# Vergleich von Analysemethoden zur quantitativen Bestimmung von Stahlphasen

Thomas Hönigmann

Bachelorarbeit 15. September 2015

Institut für Experimentalphysik, TU Graz



Betreuer

Dipl. Ing. Dr. Wolfgang Schützenhöfer Dipl. Phys. Dr. rer. Nat. Carlos Martinez Böhler Edelstahl GmbH & Co KG

Ao. Univ. -Prof. Dipl. Ing. Dr. techn. Gernot Pottlacher Institut für Experimentalphysik, TU Graz

### Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Grundlagen         2.1       Phasen	<b>4</b> 5 5 6
3	Röntgenstrukturanalyse         3.1       Probenpräparation         3.2       Anwendungsbereich         3.3       Messunsicherheit	<b>6</b> 8 8
4	Rasterelektronenmikroskop         4.1       Probenpräparation	<b>9</b> 10 10 11 11 12 12
5	MetallographieI5.1ProbenpräparationI5.2FlächenanteilsmessungI5.3LinienschnittI5.4Point-Counting MethodeI5.5AnwendungsbereichI5.6MessunsicherheitI	13 13 14 14 15 15
6	Magnetinduktive / Wirbelstrom Verfahren       Image: Comparison of the compariso	<b>16</b> 17 17 17
7	Vermessung der Sättigung der MagnetisierungI7.1ProbenpräparationI7.2AnwendungsbereichI7.3MessunsicherheitI	<b>18</b> 19 19 19
8	Mößbauerspektroskopie       2         8.1       Probenpräparation       2         8.2       Anwendungsbereich       2         8.3       Messunsicherheit       2	20 20 20 21

9	Transmissionselektronenmikroskopie9.1Probenpräparation9.2Anwendungsbereich9.3Messunsicherheit	<b>21</b> 22 23 23
10	Weitere Messmethoden10.1 3D Röntgencomputertomographie10.2 Neutronendiffraktion	<b>23</b> 23 23
11	Vergleich der Messmethoden	24
12	Diskussion	29
13	Zusammenfassung	29
14	Referenzen	30

## 1 Einleitung

Es werden verschiedene Messmethoden zur quantitativen Phasenbestimmung in Stahl mit Fokus auf (Rest-) Austenit verglichen. Als Referenz wird die Röntgenstrukturanalyse verwendet, da sie sich als Standardverfahren zur Austenitbestimmung etabliert hat. Es werden verschiedene Verfahren im Rasterelektronenmikroskop, Metallographie, Mößbauerspektroskopie, Analyse im Transmissionselektronenmikroskop und magnetische Verfahren behandelt. Betrachtet werden Unsicherheit, Analysedauer, Aufwendigkeit der Probenpräparation, Auswertung, Anwendbarkeitsgrenzen und die Möglichkeit zusätzliche Eigenschaften der Werkstoffe wie Karbide, nichtmetallische Einschlüsse, Gittereigenschaften und Gefügeeigenschaften zu untersuchen.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Phasen

Stahlphasen bezeichnen unterschiedliche Konfigurationen von Stahl in Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung, der Temperatur und etwaiger Vorbehandlung. In Abb. 1 werden die unterschiedlichen Phasen im Fe-C-System dargestellt. Bei Ferrit handelt es sich um ein kubisch raumzentriertes Gitter. Austenit bildet ein kubisch flächenzentriertes Gitter. Zementit ist ein Eisencarbid (Fe<sub>3</sub>C). Perlit ist eine lamellare Mischung aus Ferrit (88 Gew.%) und Zementit (12 Gew.%). Bei Ledeburit handelt es

sich um ein Phasengleichgewicht von Zementit und (Ledeburit 1) Austenit oder (Ledeburit 2) Perlit. Zusätzlich zu den in Abb. 1 dargestellten Phasen gibt es noch Martensit und Bainit. Martensit entsteht durch eine Scherdeformation beim Übergang von Austenit zu Ferrit, was zu einem tetragonalen raumzentrierten Gitter führt. Bei Bainit handelt es sich um Ferritnadeln oder -platten (oberer und unterer Bainit) die von Karbidschichten oder Restaustenit getrennt sind. Die Entstehung von Perlit, Bainit und Martensit hängt mit der Abkühlungsgeschwindigkeit bei der Phasenbildung zusammen.



Abbildung 1: Phasendiagramm

Das metastabile Phasendiagramm entsteht wenn Kohlenstoffausscheidungen in Form von  $Fe_3C$  auftreten, das stabile bei Ausscheidungen von C. [1]

#### 2.2 Nichtmetallische Einschlüsse

Nichtmetallische Einschlüsse (NME) sind Bestandteile sulfidischer oder oxidischer Zusammensetzung, die von der Erschmelzung herrühren. Entweder handelt es sich um kleine Teile der Ausmauerung von Pfannen oder Öfen oder es sind Folgen der Desoxidation des Stahls. Sulfide können auch durch Zugabe von Schwefel im Stahl vorhanden sein. Die Art und das Aussehen der nichtmetallischen Einschlüsse hängen von Faktoren wie Stahlsorte, dem Erschmelzungsverfahren und dem Umformgrad vom Block oder Gießstrang zum fertigen Produkt ab [2]. Der Volumenanteil an NME liegt gewöhnlich im Bereich  $10^{-3} - 10^{-2}$  Vol.%.

### 2.3 Karbide

Karbide können bei allen Eisen-Kohlenstoff-Legierungen während der Erstarrung, in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung und der Abkühlungsgeschwindigkeit auftreten. Karbide bilden sogenannte Einlagerungsverbindungen, bei denen sich der Kohlenstoff in die Tetreader- oder Oktaederlücken des Metallgitters einlagert. [3] Der Volumenanteil an Karbiden beträgt generell 0, 1 – 10 Vol.%. Karbide lassen sich in zwei Gruppen einteilen, von denen Gruppe 1 eine komplexere Kristallstrukur aufweist als Gruppe 2 (siehe Tab.1) [4].

 Tabelle 1: Karbidtypen [4]

Zeigt verschiedene Karbidtypen, wobei "M"für karbidformende Metalle steht (z.B. Fe, Cr, Mn, Mo, W, V, Ti,

ZI, ND).							
Gruppe 1	Gruppe 2						
M <sub>3</sub> C	MC						
$M_{23}C_6$	$M_2C$						
$M_7C_3$							
$M_6C$							

#### 2.4 Intermetallische Phasen

Eine intermetallische Verbindung (auch intermetallische Phase oder intermediäre Phase) ist eine homogene chemische Verbindung aus zwei oder mehr Metallen. Sie zeigen im Unterschied zu Legierungen Gitterstrukturen, die sich von denen der konstituierenden Metalle unterscheiden. In ihrem Gitter herrscht eine Mischbindung, aus einem metallischen Bindungsanteil und geringeren Atombindungs- bzw. Ionenbindungsanteilen. Es gibt intermetallische Verbindungen mit stöchiometrischer Zusammensetzung gemäß den üblichen Wertigkeiten der Metalle und es gibt intermetallische Verbindungen, die mehr oder weniger ausgedehnte Homogenitätsbereiche im Phasendiagramm besitzen. Die Homogenitätsbereiche, auch Phasenbreite genannt, gibt dabei den Bereich an, in dem das Mengenverhältnis der verschiedenen Metalle variieren kann. Intermetallische Verbindungen sind häufig hart (große Härte, Sprödigkeit, Festigkeit) und auch chemisch recht beständig (Korrosionsbeständigkeit). Sie besitzen in der Regel einen hohen Schmelzpunkt und ihr elektrischer Widerstand ist meist um eine Größenordnung höher als die reiner Ubergangsmetalle. Es gibt aber auch Verbindungen mit Halbleitereigenschaften und einige Verbindungen zeichnen sich sogar durch besondere magnetische oder Supraleitungseigenschaften aus [5]. Für Stahl können sich durch eine Verarmung an dem entsprechenden Legierungsbestandteil in der Umgebung von IMP verschlechterte Eigenschaften ergeben. Ein Besipiel ist die Verarmung an Chrom in der Nähe von  $\sigma$ -Phase (Fe-Cr Verbindung, auch eine Konfiguration mit Mo ist möglich), die zu einer Verringerung der Rostbeständigkeit führt.

### 3 Röntgenstrukturanalyse

Es wird die Beugung von Röntgenstrahlen an den Netzebenen des zu untersuchenden Kristallgitters ausgenutzt. Für die Vermessung von festen polykristallinen Proben wird der Bragg-Brentano-Aufbau genutzt (siehe Abb. 2).



Abbildung 2: Messergebnis einer XRD Messung und Bragg-Brentano-Aufbau [6][7]Zeigt rechts die gemessene Intensität über dem Streuwinkel (Maxima sind den entsprechenden Reflexionsebenen<br/>und Phasen zugeordnet) der Messung einer ferritisch-austenitischen Probe. blau...gemessene Intensität, rot...Fit<br/>nach Rietveldmethode,  $\theta$ ...Streuwinkel, X-ray Tube...Röntgenröhre, Söller Slit...Söller Kollimator, Divergence<br/>Slit...Divergenzschlitz, Receiving Slit...Empfängerschlitz

Die Strahlen werden nach der Bragg'schen Reflexionsbedingung an den Netzebenen des Kristalls gebeugt.

$$k\lambda = 2dsin(\theta) \tag{3.1}$$

k...natürliche Zahl (entspricht Beugung an 1.; 2.; 3.; ... Ebene)

 $\lambda$ ... Wellenlänge der verwendeten Strahlung

- d ... Netzebenenabstand
- $\theta$ ... Beugungswinkel

Das Messergebnis ist eine Intensitätsverteilung mit lokalen Maxima an den Beugungswinkeln der entsprechenden Netzebenen. Diese Daten werden mittels Rietveld-Methode ([8],[9]) oder ASTM E975 ([10]) ausgewertet (Es gibt andere Auswertungsmethoden, die Beiden behandelten sind jedoch am verbreitetsten). Bei der Rietveld-Methode werden dem verwendeten Analyseprogramm Strukturen vorgegeben, die Informationen über die enthaltenen Phasen und Einschlüsse der Probe enthalten. Die wichtigsten in der Struktur enthaltenen Informationen sind Raumgruppe, Korngröße, Gitterparameter, Eigenspannungen und Texturen. Außerdem werden dem Programm Informationen über das verwendete Messgerät (je nach Programm z.B. ein Emissionsprofil) übergeben.

