbereich (KB), die Mittellage (ML) und der Randbereich (RB) untersucht.



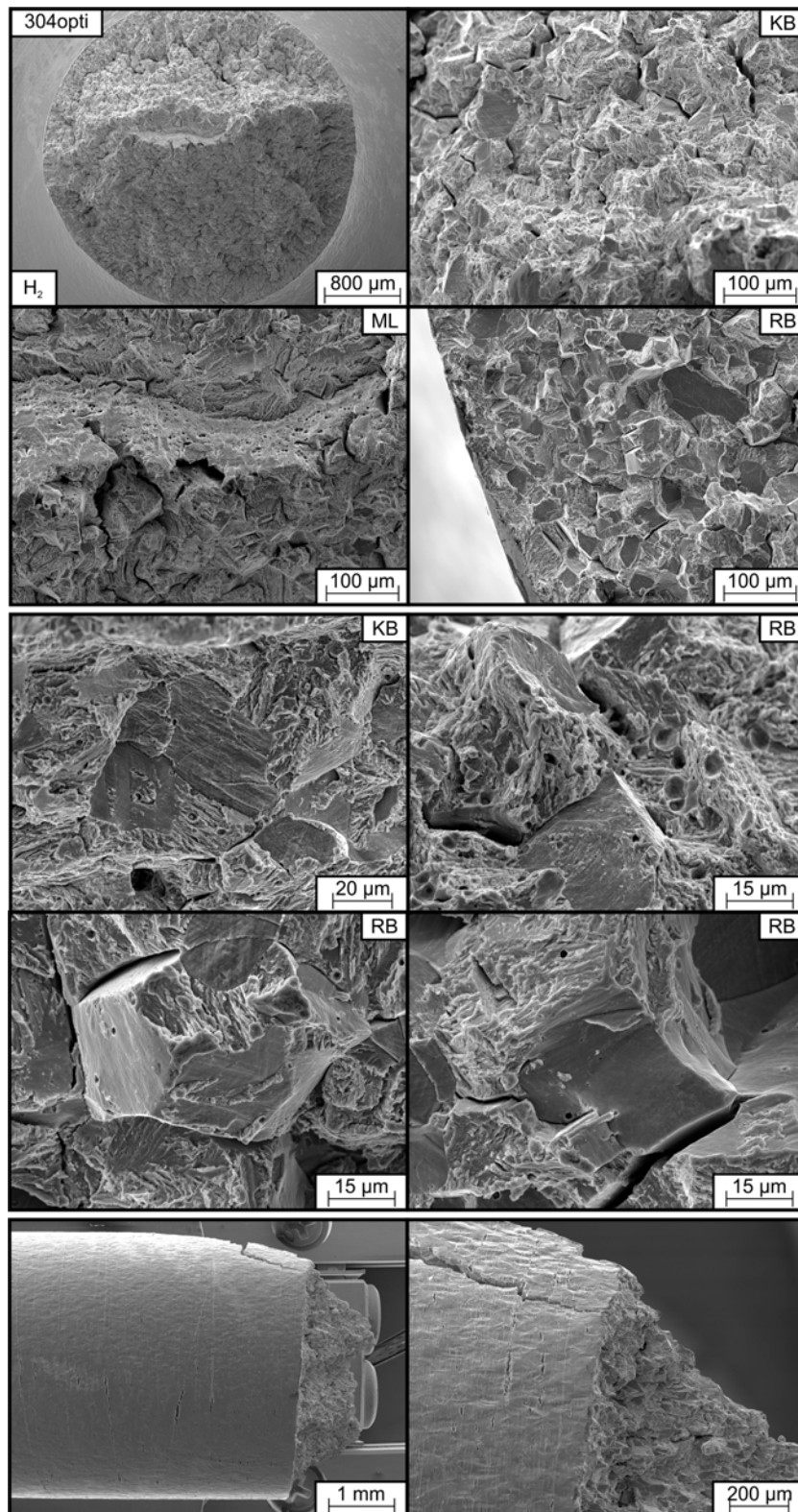
**Abbildung 53:** Übersichts- und Detailaufnahmen der Bruchfläche im SE-Kontrast vom Legierungssystem 316mod nach dem Zugversuch in Luft bei RT. Dargestellt sind die Draufsicht und Seitenansicht, die im Wesentlichen die Bruchfläche sowie den Einschnürungsbereich abbilden. Innerhalb der Draufsicht wurden der Kernbereich (KB), die Mittellage (ML) und der Randbereich (RB) untersucht.



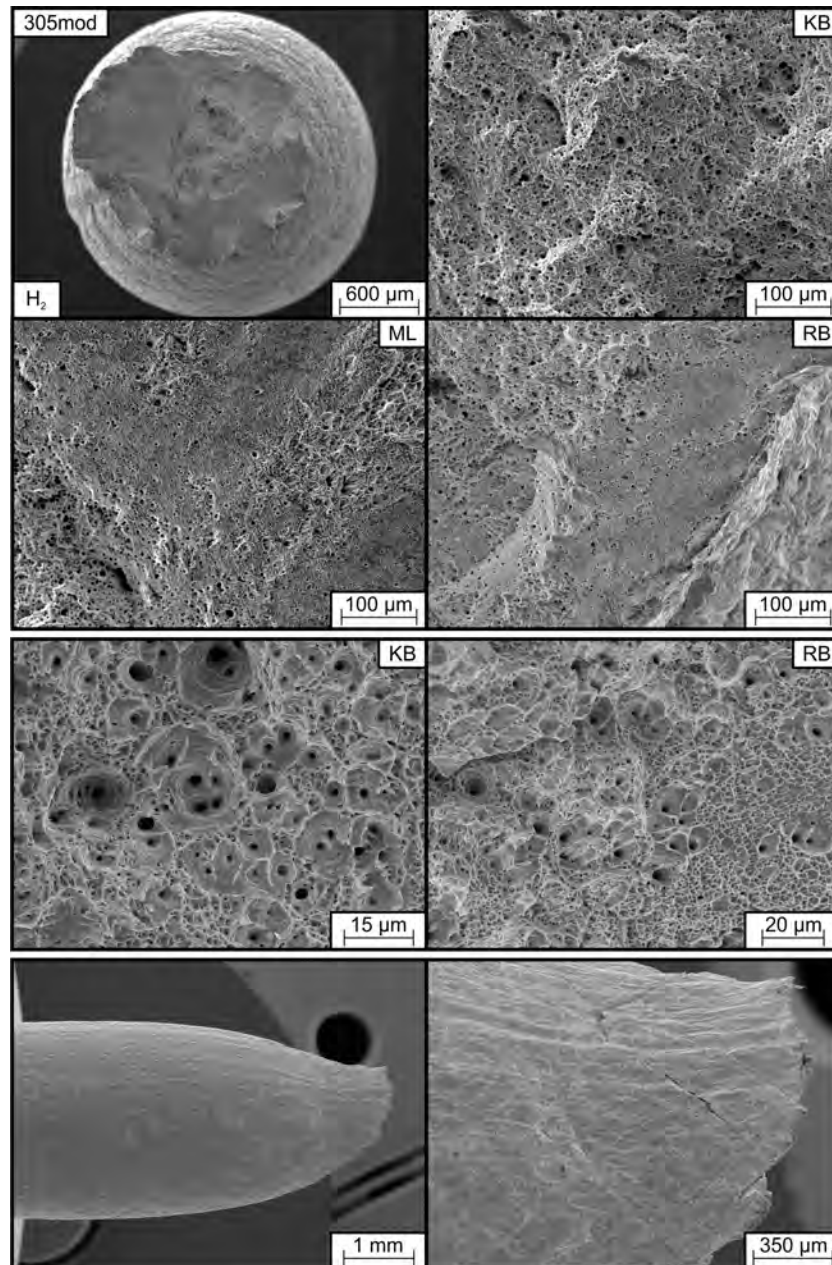
**Abbildung 54:** Übersichts- und Detailaufnahmen der Bruchfläche im SE-Kontrast vom Legierungssystem AISI 304L nach dem Zugversuch unter 10 MPa H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre bei RT. Dargestellt sind die Draufsicht und Seitenansicht, die im Wesentlichen die Bruchfläche sowie den Einschnürungsbereich abbilden. Innerhalb der Draufsicht wurden der Kernbereich (KB), die Mittellage (ML) und der Randbereich (RB) untersucht.



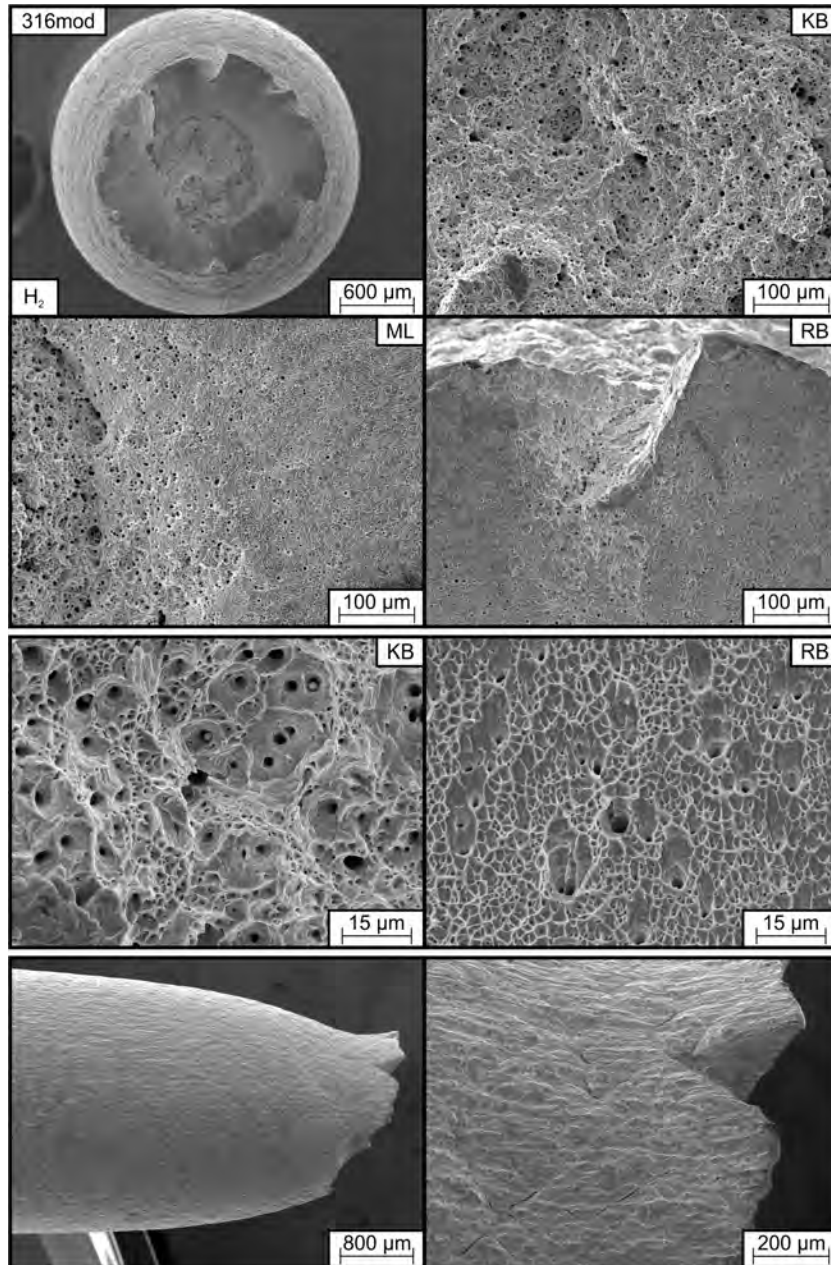
**Abbildung 55:** Übersichts- und Detailaufnahmen der Bruchfläche im SE-Kontrast vom Legierungssystem 304mod nach dem Zugversuch unter 10 MPa H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre bei RT. Dargestellt sind die Draufsicht und Seitenansicht, die im Wesentlichen die Bruchfläche sowie den Einschnürungsbereich abbilden. Innerhalb der Draufsicht wurden der Kernbereich (KB), die Mittellage (ML) und der Randbereich (RB) untersucht.



**Abbildung 56:** Übersichts- und Detailaufnahmen der Bruchfläche im SE-Kontrast vom Legierungssystem 304opti nach dem Zugversuch unter 10 MPa H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre bei RT. Dargestellt sind die Draufsicht und Seitenansicht, die im Wesentlichen die Bruchfläche sowie den Einschnürungsbereich abbilden. Innerhalb der Draufsicht wurden der Kernbereich (KB), die Mittellage (ML) und der Randbereich (RB) untersucht.

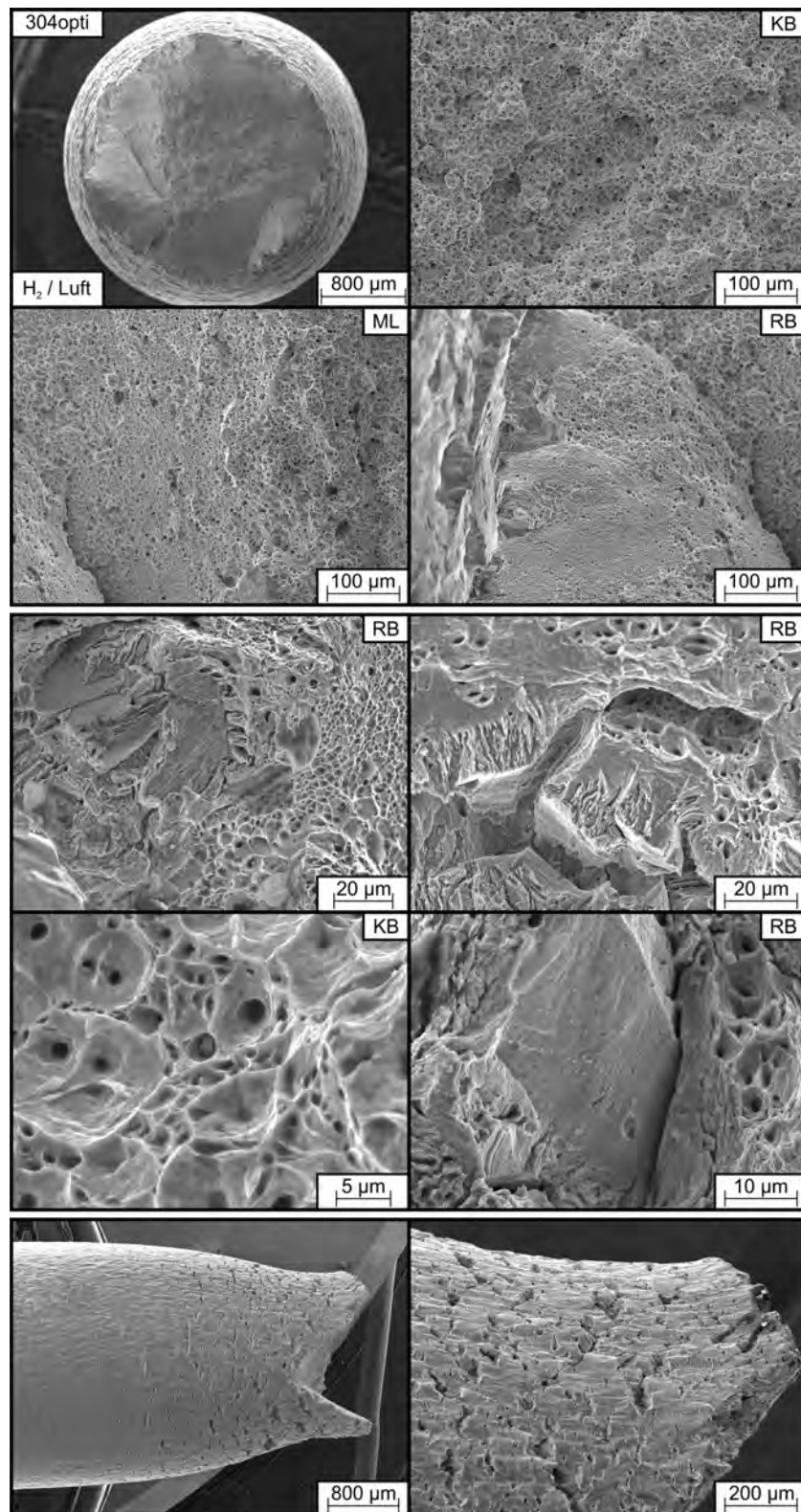


**Abbildung 57:** Übersichts- und Detailaufnahmen der Bruchfläche im SE-Kontrast vom Legierungssystem 305mod nach dem Zugversuch unter 10 MPa H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre bei RT. Dargestellt sind die Draufsicht und Seitenansicht, die im Wesentlichen die Bruchfläche sowie den Einschnürungsbereich abbilden. Innerhalb der Draufsicht wurden der Kernbereich (KB), die Mittellage (ML) und der Randbereich (RB) untersucht.

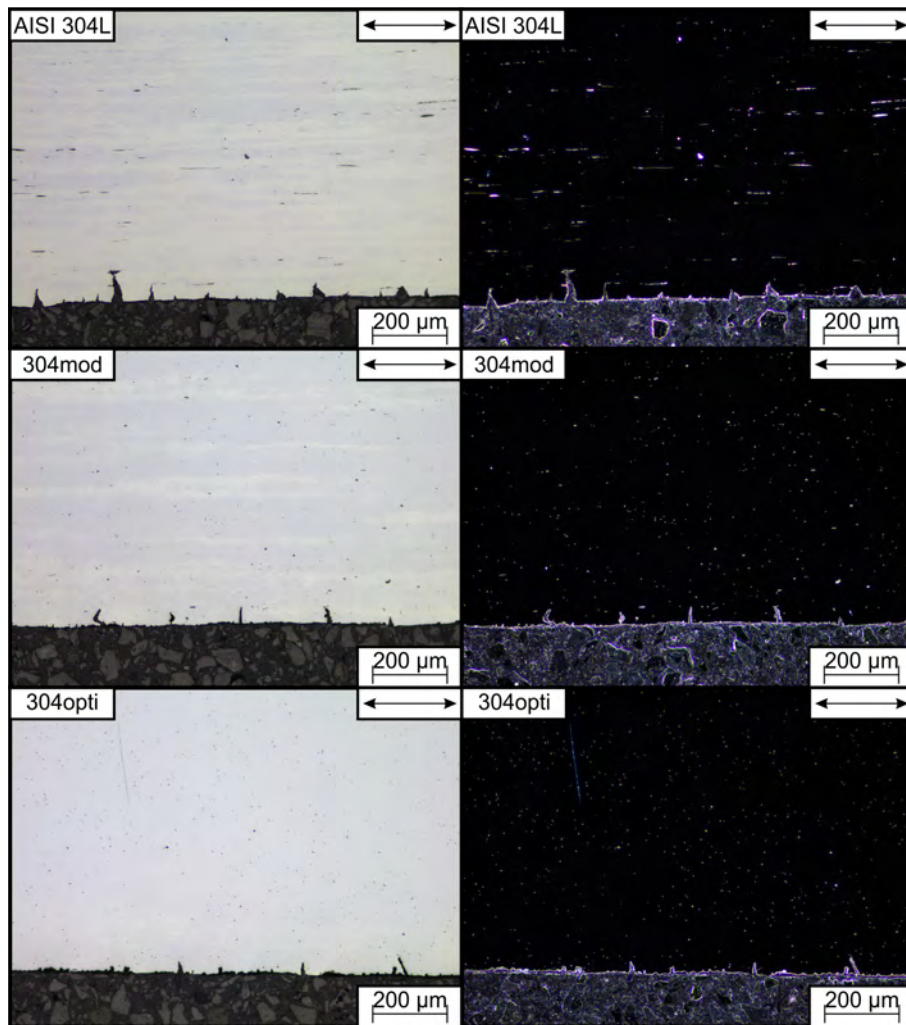


**Abbildung 58:** Übersichts- und Detailaufnahmen der Bruchfläche im SE-Kontrast vom Legierungssystem 316mod nach dem Zugversuch unter 10 MPa H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre bei RT. Dargestellt sind die Draufsicht und Seitenansicht, die im Wesentlichen die Bruchfläche sowie den Einschnürungsbereich abbilden. Innerhalb der Draufsicht wurden der Kernbereich (KB), die Mittellage (ML) und der Randbereich (RB) untersucht.

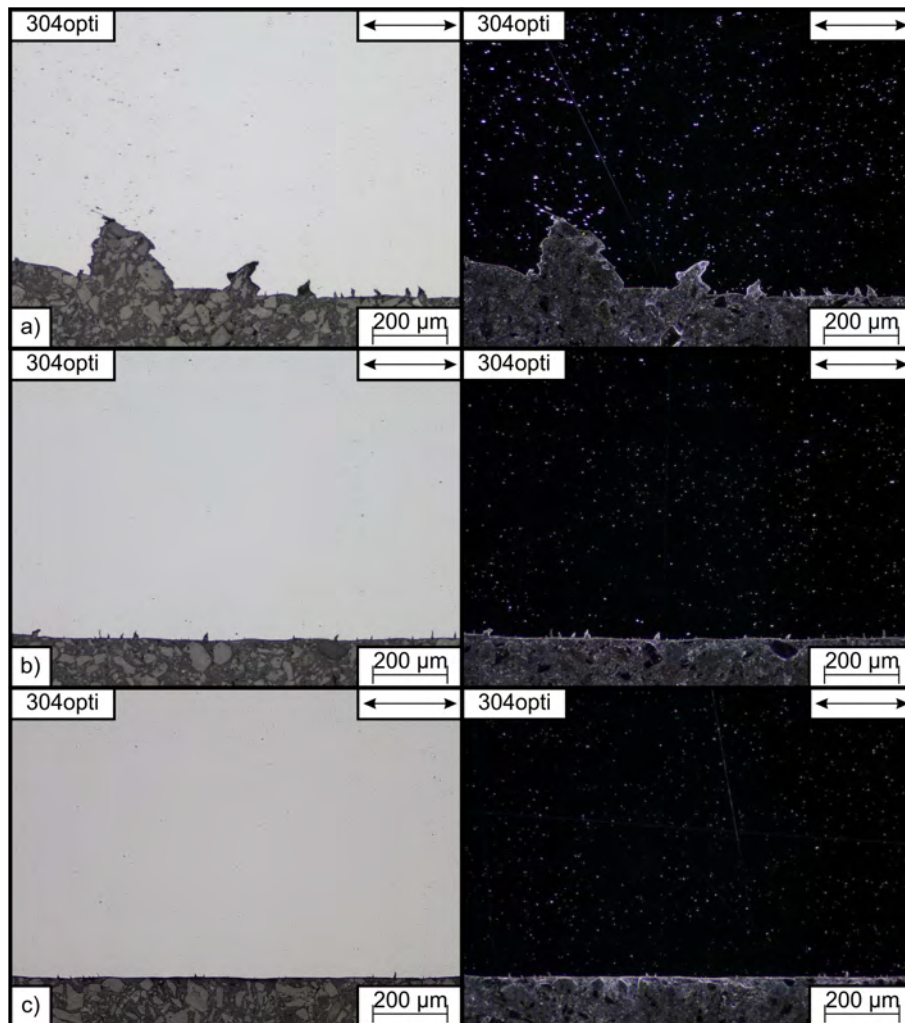




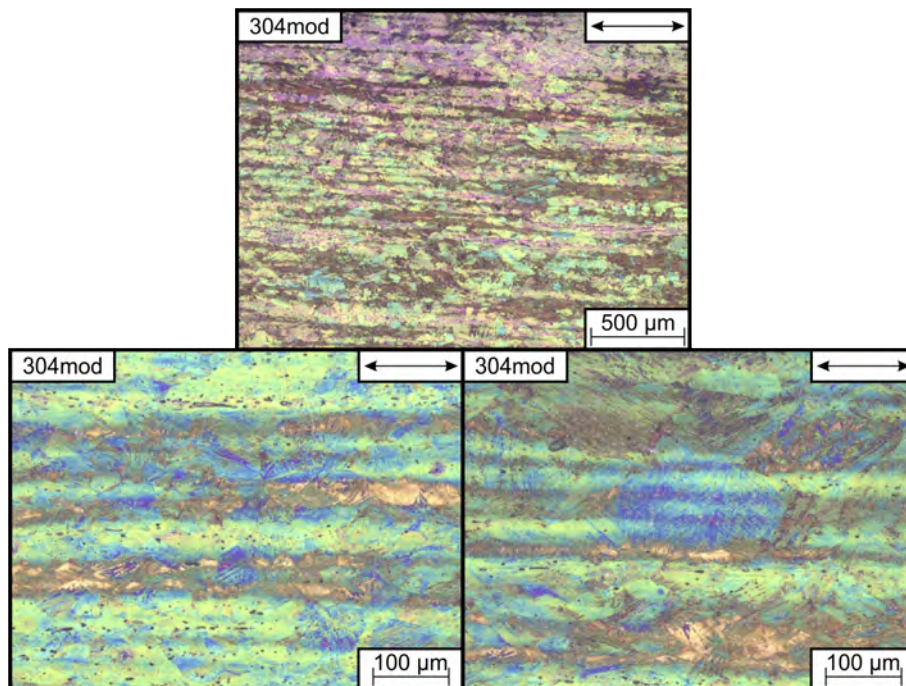
**Abbildung 59:** Übersichts- und Detailaufnahmen der Bruchfläche im SE-Kontrast vom Legierungssystem 304opti nach dem Zugversuch unter 10 MPa H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre bis zum Erreichen der Zugfestigkeit und dem anschließenden Materialversagen in Luft bei RT. Dargestellt sind die Draufsicht und Seitenansicht, die im Wesentlichen die Bruchfläche sowie den Einschnürungsbereich abbilden. Innerhalb der Draufsicht wurden der Kernbereich (KB), die Mittellage (ML) und der Randbereich (RB) untersucht.



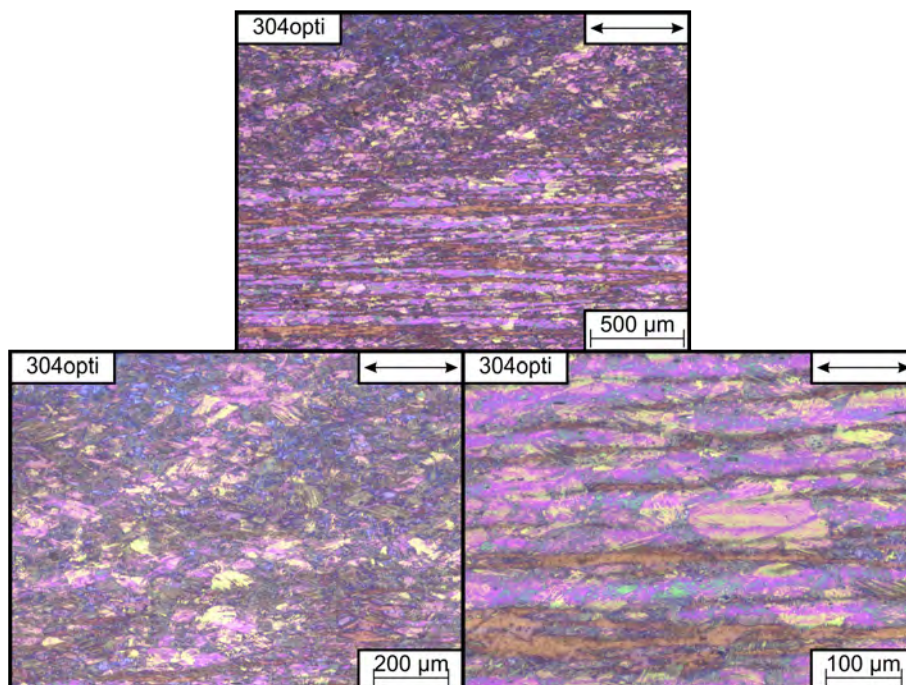
**Abbildung 60:** Lichtmikroskopische Aufnahmen vom oberflächennahen Gefügebereich der unter H<sub>2</sub>-Druckgasatmosphäre gezogenen Proben AISI 304L, 304mod und 304opti. Links dargestellt sind die Aufnahmen im Hellfeld, während die Abbildungen rechts Aufnahmen im Dunkelfeld zeigen.



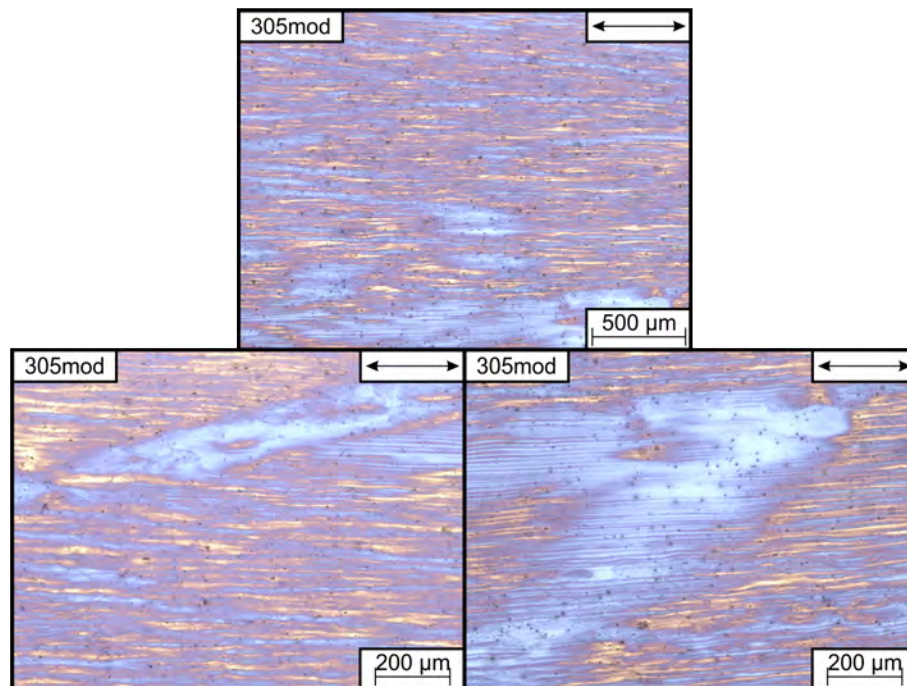
**Abbildung 61:** Lichtmikroskopische Aufnahmen vom oberflächennahen Gefügebereich der unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre gezogenen und in Luft gebrochenen Probe 304opti. Links dargestellt sind die Aufnahmen im Hellfeld, während die Abbildungen rechts Aufnahmen im Dunkelfeld zeigen. Dabei bildet a) den Bereich der Einschnürung unmittelbar vor der Bruchfläche ab. In b) das Gefüge im Übergangsbereich von der Gleichmaßdehnung zur Einschnürung und c) zeigt das Gefüge in der Zone der Gleichmaßdehnung.



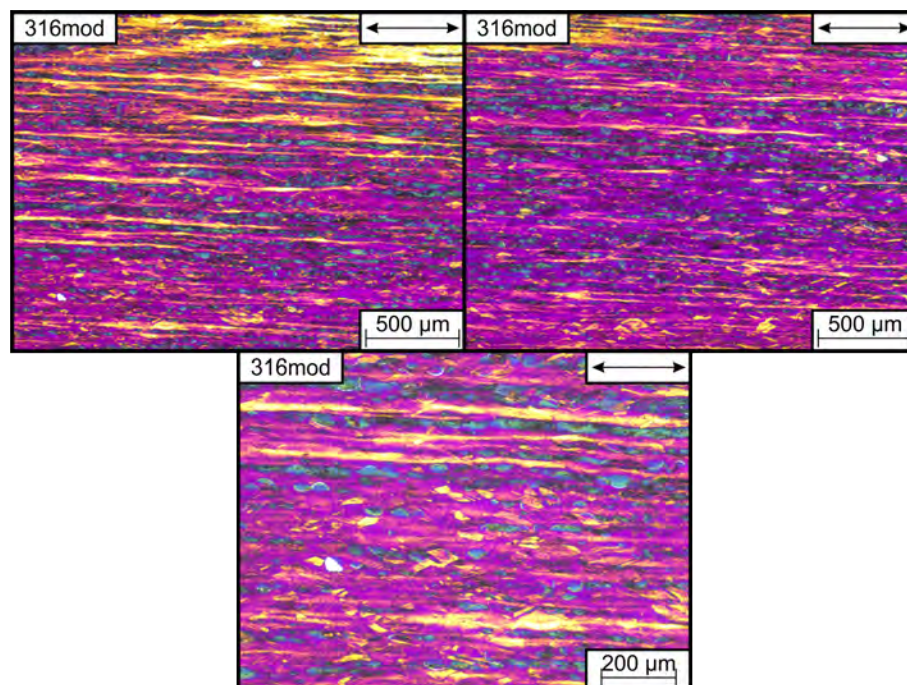
**Abbildung 62:** Gemäß Lichtenegger & Bloech entwickeltes Gefüge der Legierung 304mod im radialen Querschliff nach dem Zugversuch unter  $H_2$ -Atmosphäre. Oben abgebildet ist eine Übersichtsaufnahme, während die beiden unteren Abbildungen Detailaufnahmen darstellen. Der Austenit ist braun bis blau entwickelt. Mikroseigerungen äußern sich durch eine Farbänderung in Richtung hellerer Farbtöne.



