

Auswirkungen lokaler Materialeigenschaften auf das Verformungsverhalten austenitischer Stähle im Kontext der Wasserstoffumgebungsversprödung

Dissertation
zur
Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur

der
Fakultät für Maschinenbau
der Ruhr-Universität Bochum

von
Gero Egels, M.Sc.
aus Recklinghausen

Bochum 2021

Dissertation eingereicht am: 06.05.2021

Tag der mündlichen Prüfung: 24.08.2021

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Sebastian Weber

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Werner Theisen

ISBN: 978-3-943063-39-4

© 2021

Eigenverlag des Lehrstuhls Werkstofftechnik
der Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150
44801 Bochum

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichnung und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z. B. DIN, VDI, VDE) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für die Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.

Das vorliegende Buch wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autor, Herausgeber und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl Werkstofftechnik der Fakultät für Maschinenbau der Ruhr-Universität Bochum. Ein großer Teil der wissenschaftlichen Untersuchungen erfolgte im Rahmen des durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Forschungsvorhabens „Einfluss der lokalen chemischen Zusammensetzung auf die mikrostrukturelle Stabilität und lokale Verformungsmechanismen in Relation zur Wasserstoffversprödung von fcc Legierungen auf Fe-Basis“ (WE 4436/4-1, MU 3860/1-1).

Zum Tätigkeitsbereich eines wissenschaftlichen Mitarbeiters gehören neben der projektbezogenen Forschung auch Verantwortlichkeiten für experimentelle Versuchsanlagen und die Mitarbeit in der universitären Lehre. Im Rahmen der Studiengänge der Fakultät Maschinenbau (Maschinenbau, Umwelttechnik und Ressourcenmanagement, Sales Engineering and Product Management) sind die Studierenden verpflichtet fachwissenschaftliche Arbeiten wie Semester-, Bachelor- und Masterarbeiten anzufertigen. Diese müssen von wissenschaftlichen Mitarbeitern betreut werden. Im Sinne einer forschungsnahen Lehre werden häufig Arbeitspakete der vom Wissenschaftler zu leistenden Forschung an die Studierenden vergeben, welche dann in enger Kooperation bearbeitet werden. Dies geschah auch im Rahmen der Forschungstätigkeiten zur vorliegenden Arbeit und hat zur Folge, dass ein Teil der in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse unter Beteiligung von Studierenden gewonnen und bereits zuvor in studentischen Arbeiten beschrieben wurde. Die Betreuung der studentischen Arbeiten ist für den wissenschaftlichen Mitarbeiter mit einem hohen Arbeitsaufwand verbunden, da nach der Auslegung der Arbeit auch die Planung, Durchführung und Auswertung von Versuchen stets begleitet werden muss. Zusätzlich werden teilweise vom wissenschaftlichen Mitarbeiter aufgenommene Ergebnisse zur Auswertung für die studentischen Arbeiten zur Verfügung gestellt. Auch bei der schriftlichen Ausarbeitung werden studentische Arbeiten u.a. durch Erläuterungen, Anmerkungen und Korrekturen nachhaltig vom Betreuer beeinflusst, sodass der Anteil des wissenschaftlichen Mitarbeiters an der erfolgreichen Beendigung einer solchen Arbeit 50 % und mehr betragen kann. Da studentische Arbeiten hochschulweit veröffentlicht werden, gelten stets die Studierenden als Urheber ihrer schriftlichen Ausarbeitungen. Dies hat jedoch zur Folge, dass der betreuende Wissenschaftler ggf. seine Ergebnisse nicht wie üblich frei verwenden und veröffentlichen kann, was auch die Dissertationsschrift einschließt. Am Lehrstuhl Werkstofftechnik müssen die Verfasser studentischer Arbeiten daher eine Erklärung unterzeichnen, die dem jeweiligen Betreuer die Nutzung der Ergebnisse erlaubt, wobei wörtliche Zitate ordnungsgemäß gekennzeichnet werden müssen. Den Studierenden ist zudem stets bewusst, dass die Ergebnisse in wissenschaftlichen Veröffentlichungen, wie beispielsweise Dissertationen, verwendet werden sollen. Diese Vorgehensweise ist an Universitäten zwar absolut üblich, findet jedoch urheberrechtlich in einer Grauzone statt.

Da zum Zeitpunkt der Verschriftlichung dieser Arbeit die rechtliche Lage in diesem Zusam-

menhang jedoch nicht hinreichend genau geklärt ist, werden nachfolgend alle studentischen Arbeiten genannt, deren Ergebnisse Einzug in diese Dissertationsschrift gefunden haben:

Pohl, J.: „*Charakterisierung des mikrostrukturellen Verformungsverhaltens des metastabilen austenitischen Stahls X2CrNi18-9*“, Masterarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 2019

Blask, S.: „*Analyse des Seigerungsverhaltens bei Erstarrung von CrNi-Stählen mittels thermodynamischer Berechnungen und Phasenfeldsimulationen*“, Masterarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 2017

In dem eingangs genannten, öffentlich geförderten Forschungsprojekt bestand weiterhin die Anforderung die erhobenen Ergebnisse in international einsehbaren Zeitschriften zu veröffentlichen und somit einem breiten Publikum zugänglich zu machen. Die dort veröffentlichten Bilder dürfen weiterhin für Dissertationsschriften verwendet werden, die Bildrechte gehen jedoch an die jeweiligen Verlage über. Aus diesem Grund sind auch die in Veröffentlichungen genutzten Bilder (auch bei Übersetzung englisch-deutsch) ordnungsgemäß zitiert. Alle Veröffentlichungen sind zusätzlich im Anschluss an das Literaturverzeichnis am Ende dieser Arbeit aufgeführt.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl Werkstofftechnik (LWT) der Fakultät Maschinenbau an der Ruhr-Universität Bochum. Zur Entstehung dieser Arbeit wurde eine Vielzahl verschiedener Beiträge von unterschiedlichen Personen geleistet, denen ich im Folgenden meinen Dank aussprechen möchte. Zunächst möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Werner Theisen und Herrn Prof. Dr.-Ing. Sebastian Weber für die Möglichkeit danken, an ihrem Lehrstuhl arbeiten und promovieren zu dürfen. Herrn Prof. Dr.-Ing. Sebastian Weber danke ich zudem für die interessante Themenstellung, die stete fachliche Unterstützung und die kritische Durchsicht des Manuskripts, welche entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Darüber hinaus möchte ich mich für die Übernahme des Erstreferats bedanken. Herrn Prof. Dr.-Ing. Werner Theisen danke ich für die Übernahme des Zweitreferats, sowie für den regen fachlichen Austausch und das in mich gesetzte Vertrauen.

Ein weiterer Dank gebührt den Mitarbeitern und Studierenden des LWT, die zum Gelingen der experimentellen Arbeiten beigetragen haben. Hervorheben möchte ich hier meinen langjährigen Hiwi, Herrn Simon Schäffer, auf dessen tatkräftige Unterstützung ich jederzeit zählen konnte. Ebenfalls möchte ich mich bei dem technischen Personal des LWT für die kompetente und unkomplizierte Unterstützung bedanken. Hier sind insbesondere Frau Cornelia Hasenfratz, Herr Peter Borowiak, Herr Dipl.-Ing. (FH) Klaus Bambauer, Frau Claudia Brügge, Herr Mike Bendert, Herr Christian Schollmeier und Herr Philip Jadzinski zu nennen, die stets mir stets mit Rat und Tat zu helfen wussten.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Forschungsergebnisse wurden zum Großteil in den öffentlich geförderten Forschungsprojekten „Einfluss der lokalen chemischen Zusammensetzung auf die mikrostrukturelle Stabilität und lokale Verformungsmechanismen in Relation zur Wasserstoffversprödung von fcc Legierungen auf Fe-Basis“ (gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), Förderkennzeichen WE 4436/4-1, MU 3860/1-1) erhoben. Mein Dank gilt an dieser Stelle der DFG für die bereitgestellte Förderung. Bei dem Forschungsvorhaben handelte es sich um ein Kooperationsprojekt, in welchem die Forschungstätigkeiten in enger Zusammenarbeit mit Mitarbeitern des Lehrstuhls für Neue Fertigungstechnologien und Werkstoffe der Bergischen Universität Wuppertal ausgeübt wurden. Die überaus gute Zusammenarbeit hat entscheidend zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen, weshalb allen Beteiligten und insbesondere Herrn Dr.-Ing. Robert Fussik gedankt sei.

Allen Mitarbeitern des LWT, und insbesondere den wissenschaftlichen Kolleginnen und Kollegen möchte ich für das angenehme Arbeitsklima, die kollegiale Zusammenarbeit und viele schöne Erinnerungen danken. Besonders zu erwähnen sind die Herren Dr.-Ing. Johannes Boes, M.Sc. Santiago Benito, M.Sc. Lennart Leich, M.Sc. Janis Kimm, Dr.-Ing. Fabian Pöhl, M.Sc. Jannik Schuppener, Dr.-Ing. Nils Wulbieter sowie Frau M.Sc. Isabel Hahn und Frau Dr.-Ing. Sabine Siebert, mit denen ich neben vielen fachlichen Diskussionen vor allem viele schöne

und lustige Momente erleben durfte. Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr.-Ing. Johannes Boes für die gemeinsame Zeit als „Zellengenossen“, in der ich mich stets auf ein offenes Ohr, einen guten Ratschlag und eine lustige Anekdote verlassen konnte.

Ein besonderer Dank gilt auch Frau Dr.-Ing. Lais Mujica und Herrn Dr.-Ing. Maximilian Walter für die wertvolle Unterstützung während meiner Studienzeit und die nachhaltige Beeinflussung meines beruflichen Werdegangs.

Abschließend möchte ich meiner Familie danken, die mich bei allen Vorhaben stets bedingungslos unterstützt und mir einen großen Rückhalt bietet. Besonders meiner Frau Justina danke ich für ihre Geduld, Zuversicht und gute Laune in allen Lebenslagen.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	V
Nomenklatur	IX
1 Einleitung	1
1.1 Motivation: Wasserstoff in der Energiewende	1
1.2 Technologische Einordnung	3
1.3 Austenitische Stähle	5
1.4 Wasserstoffversprödung austenitischer Stähle	12
1.4.1 Mechanismen der Wasserstoffversprödung	16
1.4.2 Werkstofftechnische Einflüsse	20
1.4.3 Werkstoffprüfung und Schadensanalyse	22
1.5 Forschungsbedarf und Aufgabenstellung	24
2 Grundlagen	27
2.1 Plastische Verformung austenitischer Stähle	27
2.1.1 Mikrostrukturelle Mechanismen	28
2.2 Hoch interstitiell legierte nichtrostende austenitische Stähle	33
2.2.1 Elektronenstruktur	35
2.2.2 Mechanische Eigenschaften	36
2.3 Methoden zur Analyse des lokalen Verformungsverhaltens	38
2.3.1 Energiedispersive Röntgenspektrometrie	38
2.3.2 Rückstreuелеktronenbeugung - EBSD	41
3 Experimentelle Methoden	49
3.1 Werkstoffe	49
3.1.1 Herstellung	49
3.1.2 Wärmebehandlung	50
3.1.3 Chemische Analyse	50
3.2 Probenpräparation	51
3.2.1 EBSD-Präparation	51
3.2.2 Ätzverfahren	52
3.3 Mikrostrukturanalyse	52

3.3.1	Lichtmikroskopie	52
3.3.2	Rasterelektronenmikroskopie	52
3.3.3	Energiedispersive Röntgenspektrometrie (EDX)	53
3.3.4	Rückstreuелеktronenbeugung (EBSD)	54
3.3.5	Konfokale Laserrastermikroskopie	54
3.4	Magnetinduktive Messungen	55
3.5	Mechanische Werkstoffprüfung	55
3.5.1	Zugversuche zur Einstellung definierter Verformungszustände	55
3.5.2	Vergleichende Zugversuche in Luft und H ₂ -Atmosphäre	55
3.5.3	Instrumentierte Eindringprüfung	56
3.6	Simulationen und empirische Berechnungen	57
3.6.1	Thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen	57
3.6.2	Berechnung der lokalen Phasenstabilität	57
3.6.3	Diffusionssimulationen	58
3.6.4	Erstarrungssimulationen	58
4	Ergebnisse	61
4.1	Mechanische Eigenschaften und Mikrostruktur der industriell hergestellten Stähle	61
4.1.1	Mechanische Kennwerte in Luft und H ₂ -Atmosphäre	62
4.1.2	Mikrostrukturuntersuchungen	62
4.2	Gefüge und Eigenschaften der Laborlegierungen	69
4.2.1	Erstarrungssimulationen	70
4.2.2	Gusszustand	72
4.2.3	Mikrostruktur im umgeformten und wärmebehandelten Zustand	73
4.2.4	Mikrostruktur in definiert verformten Zuständen	76
4.2.5	Lokales Verfestigungsverhalten	80
4.3	Verhalten der Laborlegierungen in Luft und H ₂ -Atmosphäre	83
4.3.1	Mechanische Kennwerte	83
4.3.2	Bruchflächenanalyse	84
4.3.3	Mikrostrukturuntersuchungen	86
5	Diskussion	91
5.1	Mikrostrukturelle Eigenschaften im Ausgangszustand	91
5.1.1	Mikrostruktur der CrNi-Stähle	92
5.1.2	Mikrostruktur der CrMn-Stähle	98
5.2	Verformungsverhalten in Abwesenheit von H ₂	102
5.2.1	Makroskopische Betrachtung des Verformungsverhaltens	102
5.2.2	Mikroskopische Betrachtung des Verformungsverhaltens	106
5.3	Verformungsverhalten in H ₂ -Atmosphäre	116
5.3.1	Makroskopische Betrachtung des Verformungsverhaltens in H ₂	116

5.3.2	Mikroskopische Betrachtung des Schädigungsverhaltens in H ₂	120
5.3.3	Folgerungen für die Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung . . .	127
6	Zusammenfassung	131
7	Ausblick	135
A	Tabellen	137
B	Bildanhang	143
	Literaturverzeichnis	206

Nomenklatur

Abkürzungen

2D	Zweidimensional
AIDE	Adsorption-Induced Dislocation Emission
AISI	American Iron and Steel Institute
ASCII	American Standard Code for Information Interchange
ASTM	American Society for Testing and Materials
BSE	Backscattered electrons
Calphad	Calculation of Phase Diagrams
EBSD	Electron backscattered diffraction
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy
ESU	Elektroschlacke-Umschmelzverfahren
Fa.	Firma
hdp	Hexagonal dichtest gepackt
HEDE	Hydrogen-Enhanced Decohesion
HEE	Hydrogen Environment Embrittlement
HELP	Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity
IHE	Internal Hydrogen Embrittlement
IPF	Inverse Polfigur
kfz	Kubisch-flächenzentriert
krz	Kubisch-raumzentriert
L	Schmelze
LWT	Lehrstuhl Werkstofftechnik
Ma.-%	Massen-%
OES	Optical emission spectrometry
PKW	Personenkraftwagen
PSE	Periodensystem der Elemente
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
RT	Raumtemperatur
RUB	Ruhr-Universität Bochum

SE	Sekundärelektronen
SFB	Sonderforschungsbereich
SFE	Stapelfehlerenergie
TWIP	Twinning Induced Plasticity
Vol.-%	Volumen-%
ZAF	Ordnungszahl- (Z), Absorptions- und Fluoreszenz(-korrektur)

Formelzeichen

a	Gitterkonstante	nm
\dot{T}	Abkühlgeschwindigkeit	K/s
A	Bruchdehnung	%
A_g	Gleichmaßdehnung	%
$A_{rel.}$	Relative Bruchdehnung	%
b	Burgersvektor	nm
c	Konzentration	Ma.-%
Cr_{eq}	Cr-Äquivalent	%
d	Netzebenenabstand	nm
d_0	Anfangsquerschnitt	mm
E	Elastizitätsmodul	GPa
E_{Str}	Elastische Verzerrungsenergie	J/m ³
ε	Technische Dehnung	%
ε_w	Wahre Dehnung	%
f	Fugazität	Pa
G_m	Molare Gibbs-Energie	J/mol
$\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$	Gibbs-Energiedifferenz der kfz und krz Phase	J/mol
$\Delta G_{\gamma \rightarrow \varepsilon}$	Gibbs-Energiedifferenz der kfz und hdp Phase	J/mol
G_{ASTM}	ASTM Korngrößen-Kennzahl	–
γ_{GF}	Grenzflächenenergie	J/m ²
H	Enthalpie	J
k	Verteilungskoeffizient	–
l_0	Anfangsmesslänge	mm
λ	Wellenlänge	nm
m	Schmid-Faktor	–
M_d	M_d -Temperatur	°C
M_{d30}	M_{d30} -Temperatur	°C
M_s	Martensit-Starttemperatur	°C

Ni_{eq}	Ni-Äquivalent	%
p	Druck	Pa
R	Allgemeine Gaskonstante	J/mol·K
R_m	Zugfestigkeit	MPa
$R_{p0,2}$	0,2% Dehngrenze	MPa
ρ_a	Molare Dichte	m ⁻³
S	Seigerungsgrad	–
s	Linienelement einer Versetzung	nm
σ	Technische Spannung	MPa
σ_w	Wahre Spannung	MPa
T	Temperatur	°C, K
T_0	T ₀ -Temperatur	°C
T_S	Solidustemperatur	°C
T_L	Liquidustemperatur	°C
τ	Schubspannung	MPa
τ_p	Peierls-Spannung	MPa
Θ	Braggwinkel	°
Z	Brucheinschnürung	%
$Z_{rel.}$	Relative Brucheinschnürung	%

Kapitel 1

Einleitung

1.1. Motivation: Wasserstoff in der Energiewende

Die Nutzung von Wasserstoff als Energieträger gewinnt im Zuge der weltweiten Bestrebungen zum Klimaschutz zunehmend an Bedeutung. Der deutsche Bundestag hat im Dezember 2019 das Bundes-Klimaschutzgesetz beschlossen. Das Gesetz soll zum Schutz vor den Auswirkungen des globalen Klimawandels dienen, indem es die Einhaltung der nationalen Klimaschutzziele und der europäischen Zielvorgaben zum Klimaschutz gewährleistet [1]. Die europäischen Vorgaben zum Klimaschutz zielen auf eine Klimaneutralität der europäischen Union bis zum Jahr 2050 ab. Dies soll einen wesentlichen Beitrag zur Begrenzung der Erderwärmung um maximal 2 °C gegenüber dem vorindustriellen Niveau leisten. Klimaneutralität bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Emission von Treibhausgasen so weit wie möglich vermieden wird und unvermeidliche Treibhausgasemissionen durch die Entfernung von Treibhausgasen aus der Atmosphäre kompensiert werden. Letzteres soll insbesondere durch die nachhaltige Bewirtschaftung von Wäldern und Böden erfolgen [2].

Im Einklang mit den europäischen Zielen hat die Bundesregierung im Jahr 2016 den Klimaschutzplan 2050 als nationale Strategie verabschiedet. Der Klimaschutzplan 2050 sieht als Zwischenziel bis zum Jahr 2030 eine Reduzierung der Treibhausgasemissionen um 55 % gegenüber dem Jahr 1990 vor [3]. Zur Erreichung dieses Ziels wurde im *Klimaschutzprogramm 2030 der Bundesregierung zur Umsetzung des Klimaschutzplans 2050* (kurz: Klimaschutzprogramm 2030) die Bepreisung von CO₂-Emissionen, sowie Einzelmaßnahmen in den Sektoren Energiewirtschaft, Gebäude, Verkehr, Industrie und Land- und Forstwirtschaft beschlossen. Insbesondere in den Sektoren Verkehr und Industrie sollen durch den Einsatz von CO₂-neutral erzeugtem Wasserstoff Treibhausgasemissionen eingespart werden [4]. Auf den Verkehrssek-

tor entfielen im Jahr 2018 ca. 162 Mio. t CO₂-Äquivalent¹. Das entspricht rund 19% der gesamten Treibhausgasemissionen in Deutschland im Jahr 2018 und ist darauf zurückzuführen, dass über 90% des Energiebedarfs des Verkehrssektors durch erdölbasierte Kraftstoffe gedeckt werden [4, 6]. Bis zum Jahr 2030 sollen die Treibhausgasemissionen des Verkehrssektors auf 95 bis 98 Mio. t CO₂-Äquivalent reduziert werden. Neben einer Reduzierung der Verkehrsströme soll insbesondere die Verwendung alternativer Kraftstoffe zur Einsparung von Treibhausgasemissionen führen. In diesem Kontext wird im Klimaschutzprogramm 2030 Wasserstoff als alternativer Kraftstoff für die Nutzung in Kraftfahrzeugen hervorgehoben [4]. Aus Wasserstoff und Sauerstoff kann an Bord von Kraftfahrzeugen mit Hilfe von Brennstoffzellen elektrischer Strom produziert und für einen elektrischen Antrieb genutzt werden. Der benötigte Wasserstoff muss im Fahrzeug mitgeführt werden, während der Sauerstoff aus der Umgebungsluft entnommen werden kann. Als lokales Abfallprodukt entsteht bei dieser Art der Stromerzeugung ausschließlich Wasser [7].

In der im Mai 2020 vorgestellten nationalen Wasserstoffstrategie der Bundesregierung werden die Rahmenbedingungen für die Erzeugung, den Transport und die Nutzung von Wasserstoff zur Reduzierung der Treibhausgasemissionen in den verschiedenen Wirtschaftssektoren abgesteckt. Im Verkehrssektor ist vorgesehen, dass insbesondere in Bereichen, in denen schwere Fahrzeuge eingesetzt werden, der CO₂-Ausstoß durch die Nutzung von Brennstoffzellenfahrzeugen reduziert wird. Dazu zählen Busse und Züge im Personennahverkehr, Lastkraftwagen im Schwerlastgüterverkehr und Nutzfahrzeuge in der Bau- und Landwirtschaft [8]. Fahrzeuge dieser Kategorien haben aufgrund ihres hohen Gewichts oder hoher Laufleistung einen großen täglichen Energiebedarf. Durch kurze Betankungszeiten und hohe Reichweiten bieten Brennstoffzellenantriebe hier entscheidende Vorteile gegenüber batterieelektrischen Antrieben. Letztere hingegen eignen sich besser für vergleichsweise leichte Fahrzeuge wie PKW, welche vorwiegend für Kurzstrecken genutzt werden und dementsprechend einen geringeren täglichen Energiebedarf haben [7].

Der in Zukunft genutzte Wasserstoff soll langfristig mit Hilfe von Elektrolyse aus erneuerbaren Energien erzeugt werden [8]. Durch Elektrolyse lässt sich in großtechnischem Maßstab unter Einsatz von elektrischem Strom Wasserstoff aus Wasser herstellen. Gegenüber anderen Verfahren zur Wasserstoffherstellung, wie der weitverbreiteten Dampfreformierung von Erdgas, hat die Elektrolyse den entscheidenden Vorteil, dass kein Einsatz fossiler Energieträger erfolgen muss. Sofern als Energiequelle für die Elektrolyse Strom aus erneuerbaren Energien wie Windkraft oder Sonnenenergie verwendet wird, fällt bei der Wasserstoffproduktion kein CO₂ an [9]. Auf diese Weise produzierter, sogenannter grüner Wasserstoff, wird von der Bundesregierung als nachhaltig für die Erreichung der Klimaziele angesehen [8]. Durch die Rückverstromung in Brennstoffzellen kann grüner Wasserstoff als Kraftstoff in Fahrzeugen mit Elektroantrieb verwendet werden. Grüner Wasserstoff stellt somit eine CO₂-freie Alter-

¹Das CO₂-Äquivalent umfasst das Treibhausgas CO₂ und andere Treibhausgase, wie Methan und Distickstoffmonoxid. Eine Tonne CO₂-Äquivalent entspricht einer Tonne CO₂, oder der Menge anderer Treibhausgase, welche den gleichen Beitrag zur globalen Klimaerwärmung leistet wie eine Tonne CO₂ [5].

native zu erdölbasierten Kraftstoffen dar.