Je nach Vorwissen über den Werkstoff, kann man die übergebenen Daten fixiert halten, oder sie vom Programm verfeinern lassen (Es lässt sich auch ein Toleranzbereich vorgeben).

Aus jeder Struktur ergibt sich mit Hilfe von Profilfunktionen (Lorentz; Pseudo-Voigt; Pearson VII [8]) und den in der Struktur enthaltenen Informationen (über die Eigenschaften der durch sie beschriebenen Phase) eine Intensitätsverteilung.

Durch Einstellung der Toleranzbereiche für die Verfeinerung, Fixierung einzelner Parameter und eventueller Korrektur von Messfehlern (z.B. eine Verschiebung der Probe in z-Achse bei der Messung, welche eine lineare Verschiebung im Winkel verursacht) wird die Summe der Intensitätsverteilungen mittels Least-Squares-Verfahren möglichst gut an die gemessene Verteilung angeglichen. Die Auswertung nach [10] nutzt aus, dass die aufintegrierte Intensität aller Intensitätsmaxima proportional zum Volumenanteil der entsprechenden Phase ist. Der Proportionalitätsfaktor ist von Eigenschaften des Messaufbaus / -gerätes, der verwendeten Strahlung und des Kristalls abhängig. Auch hier können die zur Berechnung verwendeten Parameter verfeinert werden. Die zu minimierenden Werte werden R-Wert (Differenz der errechneten zu den gemessenen Intensitäten) und R-Bragg-Wert genannt (Differenz der errechneten zu den gemessenen Winkeln). Bei der Rietveldmethode können mehr Paramter verfeinert werden. Dadurch kann mehr Vorwissen über den Werkstoff in die Auswertung einbezogen werden. Allerdings bedeutet dies auch einen größeren Interpretationsspielraum, besonders wenn wenig über den Werkstoff bekannt ist.

### 3.1 Probenpräparation

Es wird nur die Probenpräparation für feste polykristalline Proben beschrieben. Sie erfolgt durch Nassschleifen mit einer Folge der Stärke des Schleifmediums von 80, 120, 240, 320, 400, 600. Es werden Schleifscheiben mit Siliciumcarbiden oder Aluminiumoxid verwendet. Der Anpressdruck sollte nicht zu hoch gewählt werden (Abhängig vom verwendeten Gerät) um eine mögliche Transformation von Phasen (Austenit) zu vermeiden. Aus dem selben Grund sollte die Probe gekühlt werden. Um sicher zu gehen, dass keine Rückstände von Schleifmitteln verbleiben, kann die Probe noch elektropoliert werden (ASTM E975 [10]). Bei der Präparation, als auch bei der Probennahme einer austenitischen Probe ist darauf zu achten, die Probe keinen hohen Temperaturen oder mechanischen Belastungen auszusetzen um eine Transformation des zu messenden Austenits zu vermeiden.

### 3.2 Anwendungsbereich

Diese Messmethode kann dazu verwendet werden Aussagen über den Phasengehalt bis zu einer Tiefe von einigen 10  $\mu$ m zu machen. Es können auch Karbide, intermetallische Phasen und Gittereigenschaften (Netzebenenabstand, Spannungen, Texturen, ...) bestimmt werden. Bei Phasenbestimmungen ist ein Vorwissen über möglichst viele Gittereigenschaften der Probe und die qualitative Zusammensetzung notwendig um möglichst gute Ergebnisse zu erzielen.

### 3.3 Messunsicherheit

Einflüsse aus der Probenpräparation sind die Feinheit der Politur, mögliche

Schleifmittelrückstände, Ausschwemmungen von Einschlüssen (falls an der untersuchten Fläche vorhanden), sowie Phasentransformationen, die aufgrund von mechanischer und thermischer Belastung auftreten können. Beim Messvorgang kann eine schlecht eingespannte Probe zu Verschiebungen der Maxima führen. Eine schlechte Kalibrierung des Messgerätes führt zu systematischen Messfehlern. Diese Fehler lassen sich bei der Auswertung berücksichtigen, vergrößern jedoch trozdem die Messunsicherheit. Die Wahl der Messparameter (Anzahl an Messpunkten, Messdauer pro Messpunkt) bestimmt das Rausch-Signal Verhältnis (und die Messdauer), welches die Unsicherheit stark beeinflussen kann. Tab. 2 zeigt den Zusammenhang zwischen Messunsicherheit und Messdauer.

Zege die Messunsicherneten in Abhangigkeit der Messuauer initelis einer Fröde bekannter Zusammensetzung.							
Messdauer / h	relative Unsicherheit Austenit / $\%$	relative Unsicherheit Ferrit / $\%$					
7	2,5	4					
14	2,0	3					
24	1,0	2,0					
48	1,0	1,4					

 Tabelle 2: Unsicherheit in Abhängigkeit der Messdauer bei XRD [11]

 Zeigt die Messungigkeit der Messdauer mittele einer Prehe bekannter Zuse

Außerdem kann entschieden werden, wie viele Maxima in die Berechnung einbezogen werden. Generell wird die Unsicherheit durch Verwendung von möglichst vielen Maxima am kleinsten, da das feste Verhältnis der Maxima untereinander ausgenutzt werden kann. Allerdings haben Unsicherheiten auf kleine Maxima einen größeren Einfluss (relativ zum gemessenen Wert), weshalb es von Vorteil sein kann diese nicht in die Auswertung einzubeziehen. In Tab. 3 wird die Unsicherheit für zwei ferritische Proben mit 3,97 % und 14,7 % Restaustenit angegeben. Hierbei wurden jeweils 2, 3, oder 4 Maxima in die Auswertung einbezogen und verschiedene Messdauern verwendet und die Unsicherheiten verglichen.

Tabelle 3: Messunsicherheit bei XRD Messung des RA Gehaltes zweier Proben. [14]Zeigt die Unsicherheit der XRD Messung bei Verwendung verschieden vieler Maxima zur Auswertung und<br/>verschiedener Schrittweiten bei der Messung.

	3,97	% Restaust	enit	14,7	% Restaust	enit
Probe	0,5 $^{\circ}$ / min	$1$ $^{\circ}$ / min	$2$ $^{\circ}$ / min	0,5 $^{\circ}$ / min	$1$ $^{\circ}$ / min	$2$ $^{\circ}$ / min
2 Maxima	7,24	7,64	7,84	15,01	15,77	16,44
3 Maxima	2,78	3,06	3,31	11,84	12,27	14,2
4 Maxima	5,43	5,68	5,94	15,56	15,08	16,63

Laut [10] hat die Röntgenstrukturanalyse mit Rietveld-Methode eine Ringversuch Wiederholbarkeit (gleiches Labor, gleicher Tester, kurze Dauer zwischen Messungen, selbe Probe) von 3 % und eine Ringversuch Reproduzierbarkeit (verschiedene Labors und Tester, mehrere Tage zwischen den Messungen, selbe Probe) von 4 % des gemessenen Wertes. Beide Werte liegen in einer 95 % igen Vertrauensschwelle. In [14] wird als Grenze für die Qualitative Bestimmung des Restaustenitgehaltes 2 Gew.% angegeben (Tab. 13). Vergleiche der Unsicheiten von Röntgenstrukturanalyse und der anderer Messmethoden befinden sich in Tab 4, Tab. 7, t:Vergleich7, Abb. 13, Tab. 10, Tab. 11 und Tab. 14

## 4 Rasterelektronenmikroskop

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) rastert einen Bereich der Probe mit einem Elektronenstrahl ab und nutzt die Wechselwirkungen der Elektronen mit der Probe um ein Bild zu erzeugen. Durch selektive Messung von verschiedenen Wechselwirkungen der Elektronen mit der beschossenen Materie, können unterschiedliche Eigenschaften bestimmt werden. Die für Phasenbestimmungen wichtigsten Messungen im REM sind die Rückstreuelektronendiffraktion (engl. electron backscatter diffraction - EBSD) und die Vermessung charakteristischer Röntgenstrahlung (Energie- oder Wellenlängendispersiv).

### 4.1 Probenpräparation

Die Probe wird nass geschliffen. Es werden Silicium carbid oder Aluminium oxid als Schleifmedium verwendet. Die Bearbeitungsschritte erfolgen mit Körnung en von 120, 400, 800 und 1200. Danach wird mit Diamant suspension mit Körnung en von erst 6 µm und dann 1 µm geschliffen. Zuletzt wird mit Silicium oxid-Suspension (OPS - oxide polishing suspension) die eine Körnung von 0,05 µm aufweist poliert. Um eine Phasentransformation zu vermeiden sollte kein zu großer Anpressdruck verwendet und die Probe gekühlt werden. Danach wird die Probe elektropoliert (70 % ethanol, 20 % HCIO<sub>4</sub>, 10 % ethylene glicol monobuthyl ether / 20 °C, 28 V, 10 s [15]). Bei Rückstreuelektronendiffraktion ist eine besonders reine Oberfläche notwendig.