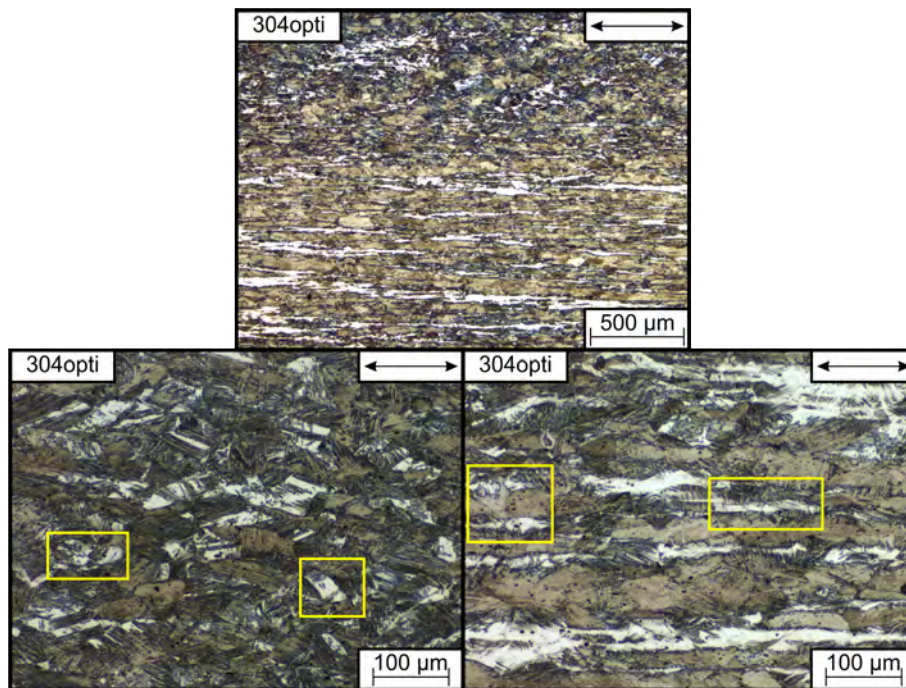
**Abbildung 63:** Gemäß Lichtenegger & Bloech entwickeltes Gefüge der Legierung 304opti im radialen Querschliff nach dem Zugversuch unter  $H_2$ -Atmosphäre. Oben abgebildet ist eine Übersichtsaufnahme, während die beiden unteren Abbildungen Detailaufnahmen des oberen Übersichtsbereichs (links) und des unteren Übersichtsbereichs (rechts) darstellen. Der Austenit ist braun bis blau entwickelt. Mikroseigerungen äußern sich durch eine Farbänderung in Richtung hellerer Farbtöne.



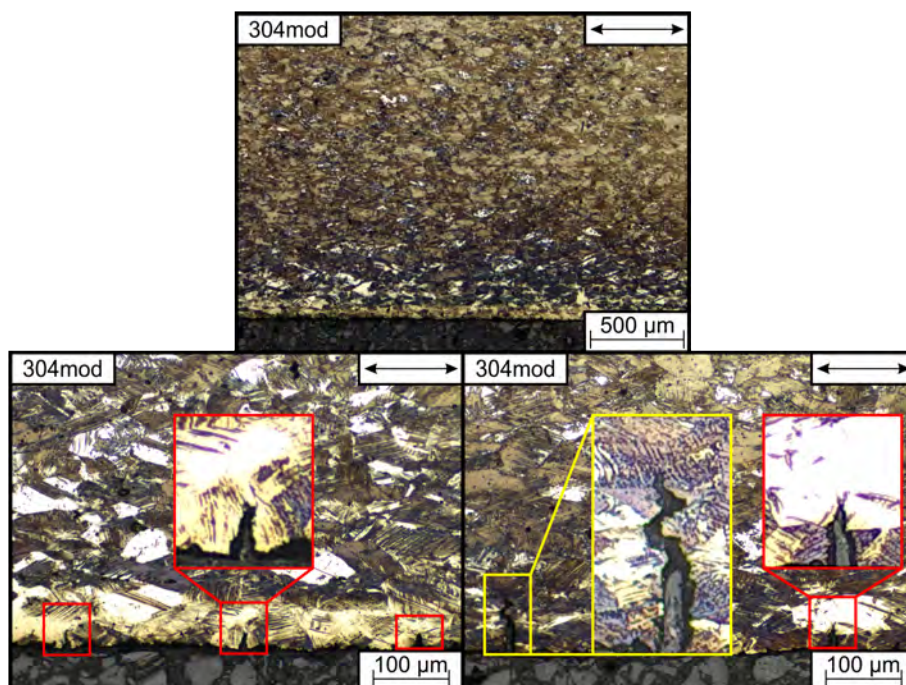
**Abbildung 64:** Gemäß Lichtenegger & Bloech entwickeltes Gefüge der Legierung 305mod im radialen Querschliff nach dem Zugversuch unter  $H_2$ -Atmosphäre. Oben abgebildet ist eine Übersichtsaufnahme, während die beiden unteren Abbildungen Detailaufnahmen darstellen. Der Austenit ist braun bis blau entwickelt. Mikroreigerungen äußern sich durch eine Farbänderung in Richtung hellerer Farbtöne.



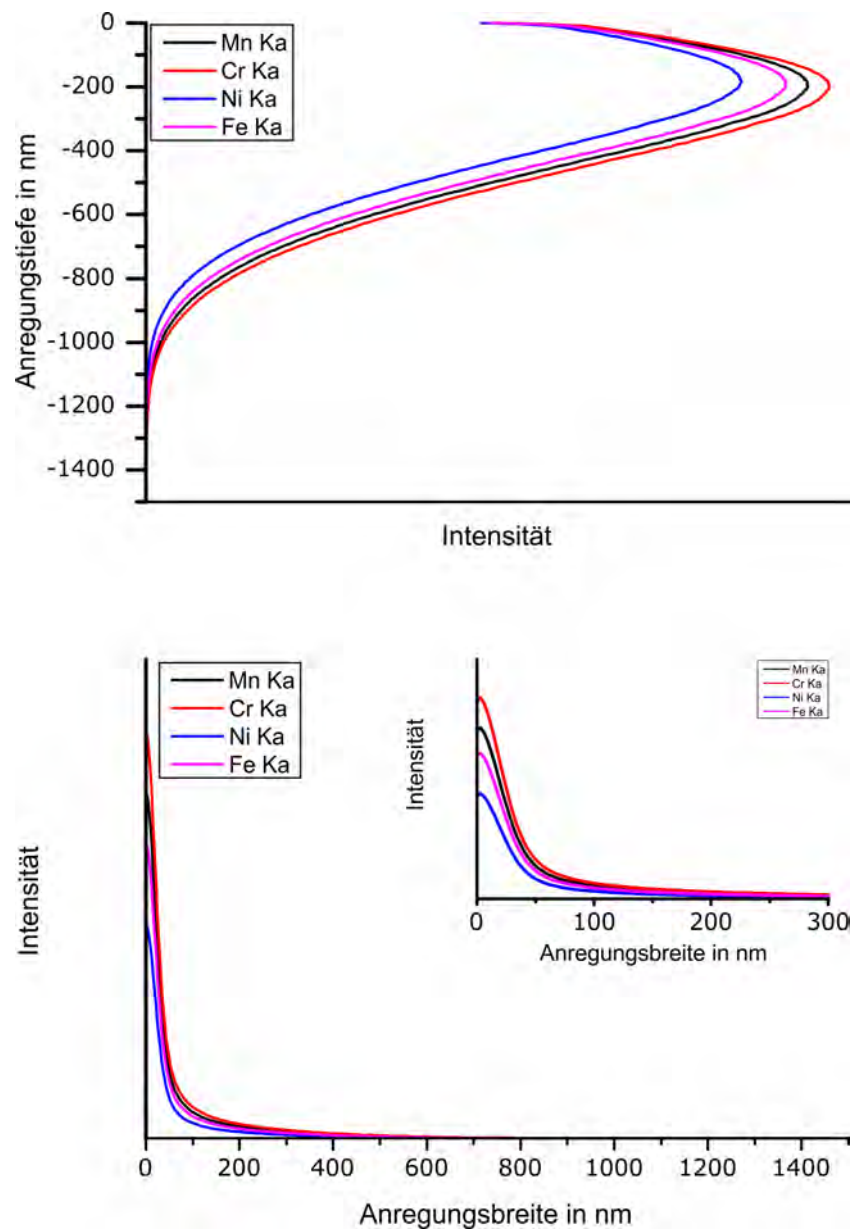
**Abbildung 65:** Gemäß Beraha II entwickeltes Gefüge der Legierung 316mod im radialen Querschliff nach dem Zugversuch unter  $H_2$ -Atmosphäre. Abgebildet sind zwei Übersichtsaufnahmen, während die untere Abbildung eine Detailaufnahme darstellt. Der Austenit ist braun bis rotbraun entwickelt. An Legierungselementen angereicherte Zonen erscheinen heller, während verarmte Bereiche dunkler dargestellt werden.



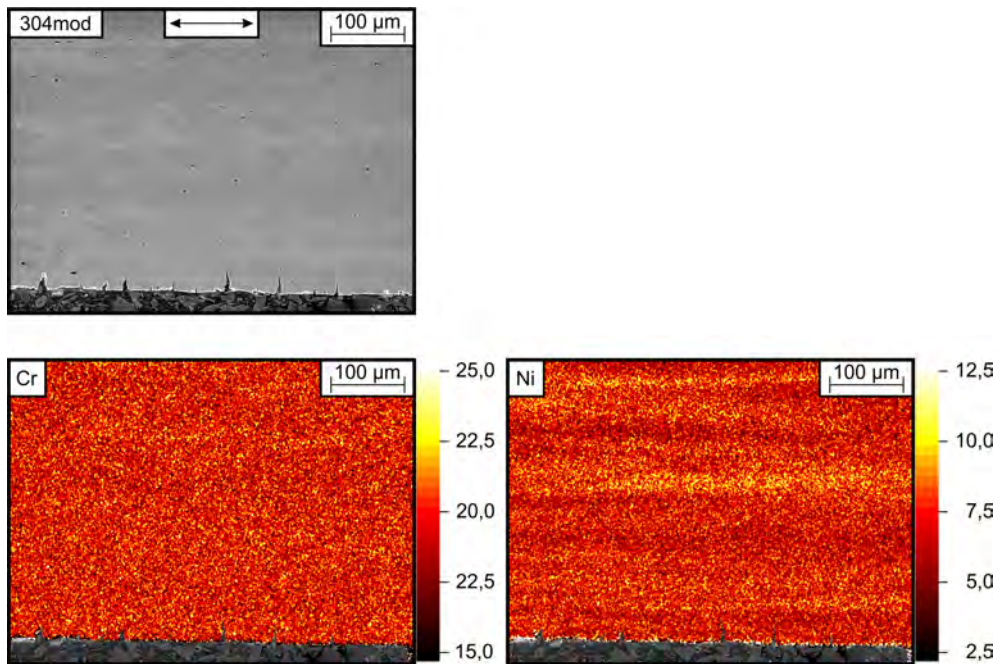
**Abbildung 66:** Gemäß Beraha I entwickeltes Gefüge der Legierung 304opti im radialen Querschliff nach dem Zugversuch unter  $H_2$ -Atmosphäre. Oben abgebildet ist eine Übersichtsaufnahme, während die beiden unteren Abbildungen Detailaufnahmen des oberen Übersichtsbereichs (links) und des unteren Übersichtsbereichs (rechts) darstellen. Der Martensit ist braun bis blau entwickelt, die austenitische Phase wird hingegen nicht angegriffen und bleibt weiß. Markiert sind partiell umgewandelte Körner.



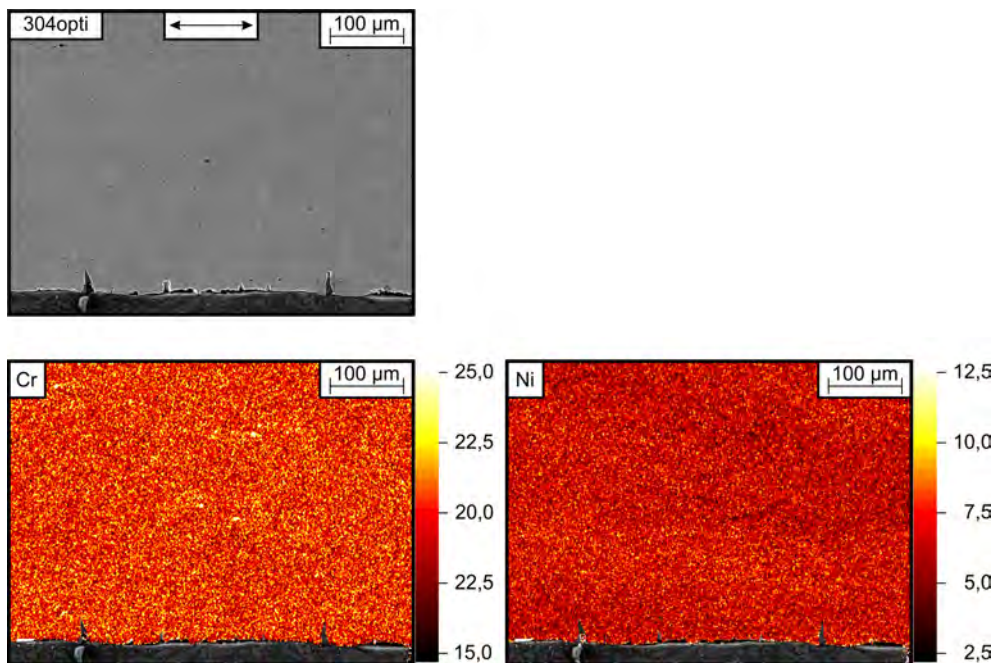
**Abbildung 67:** Gemäß Beraha I entwickeltes Gefüge der Legierung 304mod im radialen Querschliff nach dem Zugversuch unter  $H_2$ -Atmosphäre. Die Abbildungen beziehen sich auf den Randbereich der Zugprobe, den Bereich der Oberflächenrisse. Oben abgebildet ist eine Übersichtsaufnahme, die beiden unteren Abbildungen sind Detailaufnahmen des Randbereichs und zeigen den Verlauf der in das Volumen eindringenden Oberflächenrisse. Der Martensit ist braun bis blau entwickelt, die austenitische Phase wird hingegen nicht angegriffen und bleibt weiß.



**Abbildung 68:** Simulierte Anregungstiefe und radiale Anregungsbreite der durch die Wechselwirkung mit dem Primärelektronenstrahl aus den untersuchten Legierungen emittierten Röntgenstrahlen zur Optimierung der EDX-Analysen.

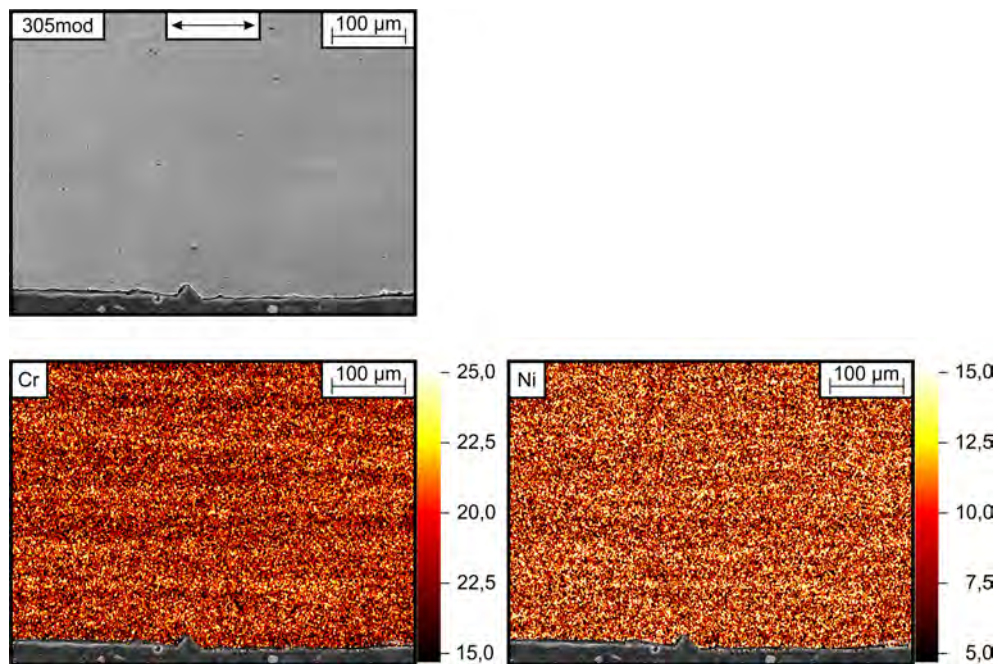


**Abbildung 69:** Lokale Gefügeaufnahme des oberflächennahen Bereichs der unter  $H_2$ -Atmosphäre gezogenen Probe vom Typ 304mod im SE-Kontrast sowie die dazugehörigen Elementverteilungskarten der LE Cr und Ni in Ma.-%. Die Pfeilrichtung gibt die Verformungsrichtung an.

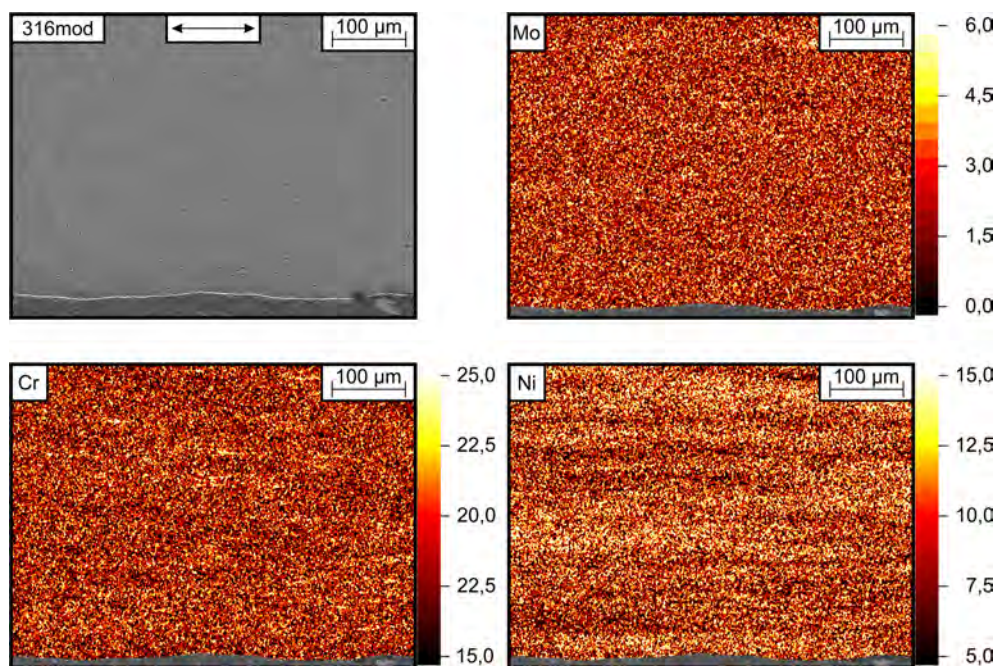


**Abbildung 70:** Lokale Gefügeaufnahme des oberflächennahen Bereichs der unter  $H_2$ -Atmosphäre gezogenen Probe vom Typ 304opti im SE-Kontrast sowie die dazugehörigen Elementverteilungskarten der LE Cr und Ni in Ma.-%. Die Pfeilrichtung gibt die Verformungsrichtung an.

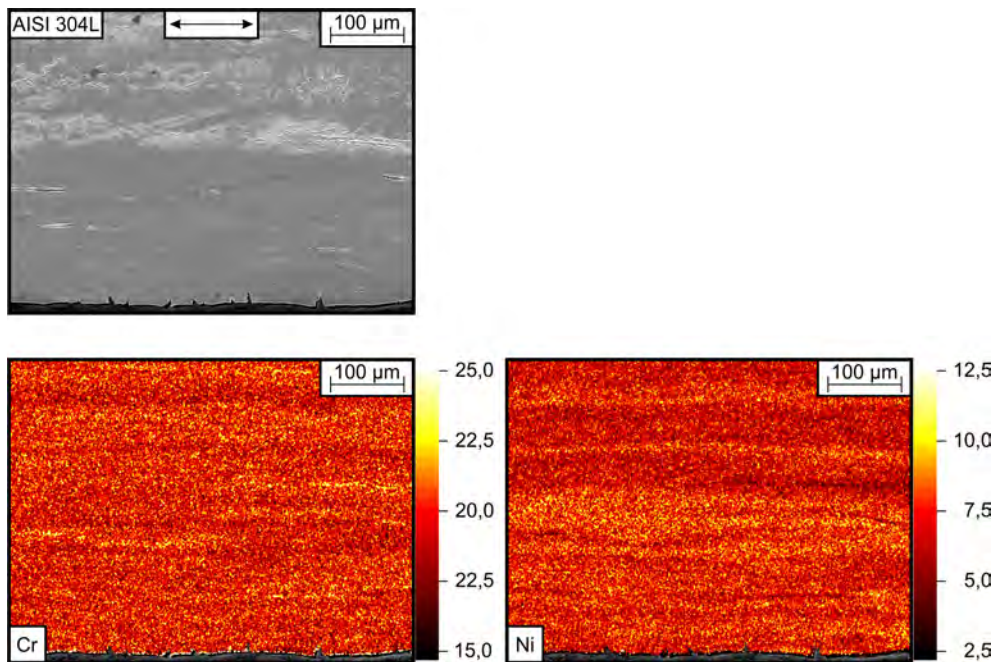




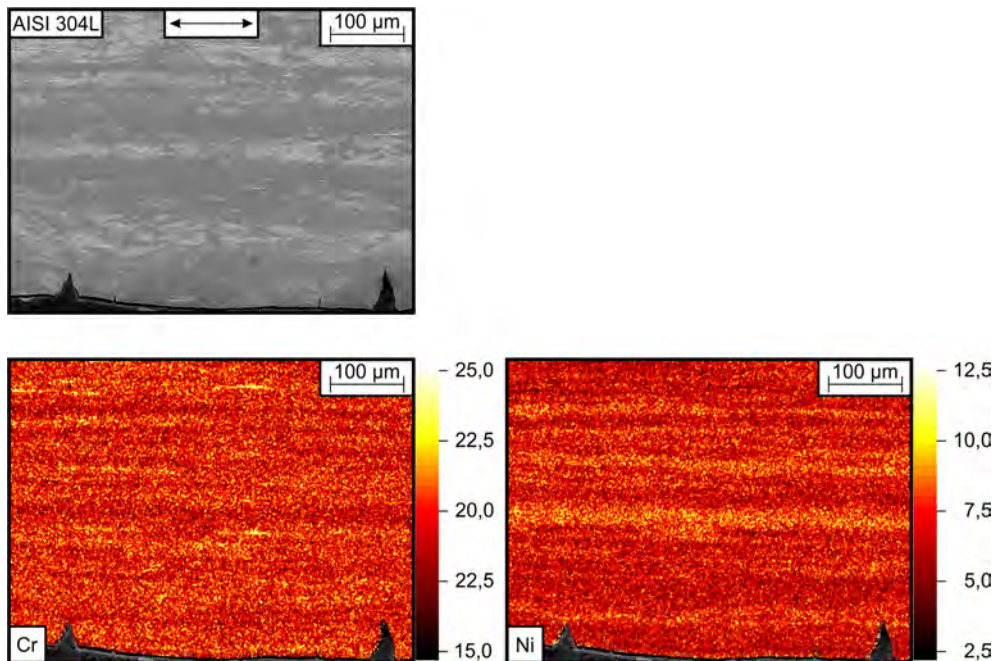
**Abbildung 71:** Lokale Gefügaufnahme des oberflächennahen Bereichs der unter  $H_2$ -Atmosphäre gezogenen Probe vom Typ 305mod im SE-Kontrast sowie die dazugehörigen Elementverteilungskarten der LE Cr und Ni in Ma.-%. Die Pfeilrichtung gibt die Verformungsrichtung an.



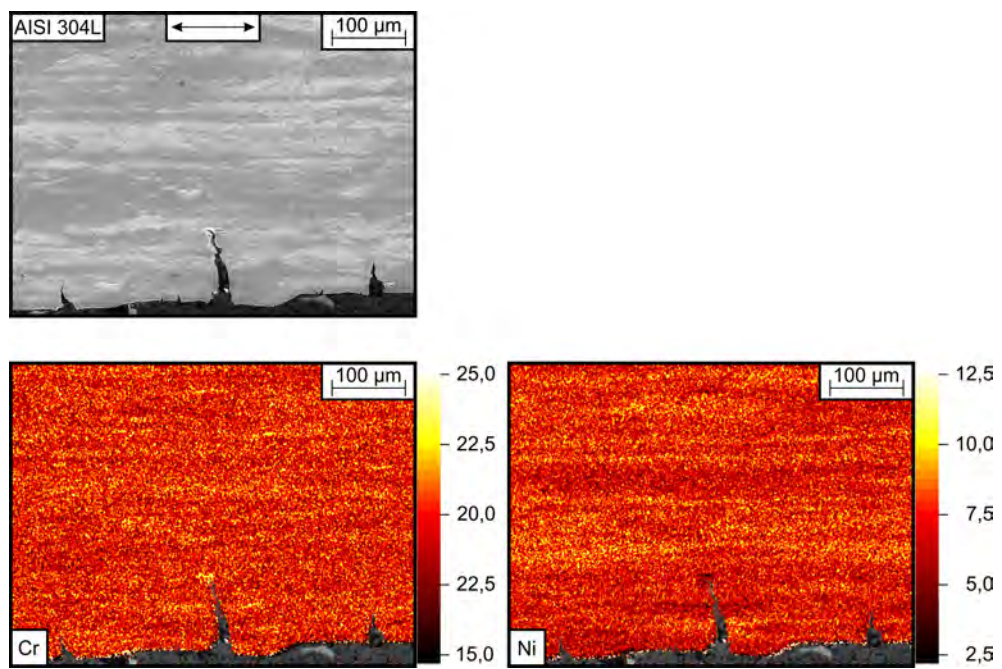
**Abbildung 72:** Lokale Gefügaufnahme des oberflächennahen Bereichs der unter  $H_2$ -Atmosphäre gezogenen Probe vom Typ 316mod im SE-Kontrast sowie die dazugehörigen Elementverteilungskarten der LE Cr, Ni und Mo in Ma.-%. Die Pfeilrichtung gibt die Verformungsrichtung an.



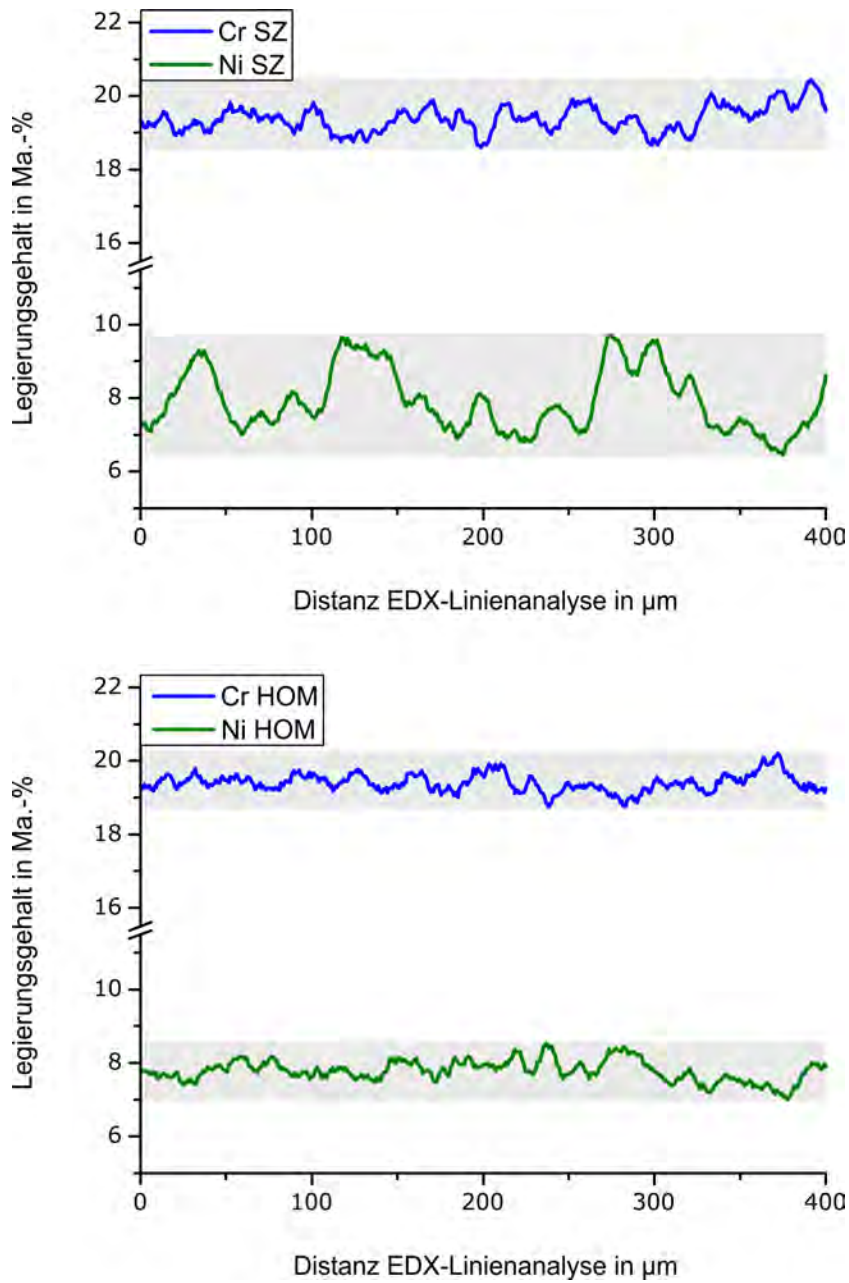
**Abbildung 73:** Lokale Gefügeaufnahme des oberflächennahen Bereichs der unter  $H_2$  gezogenen Probe vom Typ AISI 304L im SE-Kontrast sowie die dazugehörigen Elementverteilungskarten der LE Cr und Ni in Ma.-%. Die Pfeilrichtung gibt die Verformungsrichtung an. Dargestellt ist ein Bereich ohne ausgeprägte Oberflächenrisse.



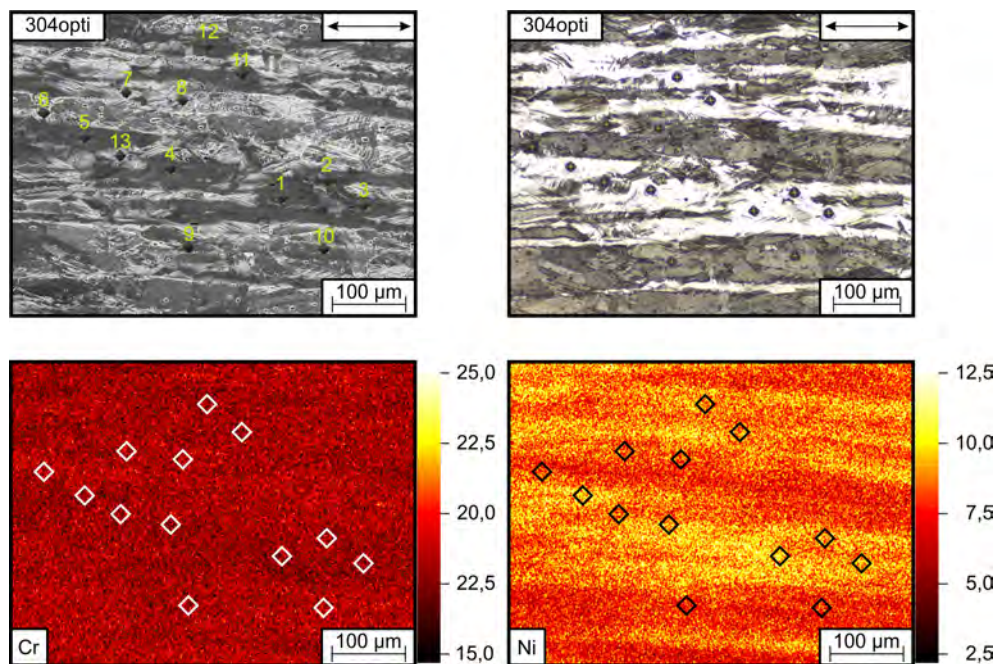
**Abbildung 74:** Lokale Gefügeaufnahme des oberflächennahen Bereichs der unter  $H_2$  gezogenen Probe vom Typ AISI 304L im SE-Kontrast sowie die dazugehörigen Elementverteilungskarten der LE Cr und Ni in Ma.-%. Die Pfeilrichtung gibt die Verformungsrichtung an. Dargestellt ist ein Bereich mit Oberflächenrissen, die in Seigerungszone stoppen.