Neben der Nutzung im Verkehrssektor wird auch die Verwendung von Wasserstoff in verschiedenen Bereichen der Industrie angestrebt. Hier belaufen sich die primären Ziele einerseits darauf in Industrieprozessen eingesetzten Wasserstoff, welcher in der Regel durch Dampfreformierung erzeugt wird, durch grünen Wasserstoff zu ersetzen. Andererseits sollen Industrieprozesse auf die Nutzung von Wasserstoff z.B. als Brennstoff angepasst werden, um fossile Energieträger einzusparen [8]. Die Ausweitung der Wasserstoffnutzung erfordert eine Erhöhung der Wasserstoffproduktion und den Ausbau der Verteilungsinfrastruktur. Die Bundesregierung erwartet bis zum Jahr 2030 einen Anstieg des jährlichen Wasserstoffbedarfs auf 90 bis 110 TWh. Dieser Bedarf soll teilweise durch die Produktion von Wasserstoff auf dem deutschen Heimatmarkt gedeckt werden. Dazu sollen bis zum Jahr 2030 Elektrolyseanlagen mit einer Produktionskapazität von 14 TWh pro Jahr, inklusive On- und Offshore-Anlagen zur Energiegewinnung, in Betrieb genommen werden. Der restliche Bedarf soll durch importierten Wasserstoff gedeckt werden. Dieser soll vorwiegend in EU-Mitgliedsstaaten an Nord- und Ostsee auf Basis von Offshore-Windenergie erzeugt werden [8]. Zur Verteilung des produzierten Wasserstoffs ist der Aus- bzw. Aufbau einer eigenen Infrastruktur vorgesehen. Dies soll zum Teil durch die Nutzung des bestehenden Erdgasnetzes erfolgen. Geplant ist, nicht mehr genutzte Teile des Erdgasnetzes auf die Eignung für den Wasserstofftransport zu prüfen und gegebenenfalls anzupassen. Zudem soll für die Nutzung von Wasserstoff im Verkehrssektor das Wasserstoff-Tankstellennetz ausgebaut werden [8].

1.2. Technologische Einordnung

Bereits seit den 1960er Jahren werden Brennstoffzellenfahrzeuge, welche auf Wasserstoff als Energieträger zurückgreifen, erprobt. Mit der Serienfertigung von Fahrzeugen dieser Art wurde allerdings erst etwa 50 Jahre später, in den 2010er Jahren, begonnen. Durch technologische Fortschritte in den vergangenen Jahren ist aktuell ein starker Anstieg der auf dem Markt verfügbaren Modelle, besonders im Bereich der PKW und Busse zu verzeichnen [7]. Durch das Potential zur Einsparung von CO₂-Emissionen, sowie kurze Betankungszeiten und hohe Reichweiten bieten Brennstoffzellenfahrzeuge jeweils Vorteile gegenüber Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor und batterieelektrischem Antrieb. Die Wettbewerbsfähigkeit gegenüber diesen Antriebssystemen leidet jedoch unter der noch geringen Anzahl von Wasserstofftankstellen und hohen Anschaffungspreisen der Fahrzeuge. Die hohen Anschaffungspreise sind mit geringen produzierten Stückzahlen und der aufwändigen verbauten Technik zu begründen [7, 10].

Besonders die Speicherung und Verteilung von Wasserstoff im Fahrzeug stellt eine technische Herausforderung dar. Ein geeignetes Speichersystem muss bei möglichst kompaktem Bau- raum, geringem Gewicht und großer Speicherkapazität eine schnelle Wasserstoffaufnahme

und -abgabe ermöglichen. Gleichzeitig kommen Kostenaspekte und hohe Sicherheitsanforderungen zum Tragen [10]. Bezüglich eines sicheren Betriebs muss berücksichtigt werden, dass Wasserstoff, welcher beispielsweise infolge einer Beschädigung des Speichersystems während eines Verkehrsunfalls austritt, brennbare und explosionsfähige Gemische mit Luftsauerstoff bilden kann [7]. Unter den genannten Rahmenbedingungen zeigen Druckgaspeicher derzeit die beste Eignung für die Wasserstoffspeicherung in Fahrzeugen [11]. Andere Speichertechnologien, wie die Flüssiggasspeicherung bei kryogenen Temperaturen oder die Festkörperspeicherung in Metallhydriden, haben sich aufgrund zu hoher Energieverluste, beziehungsweise zu langen Betankungszeiten bislang als nicht praktikabel erwiesen [12].

Bei der Werkstoffauswahl für Wasserstoffspeicher muss berücksichtigt werden, dass Wasserstoff negative Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften vieler metallischer Werkstoffe hat. Dieser als Wasserstoffversprödung bezeichnete Vorgang führt durch eine Herabsetzung der Duktilität und Bruchzähigkeit zu einer Verringerung der Schadenstoleranz [7]. Die heute für Wasserstoffspeicher in Brennstoffzellenfahrzeugen standardmäßig eingesetzten Druckgasbehälter des Typs IV zeigen keine Versprödungsanfälligkeit durch Wasserstoff. Diese Druckgasbehälter bestehen aus Polymerlinern aus High-Density Polyethylen, umgeben von einer Wicklung aus Kohlefasern und sind typischerweise für Drücke von 350 oder 700 bar ausgelegt. Der Polymerliner sorgt für die Dichtigkeit des Behälters, während die Faserwicklung als Last tragende Struktur fungiert [11]. Angegliederte Komponenten, wie Rohrleitungen, Ventile und Schraubverbindungen werden aus fertigungstechnischen Gründen und aufgrund von hohen Anforderungen an Festigkeit und Ermüdungswiderstand aus Stahl gefertigt. Diese Komponenten geraten in direkten Kontakt mit Wasserstoff und sind daher prinzipiell durch Wasserstoffversprödung gefährdet. Es müssen demnach Stähle mit einer hohen Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung eingesetzt werden. Diese Anforderung wird durch einige Vertreter aus der Gruppe der hochlegierten austenitischen Stähle erfüllt. So werden austenitische Stähle aus dem Legierungsbereich des Stahls AISI 316L (z.B. X2CrNiMo18-14-3, Werkstoffnummer 1.4435) standardmäßig für versprödungsgefährdete Komponenten eingesetzt [13].

Grundsätzlich sind die in Brennstoffzellenfahrzeugen von Wasserstoff ausgehenden Gefahren durch die Auswahl geeigneter Werkstoffe und die Einhaltung entsprechender Normen und technischer Regelwerke beherrschbar [7, 14]. Jedoch treiben hohe Kosten für die heute verwendeten Werkstoffe die Fahrzeugpreise in die Höhe. In dem Stahl AISI 316L trägt insbesondere der hohe Preis des mit ca. 12 Ma.-% enthaltenen Legierungselements Nickel zu hohen Legierungskosten bei. Eine Substitution des Stahls AISI 316L durch andere Werkstoffkonzepte oder Ni-freie, beziehungsweise niedriger mit Ni legierte austenitische Stähle bietet daher Raum zur Kostenreduzierung und Ressourceneinsparung [12, 15]. Bei Komponenten wie Ventilgehäusen können beispielsweise Kosten- und auch Gewichtssenkungen durch die Verwendung bestimmter Aluminiumlegierungen erreicht werden. Dies beschränkt sich allerdings

auf Bauteile, die nur geringen mechanischen Belastungen ausgesetzt sind [13]. Niedriger legierte austenitische Stähle wie der Stahl AISI 304L sind preisgünstiger als der Stahl AISI 316L, zeigen jedoch keine ausreichende Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung [12, 16]. Bei der Entwicklung neuer, preisgünstigerer Stähle mit einer verbesserten Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung werden zwar regelmäßig Erfolge erzielt, jedoch konnte sich bislang kein Werkstoff zur Substitution des Stahls AISI 316L qualifizieren [16–20]. Dies ist unter anderem der Tatsache geschuldet, dass zwar weitreichende Erkenntnisse über die der Wasserstoffversprödung zu Grunde liegenden Mechanismen existieren, jedoch die Auswirkung von einzelnen Legierungselementen, sowie von Kombinationen verschiedener Legierungselemente auf das Einsetzen dieser Mechanismen bislang nicht vollständig erforscht sind [21, 22]. Ein Verständnis der Zusammenhänge zwischen der exakten Legierungszusammensetzung, der Verarbeitung und der Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung stellt die Grundlage für ein erfolgreiches Legierungsdesign dar. Zusätzlich wird die Anfälligkeit einer Legierung für Wasserstoffversprödung auch von werkstofftechnischen Aspekten hinsichtlich der Mikrostruktur beeinflusst. Hier sind unter anderem Einflüsse von Korngröße, Ausscheidungen und des Seigerungs Zustands bekannt [23–25]. Diese Einflüsse sind jedoch noch nicht so weit erforscht, dass sie gezielt in eine Legierungsentwicklung einbezogen werden können. Die weitere Untersuchung dieser Aspekte kann einen Beitrag dazu leisten, die Entwicklung von Werkstoffen voranzutreiben, welche zu einer Kostensenkung und letztendlich zu einer Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit von Brennstoffzellenfahrzeugen führen.

1.3. Austenitische Stähle

Austenitische Stähle bilden, gemessen an der jährlichen Produktionsmenge, die bedeutendste Gruppe innerhalb der nichtrostenden Stähle. Am weitesten verbreitet sind die austenitischen CrNi-Stähle [26]. Der im Jahre 1912 erfundene austenitische CrNi-Stahl mit dem Namen „V2A“ wird bis heute in kaum veränderter Form als Standardgüte verwendet. Heute ist dieser Stahl unter der Werkstoffnummer 1.4301 oder unter der amerikanischen Bezeichnung AISI 304 bekannt [27]. Das Legierungssystem besteht neben Fe im Wesentlichen aus den Elementen Cr, Ni, Mn, C und N. Der Stahl AISI 304 enthält ca. 18 Ma.-% Cr für die Herbeiführung der Korrosionsbeständigkeit und ca. 10 Ma.-% Ni zur Stabilisierung der austenitischen Phase. Bis zu 2 Ma.-% Mn tragen ebenfalls zur Stabilisierung des Austenits bei. Die interstitiellen Legierungselemente C und N sind mit maximal 0,07 Ma.-% bzw. 0,1 Ma.-% enthalten und haben eine starke verfestigende Wirkung. Zusätzlich erhöhen C und N die Austenitstabilität [28]. Durch eine Erhöhung des Ni-Gehalts auf ca. 12 Ma.-% ergibt sich die Güte AISI 305, welche eine höhere Austenitstabilität und eine verbesserte Kaltumformbarkeit aufweist. Die Güte AISI 316 enthält zusätzlich ca. 2 Ma.-% Mo, wodurch sich die Beständigkeit gegen Lochkorrosion verbessert. Der Namenszusatz L (z.B. AISI 316L) bezeichnet Güten mit

reduziertem C-Gehalt. Dadurch verbessert sich mit der Beständigkeit gegen interkristalline Korrosion auch die Schweißbarkeit [28].

Seit den 1990er Jahren werden verstärkt Ni-freie austenitische Stähle bzw. austenitische CrNi-Stähle mit verringertem Ni-Gehalt entwickelt (AISI 200er-Serie) [26]. Die Gründe dafür liegen einerseits in dem hohen Preis des Elementes Ni und andererseits in den negativen Auswirkungen von Ni auf die menschliche Gesundheit [28, 29]. Zur Substitution von Ni werden die Legierungselemente Mn, C und N eingesetzt [30]. Meist werden Kombinationen von Mn und N oder Mn, C und N verwendet, da Mn die Löslichkeit für N steigert und somit hohe N-Gehalte ermöglicht [31]. Die Gruppe der austenitischen CrMn(C)N zeichnet sich durch eine hohe Korrosionsbeständigkeit, Duktilität und Festigkeit, sowie ein stark ausgeprägtes Verfestigungsvermögen aus [28].

Zur Abschätzung der Auswirkung der Legierungszusammensetzung auf das Gefüge wurden von SCHAEFFLER, DELONG und HULL ab Mitte des 20. Jahrhunderts verschiedene Cr- und Ni-Äquivalente entwickelt, welche bis heute verwendet werden [32–34]. In neueren Arbeiten wurden diese für CrNi-Stähle entwickelten Ansätze für die an Bedeutung gewinnende Gruppe der CrMn-Stähle modifiziert [35, 36].

Hinsichtlich der Austenitstabilität kann in stabile und metastabile austenitische Stähle unterschieden werden. Der Begriff Austenitstabilität bezieht sich auf den Widerstand des kubisch-flächenzentrierten (kfz) Austenits gegen eine diffusionslose Umwandlung in hexagonal-dichtest gepackten (hdp) ϵ - oder kubisch-raumzentrierten (krz), bzw. tetragonal-raumzentrierten (trz) α -Martensit. Da die tetragonale Verzerrung des α -Martensits bei geringen Gehalten an interstitiellen Legierungselementen klein ausfällt, wird bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Betrachtungen die Gitterstruktur des α -Martensits näherungsweise als krz angenommen [37]. Die Einteilung in stabil und metastabil erfolgt nicht immer einheitlich, da Randbedingungen wie Temperatur und Dehnungszustand einen Einfluss auf die Gefügestabilität haben [38]. Im Kontext dieser Arbeit wird der Austenit als stabil bezeichnet, wenn es bei einer Zugbeanspruchung bei Raumtemperatur bis zum Bruch nicht zur Bildung signifikanter Anteile α -Martensit kommt.

Die Bildung von α -Martensit kann unterhalb der Temperatur T_0 erfolgen. T_0 ist die Temperatur, bei der die thermodynamische Stabilität des Austenits der des α -Martensits gleicht. Möglich ist sowohl die thermisch induzierte Umwandlung, als auch die verformungsinduzierte Umwandlung. Die thermisch induzierte Martensitumwandlung setzt spontan bei Erreichen der Martensitstarttemperatur (M_s -Temperatur) ein, welche durch eine gewisse Unterkühlung unter T_0 gekennzeichnet ist (Abbildung B.1). Bei Temperaturen zwischen M_s und T_0 kann die Umwandlung verformungsinduziert stattfinden. Hierbei wirkt eine zusätzliche mechanische Triebkraft, wodurch sich die für die Phasenumwandlung erforderliche Unterkühlung unter T_0 reduziert [39]. Darüber hinaus können auch Magnetfelder eine zusätzliche Triebkraft für die Phasenumwandlung bereitstellen und eine Umwandlung oberhalb der M_s -Temperatur herbeiführen [40].

Zur Quantifizierung der Austenitstabilität existieren unterschiedliche empirische Ansätze auf

Basis der chemischen Zusammensetzung [41–44]. Darunter berücksichtigen einige den Fall, dass die Umwandlung thermisch induziert stattfindet. Andere schließen die Umwandlung infolge einer plastischen Verformung ein. Die M_s -Temperatur gibt die Temperatur an, ab der sich Austenit bei einer Abkühlung spontan in α -Martensit umzuwandeln beginnt, während die M_d -Temperatur angibt oberhalb von welcher Temperatur eine plastische Verformung nicht zur Bildung von α -Martensit führt [45]. Die von NOHARA et al. vorgeschlagene M_{d30} -Temperatur (Gleichung 1.1) gibt an, bei welcher Temperatur eine wahre plastische Dehnung von 30 % die Umwandlung von 50 % des Austenits in α -Martensit zur Folge hat [43].

$$\begin{aligned}
 M_{d30} = & 551 - 462 \cdot \text{Ma.}\% \text{ C} - 462 \cdot \text{Ma.}\% \text{ N} - 9,2 \cdot \text{Ma.}\% \text{ Si} \\
 & - 8,1 \cdot \text{Ma.}\% \text{ Mn} - 13,7 \cdot \text{Ma.}\% \text{ Cr} - 29 \cdot \text{Ma.}\% \text{ Ni} \\
 & - 18,5 \cdot \text{Ma.}\% \text{ Mo} - 29 \cdot \text{Ma.}\% \text{ Cu} - 68 \cdot \text{Ma.}\% \text{ Nb} \\
 & - 1,42 \cdot (\text{ASTM-Korngröße} - 8,0)
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

Gemäß Gleichung 1.1 tragen sämtliche Legierungselemente zu einer Verringerung der M_{d30} -Temperatur bei, was gleichbedeutend mit einer Stabilisierung des Austenits ist. Dies wird mit einer mechanischen Stabilisierung des Gefüges gegen die diffusionslose martensitische Umwandlung begründet. Ausschlaggebend ist dabei die Erhöhung der athermischen und thermischen Reibarbeit durch Zugabe der Legierungselemente [46, 47].

Andere Ansätze beschreiben die Austenitstabilität durch die thermodynamische Triebkraft für eine $\gamma \rightarrow \alpha$ -Phasenumwandlung $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ [46, 48, 49]. In dieser Triebkraft ist der Einfluss der chemischen Zusammensetzung, der vorherrschenden Temperatur und des Drucks enthalten. Je geringer die Triebkraft für die Phasenumwandlung ausfällt, desto höher ist die Austenitstabilität. Durch eine mechanische Beanspruchung addiert sich zu der thermodynamischen Triebkraft die mechanische Triebkraft $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}^{\text{mech}}$ und kann die Phasenumwandlung verformungsinduziert bzw. verformungsunterstützt auslösen.

Die Martensitumwandlung ist neben dem Versetzungsgleiten und der Zwillingsbildung einer der in austenitischen Stählen möglichen Verformungsmechanismen. Welcher dieser Mechanismen das Verformungsverhalten eines Stahls beherrscht, wird von der Stapelfehlerenergie beeinflusst. Die Stapelfehlerenergie ist eine intrinsische Materialeigenschaft, welche von der chemischen Zusammensetzung und der Temperatur abhängt. Die SFE austenitischer Stähle gibt Aufschluss über die Ausprägung der einzelnen Verformungsmechanismen [50]. In Legierungen mit einer SFE $< 20 \text{ mJ/m}^2$ erfolgt die Verformung durch Martensitbildung und Versetzungsgleiten [51]. Im Bereich zwischen 20 und 45 mJ/m^2 kommt es neben dem Versetzungsgleiten zur Zwillingsbildung. Bei SFE Werten über 45 mJ/m^2 erfolgt die Verformung durch Versetzungsgleiten [52]. Die aufgeführten Werte sind dabei nicht als scharfe Grenzen, sondern eher als ungefähre Einordnung zu verstehen. In der Literatur sind stellenweise leichte Abweichungen von diesen Werten zu finden [50, 53, 54]. Aus dem Einsetzen des einen

oder anderen Verformungsmechanismus können unterschiedliche mechanische Eigenschaften resultieren. Insofern ist es technisch interessant, die SFE von Stählen über die Legierungszusammensetzung gezielt einstellen zu können, um bestimmte mechanische Eigenschaften zu erzielen. Dieses Vorgehen wird heute insbesondere bei der Entwicklung hochfester TWIP-Stähle (TWIP: Twinning-Induced Plasticity), z.B. im Rahmen des SFB 761 „Stahl - ab initio“ praktiziert [55–57].

Für die Quantifizierung der SFE wurden in frühen Arbeiten empirische Formeln zum Beispiel von SCHRAMM und REED (Gleichung 1.2) oder PICKERING (Gleichung 1.3) entwickelt [58, 59]. Während derartige empirische Ansätze dem Legierungselement Ni meist einheitlich eine Erhöhung der SFE zuschreiben, wird der Einfluss von Legierungselementen wie Cr, Mn und N sehr unterschiedlich bemessen. Zudem berücksichtigen diese Formeln nur monotone Einflüsse von Legierungselementen und bilden keine Wechselwirkungen zwischen Legierungselementen ab. Neuere Untersuchungen konnten jedoch zeigen, dass einige Legierungselemente einen nicht monotonen Einfluss auf die SFE haben und die Wirkung einzelner Legierungselemente vom Legierungssystem abhängen kann [26]. So verringert sich nach RHODES et al. [60] im System FeCrNi bis zu einem Cr-Gehalt von 20 Ma.-% die SFE, während höhere Cr-Gehalte zu einem Anstieg der SFE führen. Wird das Legierungssystem um signifikante Mengen Mn erweitert, ändert sich die Wirkung von Cr dahingehend, dass es bei geringen Cr-Gehalten durch die Zugabe von Cr zu einem Anstieg der SFE, anstatt einer Senkung kommt [60].

$$SFE = -53 + 6,2 \cdot \text{Ma.-% Ni} + 0,7 \cdot \text{Ma.-% Cr} + 3,2 \cdot \text{Ma.-% Mn} + 9,3 \cdot \text{Ma.-% Mo} \quad (1.2)$$

$$SFE = 25,7 + 2 \cdot \text{Ma.-% Ni} + 410 \cdot \text{Ma.-% C} - 0,9 \cdot \text{Ma.-% Cr} - 77 \cdot \text{Ma.-% N} \\ - 13 \cdot \text{Ma.-% Si} - 1,2 \cdot \text{Ma.-% Mn} \quad (1.3)$$

Auch von N ist ein nicht monotoner Einfluss auf die SFE bekannt. GAVRILJUK et al. [61] konnten anhand des Stahls FeCr18Ni16Mn10 zeigen, dass die Zugabe von bis zu 0,4 Ma.-% N die SFE erhöht und N-Gehalte über 0,4 Ma.-% die SFE senken. In dem Stahl FeCr15Mn17 konnte wiederum ein davon abweichendes Verhalten festgestellt werden [62]. Die Vielzahl der existierenden Studien zum Einfluss von Legierungselementen auf die SFE zeugt von der Schwierigkeit, alle Einflussfaktoren korrekt zu erfassen [26]. Modernere Ansätze zur Quantifizierung der SFE stützen sich auf thermodynamische Betrachtungen unter Zuhilfenahme der Calphad (Calphad: Calculation of Phase Diagrams) Methode und ab initio Berechnungen [63, 64]. Thermodynamische Betrachtungen basieren dabei meist auf dem schon älteren Ansatz von OLSON und COHEN [65]. Dieser fasst Stapelfehler als hdp Strukturen in einem kfz Wirtsgitter auf und leitet die SFE nach Gleichung 1.4 aus der thermodynamischen Triebkraft für eine kfz→hdp-Phasenumwandlung $\Delta G_{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ und der Energie der Grenzfläche zwischen kfz und hdp Phase γ_{GF} her [65].

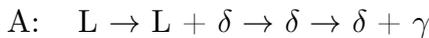
$$SFE = n\rho_A (\Delta G_{\gamma \rightarrow \varepsilon} + E_{\text{str}}) + 2\gamma_{GF} \quad (1.4)$$

Dabei bezeichnet n die Anzahl der beteiligten Atomebenen, ρ_A die molare Dichte der $\{111\}$ -Atomebene und E_{Str} die elastische Verzerrungsenergie. Letztere kann bei der Berechnung der SFE in der Regel vernachlässigt werden [66].

Größen wie Austenitstabilität und SFE kontrollieren über ihren Einfluss auf das Verformungsverhalten das Eigenschaftsprofil austenitischer Stähle. Durch Phasenumwandlungen, welche in metastabilen Austeniten im Zuge einer plastischen Verformung eintreten, können sich beispielsweise die magnetischen Eigenschaften verändern. Die Umwandlung des paramagnetischen Austenits in α -Martensit verleiht dem Stahl ferromagnetische Eigenschaften, da α -Martensit, ebenso wie Ferrit, ferromagnetisch ist. Eine Phasenumwandlung in ε -Martensit führt aufgrund der paramagnetischen oder antiferromagnetischen Eigenschaften des ε -Martensits hingegen keine ferromagnetischen Eigenschaften herbei [67].

Hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften zeichnen sich austenitische Stähle besonders durch hohe Duktilitätswerte aus. Typisch sind Bruchdehnungen von über 50 %, woraus eine gute Kaltformbarkeit resultiert [68]. Streckgrenze und Zugfestigkeit fallen, verglichen mit anderen nichtrostenden Stahlgruppen wie nichtrostenden martensitischen Stählen, gering aus. Austenitische CrNi-Stähle erreichen im lösungsgeglühten Zustand für Streckgrenze und Zugfestigkeit typischerweise Werte im Bereich um 200 MPa bzw. 500 MPa. Die Zugfestigkeit wird allerdings stark von Austenitstabilität und SFE beeinflusst. Stähle mit niedriger Austenitstabilität und SFE erreichen durch die starke verfestigende Wirkung von verformungsinduziert gebildetem α -Martensit erheblich höhere Zugfestigkeiten. Die Zugfestigkeit steigt dabei mit zunehmendem Martensitgehalt. Bei Stählen mit sehr niedriger Austenitstabilität, welche entsprechend hohe Gehalte an Martensit bilden, geht die Steigerung der Festigkeit mit einer Reduzierung der Bruchdehnung einher [69]. Durch das Legieren mit den interstitiellen Elementen C und N lässt sich auch bei Stählen mit stabilem austenitischem Gefüge eine signifikante Erhöhung von Streckgrenze und Zugfestigkeit erreichen. Insbesondere im Falle der austenitischen CrMn-Stähle lässt sich dies aufgrund der hohen Löslichkeit für C und N nutzen. Durch kombiniertes Legieren mit C und N in der Größenordnung von bis zu 1 Ma.-% lassen sich im lösungsgeglühten Zustand Streckgrenzen von ca. 600 MPa und Zugfestigkeiten >1000 MPa bei Bruchdehnungen von über 70 % einstellen [70]. Besonders hohe Bruchdehnungen von bis zu 100 % werden von Hoch-Mangan-Stählen aus der Gruppe der TWIP-Stähle erreicht. In diesen Stählen wird die SFE über die Legierungszusammensetzung gezielt so eingestellt, dass die Verformung durch intensive Zwillingsbildung erfolgt [71]. Das hohe Verformungsvermögen dieser Stähle resultiert daraus, dass die bei einer beginnenden Einschnürung lokal einsetzende Verformung zur lokalen Verfestigung durch vermehrte Zwillingsbildung führt. Diese Verfestigung verhindert die weitere lokale Verformung bzw. Einschnürung und erhöht damit die Gleichmaßdehnung [67]. Erst wenn die Entfestigung infolge der lokalen Querschnittsabnahme der Einschnürung nicht mehr durch die Verfestigung kompensiert werden kann, wird das Versagen eingeleitet. Dies ist der Fall, wenn die Verfestigungsrate unter die Fließspannung fällt (CONSIDÈRE-Kriterium: $d\sigma_w/d\varepsilon_w < \sigma_w$) [72, 73].

Die Herstellung genormter austenitischer Stähle erfolgt heute im großindustriellen Maßstab. In der Regel wird Schrott als Ausgangsmaterial mit Zusätzen wie zum Beispiel Ferrochrom oder Ferromolybdän auf die Zielzusammensetzung gebracht. Nach der Erschmelzung im Lichtbogenofen und einer sekundärmetallurgischen Behandlung der Schmelze erfolgt der Abguss im Strangguss oder im Blockguss. Während dieses Prozessschrittes entsteht im Stahl eine Erstarrungsstruktur, welche sich während der nachfolgenden Umform- und Wärmebehandlungsschritte nicht vollständig auflöst und somit die Mikrostruktur des Stahls im Gebrauchszustand beeinflusst [74]. Insbesondere betrifft dies den Seigerungszustand und die Präsenz von δ -Ferrit im austenitischen Gefüge des Stahls. Beide Aspekte werden maßgeblich durch die Erstarrungssequenz beeinflusst. Diese kann in den vier verschiedenen Modi A-D entweder primär ferritisch oder primär austenitisch erfolgen [75]:



L , δ und γ beschreiben dabei Schmelze, Ferrit und Austenit. Unter der Voraussetzung gleicher Abkühlbedingungen bestimmt die chemische Zusammensetzung welche Phasen primär aus der Schmelze erstarren und welche anschließenden Phasenumwandlungen im Festkörper auftreten [76]. Eine einfache Abschätzung der primär erstarrenden Phase kann nach DI SCHINO et al. [75] zum Beispiel auf Grundlage der von HAMMAR und SVENSSON entwickelten Cr- und Ni-Äquivalente (Gleichung 1.5 und 1.6) vorgenommen werden [77].

$$\text{Cr}_{\text{eq}} = (\% \text{Cr}) + 1.37(\% \text{Mo}) + 1.5(\% \text{Si}) + 2(\% \text{Nb}) + 3(\% \text{Ti}) \quad (1.5)$$

$$\text{Ni}_{\text{eq}} = (\% \text{Ni}) + 22(\% \text{C}) + 14.2(\% \text{N}) + 0.31(\% \text{Mn}) + (\% \text{Cu}) \quad (1.6)$$

Für $\frac{\text{Cr}_{\text{eq}}}{\text{Ni}_{\text{eq}}} < 1,5$ ist eine primär austenitische Erstarrung, für $\frac{\text{Cr}_{\text{eq}}}{\text{Ni}_{\text{eq}}} > 1,5$ eine primär ferritische Erstarrung zu erwarten [75].

Abbildung B.2 stellt für den Fall der vollständig einphasigen Erstarrung einer Schmelze mit der Zusammensetzung c_0 schematisch die Konzentration der Legierungselemente in Schmelze und Festkörper dar. Bei unterschreiten der Liquidustemperatur T_L erstarrt ein Mischkristall in Form von Dendriten mit der Zusammensetzung c_s , welche in den meisten Fällen unter der Schmelzzusammensetzung c_0 liegt. Im Fortgang der Erstarrung kommt es daher zur Anreicherung der Legierungselemente in der Restschmelze. Infolgedessen sinkt die Solidustemperatur von T_s auf T_s' ab. Die Konzentration der Legierungselemente im erstarrenden Mischkristall steigt dabei von c_s nach c_s' stetig an. Im vollständig erstarrten Festkörper liegt daher vom zuerst erstarrten zum zuletzt erstarrten Punkt ein ansteigender Konzentrationsverlauf vor.

Der Quotient aus der maximalen Konzentration c_{\max} (c_s') und der minimalen Konzentration c_{\min} (c_s) von Legierungselementen wird als Seigerungsgrad $S = \frac{c_{\max}}{c_{\min}}$ bezeichnet [67].

Sowohl im Blockguss, als auch im Strangguss setzt die Erstarrung durch heterogene Keimbildung an der, relativ zur Schmelze, kalten Kokillenwand ein. Von dort aus wachsen Dendriten mit dem Abstand λ in die Schmelze hinein. Aufgrund mangelnder Konvektion ist insbesondere die Schmelze in den interdendritischen Bereichen mit Legierungselementen angereichert [78]. Die auf diese Weise entstehenden Abweichungen der lokalen Legierungszusammensetzung von der mittleren Legierungszusammensetzung des Gussstücks auf Dendritenebene werden als Mikroseigerungen bezeichnet. Mit steigender Abkühlgeschwindigkeit sinkt der Dendritenabstand, sowie der Sekundärdendritenarmabstand und damit der Seigerungsabstand. Dies begünstigt einen späteren diffusionskontrollierten Abbau der Mikroseigerungen [79].

Abhängig von der erstarrenden Phase, reichern sich einzelne Legierungselemente unterschiedlich stark in der Restschmelze an. So reichert sich durch die primäre Erstarrung von Austenit mehr Chrom in der Restschmelze an, als durch die primäre Erstarrung von Ferrit [80]. Im Falle der Erstarrungsmodi B und C erfolgt die Nukleation der zweiten Phase, Austenit bzw. Ferrit, vorzugsweise dort, wo austenit- bzw. ferritstabilisierende Legierungselemente angereichert vorliegen [78]. Durch die im Verlauf der Erstarrung zunehmende Anreicherung der Legierungselemente zum Kern des Gussteils hin entstehen Seigerungen auf großer Längenskala. Diese werden als Makroseigerungen bezeichnet. Im vollständig erstarrten Festkörper liegen demnach Seigerungsstrukturen unterschiedlicher Größenordnungen vor, welche einander überlagern [67].

Innerhalb des Erstarrungsintervalls treten im bereits erstarrten Festkörper Diffusionsprozesse und je nach Erstarrungsmodus auch Phasenumwandlungsprozesse ein. Die Diffusionsprozesse tragen zu einer Reduzierung des Seigerungsgrades bei. Bei langsamen Abkühlgeschwindigkeiten kommt dieser Effekt stärker zum Tragen als bei schnellen Abkühlgeschwindigkeiten. Die Phasenumwandlungsprozesse belaufen sich im Wesentlichen auf die Umwandlung des bei der Erstarrung in den Modi A, B und C entstandenen Ferrits in Austenit [76].

Mit dem Ziel der Einstellung eines möglichst homogenen austenitischen Gefüges werden austenitische Stähle einer Warmumformung und Lösungsglühbehandlung unterzogen. Diese Prozesse werden meist bei Temperaturen $>1050^\circ\text{C}$ durchgeführt, bei denen ausschließlich die austenitische Phase thermodynamisch stabil ist. Durch die Umformung kommt es in der Regel zu einer Streckung der Seigerungsstrukturen in Umformrichtung. Während sich Mikroseigerungen unter erheblichem Zeit- und Energieaufwand durch Wärmebehandlungs- und Warmumformungsprozesse abbauen lassen, ist dies bei Makroseigerungen in technisch relevanten Zeiten meist nicht möglich [81, 82]. Im fertig wärmebehandelten Gebrauchszustand weisen austenitische Stähle daher in der Regel Mikro- und Makroseigerungen auf. Auch geringe Anteile von Ferrit können im Gefüge vorhanden sein. Zur Herstellung von Stahl mit verbesserter Homogenität, insbesondere hinsichtlich Makroseigerungen, können im Strang- oder Blockguss hergestellte Halbzeuge in Prozessen wie dem Elektroschlacke-Umschmelzverfahren nachbehandelt werden. Die verbesserte chemische Homogenität, welche sich durch dieses Ver-

fahren erzielen lässt, beruht auf sehr kleinen Schmelzbadvolumina und geringen Abkühlgeschwindigkeiten [83].

Seigerungen und ferritische Anteile im austenitischen Gefüge lassen sich metallografisch durch verschiedene Ätzverfahren sichtbar machen. Insbesondere Farbätzverfahren nach BERAHA oder LICHTENEGGER und BLOECH ermöglichen eine einfache Unterscheidung der Phasen und die Identifikation von Seigerungen [84]. Zur quantitativen Analyse von Seigerungszuständen eignet sich die energiedispersive Röntgenspektrometrie am Rasterelektronenmikroskop [78]. Umfangreichere Ausführungen zu Methoden für die Analyse von Seigerungen und den daraus resultierenden lokalen Materialeigenschaften sind in Kapitel 2.3 dieser Arbeit zu finden.

Zur Vorhersage des Seigerungsverhaltens werden heute Simulationsmethoden unterschiedlicher Komplexität genutzt. Häufig verwendete und relativ einfache Simulationsansätze basieren auf der Scheil-Gulliver-Gleichung, welche für die stark vereinfachten Annahmen von unendlich schneller Diffusion in der Schmelze, keiner Diffusion im Festkörper, sowie keinem Diffusionsaustausch zwischen Schmelze und Festkörper gilt [79]. Scheil-Gulliver Simulationen lassen sich mit kommerziell verfügbaren Softwarepaketen, wie *Thermo-Calc* oder *MatCalc* durchführen und ermöglichen eine eindimensionale Betrachtung von Element- und Phasenverteilungen während der Erstarrung. Einige Softwarepakete ergänzen das klassische Scheil-Gulliver Modell um Paraequilibrium-Ansätze zur Berücksichtigung der Diffusion interstitieller Elemente im Festkörper oder koppeln die Scheil-Gulliver Simulationen mit Modulen zur Diffusionssimulation, welche auch die Diffusion substituierter Elemente im Festkörper berücksichtigen [85, 86]. Deutlich rechenintensivere Simulationsansätze, wie die Phasenfeldmethode, ermöglichen die zwei- bis dreidimensionale Betrachtung dendritischer Erstarrungen [87]. Dabei werden deutlich weniger stark vereinfachende Annahmen getroffen als bei Scheil-Gulliver Simulationen. So wird beispielsweise die Diffusion in Schmelze und Festkörper berücksichtigt, so dass Einflüsse der Abkühlgeschwindigkeit zum Tragen kommen [79]. Zudem erlaubt es die Phasenfeldmethode, das Temperaturintervall auf Temperaturen unterhalb der Solidustemperatur auszuweiten. Dies ermöglicht die mehrdimensionale Betrachtung von Diffusions- und Phasenumwandlungsprozessen bei der Abkühlung des vollständig erstarrten Festkörpers.

1.4. Wasserstoffversprödung austenitischer Stähle

Die meisten Metalle erfahren durch die Aufnahme von atomarem Wasserstoff eine Verschlechterung ihrer mechanischen Eigenschaften. Insbesondere verringern sich die Duktilität und die Bruchzähigkeit [88]. Erste wissenschaftliche Untersuchungen dieses Phänomens wurden bereits zum Ende des 19. Jahrhunderts unternommen und zu Beginn des 20. Jahrhunderts weiter vorangetrieben [89, 90]. In den 1960er Jahren geriet die Wasserstoffversprödung in den Fokus zahlreicher wissenschaftlicher Studien der amerikanischen Raumfahrtbehörde NASA, da die

Nutzung von Wasserstoff als Treibstoff für Raketentriebwerke die Beherrschung der Wasserstoffversprödung erforderte. In diesem Zusammenhang wurden erstmals umfassende Untersuchungen zur Anfälligkeit verschiedener Konstruktionswerkstoffe für Wasserstoffversprödung unternommen und Grundlagenforschung zu den bei der Wasserstoffversprödung wirkenden Mechanismen betrieben [91]. Die seit Beginn des 21. Jahrhunderts im Rahmen der Energiewende vorangetriebenen Bestrebungen zur Nutzung von Wasserstoff als Energieträger (siehe Kapitel 1.1) verursachen erneut eine hohe Triebkraft zur Erforschung der Wasserstoffversprödung [92]. Trotz der vergleichsweise langen Forschungshistorie sind die der Wasserstoffversprödung zu Grunde liegenden Mechanismen bislang nicht vollständig verstanden. Dies ist insbesondere darauf zurückzuführen, dass eine Vielzahl verschiedener, durch Wasserstoff hervorgerufener Schädigungsmechanismen und Schadensbilder existiert. Deren Auftreten und Erscheinungsbilder hängen sowohl von den Eigenschaften des betroffenen Werkstoffs, als auch u.a. vom Lastkollektiv, den Umgebungsbedingungen und den Charakteristika der Beladung mit Wasserstoff ab [90, 93].

Die Wasserstoffversprödung lässt sich allgemein in die zwei Gruppen interne Wasserstoffversprödung (engl. Internal Hydrogen Embrittlement, kurz: IHE) und Wasserstoffumgebungsversprödung (engl. Hydrogen Environment Embrittlement, kurz: HEE) kategorisieren. Die interne Wasserstoffversprödung bezieht sich auf atomaren Wasserstoff, welcher im Zuge der Herstellung, Verarbeitung oder Exposition in wasserstoffhaltiger Umgebung im Werkstoff gelöst wird und sich bei einer späteren mechanischen Beanspruchung negativ auf Duktilität und Bruchzähigkeit des Werkstoffs auswirkt [94]. Verarbeitungsschritte, bei denen es zu einer Wasserstoffaufnahme kommen kann, sind solche, bei denen durch chemische Reaktionen atomarer Wasserstoff entsteht. Dazu gehören beispielsweise Schweißen, Galvanisieren und Beizen [95]. Die Wasserstoffumgebungsversprödung bezieht sich auf die Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften durch atomaren Wasserstoff, welchen der Werkstoff während einer mechanischen Beanspruchung aus einer wasserstoffhaltigen Umgebung aufnimmt. Es handelt sich dabei um eine Interaktion von Wasserstoffaufnahme und Verformung, welche häufig lokalisiert in Bereichen mit hohen Spannungskonzentrationen, wie beispielsweise Rissspitzen auftritt [94].

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Betrachtungen umfassen ausschließlich die Wasserstoffumgebungsversprödung. Daher wird, soweit nicht anders gekennzeichnet, im Verlauf dieser Arbeit der allgemeine Begriff Wasserstoffversprödung als Synonym für die Wasserstoffumgebungsversprödung verwendet. Des Weiteren beschränkt sich diese Arbeit auf den Fall der Wasserstoffaufnahme aus einer gasförmigen, reinen Wasserstoffatmosphäre. Andere Vorgänge, wie die Wasserstoffaufnahme aus wässrigen Elektrolyten und damit verbundene Phänomene, wie zum Beispiel die Spannungsrisskorrosion, werden im Weiteren nicht näher betrachtet.

Von der Wasserstoffversprödung betroffen sind nahezu alle typischerweise als Konstruktionswerkstoffe genutzten Metalle [90]. Trotz sehr unterschiedlicher Schädigungsmechanismen treffen nach BIRNBAUM [88] die folgenden Charakteristika der Wasserstoffversprödung auf die

meisten metallischen Systeme zu:

- Die Versprödung zeigt sich durch eine signifikante Reduzierung der Bruchdehnung bei nur geringer Änderung der Fließgrenze
- Das Versagen tritt bei einer reduzierten Bruchspannung ein
- Das Ausmaß der Versprödung steigt mit sinkender Dehnrage
- Durch eine konstante Belastung unterhalb der Fließgrenze kommt es zu einem zeitverzögerten Versagen
- Die kritische Wasserstoffkonzentration, bei der das Versagen eintritt, sinkt mit zunehmender Spannungsintensität an der Rissspitze

Eine grobe Unterteilung der betroffenen Metalle lässt sich vornehmen in solche, in denen es durch die Bildung von Hydriden zur Versprödung kommt und solche, in denen die Versprödung nicht auf Hydridbildung basiert. Zu ersteren gehören beispielsweise die Elemente Al, Mg, Ti und V, sowie deren Legierungen. In diesen Metallen sind Hydride entweder thermodynamisch stabil, oder können durch eine mechanische Spannung stabilisiert werden. Letzteres ist insbesondere in Spannungsfeldern vor Rissspitzen der Fall. Das spröde Werkstoffversagen resultiert bei diesen Metallen zumeist aus dem spröden Brechen der spannungsinduziert gebildeten Hydride. Zu den Metallen, in denen eine Hydridbildung nicht als Ursache für die Wasserstoffversprödung gilt, gehören Fe, Cr, Mo und W, sowie deren Legierungen [93]. Austenitische Stähle sind somit dieser Gruppe zuzuordnen. Im Weiteren soll die Interaktion von Wasserstoff mit austenitischen Stählen vertieft werden. Eine umfangreiche Aufarbeitung der Wasserstoffversprödung in anderen Stahlgruppen ist in [94] und [96] zu finden.

Die durch Wasserstoff hervorgerufene Schädigung austenitischer Stähle basiert auf atomarem, im Kristallgitter gelöst vorliegendem Wasserstoff. Zur Aufnahme von Wasserstoff aus der Gasphase müssen zunächst Adsorption und Dissoziation von molekular als H_2 vorliegendem Wasserstoff erfolgen. Die Kinetik der Dissoziation wird durch oberflächliche Oxidschichten beeinflusst. Die an der Oberfläche von austenitischem Stahl vorliegende Passivschicht verringert die Dissoziationsrate und behindert somit die Wasserstoffaufnahme [97]. Durch eine Verletzung der Passivschicht im Zuge einer Verformung in Wasserstoffatmosphäre wird folglich die Lösung von Wasserstoff im Kristallgitter des Metalls beschleunigt, sofern keine Repassivierung erfolgt. Die Gleichgewichtslöslichkeit K eines Metalls, welches sich in einer H_2 -Gasphase befindet, lässt sich unter der Annahme betrachten, dass ein Gleichgewicht zwischen dem gelösten atomaren Wasserstoff und dem molekularen Wasserstoff der Gasphase besteht. Voraussetzung dafür ist, dass die chemischen Potentiale μ ausgeglichen sind ($\frac{1}{2}\mu_{H_2} = \mu_H$). Gemäß Gleichung 1.7, mit der Lösungsenthalpie ΔH , der allgemeinen Gaskonstante R und

Konstanten K_0 , zeigt die Gleichgewichtslöslichkeit eine Abhängigkeit von der Temperatur T , nicht aber vom Druck. Die sich im Gleichgewicht einstellende Wasserstoffkonzentration c_L wird nach Gleichung 1.8 von der Löslichkeit und Fugazität f beeinflusst [97]. Letztere spiegelt den effektiven Druck eines realen Gases wieder [98].

$$K = K_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (1.7)$$

$$c_L = K \cdot f^{1/2} \quad (1.8)$$

Die Wasserstoffkonzentration ist also abhängig von Temperatur und Druck. Unter der vereinfachenden Annahme eines idealen Gases ($f \rightarrow p$) gilt das Sievert'sche Gesetz, welches den Zusammenhang zwischen der Konzentration des gelösten Wasserstoffs und dem Druck über den Proportionalitätsfaktor s (Sieverts-Konstante) ausdrückt (Gleichung 1.9) [97, 99].

$$c = s \cdot p^{1/2} \quad (1.9)$$

Die tatsächliche Wasserstoffkonzentration kann von der Gleichgewichtskonzentration abweichen, da Wasserstoff nicht nur interstitiell im Kristallgitter, sondern auch gebunden in sogenannten Traps vorliegen kann. Bei diesen Traps handelt es sich um Gitterbaufehler wie Versetzungen, Korngrenzen und Ausscheidungen, welche den Wasserstoff unterschiedlich stark an sich binden. Wasserstoffatome, welche in beweglichen Traps, wie beispielsweise Versetzungen gebunden sind, können zur Wasserstoffversprödung beitragen [100]. Der Gehalt an in Traps gebundenem Wasserstoff ist in austenitischen Stählen allerdings gering, verglichen mit der Gleichgewichtskonzentration [97, 101].

Interstitiell gelöster Wasserstoff zeigt Interaktionen mit elastischen Spannungsfeldern. In Zugspannungsfeldern erhöht sich die Gleichgewichtskonzentration, wodurch die Wirkung von Wasserstoff auf Verformung und Rissbildung verstärkt wird [102]. Die Geschwindigkeit des Wachstums wasserstoffinduzierter Risse wird von der Kinetik des Wasserstofftransports und der Anreicherung von Wasserstoffatomen im Spannungsfeld vor einer Rissspitze kontrolliert. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist daher von essentieller Bedeutung [103]. Der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in austenitischem Stahl hat bei Raumtemperatur eine Größenordnung von $10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ [38]. Verschiedene Untersuchungen legen nahe, dass die Bewegung von Wasserstoffatomen mit gleitenden Versetzungen einen zusätzlichen Beitrag zum Wasserstofftransport während einer Verformung leisten kann [104, 105]. Dieser Effekt ist jedoch als gering zu betrachten und sein Eintreten stellt kein notwendiges Kriterium für die Bildung und das Wachstum wasserstoffinduzierter Risse dar [104, 106]. Einen signifikanten Einfluss auf die Geschwindigkeit des Wasserstofftransports hingegen hat das Kristallgitter. Im kfz Kristallgitter ferritischer Stähle liegt der Diffusionskoeffizient bei Raumtemperatur im Bereich von $10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ und damit um einige Größenordnungen höher als im kfz Kristallgitter des Austenits [38]. Aus diesem Grund kann verformungsinduzierter α -Martensit in austenitischen Stählen den Transport und die Anreicherung von Wasserstoff erheblich beschleunigen [107, 108]. Die

chemische Zusammensetzung hat bei gleichbleibender Kristallstruktur einen untergeordneten Einfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeit [38].

1.4.1. Mechanismen der Wasserstoffversprödung

Zur Erklärung der Mechanismen, die der Wasserstoffversprödung zu Grunde liegen, existieren zahlreiche, unterschiedlich gut belegte Schädigungstheorien. BARRERA et al. liefern in [109] eine umfangreiche Beschreibung der in der Literatur diskutierten Theorien. Eine abschließende Erklärung aller Aspekte der Wasserstoffversprödung existiert auf Grundlage der bislang erforschten Mechanismen nicht. Es ist aktuell davon auszugehen, dass in den meisten Fällen nicht ein einzelner der beschriebenen Mechanismen, sondern eine Kombination verschiedener Mechanismen wirkt [109]. Im Folgenden werden einige der prominentesten Theorien zur Erklärung der Mechanismen der Wasserstoffversprödung beschrieben, welche zu einem grundlegenden Verständnis der Wasserstoffversprödung austenitischer Stähle beitragen.