### 4.2 Röntgenspektroskopie im Rasterelektronenmikroskop

Der Elektronenstrahl bewirkt die Aussendung charakteristischer Röntgenstrahlung. Durch die Vermessung dieser lässt sich auf die chemische Zusammensetzung der Probe schließen. Die Röntgenstrahlen können energiedispersiv (EDX) oder wellenlängendispersiv (WDX) gemessen werden. WDX zeichnet sich durch um eine Größenordnung kleinere Nachweisgrenze, jedoch längere Messdauern aus. Da die Nachweisgrenze der EDX Methode für Phasenbestimmungen ausreicht, ist sie der WDX Methode in den meisten Fällen vorzuziehen. Die Analysedauer mit EDX beträgt etwa 5-8 Stunden für eine Fläche von 100 - 150 mm<sup>2</sup> (siehe Tab. 12). Die relative Nachweisgrenze für Elemente und Phasen beträgt zwischen 0,1 Gew.% und 0,2 Gew.% (siehe Tab. 13). Abbildung 3 zeigt EDX Aufnahmen einer ferritisch-austenitischen Probe.



Abbildung 3: EDX Aufnahmen von Austenit- und Ferritphase [11] Zeigt eine Probe mit 50 % Ferrit und 50 % Austenit. Links wird die austenitische Phase vermessen, rechts die ferritische.

#### 4.2.1 Anwendungsbereich

Mittels Röntgenspektroskopie im REM können sowohl unterschiedliche Phasen als auch nichtmetallische Einschlüsse, intermetallische Phasen und Karbide identifiziert werden. Die Eindringtiefe der Messung beträgt bis zu einigen  $\mu$ m (siehe Tab. 12).

#### 4.2.2 Messunsicherheit

Inhomogenität der Probe (untersuchter Bereich kann sich von restlicher Probe unterscheiden), schlechte Probenvorbereitung, Porösität der Probe, Fehler beim Mikroskop, dem Detektor und dem Auswertungsprogramm haben Einfluss auf die Messunsicherheit. Zusammen ergeben diese Einflüsse eine Einschätzung für die Unsicherheit von  $\pm 2 \%$  [16] (siehe Tab. 14).

### 4.3 Rückstreuelektronendiffraktion

Hierbei wird die Probe gegenüber dem eintreffenden Elektronenstrahl geneigt. Dadurch werden die Elektronen, wenn sie im Bragg-Winkel (Gl. 3.1) auf die Netzebenen treffen, näherungsweise inelastisch gestreut. Die rückgestreuten Elektronen beschreiben sogenannte Kikuchi-Muster (Abb. 4) aus denen die Kristallstruktur, -orientierung und Verspannungen bestimmt werden können. Die Eindringtiefe der Messung beträgt einige 10 nm. Für Phasenbestimmungen werden die erhaltenen Kukuchi-Muster ausgewertet, die hkl-Werte (kristallographische Indizes der streuenden Gitterebenen), der Abstand zwischen den streuenden31alt Ebenen und die Normalvektroen auf diese, die Intensität der gestreuten Rückstreuelektronen und die

interplanaren Winkel der Ebenen bestimmt und mit Datenbanken verglichen. Abb. 5 zeigt mittels EBSD festgestellte Phasen neben einem Bild durch Messung von Sekundärelektronen. Zusätzlich kann die Orientierung und Korngröße (ab 20 nm) des Kristalls bestimmt werden. Die Funktionsweise der Messung ist in Abb. 4 dargestellt. Die erhaltenen Kikuchi-Muster müssen durch das verwendete Auswertungsprogramm indexiert werden. Hierbei können jedoch leicht Fehler auftreten, was eine Korrektur der Daten erforderlich macht um die Messung nicht zu verfälschen (siehe Tab. 10).



© Bauch & Böhling

Abbildung 4: Aufbau der EBSD Messung und Kikuchi Muster [12], [11] Die Probe wird 70 Grad zum Elektronenstrahl geneigt. Die Elektronen werden unter dem Bragg Winkel inelastisch an den Netzebenen gestreut und die entstehenden Kegel (grün) bilden die Doppellinien der Kikuchi-Muster.



Abbildung 5: EBSD und Sekundärelektronenbild (SEM) [11] Austenit wird rot, Ferrit blau angezeigt. A...Bild durch Messung von Sekundärelektronen B...EBSD Phasenbild farbig über ein Sekundärelektronenbild gelegt.

#### 4.3.1 Anwendungsbereich

Mittels EBSD können Informationen über die Kristallstruktur (Texturen, Spannungen, Netzebenenabstand, ...) erfasst werden. Es lassen sich Phasenbestimmungen durchführen. Die Eindringtiefe beträgt einige nm (Tab. 12).

#### 4.3.2 Messunsicherheit

Diese ist abhängig von der Größe der abgerasterten Fläche (in [11] als Ursache für die große Unsicherheit bei 5% und 20% Ferrit vermutet (siehe Tab. 4))und der Schrittgröße. Texturen, Inhomogenitäten und Porösität der Probe haben Einfluss. Außerdem können bei automatischer Auswertung ("indexing") der Kikuchi-Bilder leicht Fehler auftreten. Diese können durch Vorgabe der enthaltenen Phasen und Anwendung von verschiedenen Algorithmen (z.B. sog. Nachbarphasenkorrelation und Beachtung von Kornvergrößerung) ausgebessert werden. Tab 4 zeigt die relative Unsicherheit der EBSD Messung bei einer ferritisch-austenitischen Probe im Vergleich zur XRD Messung. Weitere Vergleiche der Unsicherheit der EBSD Messung und anderer Analysemethoden befinden sich in Tab. 6, Tab. 8, Tab. 10 und Tab. 14.

Tabelle 4: Vergleich der relativen Unsicherheit bei bekanntem Ferritgehalt [11]Der Ferritgehalt der Probe ist bekannt. Für die relative Unsicherheit der XRD Methode wurde der Mittelwert<br/>für 3 Auswertungsprogramme gebildet, rel. Uns. ...relative Unsicherheit

Ferritgehalt / Vol. $\%$	rel. Uns. XRD / $\%$	rel. Uns. EBSD / $\%$
2	67	0
5	27	20
10	27	10
20	17	40
50	48	0

## 5 Metallographie

Bei dieser Messmethode werden die Proben angeschliffen und geätzt um die zu untersuchenden Phasen sichtbar zu machen und anschließend unter dem Lichtmikroskop untersucht. Für die Bestimmung des Volumenanteils können die Bilder nach Flächenanteil, Linienschnittverfahren oder Point-counting Methode (Punktzähl-Methode) ausgewertet werden.

### 5.1 Probenpräparation

Die Proben werden wie bei der XRD Messung geschliffen und anschließend zur Sichtbarmachung der Phasen mit Ätzmitteln behandelt. In [13] wurde eine Ätzung mittels 3 %iger Nitalsäure durchgeführt (siehe Abb. 6), was die Phasen bei großem Kohlenstoffgehalt nur schlecht dafür Karbide sehr gut sichtbar macht. Durch die Verwendung weiterer Ätzmittel konnte in [14] die Unterscheidbarkeit der Phasen deutlich verbessert werden (siehe Abb. 7). Die Präparationsdauer hängt von den verwendeten Ätzmitteln und der untersuchten Probe ab und kann von 15 Minuten bis einigen Stunden reichen.



Abbildung 6: Ätzbilder nach unterschiedlicher Transformationsdauer [13]

Die dunklen Flecken stellen Graphit dar. Ferrit ist nadelförmig erkennbar. Martensit und Austenit sind aufgrund des hohen Kohlenstoffgehaltes unter Verwendung von Nitalsäure nicht unterscheidbar



Abbildung 7: Ätzbilder mit unterschiedlichen Ätzmitteln [14]

 (a)...Ätzung mit Nitalsäure (b)...Ätzung mit "Beraha B0" Reagent (c)...Ätzung mit "Beraha CdS" Reagent.
 In (a) sind Korngrenzen zu erkennen. In (b) sind Karbide in weiß zu erkennen. (c) zeigt Restaustenit (weiß), Martenist (rot) und Karbide (blau).

### 5.2 Flächenanteilsmessung

Es wird der Flächenanteil bestimmt und somit direkt auf den Volumenanteil der untersuchten Phase geschlossen. Dazu wird ein möglichst guter Kontrast zwischen den Phasen benötigt. Die Flächenanteilsbestimmung zeichnet sich durch eine praktisch vernachlässigbare Auswertungsdauer aus. In Tab. 7 wird der in [14] mittels XRD-Messung und Metallographie ermittelte Restaustenit verglichen.

### 5.3 Linienschnitt

Bei dieser Auswertungsmethode werden Linien über das Ätzbild gelegt. Es wird bestimmt, wie viel der Gesamtlänge auf den einzelnen Phasen liegt. Dadurch wird auf den Volumenanteil geschlossen. In Bezug auf benötigten Kontrast und Auswertungsdauer stellt die Linienschnittmethode einen Kompromiss zwischen Flächenanteilsbestimmung und Point-Counting Methode (siehe 5.4) dar. Durch Berechnung der mittleren Abschnittslänge können auch Korngrößen bestimmt werden. [17]

### 5.4 Point-Counting Methode

Hierbei wird ein Raster aus periodisch angeordneten Fixpunkten über die Ätzbilder der Probe gelegt. Die Vergrößerung des Ätzbildes wird so gewählt, dass Phasenänderungen etwa mit halbem Punktabstand auftreten. Die Anzahl an Punkten kann von 100 bei kleinen Flächenanteilen der untersuchten Phase bis 16 Punkten bei mehr als 20 % Flächenanteil reichen. Es wird gezählt wie viele der Punkte sich innerhalb der untersuchten Phase befinden (Punkte an Rändern werden halbwertig gezählt) und der prozentuale Anteil bestimmt. Um eine akzeptable Unsicherheit zu erzielen, muss dieser Vorgang mehrmals an verschiedenen Positionen der Probe (zufällig oder periodisch) oder nach Neupräparation wiederholt werden. Der Volumenanteil kann dann über folgende Formeln bestimmt werden [18]:

$$s^{2} = \left(\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n} (P(i) - P_{m})^{2}\right)$$
(5.1)

$$95\%_{CI} = t \frac{s}{\sqrt{n}} \tag{5.2}$$

$$V = P_m \pm 95\%_{CI} \tag{5.3}$$

s<sup>2</sup>... korrigierte Stichprobenvarianz (Abhschätzung der Varianz aus den Stichproben)

t.... Student'scher Faktor für 95 %<br/>iges Vertrauensinterval (nachschlagbar und abhängig von Anzahl der Stich<br/>proben n)

95 % \_\_\_\_ 95 %<br/>iges Vertrauens<br/>intervall

V... Volumenanteil

P... Prozentanteil der untersuchten Phase

 $P_m$ ...Mittelwert

n...Anzahl an Messungen

Die Auswertungsdauer bei der Point-Counting Methode beträgt laut [18] etwa 15 bis 30 Minuten für 30 Wiederholungen. Dafür ist diese Methode weniger empfindlich gegenüber schlechtem Kontrast als Flächenanteilsmessung und Linienschnittverfahren.