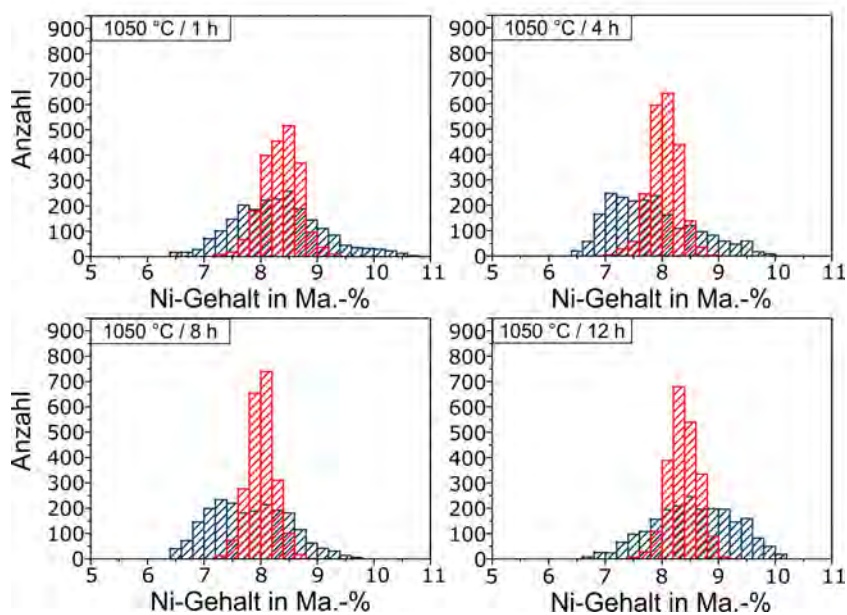
**Abbildung 75:** Lokale Gefügeaufnahme des oberflächennahen Bereichs der unter  $H_2$  gezogenen Probe vom Typ AISI 304L im SE-Kontrast sowie die dazugehörigen Elementverteilungskarten der LE Cr und Ni in Ma.-%. Die Pfeilrichtung gibt die Verformungsrichtung an. Dargestellt ist ein Bereich mit einem ausgeprägten Oberflächenriss, der Seigerungszone durchläuft.



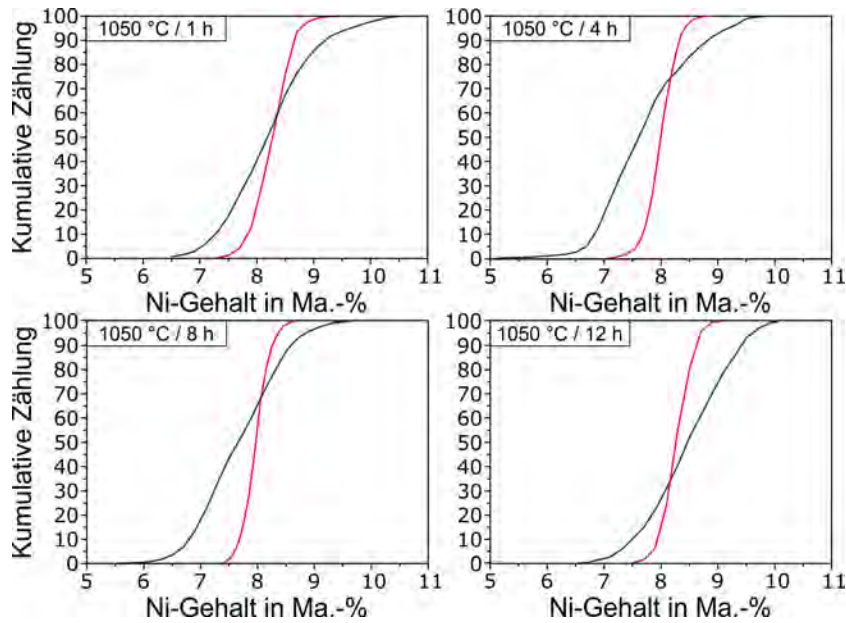
**Abbildung 76:** Lokal via EDX-Linienanalyse gemessene Cr- und Ni-Konzentrationen der Legierung 304opti. Das obere Diagramm zeigt die Konzentrationsverläufe in Zonen mit Seigerungszeilen (SZ), wohingegen das untere den Konzentrationsverlauf der annähernd homogenen Zone (HOM) darstellt (vgl. dazu Abb. 63).



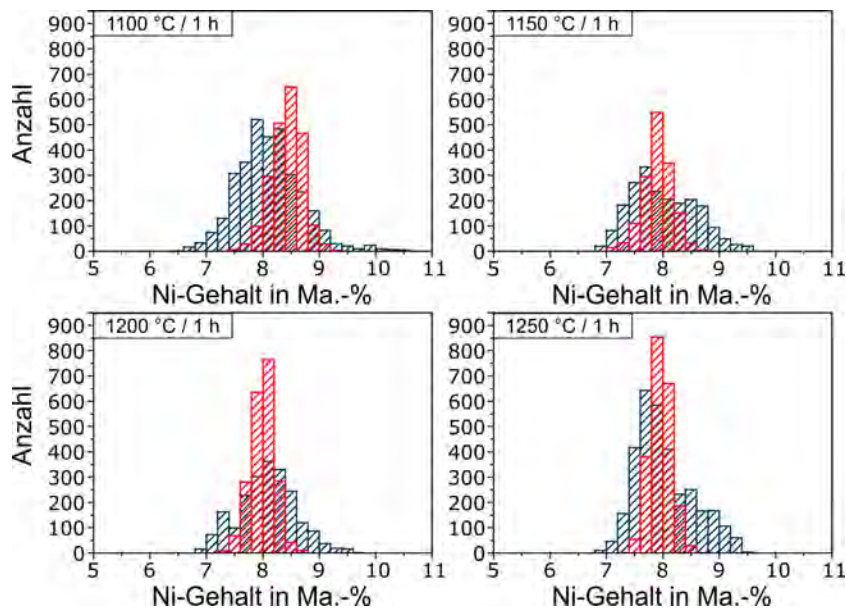
**Abbildung 77:** Lokal analysierte Mikrohärteeindrücke (HV0,05), aufgenommen im SE-Kontrast sowie lichtmikroskopisch (obere Abbildungen). In den unteren Abbildungen sind Elementverteilungskarten von Cr und Ni in Ma.-% der Legierung 304opti dargestellt. In den Verteilungskarten sind die Bereiche der Härteeindrücke markiert. Diese entsprechen auch den mittels EDX-Flächenanalysen untersuchten Zonen. Sowohl die Resultate der lokalen EDX-Analysen als auch die gemessenen Härtewerte sind Tab. 24 zu entnehmen.



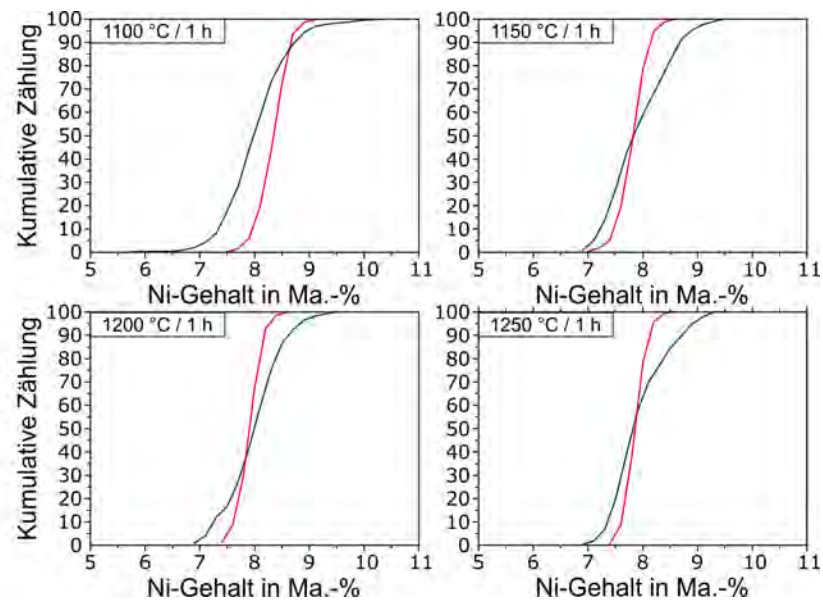
**Abbildung 78:** Im Legierungssystem AISI 304L bestimmte Häufigkeitsverteilung des Legierungselements Ni in Abhängigkeit der Lösungsglühdauer von ein bis zwölf Stunden bei 1050 °C. Sowohl der Kern- als auch der Randbereich werden hier differenziert betrachtet. Dabei bezieht sich der blaue Verlauf auf die Messungen im Kern, wohingegen der rote Verlauf die Messdaten aus dem Randbereich wiedergibt.



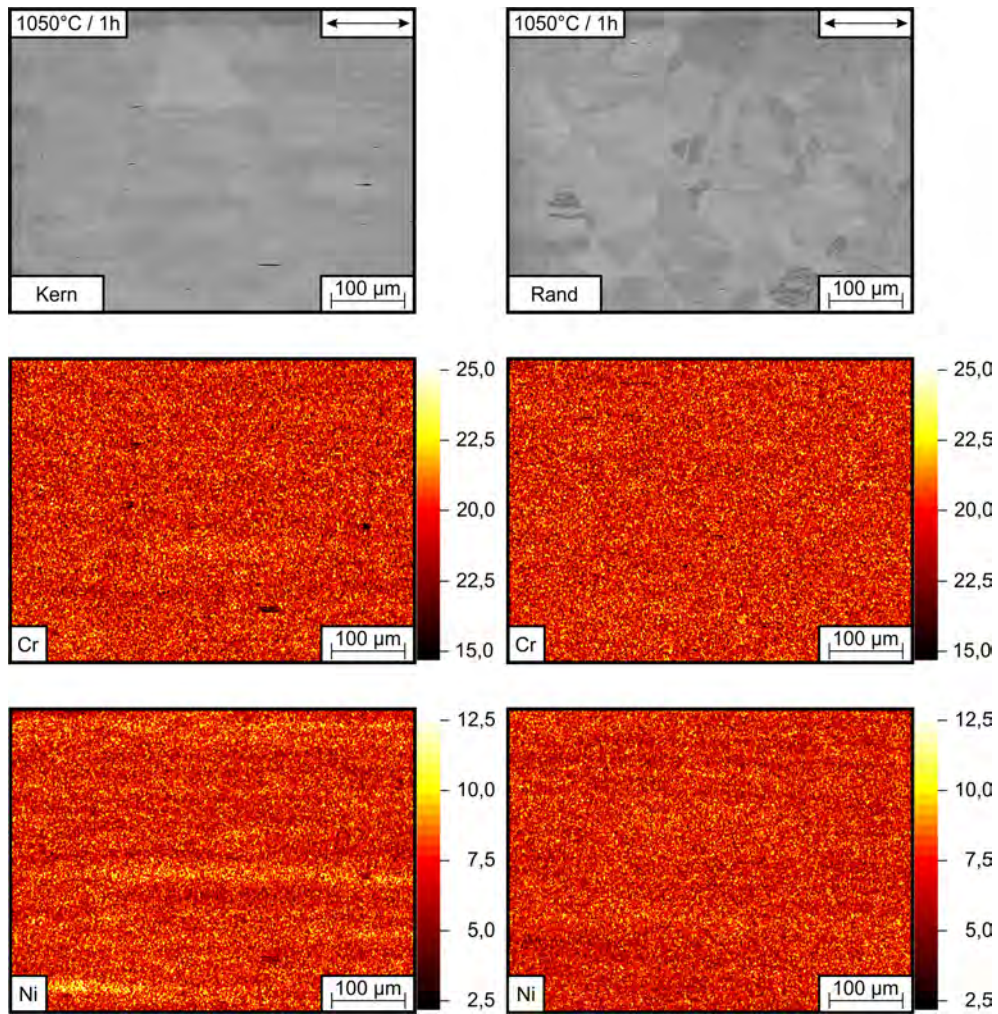
**Abbildung 79:** Kumulative Zählung der lokal mittels EDX-Analysen gemessenen Ni-Konzentrationen in Abhängigkeit der Lösungsglühdauer von ein bis zwölf Stunden bei 1050 °C. Die Resultate basieren auf lokalen Messungen der Legierung AISI 304L (vgl. Abb. 78). Sowohl der Kern- als auch der Randbereich werden hier differenziert betrachtet. Dabei bezieht sich der blaue Verlauf auf die Messungen im Kern, wohingegen der rote Verlauf die Messdaten aus dem Randbereich wiedergibt.



**Abbildung 80:** Im Legierungssystem AISI 304L bestimmte Häufigkeitsverteilung des Legierungselements Ni in Abhängigkeit der Lösungsglühtemperatur von 1100 bis 1250 °C für eine Haltezeit von je einer Stunde. Sowohl der Kern- als auch der Randbereich werden hier differenziert betrachtet. Dabei bezieht sich der blaue Verlauf auf die Messungen im Kern, wohingegen der rote Verlauf die Messdaten aus dem Randbereich wiedergibt.

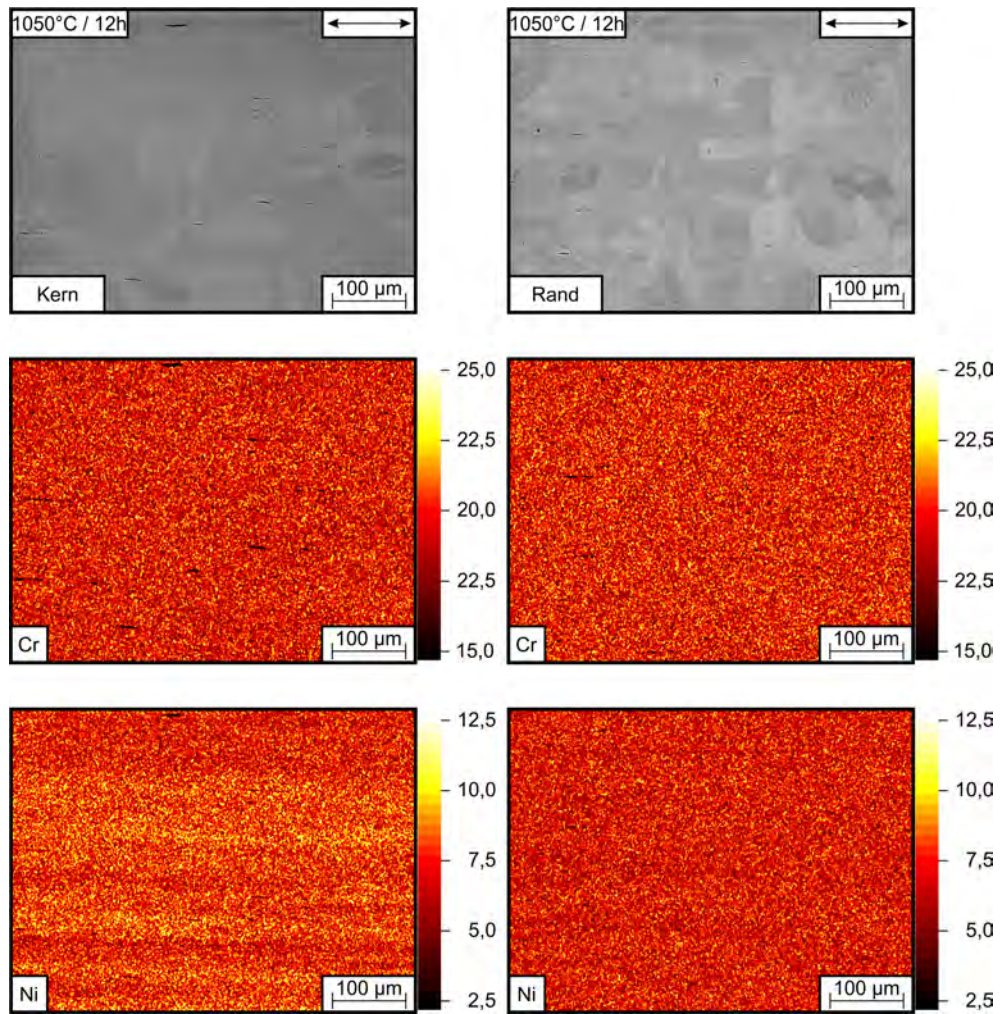


**Abbildung 81:** Kumulative Zählung der lokal mittels EDX-Analysen gemessenen Ni-Konzentrationen in Abhängigkeit der Lösungsglühtemperatur von 1100 bis 1250 °C für eine Haltezeit von je einer Stunde. Die Resultate basieren auf lokalen Messungen der Legierung AISI 304L (vgl. Abb. 78). Sowohl der Kern- als auch der Randbereich werden hier differenziert betrachtet. Dabei bezieht sich der blaue Verlauf auf die Messungen im Kern, wohingegen der rote Verlauf die Messdaten aus dem Randbereich wiedergibt.

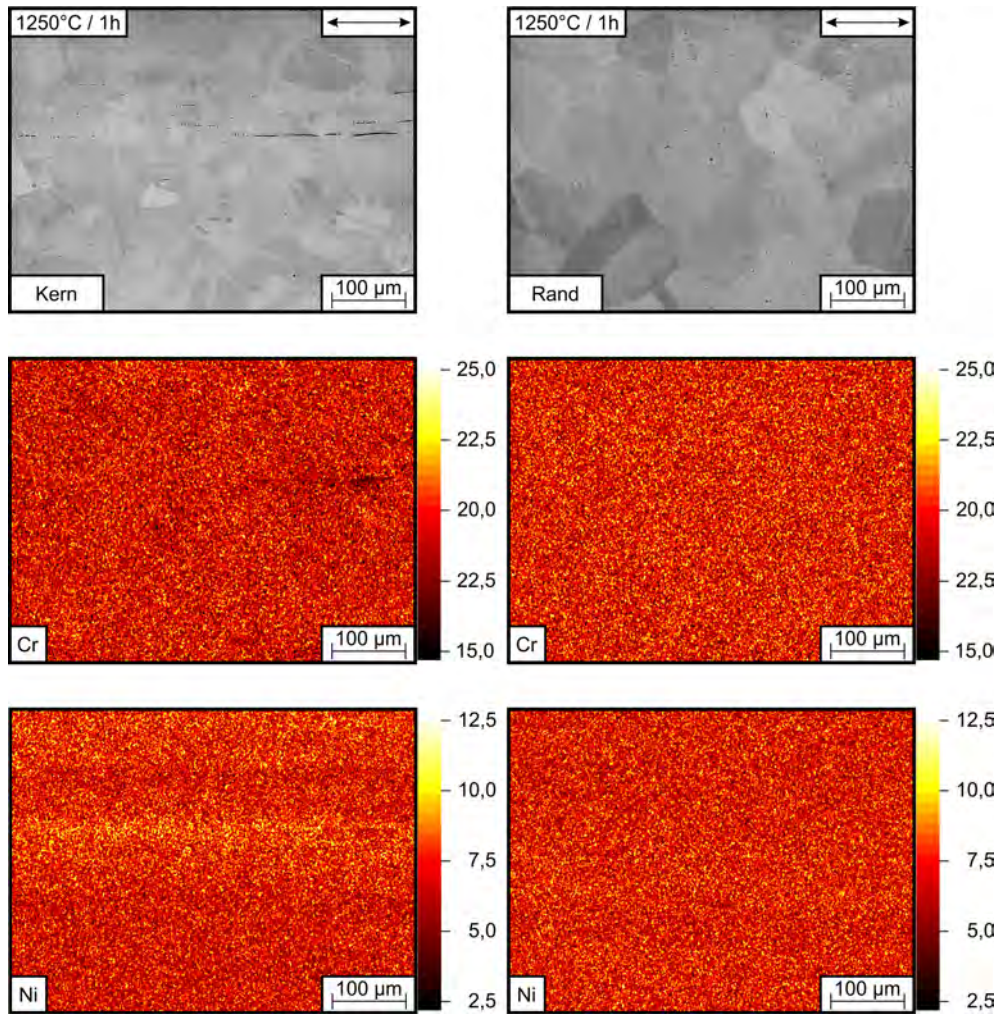


**Abbildung 82:** Elementverteilungskarten von dem System AISI 304L bzgl. der Elemente Cr und Ni (in Ma.-%) nach einer Stunde Lösungsglühen bei 1050 °C. Hierbei werden die Kernzone (links) sowie der oberflächennahe Randbereich (rechts) differenziert betrachtet.

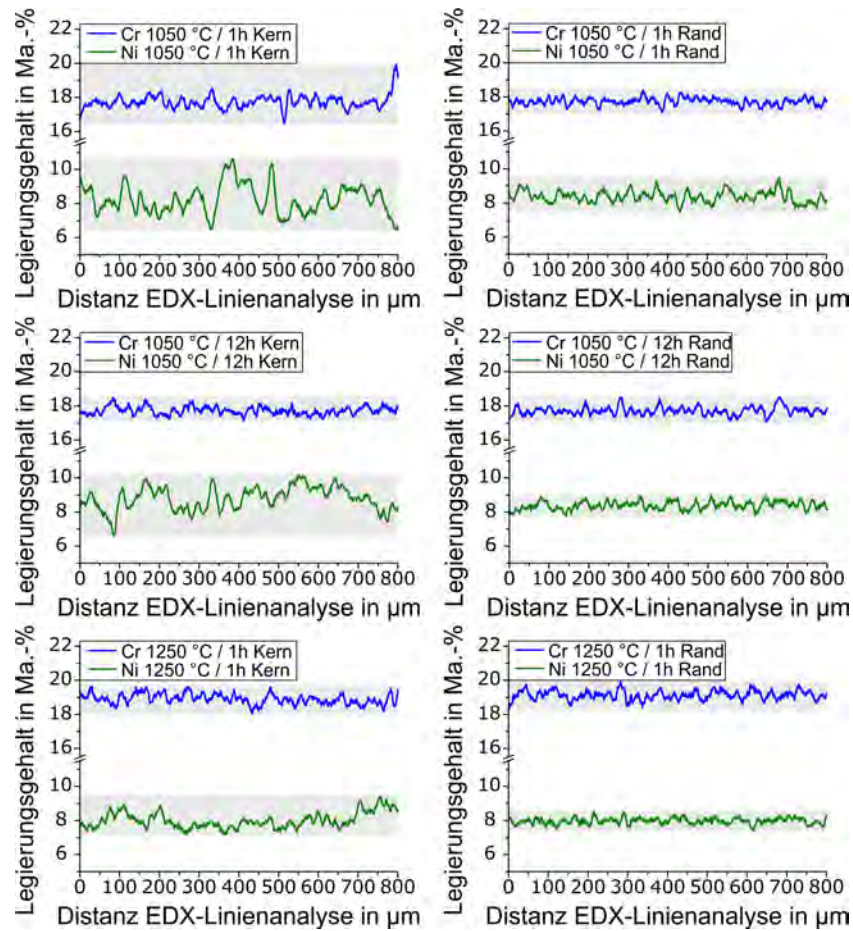




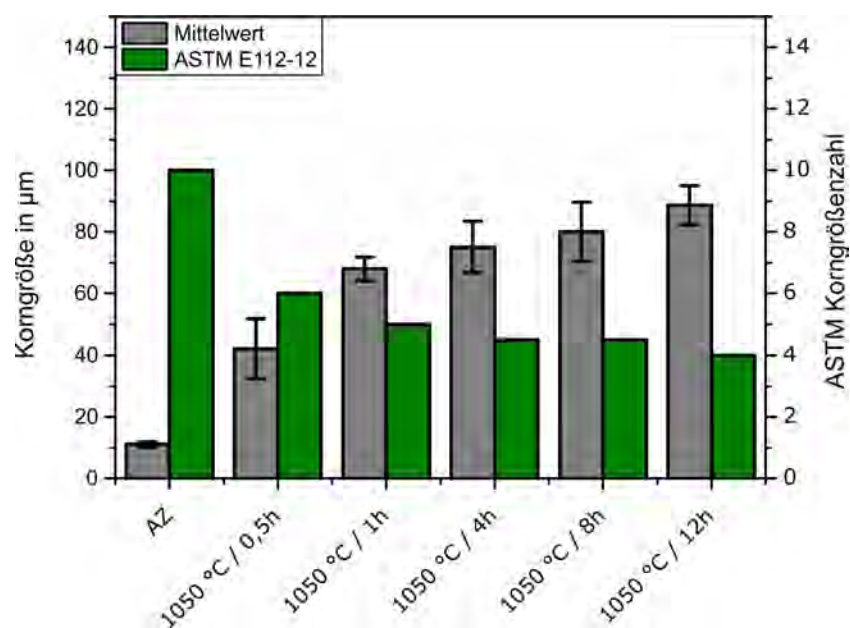
**Abbildung 83:** Elementverteilungskarten von dem System AISI 304L bzgl. der Elemente Cr und Ni (in Ma.-%) nach zwölf Stunde Lösungsglügen bei 1050 °C. Hierbei werden die Kernzone (links) sowie der oberflächennahe Randbereich (rechts) differenziert betrachtet.



**Abbildung 84:** Elementverteilungskarten von dem System AISI 304L bzgl. der Elemente Cr und Ni (in Ma.-%) nach einer Stunde Lösungsglühen bei 1250 °C. Hierbei werden die Kernzone (links) sowie der oberflächennahe Randbereich (rechts) differenziert betrachtet.



**Abbildung 85:** EDX-Linienanalysen der Legierung AISI 304L, aus dem Kern- und Randbereich des Bulkmaterials. Untersucht wurde die Konzentrationsverteilung von Cr und Ni (in Ma.-%) im Rand und Kern, sowie in Abhängigkeit der Wärmebehandlung (vgl. Abb. 82, 83 und 84).



**Abbildung 86:** Entwicklung der Korngröße in Abhängigkeit der Haltedauer beim Lösungsglühen.

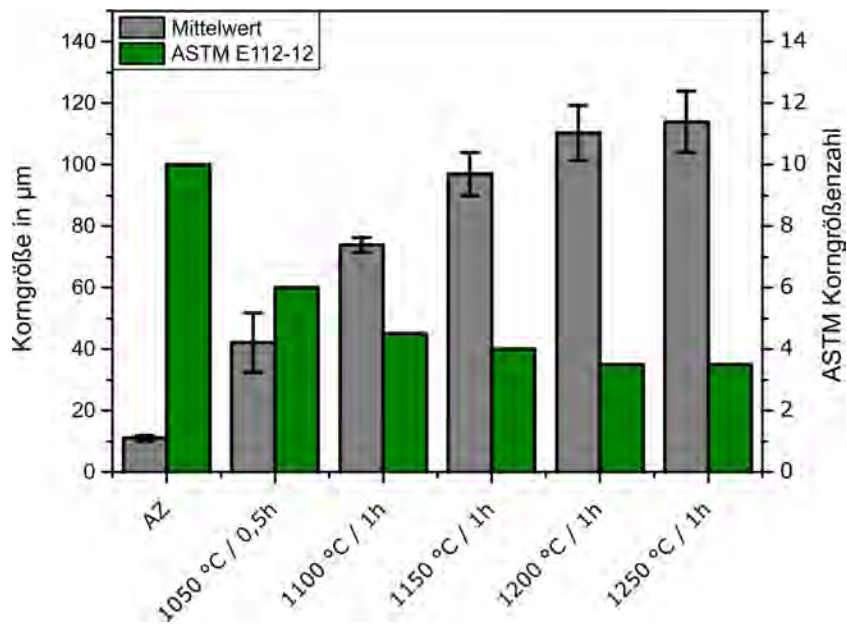


Abbildung 87: Entwicklung der Korngröße in Abhängigkeit der Temperatur beim Lösungsglühen.