Eine von zahlreichen experimentellen Untersuchungen und theoretischen Betrachtungen unterstützte Schädigungstheorie ist die **HELP-Theorie** (von engl. Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity) [110–115]. Die HELP-Theorie beschreibt die Wasserstoffversprödung als Resultat einer durch Wasserstoff herbeigeführten Lokalisation der Versetzungsbewegung und Erhöhung der Versetzungsmobilität [110]. Versetzungen tragen die plastische Verformung von Metallen durch Bewegung auf ihren Gleitsystemen und sind von elastischen Spannungsfeldern umgeben. Die Wechselwirkung von Versetzungen untereinander und mit Gleithindernissen wie Korngrenzen oder Ausscheidungen, erfolgt über jene elastische Spannungsfelder. Die Überlagerung der Spannungsfelder von Versetzungen führt in den meisten Fällen zu einer Behinderung der Beweglichkeit der Versetzungen, woraus eine Verfestigung des Werkstoffs resultiert [116]. Eine genauere Beschreibung der Rolle von Versetzungen bei der Verformung austenitischer Stähle ist in Kapitel 2.1 dieser Arbeit zu finden. Im Kristallgitter gelöste Wasserstoffatome können sich in den Spannungsfeldern von Versetzungen anlagern. Gemäß der HELP-Theorie bewirken sie dort einen Abschirmungseffekt auf die elastischen Interaktionen von Versetzungen untereinander und von Versetzungen mit anderen Kristalldefekten. Das Ergebnis ist eine Verringerung der zur Versetzungsbewegung erforderlichen Schubspannung, sowie eine gesteigerte Beweglichkeit von Stufen-, Schrauben- und Partialversetzungen [110, 111].

Zwischen zwei parallelen Stufenversetzungen gleichen Vorzeichens, welche sich auf einem Gleitsystem bewegen, herrschen abstoßende Wechselwirkungskräfte. Diese Wechselwirkungskräfte reduzieren sich in Anwesenheit von Wasserstoff durch den beschriebenen Abschirmungseffekt [111]. In welchem Ausmaß der Abschirmungseffekt wirkt, hängt von

der vorherrschenden Wasserstoffkonzentration ab [110]. Vor einem Gleithindernis aufgestaute Versetzungen verringern in Anwesenheit von Wasserstoff ihren Abstand [111]. Bei ausreichend hohen Wasserstoffkonzentrationen kann die Umkehrung der abstoßenden Wechselwirkung zwischen den Versetzungen in eine anziehende Wechselwirkung erfolgen. Aufgestaute Versetzungen können sich dann vereinigen und einen Riss initiieren [110, 117]. Verschiedene Untersuchungen belegen, dass die Versetzungsbewegung in Anwesenheit von Wasserstoff stark lokalisiert in Gleitbändern erfolgt [118–120]. Für dieses Verhalten werden unterschiedliche Vorgänge verantwortlich gemacht. Nach ROBERTSON et al. [121] haben Schraubenversetzungen aufgrund der Natur ihrer elastischen Spannungsfelder eine schwächere anziehende Wirkung auf Wasserstoffatome als Stufenversetzungen. Bei letzteren wirkt daher der Abschirmungseffekt stärker, woraus eine tendenziell geringe, zur Versetzungsbewegung erforderliche Spannung resultiert. Die Bewegung von Stufenversetzungen, welche vorwiegend planar gleiten, wird daher gegenüber der Bewegung von Schraubenversetzung, welche ihre Gleitebene durch Quergleiten verlassen können, bevorzugt [121]. Ein anderer Erklärungsansatz für das Auftreten lokalisierten Versetzungsgleitens beruht auf einer Senkung der Stapelfehlerenergie durch Wasserstoff [122, 123]. Durch eine verringerte Stapelfehlerenergie erhöht sich der Gleichgewichtsabstand zwischen Partialversetzungen, was eine verringerte Neigung zum Quergleiten zur Folge hat [109].

Die durch die HELP-Theorie mit dem Abschirmungseffekt erklärten Vorgänge stützen sich auf die Anlagerung von Wasserstoffatomen in Spannungsfeldern von Versetzungen und die Bewegung mit diesen. Dieses Verhalten zeigen auch andere interstitielle Elemente, wie C und N, sodass von diesen Elementen ein dem Wasserstoff ähnlicher Einfluss auf das Verformungsverhalten zu erwarten sein könnte [115]. Teilweise sind in N legierten austenitischen Stählen, insbesondere bei tiefen Temperaturen, vergleichbare Effekte zu beobachten, nicht jedoch in C legierten austenitischen Stählen [124]. Nach GAVRILJUK et al. [115] dient der Abschirmungseffekt daher nicht als ausreichende Erklärung für die bei der Wasserstoffversprödung zu beobachtenden Phänomene [115]. Stattdessen wird von GAVRILJUK et al. der Einfluss von interstitiellen Elementen auf die elektronische Zustandsdichte als Ursache herangezogen. Durch die Elemente H und N kommt es zu einer Erhöhung der elektronischen Zustandsdichte am Fermi-Niveau. Dies geht mit einer Steigerung der Zahl freier Elektronen einher und verstärkt den metallischen Charakter der interatomaren Bindungen. C hingegen lokalisiert die Elektronen an Eisenatomen und reduziert die Zahl freier Elektronen. Dadurch verstärkt sich der kovalente Charakter der Atombindungen [125]. Die Erhöhung der Zahl freier Elektronen führt durch die Stärkung des metallischen Bindungscharakters zu einer Reduzierung des Schubmoduls. Da H und N Atome von „Wolken“ freier Elektronen umgeben sind, wird der Schubmodul im Bereich von Versetzungen, in deren Spannungsfeldern sich die Atome anlagern, lokal reduziert [126, 127]. Damit lässt sich ein lokal verringerter Widerstand gegen Versetzungsgleiten begründen, ebenso wie die Abnahme der für die Aktivierung von Versetzungsquellen erforderlichen Spannung [125].

Unabhängig von dem Effekt, welcher der durch Wasserstoff herbeigeführten Änderung der

Versetzungsbewegung zu Grunde liegt, besteht die Voraussetzung, dass sich die Wasserstoffatome an Versetzungen anlagern und diesen in ihrer Gleitbewegung folgen können. Daraus ergibt sich eine Abhängigkeit von Dehnrates, Spannung und Temperatur [110]. Bei hohen Temperaturen kommt es aus energetischen Gründen nicht zur Anlagerung der Wasserstoffatome an Versetzungen. Bei tiefen Temperaturen ist die Mobilität der Wasserstoffatome nicht ausreichend, um der Versetzungsbewegung zu folgen. Dadurch lässt sich erklären, dass die Wasserstoffversprödung austenitischer Stähle ein temperaturabhängiges Maximum aufweist, welches bei etwa $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegt [110, 128]. In austenitischen Stählen mit metastabilem Gefüge kommen Effekte der mit sinkender Temperatur zunehmenden Neigung zur verformungsinduzierten Bildung von α -Martensit hinzu. α -Martensit verstärkt durch seine hohe inhärente Versprödungsanfälligkeit und seine hohe Diffusionsgeschwindigkeit für Wasserstoff die Versprödungsneigung. Mit abnehmender Temperatur kommt es somit durch eine Zunahme des Martensitgehalts zu einer Verstärkung der Versprödungsneigung. Dies erklärt die in Abbildung B. 3 a) dargestellte, experimentell zu beobachtende, unterschiedlich starke Ausprägung des Duktilitätsminimums von Stählen mit unterschiedlicher Austenitstabilität. Der Duktilitätsanstieg unterhalb von $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ erfolgt weitgehend unabhängig davon, ob es mit sinkender Temperatur zu einem weiteren Anstieg des Martensitgehalts kommt durch die temperaturabhängige Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit [129, 130]. Auch die Dehnratenabhängigkeit der Wasserstoffversprödung hängt mit der Mobilität der Wasserstoffatome zusammen. Mit steigender Dehnrates und Spannung erhöht sich die Versetzungsgeschwindigkeit. Auch hier kommt es zu einem Aussetzen der Wasserstoffversprödung, wenn die Versetzungsgeschwindigkeit die Mobilität der Wasserstoffatome übersteigt [110]. Die Wasserstoffversprödung ist daher bei geringen Dehnrates am stärksten ausgeprägt (Abbildung B. 3 b)).

Ein gemäß HELP-Theorie durch Wasserstoff eingeleiteter Bruchvorgang stellt also einen lokalisierten Prozess erleichterter Versetzungsbewegung dar und geht mit einer starken lokalen plastischen Verformung einher. Eine Versprödung tritt demnach nur bei makroskopischer Betrachtungsweise in Erscheinung [110].

Die **HEDE-Hypothese** (von engl. Hydrogen-Enhanced DEcohesion) beschreibt die Reduzierung der Bindungsenergie zwischen Atomen durch die Gegenwart von Wasserstoff im Kristallgitter. Gemäß der HEDE-Hypothese setzt die Wasserstoffversprödung in Spannungsfeldern z.B. vor Rissspitzen ein, wo die lokale Zugspannung die durch Wasserstoff reduzierte Kraft der atomaren Bindungen übersteigt [109]. Die Tatsachen, dass sich Wasserstoffatome in Zugspannungsbereichen vor Rissspitzen anreichern und quantenmechanische Berechnungen eine Reduktion der interatomaren Kohäsion durch Wasserstoff belegen, unterstützen die HEDE-Hypothese. Insbesondere ist die HEDE-Hypothese in Fällen denkbar, in denen die Gleitsysteme in dem betreffenden Bereich eine ungünstige Orientierung für das Versetzungsgleiten aufweisen [131]. Da bislang direkte experimentelle Nachweise einer durch Wasserstoff herbei-

geführten Reduzierung der atomaren Bindungsenergie fehlen, wird die HEDE-Hypothese in der Literatur jedoch kontrovers diskutiert [21, 109]. Im Fall stabiler austenitischer Stähle gilt es nach GAVRILJUK et al. [115] als unwahrscheinlich, dass es durch das alleinige Wirken dieses Mechanismus zur Versprödung kommt. Die Charakteristika von Bruchflächen lassen eher auf eine starke Versetzungsaktivität im Bereich von Rissspitzen schließen, als auf eine Dekohäsion [115]. In der Literatur werden verschiedene Theorien zu dem Zusammenwirken von HELP und HEDE diskutiert [132]. WANG et al. [133] vermuten dies beispielsweise durch ein Zusammenspiel der Korngrenzenseigerung von Wasserstoffatomen und dem Austreten von Gleitbändern an Korngrenzen. So werden Spannungsfelder, welche am Austrittspunkt von Gleitbändern an Korngrenzen entstehen als ausreichend hoch angesehen, um eine Dekohäsion der Korngrenze einzuleiten, sofern deren Atombindungen durch die Präsenz von Wasserstoff geschwächt sind. Der HELP-Mechanismus trägt zu diesem Vorgang der interkristallinen Rissbildung bei, indem er eine erhöhte Gleitbanddichte verursacht [133].

Der von LYNCH et al. [134] vorgeschlagene **AIDE-Mechanismus** (von engl. Adsorption-Induced Dislocation Emission) begründet die Wasserstoffversprödung mit einer Beschleunigung des Rissfortschritts durch die Emission von Versetzungen an der Rissspitze, welche durch die Adsorption von Wasserstoff herbeigeführt wird [134, 135].

Im Fall von gewöhnlichem, duktilem Risswachstum, erfolgt der Rissfortschritt hauptsächlich durch das Austreten von, in der plastischen Zone vor dem Riss nukleierten, Versetzungen an der Rissspitze. Jedoch tritt nur ein kleiner Teil der in der plastischen Zone vor dem Riss nukleierten Versetzungen genau an der Rissspitze aus und trägt zum Rissfortschritt bei. Die meisten Versetzungen verursachen lediglich eine Abstumpfung des Risses und tragen die plastische Verformung vor der Rissspitze [131]. Gemäß AIDE-Mechanismus führt die Nukleation von Versetzungen an der Rissspitze zu einem beschleunigten Rissfortschritt. Die Versetzungs-nukleation erfordert die gleichzeitige Bildung eines Versetzungskerns und einer Versetzungsstufe an der Oberfläche, was mit der kooperativen Scherung von Atomen über mehrere Atomabstände verbunden ist. Dies wird, ähnlich wie im Fall von HEDE, durch eine Schwächung der interatomaren Bindungen begünstigt. Die Schwächung der interatomaren Bindungen tritt dabei an der Rissspitze lokalisiert durch die Adsorption von Wasserstoff ein. Die so gebildeten Versetzungen werden gewissermaßen von der Rissspitze in den Werkstoff emittiert. Da die Versetzungsemission auf geeignet orientierten Gleitebenen einen unmittelbaren Rissfortschritt herbeiführt, trägt ein großer Teil der Versetzungsaktivität vor der Rissspitze zum Rissfortschritt bei. Der Rissfortschritt durch die Vereinigung des Risses mit Mikroporen in der plastischen Zone vor dem Riss geht dadurch mit einer insgesamt geringeren plastischen Verformung einher [131]. Auch im Fall des AIDE-Mechanismus ist ein Zusammenwirken mit den zuvor beschriebenen Mechanismen HELP und HEDE wahrscheinlich, indem gelöste Wasserstoffatome gemäß HELP-Theorie auf die durch AIDE entstandenen Versetzungen wirken [109].

1.4.2. Werkstofftechnische Einflüsse

Die inhärente Anfälligkeit eines austenitischen Stahls für Wasserstoffversprödung ist abhängig von verschiedenen werkstofftechnischen Einflussfaktoren. Dazu zählen unter anderem die chemische Zusammensetzung, der Seigerungszustand, der Wärmebehandlungszustand und die Korngröße [24, 136]. Insbesondere die chemische Zusammensetzung und die daraus resultierenden physikalischen Eigenschaften üben einen starken Einfluss aus. Vor dem Hintergrund der zuvor beschriebenen Schädigungstheorien ist von Bedeutung, welche Auswirkungen Legierungselemente oder Kombinationen von Legierungselementen einerseits auf das Verformungsverhalten und andererseits auf die Mobilität von gelöstem Wasserstoff haben [137]. Letztere zeigt in austenitischen Stählen eine nur schwache direkte Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung [38]. Weitaus stärker beeinflusst die chemische Zusammensetzung den Wasserstofftransport indirekt über ihre Auswirkungen auf die Austenitstabilität. In metastabilen austenitischen Stählen führt die Entstehung von verformungsinduziertem α -Martensit zu einer starken Erhöhung der Versprödungsanfälligkeit. Dies wird unter anderem mit der im Vergleich zum Austenit hohen Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserstoff im α -Martensit begründet. Verformungsmartensit begünstigt durch die Beschleunigung der Eindiffusion und Verteilung von Wasserstoff das Erreichen der zur Schädigung kritischen Konzentration [129, 138, 139]. Mit steigendem Martensitgehalt verstärkt sich dessen Effekt, da zusammenhängende Martensitnetzwerke entstehen und Diffusionspfade bilden [109]. Zudem kann an der Grenzfläche zwischen Austenit und Martensit erleichtertes Risswachstum erfolgen [128, 140]. Unabhängig von Effekten der Wasserstoffdiffusion, erhöht auch die hohe inhärente Anfälligkeit des α -Martensits für wasserstoffinduzierte Dekohäsion die Versprödungsanfälligkeit metastabiler austenitischer Stähle [141].

Als Hauptlegierungselement in der Gruppe der austenitischen CrNi-Stähle spielt das Legierungselement Nickel eine prominente Rolle. Aus den Ergebnissen zahlreicher Untersuchungen zur Wasserstoffversprödung von austenitischen CrNi-Stählen geht hervor, dass deren Versprödungsanfälligkeit eine starke Abhängigkeit vom Ni-Gehalt zeigt [128, 129, 142, 143]. Mit steigendem Ni-Gehalt nimmt die Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung zu. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung B.4 anhand von experimentellen Daten unterschiedlicher Studien dargestellt. Er lässt sich mit der Erhöhung der Austenitstabilität mit steigendem Ni-Gehalt erklären. Diese geht mit einem steigenden Widerstand gegen die Bildung von Verformungsmartensit einher [94]. Dementsprechend ist ein positiver Effekt durch alle Legierungselemente zu erwarten, welche das Austenitgitter gegen eine verformungsinduzierte Umwandlung in Martensit stabilisieren. Gemäß des formelmäßigen Zusammenhangs der M_{d30} -Temperatur (Gleichung 1.1) sind das mindestens die Legierungselemente Cr, Ni, Mn, Mo, Si, Cu, Nb, C und N [43, 137]. Der beschriebene Zusammenhang zwischen Austenitstabilität und Wasserstoffversprödung ist jedoch nicht universell gültig, denn auch stabile austenitische Stähle können eine Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung zeigen [144, 145]. Als Ursache

dafür wird der Einfluss einzelner Legierungselemente auf das Verformungsverhalten vermutet [94]. Der Ni-Gehalt beeinflusst das Verformungsverhalten durch seine Auswirkung auf die SFE (siehe Kapitel 1.3). Ein steigender Ni-Gehalt erhöht die SFE und wirkt damit der gemäß der HELP-Theorie abträglichen Verformungslokalisierung entgegen [94]. Eine ähnliche Wirkung hat das Legierungselement Mn. Mn kann die Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung durch eine Erhöhung der Austenitstabilität und eine Reduzierung der Konzentration freier Elektronen erhöhen. Letzteres führt zu einer verringerten Tendenz zur Verformungslokalisierung [137, 146]. Der Einfluss der interstitiellen Legierungselemente C und N ist weniger eindeutig. Einerseits haben beide Elemente eine starke austenitstabilisierende Wirkung und führen dadurch eine Verbesserung der Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung herbei [140, 147–149]. Andererseits kann auch eine Verstärkung der Versprödungsanfälligkeit durch Legieren mit N und kombiniertes Legieren mit C+N auftreten [145, 150, 151]. N erhöht in austenitischen Stählen die Konzentration freier Elektronen und begünstigt lokalisierte Verformung [152]. Auch die Kombination von C und N hat diesen Effekt [153]. Alleiniges Legieren mit C hingegen reduziert die Konzentration freier Elektronen und wirkt dadurch einer Verformungslokalisierung entgegen [154]. Die Auswirkungen der Elemente C und N auf das Verformungsverhalten werden in Kapitel 2.2 ausführlicher behandelt.

Seigerungsbedingt kann die chemische Zusammensetzung im Stahl lokal von der globalen chemischen Zusammensetzung abweichen. Als Konsequenz können einzelne Gefügebereiche eine höhere Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung haben als andere. Besonders wenn versprödungsanfällige Gefügebereiche an der Werkstoffoberfläche vorliegen, kann dies zu einer Erhöhung der Versprödungsanfälligkeit des gesamten Werkstoffs führen, verglichen mit einem seigerungsfreien Zustand [23]. Ein weiterer lokaler Effekt, welcher die Versprödungsanfälligkeit austenitischer Stähle erhöhen kann, ist verformungsinduzierter α -Martensit, welcher infolge einer mechanischen Bearbeitung an der Werkstoffoberfläche vorliegen kann. Durch die Krafteinwirkung, beispielsweise während eines Zerspanungsvorgangs, kann es in oberflächennahen Bereichen zu Martensitbildung kommen [155, 156]. Während einer anschließenden Verformung in Wasserstoffatmosphäre kann sich Wasserstoff, aufgrund seiner hohen Diffusionsgeschwindigkeit im α -Martensit, schnell in der Werkstoffoberfläche anreichern und zur Rissbildung durch den martensitischen Bereich beitragen. In Spannungsfeldern vor so entstandenen Rissen kommt es im Weiteren zu einer Akkumulation von Wasserstoff, woraus weiteres beschleunigtes Risswachstum resultiert [24]. Zudem kann der bereits vorliegende α -Martensit auch zur erleichterten Nukleation von weiterem verformungsinduziertem α -Martensit dienen und somit die schnelle Eindiffusion von Wasserstoff weiter begünstigen [157, 158]. Während der mechanischen Bearbeitung entstandener α -Martensit lässt sich durch ein nachgelagertes Lösungsglühen entfernen. Die Reihenfolge dieser Schritte während der Prozessierung des Werkstoffs hat demnach einen entscheidenden Einfluss auf dessen Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung [24]. Die Versprödungsanfälligkeit ist allgemein im lösungsgeglühten Zustand am geringsten. Dies ist auf die Abwesenheit von Martensit und Ausscheidungen zurückzuführen. Eine Belegung der Korngrenzen mit Ausscheidungen

geht meist mit einer starken Versprödung in Wasserstoffatmosphäre einher. Die Schädigung erfolgt dann entweder unmittelbar entlang der Korngrenzen oder in korngrenzennahen Bereichen. Letzteres ist darauf zurückzuführen, dass die korngrenzennahen Bereiche an Legierungselementen verarmt sind und somit eine stärkere Tendenz zu verformungsinduzierter Martensitbildung haben [139, 148, 159, 160]. In Abhängigkeit von der Erstarrungsreihenfolge können im Gefüge austenitischer Stähle auch gewisse Mengen an δ -Ferrit vorliegen. Aufgrund der hohen Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserstoff im krz Kristallgitter kann sich auch δ -Ferrit durch die Ermöglichung einer schnellen Eindiffusion von Wasserstoff negativ auswirken. Zudem kann die Grenzfläche zwischen Austenit und δ -Ferrit als Pfad für eine erleichterte Rissausbreitung dienen. Hohe Gehalte an δ -Ferrit führen somit zu einer erhöhten Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung [144]. Jedoch lassen sich durch bis zu 10 Vol.-% δ -Ferrit, welche in kommerziell verwendeten austenitischen Stählen in der Regel nicht überschritten werden, keine negativen Auswirkungen nachweisen [24, 161].

Ein weiterer Einflussfaktor auf die Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung ist die Korngröße. Mit steigender Korngröße ist eine zunehmende Versprödungsanfälligkeit zu beobachten [24, 162]. Nach ZAN et al. [163] könnte die Ursache dafür der Einfluss der Korngröße auf die Entstehung von Verformungszwillingen sein. Mit steigender Korngröße sinkt die zur Nukleation von Verformungszwillingen benötigte Spannung, so dass bereits bei geringeren Verformungen eine höhere Zwillingsdichte entsteht. An den Schnittpunkten von primären mit sekundären Verformungszwillingen und von Verformungszwillingen mit Korngrenzen entstehen hohe Spannungskonzentrationen, an denen sich Wasserstoffatome anlagern und eine Schädigung gemäß HELP-Theorie verursachen [163]. Der Einfluss der Korngröße auf die Austenitstabilität, welcher gemäß Formel der M_{d30} -Temperatur (Gleichung 1.1) existiert, konnte in diesem Kontext nicht als Ursache nachgewiesen werden [24, 164]. Eine andere Hypothese stützt sich auf den Einfluss der Korngröße auf die Wasserstoffaufnahme. Grobkörniger Stahl entwickelt im Zuge einer plastischen Verformung eine höhere Oberflächenrauheit als feinkörniger Stahl [165]. Dies führt bei größerem Korn zu einer stärkeren Schädigung der Passivschicht, wodurch H_2 -Moleküle an der Werkstoffoberfläche leichter dissoziieren und in den Werkstoff eindiffundieren können [24]. Zum direkten Einfluss der Oberflächenrauheit existieren nur wenige Untersuchungen. WEBER et al. [24] konnten den positiven Einfluss einer Oberflächenpolitur nachweisen.