### 5.5 Anwendungsbereich

Metallographische Methoden eignen sich zur Bestimmung von unterschiedlichen Phasen, der Korngröße, dem Gefüge, intermetallischen Phasen und nichtmetallischen Einschlüssen (Tab. 12). Ist ein guter Kontrast zwischen den Phasen erreichbar, sind Flächenanteilsbestimmung und Linienschnittverfahren vorzuziehen. Ein schlechter Kontrast hat auf die Point-Counting Methode weniger Auswirkung allerdings ist für eine kleine Unsicherheit eine lange Analysedauer notwendig (siehe Tab. 5).

### 5.6 Messunsicherheit

Bei metallographischen Verfahren haben die Wahl der richtigen Reagenten, die Homogenität der Probe (diese kann durch mehrmalige Durchführung mit erneuter Probenpräparation reduziert werden) und die Auswertung einen Einfluss auf die Messunsicherheit. Eine Abschätzung für die Unsicherheit der Point-Counting Methode ist in Tab. 5 angegeben. Eine genauere Bestimmung der relativen Messunsicherheit kann mittels der Formel:

$$\% RU = 100 \frac{95\%_{CI}}{P_m} \tag{5.4}$$

%RU...relative Unsicherheit

bestimmt werden. Die Unsicherheit kann durch mehrere Wiederholungen und Raster mit großer Punktanzahl verkleinert werden.

eine ausreichend kleine relative Unsicherheit (rel. Uns.) zu erreichen.												
		Größe des Raster / Anzahl an Punkten										
	16	25	49	100	16	25	49	100	16	25	49	100
Vol.Anteil / %	33 % rel. Uns.				20 % rel. Uns.			10 % rel. Uns.			s.	
2	110	75	35	20	310	200	105	50	1250	800	410	200
5	50	30	15	8	125	80	40	20	500	320	165	80
10	25	15	10	4	65	40	20	10	250	160	85	40
20	15	10	5	4	30	20	10	5	125	80	40	20

**Tabelle 5:** Richtwerte für relative Unsicherheit der Point-Counting Methode [18] Gibt die Anzahl an benötigten Wiederholungen der Messung an verschiedenen Stellen an, die benötigt wird um

In [19] wurde ein Vergleich von EBSD und Metallographie mit Point-counting Auswertung verglichen. Es wurden ein TRIP (engl. Transformation induced plasticity - Plastizität durch Transformation) Stahl und ein Dualphasen Stahl untersucht (Beide mit Ferrit und Martensit). Die Ergebnisse sind in Tab. 6 dargestellt.

Werkstoff	EBSD / Vol.%	Point-Counting / Vol.%
TRIP	90,86	89,9
DP	74,6	74,5

**Tabelle 6:** Ferritgehalt in TRIP und DP Stahl mit EBSD und Point-Counting [19]

 TRIP...Stahl mit transformationsbedingter Plastizität, DP...Dualphasenstahl

In Tab. 7 ist ein Vergleich der Flächenanteilsauswertung und XRD Messungen des Austenitgehaltes zweier Proben dargestellt. Es ist eine Tendenz der metallographischen Messung erkennbar, einen zu geringen Anteil an Restaustenit wiederzugeben [14].

**Tabelle 7:** Vergleich des mittels Flächenanteil und XRD bestimmten Anteils an Restaustenit [14]Probe 1 wurde abgeschreckt und warm gelagert, während die andere tiefgekühlt wurde. Die Auswertung erfolgte<br/>mittels Flächenanteilsbestimmung.

	Flächenanteil / Vol.%	XRD / Vol.%
Probe 1	11,40	16,62
Probe 2	2,13	$3,\!95$

In Tab. 11 ist zu sehen, dass die Unsicherheit von Metallographie bei zu kleinen Phasenanteilen stark zunimmt. Weitere Vergleiche der Unsicherheit von metallographischen Methoden und der anderer Analysemethoden befinden sich in Tab. 11 und Tab. 14.

## 6 Magnetinduktive / Wirbelstrom Verfahren

Durch ein sich änderndes äußeres Magnetfeld werden in der Probe Wirbelströme induziert. Diese erzeugen nach der Lenz'schen Regel ein Magnetfeld, dass dem äußeren entgegen gerichtet ist. Dieses ist von elektrischer Leitfähigkeit und magnetischer Permeabilität der Probe abhängig. Die Abschwächung des äußeren Magnetfeldes wird vermessen. Einige Messaufbauten sind in Abb. 8 angeführt.



**Abbildung 8:** Messaufbauten magnetinduktiver Verfahren. [20] a...Durchlaufspule b...Innenspule c...Tastspule d...Gabelspule

Um auf den Austenitgehalt schließen zu können muss das Messgerät kalibriert werden. Dazu werden Proben hergestellt, die aus einem rein austenitischen Teil und einem rein ferritischen Teil bestehen. Der Massenanteil kann somit genau vorgegeben und die Referenzwerte für das entstehende Magnetfeld bestimmt werden.

### 6.1 Probenpräparation

Bis auf die Probenform ist keine Präparation notwendig.

### 6.2 Anwendungsbereich

Eine Phasenbestimmung ist nur möglich wenn sich die untersuchte Phase in ihren magnetischen Eigenschaften von den restlichen enthaltenen Phasen unterscheidet. Es können nichtmetallische Einschlüsse bestimmt werden, da diese die Ausbildung von Wirbelströmen beeinflussen. Intermetallische Phasen lassen sich ebenfalls nachweisen. Magnetinduktive Verfahren zeichnen sich durch sehr schnelle Messungen aus. Sie eignen sich nur schlecht für Messungen nach Verformungen, da die Spannungen die Messung zu stark beeinflussen. Die Eindringtiefe entspricht bis zu 10  $\mu$ m (Tab. 12).

### 6.3 Messunsicherheit

Die Unsicherheit der Messung ist stark von Vorzugsrichtungen in der Probe beeinflusst, da diese die Ausbildung von Wirbelströmen beeinflussen. Dieser Einfluss steigt mit größerer Frequenz in den erzeugenden Spulen des äußeren Magnetfeldes. Dies gilt auch für die Kalibrierproben, wodurch die erwünschte Linearität der Kalibrierkurve verloren geht. Je nach Werkstoff ist ein Kompromiss zu finden, bei dem eine möglichst gute Linearität bei großer Wirbelstrombildung (Material und Frequenzabhängig) vorliegt. Ein Beispiel des Einflusses der Frequenz bei der Kalibrierung aus [13] ist in Abb. 9 dargestellt. In Abb. 10 sind die unterschiedlichen Ergebnisse für den Restaustenitgehalt bei verschiedenen Frequenzen abgebildet. In Abb. 13, Tab. 11 und Tab. 14 wird die Unsicherheit der Magnetinduktiven Methode mit der anderer Analysemethoden verglichen.



**Abbildung 9:** Einfluss der Frequenz auf die Unsicherheit der Messung [13] Zeigt den reellen und imaginären Teil der Kalibrierkurve bei 25 Hz und 25 kHz.



Abbildung 10: Einfluss der Frequenz auf den gemessenen Austenitgehalt [13] Die unterschiedlichen Transformationsdauern sollen hier nur zu Unterscheidung unterschiedlicher Proben dienen. Die Indizes Re und Im stehen für die Verwendung des reellen und imaginären Teils der Kalibrierkurve. Die kleinste Unsicherheit ist bei den mittleren Frequenzbereichen erkennbar.

### 7 Vermessung der Sättigung der Magnetisierung

Der Volumenanteil an Phasen kann durch die Vermessung der magnetischen Sättigung (MS) des Werkstoffes bestimmt werden. Dazu wird ein äußeres Magnetfeld von bis zu 5 Tesla benötigt. Die Berechnung erfolgt nach den folgenden Gleichungen [21].

$$V_{RA} = \frac{M_s^{fer} - M_s(c)}{M_s^{fer}} = 1 - \beta \frac{M_s(c)}{M_s(f)}$$
(7.1)

$$\beta = \frac{M_s(f)}{M_s^{fer}} \tag{7.2}$$

M<sub>s</sub>...Sättigungsmagnetisierung

 $M_s(c)$ ...Ms der austenithaltigen Probe

 $M_s(f)$ ...Ms einer austenitfreien Probe

 $M_s^{fer}$ ...Ms von reinem Ferrit = 1,714 · 10<sup>6</sup> A·m<sup>-1</sup>

 $V_{RA}$ ...Volumenanteil an Austenit

 $\beta...$ Verhältnis der Sättigungsmagnetisierungen der austen<br/>itfreien Probe und einer rein ferritischen Probe

Der Faktor  $\beta$  wird eingeführt, da sich die Gleichung für Proben welche weitere Phasen enthalten verkompliziert und  $\beta$  anders berechnet werden muss. Wenn die Probe zum Beispiel zusätzlich Zementit enthält, kann  $\beta$  wie folgt berechnet werden:

$$\beta = 1 - V_{cem} + V_{cem} \left(\frac{M_s^{cem}}{M_s^{fer}}\right) \tag{7.3}$$

 $V_{cem}$ ...Volumenanteil an Zementit

 $M_s^{cem}$ ...Sättigungsmagnetisierung von Zementit =  $0,99 \cdot 10^6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ 

Die Bestimmung von  $\beta$  ist aufwendiger, je komplexer die Zusammensetzung der Probe ist. Bei Restaustenitmessungen kann als weitere Auswertungsmethode nach Vermessung eine Wärmebehandlung durchgeführt werden, um den gesamten Austenit zu transformieren und dann eine weitere Messung durchgeführt und die Sättigungsmagnetisierung verglichen werden [22]. Durch unterstützende Messungen (z.B. in [23] Point-Counting-Metallographie) lässt sich auch ein linearer Zusammenhang zwischen Volumenanteil und magnetischer Sättigung bestimmen, wodurch sich die Messung für bekannte Werkstoffe leicht automatisieren lässt.