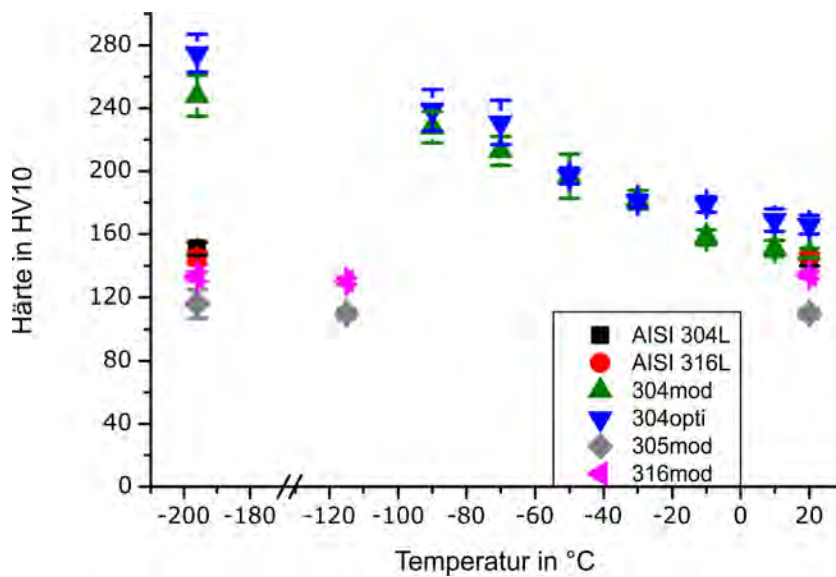
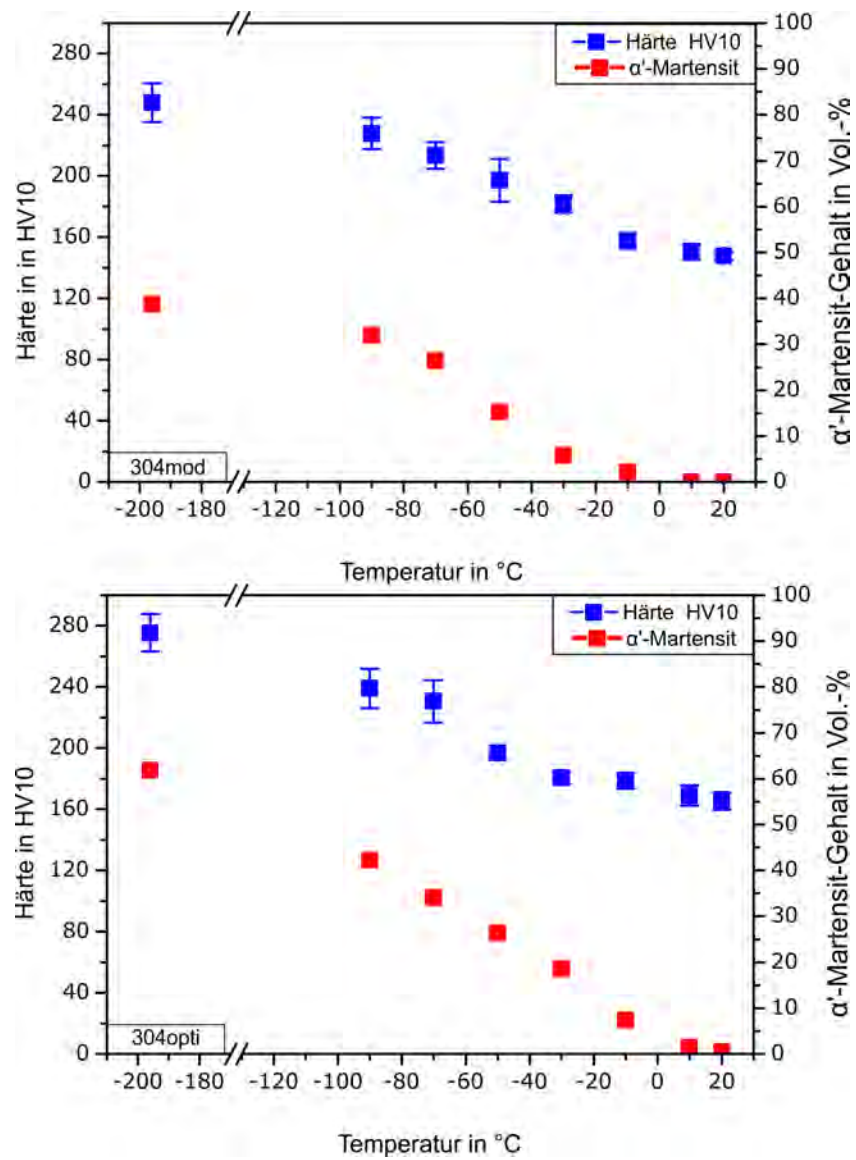
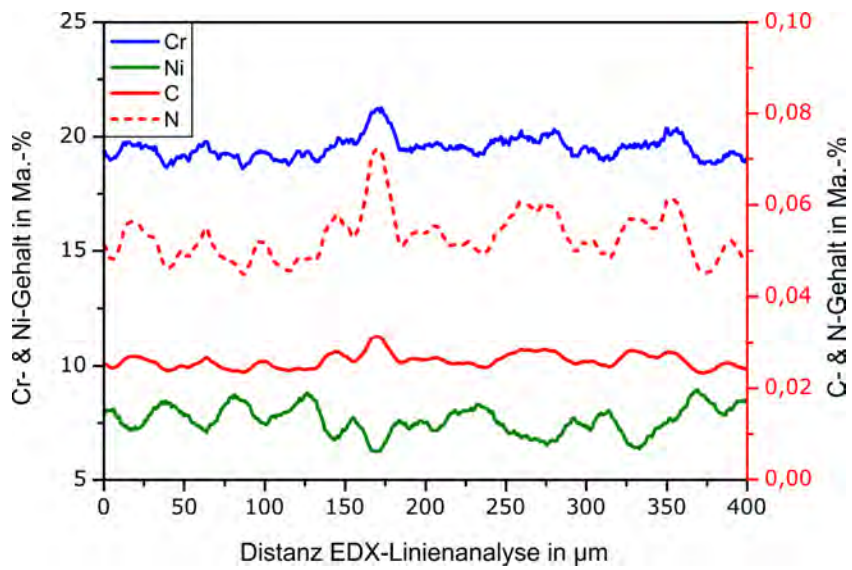


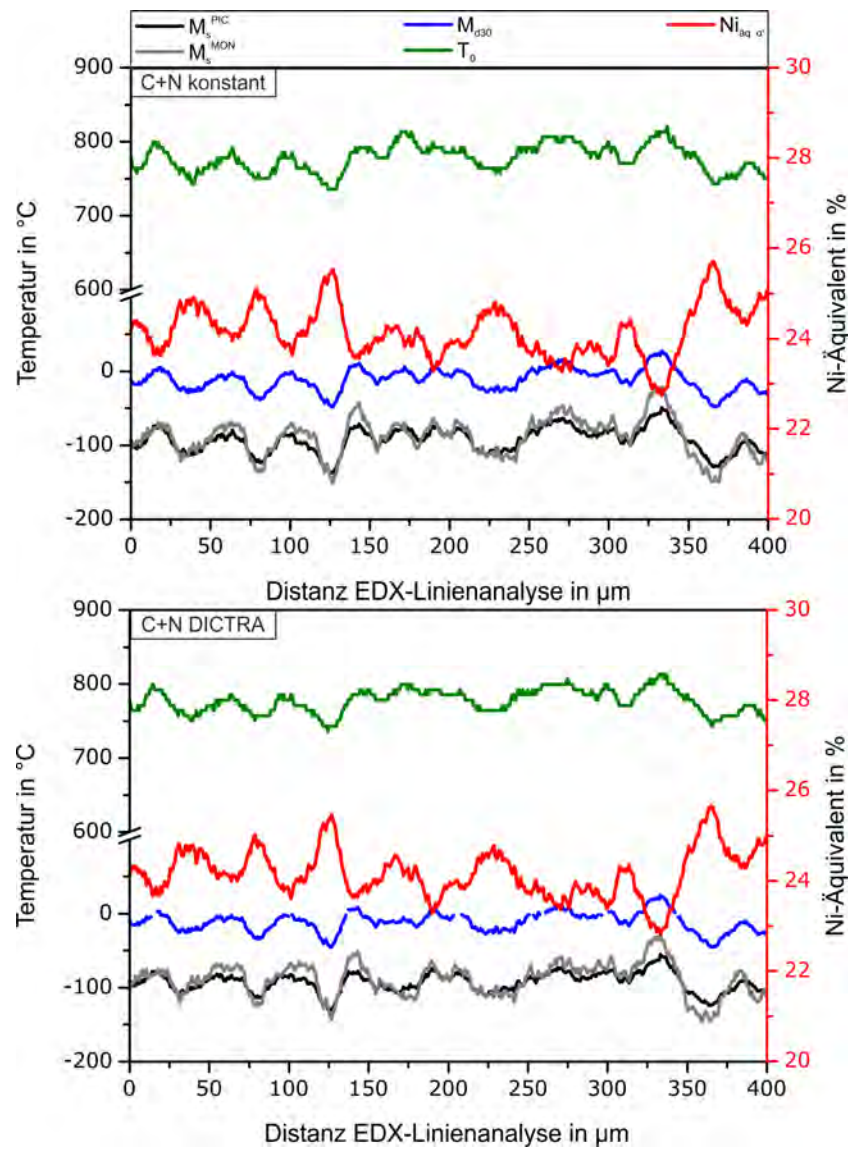
Abbildung 88: Makrohärte in Abhängigkeit der Unterkühlung aller untersuchten Legierungen.



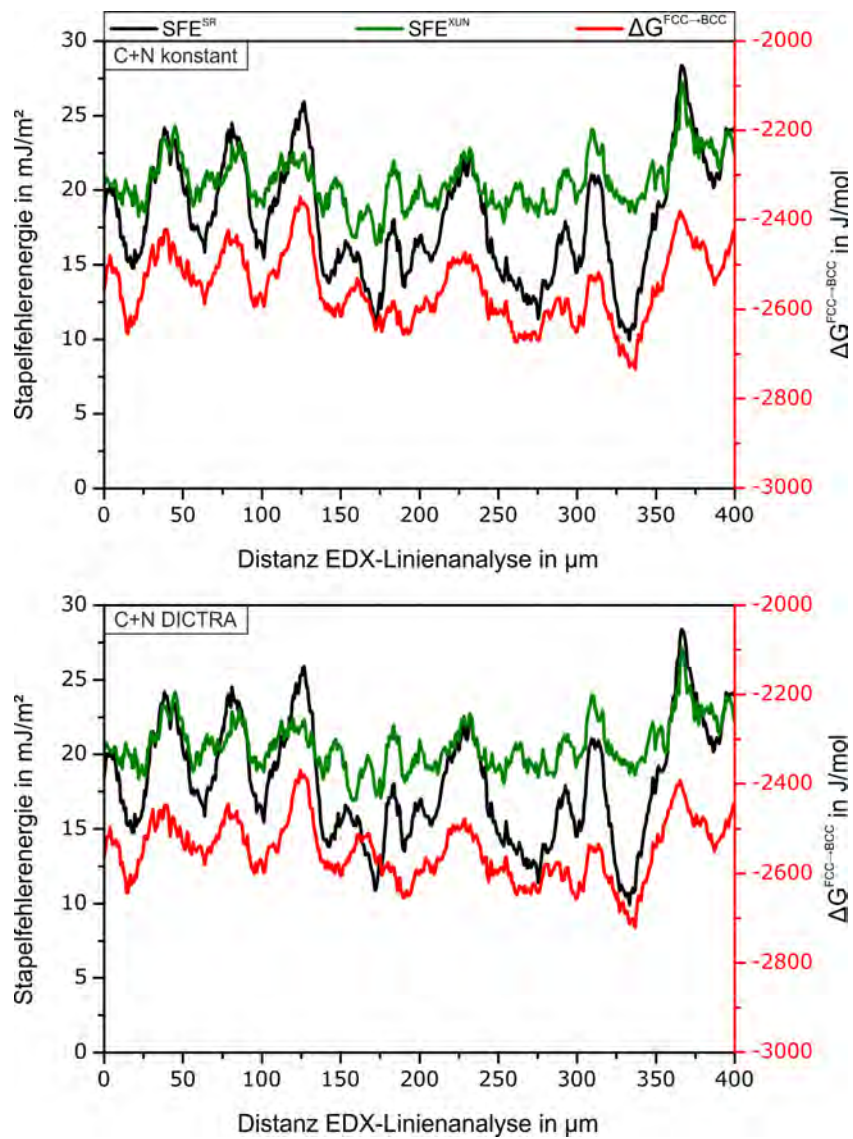
**Abbildung 89:** Makrohärte sowie der  $\alpha'$ -Martensitgehalt in Abhängigkeit der Unterkühlung von 304mod (oben) und 304opti (unten).



**Abbildung 90:** Auf Grundlage von Diffusionsrechnungen ermittelte Verteilung von C und N in Abhängigkeit der mittels EDX-Linienanalyse gemessenen lokalen Konzentration an substitutionellen LE in AISI 304L. Die Konzentrationen sind in Ma.-% angegeben.

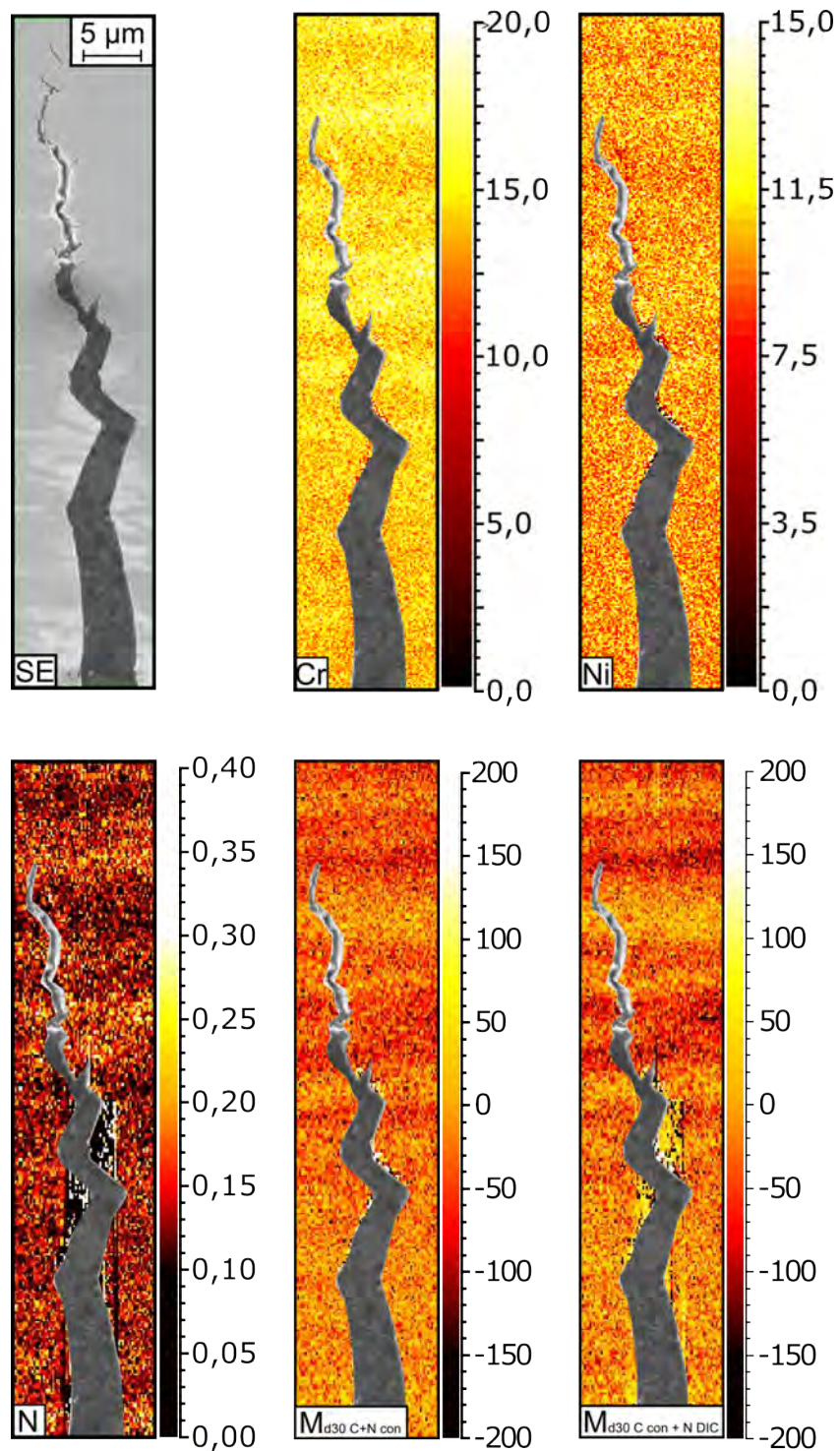


**Abbildung 91:** Auf Grundlage der ermittelten Verteilung von C und N aus Abb. 90 und in Abhängigkeit der mittels EDX-Linienanalyse gemessenen lokalen Konzentration an substitutionellen LE berechneter Verlauf der Stabilitätsparameter  $M_s$  (in °C),  $M_{430}$  (in °C),  $T_0$  (in °C) und  $Ni_{\alpha'}$  (in %) für die Legierung AISI 304L.

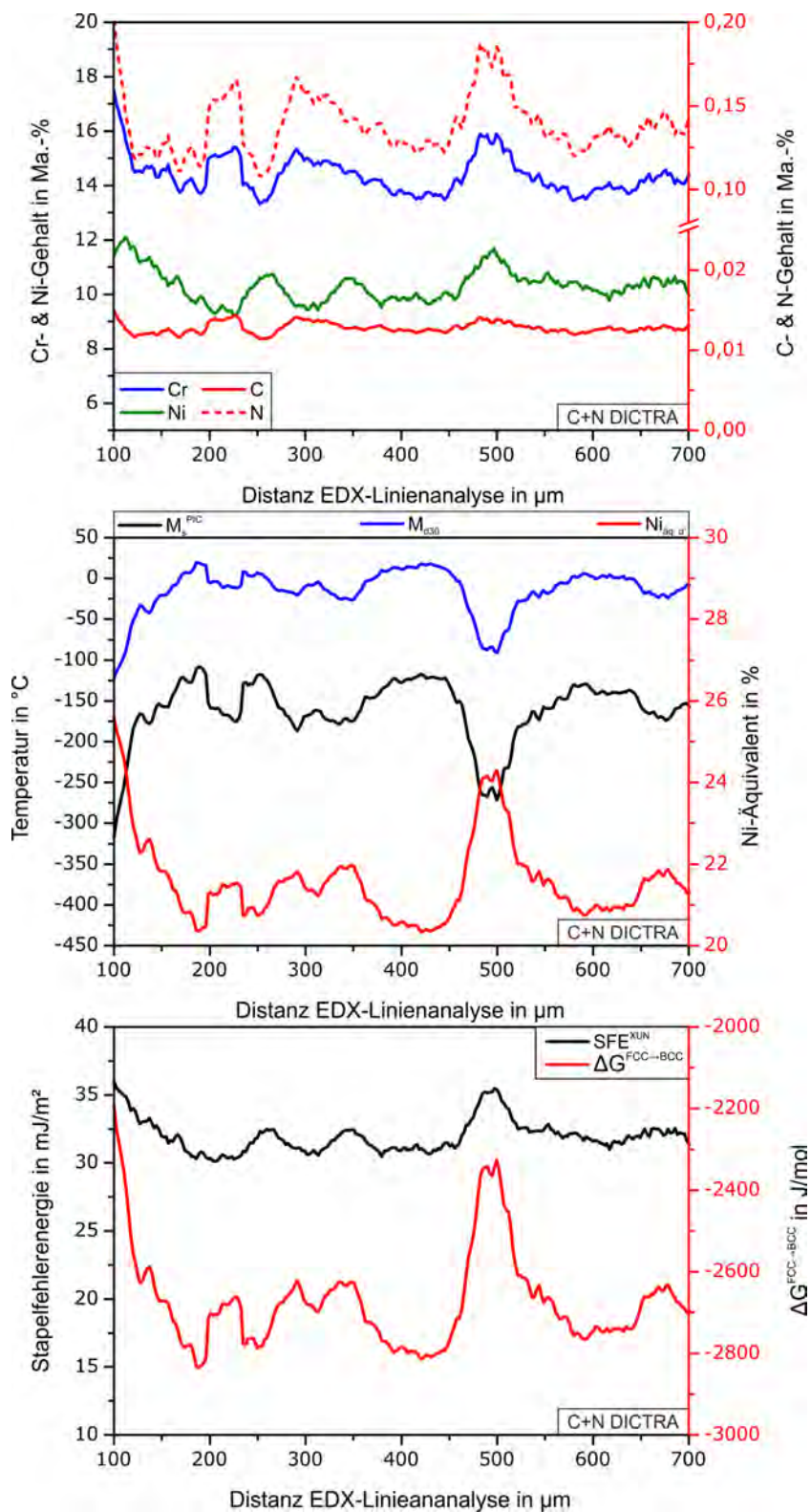


**Abbildung 92:** Auf Grundlage der ermittelten Verteilung von C und N aus Abb. 90 und in Abhängigkeit der mittels EDX-Linienanalyse gemessenen lokalen Konzentration an substitutionellen LE berechneter Verlauf der Stabilitätsparameter SFE in  $\text{mJ}/\text{m}^2$  und  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$  J/mol für die Legierung AISI 304L.

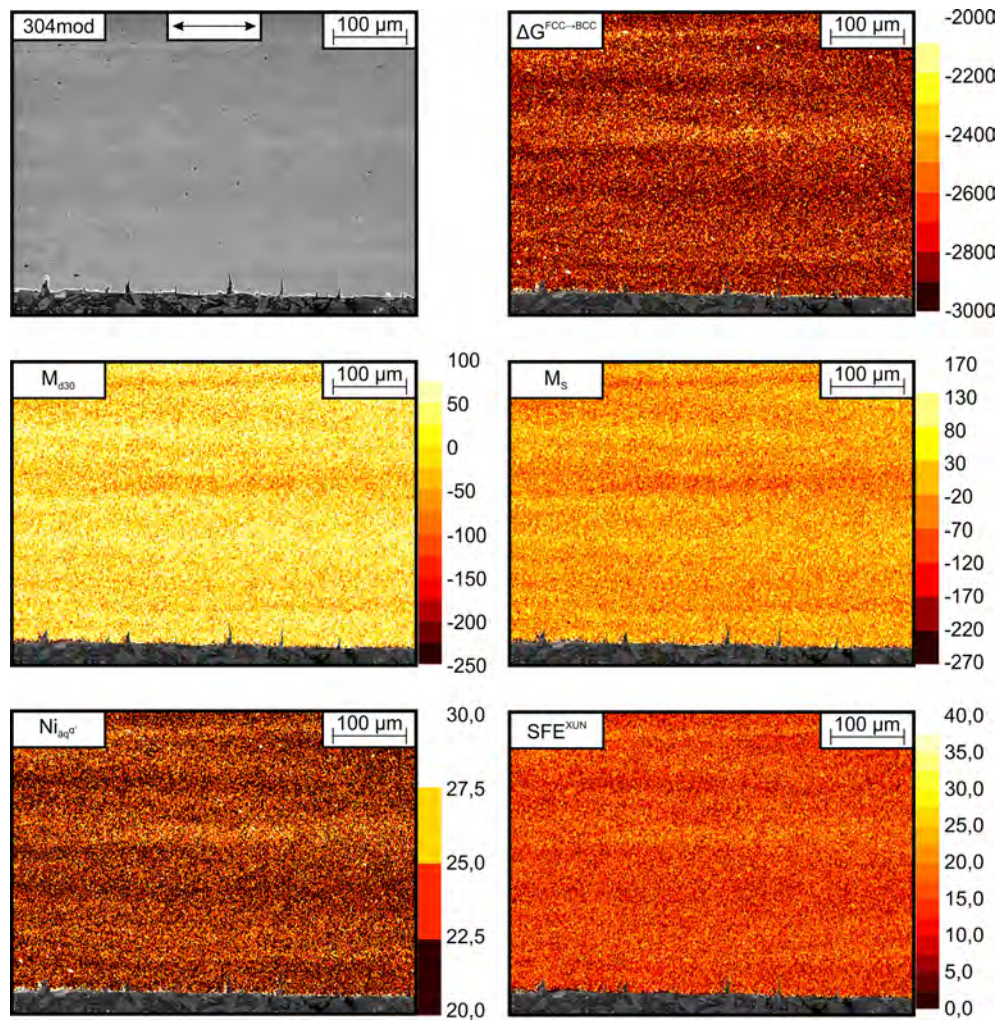




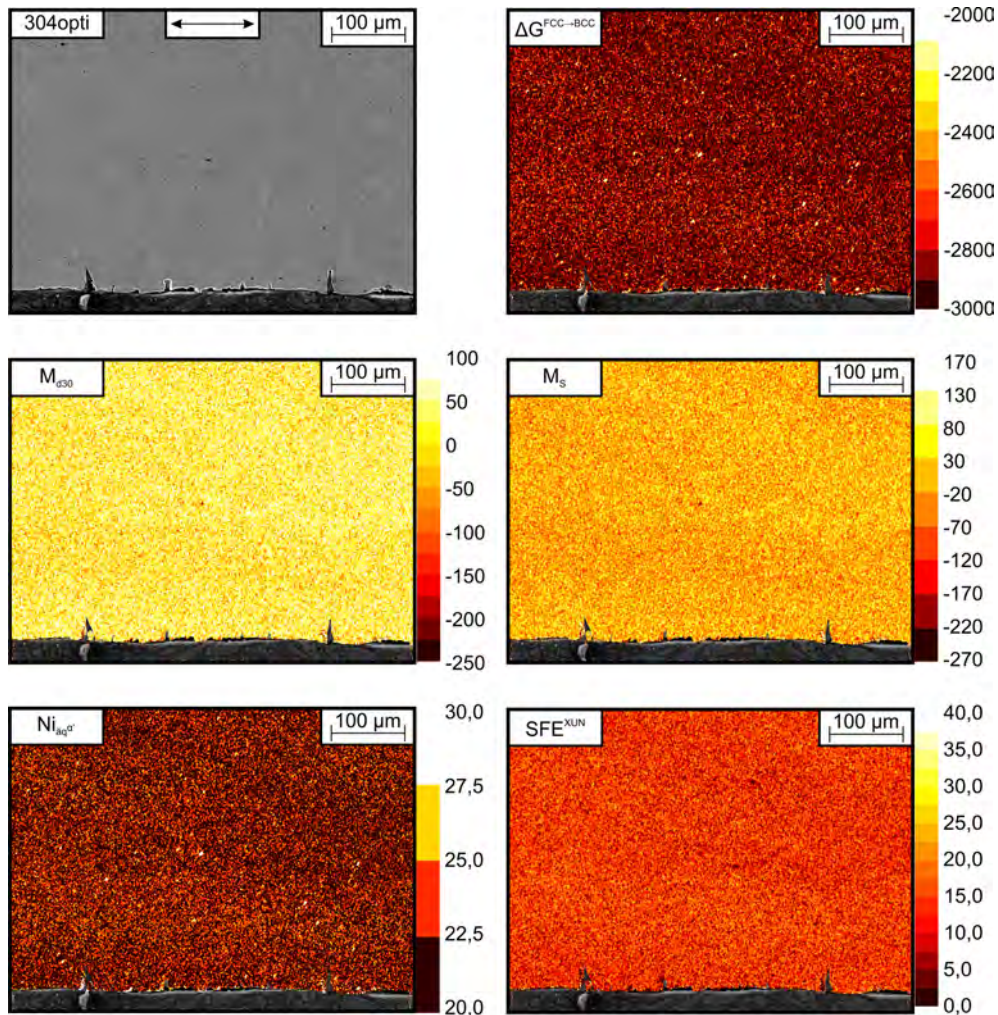
**Abbildung 93:** Auf Grundlage der mittels EDX-Analyse erzeugten Elementverteilungskarten der substitutionellen LE im System  $\text{Fe}_{15}\text{Cr}_{11}\text{Ni}_{0,15}\text{N}$  berechnete Verteilungskarte des interstitiellen Elementes N, sowie die daraus berechneten  $M_{d30}$ -Eigenschaftsverteilungsbilder. Bei den  $M_{d30}$ -Eigenschaftsverteilungsbildern wird der N-Gehalt sowohl als konstant, als auch als inhomogen verteilt angenommen. Dabei sind die Elemente in Ma.-% und  $M_{d30}$  in  $^{\circ}\text{C}$  angegeben.



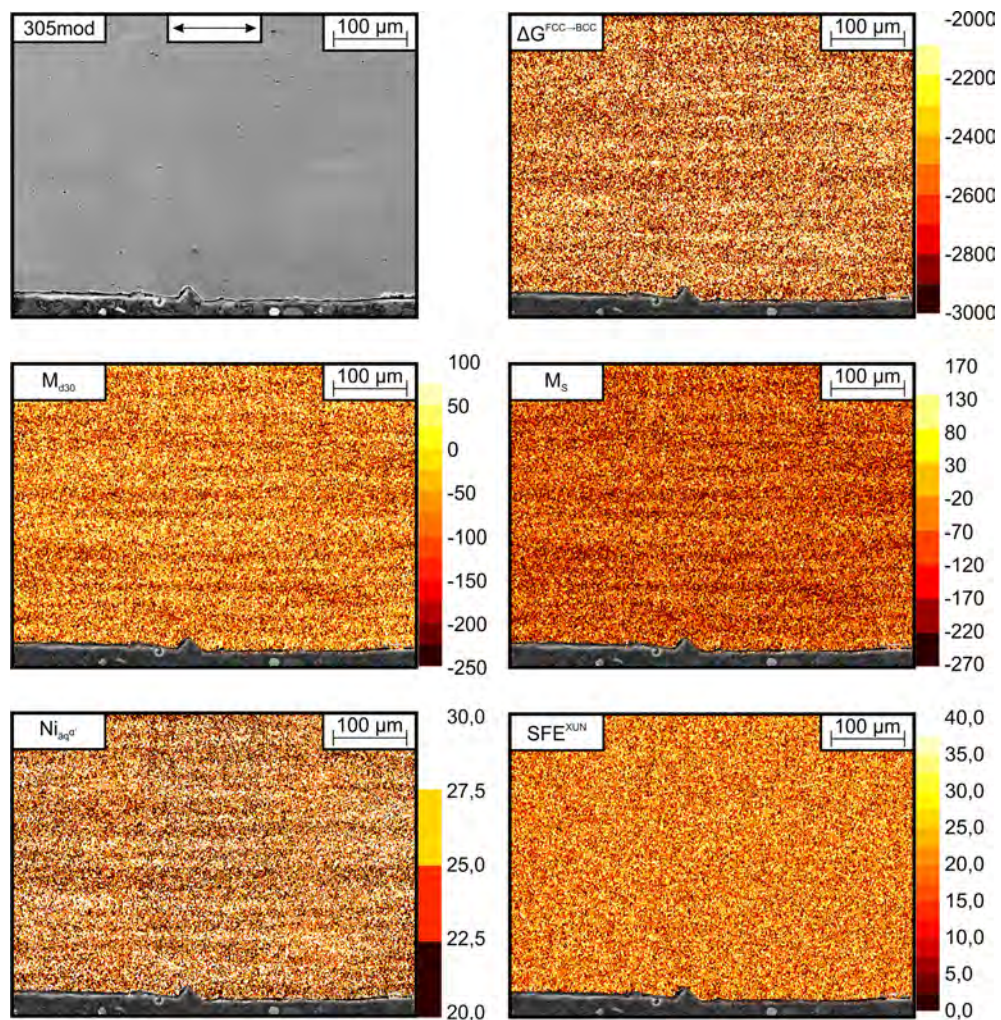
**Abbildung 94:** Auf Grundlage von Diffusionsrechnungen ermittelte Verteilung von C und N in Abhängigkeit der mittels EDX-Linienanalyse gemessenen lokalen Konzentration an substitutionellen LE sowie die auf Basis der Konzentrationsverteilung berechneten Verläufe der Stabilitätsparameter  $M_s$  in  $^{\circ}\text{C}$ ,  $M_{d30}$  in  $^{\circ}\text{C}$  und  $\text{Ni}_{\text{äq}\alpha'}$  in %,  $\text{SFE}^{\text{XUN}}$  in  $\text{mJ}/\text{m}^2$  und  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$   $\text{J}/\text{mol}$  für die Legierung Fe15Cr11Ni0,15N.



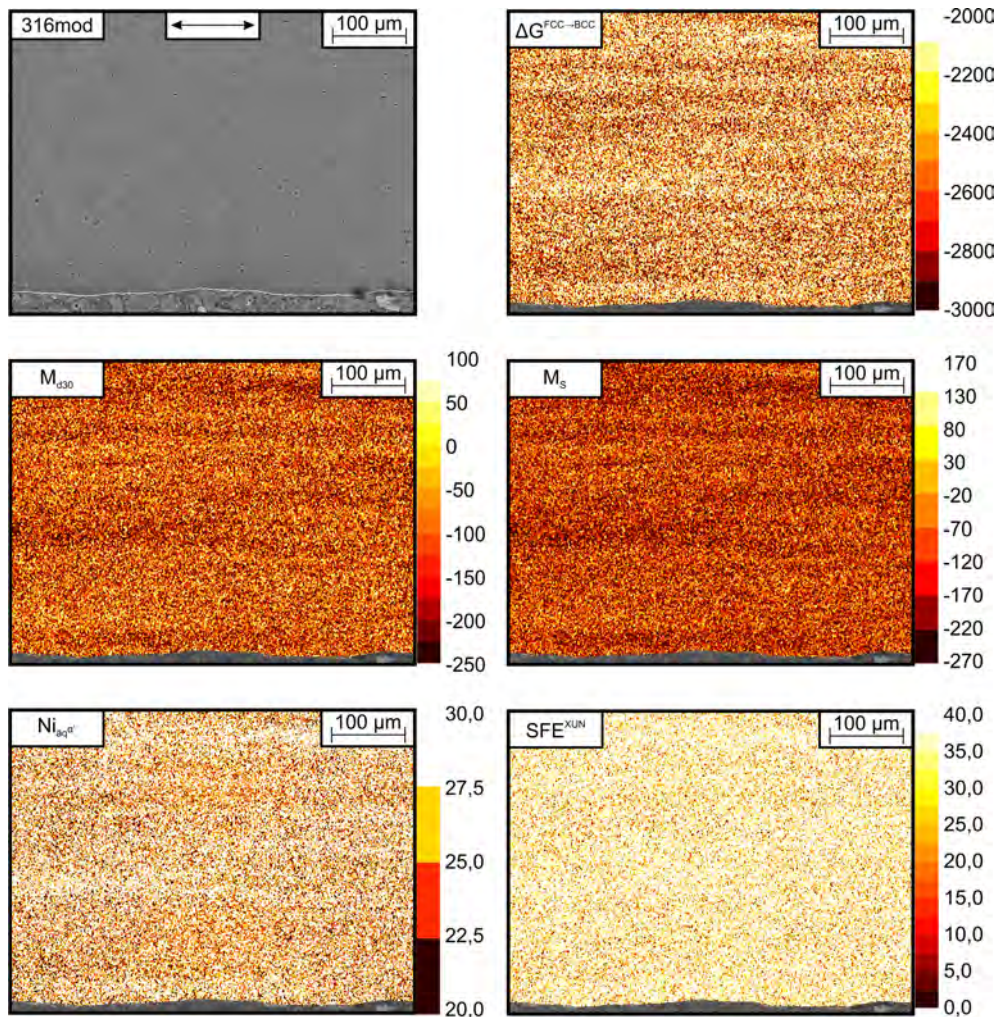
**Abbildung 95:** Eigenschaftsverteilungskarten des oberflächennahen Bereichs der Legierung 304mod nach dem Zugversuch unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre. Die Berechnungen basieren auf den EDX-Daten aus Abb. 69. Dargestellt sind die Stabilitätsparameter  $\Delta G^{FCC \rightarrow BCC}$  in J/mol,  $M_{d30}$  in  $^{\circ}C$ ,  $M_s$  in  $^{\circ}C$ ,  $Ni_{aq\alpha'}$  in % und  $SFE^{XUN}$  in  $mJ/m^2$ .