1.4.3. Werkstoffprüfung und Schadensanalyse

Die Untersuchung von Werkstoffen auf ihre Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung kann mithilfe von Zugversuchen in wasserstoffhaltiger Atmosphäre und vergleichenden Zugversuchen

in einer Referenzatmosphäre wie Ar oder Luft erfolgen [166]. Aus den zuvor beschriebenen Abhängigkeiten der Wasserstoffversprödung von Temperatur und Dehnrates leiten sich Randbedingungen für die Versuchsdurchführung ab. Die Temperatur muss in dem Intervall gewählt werden, in dem Wasserstoffversprödung generell auftritt (Abbildung B. 3 a)). Üblich ist daher eine Prüftemperatur von -50 °C oder, um den Versuchsaufbau zu vereinfachen, Raumtemperatur. Die Dehnrates wird entsprechend Abbildung B. 3 b) ausreichend niedrig gewählt, um das Eintreten der Wasserstoffversprödung zu ermöglichen. Die Versuche beziehungsweise Versuchsbedingungen zielen dabei nicht notwendigerweise darauf ab, etwaige Betriebsbedingungen zu reproduzieren, sondern dienen dazu, die generelle Versprödungsanfälligkeit von Werkstoffen vergleichen und bewerten zu können [167]. Um den Grad der Anfälligkeit eines Werkstoffs für Wasserstoffversprödung zu quantifizieren, lassen sich im Zugversuch ermittelte Duktilitätsparameter wie die Bruchdehnung A und die Brucheinschnürung Z heranziehen. Das Verhältnis der in Wasserstoffatmosphäre und Luft ermittelten Werte dieser Parameter liefert eine relative Bruchdehnung $A_{rel.}$ (Gleichung 1.10) und eine relative Brucheinschnürung $Z_{rel.}$ (Gleichung 1.11). Diese Größen sind sensitive Indikatoren für die Versprödungsanfälligkeit [166].

$$A_{rel.} = \frac{A_{H_2}}{A_{Luft}} \cdot 100\% \quad (1.10)$$

$$Z_{rel.} = \frac{Z_{H_2}}{Z_{Luft}} \cdot 100\% \quad (1.11)$$

Während die mechanischen Eigenschaften quantitative Betrachtungen der Wasserstoffversprödung ermöglichen, lassen sich durch die Begutachtung von Bruchflächen qualitative Aussagen über die Wasserstoffversprödung eines Werkstoffs treffen. Die bei wasserstoffinduziertem Versagen entstehenden Bruchflächen können vielfältige Erscheinungsbilder haben. Bezüglich des Bruchverhaltens lässt sich grundsätzlich zwischen dem duktilen Wabenbruch, dem Grenzflächenbruch und dem Spaltbruch unterscheiden. Letzterer ist jedoch nicht typisch für die Wasserstoffversprödung austenitischer Stähle. Das Auftreten mehrerer dieser Bruchformen auf einer Bruchfläche kann einerseits Rückschlüsse auf den Ausgangspunkt der Schädigung zulassen oder andererseits auf das Wirken konkurrierender Schädigungsmechanismen hindeuten [94].

Der Wabenbruch kennzeichnet das gewöhnliche, duktile Bruchverhalten austenitischer Stähle. Der Wabenbruch entsteht durch die Bildung und das Zusammenwachsen von Mikroporen, ausgehend von der Probenmitte [168]. Typische Bruchflächen zeigen gleichmäßig verteilte, äquiaxiale Waben (Abbildung B. 5 a)). Durch den Einfluss von Wasserstoff kann sich die Größe und die Form der Waben ändern. Häufig kommt es zu einer starken Streckung der Waben (Abbildung B. 5 b) und c)) [94]. Die Entstehung dieser gestreckten Waben ist darauf zurückzuführen, dass Mikroporen an den Schnittpunkten von Gleitbändern nukleieren können. Wenn die Verformung durch den Einfluss von Wasserstoff lokalisiert in Gleitbändern erfolgt, bilden Kreuzungen unterschiedlicher Gleitbandscharen Schnittlinien, welche parallel zueinander liegen. Daraus resultiert eine häufig vorzufindende parallele Anordnung gestreck-

ter Waben [169]. Allgemein spricht eine zunehmende Abweichung von der äquiaxialen Form der Waben für eine zunehmende Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung [94].

Durch den Einfluss von Wasserstoff kann das Versagen auch entlang von Grenzflächen eintreten. Typischerweise geht dies mit einer stärkeren Versprödung einher als Wabenbrüche [94]. Das Versagen kann entlang von Phasengrenzen, Korngrenzen und Rekristallisationszwillingen eintreten. Versagen entlang von Phasengrenzen tritt bei metastabilen austenitischen Stählen auf. Hier erfolgt das Risswachstum häufig entlang der Grenzflächen zwischen Austenit und Martensit, oder entlang von Verformungszwillingen [128]. Das Vorhandensein solcher Grenzflächen bedeutet jedoch nicht notwendigerweise, dass die Schädigung entlang der Grenzflächen eintritt [144]. Interkristalline Brüche entlang von Korngrenzen treten in der Regel nur im Falle einer Belegung der Korngrenzen mit Ausscheidungen auf [128]. Das Versagen entlang von Rekristallisationszwillingen tritt durch das Zusammenwachsen von Mikrorissen auf, welche sich an Schnittpunkten der Zwillingsgrenze mit Verformungsbändern bilden [128, 170]. Somit wird das Versagen entlang von Rekristallisationszwillingen durch Verformungslokalisierung begünstigt. Auf der Bruchfläche deuten große facettenartige Bereiche auf das Versagen entlang von Rekristallisationszwillingen hin (Abbildung B. 5 d) und e)) [94].

Zusätzlichen Aufschluss über eingetretene Schädigungsmechanismen kann die Untersuchung von wasserstoffinduzierten Oberflächenrissen liefern. Diese Risse liegen abseits der Bruchfläche vor und sind somit nicht unmittelbar für das Materialversagen verantwortlich. Diese Art von Rissen ist charakteristisch für die Wasserstoffumgebungsversprödung austenitischer Stähle [143]. Im Gegensatz zur Bruchflächenanalyse erlaubt die Untersuchung von Oberflächenrissen die Betrachtung von Rissverläufen und Risspitzen inklusive der Bereiche davor.

1.5. Forschungsbedarf und Aufgabenstellung

Wie einleitend beschrieben, wurde aus Gründen des Klimaschutzes der politische Beschluss gefasst, Wasserstoff als Energieträger in Kraftfahrzeugen zu etablieren. Daraus leitet sich die Motivation ab, bestehende Werkstoffkonzepte in Brennstoffzellenfahrzeugen hinsichtlich ihrer Kosten- und Ressourceneffizienz zu optimieren, um die Wettbewerbsfähigkeit dieser Fahrzeuge zu verbessern. Eine Substitution des im Bereich der Tanksysteme in Brennstoffzellenfahrzeugen eingesetzten austenitischen Stahls AISI 316L bietet aufgrund von dessen hohem Gehalt an kostenintensiven Legierungselementen Potential zur Einsparung von Ressourcen und Kosten.

Bei der Auswahl und Entwicklung von Werkstoffalternativen spielt die Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung eine entscheidende Rolle. Niedriger legierte bzw. preisgünstigere genormte austenitische Stähle genügen den hohen Anforderungen hinsichtlich der Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung meist nicht. Da aus der Literatur Einflüsse von Parametern wie SFE und Phasenstabilität auf die Wasserstoffversprödung bekannt sind, werden diese

in Forschungsbestrebungen zur Entwicklung neuer austenitischer Stähle für Wasserstoffanwendungen häufig als Auslegungskriterien verwendet. Dabei erfolgt die Evaluation dieser Parameter in der Regel auf Grundlage der globalen Legierungszusammensetzung. Die als unvermeidbar anzusehenden Seigerungsstrukturen, welche in austenitischen Stählen auch im wärmebehandelten Gebrauchszustand vorliegen, werden mit sehr wenigen Ausnahmen in der Literatur nicht berücksichtigt. Da die Wasserstoffversprödung jedoch ein stark lokalisierter Vorgang von Rissbildung und Risswachstum ist, sind Werkstoffeigenschaften, wie insbesondere die Phasenstabilität, nicht nur auf globaler, sondern auch auf lokaler Betrachtungsebene von großer Wichtigkeit. In diesem Bereich existiert in der Literatur eine nennenswerte Wissenslücke. Diese umfasst die Auswirkungen von Seigerungen in austenitischen CrNi-Stählen auf die lokalen Werkstoffeigenschaften vor dem Hintergrund der Wasserstoffversprödung.

In dieser Arbeit soll ein Beitrag zur Schließung dieser Wissenslücke geleistet werden. Es soll untersucht werden, inwiefern sich seigerungsbedingte, lokale Variationen der Materialeigenschaften auf das lokale Verformungsverhalten auswirken und dadurch die Entstehung und den Verlauf wasserstoffinduzierter Risse beeinflussen. Aus den gewonnenen Erkenntnissen soll die Bedeutung von Seigerungen für die Wasserstoffversprödung austenitischer Stähle abgeleitet werden. Dies erfordert die detaillierte Analyse von Seigerungen, Phasenstabilitäten, Verformungsmerkmalen und wasserstoffinduzierten Rissen auf mikrostruktureller Betrachtungsebene. Diese Aspekte werden anhand von industriell hergestellten austenitischen CrNi-Stählen mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und verschiedenen Stadien chemischer Homogenität untersucht, welche in Luft und Druckwasserstoffatmosphäre mechanisch geprüft wurden. Weiterhin ist es Ziel dieser Arbeit, den Einfluss der globalen chemischen Zusammensetzung auf das Seigerungsverhalten und das daraus resultierende globale und lokale Verformungs- und Verfestigungsverhalten in Luft und Wasserstoffatmosphäre zu charakterisieren. Ein besonderes Augenmerk soll dabei auf die Analyse des verformungsabhängigen, lokalen Einsetzens von Verformungsmechanismen, sowie deren Charakteristika gelegt werden. Dies hat den Zweck, Randbedingungen für das gezielte Legierungsdesign austenitischer Stähle mit reduziertem Legierungsgehalt für Wasserstoffanwendungen abzuleiten. Dies wird durch die Untersuchung unterschiedlich legierter austenitischer CrNi-Stähle, ausgehend vom Gusszustand, über die Prozessierung, bis hin zur mechanischen Prüfung in Wasserstoffatmosphäre umgesetzt.

Aufgrund ihres Potentials zur Kosteneinsparung stellen auch Ni-freie austenitische Stähle eine attraktive Alternative zu dem Stahl AISI 316L dar. Durch die Substitution von Ni durch Mn, C und N lassen sich Stähle mit einem stabilen austenitischen Gefüge und herausragenden mechanischen Eigenschaften herstellen. Jedoch zeigen diese ebenfalls eine Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung. Dies wird in der Literatur meist auf die hohen Legierungsgehalte an N bzw. C+N zurückgeführt. Einerseits sorgen hohe C- und N-Gehalte zwar für eine sehr hohe Austenitstabilität, was als positiv für die Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung anzusehen ist. Andererseits ist aber wahrscheinlich, dass das Legieren mit N, sowie kombiniertes

Legieren mit C+N, wie in Kapitel 1.4 beschrieben, den HELP-Mechanismus der Wasserstoffversprödung begünstigt.

Zur Wasserstoffversprödung der hoch interstitiell legierten CrMn-Stähle existieren bislang kaum experimentelle Untersuchungen. Über die in diesen Stählen auf Mikrostrukturebene einsetzenden wasserstoffinduzierten Versagensmechanismen ist somit nur wenig bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit soll daher die Wasserstoffversprödung des C+N legierten CrMn-Stahls CN0.96 untersucht werden, um grundlegende Erkenntnisse über das wasserstoffinduzierte Versagensverhalten in diesem Legierungssystem zu gewinnen. Anhand von in Luft und in Druckwasserstoffatmosphäre mechanisch geprüften Proben des Stahls CN0.96 sollen dafür zunächst Charakteristika wasserstoffinduzierter Risse, sowie deren Auftreten in Abhängigkeit von mikrostrukturellen Gegebenheiten analysiert werden. Im Weiteren soll der direkte Einfluss von N auf das Versprödungsverhalten dieses Stahls untersucht werden. Dazu wird eine N-freie Modelllegierung des Stahls entwickelt, hergestellt und vergleichend zu dem Stahl CN0.96 werkstofftechnisch untersucht. Die werkstofftechnische Untersuchung schließt eine Charakterisierung der Mikrostruktur, des Verformungsverhaltens, sowie der wasserstoffinduzierten Schädigung ein. Aus den gewonnenen Erkenntnissen sollen grundlegende Schlussfolgerungen für die Nutzbarkeit von hoch interstitiell legierten CrMn-Stählen in Wasserstoffanwendungen gezogen werden. Zudem sollen Konsequenzen für die zukünftige Entwicklung neuer hoch interstitiell legierter CrMn-Stähle für Wasserstoffanwendungen formuliert werden.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1. Plastische Verformung austenitischer Stähle

Metallische Werkstoffe weisen in der Regel kristalline Strukturen auf, welche sich durch eine periodische Anordnung der Atome auszeichnen. Jede Kristallstruktur lässt sich aufgrund dieser Periodizität auf eine Einheitszelle reduzieren, welche die Anordnung der Atome definiert [171]. Der kristalline Aufbau wird durch unterschiedlich geartete Kristallbaufehler gestört. Diese werden als nulldimensionale (Leerstellen und Zwischengitteratome), eindimensionale (Versetzungen) und zweidimensionale (Korn- und Phasengrenzen) Kristallbaufehler bezeichnet. Die den eindimensionalen Kristallbaufehlern angehörenden Versetzungen spielen in metallischen Werkstoffen eine entscheidende Rolle, da die Erzeugung und Bewegung von Versetzungen die plastische Verformung von Metallen ermöglicht [116].

Bezüglich der Verformung unterscheidet man generell zwischen der reversiblen, elastischen Verformung und der irreversiblen, plastischen Verformung. Die elastische Verformung erfolgt durch die Auslenkung der Atome aus ihrer Gleichgewichtslage. Dabei erfordert eine kleine Auslenkung der Atome eine Kraft, welche proportional zur Auslenkung ist. Das daraus resultierende linear-elastische Verhalten lässt sich durch das HOOKE'sche Gesetz (Gleichung 2.1) mathematisch beschreiben [168]. Eine einachsige Zugspannung σ ruft eine von der Materialkonstanten E (Elastizitätsmodul) abhängige elastische Dehnung ε hervor [172].

$$\sigma = \varepsilon \cdot E \quad (2.1)$$

2.1.1. Mikrostrukturelle Mechanismen

Versetzungsbewegung

Bei Überschreiten der Streckgrenze eines Werkstoffs setzt die plastische Verformung ein, welche eine Umordnung der Atome zu Folge hat. Die plastische Verformung kann durch Versetzungsbewegung, Zwillingsbildung und Phasenumwandlung erfolgen [172]. Versetzungen stellen linienhafte Kristallbaufehler dar und werden durch ihren Burgers-Vektor b und ihr Linienelement s definiert. Der Burgers-Vektor beschreibt die Richtung und den Betrag, um den sich ein Kristallteil durch die Bewegung einer Versetzung verschiebt. Als Linienelement wird der Einheitsvektor tangential zur Versetzungslinie bezeichnet [116]. Die beiden Grenzfälle $b \perp s$ und $b \parallel s$ werden als Stufenversetzung bzw. Schraubenversetzung bezeichnet. Versetzungen deren Burgers-Vektor weder parallel, noch orthogonal zum Linienelement liegt, heißen gemischte Versetzungen und weisen sowohl Stufen-, als auch Schraubenkomponenten auf [39]. Die Bewegung von Versetzungen, auch Gleiten genannt, erfolgt auf bestimmten Gleitsystemen, welche sich aus Ebenen und Richtungen zusammensetzen. Die Schubspannung, die erforderlich ist, um Versetzungsgleiten in einem Gleitsystem zu initiieren, ist die Peierls-Spannung τ_p (Gleichung 2.2) [116, 173].

$$\tau_p = \frac{2G}{1-\nu} \exp\left(-\frac{2\pi}{(1-\nu)} \frac{d}{b}\right) \quad (2.2)$$

Diese sinkt mit einem steigenden Gleitebenenabstand d und einem sinkenden Burgers-Vektor b . Im kfz Kristallgitter des Austenits ist d für $\{111\}$ -Ebenen maximal und b mit $a/2\langle 110 \rangle$ in den dichtest gepackten $\langle 110 \rangle$ -Richtungen minimal. Daher ist im kfz Kristall die Peierls-Spannung in $\{111\}\langle 110 \rangle$ -Gleitsystemen am geringsten, wodurch die Versetzungsbewegung vorwiegend in diesen Gleitsystemen erfolgt [116]. Aus der Anzahl von vier nicht parallelen $\{111\}$ -Ebenen mit jeweils drei unabhängigen $\langle 110 \rangle$ -Gleitrichtungen ergeben sich insgesamt 12 voneinander unabhängige Gleitsysteme im kfz Kristall [171].

Mit Hilfe des Schmid'schen Schubspannungsgesetzes (Gleichung 2.3) lässt sich die aus einer am Kristall anliegenden Zugspannung σ resultierende Schubspannung τ in einem Gleitsystem berechnen [174].

$$\tau = \sigma \cdot \cos(\kappa) \cdot \cos(\lambda) \quad (2.3)$$

Durch κ wird der Winkel zwischen Zugrichtung und Gleitebenennormalen und durch λ der Winkel zwischen Zugrichtung und Gleitrichtung beschrieben [116]. Je größer der auch als Schmid-Faktor bezeichnete Term $m = \cos(\kappa) \cdot \cos(\lambda)$ ausfällt, desto höher ist die im Gleitsystem wirkende Schubspannung. In einem Polykristall beginnt die Versetzungsbewegung demnach in dem Kristallit, der aufgrund seiner Orientierung das Gleitsystem mit dem höchsten Schmid-Faktor enthält. Um die Versetzungsbewegung in einem Gleitsystem in Gang zu

bringen, ist die Überschreitung der kritischen Schubspannung τ_0 erforderlich. In Metallen mit kfz Kristallgitter liegt τ_0 immer über der mindestens für eine Versetzungsbewegung erforderlichen Peierls-Spannung τ_p [116, 172]. Dies kann mit der Wechselwirkung von Versetzungen untereinander und anderen Kristallbaufehlern erklärt werden. Versetzungen verursachen eine Verzerrung des Kristallgitters. Daraus resultieren elastische Spannungsfelder, welche die Versetzungsbewegung erschweren. Um eine Versetzung an anderen Versetzungen auf einem parallelen Gleitsystem vorbeizuführen, ist eine Passierspannung erforderlich, die mit sinkendem Abstand der Versetzungen steigt [116, 175]. Zusätzlich wird die Versetzungsbewegung durch Schneidprozesse zwischen Versetzungen verschiedener, nicht paralleler Gleitsysteme erschwert. In der schneidenden und der geschnittenen Versetzung werden dabei Stufen erzeugt, welche die Richtung und Dimension des Burgers-Vektors der jeweils anderen Versetzung aufweisen. Die Bildung dieser Stufen ist mit einem Anstieg der Versetzungsenergie verbunden, welche somit für den Schneidprozess aufgewendet werden muss [116]. Durch das Aufeinandertreffen von Versetzungen verschiedener Gleitsysteme können auch unbewegliche Lomer-Cottrell-Locks entstehen. Diese können von nachfolgenden Versetzungen nicht überwunden werden, sodass weitere sekundäre Gleitsysteme aktiviert werden müssen, um eine fortschreitende Verformung zu tragen. Dazu ist auch die Bildung neuer, beweglicher Versetzungen erforderlich [116]. Als Versetzungsquellen können Grenzflächen wie Korn- und Phasengrenzen, sowie bestehende Versetzungen fungieren. Der Entstehung neuer Versetzungen an bestehenden Versetzungen innerhalb eines Kristallits liegt das Modell der Frank-Read-Quelle zu Grunde [176]. Eine gleitfähige Versetzung, die an den Punkten A und B (Abbildung B. 6) durch unbewegliche Knoten mit anderen Versetzungen verankert ist, kann durch das Wirken einer Schubspannung ausbauchen, bis sich die Versetzungsteile hinter der Quelle zu einem Versetzungsring vereinigen. Die dabei entstandene, neue Versetzung A'B' kann wiederum ausbauchen und einen weiteren Versetzungsring erzeugen [172]. Der Anstieg der Versetzungsdichte, welcher mit der Entstehung neuer Versetzungen einher geht, verursacht eine zunehmende gegenseitige Behinderung der Versetzungsbewegung. Daraus folgt eine Erhöhung der erforderlichen Schubspannung im Verlauf einer plastischen Verformung, welche sich in Form der Verformungsverfestigung, auch Kaltverfestigung genannt, manifestiert [177].

Versetzungshindernisse, wie Lomer-Cottrell Locks, können von Schraubenversetzungen überwunden werden, indem diese durch Quergleiten ihre Gleitebene wechseln. Da der Wechsel der Gleitebene jedoch mit einer Verringerung des Schmid-Faktors verbunden ist, wird zur Erhaltung der Versetzungsbewegung eine höhere äußere Spannung erforderlich [116]. Die Fähigkeit zur Quergleitung besitzen nur vollständige Schraubenversetzungen. Im kfz Gitter kommt es jedoch unter einer Minimierung der Versetzungsenergie zur Aufspaltung von Versetzungen in Shockley-Partialversetzungen. Die auf die Länge L normierte Energie U einer Versetzung ist proportional zum Schubmodul und dem Quadrat des Burgers-Vektors (Gleichung 2.4). Die Aufspaltung einer Versetzung in Partialversetzungen mit $b^2 > b_1^2 + b_2^2$ führt daher zu einer

Reduzierung der Versetzungsenergie [116, 178].

$$\frac{U}{L} \propto Gb^2 \quad (2.4)$$

Im kfz Kristallgitter spaltet sich eine Versetzung mit dem Burgers-Vektor $b = \frac{a}{2}[1\bar{1}0]$ in Partialversetzungen mit $b_1 = \frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}]$ und $b_2 = \frac{a}{6}[1\bar{2}1]$ auf. Zwischen den Partialversetzungen herrscht eine abstoßende Wechselwirkung, sodass sie dazu bestrebt sind sich möglichst weit voneinander zu entfernen. Im Bereich zwischen den Partialversetzungen liegt eine zweidimensionale Störung der Kristallstruktur vor, welche als Stapelfehler bezeichnet wird. Im kfz Kristallgitter haben Stapelfehler die Struktur eines hdp Kristalls. Die Energie dieses Stapelfehlers wirkt einer Entfernung der Partialversetzungen voneinander entgegen [39]. Je höher die Stapelfehlerenergie (SFE) eines Metalls ist, desto geringer ist der Abstand der Partialversetzungen. Schraubenversetzungen verlieren durch die Aufspaltung in Partialversetzungen ihren reinen Schraubencharakter, weil ihr Burgers-Vektor und ihr Linienelement nicht mehr parallel zueinander liegen. Damit sind sie an eine definierte Gleitebene gebunden. Quergleitung kann nur erfolgen, wenn die Partialversetzungen zu einer vollständigen Versetzung rekombinieren. Dies kann durch das Anlegen einer Schubspannung erfolgen, welche sich mit einer sinkenden SFE erhöht [116]. Die hohe Aufspaltungsweite von Partialversetzungen in austenitischen Stählen mit niedriger SFE begünstigt daher planares Versetzungsgleiten. Das bedeutet, dass die Versetzungsbewegung vorwiegend in dem primären Gleitsystem stattfindet und die Versetzungen nur eine geringe Tendenz zeigen dieses zu verlassen [179, 180].