### 7.1 Probenpräparation

Bis auf die Probenform ist keine Präparation notwendig.

### 7.2 Anwendungsbereich

Wenn die qualitative Zusammensetzung der Probe bekannt ist, kann eine quantitative Phasenbestimmung durchgeführt werden. Es lassen sich Karbide bestimmen. Gitter und Gefügeeigenschaften können nicht bestimmt werden. Die Bestimmung von NME ist aufgrund des kleinen Volumenanteils nur schwer umsetzbar. Die Vermessung der MS ist sehr gut für Phaenbestimmungen von Dualphasenstählen geeigent (Tab. 12).

### 7.3 Messunsicherheit

Die Prüfung mittels Messung der magnetischen Sättigung weist laut [21] eine sehr kleine Unsicherheit bei kurzen Messdauern auf. In Tab. 8 wird der mit XRD, EBSD und magnetischer Sättigung bestimmte Ferritgehalt von verschiedenen Proben gegenübergestellt

Tabelle 8: Ferritgehaltbestimmung mit XRD, magnetischer Sättigung und EBSD [11]Es wurden Messwerte mit 20 Vol.% Ferrit weggelassen, da in [11] angeführt wird, dass Messfehler vermutetwerden. Die Werte für XRD sind der Mittelwert aus drei verschiedenen Auswertungsprogrammen. Ferrit...Gibt<br/>den wahren Ferritgehalt an.

Ferrit / Vol.%	XRD / Vol.%	mag. Sättigung / Vol.%	EBSD / Vol.%
2	2,7	2	2
5	3,7	5	4
10	10	10	9
50	47	46	50

Weitere Vergleiche der Unsicherheit bei der Vermessung der magnetischen Sättigung und der anderer Analysemethoden befinden sich in Tab. 10 und Tab. 14.

### 8 Mößbauerspektroskopie

Bei dieser Messmethode wird die Probe mit Gamma-Strahlung durchstrahlt und das Transmissionsspektrum ausgewertet. Dabei werden der Dopplereffekt und der Mößbauereffekt ausgenutzt. Laut dem Mößbauereffekt kann ein Atomkern, der in ein Kristallgitter eingebunden ist, ein Gammaquant absorbieren und wieder emittieren, ohne dass dieser Atomkern Schwingungsenergie aufnimmt. Dies ist möglich, da der Rückstoß, den der getroffene Kern erfährt an das Gitter abgegeben wird. Die Energie, die das Gammaquant beim Eintreffen besitzen muss, damit der Mößbauereffekt auftreten kann, ist von verschiedenen Eigenschaften des Gitters abhängig. Um den Mößbauereffekt erzielen zu können, müssen die Gammaquanten, mit denen das Gitter beschossen wird, fein moduliert werden. Dies wird mit Hilfe des Dopplereffekts erzielt, indem entweder die Strahlenquelle oder die Probe in Richtung des Strahlengangs oszilliert. Die im Spektrum feststellbaren Effekte sind Isomerieverschiebungen, elektrische Quadrupolaufspaltung und magnetische Hyperfeinaufspaltung. Damit lassen sich unter anderem chemischer Bindungszustand, Symmetrie, magnetische Eigenschaften, Vorzugsrichtungen und die qualitative Phasenzusammensetzung bestimmen. Aus den Linienintensitäten lässt sich eine quantitative Phasenanalyse durchführen und über Linienverbreiterungen und Linienformänderungen können Inhomogenitäten und Spannungen festgestellt werden [24]. In [24] wird angegeben, dass es möglich ist nur eine bestimmte Eindringtiefe zu vermessen (BXMS Aufbau) und dabei eine Auflösung von 5 nm zu erzielen. Die Auswertung erfolgt über Voigt Funktionen

(95 % Lorentzfunktions-, 5 % Gaußfunktionsanteil), deren Parameter (hier: Anzahl der Linien, Intensitäten, Intensitätsverhältnisse, Linienbreiten und Linienlagen) varriert werden, um einen möglichst guten Fit für das gemessene Spektrum zu erhalten. Die rückstoßfreie Emission und Absorption wird durch tiefe Temperaturen, und Kerne die stark in ein Kristallgitter eingebunden sind, begünstigt. Es gibt zwei Messaufbauten: BXMS (engl. backscattering X-ray geometry Mößbauer Spectroscopy - Rückstreu Mößbauer Spektroskopie in Röntgen Geometrie) und TMS (engl. Transmission Mößbauer Spektroskopie - Transmissions Mößbauer Spektroskopie) [25].

### 8.1 Probenpräparation

Beim TMS Aufbau ist eine Probendicke von 20  $\mu$ m optimal (erreichbar durch dünnes Schneiden mit anschließender Elektropolitur) [24]. Die Dauer der Präparation kann dabei einige Stunden in Anspruch nehmen (siehe Tab. 12). Für den BXMS Aufbau reicht eine durch Schneiden erzielbare Dicke von 0,25 mm für die Messung aus [26].

### 8.2 Anwendungsbereich

Die mittels Mößbauerspektroskopie bestimmbaren Eigenschaften sind in Abschnitt 8 angegeben. Der Nachweis von Karbiden ist möglich, allerdings bewirken diese ähnliche Spektren wie Austenit, wodurch die Auswertung bei Vorhandensein beider erschwert wird. Die Mößbauer Spektroskopie ist besonders bei starken Texturen und geringem Massenanteil anderen Messmethoden überlegen [26] (siehe auch Tab. 12)

### 8.3 Messunsicherheit

Die Mößbauer Spektroskopie erzielt ähnliche Unsicherheit wie die Röntgenstrukturanalyse. TMS hat den Vorteil, dass die Probenherstellung, die aufgrund von mechanischer und thermischer Belastung den Austenitgehalt beeinflussen kann, eine kleinere Rolle spielt. Allerdings bewirken die dünnen Folien, die für die Messung notwendig sind, dass die vermessene Probe eine veränderte Eigenspannung aufweisen kann, was die Ergebnisse unter Umständen verfälscht [26]. In [26] wurde eine vergleichende Untersuchung mit TMS, BXMS und XRD durchgeführt. Die Messungen mit Mößbauerspektroskopie waren zusätzlich durch einen großen Karbidanteil erschwert, da Karbide der Zusammensetzungen MC und M<sub>6</sub>C sehr ähnliche Spektren erzeugen wie Restaustenit. Dieser Einfluss kann durch entsprechende Fitmodelle etwas reduziert werden. Es wurde gezeigt, das die beiden Messaufbauten für die Bestimmung von Restaustenit bei den untersuchten Proben äquivalent waren. Es ist jedoch zu beachten, dass TMS größere Werte für RA gibt, da die gesamte Probe vermessen wird und die Probenherstellung, die an den Rändern eine teilweise Transformation des RA bewirkt, weniger Einfluss hat. Dies wird in Tab. 9 ersichtlich. Der Karbidanteil wird aufgrund der oben beschriebenen Auswirkungen ebenfalls angegeben. Weitere Vergleiche der Unsicheiten von Mößbauerspektroskopie und der anderer Messmethoden befindet sich in Abb. 13, Tab. 10, Tab. 11 und Tab. 14.

	Pro	be 1	Pro	be <b>2</b>				
Messmethode	R.A. / Vol.%	${ m M_6C}$ / Vol. $\%$	R.A. / Vol.%	${ m M_6C}$ / Vol. $\%$				
TMS	21,6	9,0	3,7	9,2				
BXMS	18,1	8,1	2,3	7,6				
XRD	17,6	9,7	1,2	10,4				

**Tabelle 9:** Vergleich TMS, BXMS und XRD [26] Die Karbide wurden Metallographisch bestimmt.

### 9 Transmissionselektronenmikroskopie

Man beschießt die Probe mit einem Elektronenstrahl. Ein Teil der Elektronen wird beim Durchgang durch die Probe (quasi-)elastisch gestreut. Elektronen, die in die selbe Richtung gestreut werden, werden fokussiert. Je nachdem welches Bild erwünscht ist, können Teile des 'Strahlengangs' ausgeblendet werden. Abb. 11 zeigt die grundlegenden bildgebenden Verfahren im Transmissionselektronenmikroskop (TEM). In Abb. 12 sind die aus den Verfahren entstehenden Bilder dargestellt (Es gibt zahlreiche weitere Messverfahren). Laut [27] erreicht man mit TEM Aufnahmen eine Auflösung von 0,2 nm.