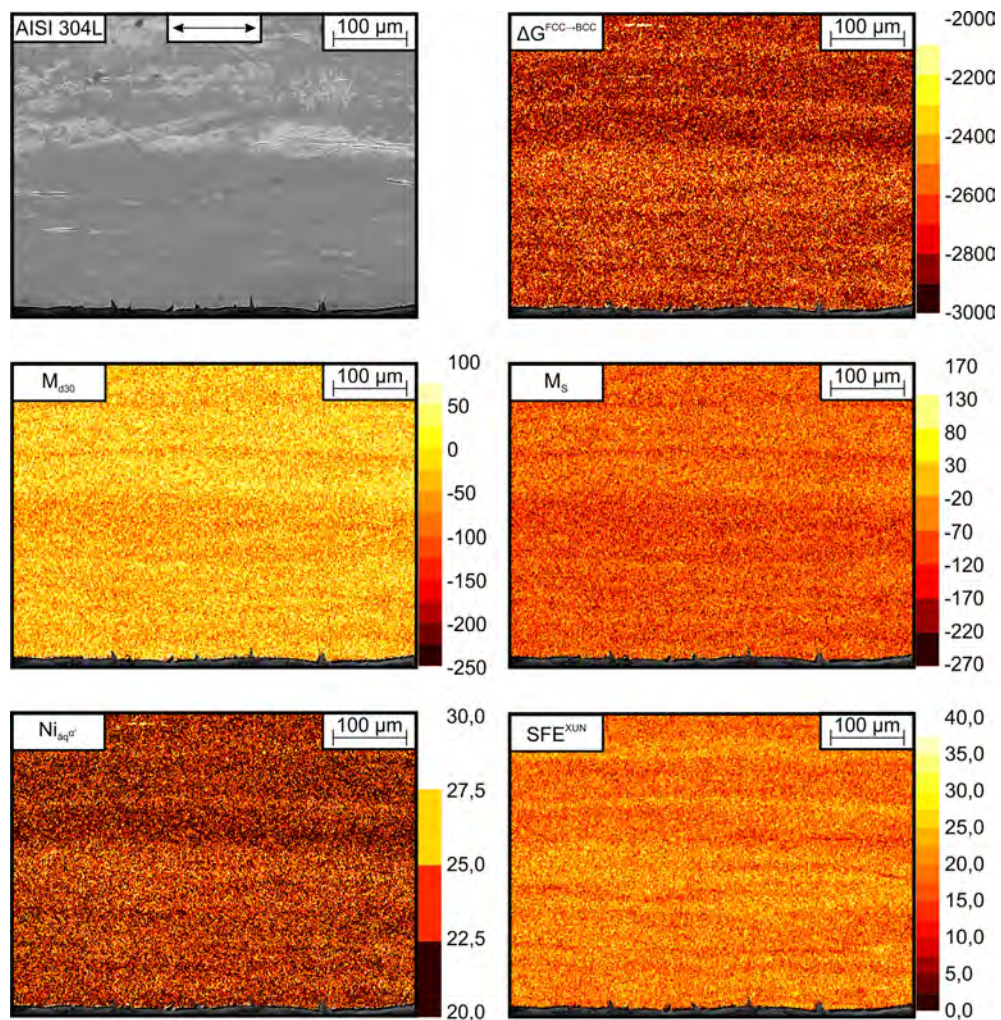
**Abbildung 96:** Eigenschaftsverteilungskarten des oberflächennahen Bereichs der Legierung 304opti nach dem Zugversuch unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre. Die Berechnungen basieren auf den EDX-Daten aus Abb. 70. Die Pfeilrichtung gibt die Verformungsrichtung an. Dargestellt sind die Stabilitätsparameter  $\Delta G^{FCC \rightarrow BCC}$  in J/mol,  $M_{d30}$  in  $^{\circ}C$ ,  $M_s$  in  $^{\circ}C$ ,  $Ni_{aq\alpha}$  in % und  $SFE^{XUN}$  in  $mJ/m^2$ .



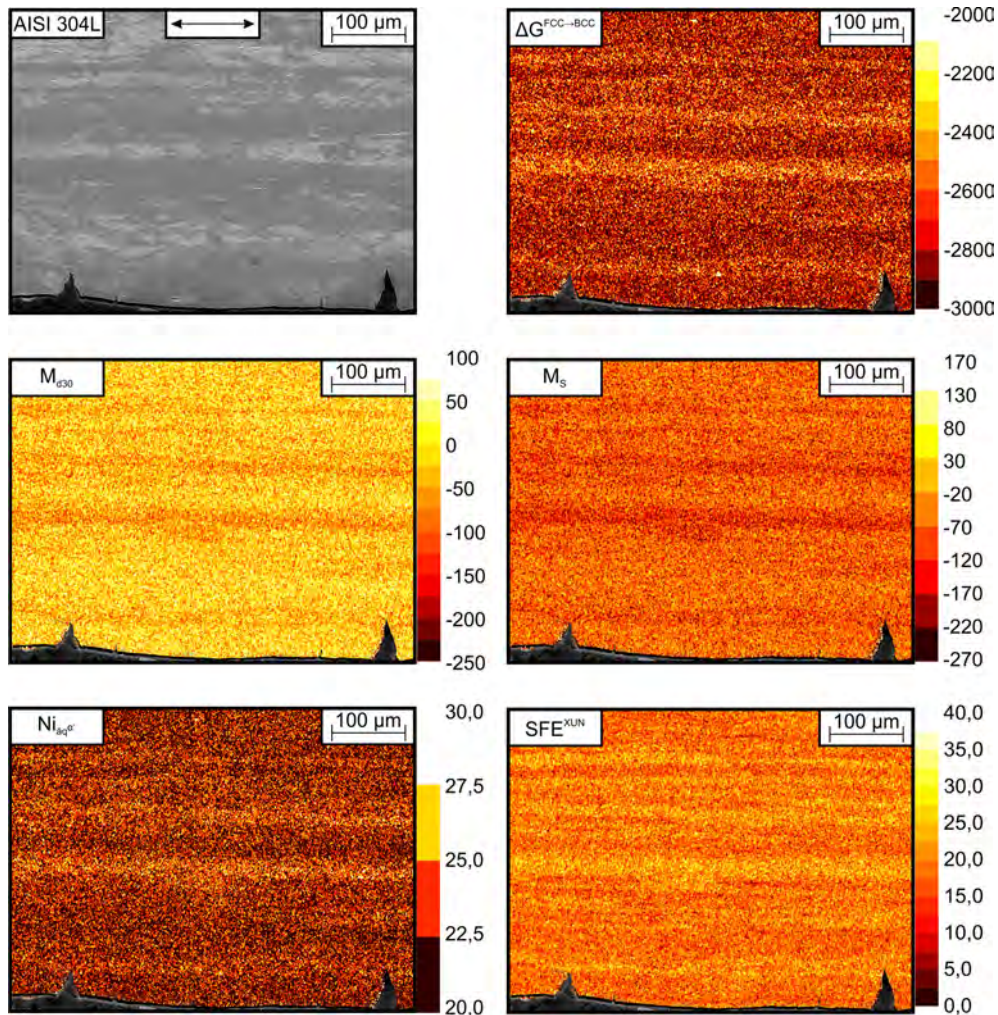
**Abbildung 97:** Eigenschaftsverteilungskarten des oberflächennahen Bereichs der Legierung 305mod nach dem Zugversuch unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre. Die Berechnungen basieren auf den EDX-Daten aus Abb. 71. Die Pfeilrichtung gibt die Verformungsrichtung an. Dargestellt sind die Stabilitätsparameter  $\Delta G^{FCC \rightarrow BCC}$  in J/mol,  $M_{d30}$  in  $^{\circ}C$ ,  $M_s$  in  $^{\circ}C$ ,  $Ni_{aq'}$  in % und  $SFE^{XUN}$  in  $mJ/m^2$ .



**Abbildung 98:** Eigenschaftverteilungskarten des oberflächennahen Bereichs der Legierung 316mod nach dem Zugversuch unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre. Die Berechnungen basieren auf den EDX-Daten aus Abb. 72. Die Pfeilrichtung gibt die Verformungsrichtung an. Dargestellt sind die Stabilitätsparameter  $\Delta G^{FCC \rightarrow BCC}$  in J/mol,  $M_{d30}$  in  $^{\circ}C$ ,  $M_s$  in  $^{\circ}C$ ,  $Ni_{30\alpha'}$  in % und  $SFE^{XUN}$  in  $mJ/m^2$ .

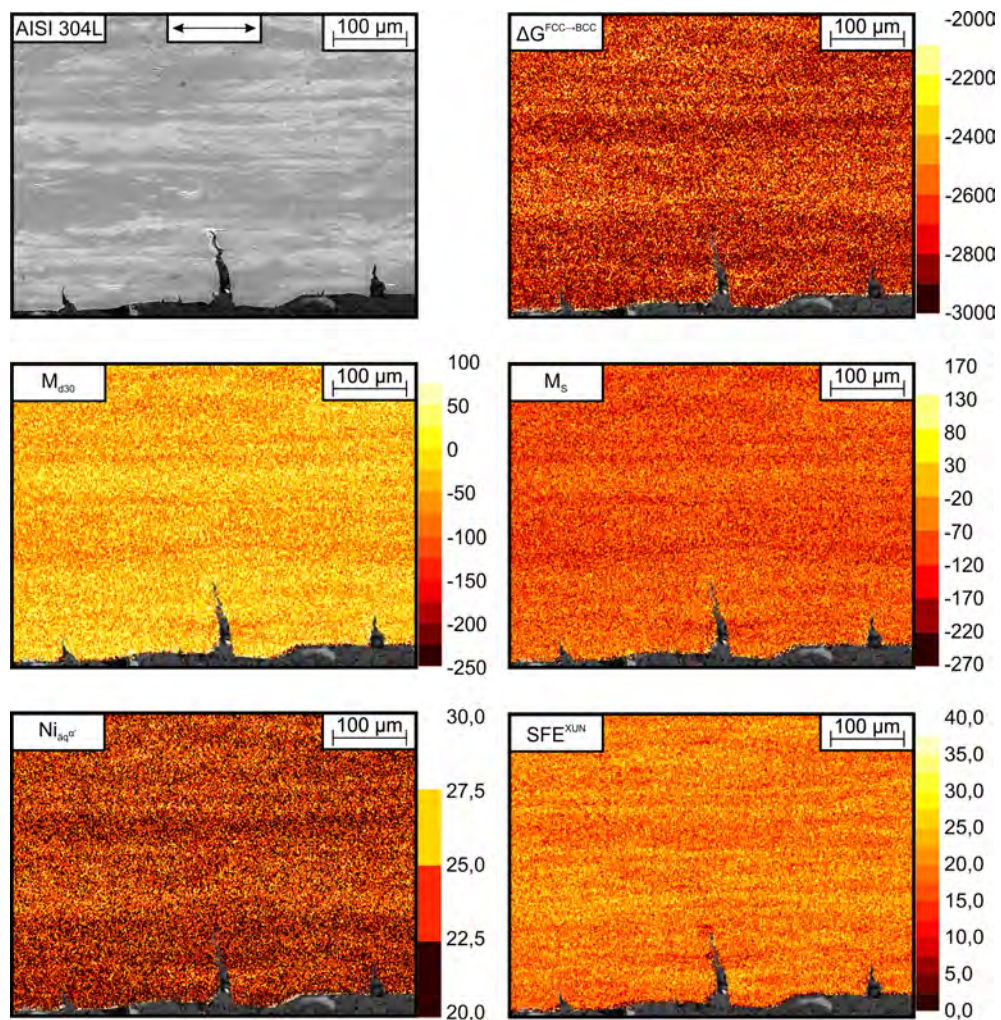


**Abbildung 99:** Eigenschaftsverteilungskarten des oberflächennahen Bereichs der Legierung AISI 304L nach dem Zugversuch unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre mit einem marginalen Anteil an Oberflächenrissen. Die Berechnungen basieren auf den EDX-Daten aus Abb. 73. Die Pfeilrichtung gibt die Verformungsrichtung an. Dargestellt sind die Stabilitätsparameter  $\Delta G^{FCC \rightarrow BCC}$  in J/mol,  $M_{d30}$  in  $^{\circ}C$ ,  $M_s$  in  $^{\circ}C$ ,  $Ni_{Ni\alpha'}$  in % und  $SFE^{XUN}$  in  $mJ/m^2$ .

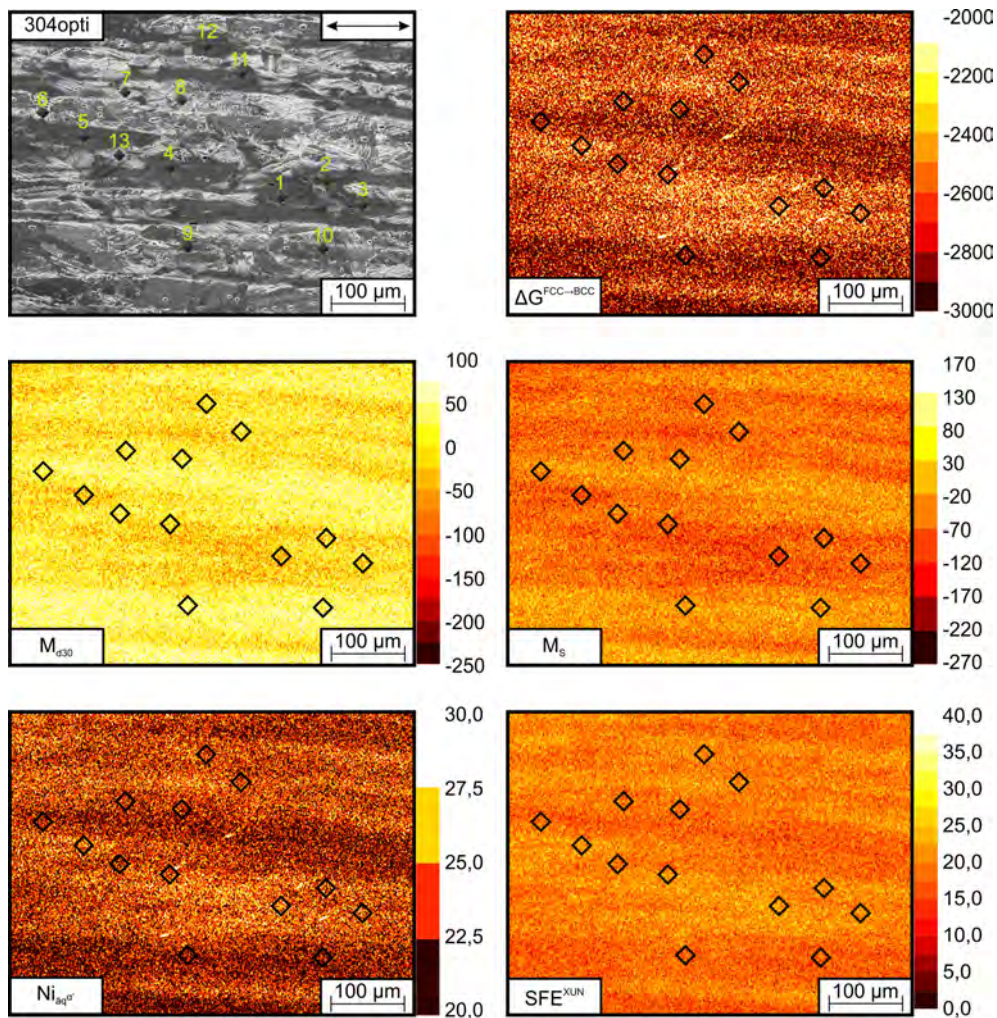


**Abbildung 100:** Eigenschaftskarten des oberflächennahen Bereichs der Legierung AISI 304L nach dem Zugversuch unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre mit ausgeprägten Oberflächenrissen. Die Berechnungen basieren auf den EDX-Daten aus Abb. 74. Die Pfeilrichtung gibt die Verformungsrichtung an. Dargestellt sind die Stabilitätsparameter  $\Delta G^{FCC \rightarrow BCC}$  in J/mol,  $M_{d30}$  in  $^{\circ}C$ ,  $M_s$  in  $^{\circ}C$ ,  $Ni_{30}^{\alpha}$  in % und  $SFE^{XUN}$  in  $mJ/m^2$ .

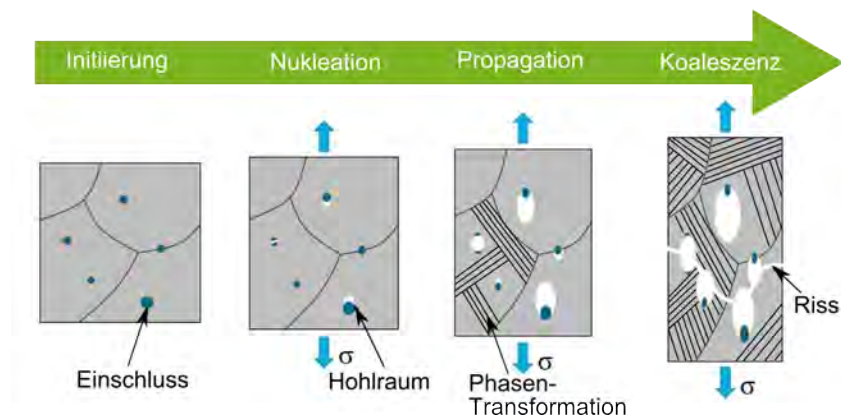




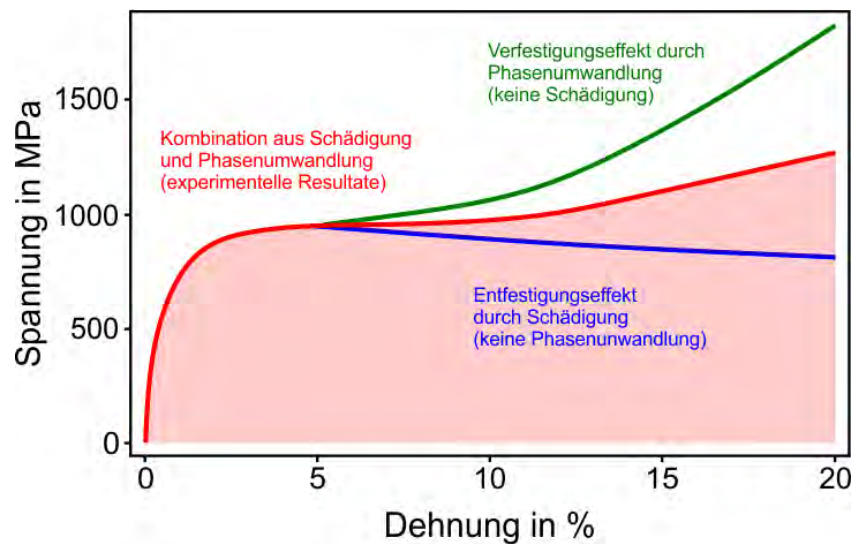
**Abbildung 101:** Eigenschaftverteilungskarten des oberflächennahen Bereichs der Legierung AISI 304L nach dem Zugversuch unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre mit ausgeprägten Oberflächenrissen. Die Berechnungen basieren auf den EDX-Daten aus Abb. 75. Die Pfeilrichtung gibt die Verformungsrichtung an. Dargestellt sind die Stabilitätsparameter  $\Delta G^{FCC \rightarrow BCC}$  in J/mol,  $M_{d30}$  in  $^{\circ}C$ ,  $M_s$  in  $^{\circ}C$ ,  $Ni_{aq}^{\alpha}$  in % und  $SFE^{XUN}$  in  $mJ/m^2$ .



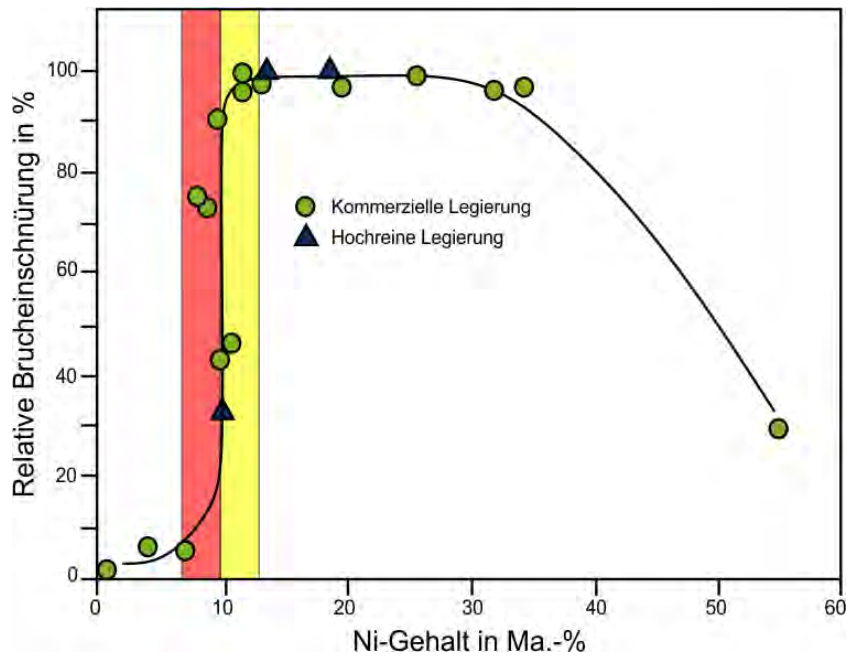
**Abbildung 102:** Eigenschaftsverteilungskarten des oberflächennahen Bereichs der Legierung 304opti nach dem Zugversuch unter  $H_2$ -Druckgasatmosphäre. Die Berechnungen basieren auf den EDX-Daten aus Abb. 77. Die Pfeilrichtung gibt die Verformungsrichtung an. In den Eigenschaftsverteilungskarten sind die Bereiche der Härteeindrücke markiert. Diese entsprechen auch den mittels EDX-Flächenanalysen untersuchten Zonen. Sowohl die Resultate der lokalen EDX-Analysen als auch die gemessenen Härtewerte sind Tab. 24 zu entnehmen. Dargestellt sind die Stabilitätsparameter  $\Delta G^{FCC \rightarrow BCC}$  in J/mol,  $M_{d30}$  in  $^{\circ}C$ ,  $M_s$  in  $^{\circ}C$ ,  $Ni_{aq\alpha'}$  in % und  $SFE^{XUN}$  in  $mJ/m^2$ .



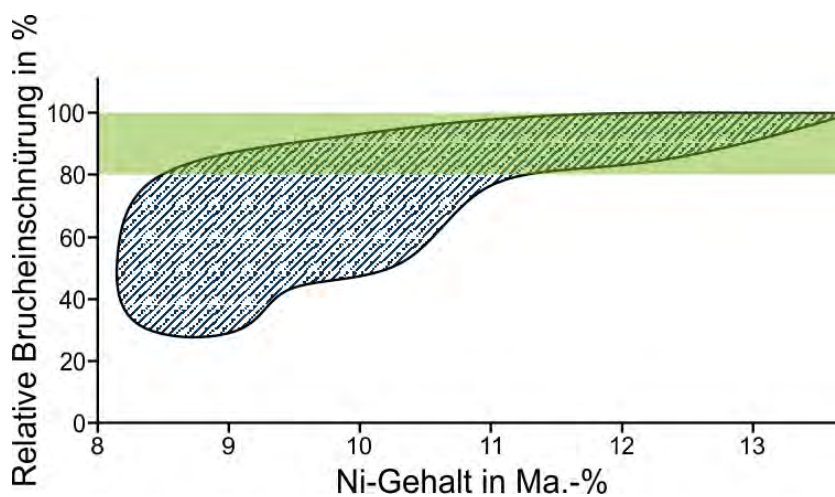
**Abbildung 103:** Verlauf der Schädigung in Anlehnung an die schematische Darstellung von *Sancho et al.* [308], zusätzlich erweitert um die Phasenumwandlung. Ausgehend von der Initiierung im Bereich eines Einschlusses erfolgt hier die Nukleation und Propagation des Hohlraums mit der daraus folgenden Koaleszenz der Mikrohohlräume. Schraffiert dargestellt ist die vom Legierungssystem abhängige verformungsinduzierte Phasenumwandlung.



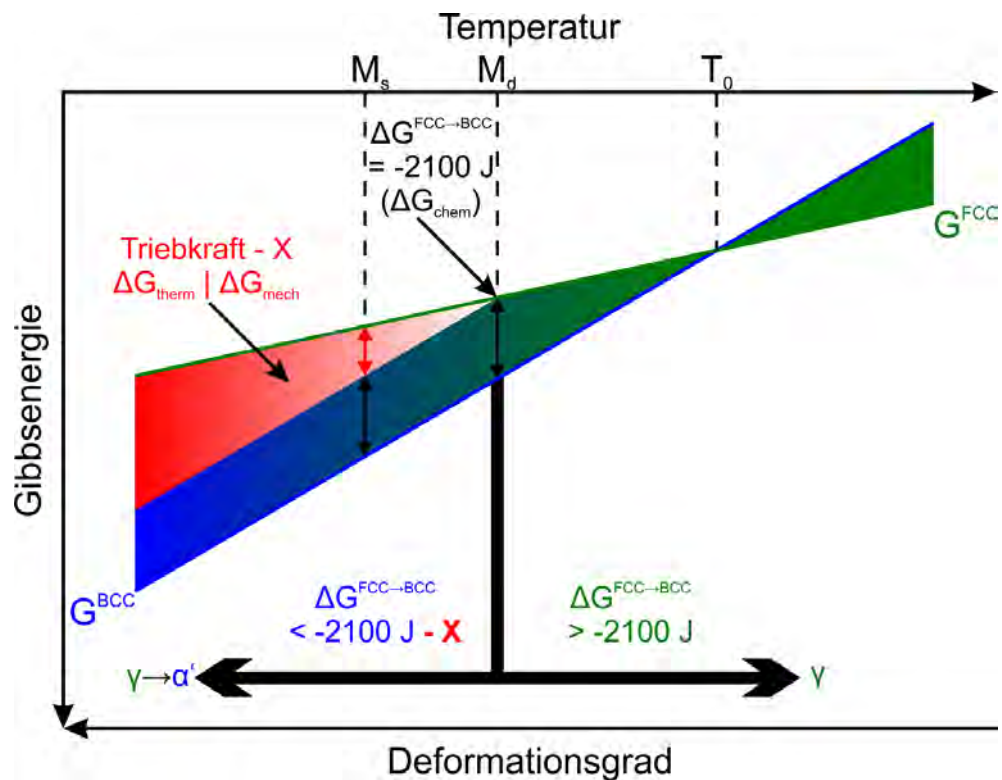
**Abbildung 104:** Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurve von AISI 316L bei 4,2K unter Berücksichtigung der Schädigung und Phasenumwandlung, in Anlehnung an [306, 316].



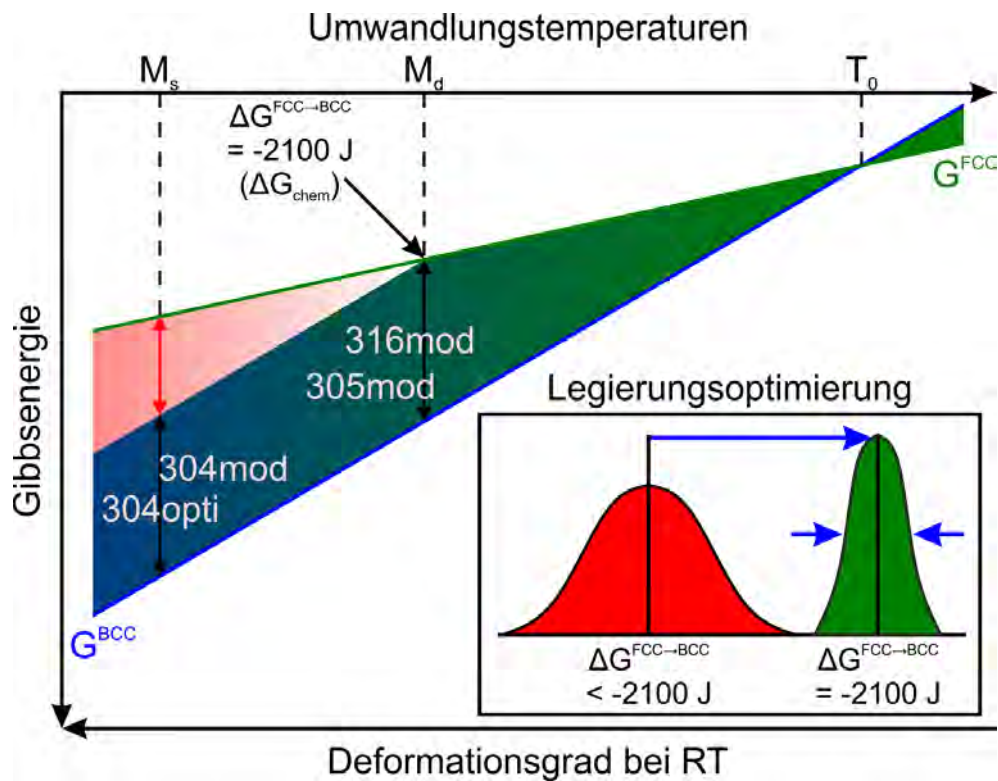
**Abbildung 105:** Relative Brucheinschnürung in Abhängigkeit des Ni-Gehaltes von austenitischen nichtrostenden CrNi-Stählen zur Bewertung des Widerstandes gegen Wasserstoffversprödung bei RT unter einem H<sub>2</sub>-Gasdruck von 69 MPa, in Anlehnung an *Caskey* [3].



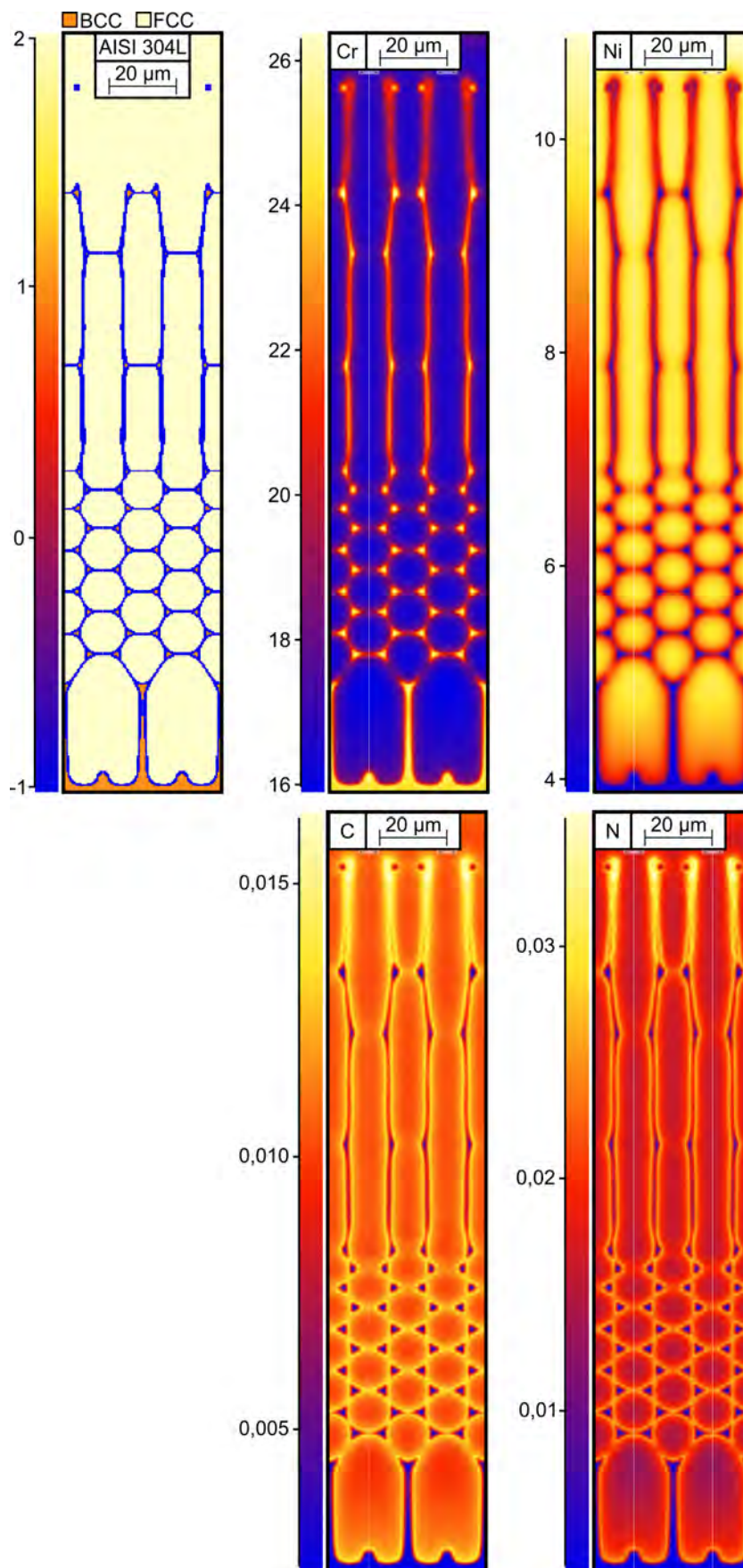
**Abbildung 106:** Streuung der relativen Brucheinschnürung in Abhängigkeit des Ni-Gehaltes von nichtrostenden austenitischen CrNi-Stählen zur Bewertung des Widerstandes gegen Wasserstoffversprödung, in Anlehnung an [360].