Zwillingsbildung

Neben dem Versetzungsgleiten kann eine plastische Verformung auch durch mechanische Zwillingsbildung erfolgen. Die mechanische Zwillingsbildung beschreibt eine Scherung von Teilen des Kristallgitters, welche in eine spiegelbildliche Anordnung versetzt werden (Abbildung B. 7) [177]. Die Orientierungsänderung entspricht dabei einer 180° -Rotation um die Normale der Spiegelebene. Die Spiegelebene wird als Zwillingslebene bezeichnet. Im kfz Kristall fungieren die $\{111\}$ -Ebenen als Zwillingslebenen, die Scherung erfolgt in $\langle 112 \rangle$ -Richtung. Diese Kombinationen von Ebenen und Richtungen werden auch als Zwillingsysteme bezeichnet. Mit zunehmender Distanz eines Atoms zur Zwillingslebene steigt der Weg, den das Atom bei der Zwillingsbildung zurücklegen muss. Da dies mit einem Anstieg der erforderlichen Energie verbunden ist, sind Zwillinge, mit Breiten im Bereich weniger Nanometer, meist sehr schmal [116]. Es kann jedoch zur Anordnung mehrerer paralleler Zwillinge in Stapeln kommen, welche Breiten im Mikrometerbereich erreichen [181, 182]. Im kfz Kristallgitter des Austenits zeigen Zwillingsgrenzen in der Regel einen kohärenten $\Sigma 3$ -Charakter. An diesen $\Sigma 3$ -Zwillingsgrenzen ist die ABC-ABC Stapelfolge des kfz Kristallgitters unterbrochen und zeigt eine CAB-C-BAC Stapelfolge. Dies lässt sich auch als eine 60° -Rotation um die $\langle 111 \rangle$ -Kristallachse beschrei-

ben [183].

Die mechanische Zwillingsbildung lässt sich durch eine bestimmte Konstellation von Versetzungsstrukturen beschreiben. Die gemeinsame Anordnung mehrerer $\frac{a}{6}\langle 112 \rangle$ -Partialversetzungen auf aufeinanderfolgenden, parallelen $\{111\}$ -Ebenen erzeugt einen Zwilling [184]. Der Grenzfall von zwei Partialversetzungen auf benachbarten $\{111\}$ -Ebenen stellt einen zwei Atomlagen dicken Zwilling dar, welcher durch die Anlagerung weiterer Partialversetzungen wächst [116]. Die Zwillingsbildung erfolgt daher vorwiegend in Metallen mit ausgeprägter Stapelfehlerbildung [184]. Die Schubspannung, welche zur Zwillingsbildung erforderlich ist, übersteigt die für die Versetzungsbewegung erforderliche kritische Schubspannung. Durch die im Verlauf einer Verformung zunehmende Behinderung der Versetzungsbewegung kann diese jedoch erreicht werden, sodass es zur Zwillingsbildung kommt [185].

Zwillingsgrenzen stellen Hindernisse für die Versetzungsbewegung dar. So tragen Zwillingsgrenzen, ähnlich wie Korngrenzen gemäß der Hall-Petch Beziehung, zur Verfestigung bei, welche mit der Zwillingsdichte zunimmt [185]. Im Zuge einer Verformung setzt die Zwillingsbildung zunächst in dem Zwillingssystem ein, auf das die höchste Schubspannung wirkt. Die wirkende Schubspannung resultiert zum einen gemäß dem Schmid'schen Schubspannungsgesetz aus der Orientierung eines Kristallits relativ zur Belastungsrichtung und zum anderen aus lokalen Spannungskonzentrationen im Gefüge [186]. Meist entstehen die Zwillinge zunächst in parallelen Zwillingssystemen und wachsen dann gleichzeitig durch ein Korn. Begrenzt wird das Wachstum der Zwillinge dabei durch Korngrenzen. Im Zuge einer weiteren Verformung werden zusätzliche Zwillingssysteme aktiviert, sodass Schnittpunkte von Zwillingen verschiedener Systeme entstehen. Infolge der dadurch steigenden Zwillingsdichte reduziert sich die freie Weglänge von Versetzungen, was eine starke Verfestigung mit sich bringt [182].

Verformungsinduzierte Phasenumwandlungen

Ein der Zwillingsbildung ähnlicher Verformungsmechanismus ist die verformungsinduzierte Phasenumwandlung. Dabei handelt es sich, wie bei der mechanischen Zwillingsbildung, um eine diffusionslose Scherung des Kristallgitters, die in diesem Fall eine Phasenumwandlung mit sich bringt. Bei der verformungsinduzierten Phasenumwandlung in metastabilen austenitischen Stählen wird das kfz Kristallgitter des Austenits (γ) in den thermodynamisch stabileren krz α -Martensit oder hdp ε -Martensit umgewandelt. Die Phasenumwandlung findet oberhalb der Martensitstarttemperatur statt, indem die thermodynamische Triebkraft zur Phasenumwandlung um eine mechanische Triebkraft ergänzt wird (vgl. Kapitel 1.3) [187]. Generell wird dabei zwischen der spannungsunterstützten und der dehnungsinduzierten Martensitbildung unterschieden. Im Falle der spannungsunterstützten Martensitbildung liefert eine mechanische Spannung die entscheidende Triebkraft zur Phasenumwandlung, während die dehnungsinduzierte Martensitbildung auf Kristalldefekten beruht, welche durch eine plastische Verformung

des Austenits entstehen [188, 189]. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Bezeichnung *verformungsinduzierter Martensit* (oder auch Verformungsmartensit) dient als Sammelbegriff für den im Zuge einer plastischen Verformung spannungsunterstützt und dehnungsinduziert entstehenden Martensit.

In der Literatur werden verschiedenste Theorien und Mechanismen zur Nukleation von Verformungsmartensit in austenitischen Stählen beschrieben [158, 188–192]. Die meisten Autoren benennen drei unterschiedliche Grundformen der verformungsinduzierten Martensitumwandlung [193]:

- $\gamma \rightarrow \varepsilon$
- $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha$
- $\gamma \rightarrow \alpha$

Das Einsetzen dieser sogenannten Umwandlungssequenzen hängt maßgeblich von der SFE und der thermodynamischen Stabilität der Produktphase ab. Wie zuvor beschrieben, erzeugen Stapelfehler im kfz Kristallgitter des Austenits hdp Strukturen. Genauer gesagt ist dies der Fall, wenn sich Partialversetzungen auf jeder zweiten $\{111\}$ -Ebene des kfz Kristallgitters anordnen. Dies kommt einer Scherung des kfz Kristallgitters in den $\{111\}$ -Ebenen, entlang der $\langle 112 \rangle$ -Richtungen gleich. Ein einzelner Stapelfehler bildet dabei einen hdp ε -Martensit Embryo, mit einer Dicke von zwei Atomebenen [65, 191]. Aus diesem Zusammenhang leitet sich die in Kapitel 1.3 beschriebene, starke Abhängigkeit der SFE von der thermodynamischen Triebkraft für eine $\gamma \rightarrow \varepsilon$ -Umwandlung ab. In austenitischen Stählen mit einer hohen Triebkraft $\Delta G_{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ und analog dazu niedrigen SFE, verursachen die während eines Verformungsprozesses entstehenden Versetzungen durch ihre Aufspaltung die Bildung von ε -Martensit. Nach OLSON und COHEN [65] ist dabei die Scherung des Kristallgitters durch das gleichzeitige Aufspalten einer Gruppe von Versetzungen, welche sich jeweils zwei $\{111\}$ -Ebenen von einander entfernt befinden, energetisch günstiger, als das Aufspalten einzelner Versetzungen. ε -Martensit entsteht so in Form von Bändern entlang der $\{111\}$ -Ebenen des kfz Kristallgitters. SPENCER et al. [194] beziffern die Breite dieser ε -Bänder in austenitischen CrNi-Stählen auf etwa 100 nm.

In hochmanganhaltigen Stählen mit niedriger SFE trägt die Entstehung hoher Gehalte an ε -Martensit zu einer starken Verfestigung bei [195, 196]. Ähnlich wie Verformungszwillinge stellt auch ε -Martensit ein wirksames Hindernis für die Versetzungsbewegung dar [197].

In austenitischen CrNi-Stählen hingegen fungiert ε -Martensit als Zwischenprodukt bei der Entstehung des thermodynamisch stabileren α -Martensits, beschrieben durch die Umwandlungssequenz $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha$. α -Martensit nukleiert bevorzugt an Schnittpunkten von ε -Bändern unterschiedlicher $\{111\}/\langle 112 \rangle$ -Systeme oder an Schnittpunkten von ε -Bändern mit Verformungszwillingen oder aktiven Gleitsystemen. Von dort aus breitet sich der

α -Martensit entlang der ε -Bänder aus [194, 198]. Die Entstehung von ε -Martensit und dessen Umwandlung in α -Martensit während eines Verformungsvorgangs ist als dynamischer Prozess zu verstehen. An entstandenem ε -Martensit kommt es rasch zur Nukleation und zum Wachstum von α -Martensit. Gleichzeitig entsteht an anderer Stelle weiterer ε -Martensit, welcher neue Nukleationsstellen für α -Martensit bereitstellt und nachfolgend umwandelt. Als Konsequenz sind während des gesamten Verformungsprozesses nur geringe Gehalte an ε -Martensit präsent, während der Gehalt an α -Martensit mit zunehmender Verformung ansteigt [192, 199].

Eine direkte Umwandlung des Austenits in α -Martensit kann sowohl an Stelle der $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha$ -Umwandlungssequenz erfolgen, als auch parallel dazu einsetzen. Diese $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlungssequenz wird insbesondere in austenitischen Stählen mit hoher Stapelfehlerenergie beobachtet, in denen die Bildung von ε -Martensit aufgrund seiner geringen thermodynamischen Stabilität ungünstig ist [192, 200]. Untersuchungen von HEDSTRÖM et al. [201] zeigen, dass die Nukleation von α -Martensit Embryos an Versetzungsaufstauungen erfolgen kann und das Zusammenwachsen solcher Embryos Martensit mit einer blockartigen Morphologie erzeugt. GOODCHILD et al. [202] berichteten außerdem von einer Abhängigkeit der Umwandlungssequenz von der Kornorientierung relativ zur Lastrichtung. Sie wiesen nach, dass es in Körnern, deren $\langle 001 \rangle$ -Richtungen näherungsweise parallel zur Lastrichtung orientiert sind, zur direkten $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung kommt, während die Umwandlung in benachbarten, anders orientierten Körnern als $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha$ erfolgt.

Die Entstehung von α -Martensit während einer Verformung geht mit einer starken Verfestigung einher, welche auf unterschiedliche Faktoren zurückzuführen ist. Da das krz Kristallgitter des α -Martensits eine höhere inhärente Festigkeit hat, als das kfz Kristallgitter des Austenits, nimmt mit zunehmendem Gehalt an α -Martensit die Gesamtfestigkeit des Stahls zu. Zudem stellen die γ/α -Grenzflächen Hindernisse für die Versetzungsbewegung dar und tragen so zu einer Verfestigung bei [203]. Aus den unterschiedlichen Packungsdichten der an der Phasenumwandlung beteiligten Kristallgitter, resultiert eine Volumenzunahme von etwa 3% infolge der Umwandlung [204]. Um diese zu akkommodieren, entstehen Versetzungen im Austenit in der Nähe der γ/α -Grenzflächen. Auch diese Versetzungen leisten einen Beitrag zur Verfestigung [192, 205].

2.2. Hoch interstitiell legierte nichtrostende austenitische Stähle

Nichtrostende austenitische Stähle mit hohen Gehalten an Kohlenstoff und Stickstoff zeichnen sich im Vergleich zu konventionellen austenitischen CrNi-Stählen durch erheblich bessere

mechanische Eigenschaften und eine hohe Austenitstabilität aus. Dies ist auf eine starke Mischkristallverfestigung und Stabilisierung der austenitischen Phase durch Kohlenstoff und Stickstoff zurückzuführen. Kohlenstoff und Stickstoff liegen in diesen Stählen in Gehalten von bis zu etwa 1 Ma.-%, interstitiell gelöst in den Oktaederlücken des kfz Mischkristalls vor. Möglich ist dies durch die im Vergleich zu Eisen (0,248 nm) kleinen Atomdurchmesser von Kohlenstoff (0,154 nm) und Stickstoff (0,148 nm) [31].

Eine Schwierigkeit bei der Auslegung und Herstellung von hoch mit Kohlenstoff und Stickstoff legierten Stählen resultiert aus der geringen Stickstofflöslichkeit von Eisenschmelzen. Diese beträgt im binären System Fe-N bei 1600 °C nur ca. 0,045 Ma.-%, wohingegen die Kohlenstofflöslichkeit im System Fe-C bei gleicher Temperatur etwa 5,5 Ma.-% beträgt [206]. Zusätzlich weist der δ -Ferrit, welcher in beiden Systemen die primär aus der Schmelze erstarrende Phase ist, eine geringere Kohlenstoff- und Stickstofflöslichkeit auf, als die Schmelze. Im Zuge der Erstarrung kommt es dadurch zu einer Verringerung der Löslichkeiten, was im Fall von Kohlenstoff dazu führt, dass Graphit oder Karbide ausgeschieden werden. Stickstoff hingegen rekombiniert zu molekularem N_2 und entweicht gasförmig aus der erstarrenden Schmelze. Zur schmelzmetallurgischen Herstellung von Stählen mit hohen Stickstoffgehalten ist es daher erforderlich die Stickstofflöslichkeit von Schmelze und δ -Ferrit zu erhöhen, beziehungsweise die primäre Erstarrung von δ -Ferrit zu vermeiden [31, 207]. Die Erhöhung der Stickstofflöslichkeit kann über eine Steigerung des Stickstoffpartialdrucks erreicht werden. Jedoch erhöht sich der technische Aufwand für eine Erschmelzung unter erhöhtem Druck enorm. Alternativ können zur Steigerung der Stickstofflöslichkeit Legierungselemente eingesetzt werden, welche die Stickstoffaktivität senken und dadurch die Stickstofflöslichkeit steigern. Diesen Effekt haben die Elemente W, Mo, Mn, Cr, Nb, V und Ti, hier aufsteigend nach ihrer Wirksamkeit sortiert. Von diesen Elementen sind jedoch jene, die eine hohe Affinität zu Stickstoff aufweisen und daher schwer aufzulösende Nitride bilden, nicht sinnvoll nutzbar. Dies betrifft Nb, V und Ti. Als Hauptlegierungselemente in hoch interstitiell legierten austenitischen Stählen dienen daher Cr und Mn, welche beide die Stickstofflöslichkeit erhöhen. Durch ausreichend hohe Cr-Gehalte wird eine Korrosionsbeständigkeit herbeigeführt und Mn trägt zur Stabilisierung der austenitischen Phase bei [207, 208].

Mit dem Ziel eine möglichst starke Mischkristallverfestigung und hohe Austenitstabilität zu erreichen, wird angestrebt maximal hohe Kohlenstoff- und/oder Stickstoffgehalte interstitiell im FeCrMn-Mischkristall in Lösung zu bringen. Durch alleiniges Legieren mit Kohlenstoff lässt sich die Schwierigkeit der Lösung von Stickstoff in der Stahlschmelze vermeiden. Dies wird beispielsweise bei TWIP-Stählen (System FeMnCX) praktiziert. Zudem geht nach SPEIDEL und UGGOWITZER [209] von Kohlenstoff eine deutlich stärkere Stabilisierung des Austenits aus, als von Stickstoff. Jedoch resultiert das alleinige Legieren mit Kohlenstoff in Cr-legierten Güten in der Ausscheidung chromreicher Karbide des Typs $M_{23}C_6$, woraus negative Konsequenzen für die Korrosionsbeständigkeit und die Zähigkeit folgen. In einem Stahl mit 18 Ma.-% Cr für die

Korrosionsbeständigkeit und 18 Ma.-% Mn zur Stabilisierung des Austenits lässt sich durch Legieren mit Kohlenstoff kein homogen austenitisches Gefüge einstellen [208, 210]. Durch das ergänzende Zulegieren von Stickstoff lässt sich in diesem System jedoch ein homogenes Austenitgebiet stabilisieren. Die Zugabe von 0,6 Ma.-% N ermöglicht es bei einer Temperatur von 1100 °C etwa 1,1 Ma.-% C+N im Austenit zu lösen. Die Stickstofflöslichkeit der Schmelze ist in diesem Legierungsbereich ausreichend hoch, um eine Erschmelzung bei Atmosphärendruck zu erlauben. Zudem erfolgt die Erstarrung bei Kohlenstoffgehalten $>0,25$ Ma.-% vollständig austenitisch, sodass kein Ausgasen von Stickstoff während der Erstarrung eintritt [208].

Aus technologischer Sicht erweist es sich generell als sinnvoll, die im homogenen Austenitgebiet durchzuführende Lösungsglühbehandlung bei möglichst tiefen Temperaturen anzusetzen, da sich mit steigender Temperatur die Gefahr der Grobkornbildung erhöht und höhere Kosten für den Betrieb der Wärmebehandlungsaggregate anfallen [67]. Das homogene Austenitgebiet wird in Richtung tiefer Temperaturen durch die Stabilitätsbereiche von Karbiden und Nitriden begrenzt. Im Bereich hoher Kohlenstoffgehalte werden $M_{23}C_6$ -Karbide ausgeschieden, im Bereich hoher Stickstoffgehalte M_2N -Nitride [208]. Die Entstehung beider Ausscheidungstypen ist unerwünscht, da sie zum einen die Matrixgehalte von Chrom, Kohlenstoff und Stickstoff reduzieren und zum anderen die Zähigkeit herabsetzen können. Je tiefer das Austenitgebiet liegt, desto niedriger sind die Temperaturen, bei denen die Stabilitätsbereiche der Ausscheidungen während der Abkühlung von Lösungsglüh Temperatur durchlaufen werden. Infolge der bei niedrigerer Temperatur reduzierten Ausscheidungskinetik sinkt dadurch die Gefahr der Entstehung von Ausscheidungen, insbesondere in dickwandigen Bauteilen. Die minimale Lösungsglüh Temperatur wird durch das C/N-Verhältnis beeinflusst. Über ein optimales C/N-Verhältnis lässt sich daher die Gefahr der Ausscheidungsbildung minimieren [211]. Aufgrund des höheren Metall/Metalloid Verhältnisses ist die Ausscheidung von $M_{23}C_6$ -Karbiden besonders kritisch für die Chromverarmung der Matrix und die damit verbundene Herabsetzung der Korrosionsbeständigkeit. Auch hier erweist sich allerdings das kombinierte Legieren mit Kohlenstoff und Stickstoff als vorteilhaft. Da $M_{23}C_6$ -Karbide keine Löslichkeit für Stickstoff haben, verzögert sich deren Keimbildung durch die Anwesenheit von Stickstoff in der Matrix [31].

2.2.1. Elektronenstruktur

Wie bereits im Kontext der Wasserstoffversprödung austenitischer Stähle aufgegriffen (vgl. Kapitel 1.4.1), beeinflussen interstitiell gelöste Elemente die Anzahl der freien Elektronen. Die Anzahl freier Elektronen wirkt sich auf den Charakter der interatomaren Bindungen im Kristallgitter aus. Eine geringe Anzahl freier Elektronen fördert einen kovalenten Bindungscharakter, welcher zu einem eher spröden Materialverhalten führt. Eine hohe Anzahl freier Elektronen hingegen begünstigt einen metallisch-duktilen Bindungscharakter und bewirkt

eine höhere Zähigkeit und Nahordnung. Eine hohe Nahordnung wirkt der Bildung von Atomclustern entgegen und führt zu einer gleichmäßigen Verteilung der Legierungselemente [31, 207]. Dies bezieht sich auf die Verteilung der Legierungselemente auf atomarer Größenskala und ist weitgehend unabhängig von den in Kapitel 1.3 beschriebenen Seigerungsphänomenen [208].

Von GAVRILJUK et al. konnte durch ab initio-Simulationen und konduktive Elektronen-Spin-Resonanz-Messungen (CESR) nachgewiesen werden, dass in den binären Systemen Fe-C und Fe-N im kfz Kristallgitter eine Erhöhung der Anzahl freier Elektronen von Stickstoff ausgeht, während Kohlenstoff diese kaum beeinflusst [154, 212]. Ähnliche Beobachtungen wurden auch in CrMn-legierten austenitischen Stählen gemacht. Zudem konnte nachgewiesen werden, dass kombiniertes Legieren mit C+N eine signifikant stärkere Erhöhung der Anzahl freier Elektronen herbeiführt, als alleiniges Legieren mit Stickstoff. Gleiches gilt für die resultierende Nahordnung [213]. Betrachtungen der Anzahl freier Elektronen in Legierungen mit verschiedenen C+N-Gehalten kamen zu dem Ergebnis, dass die Anzahl freier Elektronen für bestimmte C/N Verhältnisse und C+N Summen maximal wird. In dem Legierungssystem mit 18 Ma.-% Cr und 18 Ma.-% Mn wird die höchste Anzahl freier Elektronen bei in Summe 0,96 Ma.-% C+N und einem C/N-Verhältnis von 0,56 beobachtet [207, 214]. Unter den substituierten Legierungselementen führen Elemente, die im Periodensystem der Elemente (PSE) links von Eisen liegen, zu einer Reduzierung der Anzahl freier Elektronen. Darunter befinden sich auch die zur Erzeugung einer Korrosionsbeständigkeit bzw. zur Steigerung der Stickstofflöslichkeit eingesetzten Elemente Cr und Mn. Elemente wie Co, Ni und Cu, welche im PSE rechts neben Eisen verortet sind und die Stickstofflöslichkeit senken, erhöhen die Anzahl freier Elektronen [31]. Analog zur Steigerung oder Verringerung der Anzahl freier Elektronen verhält sich der Einfluss der substituierten Legierungselemente auf die Nahordnung. In Cr-legierten austenitischen Stählen wird durch Zulegieren von Stickstoff die Nahordnung erhöht, während das Zulegieren von Kohlenstoff eine Clusterbildung fördert. Diese Cluster bestehen aus Ansammlungen einiger hundert Cr- und C-Atome im Nanometerbereich. Durch die Erhöhung der Cr- und C-Gehalte kommt es zum Anwachsen der Cluster und zur Bildung von Ausscheidungen durch die lokale Überschreitung der Löslichkeit. Als Konsequenz zeigen stickstofflegierte Stähle gegenüber kohlenstofflegierten Stählen eine verzögerte Tendenz zur Ausscheidungsbildung. Die durch das Legieren mit N oder C+N herbeigeführte Nahordnung gilt als eine Ursache dafür, dass sich große Mengen Kohlenstoff ausscheidungsfrei zulegieren lassen [154, 207, 215].

2.2.2. Mechanische Eigenschaften

Das Legieren mit Kohlenstoff und Stickstoff erlaubt eine erhebliche Steigerung von Streckgrenze und Zugfestigkeit, ohne dabei Zähigkeit und Duktilität signifikant zu reduzieren. Letz-

teres ist auf den gestärkten metallisch-duktilen Bindungscharakter, infolge der hohen Anzahl freier Elektronen zurückzuführen. Die Festigkeitssteigerung kann primär mit der von Kohlenstoff und Stickstoff ausgehenden Mischkristallverfestigung begründet werden. Der Effekt der Mischkristallverfestigung beruht auf einer Erhöhung der für die Versetzungsbewegung notwendigen Schubspannung durch im Kristallgitter gelöst vorliegende Fremdatome, welche eine Gitterverzerrung herbeiführen [172]. Die Wirkung von Kohlenstoff und Stickstoff auf die Mischkristallverfestigung wird als etwa zehnmal so stark beschrieben, wie die Wirkung substituierter Legierungselemente [216]. Die Wirkung von Stickstoff ist dabei geringfügig stärker als die Wirkung von Kohlenstoff, was auf eine stärkere Gitterverzerrung durch Stickstoff zurückgeführt wird [31, 217].

Das starke Verfestigungsvermögen resultiert neben der Mischkristallverfestigung aus einer Kombination von planarem Versetzungsgleiten und Zwillingsbildung während der Verformung. Planares Versetzungsgleiten wird üblicherweise mit einer niedrigen SFE in Verbindung gebracht, da das Quergleiten aufgespaltener Versetzungen erschwert ist und diese somit an ihre Gleitebenen gebunden sind. Jedoch zeigen verschiedene C+N legierte austenitische Stähle unabhängig von ihrer SFE eine starke Neigung zu planarem Versetzungsgleiten. GEROLD und KARNTHALER [152] konnten dies auf die hohe Nahordnung in diesen Stählen zurückführen. Mit steigender Nahordnung nimmt die Tendenz zum planaren Versetzungsgleiten zu [31]. Die starke Verfestigung, welche aus dem planaren Versetzungsgleiten resultiert, wird auf die Entstehung von Lomer-Cottrell Locks zurückgeführt. Diese entstehen an den Schnittpunkten verschiedener Gleitsysteme und können von nachfolgenden Versetzungen nicht überwunden werden (vgl. Kapitel 2.1) [116, 218]. Bei höheren Dehnungen leistet die Zwillingsbildung einen signifikanten Beitrag zur Verfestigung. Infolge der zunehmenden Verfestigung, kann die zur Versetzungsbewegung erforderliche Spannung lokal über der zur Aktivierung eines Zwillingsystems erforderlichen Spannung liegen, woraus die Zwillingsbildung resultiert. Dabei ist eine Abhängigkeit von der SFE zu beobachten, da die kritische Spannung zur Zwillingsbildung von der SFE abhängt. Je niedriger die SFE ist, desto eher kommt es im Zuge der Verformung zur Zwillingsbildung [31, 219].