**Abbildung 11:** Bildgebende Verfahren im TEM [28] links...Streumuster, mitte...Dunkelfeldbild, rechts...Hellfeldbild



Abbildung 12: Bilder im Transmissionselektronenmikroskop [29]

links oben...Streumuster (M...Martensit, A...Austenit), links unten...Ausgewertetes Streumuster (hkl eingezeichnet), rechts oben...Hellfeldbild, rechts unten...Zentriertes Dunkelfeldbild, Die Streumuster sind nicht an der selben Stelle aufgenommen worden wie die Bilder rechts. Die hellen Muster rechts unten zeigen Martensit in einer Austenitzelle. (selbe Stelle aufgenommen wie rechts oben)

#### 9.1 Probenpräparation

Die TEM erfordert Proben, die im Bereich von einigen 10 bis einigen 20 nm Dicke liegen [28]. Dies wird durch möglichst dünnes Schneiden und anschließendes Elektropolieren erreicht. Ziel ist ein kleines Loch in der Probe. An dessen Rändern weist das Material dann die erwünschte Dicke auf. Hierbei sind die Kathoden als mit Pumpen verbundene Düsen ausgeführt, die einen Strom des Elektrolyts auf einen kleinen Bereich der Probe fokussieren. Dieser Bereich ist stärker von der Elektrolyse betroffen, wodurch das gewünschte Loch ensteht. Diese Methode hat auch den Vorteil, dass die Elektropolitur nur einige Minuten in Anspruch nimmt [30].

### 9.2 Anwendungsbereich

Durch Kombination der oben angegebenen bildgebenden Verfahren und der Analyse der Streubilder können Defekte, Korngrenzen, Korngröße, Phasen, NME, intermetallische Phasen, Gitterparameter und Kristallsymmetrie bestimmt werden. Durch die kleinere Wellenlänge der Elektronen als von Röntgenstrahlen können mehr Reflexionen betrachtet werden. Außerdem ist die Interaktion der Elektronen mit der Probe stärker als die von Röntgenstrahlen, was zu größeren Intensitäten führt. Allerdings ist dadurch auch mehrfach Reflexion ein Problem, was die Feststellung von Gittereigenschaften schwieriger macht als bei XRD [29]. Aufgrund der aufwendigen Probenvorbereitung bei sehr kleiner Unsicherheit wird diese Methode eher als weiterführende Prüfung verwendet, wenn die zuerst durchgeführte keine zufriedenstellenden Ergebnisse liefert.

#### 9.3 Messunsicherheit

Es wurden keine Unsicherheitsangaben in Bezug auf Volums- oder Gewichtsanteil bei Phasenbestimmungen in Stahl mittels Transmissionselektronemikroskopie gefunden. In [31] werden die Unsicherheiten für Interplanaren Abstand ( $\pm 0,003$  nm) und Interplanare Winkel ( $\pm 2^{\circ}$ ) einer martensitisch-austenitischen Probe angegeben. In [32] sind Unsicherheitsangaben zum Gewichtsanteil bei Phasenbestimmungen an Cobalt-Samarium Legierungen angegeben (72  $\pm 3$  Gew.% für die untersuchte '1:7' Phase) (siehe Tab 14).

### 10 Weitere Messmethoden

### 10.1 3D Röntgencomputertomographie

Bei dieser Methode wird der Werkstoff mit Röntgenstrahlen durchleuchtet und die unterschiedliche Absorption von NME, intermetallischen Phasen, Korngrenzenauscheidungen und Fehlstellen ausgenutzt um diese zu identifizieren. Durch die Rotation der Probe erhält man ein dreidimensionales Bild. Die Auflösung dieser Methode beträgt 15  $\mu$ m [33]. In [34] wird angegeben, dass diese Methode für die Bestimmung von Graphitpartikeln eine Größe dieser von 30  $\mu$ m und zur Bestimmung von Nichtmetallischen Einschlüssen eine Größe von 50  $\mu$ m benötigt wird (gerundet). Die 3D Röntgencomputertomographie eignet sich nicht gut für Phasenbestimmungen in Stahl.

### 10.2 Neutronendiffraktion

Messungen mittels Neutronendiffraktion ähneln XRD Methoden. Anstelle von Röntgenstrahlen wird die Probe mit Neutronen beschossen. Ein Vorteil der Neutronendiffraktion ist, dass sie ein größeres Volumen der Probe vermisst [35]. In [36] wird eine Eindringtiefe von bis zu 1 mm angegeben. In [37] wurde eine relative Unsicherheit von  $\pm 22$  % erzielt.

### 11 Vergleich der Messmethoden

Abb. 13 zeigt, dass sich die Ergebnisse der XRD Messung je nach Auswertung unterscheiden. Es werden Wirbelstrommessung und Mößbauerspektroskopie (ohne Angabe über verwendeten Messaufbau) dargestellt (Die Messung 'Magnetinduktiv' wird in [13] als separate Messmethode zur Wirbelstrommessung behandelt, ist aber nicht genau spezifiziert. Sie wird deshalb nicht weiter betrachtet). [13]



Abbildung 13: Austenitgehalt mit verschiedenen Messmethoden [13] Die angegebenen Frequenzen sind die für die Wirbelstrommessung verwendeten. Die Transformationsdauer wird nur zur Unterschiedung unterschiedlicher Proben angeführt.

XRD4 XRD1 XRD2 XRD3 XRD5 XRD6 MS1MS2 MS3 EBSD1 EBSD2 Probe 21.313.112.614 9,913.514.215.619.5121 15218.416.513.013 13.413.613.818.46 11 10 3 21,319,513,113,820,68 11.7 14 10.514 11 7.612 9,2 9.7 8 54 14 10,510.512,614.87 521.912,910.414 10.112,313,514.617,84 6 35,418,513,719,120,61926,19 19.014137 17.722.66 29.614.516.011 10.912.618.211 8 7,18,5 7 11.811,26 7,47,45,46 4 6.37.38 8.3 7.58.19 11.95.010.98 2

**Tabelle 10:** Ringversuch zu XRD, EBSD und magnetischer Sättigung [22]

Die Nummerierungen bezeichnen verschiedene Prüfer (nur ein Versuch pro Prüfer). Es wird der Restaustenitgehalt der Proben in Vol.% angegeben. XRD...Röntgenstrukturanalyse, MS...Vermessung der Magnetischen Sättigung, EBSD...Rückstreuelektronendiffraktometrie

In Tab. 11 werden die XRD Messung mit beiden Auswertungsmethoden, Mößbauerspektroskopie, Metallographie und die magnetinduktive Messmethode verglichen. Eine hohe Transformationsdauer führt zu einem hohen Austenitgehalt. Es ist erkennbar, dass die Metallographie, die hier Austenit und Martensit nicht unterscheiden konnte, für kleine Phasenanteile keine sinnvollen Werte erzielt. Die magnetinduktive Prüfung lag für alle Transformationsdauern relativ weit vom Mittelwert entfernt. XRD und Mößbauerspektroskopie erzielten für alle Transformationsdauern ähnliche Werte.

behandelt).

Bei der Metallographischen Messung wurden Austenit und Martensit gemeinsam vermessen, da sie nicht unterscheidbar waren. ASTM deutet die Auswertung nach [10] an. Der Austenitgehalt wird in Vol.% angegeben.

Transf.dauer / h	Metallographie / %	Magnetinduktiv / %	ASTM / %	Rietveld / %	Mößbauer / %
0	91,9	38,00	11,7	12,10	11,10
15	46,5	47,8	42,7	31,7	43,5
23	35,10	40,20	22,5	16,6	29,5
40	26,6	38,6	27,6	20,4	34,7

Tab. 12 zeigt die Dauer der einzelnen Schritte der Messmethoden und das Untersuchte Probenvolumen (Eindringtiefe angegeben).

**Tabelle 12:** Vergleich der Messdauern und der Eindringtiefe der unterschiedlichen Messmethoden

XRD...Röntgenstrukturanalyse, EDX...Röntgenspektroskopie, EBSD...Rückstreuelektronendiffraktometrie, TEM...Transmissionselektronenmikroskopie, MS...Messung der magnetischen Sättigung, Präp.-dauer...Präparationsdauer, Ausw.-dauer...Auswertungsdauer, k.A. ...keine Angabe, a...Abhängig von der Größe der untersuchten Fläche kann die Auswertung sehr lange dauern. Dies gilt besonders für EBSD abhängig von der Indexierung. <sup>b</sup>...Die Kalibrierung wird nicht berücksichtigt. <sup>c</sup>... Für Dunkelfeldaufnahmen.

	XRD	EDX	EBSD	Metallogr.	Magnetind.	$\mathbf{MS}$	Mößbauer	TEM
Präpdauer	$30 \min$	$30 \min$	$30 \min$	$30 \min {}^{14,17}$	\	\	$20 \ h^{38}$	$30 \text{ min}^{30}$
Messdauer	$15~\mathrm{min}$ - $24~\mathrm{h}$	$30 \text{ min} - 12 \text{ h}^{37}$	6 h - 8 h <sup>11</sup>	$< 30 \min^{14,17}$	$1 \min$	$1 \min$	$> 1 \text{ Tag}^{38}$	$20 \min^{39c}$
Auswdauer	$10 \min$	$> einige min^a$	$> einige min^a$	$> 15 \ \mathrm{min}^{17}$	\	\	k.A.	k.A.
Gesamtdauer	> 1 h	> 1 h	> 6 h	> 1 h	$1 \min^{b}$	$1 \min$	1 - 2 Tage	> 1 h
Eindringtiefe	bis 10 $\mu m^{10}$	einige $\mu m.^{11}$	einige $nm^{11}$	$Oberfl.^{14,17}$	$10 \ \mu \mathrm{m}^{40}$	ganze Probe	$10~\mu\mathrm{m}^{26}$	$20 \text{ nm}^{28}$

In Tab. 13 zeigt, welche Eigenschaften der Probe mit den jeweiligen Messmethoden nachweisbar sind. Außerdem werden die Nachweisgrenzen für die qualitative Phasenbestimmung und die Grenze ab der eine quantitative Bestimmung sinnvolle Ergebnisse liefert angegeben.