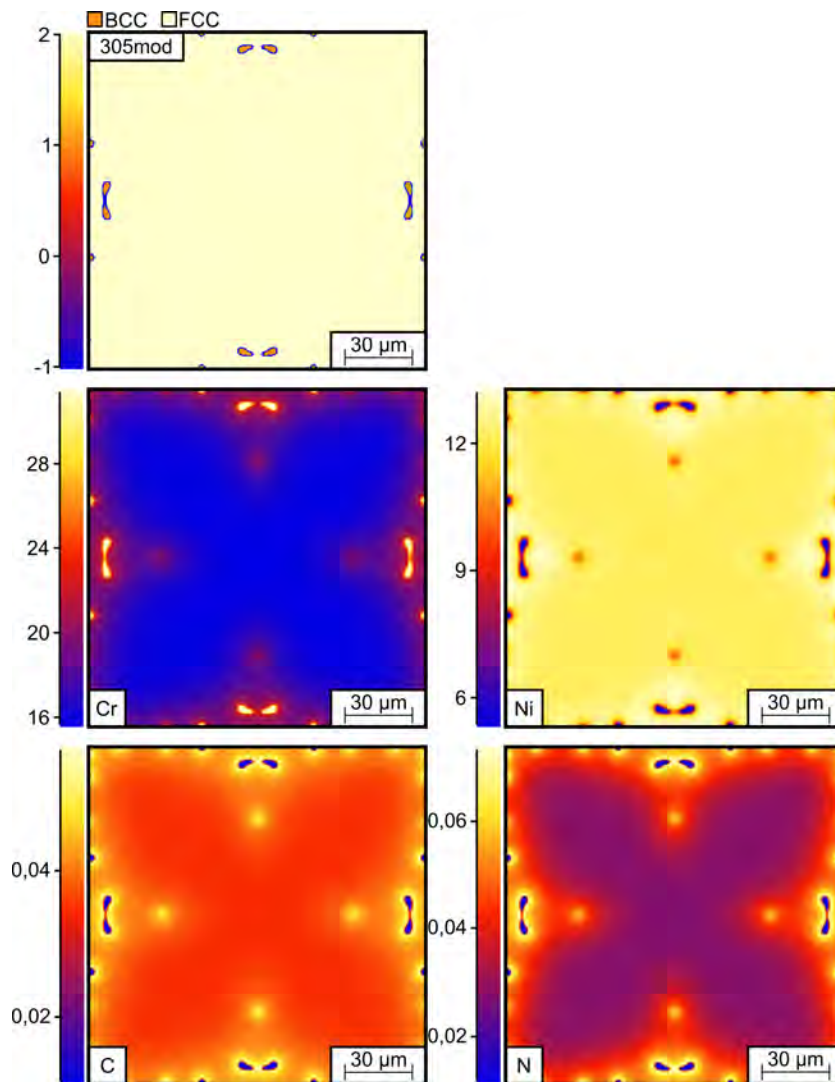
**Abbildung 107:** Schematische Darstellung der Austenitstabilität anhand des  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$ -Stabilitätsparameters in Abhängigkeit der Temperatur und des Deformationsgrades, ausgehend von dem  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$ -Grenzwert von  $-2100 \text{ J}$  nach *Borgenstam et al.* [154]. Ausgehend von dem dargestellten Grenzwert nimmt die Austenitstabilität mit negativeren  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$ -Werten ab. Die Triebkraft für die Phasenumwandlung kann in diesem Beispiel thermisch und/oder mechanisch aufgebracht werden. Das Stabilitätsniveau der betrachteten Modelllegierungen ist in Abb. 108 exemplarisch dargestellt.



**Abbildung 108:** Schematische Darstellung der thermodynamischen Austenitstabilität der untersuchten Modelllegierungen anhand des  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$ -Stabilitätsparameters in Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur und des Deformationsgrades bei RT. Zudem ist die Legierungsoptimierung im Bild exemplarisch als Häufigkeitsverteilung dargestellt. Die Optimierung beschreibt zunächst die Annäherung des Stabilitätsniveaus (rote Verteilung) zu positiveren Werten, in Richtung des  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$ -Grenzwertes von  $-2100 \text{ J}$ . Im nächsten Schritt (grüne Verteilung) erfolgt die Homogenisierung der lokalen Austenitstabilität durch die Einengung der  $\Delta G^{\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}}$ -Häufigkeitsverteilung.

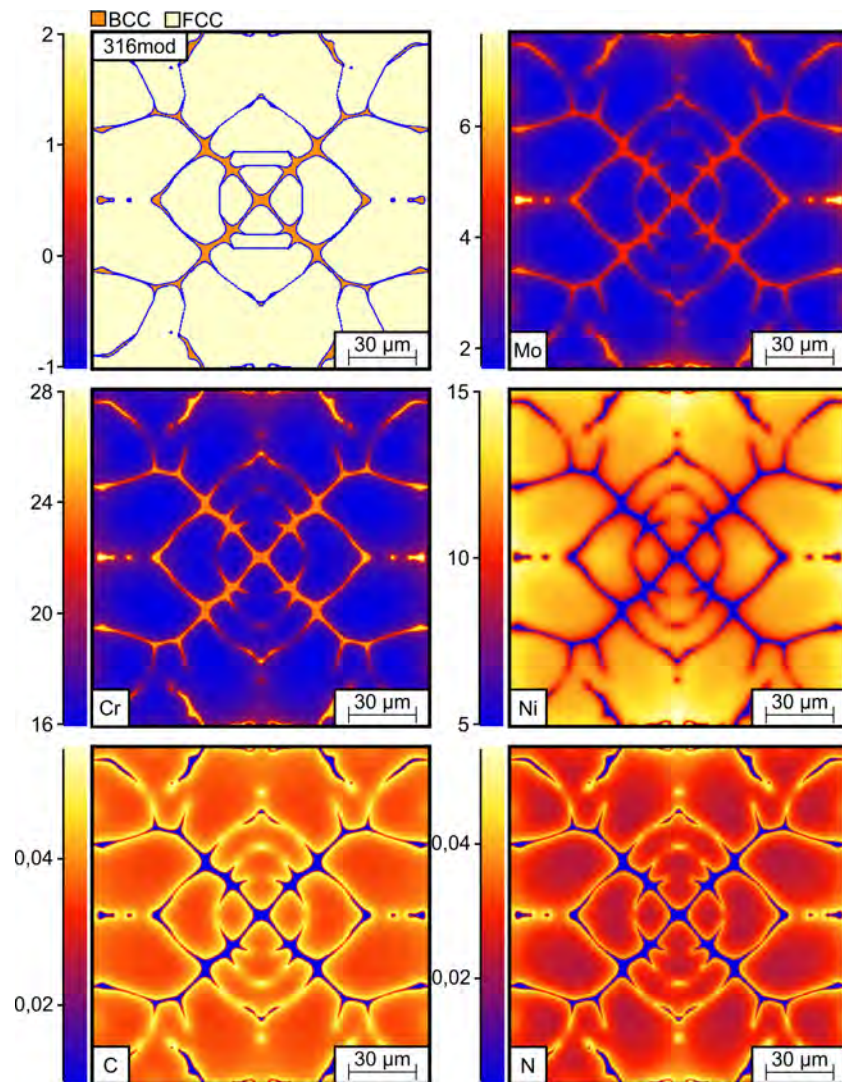


**Abbildung 109:** Darstellung der mittels MICRESS berechneten Konzentrationsverteilung aller Legierungselemente von 304mod bei 1050 °C. Die Gehalte sind in Ma.-% angegeben. Mit freundlicher Genehmigung von Frau Dr.-Ing. Inmaculada Lopez-Galilea (Lehrstuhl Werkstofftechnik, Ruhr-Universität Bochum).

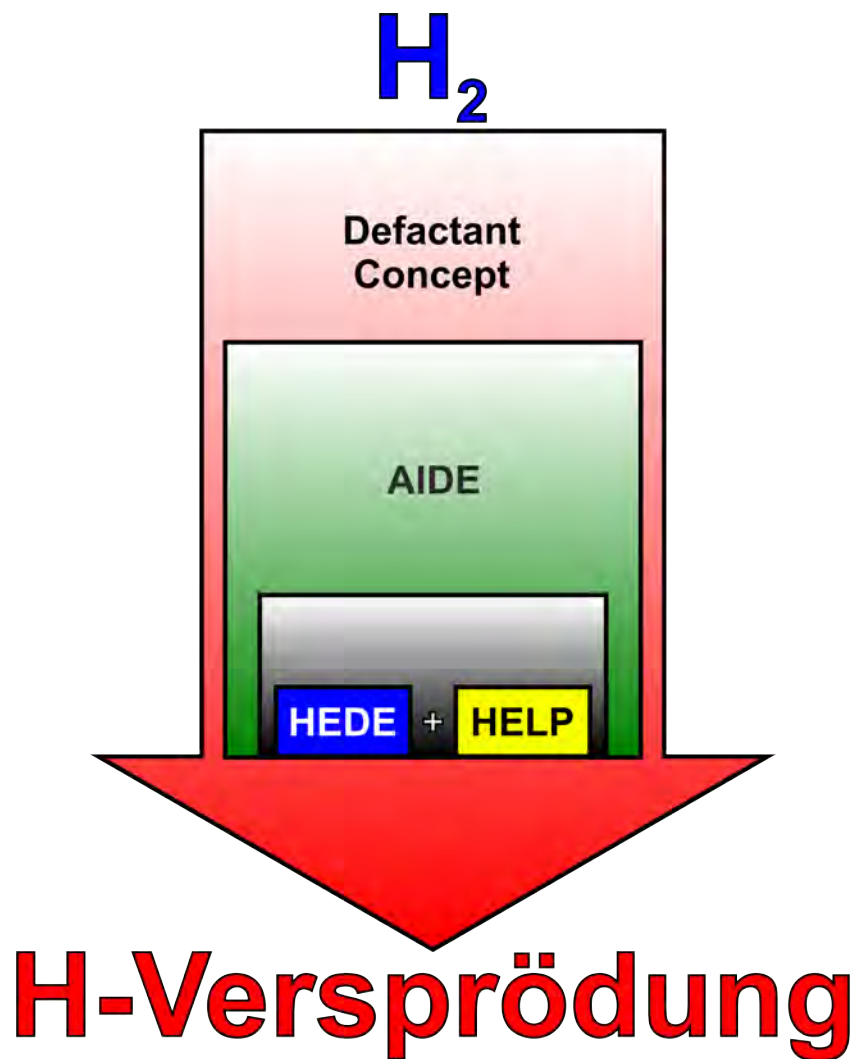


**Abbildung 110:** Darstellung der mittels MICRESS berechneten Konzentrationsverteilung aller Legierungselemente von 305mod bei 1050 °C. Die Gehalte sind in Ma.-% angegeben. Mit freundlicher Genehmigung von Frau Dr.-Ing. Inmaculada Lopez-Galilea (Lehrstuhl Werkstofftechnik, Ruhr-Universität Bochum).





**Abbildung 111:** Darstellung der mittels MICRESS berechneten Konzentrationsverteilung aller Legierungselemente von 316mod bei 1050 °C. Die Gehalte sind in Ma.-% angegeben. Mit freundlicher Genehmigung von Frau Dr.-Ing. Inmaculada Lopez-Galilea (Lehrstuhl Werkstofftechnik, Ruhr-Universität Bochum).



**Abbildung 112:** Schematischer Zusammenhang zwischen den einzelnen anerkannten Schädigungsmechanismen bei der Wasserstoffversprödung von instabilen austenitischen FeCrNi-Legierungen.

# Literaturverzeichnis

- [1] WENDLER-KALSCH, E. und GRÄFEN, H.: *Korrosionsschadenkunde*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998
- [2] LUIDOLD, S. und ANTREKOWITSCH, H.: „Wasserstoff – ein Reduktionsmittel mit Zukunft: Teil 1 – Stand der Technik“, in: *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* 152 (9) (2007), S. 292–295
- [3] CASKEY, G. R.: „Hydrogen Effects in Stainless Steels“, in: *Hydrogen degradation of ferrous alloys* (1985), S. 822–862
- [4] KLELL, M., EICHLSEDER, H. und TRATTNER, A.: *Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik*, Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2018
- [5] LEHMANN, J. und LUSCHTINETZ, T.: *Wasserstoff und Brennstoffzellen*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014
- [6] KURZWEIL, P.: *Brennstoffzellentechnik*, Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016
- [7] NIKOLAIDIS, P. und POULLIKKAS, A.: „A comparative overview of hydrogen production processes“, in: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 67 (2017), S. 597–611
- [8] HOLLADAY, J. D. u. a.: „An overview of hydrogen production technologies“, in: *Catalysis Today* 139 (4) (2009), S. 244–260
- [9] KOTHARI, R., BUDDHI, D. und SAWHNEY, R. L.: „Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods“, in: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12 (2) (2008), S. 553–563
- [10] KURZWEIL, P. und DIETLMEIER, O. K.: *Elektrochemische Speicher*, Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015
- [11] HIRSCHER, M.: *Handbook of hydrogen storage: New materials for future energy storage*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co, 2010
- [12] SAN MARCHI, C. u. a.: „Pressure Cycling of Steel Pressure Vessels With Gaseous Hydrogen“, in: *Proceedings of the ASME Pressure Vessels and Piping Conference–2012*, New York, N.Y.: American Society of Mechanical Engineers, 2012, S. 835–844
- [13] KUNZE, E., Hrsg.: *Korrosion und Korrosionsschutz in verschiedenen Gebieten: Teil 1*, Bd. 4, Korrosion und Korrosionsschutz, Berlin: Wiley-VCH, 2001
- [14] KHATAK, H. S. und RAJ, B.: *Corrosion of austenitic stainless steel ; Mechanism, mitigation and monitoring*, Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2002

- [15] SIEGEL, U., SPIES, H.-J. und ECKSTEIN, H.-J.: „Effect of solidification conditions on the solidification sequence of austenitic chromium-nickel stainless steels“, in: *Steel Research* 57 (1) (1986), S. 25–32
- [16] ROSSI, B.: „Discussion on the use of stainless steel in constructions in view of sustainability“, in: *Thin-Walled Structures* 83 (2014), S. 182–189
- [17] SVERDRUP, H. U. und OLAFSDOTTIR, A. H.: „Assessing the Long-Term Global Sustainability of the Production and Supply for Stainless Steel“, in: *BioPhysical Economics and Resource Quality* 4 (2) (2019), S. 6649
- [18] FOLKHARD, E.: *Welding metallurgy of stainless steels*, Springer, 2013
- [19] PETER R. SAHM, IVÁN EGRY, THOMAS VOLKMANN: *Schmelze, Erstarrung, Grenzflächen*, Springer Berlin Heidelberg, 1999
- [20] SCHÜRMAN, E. und VOSS, H.-J.: „Seigerungsverhalten der Legierungselemente in Eisen-Chrom-Nickel-Schmelzen und bei Zusatz von Molybdän und Vanadin“, in: *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 48 (3) (1977), S. 129–132
- [21] FREDRIKSSON, H. und ÅKERLIND, U.: *Solidification and crystallization processing in metals and alloys*, Chichester: A John Wiley & Sons, op. 2012
- [22] MAIER, H. J., NIENDORF, T. und BÜRCEL, R.: *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*, Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015
- [23] ECKSTEIN, H.-J.: *Korrosionsbeständige Stähle: Mit 55 Tab*, 1. Aufl, Leipzig: Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, 1990
- [24] RAPATZ, F.: *Die Edelmetalle*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1962
- [25] RAJASEKHAR, K. u. a.: „Microstructural evolution during solidification of austenitic stainless steel weld metals: A color metallographic and electron microprobe analysis study“, in: *Materials Characterization* 38 (2) (1997), S. 53–65
- [26] DI SCHINO, A. u. a.: „Solidification mode and residual ferrite in low-Ni austenitic stainless steels“, in: *Journal of Materials Science* 35 (2) (2000), S. 375–380
- [27] WINFRIED DAHL: *Eigenschaften und Anwendungen von Stählen*, 1. Aufl., Aachen: Verl. der Augustinus-Buchhandlung, 1993
- [28] BERNS, H.: *Stahlkunde für Ingenieure*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1991
- [29] VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE, Hrsg.: *Werkstoffkunde Stahl: Band 1: Grundlagen*, 1. Aufl., Bd. 1, Berlin Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1984
- [30] BERNS, H. und THEISEN, W.: *Eisenwerkstoffe: Stahl und Gusseisen*, 4. bearbeitete Aufl., Berlin: Springer, 2008
- [31] MAN, J. u. a.: „Microstructural changes during deformation of AISI 300 grade austenitic stainless steels: Impact of chemical heterogeneity“, in: *Procedia Structural Integrity* 2 (2016), S. 2299–2306
- [32] VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE, Hrsg.: *Werkstoffkunde Stahl: Band 2: Anwendung*, 4., Aufl. 1985, Bd. 2, Berlin Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1985

- [33] BLECK, W.: *Spezielle Werkstoffkunde der Stähle für Studium und Praxis*, Aachen: Mainz, 2012
- [34] SCHATT, W., Hrsg.: *Werkstoffwissenschaft*, 8., neubearb. Auflage, Stuttgart: Dt. Verl. für Grundstoffindustrie und Wiley-VCH, 2001
- [35] SCHUMANN, H.: *Metallographie, 14. überarbeitete und erweiterte Auflage*, John Wiley & Sons, 2004
- [36] PERKINS, R. A.: „Tracer diffusion of  $^{63}\text{Ni}$  in Fe-17 wt pct Cr-12 wt pct Ni“, in: *Metallurgical Transactions A* 4 (7) (1973), S. 1665–1669
- [37] PERKINS, R. A., PADGETT, R. A. und TUNALI, N. K.: „Tracer diffusion of  $^{59}\text{Fe}$  and  $^{51}\text{Cr}$  in Fe-17WtPetCr – 12WtPetNiaustenitalloy“, in: *Metallurgical Transactions A* 4 (11) (1973), S. 2535–2540
- [38] KNÜPPEL, H.: *Desoxydation und Vakuumbehandlung von Stahlschmelzen: Thermodynamische und kinetische Grundlagen*, Bd. 1, Düsseldorf: Verlag Stahleisen, 1970
- [39] GANGLOFF, R. P. und SOMERDAY, B. P.: *Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies*, Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2012
- [40] MARTIN, M. u. a.: „Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys“, in: *Journal of Alloys and Compounds* 238 (1-2) (1996), S. 193–201
- [41] GANGLOFF, R. P. und SOMERDAY, B. P.: *Mechanisms, modelling and future developments*, Bd. / ed. by Richard P. Gangloff and Brian P. Somerday ; Vol. 2, Woodhead Publishing in materials, Oxford: Woodhead Publ, 2012
- [42] DUNKEN, H., MÜLLER, H. und SPANGENBERG, H.-J.: „Einfache Modellvorstellungen zur Chemisorption von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff an Metallen“, in: *Zeitschrift für Chemie* 1 (9) (1961), S. 282–283
- [43] SCHWEPPE, F., MARTIN, M. und FROMM, E.: „Model on hydride formation describing surface control, diffusion control and transition regions“, in: *Journal of Alloys and Compounds* 261 (1-2) (1997), S. 254–258
- [44] W. PEPPERHOFF, M. ACET: *Konstitution und Magnetismus: des Eisens und seiner Legierungen*, Springer Berlin Heidelberg, 2000
- [45] MINE, Y. und KIMOTO, T.: „Hydrogen uptake in austenitic stainless steels by exposure to gaseous hydrogen and its effect on tensile deformation“, in: *Corrosion Science* 53 (8) (2011), S. 2619–2629
- [46] MARCHI, C., SOMERDAY, B. und ROBINSON, S.: „Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (1) (2007), S. 100–116
- [47] NARITA, N., ALTSTETTER, C. J. und BIRNBAUM, H. K.: „Hydrogen-related phase transformations in austenitic stainless steels“, in: *Metallurgical Transactions A* 13 (8) (1982), S. 1355–1365
- [48] VAKHNEY, A. G. u. a.: „The effect of hydrogen on the electronic structure and phase stability of iron-based alloys doped with chromium and nickel“, in: *Journal of Physics: Condensed Matter* 10 (31) (1998), S. 6987–6994

- [49] BROOM, D. P.: *Hydrogen Storage Materials*, London: Springer London, 2011
- [50] FUKAI, Y. und SUGIMOTO, H.: „Diffusion of hydrogen in metals“, in: *Advances in Physics* 34 (2) (1985), S. 263–326
- [51] KAGAN, Y. und KLINGER, M. I.: „Theory of quantum diffusion of atoms in crystals“, in: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 7 (16) (1974), S. 2791–2807
- [52] BARRERA, O. u. a.: „Understanding and mitigating hydrogen embrittlement of steels: A review of experimental, modelling and design progress from atomistic to continuum“, in: *Journal of Materials Science* 53 (9) (2018), S. 6251–6290
- [53] ALEFELD, G. und VÖLKL, J.: *Hydrogen in Metals I: Basic Properties*, Bd. 28, Topics in Applied Physics, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1978
- [54] E. RIECKE AND K. BOHNENKAMP: „Über den Einfluss von Gitterstörungen in Eisen auf die Wasserstoffdiffusion“, in: *Zeitschrift für Metallkunde* 75 (1) (1984), S. 76–81
- [55] GIBALA R., D. D.: „Hydrogen in iron and steels: Interactions, traps and crack paths. In: Thompson A.W., Bernstein I.M. Hydrogen Effects in Metals: Proceedings of the Third International Conference on Effect of Hydrogen on Behavior of Materials“, in: *Metallurgical Society of AIME* (1981), S. 113–122
- [56] GRUBITSCH, H. und BINDER, L.: „Über den Einfluß der Kaltverformung von Stahl auf Wasserstoffaufnahme und -versprödung bei elektrolytischer Beladung“, in: *Materials and Corrosion* 25 (8) (1974), S. 565–570
- [57] UHLEMANN, M., ENGELMANN, H.-J. und MUMMERT, K.: „Einfluß der plastischen Verformung auf das Diffusions- und Löslichkeitsverhalten von Wasserstoff in austenitischen Fe- und Ni-Basislegierungen“, in: *Materials and Corrosion* 46 (2) (1995), S. 63–70
- [58] SUN, X., XU, J. und LI, Y.: „Hydrogen permeation behavior in metastable austenitic stainless steels 321 and 304“, in: *Acta Metallurgica* 37 (8) (1989), S. 2171–2176
- [59] HIRTH, J. P.: „Effects of hydrogen on the properties of iron and steel“, in: *Metallurgical Transactions A* 11 (6) (1980), S. 861–890
- [60] MAIER, H. J., SCHETTLER, A. und KAESCHE, H.: „A hydrogen permeation study of cyclically deformed low alloy steel“, in: *Materials and Corrosion* 42 (5) (1991), S. 212–218
- [61] ANDERSEN, O. K.: „Linear methods in band theory“, in: *Physical Review B* 12 (8) (1975), S. 3060–3083
- [62] LÄPPLE, V.: *Werkstofftechnik Maschinenbau: Theoretische Grundlagen und praktische Anwendungen*, 3. aktualisierte Aufl., Bibliothek des technischen Wissens, Haan-Gruiten: Verl. Europa-Lehrmittel, 2011
- [63] HAASEN, P.: *Physikalische Metallkunde*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994
- [64] GOTTSTEIN, G.: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014
- [65] WOLFGANG BLECK: *Werkstoffprüfung in Studium und Praxis*, 15., überarb. Aufl, Aachen: Verlagshaus Mainz, 2011

- [66] SCHUMANN, H. und OETTEL, H., Hrsg.: *Metallografie: Mit einer Einführung in die Keramografie*, 15. überarbeitete und erweiterte Auflage, 1. Nachdruck, korrigiert 2016, Master
- [67] GOTTSTEIN, G.: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde: Mit 28 Tabellen*, 3. Aufl., Springer-Lehrbuch, Berlin: Springer, 2007
- [68] BÜRCEL, R., MAIER, H.-J. und NIENDORF, T.: *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik: Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen*, 4. überarb. Aufl., Praxis, Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 2011
- [69] HORNBOGEN, E. und SKROTZKI, B.: *Mikro- und Nanoskopie der Werkstoffe*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009
- [70] OLSON, G. B. und COHEN, M.: „A general mechanism of martensitic nucleation: Part I. General concepts and the FCC  $\rightarrow$  HCP transformation“, in: *Metallurgical Transactions A* 7 (12) (1976), S. 1897–1904
- [71] MÜLLNER, P.: *Verformungsmechanismen stabil-austenitischer Stähle*, 1994
- [72] SCHUMANN, H.: „Korrespondenzen bei Scherumwandlungen in Stählen“, in: *Kristall und Technik* 12 (9) (1977), S. 949–960
- [73] GDYNIA-ZYLLA, I.-M.: *Gefügeoptimierung von metastabilen austenitischen Cr-Mn-Stählen zur Erhöhung der Kavitationsbeständigkeit durch verformungsinduzierte martensitische Umwandlung*, Als Ms. gedr., Bd. Nr. 217, Fortschrittberichte VDI : Reihe 5, Grund- und Werkstoffe, Kunststoffe, Düsseldorf: VDI-Verl., 1991
- [74] SCHUMANN, H.: „Einfluß der Stapelfehlerenergie auf den kristallographischen Umgitterungsmechanismus der  $\gamma/\alpha$ -Umwandlung in hochlegierten Stählen“, in: *Kristall und Technik* 9 (10) (1974), S. 1141–1152
- [75] SCHUMANN, H.: „Verformungsinduzierte Martensitbildung in metastabilen austenitischen Stählen“, in: *Kristall und Technik* 10 (4) (1975), S. 401–411
- [76] OLSON, G. B. und COHEN, M.: „Kinetics of strain-induced martensitic nucleation“, in: *Metallurgical Transactions A* 6 (4) (1975), S. 791–795
- [77] HEDSTRÖM, P. u. a.: „Elastic strain evolution and  $\epsilon$ -martensite formation in individual austenite grains during in situ loading of a metastable stainless steel“, in: *Materials Letters* 62 (2) (2008), S. 338–340
- [78] BLECK, W.: *Werkstoffkunde Stahl für Studium und Praxis*, 3. überarb. Aufl, Aachen: Mainz, 2010
- [79] HUMBERT, M. u. a.: „Analysis of the  $\gamma$ - $\epsilon$ - $\alpha'$  variant selection induced by 10% plastic deformation in 304 stainless steel at  $-60^\circ\text{C}$ “, in: *Materials Science and Engineering: A* 454-455 (2007), S. 508–517
- [80] GEY, N., PETIT, B. und HUMBERT, M.: „Electron backscattered diffraction study of  $\epsilon/\alpha'$  martensitic variants induced by plastic deformation in 304 stainless steel“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 36 (12) (2005), S. 3291–3299
- [81] KRUML, T., POLÁK, J. und DEGALLAIX, S.: „Microstructure in 316LN stainless steel fatigued at low temperature“, in: *Materials Science and Engineering: A* 293 (1-2) (2000), S. 275–280

- [82] HEDSTRÖM, P. u. a.: „Stepwise transformation behavior of the strain-induced martensitic transformation in a metastable stainless steel“, in: *Scripta Materialia* 56 (3) (2007), S. 213–216
- [83] SPENCER, K. u. a.: „The strain induced martensite transformation in austenitic stainless steels: Part 1 – Influence of temperature and strain history“, in: *Materials Science and Technology* 25 (1) (2009), S. 7–17
- [84] MANGONON, P. L. und THOMAS, G.: „The martensite phases in 304 stainless steel“, in: *Metallurgical Transactions A* 1 (6) (1970), S. 1577–1586
- [85] WAYMAN, C. M.: „The Growth of Martensite Since E.C. Bain (1924) - Some Milestones“, in: *Materials Science Forum* 56-58 (1991), S. 1–32
- [86] BAIN, E. C. AND DUNKIRK, N.: „The nature of martensite“, in: *Trans. AIME* ( 70) (1924), S. 25–47
- [87] HEDSTRÖM, P.: *Deformation induced martensitic transformation of metastable stainless steel AISI 301*, 2005
- [88] REED, R.: „The spontaneous martensitic transformations in 18% Cr, 8% Ni steels“, in: *Acta Metallurgica* 10 (9) (1962), S. 865–877
- [89] BROOKS, J. W., LORETTO, M. H. und SMALLMAN, R. E.: „Direct observations of martensite nuclei in stainless steel“, in: *Acta Metallurgica* 27 (12) (1979), S. 1839–1847
- [90] SUZUKI, T. u. a.: „An experimental study of the martensite nucleation and growth in 18/8 stainless steel“, in: *Acta Metallurgica* 25 (10) (1977), S. 1151–1162
- [91] NAKADA, N. u. a.: „Deformation-induced martensitic transformation behavior in cold-rolled and cold-drawn type 316 stainless steels“, in: *Acta Materialia* 58 (3) (2010), S. 895–903
- [92] OLSON, G. B. und COHEN, M.: „A mechanism for the strain-induced nucleation of martensitic transformations“, in: *Journal of the Less Common Metals* 28 (1) (1972), S. 107–118
- [93] VENABLES, J. A.: „The martensite transformation in stainless steel“, in: *Philosophical Magazine* 7 (73) (2006), S. 35–44
- [94] POLATIDIS, E. u. a.: „Suppressed martensitic transformation under biaxial loading in low stacking fault energy metastable austenitic steels“, in: *Scripta Materialia* 147 (2018), S. 27–32
- [95] TIAN, Y., BORGSTAM, A. und HEDSTRÖM, P.: „A Microstructural Investigation of Athermal and Deformation-induced Martensite in Fe-Cr-Ni Alloys“, in: *Materials Today: Proceedings* 2 (2015), S687–S690
- [96] DAS, A.: „Cyclic plasticity induced transformation of austenitic stainless steels“, in: *Materials Characterization* 149 (2019), S. 1–25
- [97] SCHMIDT, W. und DIETRICH, H.: *Praxis der mechanischen Werkstoffprüfung: Was nicht in Normen und Lehrbüchern steht ; mit 4 Tabellen und 152 Literaturstellen*, Bd. Bd. 585, Kontakt & Studium, Renningen-Malmsheim: Expert-Verl., 1999
- [98] CHEN, S. u. a.: „Effect of f.c.c. antiferromagnetism on martensitic transformation in Fe–Mn–Si based alloys“, in: *Materials Science and Engineering: A* 264 (1-2) (1999), S. 262–268



- [99] HORNBOGEN, E. und WARLIMONT, H.: *Metalle: Struktur und Eigenschaften der Metalle und Legierungen*, 5., neu bearbeitete Auflage, Berlin, Germany: Springer, 2006
- [100] ILSCHNER, B. und SINGER, R. F.: *Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik: Eigenschaften, Vorgänge, Technologien*, 5., neu bearbeitete Aufl, Springer-Lehrbuch, Berlin: Springer, 2010
- [101] NAKATSU, H., MIYATA, T. und TAKAKI, S.: „Effect of Austenite Grain Size on the  $\gamma \rightarrow \epsilon$ ; Martensitic Transformation and Mechanical Properties in an Fe-22 mass-% Mn Alloy“, in: *Journal of the Japan Institute of Metals* 60 (10) (1996), S. 928–935
- [102] LUKAS, H., FRIES, S. G. und SUNDMAN, B.: *Computational Thermodynamics: The Calphad Method*, Cambridge: Cambridge University Press, 2007
- [103] DUMAY, A. u. a.: „Influence of addition elements on the stacking-fault energy and mechanical properties of an austenitic Fe–Mn–C steel“, in: *Materials Science and Engineering: A* 483-484 (2008), S. 184–187
- [104] ALLAIN, S. u. a.: „Correlations between the calculated stacking fault energy and the plasticity mechanisms in Fe–Mn–C alloys“, in: *Materials Science and Engineering: A* 387-389 (2004), S. 158–162
- [105] SAEED-AKBARI, A. u. a.: „Derivation and Variation in Composition-Dependent Stacking Fault Energy Maps Based on Subregular Solution Model in High-Manganese Steels“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 40 (13) (2009), S. 3076–3090
- [106] LEE, Y.-K. und CHOI, C.: „Driving force for  $\gamma \rightarrow \epsilon$  martensitic transformation and stacking fault energy of  $\gamma$  in Fe-Mn binary system“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 31 (2) (2000), S. 355–360
- [107] FROMMEYER, G., BRÜX, U. und NEUMANN, P.: „Supra-Ductile and High-Strength Manganese-TRIP/TWIP Steels for High Energy Absorption Purposes“, in: *ISIJ International* 43 (3) (2003), S. 438–446
- [108] GRÄSSEL, O. u. a.: „High strength Fe–Mn–(Al, Si) TRIP/TWIP steels development — properties — application“, in: *International Journal of Plasticity* 16 (10-11) (2000), S. 1391–1409
- [109] HÜBNER, W.: „Charakterisierung des Tieftemperatur-Verschleiß-Verhaltens austenitischer Chrom-Nickel-Stähle mit einem magnetinduktiven Messverfahren“, in: *Tribologie und Schmierungstechnik* 48 (4) (2001), S. 29–33
- [110] SCHAEFFLER, A. L.: „Selection of austenitic electrodes for welding dissimilar metals“, in: *Welding journal* 26 (10) (1947), S. 1–20
- [111] OLSON, D. L.: „Prediction of austenitic weld metal microstructure and properties“, in: *Welding journal* 64 (10) (1985)
- [112] DELONG, W.T., AND REID, JR., H.F.: „Properties of austenitic chromium in austenitic chromium-manganese stainless steel weld metal“, in: *Welding journal* 37 (1) (1957), S. 1–8
- [113] LONG, C.J., AND DELONG, W.T.: „The ferrite content of austenitic stainless steel weld metal“, in: *Welding journal* 52 (7) (1973), S. 281–297