Im Bereich tiefer Temperaturen zeigen C+N-legierte austenitische Stähle, anders als C-legierte austenitische Stähle, sowohl im Zugversuch, als auch im Kerbschlagbiegeversuch einen Spröduktile-Übergang [208]. Dieses Verhalten ist von stickstofflegierten austenitischen Stählen bekannt und geht mit einem spaltbruchähnlichen Versagen entlang der $\{111\}$ -Gleitebenen einher [220, 221]. Zu beobachten sind eine starke Versetzungsaktivität in den $\{111\}$ -Ebenen, sowie eine hohe Versetzungsdichte in der Umgebung der Bruchfläche. Begründet wird dieser sogenannte Quasi-Spaltbruch mit einer Zunahme der Anzahl freier Elektronen mit sinkender Temperatur, woraus eine gesteigerte Lokalisation und Mobilität der Versetzungen resultiert. Dadurch kommt es bereits bei geringen Dehnungen zur Akkumulation von Versetzungen in den $\{111\}$ -Ebenen, welche sich zu Mikrorissen vereinen und das makroskopisch betrachtet spröde Versagen einleiten [125, 222]. Dieser Bruchvorgang weist bemerkenswerte Parallelen zur Wasserstoffversprödung austenitischer Stähle auf, sodass analog zur HELP-Theorie von

einem Versagen durch "nitrogen-enhanced localized plasticity" gesprochen wird [223].

2.3. Methoden zur Analyse des lokalen Verformungsverhaltens

Das Erstarrungs- und Seigerungsverhalten austenitischer Stähle verursacht eine inhomogene Verteilung der Legierungselemente in der Mikrostruktur dieser Stähle. Aus dem Einfluss der Legierungselemente auf Materialeigenschaften wie Austenitstabilität und SFE, resultiert folglich eine Diskrepanz zwischen den lokalen Materialeigenschaften und den globalen Materialeigenschaften. Die globalen Materialeigenschaften lassen sich auf Basis der globalen chemischen Zusammensetzung, zum Beispiel mit den im Kapitel 1.3 beschriebenen Ansätzen, berechnen. Analog dazu bedarf es für die Berechnung der lokalen Materialeigenschaften einer Kenntnis der lokalen chemischen Zusammensetzung. Um darüber hinaus eine Korrelation der lokalen Materialeigenschaften mit dem lokalen Verformungsverhalten zu ermöglichen, sind Methoden zur Analyse von Verformungsstrukturen erforderlich. In diesem Kapitel sollen daher Verfahren zur orts aufgelösten Analyse der chemischen Zusammensetzung und Mikrostruktur vorgestellt werden.

2.3.1. Energiedispersive Röntgenspektrometrie

Die energiedispersive Röntgenspektrometrie (EDX) ist ein verbreitetes Verfahren zur orts aufgelösten Messung der chemischen Zusammensetzung im Rasterelektronenmikroskop (REM). Die Messmethode basiert auf der bei der Interaktion des Elektronenstrahls des REM mit den Atomen des Probenmaterials entstehenden Röntgenstrahlung. Diese Röntgenstrahlung entsteht einerseits durch die Abbremsung der in das Probenmaterial eintretenden Elektronen (Bremsstrahlung) und andererseits durch den Elektronenübergang von äußeren auf innere Elektronenschalen innerhalb der Elektronenhüllen der Atome des Probenmaterials (charakteristische Röntgenstrahlung). Während das Spektrum der Bremsstrahlung einen kontinuierlichen Verlauf aufweist, welcher in seinem Erscheinungsbild weitgehend unabhängig vom Probenmaterial ist, zeigt die charakteristische Röntgenstrahlung elementspezifische Intensitätsmaxima (Abbildung B. 8) [224].

Zur Entstehung von charakteristischer Röntgenstrahlung kann es kommen, wenn die energiereichen Elektronen des einfallenden Elektronenstrahls Elektronen der Atome des Probenmaterials durch Stoßreaktionen aus ihren Elektronenschalen heraus schlagen. Voraussetzung dafür ist, dass die Energie der einfallenden Elektronen E_0 die kritische Ionisierungsenergie

E_c , entsprechend der Bindungsenergie zwischen dem Atomkern und einem Elektron der K-, L-, M- und/oder N-Schale, übersteigt [225]. Das Herausschlagen eines Elektrons aus einer dieser Elektronenschalen hat eine Leerstelle in dieser Elektronenschale zur Folge und versetzt das Atom in einen instabilen Zustand. Die entstandene Leerstelle wird daher unmittelbar durch den Übergang eines Elektrons von einem höheren Energieniveau aufgefüllt. Bei diesem Vorgang geht das Elektron von einem höheren auf ein niedrigeres Energieniveau über. Die zwischen den beteiligten Elektronenschalen herrschende Energiedifferenz wird dabei entweder durch die Emission eines Elektrons von einer außen liegenden Elektronenschale abgegeben (Auger-Elektron) oder in Form von charakteristischer Röntgenstrahlung freigesetzt [224]. Die Energie und die Wellenlänge dieser freigesetzten Röntgenstrahlung ist spezifisch für jedes Element und die an dem Elektronenübergang beteiligten Elektronenschalen. Durch die Messung der Energie (oder der Wellenlänge) der charakteristischen Röntgenstrahlung in einem geeigneten Detektor kann somit auf die im Probenmaterial vorliegenden Elemente geschlossen werden [225].

Anhand der charakteristischen Röntgenstrahlung lassen sich auch quantitative Aussagen über die chemische Zusammensetzung des Probenmaterials treffen, da die für die charakteristische Röntgenstrahlung eines Elements gemessene Intensität proportional zur Konzentration dieses Elements im Probenmaterial ist. Die für ein Element gemessene Intensität wird jedoch auch durch alle weiteren im Interaktionsvolumen vorliegenden Elemente beeinflusst. Dies geschieht durch den Einfluss der Elemente auf die Elektronenstreuung und -abbremung, welche vorwiegend durch die Ordnungszahl Z kontrolliert wird, durch die Absorption von Röntgenstrahlung und durch die Entstehung sekundärer charakteristischer Röntgenstrahlung durch Röntgenfluoreszenz. Eine Bereinigung dieser Einflüsse auf das Messergebnis wird im Rahmen der sogenannten ZAF-Korrektur durch in der eingesetzten Messsoftware implementierte Algorithmen vorgenommen [225]. Um die Mengenverhältnisse der im Probenmaterial vorhandenen Elemente zu berechnen, werden die korrigierten Intensitäten der einzelnen Elemente zueinander ins Verhältnis gesetzt. Dabei werden Gewichtungsfaktoren (k -Faktoren) eingerechnet, welche im Wesentlichen berücksichtigen, dass Elemente bei gleicher Mengenkonzentration mit einer unterschiedlich starken Emission von Röntgenstrahlung auf Elektronenbeschuss reagieren. Die Gewichtungsfaktoren werden durch die Vermessung von Standards mit bekannter chemischer Zusammensetzung ermittelt, bzw. aus Materialdatenbanken entnommen [226].

Eine auf diese Weise bestimmte chemische Zusammensetzung gilt für das Materialvolumen, aus dem durch die Interaktion mit dem Elektronenstrahl charakteristische Röntgenstrahlung emittiert wurde. Dieses Materialvolumen ist erheblich größer als das Volumen, aus dem Sekundärelektronen und Rückstreuelektronen stammen, welche im REM üblicherweise zur Bildgebung genutzt werden (vgl. Abbildung B. 9). Die Größe des Interaktionsvolumens hängt maßgeblich von der Energie der einfallenden Elektronen E_0 , sowie von Ordnungszahl Z , der Atommasse A und der Dichte ρ des Probenmaterials ab. Mit sinkender Dichte und zunehmendem E_0 steigt die Größe des Interaktionsvolumens tendenziell an [225]. Die Längenausdehnung des Interaktionsvolumens orthogonal zur Probenoberfläche R_{K-O} lässt sich mit der

Gleichung von KANAYA und OKAYAMA [227] (Gleichung 2.5) bestimmen. Für reines Eisen und $E_0=20$ keV beträgt R_{K-O} etwa $1,6 \mu\text{m}$. Die maximale Tiefe aus der die charakteristische Röntgenstrahlung eines Elements mit der kritischen Ionisierungsenergie E_c stammt, lässt sich mit einer modifizierten Form der Gleichung von KANAYA und OKAYAMA berechnen (Gleichung 2.6) [225].

$$R_{K-O} = 27,6 \frac{A}{Z^{0,89} \rho} E_0^{1,67} \quad (2.5)$$

$$R_{K-O \text{ mod}} = 27,6 \frac{A}{Z^{0,89} \rho} (E_0^{1,67} - E_c^{1,67}) \quad (2.6)$$

Mit den Gleichungen 2.5 und 2.6 berechnete Werte können auch als Näherungswerte für die Durchmesser der signalgebenden Materialvolumina angesehen werden und liefern somit einen Anhaltspunkt für das laterale Auflösungsvermögen von EDX-Messungen [225].

Genauere Informationen über die Dimensionen des Interaktionsvolumens lassen sich durch Monte-Carlo-Simulationen erlangen. Bei dieser Simulationsmethode werden die Bahnen, die einfallende Elektronen im Probenmaterial zurücklegen, durch die Simulation mehrerer aufeinanderfolgender Streuprozesse berechnet. Die wichtigsten Parameter der Streuprozesse, wie Streuwinkel, Energieverlust und freie Weglänge werden dabei für jedes einzelne Streueignis mit Zufallszahlen und Wahrscheinlichkeitsfunktionen bestimmt [224, 228]. Dies umfasst sowohl die elastische, als auch die inelastische Streuung von Elektronen. Bei der elastischen Streuung wird ein Elektron durch die Interaktion mit dem elektrischen Feld eines Atomkerns ohne einen signifikanten Verlust kinetischer Energie von seiner Bahn abgelenkt. Die inelastische Streuung erfolgt durch die Interaktion mit den elektrischen Feldern der Elektronen des Probenmaterials und hat neben einer Änderung der Bewegungsrichtung auch den Verlust kinetischer Energie zur Folge [224]. Für vorgegebene Parameter, wie Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls und Zusammensetzung des Probenmaterials, lässt sich durch die Simulation der Bewegungsbahnen einer Vielzahl (10^3 - 10^5) von Elektronen das Interaktionsvolumen des Elektronenstrahls in Probenvolumen abbilden. Zudem wird bei der Simulation die durch inelastische Streuprozesse von Elektronen u.a. entstehende Röntgenstrahlung berechnet, sodass die räumliche Verteilung der Röntgenemission im Interaktionsvolumen ersichtlich wird [229]. Dadurch lässt sich zeigen, dass die Intensität der entstehenden charakteristischen Röntgenstrahlung stark über die Tiefe und den Radius des Interaktionsvolumens variiert. Die in Abbildung (Abbildung B.10) dargestellte Simulation der im Interaktionsvolumen eines austenitischen CrNi-Stahls emittierten charakteristischen Röntgenstrahlung zeigt, dass die Emission der Röntgenstrahlung in einer Tiefe von ca. 200 nm ein Maximum aufweist. Anhand der radialen Verteilung ist ersichtlich, dass ein Großteil der Röntgenstrahlung im Radius von ca. 100 nm um die Achse des einfallenden Elektronenstrahls entsteht [230]. Aus diesem Grund wird bei der Messung von ein- und zweidimensionalen Elementverteilungen häufig der Abstand der einzelnen Messpunkte so gewählt, dass eine teilweise Überlappung der Interaktionsvolumina benachbarter Messpunkte entsteht [231].

Zur Messung von zweidimensionalen Elementverteilungen wird der Elektronenstrahl in Form eines Rasters mit definierter Auflösung über die Probenoberfläche gelenkt. Dabei wird an jedem Punkt des Rasters ein Röntgenspektrum aufgenommen. Durch die Quantifizierung dieser Röntgenspektren entsteht für jedes Element eine $n \times m$ Matrix mit der Elementkonzentration an jedem Messpunkt. Mit diesen Elementverteilungsdaten kann die lokale chemische Zusammensetzung anhand einer Farbskala als Elementverteilungsbild visualisiert werden. Dabei entspricht jeder Pixel einem Messpunkt [231]. Diese Darstellungsart ist in der Regel in der Messsoftware des verwendeten EDX-Systems implementiert. Weiterführende Betrachtungen können durch den Export und die Weiterverarbeitung der Elementverteilungsdaten in Softwareumgebungen mit der Möglichkeit numerische Berechnungen durchzuführen, erfolgen. So können beispielsweise mit Hilfe von MATLAB- oder Python-Skripten Materialeigenschaften aus den Elementverteilungsdaten berechnet werden. Dabei wird aus den Matrixelementen a_{ij} der Elementverteilungsdaten aller quantifizierten Legierungselemente das Matrixelement a_{ij} einer Eigenschaftsverteilungsmatrix berechnet. Dafür können beliebige Formeln zur Berechnung von beispielsweise Austenitstabilität oder SFE verwendet werden. Durch die Nutzung einer Softwareumgebung, welche Schnittstellen zu einer thermodynamischen Berechnungssoftware bereitstellt (z.B. Thermo-Calc-Toolbox für MATLAB oder Python [232]), können auch thermodynamische Ansätze zur Berechnung von Materialeigenschaften verfolgt werden. Eine berechnete Eigenschaftsverteilungsmatrix kann mithilfe einer Farbskala als Eigenschaftsverteilungsbild visualisiert werden und zur Interpretation lokaler Gefügeeigenschaften dienen [233, 234].

2.3.2. Rückstreuелеlektronenbeugung - EBSD

Zur ortsaufgelösten Charakterisierung verformter Mikrostrukturen eignet sich eine Vielzahl unterschiedlicher Verfahren, welche hinsichtlich Komplexität, Auflösungsvermögen, Arbeitsgeschwindigkeit und Aussagekraft eine erhebliche Spannweite abdecken. Als eines der einfachsten und schnellsten Verfahren kann die Lichtmikroskopie, kombiniert mit geeigneten Ätztechniken, eingesetzt werden, um die Mikrostruktur in großen Probenbereichen bei vergleichsweise geringer Vergrößerung zu untersuchen. Im Gegensatz dazu stehen äußerst aufwändige und langsame Verfahren, wie die Transmissionselektronenmikroskopie, welche die Untersuchung kleinster Verformungsstrukturen mit atomarer Auflösung erlauben [235]. Das Verfahren der Rückstreuелеlektronenbeugung (EBSD) stellt einen guten Kompromiss aus Arbeitsgeschwindigkeit und Auflösungsvermögen dar und ermöglicht die Identifikation von Phasen und Kristallorientierungen im REM. Zudem sind in dem für EBSD notwendigen Messaufbau auch Messungen der lokalen chemischen Zusammensetzung mittels EDX möglich. EBSD wurde daher für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen verformter Mikrostrukturen ausgewählt und soll im Folgenden beschrieben werden.

Das Prinzip der EBSD-Messung im REM basiert auf der Auswertung von Beugungsmustern, sogenannten Kikuchi-Pattern, die durch die Beugung von Rückstreuielektronen am Kristallgitter des Probenmaterials entstehen [236]. Wie zuvor beschrieben, kommt es im Interaktionsvolumen des Elektronenstrahls im Probenmaterial zu elastischen und inelastischen Streuprozessen, bei denen die einfallenden Elektronen ihre Bewegungsrichtung ändern. Die Elektronen breiten sich dadurch innerhalb des Interaktionsvolumens in alle Raumrichtungen aus. Vereinfachend betrachtet, erzeugt dieser Vorgang eine punktförmige Elektronenquelle innerhalb des Probenmaterials. Von dieser Elektronenquelle aus treffen Elektronen unter dem Winkel Θ auf jede Netzebenenschar mit dem Netzebenenabstand d_{hkl} , sodass die Bragg-Bedingung (Gleichung 2.7) erfüllt ist und es zur Beugung der Elektronen am Kristallgitter kommt [237]. Dabei kommt zum Tragen, dass Elektronen gemäß dem Welle-Teilchen-Dualismus sowohl die Eigenschaften von Teilchen, als auch die Eigenschaften von Wellen mit der Wellenlänge λ haben [238].

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\Theta) \quad (2.7)$$

Dabei ist Θ der Braggwinkel und n die Beugungsordnung [239].

Da aus allen Richtungen Elektronen unter dem Winkel Θ auf eine Netzebenenschar treffen, erfolgt die Beugung rotationssymmetrisch um die Normale der beugenden Netzebenen. Daraus folgt, dass sich die gebeugten Elektronen in Form der Oberfläche eines Kegels mit dem Öffnungswinkel $180^\circ - 2\Theta$ ausbreiten. Es kann vereinfachend angenommen werden, dass die Elektronenquelle zwischen Netzebenen liegt, sodass an den Netzebenen auf beiden Seiten der Elektronenquelle ein solcher Beugungskegel entsteht. Da Θ in der Größenordnung von etwa $0,5^\circ$ liegt, haben die Beugungskegel eine sehr flache Form. Wird ein fluoreszierender Detektorschirm so vor der Probe positioniert, dass er die Beugungskegel schneidet, erscheinen die Beugungskegel daher als nahezu parallele Linien mit dem Winkelabstand 2Θ auf dem Detektorschirm. Die Probe wird dafür in der Regel in einem Winkel von $60 - 70^\circ$ aus der Horizontalen in Richtung des Detektorschirms gekippt (Abbildung B. 11 a)). Die auf dem Detektorschirm erscheinenden Linienpaare werden Kikuchi-Linien genannt. Der von den Kikuchi-Linien eingeschlossene Bereich wird als Kikuchi-Band bezeichnet. Die Kombination der Kikuchi-Bänder aller Netzebenenscharen bildet das Kikuchi-Pattern (Abbildung B. 11 b)) [237, 240]. Die Qualität von Kikuchi-Pattern ist eng mit der Perfektion des Kristallgitters verbunden. Jegliche Imperfektion des Kristallgitters (Versetzungen, elastische Dehnungen, etc.) trägt zu einer Unschärfe des Kikuchi-Patterns bei. Je höher die Defektdichte ist, desto unschärfer wird das Kikuchi-Pattern [239].

Das Kikuchi-Pattern kann als Projektion des Kristallgitters verstanden werden, in der jedes Kikuchi-Band eine kristallografische Ebene und jeder Schnittpunkt von Kikuchi-Bändern eine Zonenachse des Kristallgitters repräsentiert. Somit verkörpert das Kikuchi-Pattern, neben den Netzebenenabständen, auch die Winkelbeziehungen des Kristallgitters, welche zur Identifikation einer untersuchten Phase genutzt werden können. Anhand der Ausrichtung des Kikuchi-Patterns lässt sich zudem auf die kristallografische Orientierung der Phase, relativ

zum Probenkoordinatensystem, schließen [237, 241].

Wie zuvor beschrieben, entstehen Kikuchi-Pattern durch die Streuung und anschließende Beugung von Elektronen. Gemäß der Bragg-Bedingung (Gleichung 2.7) korrespondiert die Wellenlänge λ der gebeugten Elektronen mit einem Winkel Θ , welcher wiederum die Abstände der Kikuchi-Linien definiert. Scharfe Kikuchi-Pattern können daher nur durch die Beugung von Elektronen eines kleinen Wellenlängenbereichs und somit ähnlicher Energie entstehen. Tatsächlich wird die Bragg-Bedingung für die Abstände der zu beobachtenden Kikuchi-Linien (2Θ) nahezu exakt durch die Wellenlänge bzw. Energie der Elektronen des Elektronenstrahls erfüllt. Daraus lässt sich schließen, dass ausschließlich Elektronen, die mit einem geringen Energieverlust am Kristallgitter gestreut wurden, zur Bildung des Kikuchi-Patterns beitragen. Elektronen geringerer Energie tragen demnach nur zu einem Untergrundsignal bei [225].

Im Falle einer orthogonal zum Elektronenstrahl positionierten Probenoberfläche, ist der Anteil der Rückstreuelektronen mit hoher Energie zu gering, um detektierbare Kikuchi-Pattern zu erzeugen. Nach ENGLER und RANDLE [237] wird durch eine Kippung der Probe um $60 - 70^\circ$ jedoch die freie Weglänge der Elektronen im Probenmaterial reduziert, was zu einer erheblich größeren Ausbeute an Rückstreuelektronen mit hoher Energie führt (Abbildung B. 12) und die Detektion von Kikuchi-Pattern ermöglicht [237]. Die Kippung der Probe erfolgt dabei in Richtung des EBSD-Detektors, welcher üblicherweise aus einem teiltransparenten Phosphorschirm besteht und einige Zentimeter von der Probe entfernt positioniert wird [240].

Die Größe des Materialvolumens, aus dem die für die Entstehung von Kikuchi-Pattern notwendigen energiereichen Elektronen stammen, bestimmt das Auflösungsvermögen des Messverfahrens. Parameter, wie die Dichte des Probenmaterials und die Energie des einfallenden Elektronenstrahls, beeinflussen hauptsächlich die Tiefenausdehnung dieses Materialvolumens. Diese liegt bei Elementen mit mittlerer Ordnungszahl, wie Eisen und E_0 von 15-20 keV meist im Bereich weniger 10 nm [225, 242]. Die laterale Auflösung hingegen hängt weniger von Parametern des Materials ab, sondern gleicht näherungsweise der Größe des Brennflecks des Elektronenstrahls auf der Probenoberfläche. Dieser hat infolge der Kippung der Probe die Form einer Ellipse. Deren Ausdehnung ist orthogonal zur Kippachse etwa dreimal so groß wie parallel zur Kippachse [237, 243]. Trotzdem lassen sich laterale Auflösungen besser als $0,1 \mu\text{m}$ problemlos erreichen. Die Auflösung von EBSD-Messungen ist demnach erheblich höher, als die Auflösung der zuvor beschriebenen EDX-Messungen.

Zur Aufnahme der Kikuchi-Pattern ist der Phosphor-Schirm des Detektors so dünn ausgelegt, dass dieser teiltransparent ist und Kikuchi-Pattern auch auf dessen Rückseite erkennbar sind. Dort werden sie von einer Kamera mit CCD- oder CMOS-Bildsensor erfasst und zur Verarbeitung an eine Messsoftware weitergegeben. Moderne EBSD-Softwaresysteme führen zur Indizierung der Kikuchi-Pattern und zur Bestimmung von Orientierungen eine Reihe grundlegender Schritte automatisiert durch. Als Indizierung wird das Zuweisen von kristallografischen Ebenen und Richtungen zu einem Kikuchi-Pattern bezeichnet. Da Kikuchi-Pattern sich

nur durch einen schwachen Kontrast vom Untergrundsignal abheben, wird zunächst ein gemitteltetes Untergrundsignal durch Scannen eines großen Probenbereichs aufgezeichnet. Dieses wird nachfolgend von dem erfassten Kikuchi-Pattern subtrahiert, um eine Kontrastverbesserung zu erreichen. Im nächsten Schritt müssen die Positionen der Kikuchi-Linien aus dem Kikuchi-Pattern extrahiert werden [225]. Dazu wird eine Hough-Transformation des Kikuchi-Patterns durchgeführt. Bei dieser Methode werden Linien in einem Originalbild in Punkte im Hough-Raum überführt. Die so in Punkte transformierten Kikuchi-Linien können durch Bildanalysealgorithmen besser erkannt werden [244]. Die nachfolgende Indizierung erfolgt durch den Abgleich der am Kikuchi-Pattern gemessenen Winkel zwischen Netzebenen (Winkel zwischen Kikuchi-Bändern) und Netzebenenabständen (Breite von Kikuchi-Bändern) mit einer Datenbank. Dafür werden meist die 5 bis 10 Kikuchi-Bänder mit dem höchsten Kontrast verwendet. Die Indizierung der Kikuchi-Bänder von 3 bis 4 Netzebenenscharen ist ausreichend, um die meisten kubischen und hexagonalen Kristalle sicher zu identifizieren [239]. Um Falschindizierungen, z.B. im Fall von verformten Kristallgittern, zu vermeiden, wird durch den Anwender in der Regel eine Vorauswahl der in die Indizierung einzubeziehenden Phasen getroffen. Die kristallografische Orientierung der indizierten Phase wird durch eine Drehmatrix vom Koordinatensystem des Detektors in ein Probenkoordinatensystem überführt. Die kristallografischen Orientierungen werden dann relativ zu einem Koordinatensystem der Probe angegeben [237].