Tabelle 13: Vergleich der Anwendungsmöglichkeiten und Nachweisgrenzen der unterschiedlichen Messmethoden
'Quantitativ' und 'Qualitativ' stehen für die jeweilige Nachweisgrenze. <sup>a</sup> Abhängig von magnetischen Eigenschaften der Phase im Vergleich
zur restlichen Probe $^{b}$ Kalibrierproben notwendig. XRDRöntgenstrukturanalyse, $^{c}$ Abhängig von enthaltenen Phasen (siehe Abschnitt 8.3),
$EDXR\"{o}ntgenspektroskopie,\ EBSDR\"{u}ckstreuelektronendiffraktometrie,\ TEMTransmissionselektronenmikroskopie,\ At.\%Atomprozent$

	XRD	EDX	EBSD	Metallogr.	Magnetind.	mag. Sättigung	Mößbauer	TEM
Ferrit								
Austenit								
Zementit								
Perlit	ja	ja	ja	ja	$\mathrm{ja}^{a,b}$	$ja^a$	ja	ja
Ledeburit								
Martensit								
Bainit								
Karbide	ja	ja	ja	ja	ja <sup><i>a,b</i></sup>	ja <sup>a</sup>	$ja^c$	ja
NME	ja	ja	ja	ja	ja <sup><i>a,b</i></sup>	ja <sup>a</sup>	ja	ja
Interm.	ja	ja	ja	ja	$\mathrm{ja}^{a,b}$	$\mathrm{ja}^a$	in	in
Phasen							Ja	Ja
Gitter	ja	nein	ja	nein	nein	nein	ja	ja
Gefüge	ja	nein	ja	ja	nein	nein	ja	ja
Quantitativ	2 Vol. $\%^{11,14}$		2 Vol 07 11,14	genau ab	2 Vol.%	2 Vol.%	$2 \Lambda + 0724$	
			2 VOI.70	einigen Vol.%	$(ungenau)^{11,14}$	$(ungenau)^{11,14}$	2 At. 70	
Qualitativ		$0,1 \text{ Gew.}\%^{41}$						$0,1 \text{ Vol.}\%^{28}$

In Tab. 14 werden die relativen Unsicherheiten der Messmethoden aus verschiedenen Quellen angegeben. Wenn der Mittelwert der Ergebnisse für die Bestimmung herangezogen wurde, wird der größte und kleinste Unsicherheit aller Messungen angegeben.

#### Tabelle 14: Zusammenfassung: Unsicherheit der Analysemethoden

Zeigt die relative Unsicherheit der Messmethoden aus verschiedenen Quellen. [13]: Die Messungen bei 0 Minuten Transformationszeit werden aufgrund der großen Ausreißer bei Metallographie und magnetinduktiver Methode nicht betrachtet. <sup>a</sup> Hier wurde der Mittelwert als wahrer Wert angenommen und die relative Unsicherheit anhand der Ergebnisse berechnet. [11]: Hier wurde für XRD die Auswertung die Rietveld Methode benutzt. [22]: Aufgrund des großen Informationsgehalts nicht zusammengefasst. [32]: Gibt die Unsicherheit bei der Vermessung einer CoSm Legierung an. [40]: Die Messung ergab einen kleinen absoluten Volumenanteil von 5 Vol.%, was die große relative Unsicherheit erklärt.

Quelle	XRD	EDX	EBSD	Metallogr.	Magnetind.	mag. Sättigung	Mößbauer	TEM
[10]	3 % - 4 %							
[11]	± 4 %		$\pm 2~\%$			± 4 %		
$[11]^{a}$	6 % - 66 %		0 % - 25 % /	9 % - 20 %		0 % - 9 %	2 0% 15 0%	
			2% - $10%$				2 /0 - 10 /0	
[13]a	$0{,}7$ % - $32$ % /		9 % - 18 % /		2 % - 15 %			
[10]	34~% - $73~%$		11~% - $31~%$					
[1]a	1 % - 4 %			2% 5%				
[1.4]	$2~\%$ - $49~\%^a$			2 70 - 5 70				
[16]		2%						
[19]		< 1 %	< 1 %					
[22]	siehe Tab.10		siehe Tab.10			siehe Tab.10		
$[26]^{a}$	9 % - 100 %						BXMS: 4 % - 6 % /	
							TMS: 12 % - 35 %	
[32]								3 %
[40]					$\pm$ 100 %			

## 12 Diskussion

Die Röntgenstrukturanalyse weißt eine kleine Unsicherheit auf. Sie kann ebenfalls zur Bestimmung anderer Eigenschaften des Werkstoffes genutzt werden. Die Analysedauer kann je nach Anforderungen variiert werden. Bei Auswertung mittels Rietveldmethode kann Vorwissen (z.B. aus unterstützenden Analysen) über den Werkstoff zur weiteren Senkung der Unsicherheit genutzt werden. Bei zu geringem Vorwissen bleibt bei der Auswertung jedoch ein großer Interpretationsspielraum. Texturen und Spannungen haben Einfluss auf die Unsicherheit. Analysen im Rasterelektronenmikroskop weisen ebenfalls eine kleine Unsicherheit auf. Ein großer Vorteil ist die Möglichkeit gleichzeitig Sekundärelektronenbilder aufzunehmen. Mittels EDX Messungen kann man ohne Vorwissen auf die gesamte Zusammensetzung der Probe schließen, während EBSD Messungen sich sehr gut zur Bestimmung von Gittereigenschaften eignen. Allerdings ist die Probenvorbereitung aufwendiger und die Messdauer länger als bei der Röntgenstrukturanalyse. Die EBSD Messung benötigt eine besonders gute Probenpräparation, da die Elektronen nur wenige Nanometer in die Probe eindringen. Beide Methoden vermessen nur einen kleinen Bereich der Probe und sind dadurch empfindlich gegenüber Inhomogenitäten. Dies gilt besonders für Rückstreuelektronendiffraktometrie. Metallographische Methoden können eine sehr kleine Unsicherheiten erzielen, benötigen dafür aber eine große Anzal an wiederholten Messungen und mehrmalige Probenpräparation. Die Point-Counting Methode wird aufgrund der kleinsten Unsicherheit empfohlen. Außerdem nimmt Die Unsicherheit bei metallographische Analysemethoden im Fall von zu kleinen Phasenanteilen schnell zu. Dafür sind sie unempfindlich gegenüber Texturen und Eigenspannungen. Magnetische Messungen zeichnen sich durch eine kleine Unsicherheit bei kurzer Analysedauer aus. Sie sind sehr gut für Phasenbestimmungen bei Werkstoffen geeignet, die nur wenige unterschiedliche Phasen enthalten. Die Wirbelstrommessung weist eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Spannungen in der Probe auf. Bei Proben mit vielen Phasen sind magnetische Methoden nicht zu empfehlen, besonders wenn die Phasen ähnliche magnetische Eigenschaften aufweisen. Mößbauer Spektroskopie ist besonders bei kleinen Phasenanteilen und Spannungen den anderen Analysemethoden überlegen. Allerdings wird von allen Methoden der größte Zeitaufwand benötigt. Die Transmissionselektronenspektroskopie verfügt über eine der kleinsten Unsicherheiten der untersuchten Methoden. Es wird jedoch nur ein sehr kleiner Bereich untersucht, was sie noch anfälliger gegenüber Inhomogenitäten macht als Rückstreuelektronendiffraktometrie. Durch Kombination von Streumustern mit Hell-, und Dunkelfeldbildern lässt sich ein sehr großer Informationsgehalt erfassen. Es werden mehr Reflexionen mit höherer Intensität aufgenommen als im Rasterelektronenmikroskop, allerdings ist die Anfälligkeit gegenüber Mehrfachstreuung größer. Die Nachweisgrenzen bei denen noch gute Ergebnisse erwartet werden können beträgt für metallographische Methoden einige Vol.% und für die restlichen Methoden etwa 2 Vol.%.

## 13 Zusammenfassung

Es wurden Röntgenstrukturanalyse mit Auswertung nach Rietveldmethode und ASTM E975, energiedispersive Röntgendiffraktometrie und Rückstreuelektronenmikroskopie im Rasterelektronenmikroskop, metallographische Messungen mit Auswertung durch Flächenanteil, Linienschnitt und Point-Counting-Methode, Wirbelstrommessung, Vermessung der magnetischen Sättigung, Mößbauerspektroskopie und Transmissionselektronenspektroskopie in Bezug auf quantitative Phasenbestimmungen in Stahl verglichen. Mit Vorwissen über die qualitative Zusammensetzung, Gitter und Gefüge der Probe, ist die Röntgenstrukturanalyse am besten geeignet. Kombinierte Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop liefern den größten zusätzlichen Informationsgehalt, benötigen jedoch eine aufwendigere Probenvorbereitung als die Röntgenstrukturanalyse, haben eine lange Analysedauer und Anfälligkeit gegenüber Inhomogenitäten. Metallographische Methoden sind unempfindlich gegenüber Spannungen und Texturen, haben aber eine lange Analysedauer und hohe Nachweisgrenze. Von den metallographischen Methoden ist die Point-Counting-Methode am genauesten. Wirbelstrommessung und Vermessung der magnetischen Sättigung sind am besten für Dualphasenstähle geeignet. Die Wirbelstrommessung ist sehr empfindlich gegenüber Spannungen im Werkstoff. Mößbauer Spektroskopie ist für kleine Phasenanteile bei Spannungen sehr gut geeignet. Sie benötigt jedoch den größten Zeitaufwand. Transmissionselektronenmikroskopie verfügt über eine sehr kleine Unsicherheit. Sie untersucht aber nur kleine Probenabschnitte und die Anfälligkeit gegenüber Inhomogenitäten ist noch größer als Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop. Die Transmissionselektronenmikroskopie zeichnet sich durch eine hohe Auflösung aus.