- [114] LAI, JOSEPH KI LEUK, LO, K. H. und SHEK, C. H.: *Stainless steels: An introduction and their recent developments*, Dubai, United Arab Emirates: Bentham eBooks, 2012
- [115] HAMMOND CM.: „The development of maraging stain- less steels containing cobalt“, in: *Cobalt* ( 25) (1964), S. 195–202
- [116] ISHIDA, K.: „Calculation of the effect of alloying elements on the Ms temperature in steels“, in: *Journal of Alloys and Compounds* 220 (1-2) (1995), S. 126–131
- [117] CABALLERO, F. G. u. a.: „The origin of splitting phenomena in the martensitic transformation of stainless steels“, in: *Scripta Materialia* 49 (4) (2003), S. 315–320
- [118] GHOSH, G. und OLSON, G. B.: „Kinetics of F.c.c. → b.c.c. heterogeneous martensitic nucleation—II. Thermal activation“, in: *Acta Metallurgica et Materialia* 42 (10) (1994), S. 3371–3379
- [119] GHOSH, G. und OLSON, G. B.: „Kinetics of F.C.C. → B.C.C. heterogeneous martensitic nucleation—I. The critical driving force for athermal nucleation“, in: *Acta Metallurgica et Materialia* 42 (10) (1994), S. 3361–3370
- [120] GHOSH, G. und OLSON, G. B.: „The isotropic shear modulus of multicomponent Fe-base solid solutions“, in: *Acta Materialia* 50 (10) (2002), S. 2655–2675
- [121] EICHELMAN GH, HULL FC: „The Effects of Composition on the Temperature of Spontaneous Transformation of Austenite to Martensite in 18-8 Type Stainless Steels“, in: *Transactions of American Society for Metals* ( 45) (1953), S. 77–104
- [122] MONKMAN FC, CUFF FG, GRANT NJ: „An empirical relationship between rupture life and minimum creep rate in creep-rupture tests.“, in: *Metal progress* ( 71) (1957), S. 94–102
- [123] CAPDEVILA, C., CABALLERO, F. G. und ANDRÉS, C. GARCÍA DE: „Determination of Ms Temperature in Steels: A Bayesian Neural Network Model“, in: *ISIJ International* 42 (8) (2002), S. 894–902
- [124] SOURMAIL, T. und GARCIA-MATEO, C.: „A model for predicting the Ms temperatures of steels“, in: *Computational Materials Science* 34 (2) (2005), S. 213–218
- [125] SOURMAIL, T. und GARCIA-MATEO, C.: „Critical assessment of models for predicting the Ms temperature of steels“, in: *Computational Materials Science* 34 (4) (2005), S. 323–334
- [126] KING, H. W. und LARBALESTIER, D. C.: „Austenitic stainless steels at cryogenic temperatures: The compositional dependence of the Ms“, in: *Cryogenics* 21 (9) (1981), S. 521–524
- [127] MUMTAZ, K. u. a.: „Temperature dependence of martensitic transformation in austenitic stain- less steel“, in: *Journal of Materials Science Letters* 22 (6) (2003), S. 423–427
- [128] ANGEL, T.: „Formation of martensite in austenitic stainless steels: Effects of deformation, temperature and composition“, in: *Journal of Iron and Steel Institute* ( 177) (1954), S. 165–174
- [129] LEE, T.-H., OH, C.-S. und KIM, S.-J.: „Effects of nitrogen on deformation-induced martensitic transformation in metastable austenitic Fe–18Cr–10Mn–N steels“, in: *Scripta Materialia* 58 (2) (2008), S. 110–113

- [130] NOHARA, K., ONO, Y. und OHASHI, N.: „Composition and Grain Size Dependencies of Strain-induced Martensitic Transformation in Metastable Austenitic Stainless Steels“, in: *Tetsu-to-Hagane* 63 (5) (1977), S. 772–782
- [131] SJÖBERG, J.: „Influence of analysis on the properties of stainless spring steel.“, in: *Wire* ( 23) (1973), S. 155–158
- [132] ASTM E112-13: *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*, West Conshohocken, PA, 2013
- [133] LICHTENFELD, J. A., VAN TYNE, CHESTER J. und MATAYA, M. C.: „Effect of strain rate on stress-strain behavior of alloy 309 and 304L austenitic stainless steel“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 37 (1) (2006), S. 147–161
- [134] HIRAYAMA, T. und OGIRIMA, M.: „Influence of Chemical Composition on Martensitic Transformation in Fe-Cr-Ni Stainless Steel“, in: *Journal of the Japan Institute of Metals* 34 (5) (1970), S. 507–510
- [135] ZHOU, C. u. a.: „Abnormal effect of nitrogen on hydrogen gas embrittlement of austenitic stainless steels at low temperatures“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (31) (2016), S. 13777–13785
- [136] KANG, J.-H. u. a.: „Modified Ni equivalent for evaluating hydrogen susceptibility of Cr-Ni based austenitic stainless steels“, in: *Journal of Alloys and Compounds* 696 (2017), S. 869–874
- [137] ZHANG, L. u. a.: „Effect of nickel equivalent on hydrogen gas embrittlement of austenitic stainless steels based on type 316 at low temperatures“, in: *Acta Materialia* 56 (14) (2008), S. 3414–3421
- [138] F.B. PICKERING: „Physical metallurgical development of stainless steels“, in: *Proceedings of the Conference on Stainless Steels* 84 (1984), S. 2–281
- [139] BROFMAN, P. J. und ANSELL, G. S.: „On the Effect of Carbon on the Stacking Fault Energy of Austenitic Stainless Steels“, in: *Metallurgical Transactions A* 9 (6) (1978), S. 879–880
- [140] M. OJIMA, Y. ADACHI, Y. TOMOTA, Y. KATADA: „Weak Beam TEM Study on Stacking Fault Energy of High Nitrogen Steels“, in: *steel research international* 7 (80) (2009)
- [141] RHODES, C. G. und THOMPSON, A. W.: „The composition dependence of stacking fault energy in austenitic stainless steels“, in: *Metallurgical Transactions A* 8 (12) (1977), S. 1901–1906
- [142] YONEZAWA, T. u. a.: „The Effect of Chemical Composition and Heat Treatment Conditions on Stacking Fault Energy for Fe-Cr-Ni Austenitic Stainless Steel“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 44 (13) (2013), S. 5884–5896
- [143] QI-XUN, D., XIAO-NONG, WANG AN-DONG, CHENG und XIN-MIN, L.: „Stacking fault energy of cryogenic austenitic steels“, in: *Chinese Physics* 11 (6) (2002), S. 596–600
- [144] SCHRAMM, R. E. und REED, R. P.: „Stacking fault energies of seven commercial austenitic stainless steels“, in: *Metallurgical Transactions A* 6 (7) (1975), S. 1345–1351
- [145] DAI QI-XUN, WANG AN-DONG, CHENG XIAO-NONG und LUO XIN-MIN: „Stacking fault energy of cryogenic austenitic steels“, in: *Chinese Physics* 11 (6) (2002), S. 596–600

- [146] PERELOMA, E. und EDMONDS, D. V.: *Phase transformations in steels*, Woodhead Publishing in materials, Sawston, Cambridge, UK und Philadelphia: Woodhead Pub., 2012
- [147] HORNOGEN, E.: „The effect of variables on martensitic transformation temperatures“, in: *Acta Metallurgica* 33 (4) (1985), S. 595–601
- [148] LECROISEY, F. und PINEAU, A.: „Martensitic transformations induced by plastic deformation in the Fe-Ni-Cr-C system“, in: *Metallurgical and Materials Transactions B* 3 (2) (1972), S. 391–400
- [149] OLSON, G. B. und COHEN, M.: „Stress-assisted isothermal martensitic transformation: Application to TRIP steels“, in: *Metallurgical Transactions A* 13 (11) (1982), S. 1907–1914
- [150] TAMURA, I.: „Deformation-induced martensitic transformation and transformation-induced plasticity in steels“, in: *Metal Science* 16 (5) (1982), S. 245–253
- [151] REED, R. P. und HORIUCHI, T.: *Austenitic Steels at Low Temperatures*, Boston, MA: Springer US, 1983
- [152] PATEL, J. R. und COHEN, M.: „Criterion for the action of applied stress in the martensitic transformation“, in: *Acta Metallurgica* 1 (5) (1953), S. 531–538
- [153] SMAGA, M.: *Experimentelle Untersuchung der Mikrostruktur sowie des Verformungs- und Umwandlungsverhaltens zyklisch beanspruchter metastabiler austenitischer Stähle*, Als Manuskript Gedruckt, Bd. 15, Werkstoffkundliche Berichte, Kaiserslautern: Verlag Technische Universität Kaiserslautern, 2005
- [154] BORGSTAM, A. und HILLERT, M.: „The Driving Force for Lath and Plate Martensite and the Activation Energy for Isothermal Martensite in Ferrous Alloys“, in: *Le Journal de Physique IV* 07 (C5) (1997), S. C5–23–C5–28
- [155] J. P. HIRTH: „Thermodynamics of stacking faults“, in: *Metallurgical Transactions* ( 1) (1970), S. 2367–2374
- [156] DEWIT, R. und HOWARD, R.: „Relation of the stacking fault energy to segregation at stacking faults and to the occurrence of phase boundaries in f.c.c. binary alloys“, in: *Acta Metallurgica* 13 (6) (1965), S. 655–661
- [157] CALLISTER, W. D. und RETHWISCH, D. G.: *Fundamentals of materials science and engineering: An integrated approach*, 4th edition
- [158] OLSON, G. B. und COHEN, M.: „A Perspective on Martensitic Nucleation“, in: *Annual Review of Materials Science* 11 (1) (1981), S. 1–32
- [159] COTES, S. M., GUILLERMET, A. F. und SADE, M.: „Fcc/Hcp martensitic transformation in the Fe-Mn system: Part II. Driving force and thermodynamics of the nucleation process“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 35 (1) (2004), S. 83–91
- [160] MIODOWNIK, A. P.: „The calculation of stacking fault energies in Fe Ni Cr alloys“, in: *Calphad* 2 (3) (1978), S. 207–226
- [161] ISHIDA, K.: „Direct estimation of stacking fault energy by thermodynamic analysis“, in: *Physica Status Solidi (a)* 36 (2) (1976), S. 717–728

- [162] CURTZE, S. u. a.: „Thermodynamic modeling of the stacking fault energy of austenitic steels“, in: *Acta Materialia* 59 (3) (2011), S. 1068–1076
- [163] VOLOSEVICH, P., GRIDNEV, V. N. und PETROV, Y. N.: „Manganese Influence on Stacking-Fault Energy in Iron-Manganese Alloys“, in: *Physics of Metals and Metallography* 42 (1976), S. 126–130
- [164] WARNES, L. und KING, H. W.: „The low temperature magnetic properties of austenitic Fe-Cr-Ni alloys“, in: *Cryogenics* 16 (11) (1976), S. 659–667
- [165] LARBALESTIER, D. C. und KING, H. W.: „Austenitic stainless steels at cryogenic temperatures 1—Structural stability and magnetic properties“, in: *Cryogenics* 13 (3) (1973), S. 160–168
- [166] NAKANO, J. und JACQUES, P. J.: „Effects of the thermodynamic parameters of the hcp phase on the stacking fault energy calculations in the Fe–Mn and Fe–Mn–C systems“, in: *Calphad* 34 (2) (2010), S. 167–175
- [167] JIN, J.-E. u. a.: „Néel temperature of high Mn austenitic steels“, in: *Metals and Materials International* 18 (3) (2012), S. 419–423
- [168] LU, J., WALSH, R. P. und HAN, K.: „Low temperature physical properties of a high Mn austenitic steel JK2LB“, in: *Cryogenics* 49 (3-4) (2009), S. 133–137
- [169] HULL, F. C.: „Delta Ferrite and Martensite Formation in Stainless Steels“, in: *Welding journal* 52 (5) (1973), S. 193–203
- [170] RECHSTEINER, A. A.: *Metallkundliche und metallurgische Grundlagen zur Entwicklung stickstoffreicher, zäher, hochfester austenitischer Stähle*, 1994
- [171] PIERCE, D. T. u. a.: „The influence of manganese content on the stacking fault and austenite/ $\epsilon$ -martensite interfacial energies in Fe–Mn–(Al–Si) steels investigated by experiment and theory“, in: *Acta Materialia* 68 (2014), S. 238–253
- [172] MURAKAMI, Y., KANEZAKI, T. und MINE, Y.: „Hydrogen Effect against Hydrogen Embrittlement“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 41 (10) (2010), S. 2548–2562
- [173] TIMMERHAUS, K. D., REED, R. P. und CLARK, A. F., Hrsg.: *Advances in Cryogenic Engineering*, Boston, MA: Springer US, 1978
- [174] ULMER, D. G. und ALTSTETTER, C. J.: „Hydrogen-induced strain localization and failure of austenitic stainless steels at high hydrogen concentrations“, in: *Acta Metallurgica et Materialia* 39 (6) (1991), S. 1237–1248
- [175] WHITEMAN, M. B. und TROIANO, A. R.: „Hydrogen Embrittlement Of Austenitic Stainless Steel“, in: *CORROSION* 21 (2) (1965), S. 53–56
- [176] HOLZWORTH, M. L.: „Hydrogen Embrittlement of Type 304L Stainless Steel“, in: *CORROSION* 25 (3) (1969), S. 107–115
- [177] PAN, C. u. a.: „Hydrogen embrittlement induced by atomic hydrogen and hydrogen-induced martensites in type 304L stainless steel“, in: *Materials Science and Engineering: A* 351 (1-2) (2003), S. 293–298

- [178] MICHLER, T. und NAUMANN, J.: „Hydrogen embrittlement of Cr-Mn-N-austenitic stainless steels“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (3) (2010), S. 1485–1492
- [179] HÄNNINEN, H. und HAKARAINEN, T.: „On the Effects of  $\alpha'$  Martensite in Hydrogen Embrittlement of a Cathodically Charged AISI Type 304 Austenitic Stainless Steel“, in: *CORROSION* 36 (1) (1980), S. 47–51
- [180] BIRENIS, D. u. a.: „Interpretation of hydrogen-assisted fatigue crack propagation in BCC iron based on dislocation structure evolution around the crack wake“, in: *Acta Materialia* 156 (2018), S. 245–253
- [181] SAN MARCHI, C., AND SOMERDAY, B.P., JACKSON, H.F.: „Hydrogen-assisted fracture of austenitic stainless steels“, in: *2nd International Conference of Engineering Against Fracture*
- [182] KARJALAINEN, L. P. u. a.: „Some Strengthening Methods for Austenitic Stainless Steels“, in: *steel research international* 79 (6) (2008), S. 404–412
- [183] SINGH, S. und ALTSTETTER, C.: „Effects of hydrogen concentration on slow crack growth in stainless steels“, in: *Metallurgical Transactions A* 13 (10) (1982), S. 1799–1808
- [184] HOSHINO, K.: „Effect of Chemical Composition on Season Cracking of Metastable Austenitic Stainless Steel“, in: *Tetsu-to-Hagane* 63 (5) (1977), S. 659–667
- [185] BLECK, W. und FREHN, A.: *Effect of austenite stability on the mechanical properties and delayed cracking in metastable austenitic stainless steels*, 2002
- [186] LYNCH, S. P.: „Hydrogen embrittlement (HE) phenomena and mechanisms“, in: *Stress corrosion cracking*, hrsg. von RAJA, V. S. und SHOJI, T., Philadelphia, PA: Woodhead Pub, 2011, S. 90–130
- [187] BIRNBAUM, H. K.: „Hydrogen Embrittlement“, in: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, 2001, S. 3887–3889
- [188] DWIVEDI, S. K. und VISHWAKARMA, M.: „Hydrogen embrittlement in different materials: A review“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (46) (2018), S. 21603–21616
- [189] ERDMANN-JESNITZER, F. und WESSEL, A.: „Untersuchungen zur Wasserstoffversprödung einiger kubisch-flächenzentrierter Werkstoffe“, in: *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 52 (2) (1981), S. 77–82
- [190] TROIANO, A. R.: „The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals“, in: *Metallography, Microstructure, and Analysis* 5 (6) (2016), S. 557–569
- [191] H.VEHOFF AND P.NEUMANN: „Crack propagation and cleavage initiation in Fe-2.6%-Si single crystals under controlled plastic crack tip opening rate in various gaseous environments“, in: *Acta Metallurgica* 28 (3) (1980), S. 265–272
- [192] WADA, M., AKAIWA, N. und MORI, T.: „Field evaporation of iron in neon and in hydrogen and its rate-controlling processes“, in: *Philosophical Magazine A* 55 (3) (1987), S. 389–403
- [193] SIMONETTI, S., LANZ, C. und BRIZUELA, G.: „Hydrogen embrittlement of a Fe–Cr–Ni alloy: Analysis of the physical and chemical processes in the early stage of stress corrosion cracking initiation“, in: *Solid State Sciences* 15 (2013), S. 137–141

- [194] BIRNBAUM, H. K.: *Mechanisms of Hydrogen Related Fracture of Metals*, 1989
- [195] BIRNBAUM, H. K. und SOFRONIS, P.: „Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture“, in: *Materials Science and Engineering: A* 176 (1-2) (1994), S. 191–202
- [196] ROBERTSON, I. M., BIRNBAUM, H. K. und SOFRONIS, P.: „Chapter 91 Hydrogen Effects on Plasticity“, in: *Dislocations in solids*, hrsg. von HIRTH, J. P. und NABARRO, F. R., Bd. 15, Dislocations in Solids, Amsterdam: North-Holland, 2009, S. 249–293
- [197] GAVRILJUK, V. G. u. a.: „Hydrogen embrittlement of austenitic steels: Electron approach“, in: *Corrosion Reviews* 31 (2) (2013)
- [198] SHANINA, B. D. u. a.: „The influence of substitutional atoms upon the electron structure of the iron-based transition metal alloys“, in: *Journal of Physics: Condensed Matter* 10 (8) (1998), S. 1825–1838
- [199] VG, G. u. a.: „On the nature of similarity in embrittlement of metals by hydrogen and surfactants“, in: *Material Science & Engineering International Journal* 1 (3) (2017), S. 1–0
- [200] SHANINA, B. D. u. a.: „Paramagnetic spin resonance in hydrogen-charged stainless austenitic steel“, in: *Journal of Physics D: Applied Physics* 32 (3) (), S. 298
- [201] GAVRILJUK, V. G. u. a.: „Electronic effect on hydrogen brittleness of austenitic steels“, in: *Journal of Applied Physics* 108 (8) (2010), S. 083723
- [202] GAVRILJUK, V. G.: „Austenite and martensite in nitrogen-, carbon- and hydrogen-containing iron alloys: Similarities and differences“, in: *Materials Science and Engineering: A* 438-440 (2006), S. 75–79
- [203] SONG, J. und CURTIN, W. A.: „Mechanisms of hydrogen-enhanced localized plasticity: An atomistic study using  $\alpha$ -Fe as a model system“, in: *Acta Materialia* 68 (2014), S. 61–69
- [204] LAUREYS, A. u. a.: „Microstructural characterization of hydrogen induced cracking in TRIP-assisted steel by EBSD“, in: *Materials Characterization* 112 (2016), S. 169–179
- [205] HATANO, M. u. a.: „Hydrogen embrittlement of austenitic stainless steels revealed by deformation microstructures and strain-induced creation of vacancies“, in: *Acta Materialia Complete* (67) (2014), S. 342–353
- [206] HAN, J., NAM, J.-H. und LEE, Y.-K.: „The mechanism of hydrogen embrittlement in intercritically annealed medium Mn TRIP steel“, in: *Acta Materialia* 113 (2016), S. 1–10
- [207] FERREIRA, P. J., ROBERTSON, I. M. und BIRNBAUM, H. K.: „Hydrogen effects on the interaction between dislocations“, in: *Acta Materialia* 46 (5) (1998), S. 1749–1757
- [208] ROBERTSON, I. M.: „The effect of hydrogen on dislocation dynamics“, in: *Engineering Fracture Mechanics* 68 (6) (2001), S. 671–692
- [209] PETCH, N. J. und STABLES, P.: „Delayed Fracture of Metals under Static Load“, in: *Nature* 169 (4307) (1952), S. 842–843
- [210] CLUM, J. A.: „The role of hydrogen in dislocation generation in iron alloys“, in: *Scripta Metallurgica* 9 (1) (1975), S. 51–58

- [211] LYNCH, S.: „Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms“, in: *Corrosion Reviews* 30 (3-4) (2012), S. 1107
- [212] PUNDT, A. und KIRCHHEIM, R.: „HYDROGEN IN METALS: Microstructural Aspects“, in: *Annual Review of Materials Research* 36 (1) (2006), S. 555–608
- [213] KUK, SILVERMAN und NGUYEN: „Adsorbate-induced reconstruction in the Ni(110)-H system“, in: *Physical review letters* 59 (13) (1987), S. 1452–1455
- [214] SONG, J. und CURTIN, W. A.: „Atomic mechanism and prediction of hydrogen embrittlement in iron“, in: *Nature materials* 12 (2) (2013), S. 145–151
- [215] DAW, M. S. und BASKES, M. I.: „Application of the Embedded Atom Method to Hydrogen Embrittlement“, in: *Chemistry and Physics of Fracture*, hrsg. von LATANISION, R. M. und JONES, R. H., NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences, 0168-132X, Dordrecht: Springer Netherlands, 1987, S. 196–218
- [216] DAW, M. S. und BASKES, M. I.: „Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals“, in: *Physical Review B* 29 (12) (1984), S. 6443–6453
- [217] HOAGLAND, R. G. und HEINISCH, H. L.: „An atomic simulation of the influence of hydrogen on the fracture behavior of nickel“, in: *Journal of Materials Research* 7 (08) (1992), S. 2080–2088
- [218] LYNCH, S. P.: „Environmentally assisted cracking: Overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process“, in: *Acta Metallurgica* 36 (10) (1988), S. 2639–2661
- [219] BIRNBAUM, H. K.: „Hydrogen Related Fracture of Metals“, in: *Atomistics of fracture*, hrsg. von LATANISION, R. M. und PICKENS, J. R., Springer-Verlag New York, 2013, S. 733–769
- [220] GRABOVETSKAYA, G. P. u. a.: „Effect of hydrogen on the deformation development in titanium alloy of the Ti-Al-V system under creep“, in: *AIP Conference Proceedings*, Bd. 1909, S. 020061
- [221] KIRCHHEIM, R.: „Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation. I. Theoretical background“, in: *Acta Materialia* 55 (15) (2007), S. 5129–5138
- [222] KIRCHHEIM, R.: „Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation II. Experimental evidence and consequences“, in: *Acta Materialia* 55 (15) (2007), S. 5139–5148
- [223] KIRCHHEIM, R.: „On the solute-defect interaction in the framework of a defectant concept“, in: *International Journal of Materials Research* 100 (4) (2009), S. 483–487
- [224] BARNOUSH, A. und VEHOFF, H.: „Recent developments in the study of hydrogen embrittlement: Hydrogen effect on dislocation nucleation“, in: *Acta Materialia* 58 (16) (2010), S. 5274–5285
- [225] KIRCHHEIM, R.: „Revisiting hydrogen embrittlement models and hydrogen-induced homogeneous nucleation of dislocations“, in: *Scripta Materialia* 62 (2) (2010), S. 67–70
- [226] NIBUR, K., BAHR, D. und SOMERDAY, B.: „Hydrogen effects on dislocation activity in austenitic stainless steel“, in: *Acta Materialia* 54 (10) (2006), S. 2677–2684



- [227] KATZ, Y., TYMIK, N. und GERBERICH, W. W.: „Nanomechanical probes as new approaches to hydrogen/deformation interaction studies“, in: *Engineering Fracture Mechanics* 68 (6) (2001), S. 619–646
- [228] KIRCHHEIM, R.: „Solid solution softening and hardening by mobile solute atoms with special focus on hydrogen“, in: *Scripta Materialia* 67 (9) (2012), S. 767–770
- [229] LEYSON, G., GRABOWSKI, B. und NEUGEBAUER, J.: „Multiscale modeling of hydrogen enhanced homogeneous dislocation nucleation“, in: *Acta Materialia* 107 (2016), S. 144–151
- [230] DIN 50125: *Prüfung metallischer Werkstoffe - Zugproben*, Berlin, 2016
- [231] MARTIN, M. u. a.: „Influence of machining-induced martensite on hydrogen-assisted fracture of AISI type 304 austenitic stainless steel“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (17) (2011), S. 11195–11206
- [232] MARTIN, M. S.: *Development of lean alloyed austenitic stainless steels with a high resistance to hydrogen environment embrittlement*, Bochum: Eigenverl. des Lehrstuhls Werkstofftechnik der Ruhr-Univ. Bochum, 2012
- [233] DIN EN ISO 6507-1: *Metallische Werkstoffe - Härteprüfung nach Vickers - Teil 1: Prüfverfahren*, Berlin, 2018
- [234] ASTM G129-00: *Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking*, West Conshohocken, PA, 2013
- [235] DIN EN ISO 10275: *Metallische Werkstoffe - Blech und Band - Bestimmung des Verfestigungsexponenten im Zugversuch*, Berlin, 2014
- [236] CARSTEN MÜLLER-BOLLENHAGEN: „Verformungsinduzierte Martensitbildung bei mehrstufiger Umformung und deren Nutzung zur Optimierung der HCF- und VHCF-Eigenschaften von austenitischem Edelstahlblech“, Diss., Siegen: Universität Siegen, 2011
- [237] INGMAR ROTH: „Untersuchungen zum Ausbreitungsverhalten mikrostrukturell kurzer Ermüdungsriss in metastabilem austenitischem Edelstahl“, Diss., Siegen: Universität Siegen, 2011
- [238] HELMUT FISCHER GMBH: *Operating Manual FERITSCOPE® MP30*, hrsg. von HELMUT FISCHER GMBH INSTITUT FÜR ELEKTRONIK UND MESSTECHNIK, 2008
- [239] TALONEN, J., ASPEGREN, P. und HÄNNINEN, H.: „Comparison of different methods for measuring strain induced  $\alpha$ -martensite content in austenitic steels“, in: *Materials Science and Technology* 20 (12) (2013), S. 1506–1512
- [240] GEREON HEINEMANN: „Virtuelle Bestimmung des Verfestigungsverhaltens von Bändern und Blechen durch verformungsinduzierte Martensitbildung bei metastabilen rostfreien austenitischen Stählen“, Diss., Zürich: Eidgenössische Technische Hochschule, 2004
- [241] DIN EN ISO 4287: *Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren - Benennungen, Definitionen und Kenngrößen der Oberflächenbeschaffenheit*, Berlin, 2010
- [242] DIN EN ISO 643: *Stahl - Mikrophotographische Bestimmung der erkennbaren Korngröße*, Berlin, 2013

- [243] DROUIN, D. u. a.: „CASINO V2.42—A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users“, in: *Scanning* 29 (3) (2007), S. 92–101
- [244] DEMERS, H. u. a.: „Three-dimensional electron microscopy simulation with the CASINO Monte Carlo software“, in: *Scanning* 33 (3) (2011), S. 135–146
- [245] DEMERS, H. u. a.: „Simulating STEM Imaging of Nanoparticles in Micrometers-Thick Substrates“, in: *Microscopy and Microanalysis* 16 (06) (2010), S. 795–804
- [246] SPIESS, L. u. a.: *Moderne Röntgenbeugung*, Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2009
- [247] PAUFLER, P.: „R. A. Young (ed.). The Rietveld Method. International Union of Crystallography. Oxford University Press 1993. 298 p. Price £ 45.00. ISBN 0–19–855577–6“, in: *Crystal Research and Technology* 30 (4) (1995), S. 494
- [248] LUTTEROTTI, L. und GIALANELLA, S.: „X-ray diffraction characterization of heavily deformed metallic specimens“, in: *Acta Materialia* 46 (1) (1998), S. 101–110
- [249] LUTTEROTTI, L.: „Total pattern fitting for the combined size–strain–stress–texture determination in thin film diffraction“, in: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 268 (3-4) (2010), S. 334–340
- [250] L. LUTTEROTTI, S. MATTHIES und H. WEN: „MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction“, in: *Newsletter of the CPD* 21 (1999), S. 14–15
- [251] GRAŽULIS, S. u. a.: „Crystallography Open Database – an open-access collection of crystal structures“, in: *Journal of Applied Crystallography* 42 (4) (2009), S. 726–729
- [252] POPA, N. C. und BALZAR, D.: „Elastic strain and stress determination by Rietveld refinement: generalized treatment for textured polycrystals for all Laue classes“, in: *Journal of Applied Crystallography* 34 (2) (2001), S. 187–195
- [253] POPA, N. C.: „The (hkl) Dependence of Diffraction-Line Broadening Caused by Strain and Size for all Laue Groups in Rietveld Refinement“, in: *Journal of Applied Crystallography* 31 (2) (1998), S. 176–180
- [254] WARREN, B. E.: *X-ray diffraction*, New York: Dover Publications, 1990
- [255] WARREN, B. E.: „X-ray studies of deformed metals“, in: *Progress in Metal Physics* 8 (1959), S. 147–202
- [256] GONG, Y. L. u. a.: „The influence of strain rate, deformation temperature and stacking fault energy on the mechanical properties of Cu alloys“, in: *Materials Science and Engineering: A* 583 (2013), S. 199–204
- [257] LANGFORD, J. I. und WILSON, A. J. C.: „Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size“, in: *Journal of Applied Crystallography* 11 (2) (1978), S. 102–113
- [258] SCHERRER, P.: „Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen“, in: *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, hrsg. von ZSIGMONDY, R., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1912, S. 387–409

- [259] KRISCHNER, H. und KOPPELHUBER-BITSCHNAU, B.: *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode: Eine Einführung*, 5., neubearbeitete Auflage
- [260] REED, R. P. und SCHRAMM, R. E.: „Relationship between stacking-fault energy and x-ray measurements of stacking-fault probability and microstrain“, in: *Journal of Applied Physics* 45 (11) (1974), S. 4705–4711
- [261] SMALLMAN, R. E. und WESTMACOTT, K. H.: „Stacking faults in face-centred cubic metals and alloys“, in: *Philosophical Magazine* 2 (17) (1957), S. 669–683
- [262] MANGALICK M. E., FIORE N. F.: „Orientation dependence of dislocation damping and elastic constants in Fe-18Cr-Ni single crystals“, in: *Trans. Metall. Soc. AIME* 242 (11) (1968), S. 2363–2364
- [263] PHILIPP NUSSKERN: „Prozesssimulation der Herstellung einsatzgehärteter pulvermetallurgischer Bauteile“, Diss., Karlsruhe: Karlsruher Instituts für Technologie, 2013
- [264] SPENCER, P. J.: „A brief history of CALPHAD“, in: *Calphad* 32 (1) (2008), S. 1–8
- [265] BROOKS, J. A. und THOMPSON, A. W.: „Microstructural development and solidification cracking susceptibility of austenitic stainless steel welds“, in: *International Materials Reviews* 36 (1) (1991), S. 16–44
- [266] ASTM G142-98: *Test Method for Determination of Susceptibility of Metals to Embrittlement in Hydrogen Containing Environments at High Pressure, High Temperature, or Both*, West Conshohocken, PA, 2016
- [267] DIN EN ISO 2566-2: *Umrechnung von Bruchdehnungswerten - Teil 2: Austenitische Stähle*, Berlin, 1999
- [268] BONORA, N. u. a.: „Practical Applicability and Limitations of the Elastic Modulus Degradation Technique for Damage Measurements in Ductile Metals“, in: *Strain* 47 (3) (2011), S. 241–254
- [269] WU, T., CORET, M. und COMBESURE, A.: „Strain Localisation and Damage Measurement by Full 3D Digital Image Correlation: Application to 15-5PH Stainless Steel“, in: *Strain* 47 (1) (2011), S. 49–61
- [270] MURALI, J. u. a.: „Testing for hydrogen—a-106 steel compatibility“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 5 (6) (1980), S. 597–608
- [271] MARTÍN, M. und THEISEN, W.: „Impact of the Microstructure and Surface Finishing on the Ductility Response of AISI type 304L Steel Tested in High Pressure Hydrogen Gas Atmosphere“, in: *Procedia Materials Science* 9 (2015), S. 396–403
- [272] LI, S. u. a.: „Influence of surface martensite layer on hydrogen embrittlement of Fe-Mn-C-Mo steels in wet H<sub>2</sub>S environment“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (34) (2018), S. 16728–16736
- [273] ZHANG, W. u. a.: „Predictive modelling of microstructure changes, micro-hardness and residual stress in machining of 304 austenitic stainless steel“, in: *International Journal of Machine Tools and Manufacture* 130-131 (2018), S. 36–48
- [274] IZAWA, C. u. a.: „Role of surface oxide layers in the hydrogen embrittlement of austenitic stainless steels: A TOF-SIMS study“, in: *Acta Materialia* (2019)

- [275] WANG, S. u. a.: „Effect of surface machining on the corrosion behaviour of 316 austenitic stainless steel in simulated PWR water“, in: *Corrosion Science* 126 (2017), S. 104–120
- [276] BARCLAY, W. F.: „The Mechanisms of Deformation and Work Hardening in Aisi Type 301 Stainless Steel“, in: *Advances in the Technology of Stainless Steels and Related Alloys*, American Society for Testing & Materials, 1965, S. 26–26–4
- [277] XU, D. M. u. a.: „Effect of grain refinement on strain hardening and fracture in austenitic stainless steel“, in: *Materials Science and Technology* 34 (11) (2018), S. 1344–1352
- [278] MATSUOKA, Y. u. a.: „Effect of Grain Size on Thermal and Mechanical Stability of Austenite in Metastable Austenitic Stainless Steel“, in: *ISIJ International* 53 (7) (2013), S. 1224–1230
- [279] MINE, Y. u. a.: „Effect of ultrafine grain refinement on hydrogen embrittlement of metastable austenitic stainless steel“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (22) (2017), S. 15415–15425
- [280] HALL, E. O.: „The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results“, in: *Proceedings of the Physical Society. Section B* 64 (9) (1951), S. 747–753
- [281] PETCH, N. J.: „The Cleavage Strength of Polycrystals“, in: *J. Iron Steel Inst.* ( 174) (1953), S. 25–28
- [282] BECKER, H., BRANDIS, H. und KUEPPERS, W.: „Zur Verfestigung instabil austenitischer nichtrostender Stähle und ihre Auswirkung auf das Umformverhalten von Feinblechen“, in: *Thyssen Edelstahl Technische Berichte* 12 (1) (1986)
- [283] TAKAKI, S. u. a.: „Effect of Grain Refinement on Thermal Stability of Metastable Austenitic Steel“, in: *MATERIALS TRANSACTIONS* 45 (7) (2004), S. 2245–2251
- [284] MINKOVITZ, E. und ELIEZER, D.: „Grain-size and heat-treatment effects in hydrogen-assisted cracking of austenitic stainless steels“, in: *Journal of Materials Science* 17 (11) (1982), S. 3165–3172
- [285] MACADRE, A. u. a.: „Ultra-grain Refinement Effect on Tensile and Phase Transformation Behaviour in a Metastable Austenitic Steel Charged in Hydrogen Gas“, in: *Procedia Materials Science* 3 (2014), S. 350–356
- [286] MACADRE, A. u. a.: „Critical grain size to limit the hydrogen-induced ductility drop in a metastable austenitic steel“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (33) (2015), S. 10697–10703
- [287] JIA, Y. S. u. a.: „Effect of Strain Induced Martensite for 304M2 Austenitic Stainless Steel Wire“, in: *Materials Science Forum* 788 (2014), S. 357–361
- [288] PAPULA, S.: „Delayed Cracking of Metastable Low-Nickel Austenitic Stainless Steels“, Diss., Finland: Aalto University, 2015
- [289] TUMAŃSKI, S.: *Handbook of magnetic measurements*, Series in Sensors, Boca Raton, London und New York: CRC Press/Taylor & Francis Group, op. 2011
- [290] BAUMANN, J.: *Einspritzmengenkorrektur in Common-Rail-Systemen mit Hilfe magnetoelastischer Drucksensoren*, Karlsruhe: Univ.-Verl. Karlsruhe, 2006

- [291] KUTTNER, T.: *Praxiswissen Schwingungsmesstechnik*, Wiesbaden: Springer Vieweg, 2015
- [292] HUANG, G. L., MATLOCK, D. und KRAUSS, G.: „Martensite formation, strain rate sensitivity, and deformation behavior of type 304 stainless steel sheet“, in: *Metallurgical Transactions A* 20 (7) (1989), S. 1239–1246
- [293] FANG, X. F. und DAHL, W.: „Strain hardening and transformation mechanism of deformation-induced martensite transformation in metastable austenitic stainless steels“, in: *Materials Science and Engineering: A* 141 (2) (1991), S. 189–198
- [294] DE, A. K. u. a.: „Deformation-induced phase transformation and strain hardening in type 304 austenitic stainless steel“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 37 (6) (2006), S. 1875–1886
- [295] TALONEN, J. u. a.: „Effect of strain rate on the strain-induced  $\gamma \rightarrow \alpha'$ -martensite transformation and mechanical properties of austenitic stainless steels“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 36 (2) (2005), S. 421–432
- [296] SHEN, Y. F. u. a.: „Twinning and martensite in a 304 austenitic stainless steel“, in: *Materials Science and Engineering: A* 552 (2012), S. 514–522
- [297] TALONEN, J.: „Effect of strain-induced  $\alpha'$ -martensite transformation on mechanical properties of metastable austenitic stainless steels“, Diss., Finland: Helsinki University of Technology, 2007
- [298] ASHBY, M. F.: „The deformation of plastically non-homogeneous materials“, in: *Philosophical Magazine* 21 (170) (1970), S. 399–424
- [299] BYUN, T. S.: „On the stress dependence of partial dislocation separation and deformation microstructure in austenitic stainless steels“, in: *Acta Materialia* 51 (11) (2003), S. 3063–3071
- [300] BYUN, T., HASHIMOTO, N. und FARRELL, K.: „Temperature dependence of strain hardening and plastic instability behaviors in austenitic stainless steels“, in: *Acta Materialia* 52 (13) (2004), S. 3889–3899
- [301] SCHMIDT, W.: „Besonderheiten bei der Umformbarkeitsprüfung dünner Feibleche aus nicht-rostenden Stählen“, in: *Thyssen Edelstahl Technische Berichte* 14 (3) (1986), S. 118–132
- [302] KURC-LISIECKA, A. und Z, S.: „The effect of ( $\gamma \rightarrow \alpha'$ ) phase transformation on microstructure and properties of austenitic Cr-Ni steels“, in: *Archives of Materials Science and Engineering* 41 (2010)
- [303] LIVITSANOS, C. P. und THOMSON, P. F.: „The effect of temperature and deformation rate on transformation-dependent ductility of a metastable austenitic stainless steel“, in: *Materials Science and Engineering* 30 (2) (1977), S. 93–98
- [304] BRESSANELLI, JP AND MOSKOWITZ, A.: „Effects of strain rate, temperature, and composition on tensile properties of metastable austenitic stainless steels“, in: *ASM Trans Quart* 59 (2) (1966), S. 223–239
- [305] ROSEN, A., JAGO, R. und KJER, T.: „Tensile properties of metastable stainless steels“, in: *Journal of Materials Science* 7 (8) (1972), S. 870–876
- [306] RYŚ, M.: „Constitutive Modelling of Damage Evolution and Martensitic Transformation in 316L Stainless Steel“, in: *Acta Mechanica et Automatica* 10 (2) (2016), S. 125–132

- [307] LEMAITRE, J. und DUFAILY, J.: „Damage measurements“, in: *Engineering Fracture Mechanics* 28 (5-6) (1987), S. 643–661
- [308] SANCHO, A. u. a.: „Experimental techniques for ductile damage characterisation“, in: *Procedia Structural Integrity* 2 (2016), S. 966–973
- [309] ALVES, M., YU, J. und JONES, N.: „On the elastic modulus degradation in continuum damage mechanics“, in: *Computers & Structures* 76 (6) (2000), S. 703–712
- [310] LI, J. u. a.: „A strain-dependent ductile damage model and its application in the derivation of fracture toughness by micro-indentation“, in: *Materials & Design* 67 (2015), S. 623–630
- [311] CHUNYU, Z. u. a.: „Understanding indentation-induced elastic modulus degradation of ductile metallic materials“, in: *Materials Science and Engineering: A* 696 (2017), S. 445–452
- [312] WU, T., CORET, M. und COMBESCURE, A.: „Numerical simulation of welding induced damage and residual stress of martensitic steel 15-5PH“, in: *International Journal of Solids and Structures* 45 (18-19) (2008), S. 4973–4989
- [313] GROSS, D. und SEELIG, T.: *Bruchmechanik*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011
- [314] SURESH, S.: *Fatigue of materials*, 2. ed., repr. (with corr.), transferred to digital print, Cambridge: Cambridge Univ. Pr, 2006
- [315] WIESE, S.: *Verformung und Schädigung von Werkstoffen der Aufbau- und Verbindungstechnik*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010
- [316] EGNER, H. und SKOCZEŃ, B.: „Ductile damage development in two-phase metallic materials applied at cryogenic temperatures“, in: *International Journal of Plasticity* 26 (4) (2010), S. 488–506
- [317] RYŚ, M.: „Modeling of Damage Evolution and Martensitic Transformation in Austenitic Steel at Cryogenic Temperature“, in: *Archive of Mechanical Engineering* 62 (4) (2015), S. 523–537
- [318] HECKER, S. S. u. a.: „Effects of Strain State and Strain Rate on Deformation-Induced Transformation in 304 Stainless Steel: Part I. Magnetic Measurements and Mechanical Behavior“, in: *Metallurgical Transactions A* 13 (4) (1982), S. 619–626
- [319] LEHNHOFF, G. R. und FINDLEY, K. O.: „The Martensitic Transformation and Strain-Hardening Behavior of Austenitic Steels During Fatigue and Tensile Loading“, in: *JOM* 66 (5) (2014), S. 756–764
- [320] BEHJATI, P. u. a.: „Microstructural investigation on deformation behavior of high purity Fe–Cr–Ni austenitic alloys during tensile testing at different temperatures“, in: *Materials Science and Engineering: A* 618 (2014), S. 16–21
- [321] BEHJATI, P. und NAJAFIZADEH, A.: „Role of Chemical Driving Force in Martensitic Transformations of High-Purity Fe–Cr–Ni Alloys“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 42 (12) (2011), S. 3752–3760
- [322] ABRASSART, F.: „Stress-induced  $\gamma \rightarrow \alpha$  martensitic transformation in two carbon stainless steels. Application to trip steels“, in: *Metallurgical Transactions A* 4 (9) (1973), S. 2205–2216

- [323] FUSSIK, R. u. a.: „Investigation of austenitic FeCrNi steels with regard to stacking-fault energy and thermal austenite stability“, in: *Materialia* 3 (2018), S. 265–273
- [324] SOMERDAY, B. P. u. a.: „Enhancing safety of hydrogen containment components through materials testing under in-service conditions“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (11) (2017), S. 7314–7321
- [325] YAMABE, J. u. a.: „Hydrogen diffusivity and tensile-ductility loss of solution-treated austenitic stainless steels with external and internal hydrogen“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (18) (2017), S. 13289–13299
- [326] MARTÍN, M., WEBER, S. und THEISEN, W.: „A thermodynamic approach for the development of austenitic steels with a high resistance to hydrogen gas embrittlement“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (34) (2013), S. 14887–14895
- [327] MARTIN, M. u. a.: „Development of a stable high-aluminum austenitic stainless steel for hydrogen applications“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (14) (2013), S. 5989–6001
- [328] MARTIN, M. u. a.: „Effect of alloying elements on hydrogen environment embrittlement of AISI type 304 austenitic stainless steel“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (24) (2011), S. 15888–15898
- [329] WEBER, S., MARTIN, M. und THEISEN, W.: „Lean-alloyed austenitic stainless steel with high resistance against hydrogen environment embrittlement“, in: *Materials Science and Engineering: A* 528 (25-26) (2011), S. 7688–7695
- [330] SAN MARCHI, C. u. a.: „On the physical differences between tensile testing of type 304 and 316 austenitic stainless steels with internal hydrogen and in external hydrogen“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (18) (2010), S. 9736–9745
- [331] OGAWA, Y. u. a.: „The roles of internal and external hydrogen in the deformation and fracture processes at the fatigue crack tip zone of metastable austenitic stainless steels“, in: *Scripta Materialia* 157 (2018), S. 95–99
- [332] LAUREYS, A., DEPOVER, T. und VERBEKEN, K.: „Effect of environmental and internal hydrogen on the hydrogen assisted cracking behavior of TRIP-assisted steel“, in: *Materials Science and Engineering: A* 739 (2019), S. 437–444
- [333] WOODTLI, J. und KIESELBACH, R.: „Damage due to hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking“, in: *Engineering Failure Analysis* 7 (6) (2000), S. 427–450
- [334] MATSUOKA, S., YAMABE, J. und MATSUNAGA, H.: „Criteria for determining hydrogen compatibility and the mechanisms for hydrogen-assisted, surface crack growth in austenitic stainless steels“, in: *Engineering Fracture Mechanics* 153 (2016), S. 103–127
- [335] MOODY, N. R.: *Hydrogen effects on material behavior and corrosion deformation interactions: Proceedings of the International Conference on Hydrogen Effects on Material Behavior and Corrosion Deformation Interactions, held at Jackson Lake Lodge, Moran, Wyoming, September 22-26, 2002*, Warrendale: Minerals, Metals & Materials Society, 2003

- [336] CASKEY, G. R.: „Fractography of hydrogen-embrittled stainless steel“, in: *Scripta Metallurgica* 11 (12) (1977), S. 1077–1083
- [337] HAN, G. u. a.: „Effect of strain-induced martensite on hydrogen environment embrittlement of sensitized austenitic stainless steels at low temperatures“, in: *Acta Materialia* 46 (13) (1998), S. 4559–4570
- [338] MINE, Y., TACHIBANA, K. und HORITA, Z.: „Effect of High-Pressure Torsion Processing and Annealing on Hydrogen Embrittlement of Type 304 Metastable Austenitic Stainless Steel“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 41 (12) (2010), S. 3110–3120
- [339] CASKEY, G. R.: „Hydrogen effects in high-purity stainless steels“, in: , 1982
- [340] BUCKLEY, J. R. und HARDIE, D.: „The effect of pre-straining and  $\delta$ -ferrite on the embrittlement of 304L stainless steel by hydrogen“, in: *Corrosion Science* 34 (1) (1993), S. 93–107
- [341] ROZENAK, P., ROBERTSON, I. M. und BIRNBAUM, H. K.: „HVEM studies of the effects of hydrogen on the deformation and fracture of AISI type 316 austenitic stainless steel“, in: *Acta Metallurgica et Materialia* 38 (11) (1990), S. 2031–2040
- [342] MOODY, N. R., ROBINSON, S. L. und GARRISON JR, W. M.: „Hydrogen effects on the properties and fracture modes of iron-based alloys“, in: *Res Mech.* 30 (2) (1990), S. 143–206
- [343] XIUKUI, S., JIAN, X. und YIYI, L.: „Hydrogen permeation behaviour in austenitic stainless steels“, in: *Materials Science and Engineering: A* 114 (1989), S. 179–187
- [344] QU, W. u. a.: „Effect of plastic deformation at room temperature on hydrogen diffusion of S30408“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (17) (2019), S. 8751–8758
- [345] HUANG, J. H. und ALTSTETTER, C. J.: „Internal hydrogen-induced subcritical crack growth in austenitic stainless steels“, in: *Metallurgical Transactions A* 22 (11) (1991), S. 2605–2618
- [346] HERMIDA, J. D. und ROVIGLIONE, A.: „Stacking fault energy decrease in austenitic stainless steels induced by hydrogen pairs formation“, in: *Scripta Materialia* 39 (8) (1998), S. 1145–1149
- [347] PONTINI, A. E. und HERMIDA, J. D.: „X-Ray diffraction measurement of the stacking fault energy reduction induced by hydrogen in an AISI 304 steel“, in: *Scripta Materialia* 37 (11) (1997), S. 1831–1837
- [348] FERREIRA, P. J., ROBERTSON, I. M. und BIRNBAUM, H. K.: „Influence of Hydrogen on the Stacking-Fault Energy of an Austenitic Stainless Steel“, in: *Materials Science Forum* 207-209 (1996), S. 93–96
- [349] WEN, M., FUKUYAMA, S. und YOKOGAWA, K.: „Cross-slip process in fcc nickel with hydrogen in a stacking fault: An atomistic study using the embedded-atom method“, in: *Physical Review B* 75 (14) (2007), S. 437
- [350] SAN MARCHI, C AND YANG, NYC AND HEADLEY, TJ AND MICHAEL, J: „Hydrogen-assisted fracture of low nickel content 304 and 316L austenitic stainless steels“, in: *18th European Conference on Fracture (ECF18), Dresden, Germany* 30 (2010)
- [351] RYU, J. H. u. a.: „Effect of aluminium on hydrogen-induced fracture behaviour in austenitic Fe–Mn–C steel“, in: *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 469 (2149) (2013), S. 20120458



- [352] MINKOVITZ, E. und ELIEZER, D.: „Phase transitions at the crack tip in type 316L stainless steel cathodically hydrogen charged“, in: *Scripta Metallurgica* 16 (8) (1982), S. 981–984
- [353] SHIVANYUK, V.: „On a role of hydrogen-induced  $\alpha$ -martensite in embrittlement of stable austenitic steel“, in: *Scripta Materialia* 49 (6) (2003), S. 601–606
- [354] TEUS, S. M., SHYVANYUK, V. N. und GAVRILJUK, V. G.: „Hydrogen-induced  $\gamma \rightarrow \epsilon$  transformation and the role of  $\alpha$ -martensite in hydrogen embrittlement of austenitic steels“, in: *Materials Science and Engineering: A* 497 (1-2) (2008), S. 290–294
- [355] WANG, H. S., YANG, J. R. und BHADSHIA, H. K. D. H.: „Characterisation of severely deformed austenitic stainless steel wire“, in: *Materials Science and Technology* 21 (11) (2013), S. 1323–1328
- [356] CHATTERJEE, S. u. a.: „Mechanical stabilisation of austenite“, in: *Materials Science and Technology* 22 (6) (2013), S. 641–644
- [357] HIDALGO, J., FINDLEY, K. O. und SANTOFIMIA, M. J.: „Thermal and mechanical stability of retained austenite surrounded by martensite with different degrees of tempering“, in: *Materials Science and Engineering: A* 690 (2017), S. 337–347
- [358] WEISS, A. u. a.: „Effect of cryoforming of austenitic CrNi-steels at 77 K on martensitic transformation and work-hardening characteristics“, in: *Steel Research* 66 (11) (1995), S. 495–500
- [359] HUGHES, L. A. u. a.: „Hydrogen compatibility of austenitic stainless steel tubing and orbital tube welds“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (35) (2014), S. 20585–20590
- [360] MICHLER, T., YUKHIMCHUK, A. A. und NAUMANN, J.: „Hydrogen environment embrittlement testing at low temperatures and high pressures“, in: *Corrosion Science* 50 (12) (2008), S. 3519–3526
- [361] LEE, S.-J. u. a.: „The effect of nitrogen on the stacking fault energy in Fe–15Mn–2Cr–0.6C–xN twinning-induced plasticity steels“, in: *Scripta Materialia* 92 (2014), S. 23–26
- [362] VAN DER WEGEN, G., BRONSVELD, P. M. und HOSSON, J. DE: „A comparison between different theories predicting the stacking fault energy from extended nodes“, in: *Scripta Metallurgica* 14 (2) (1980), S. 285–288
- [363] RÉMY, L., PINEAU, A. und THOMAS, B.: „Temperature dependence of stacking fault energy in close-packed metals and alloys“, in: *Materials Science and Engineering* 36 (1) (1978), S. 47–63
- [364] P. C. J. GALLAGHER: „The influence of alloying, temperature, and related effects on the stacking fault energy“, in: *Metallurgical Transactions* 9 (1) (1970), S. 2429–2461
- [365] LEE, T.-H. u. a.: „Correlation between stacking fault energy and deformation microstructure in high-interstitial-alloyed austenitic steels“, in: *Acta Materialia* 58 (8) (2010), S. 3173–3186
- [366] CASKEY JR., G. R.: *Hydrogen compatibility handbook for stainless steels*, 1983
- [367] FUSSIK, R. und WEBER, S.: „Local Microstructural Stability and Hydrogen Embrittlement of Iron-Base FCC Alloys“, in: *Journal of Materials Science and Engineering A* 6 (5) (2016)

- [368] MICHLER, T. und NAUMANN, J.: „Hydrogen environment embrittlement of austenitic stainless steels at low temperatures“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (8) (2008), S. 2111–2122
- [369] OMURA, T. und NAKAMURA, J.: „Hydrogen Embrittlement Properties of Stainless and Low Alloy Steels in High Pressure Gaseous Hydrogen Environment“, in: *ISIJ International* 52 (2) (2012), S. 234–239
- [370] TAKAKI, S. u. a.: „Determination of hydrogen compatibility for solution-treated austenitic stainless steels based on a newly proposed nickel-equivalent equation“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (33) (2016), S. 15095–15100
- [371] MICHLER, T., NAUMANN, J. und BALOGH, M. P.: „Hydrogen environment embrittlement of solution treated Fe–Cr–Ni super alloys“, in: *Materials Science and Engineering: A* 607 (2014), S. 71–80
- [372] MICHLER, T. und BRUDER, E.: „Local strains in 1.4301 austenitic stainless steel with internal hydrogen“, in: *Materials Science and Engineering: A* 725 (2018), S. 447–455
- [373] MICHLER, T. u. a.: „Hydrogen environment embrittlement of stable austenitic steels“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (21) (2012), S. 16231–16246
- [374] MAN, J. u. a.: „Cyclic deformation behaviour and stability of grain-refined 301LN austenitic stainless structure“, in: *MATEC Web of Conferences* 165 (2018), S. 06005
- [375] MAN, J. u. a.: „Effect of metallurgical variables on the austenite stability in fatigued AISI 304 type steels“, in: *Engineering Fracture Mechanics* 185 (2017), S. 139–159
- [376] TSAY, L. W., YU, S. C. und HUANG, R.-T.: „Effect of austenite instability on the hydrogen-enhanced crack growth of austenitic stainless steels“, in: *Corrosion Science* 49 (7) (2007), S. 2973–2984
- [377] EGELS, G. u. a.: „Impact of chemical inhomogeneities on local material properties and hydrogen environment embrittlement in AISI 304L steels“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (10) (2018), S. 5206–5216
- [378] FUSSIK, R. u. a.: „Investigation of the Local Austenite Stability Related to Hydrogen Environment Embrittlement of Austenitic Stainless Steels“, in: *Materials Science Forum* 941 (2018), S. 263–268
- [379] CHU, W.-Y., YAO, J. und HSIAO, C.-M.: „Hydrogen Induced Slow Crack Growth in Stable Austenitic Stainless Steels“, in: *Metallurgical Transactions A* 15 (4) (1984), S. 729–733
- [380] KOYAMA, M. u. a.: „Overview of hydrogen embrittlement in high-Mn steels“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (17) (2017), S. 12706–12723
- [381] KOYAMA, M. u. a.: „Hydrogen desorption and cracking associated with martensitic transformation in Fe–Cr–Ni-Based austenitic steels with different carbon contents“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (42) (2017), S. 26423–26435
- [382] LAIRD, C. und SMITH, G. C.: „Crack propagation in high stress fatigue“, in: *Philosophical Magazine* 7 (77) (1962), S. 847–857

- [383] O. HAMMER AND U. SVENSSON: *Solidification and casting of metals. Proceedings of an International conference on solidification, University of Sheffield 1977. Organized jointly by the Sheffield metallurgical and engineering association, the University of Sheffield, and the Metals society, MS: Metals society. Book 192. International conference on solidification 1977*, London 1979, 1979
- [384] ELMER, J. W., ALLEN, S. M. und EAGAR, T. W.: „Microstructural development during solidification of stainless steel alloys“, in: *Metallurgical Transactions A* 20 (10) (1989), S. 2117–2131
- [385] G.L. LEONE und H. W. KERR: „The ferrite to austenite transformation in stainless steels“, in: *Welding journal* (1982), S. 13–22
- [386] FU, J. W. u. a.: „Effect of cooling rate on solidification microstructures in AISI 304 stainless steel“, in: *Materials Science and Technology* 24 (8) (2008), S. 941–944
- [387] FAHRENWALDT, H. J., SCHULER, V. und TWRDEK, J.: *Praxiswissen Schweißtechnik*, Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2014
- [388] SUUTALA, N.: „Effect of solidification conditions on the solidification mode in austenitic stainless steels“, in: *Metallurgical Transactions A* 14 (1) (1983), S. 191–197
- [389] CHEN, Q. und SUNDMAN, B.: „Computation of Partial Equilibrium Solidification with Complete Interstitial and Negligible Substitutional Solute Back Diffusion“, in: *MATERIALS TRANSACTIONS* 43 (3) (2002), S. 551–559
- [390] SIEGEL, U. AND GÜNZEL, M.: „Mikroseigerungen in austenitischen Chrom-Nickel-Stählen“, in: *Neue Hütte* ( 18) (1973), S. 422–429, 599–602
- [391] TAKALO, T., SUUTALA, N. und MOISIO, T.: „Austenitic solidification mode in austenitic stainless steel welds“, in: *Metallurgical Transactions A* 10 (8) (1979), S. 1173–1181
- [392] CIESLAK, M.J. AND RITTER, A.M. AND SAVAGE, W.F.: „Solidification cracking and analytical electron microscopy of austenitic stainless steel weld metals“, in: *Welding journal* 61 (1) (1982), S. 1–8
- [393] SIEGEL, U.: „On the formation and technical importance of the microsegregation in austenitic chromium-nickel alloyed steels“, in: *Crystal Research and Technology* 20 (11) (1985), S. 1515–1526
- [394] ROTHMAN, S. J., NOWICKI, L. J. und MURCH, G. E.: „Self-diffusion in austenitic Fe-Cr-Ni alloys“, in: *Journal of Physics F: Metal Physics* 10 (3) (1980), S. 383–398
- [395] HOWE, A. A.: *Steelmaking: Segregation and phase distribution during solidification of carbon, alloy and stainless steels, final report*, Luxembourg, Belgium: Directorate-General Telecommunications, Information Industries and Innovation, Commission of the European Communities, 1991
- [396] SCHULZE, G.: *Die Metallurgie des Schweißens: Eisenwerkstoffe, nichteisenmetallische Werkstoffe*, 4., neu bearb. Aufl., Heidelberg: Springer, 2010

- [397] HASSE, S.: *Guß- und Gefügefehler: Erkennung, Deutung und Vermeidung von Guß- und Gefügefehlern bei der Erzeugung von gegossenen Komponenten*, 2., aktualisierte und erweiterte Aufl., Berlin: Schiele & Schön, op. 2003
- [398] ROOS, E., MAILE, K. und SEIDENFUSS, M.: *Werkstoffkunde für Ingenieure*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017
- [399] PERALTA, P. u. a.: „Effects of Local Grain Orientation on Fatigue Crack Growth in Multicrystalline fcc Metallic Materials“, in: *Journal of Engineering Materials and Technology* 127 (1) (2005), S. 23–32
- [400] BLOCHWITZ, C., JACOB, S. und TIRSCHLER, W.: „Grain orientation effects on the growth of short fatigue cracks in austenitic stainless steel“, in: *Materials Science and Engineering: A* 496 (1-2) (2008), S. 59–66
- [401] SIMMONS, J. W.: „Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels“, in: *Materials Science and Engineering: A* 207 (2) (1996), S. 159–169
- [402] YANG, S. W. und SPRUIELL, J. E.: „Cold-worked state and annealing behaviour of austenitic stainless steel“, in: *Journal of Materials Science* 17 (3) (1982), S. 677–690
- [403] LI, X. und ALMAZOUZI, A.: „Deformation and microstructure of neutron irradiated stainless steels with different stacking fault energy“, in: *Journal of Nuclear Materials* 385 (2) (2009), S. 329–333
- [404] DINESH KUMAR: *HSLA steels 2015, microalloying 2015 & offshore engineering steels 2015: Conference proceedings, held November 11-13th, 2015, Hangzhou, Zhejiang Province, China*, Hoboken, New Jersey: Wiley, 2016
- [405] TALONEN, J. und HÄNNINEN, H.: „Formation of shear bands and strain-induced martensite during plastic deformation of metastable austenitic stainless steels“, in: *Acta Materialia* 55 (18) (2007), S. 6108–6118
- [406] DOUGLASS, D. L., THOMAS, G. und ROSER, W. R.: „Ordering, Stacking Faults and Stress Corrosion Cracking In Austenitic Alloys“, in: *CORROSION* 20 (1) (1964), 15t–28t
- [407] LATANISION, R. M. und RUFF, A. W.: „The temperature dependence of stacking fault energy in Fe-Cr-Ni alloys“, in: *Metallurgical Transactions A* 2 (2) (1971), S. 505–509
- [408] BREEDIS, J. F. und KAUFMAN, L.: „The formation of Hcp and Bcc phases in austenitic iron alloys“, in: *Metallurgical Transactions A* 2 (9) (1971), S. 2359–2371
- [409] PETROV, Y. N.: „Effect of carbon and nitrogen on the stacking fault energy of high-alloyed iron-based austenite“, in: *Zeitschrift für Metallkunde* 94 (9) (2003), S. 1012–1016
- [410] SWANN, P. R.: „Dislocation Substructure vs Transgranular Stress Corrosion Susceptibility Of Single Phase Alloys“, in: *CORROSION* 19 (3) (1963), 102t–114t
- [411] ENERTRAG: *Windgas direkt aus dem Windfeld*
- [412] GRANTA DESIGN: *CET Selector 2018*, 2019

- 
- [413] FELIX WAGNER: *Mikrostrukturelle Untersuchungen der Austenitstabilität von Modelllegierungen in Korrelation mit der Entstehung von verformungsunterstütztem Martensit: Masterarbeit*, 2018
- [414] HELMUT FISCHER GMBH: *Ferritgehaltmessungen nach der Basler-Norm und nach DIN EN ISO 17655*



# Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten





# Publikationen

Egels, G.; Fussik, R.; Weber, S.; Theisen, W.: On the role of nitrogen on hydrogen environment embrittlement of high-interstitial austenitic CrMnC(N) steels. In: *International Journal of Hydrogen Energy* (2019). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.10.109.

Fussik, R.; Walter, M.; Theisen, W.; Weber, S.: Investigation of austenitic FeCrNi steels with regard to stacking-fault energy and thermal austenite stability. In: *Materialia* 3, (2018), S. 265–273. DOI: 10.1016/j.mtla.2018.08.020.

Fussik, R.; Egels, G.; Theisen, W.; Weber, S.: Investigation of the Local Austenite Stability Related to Hydrogen Environment Embrittlement of Austenitic Stainless Steels. In: *MSF 941*, (2018), S. 263–268. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.941.263.

Fussik, R.; Weber, S.: Derivation of Property Distribution Images from Microstructural Analyses of X2CrNi18-9 with Regard to Hydrogen Embrittlement. In: *PM 55* (6), (2018), S. 387–399. DOI: 10.3139/147.110522.

Egels, G.; Mujica Roncery, L.; Fussik, R.; Theisen, W.; Weber, S.: Impact of chemical inhomogeneities on local material properties and hydrogen environment embrittlement in AISI 304L steels. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (10), (2018), S. 5206–5216. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.01.062.

Fussik, R., Weber, S.: Lokale mikrostrukturelle Stabilität und Wasserstoffversprödung von kfz-Legierungen auf Fe-Basis, Sonderbände der Praktischen Metallographie zur 51. Metallographie-Tagung: Fortschritte in der Metallographie (2017), S. 131 - 136, ISBN: 978-3-88355-415-0

Fussik, R.; Weber, S.: Local Microstructural Stability and Hydrogen Embrittlement of Iron-Base FCC Alloys. In: *JMSE-A* 6 (5), (2016). DOI: 10.17265/2161-6213/2016.9-10.002.