### 14 Referenzen

Angaben bei Artikel<br/>n: Titel; Author; Veröffentlichungsort/Artikelnummer; Institut / Universität; Datum

1: http://www.ahoefler.de/werkstoffkunde/gusseisen/gusseisen.php; am 14.7.2015

2: http://www.metallograf.de/start.htm?/begriffe/rg-einschluesse.htm; am 15.07.2015

 $\textbf{3: http://www.giessereilexikon.com/giessereilexikon/?tx\_contagged[source] = default \& tx\_contagged[source] = default \& tx\_contag$ 

 $[uid] = 81 \& tx\_contagged[backPid] = 3 \& cHash = 4886 febf0a5a248 ec1d0a73 ce485 c5a2; am 16.07.2015] \\$ 

4: The Effects of Alloying Elements on Steels (I); M.Maalekian;  $\setminus$ ; Christian Doppler Laboratory for Early Stages of Precipitation, Institut für Werkstoffkunde, Schweißtechnik und Spanlose Formgebungsverfahren, TU Graz; 10.2007

5: http://www.chemie.de/lexikon/Intermetallische\_Verbindung.html am 10.09.2015

6: Microstructure and Mechanical Properties of a Wear-Resistant As-Cast Alloyed Bainite Ductile Iron; Cui Junjun, Zhang Hongyu, Chen Liqing, Li Haizhi, Tong Weiping; Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.), 2014, 27(3)1476-482; \; 4.4.2014

7: Fundamental Parameters Line Profile Fitting Laboratory Diffractometers, R.W. Cheary, A.A. Coelho, J.P.Cline; J.Res.Natl.Inst.Stand.Technol.109,1-25(2004); verschiedene; 11.4.2003

8: Moderne Röntgenbeugung, Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker; 2. Auflage; Lothar Spieß, Gerd Teichert, Robert Schwarzer, Herfired Behnken, Christoph Genzel; Vieweg + Teubner

**9**: Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode, Eine Einfürung; 5. Auflage; Harald Krischner, Brigitte Koppelhuber-Bitschnau; Verlag: Vieweg

**10**: Norm ASTM E975 - 13

11: Quantitative analysis of multi-phase systems steels with mixture of ferrite and austenite;

Nr.: LITH-IFM-EX-04/1358-SE; F.S.Khokhar, Linköping University, Institute of Technology; 2005

12: //tu-dresden.de/die\_tu\_dresden/fakultaeten/fakultaet\_maschinenwesen/ifww/professuren/pd\_fuer\_physikalische\_werkstoffdiagnostik/forschung/ebsd/document\_view?set\_language=en am 16.06.2015

13: Vergleichende Untersuchungen zur Bestimmung des Austenitgehaltes austenitisch-ferritischen Gusseisens mit Kugelgraphit (ADI); S.Morgenbrodt, L.SPieß, G.Teichert, M.Bamberger, P.Schaaf;
8 www.HTM-Journal.de Nr.: HT110169; TU Ilmenau; 2012

14: Retained austenite amount determination comparison in JIS SKD11 steel using quantitative metallography and X-ray diffraction methods, Yang-Yu Su, Liu-Ho Chiu, Tao.Liang Chuang, Chien-Lung Huang, Cheng-Yen Wu, Kuan-Chueh Liao; Advanced Materials Research Vols. 482-484 (2012) pp 1165-1168;  $\setminus$ ; 2012

15: Phase analysis in duplex stainless steel: comparison of EBSD and quantitative metallography methods; J.Michalska, B.Chmiela; IOP conference series materials science and engineering 3.2014, Nr: 10.1088/1757-899X/55/1/012010; Department of Materials Science,

Silesian University of Technology; 2014

16: http://www.ammrf.org.au/myscope/analysis/eds/accuracy/ am 06.08.2015

- 17: http://www.metallograf.de/start.htm?/begriffe/kg-linienschnitt.htm am 14.7.2015
- **18**: ASTM E 562 08

19: Phase Analysis of Steels by Grain-averaged EBSD Functions; Jun-Yun Kang, Do Hyun Kim, Sung-II Baik, Tae Hong Ahn, Young, Woon Kim, Heung Nam Han, Kyu-Hwan Oh, Hu-Chul Lee, Seong Ho Han; ISIJ International, Vol. 51(2001), No. 1, pp. 130-135; verschiedene; 14.09.2010

**20**: Praktikum in Werkstoffkunde; 11. Auflage; Eckard Macherbauch, Hans-Werner Zoch; Verlag: View-eg+Teubner

**21**: Magnetic and X-ray diffraction measurements for the determination of retained austenite in TRIP steels; L.Zhao, N.H. can Dijk, E.Brück, J.Sietsma, S. van der Zwaag; Materials sciene & engineering A313 (2001) 145-152; verschiedene; 20.12.2000

22: On measurement of retained austenite in multiphase TRIP steels - results of blind round robin test involving six different techniques; P.J.Jacques, S.Allain, O.Bouaziz, A.De, A.-F-Gourgues, B.M.Hance, Y.Houbaert, J.Huang, A.Iza-Mendia, S.E.Kruger, M.Radu, L.Samek, J.Speer, L.Zhao, S.van der Zwaag; Nr: 10.1179/174328408X353723; Institute of Materials, Minerals and Mining; 30.7.2007
23: Magnetic phase quantification of the UNS S32750 superduplex stainless steel, S.S.M.Tavares, J.M.Pardal, J.A.Souza, J.M.Neto, M.R.da Silva; Journal of Alloys and Compounds 416(2006)179-182;

verschiedene; 13.10.2005

24: http://tu-freiberg.de/fakult2/angph/studium/sne\_vl\_mb.pdf am 10.09.2015

 $\mathbf{25:}\ https://www.uni-muenster.de/imperia/md/content/physikalische\_chemie$ 

/app\_moess.pdf am 15.07.2015

26: Quantitative Mossbauer Study on Retained Austenite and Carbide in High Speed Steel; Zhang Henghua, MA Ruzhang, SU Shizhang, Chang Ruqin, Jin Huijuan, Xu Guiqin,

Chin.J.Met.Sci.Technuol., Vol.8, 1992;  $\backslash$ ; 1992

27: http://hypertextbook.com/facts/2000/IlyaSherman.shtml am 09.09.2015

 ${\bf 28: \ http://www.innovationservices.philips.com/sites/default/files/materials-analysis-tem.pdf am \ 09.09.2015$ 

29: http://www.microscopy.ethz.ch/TEM.htm und direkt verlinkte Seiten am 10.08.2015

**30**: TEM specime preparation techniques; D.V.Sridhara Rao, K.Muraleedharan, C.J.Humphreys; Microscopy: Science, Technology, Applications and Education; verschiedene; 2010

**31**: A Transmission Electron Microscopy Investigation of Reaustenitized-and-Cooled HSLA-100 Steel; S.W.Thompson; Springer Science+Business Media, LLC and ASM International 2012; Department of Metallurgical and Materials Engineering, Colorado School of Mines; 2012

**32**: Charakterisierung von Korngrenzen und Phasen in nanokristallinen Materialien mit Transmissionselektronenmikroskopie; M.Seyring;  $\setminus$ ; Friedrich-Schiller-Universität Jena; 23.07.2014

**33**: Characterization of Powder Injection Molded Components Using X-Ray CT; David P. Harding, Zhigang Zak Fang, C.L. Lin, Jan D. Miller;  $\langle$ ; Department of Metallurgical Engineering University of Utah;  $\langle$ 

**34**: Charakterisierung von Inhomogenitäten in metallischen Gusswerkstoffen mittels 3D-Röntgen-Computertomographie; Bernhard Harper, Johann Kastner, Bernhard Harper, Andreas Kottar, H.P. Degischer; DGZfP-Jahrestagung 2007 - Vortrag 94; verschiedene; 2007 **35**: Diffraction study of the retained austenite content in TRIP steels; T.Gnäupel-Herold, A.Creuziger; Materials Science and Engineering A, 528 (2011) 3594-3600; verschiedene; 2011

36: http://tpm.amc.anl.gov/Lectures/Zaluzec-1-Instrumentation.ppt.pdf am 10.09.2015

**37**: EBSD Anlaysis of phase compositions of TRIP steel on various strain levels; Onrej Man, Libor Pantelejev, Zbynek Pesina; Materials Engineering, Vol.16, 2009 No.2;  $\setminus$ ; 5.5,2009

**38**: Hochtemperatur-Mößbauerspektroskopie am metallischen Eisen und einer Eisen-Molybdän-Legierung bis 1500 °C; Thorsten Pickardt;  $\setminus$ ; Universität Hamburg; 2003

**39**: Orientation Microscopy in the Transmission Electron Microscope - Investigaions of Small Orientations Changes by Means of Orientation Mapping in TEM; M.Bieda, K.Sztwiertnia, A.Korneva, J.Kawalko; Nr: 978-953-51-0450-6; Institute of Metallurgy and Materials Science PAS, Krakow, Poland; 2012

**40**: Determining Residual Austenite with the Eddy Current Method; C.Dybiec, A.Kozlowska;  $\langle \rangle$ ; verschiedene;  $\langle \rangle$ 

**41**: http://www.sensore-electronic.com/en/SEMEDX\_ChemicalElementalAnalysis.html am 15.07.2015

42: http://www.lpdlabservices.co.uk/analytical\_techniques/sem/sem\_instrument.php am 15.07.2015

**43**: http://www.giessereilexikon.com/giessereilexikon/?tx\_contagged[source]=default& tx\_contagged[uid]=832&tx\_contagged[backPid]=3&cHash=

 $75a48582363a782f3b3d63abcad94fe6 \ am \ 16.07.2015$