EBSD-Messungen werden meist zur Untersuchung der zweidimensionalen Verteilung von Phasen und Kristallorientierungen eingesetzt. Ähnlich wie im Fall der Messung zweidimensionaler Elementverteilungen mittels EDX, wird dazu der Elektronenstrahl in Form eines Rasters über die Probenoberfläche gelenkt und an jedem Punkt des Rasters ein Kikuchi-Pattern aufgezeichnet und indiziert. Aufgrund der Kippung der Probe variiert dabei der Arbeitsabstand, sodass die Fokusslage des Elektronenstrahls dynamisch angepasst werden muss [245].

Eine häufig verwendete Darstellungsform zweidimensionaler EBSD-Daten nutzt die Qualität der aufgenommenen Kikuchi-Pattern, den sogenannten Bandkontrast (häufig auch Image Quality). Dabei wird die Schärfe der Kikuchi-Pattern als Maß für deren Qualität in Graustufen dargestellt. In den daraus generierten Bildern stehen dunkle Grautöne für Kikuchi-Pattern geringer Qualität, was gleichbedeutend mit einer hohen Defektdichte der Probe am entsprechenden Messpunkt ist. Der Bandkontrast stellt auf diese Weise Details der Mikrostruktur dar, welche im Zusammenhang mit Kristalldefekten stehen und lässt dadurch beispielsweise Korngrenzen erkennen (Abbildung B. 14) [225].

Kristallografische Orientierungen, relativ zum X-, Y-, Z-Koordinatensystem der Probe, können durch Polfiguren oder inverse Polfiguren visualisiert werden. Das Probenkoordinatensystem wird in der Regel so definiert, dass die X-Achse in Richtung einer Walz- oder Umformrichtung zeigt, die Y-Achse quer zu dieser Walz- oder Umformrichtung liegt und die Z-Achse die Ebenennormale der Probenoberfläche bildet (Abbildung B. 13). Eine inverse Polfigur (IPF) stellt die Richtungen des Kristallgitters (Richtungsvektoren), die parallel zu einer bestimmten

Achse des Probenkoordinatensystems sind, als Punkte in einem stereografischen Dreieck dar. Für jede Achse des Probenkoordinatensystems lässt sich in einer IPF darstellen, wie das Kristallgitter an den einzelnen Messpunkten orientiert ist (Abbildung B. 15). Eine hohe Dichte von Punkten in einem bestimmten Bereich einer IPF deutet somit auf das Vorliegen einer Textur im untersuchten Gefüge hin [225]. Die IPF werden auch für die Erstellung zweidimensionaler Verteilungsbilder der Kristallorientierungen genutzt. Dafür wird das stereografische Dreieck mit einer RGB-Farbkodierung versehen (Abb. B. 16 a)). Anhand dieser Farbkodierung wird die an jedem Messpunkt erfasste Kristallorientierung als farbiger Pixel dargestellt. Auch hierbei werden die Kristallorientierungen für jede Achse des Probenkoordinatensystems einzeln abgebildet (Abbildung B. 16 b, c und d)) [237]. In einem IPF-X Bild lassen sich so die Orientierungen von Körnern parallel zur X-Achse des Probenkoordinatensystems erkennen. Rotfärbungen zeigen hier beispielsweise, dass die $\langle 001 \rangle$ -Richtung eines Korns parallel zur X-Achse orientiert ist.

In EBSD-Softwareanwendungen werden die Körner des untersuchten Gefüges durch die Auswertung von Orientierungsabweichungen zwischen benachbarten Pixeln automatisiert aus den Orientierungsdaten rekonstruiert. Körner werden als Bereiche identifiziert, in denen die Orientierungsabweichungen einen bestimmten Schwellwert (z.B. 15°) nicht überschreiten. Anhand der rekonstruierten Körner können Gefügeeigenschaften, wie die Größe, Form und Verteilung der Körner berechnet werden [245]. Im Kontext der Untersuchung des Verformungsverhaltens austenitischer Stähle lassen sich die Orientierungsdaten der Körner sowohl zur Prognose der Verformung, als auch zur Charakterisierung verformter Mikrostrukturen verwenden. Die makroskopisch betrachtet, gleichmäßige plastische Verformung eines polykristallinen Werkstoffs resultiert auf Mikrostrukturebene in einer inhomogenen Verformung des Korngefüges [246]. Ein Grund dafür ist, dass eine von außen aufgeprägte Spannung nach dem Schmid'schen Schubspannungsgesetz abhängig von der Orientierung eines Korns relativ zur Lastrichtung auf dessen Gleitsysteme wirkt (vgl. Kapitel 2.1). In den mittels EBSD bestimmten Kornorientierungen eines Gefüges sind aufgrund der Kristallsymmetrie auch Informationen über die Lage der Gleitsysteme des Kristallgitters enthalten. Damit lassen sich für beliebige Lastrichtungen die Schmid-Faktoren aller Körner berechnen. Anhand der Schmid-Faktoren kann auf die in den Gleitsystemen wirkenden Schubspannungen geschlossen werden, woraus sich das Einsetzen bestimmter Verformungsmechanismen in einzelnen Körnern ableitet [247]. Um den lokalen Grad plastischer Verformung in einem verformten Gefüge zu bestimmen, existieren unterschiedliche Ansätze, die einerseits den Grad plastischer Verformung der Körner untereinander vergleichen und andererseits die Lokalisation der Verformung innerhalb der Körner analysieren. Der sogenannte Grain Orientation Spread (GOS) gibt den mittleren Orientierungsgradienten innerhalb eines Korns an und erlaubt quantitative Aussagen darüber, wie stark einzelne Körner verformt sind. Der GOS wird als Mittelwert der Orientierungsabweichungen aller Punkte eines Korns von der mittleren Orientierung des Korns berechnet [248]. Ein verbreiteter Ansatz zur Untersuchung der Lokalisation der Verformung innerhalb von Körnern ist die Kernel Average Misorientation (KAM). Die KAM ist die mittlere Orien-

tierungsabweichung zwischen einem Pixel und dessen benachbarten Pixeln. Dabei können entweder die nächsten Nachbarn des Pixels oder auch die n-ten Nachbarn einbezogen werden. Wird die KAM als Verteilungsbild dargestellt, lässt sich erkennen, wie stark bestimmte Zonen eines Kornes, zum Beispiel korngrenzennahe Bereiche oder Bereiche um Risspitzen, verformt sind [239].

Weitere Verformungsstrukturen, welche in austenitischen Stählen auftreten, lassen sich anhand ihrer charakteristischen Eigenschaften mit Hilfe von EBSD untersuchen. Verformungszwillinge zeigen spezielle Orientierungsbeziehungen zum umliegenden Korn und können durch diese identifiziert werden. Dies ermöglicht eine Quantifizierung der entstandenen Verformungszwillinge anhand der Länge der Zwillingskorn Grenzen. Zu berücksichtigen ist jedoch, dass Verformungszwillinge teilweise zu klein sind, um ihre Orientierungen sicher bestimmen zu können. In diesen Fällen sind die Verformungszwillinge lediglich als feine, dunkle Linien im Bandkontrast-Bild erkennbar [242, 249].

Der in metastabilen austenitischen Stählen entstehende ε - oder α -Martensit lässt sich leicht anhand seines abweichenden Kristallgitters von dem austenitischen Wirtsgitter unterscheiden. Die Unterscheidung von α -Martensit, Bainit und Ferrit, zum Beispiel in Dualphasenstahl oder TRIP-Stahl, ist hingegen erheblich schwieriger. Die tetragonale Verzerrung des α -Martensits reicht nicht aus, um dessen Kristallgitter vom Kristallgitter des Ferrits und des Bainits abzugrenzen, sodass alle drei Phasen als eine Phase erkannt werden. Jedoch ist, aufgrund der höheren Defektdichte des α -Martensits, der mittlere Bandkontrast martensitischer Körner geringer, weshalb der Bandkontrast als Unterscheidungskriterium genutzt werden kann [240]. Aus einem martensitischen Gefüge kann mithilfe von Orientierungsdaten aus EBSD-Messungen die frühere austenitische Kornstruktur rekonstruiert werden. Dabei wird ausgenutzt, dass die Umwandlung von Austenit in Martensit charakteristischen Orientierungsbeziehungen folgt [250, 251].

Hinsichtlich der metallografischen Präparation von Proben für EBSD-Untersuchungen ergeben sich besondere Anforderungen. Für konventionelle REM-Untersuchungen erfolgt die Probenpräparation gewöhnlich durch Schleifen mit Abrasivpapier verschiedener Körnungen und nachfolgendes Polieren mit Diamant- oder Oxidpoliersuspensionen. Dabei kommt es zur plastischen Verformung der oberflächennahen Bereiche der Probe, insbesondere im Fall von weichen Probenmaterialien. Da das Verfahrensprinzip der EBSD-Messung sehr sensibel auf Kristalldefekte reagiert und sich das signalgebende Materialvolumen nur wenige nm unterhalb der Probenoberfläche erstreckt, beeinträchtigen derartige plastisch verformte Oberflächenzonen durch eine erhöhte Versetzungsdichte die Messung [248, 252]. Zudem können im Zuge der plastischen Verformung Phasenumwandlungen eintreten, welche das Messergebnis verfälschen [253]. Die Präparation von Proben für EBSD-Untersuchungen hat daher das Ziel verformungsfreie oder möglichst verformungsarme Oberflächen einzustellen. Zu diesem Zweck haben sich unterschiedliche Verfahren zum mechanischen, chemischen und physikalischen Abtragen verformter Oberflächenzonen etabliert [254]. Für viele Untersuchungszwecke ist das Erzeugen

verformungsarmer Probenoberflächen durch Vibrationspolieren ausreichend. Dabei werden konventionell präparierte Proben meist für die Dauer von mehreren Stunden einer Feinstpolitur mit kolloidalen Suspensionen mit Partikelgrößen in der Größenordnung von $0,05\ \mu\text{m}$ unterzogen. Ist eine noch höhere Probenqualität gefordert, können verformungsfreie Probenoberflächen zum Beispiel durch elektrochemisches Abtragen der Probenoberfläche erzeugt werden. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass Kanten z.B. von Rissen stark verrundet werden und sich Oberflächentopographien ausbilden können, welche das Messergebnis negativ beeinflussen [252].

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

3.1. Werkstoffe

Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Werkstoffe sind der Gruppe der austenitischen Stähle zuzuordnen. Betrachtet wurden einerseits industriell hergestellte Stähle und andererseits im Labormaßstab hergestellte Versuchslegierungen. In Tabelle A.1 ist eine Übersicht über die Nomenklatur und die jeweilige Herstellungsrouten der Legierungen dargestellt.

3.1.1. Herstellung

Industriell hergestellte Stähle

Die Stähle W11, W11-ESU, W12 und CN0.96 wurden im industriellen Maßstab produziert. Die Herstellung der austenitischen CrNi-Stähle W11, W11-ESU und W12 erfolgte im Stranggussverfahren durch die Firma Deutsche Edelstahlwerke GmbH. Der Durchmesser des Stranggussmaterials betrug 265 mm. Das Material des Stahls W11-ESU wurde im Anschluss an den Strangguss im Elektroschlack-Umschmelzverfahren (ESU) zu einem ESU-Block mit einem Durchmesser von 160 mm umgeschmolzen. In einem anschließenden Warmwalzprozess wurden die Materialdurchmesser auf 30 mm (W11 und W12) bzw. 50 mm (W11-ESU) reduziert. Der austenitische CrMn-Stahl CN0.96 wurde durch offenes Erschmelzen im Induktionsofen hergestellt. Aus dem Gussmaterial wurden im Anschluss Elektroden mit einem Durchmesser von 310 mm hergestellt, welche durch die Firma Energietechnik Essen GmbH im ESU-Verfahren umgeschmolzen wurden. Der Durchmesser der ESU-Blöcke betrug 415 mm. Durch Schmieden wurde dieser im Anschluss auf 130 mm reduziert [207].

Laborschmelzen

Die Herstellung der in Tabelle A. 1 aufgeführten Laborschmelzen erfolgte in einem Vakuuminduktionsofen der Firma Leybold-Heraeus GmbH in einer Argon-Schutzgasatmosphäre. Die Schmelzen wurden in zylindrisch geformten Kokillen mit einem Durchmesser von ca. 48 mm und einem Fassungsvermögen von ca. 3,5 kg abgegossen. Für die nachfolgende Warmumformung wurde die Gießhaut der Gussblöcke entfernt. Zu diesem Zweck wurde der Durchmesser der Gussblöcke durch Drehen auf 42 mm reduziert. Die anschließende Warmumformung wurde mit Hilfe einer Rundknetmaschine der Firma Heinrich Müller Maschinenfabrik GmbH in mehreren Schritten auf einen Durchmesser von 16 mm durchgeführt. Die Umformtemperatur betrug dabei 1100 °C.

3.1.2. Wärmebehandlung

Sowohl die im industriellen Maßstab, als auch die im Labor hergestellten Stähle wurden nach der Warmumformung einer Lösungsglühbehandlung unterzogen. Eine Ausnahme bildet hier der Stahl C0.55, welcher zusätzlich bereits im Gusszustand, vor der Warmumformung, einer achtstündigen Diffusions- und Lösungsglühbehandlung bei einer Temperatur von 1200 °C unterzogen wurde. Dies hatte den Zweck während der Erstarrung ausgeschiedene, grobe Karbide aufzulösen. Die Wärmebehandlungsparameter aller Stähle sind in Tabelle A. 2 aufgeführt.

Die Wärmebehandlung des für die mechanische Werkstoffprüfung bestimmten Materials wurde im Falle der CrNi-Stähle erst nach der Probenfertigung durchgeführt, um durch die mechanische Bearbeitung möglicherweise entstandene Gefügeveränderungen im oberflächennahen Bereich des Materials auszuschließen. Die Wärmebehandlung der fertig bearbeiteten Zugproben erfolgte in einem industriellen Vakuumofen der Firma Schmetz GmbH bei einem Druck von <10 Pa. Die Abschreckung der Proben erfolgte durch Argon Gas mit einem Druck von 200 kPa. Da im Falle der CrMn-Stähle CN0.96 und C0.55 die Gefahr des Abdampfens von Mn aus dem Probenmaterial während einer Vakuumwärmebehandlung bestand, wurde hier auf eine Wärmebehandlung des fertigen Probenmaterials verzichtet. Stattdessen wurde die Wärmebehandlung am Halbzeug vor der Probenherstellung durchgeführt.

3.1.3. Chemische Analyse

In dieser Arbeit wird zwischen der globalen und der lokalen chemischen Zusammensetzung eines Werkstoffs unterschieden. Die globale chemische Zusammensetzung beschreibt die mittlere chemische Zusammensetzung des Werkstoffs, während die lokale chemische Zusammensetzung

eine auf Gefügeebene orts aufgelöst gemessene Zusammensetzung beschreibt.

Die Analyse der globalen chemischen Zusammensetzungen der untersuchten Werkstoffe wurde mit einem Funkenemissionsspektrometer (OES) des Typs QSG750 der Firma OBLF durchgeführt. An jedem Werkstoff wurden mindestens drei Einzelmessungen an unterschiedlichen Messstellen durchgeführt und anschließend arithmetisch gemittelt. Die ermittelten Zusammensetzungen sind in Tabelle A.3 aufgeführt. Die Analyse der lokalen chemischen Zusammensetzung erfolgte am REM mittels EDX. Das Vorgehen ist in Kapitel 3.3.3 beschrieben.

3.2. Probenpräparation

Für die metallografische Probenpräparation wurde das Probenmaterial zunächst in elektrisch leitfähiges Einbettmittel warm eingebettet und anschließend mit SiC-Papier der Körnungen 320, 500 und 1000 mesh geschliffen. Die darauffolgende Politur wurde in zwei Schritten händisch mit polykristalliner Diamantsuspension mit Partikelgrößen von 3 μm beziehungsweise 1 μm durchgeführt. Bei allen Präparationsschritten wurde mit geringem Druck gearbeitet, um möglichst wenig plastische Verformung in die Probenoberfläche einzubringen.

3.2.1. EBSD-Präparation

Alle für EBSD-Untersuchungen vorgesehenen Proben wurden zusätzlich entweder elektrolytisch poliert oder vibrationspoliert, um den für die EBSD Untersuchungen erhöhten Anforderungen an die Oberflächenqualität zu genügen. Das elektrolytische Polieren wurde mit einem vollautomatischem Gerät Lectropol-5 der Firma Struers GmbH unter Verwendung der in Tabelle A.4 aufgeführten Parameter durchgeführt. Zuvor wurden die Proben mechanisch aus der Einbettmasse entfernt. Da es beim elektrolytischen Polieren zu einer starken Kantenabrundung kommen kann, ist diese Methode für die Präparation von Proben zur Untersuchung von Rissen und oberflächennahen Gefügebereichen weniger geeignet. In diesen Fällen wurde eine Vibrationspolitur mithilfe eines Vibrationspoliergeräts VibroMet 2 der Firma Buehler durchgeführt. Dabei wurde kolloidale SiO_2 -Suspension mit einer Partikelgröße von 0,02 μm verwendet. Die Dauer der Vibrationspolitur betrug immer mindestens 12 Stunden.

3.2.2. Ätzverfahren

Zur Kontrastierung von Seigerungen im Gefüge der Stähle wurden Farbniederschlagsätzungen mit dem Ätzmittel nach LICHTENEGGER und BLOECH durchgeführt [84]. Die Ätzungen wurden an Längsschliffen ausgewählter Legierungen im Zustand nach dem abschließenden Lösungsglühen durchgeführt. Die Proben wurden für die Ätzung auf eine Oberflächengüte von 1 µm diamantpoliert. Die Ätzung erfolgte bei Raumtemperatur, unmittelbar nach dem Polieren der Proben. Die Ätzdauer betrug je nach Werkstoff zwischen einigen Sekunden und mehreren Minuten.

Um Karbidausscheidungen im Gefüge des Stahls C0.55 in lichtmikroskopischen Untersuchungen sichtbar zu machen, wurde das Gefüge dieses Stahls in verschiedenen Zuständen mittels V2A-Beize angeätzt. Auch für diese Ätzungen wurde das Gefüge auf eine Oberflächengüte von 1 µm diamantpoliert. Die Ätzungen wurden im Anschluss daran bei Raumtemperatur mit Ätzdauern von ca. 10 Sekunden durchgeführt.

3.3. Mikrostrukturanalyse

3.3.1. Lichtmikroskopie

Die mittels Farbniederschlagsätzung kontrastierten Mikrostrukturen wurden lichtmikroskopisch untersucht. Dazu wurde ein Lichtmikroskop des Typs Axio Imager der Firma Carl Zeiss Jena, ausgestattet mit einem automatisch verfahrenen Probenstisch des Typs TANGO Desktop (Fa. Märzhäuser Wetzlar) verwendet. Es wurden Übersichtsaufnahmen über den gesamten Probenquerschnitt durch Zusammenfügen mehrerer Einzelbilder erstellt. Letzteres erfolgte mit Hilfe der Software IMS der Firma Imagic Imaging.

Für alle übrigen lichtmikroskopischen Untersuchungen wurde ein Lichtmikroskop des Typs BX60M der Firma Olympus eingesetzt.

3.3.2. Rasterelektronenmikroskopie

Sämtliche rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an einem REM des Typs Mira 3 der Firma TESCAN durchgeführt. Dabei kamen verschiedene Detektoren zur Bildaufnahme sowie zur Analyse lokaler chemischer Zusammensetzungen und kristallografischer Eigenschaften zum Einsatz. Für alle Untersuchungen wurde eine Beschleunigungsspannung

von 20 kV verwendet. Parameter wie Arbeitsabstand und Strahldurchmesser wurden an die jeweilige Analysemethode angepasst.

Gefügeuntersuchungen

Zur Charakterisierung der Gefüge wurden REM-Aufnahmen sowohl mit dem Sekundärelektronendetektor (SE-Detektor), als auch mit dem Rückstreuelektronendetektor (BSE-Detektor) bei verschiedenen Vergrößerungen erstellt. Der Arbeitsabstand betrug dabei stets 15 mm. Zur Gefügecharakterisierung zählte die Vermessung der Korngrößen, welche an mindestens drei BSE-Aufnahmen pro Legierung im Linienschnittverfahren durchgeführt wurde. Rekristallisationszwillinge wurden dabei nicht als Korngrenzen gewertet. Die im Linienschnittverfahren ermittelte Korngröße wurde nach ASTM E112-13 in die Korngrößen-Kennzahl G_{ASTM} umgerechnet [255].

Bruchflächenanalyse

Die Untersuchung der Bruchflächen von in Luft und Wasserstoffatmosphäre geprüften Zugproben erfolgte am REM mit Hilfe des SE-Detektors, welcher sich gut für die Abbildung von Topographien eignet. Aufnahme der Bilder erfolgte mit einem hohen Arbeitsabstand von ca. 45 mm, um möglichst große Bildausschnitte für Übersichtsaufnahmen zu erlangen.

3.3.3. Energiedispersive Röntgenspektrometrie (EDX)

Die Bestimmung von lokalen chemischen Zusammensetzungen erfolgte am REM durch Energiedispersive Röntgenspektrometrie (EDX). Dazu wurde ein Detektor Xmax 50 der Firma Oxford Instruments in Kombination mit der Software AZtec HKL eingesetzt. Aufgezeichnet wurden, je nach Untersuchungsziel, Linienprofile oder 2D-Verteilungsdaten in verschiedenen Dimensionen. Bei den Messungen wurden die Elemente Fe, Cr, Ni, Mn, Mo und Si berücksichtigt. Bei reinen EDX-Messungen wurde mit Strahldurchmessern zwischen 30 und 50 nm und einem Arbeitsabstand von 15 mm gearbeitet. Die EDX-Verteilungsdaten wurden jedoch in den meisten Fällen zeitgleich mit EBSD-Verteilungsbildern aufgezeichnet, um eine direkte Korrelation zwischen lokaler chemischer Zusammensetzung und lokalen kristallografischen Eigenschaften zu erlauben. In diesen Fällen wurden die Messungen mit einem für die EBSD-Messungen optimalen Arbeitsabstand von 17 mm und einer um 70° gekippten Probe durchgeführt.

Zur grafischen Darstellung der Ergebnisse der EDX-Messungen wurden die quantifizierten Messdaten als ASCII-Datensätze aus der Software AZtec HKL exportiert und in der Software MATLAB R2018a der Firma The MathWorks Inc. weiterverarbeitet. Hier wurden mit Hilfe von Farbskalen 2D-Verteilungsbilder aus den 2D-Verteilungsdaten erstellt.

3.3.4. Rückstreuелеktronenbeugung (EBSD)

Die Untersuchung lokaler kristallografischer Eigenschaften erfolgte am REM mit Hilfe der Rückstreuелеktronenbeugung in Form von 2D-Verteilungsaufnahmen. Dazu wurde ein EBSD Detektor des Typs Nordlys Nano der Firma Oxford Instruments in Verbindung mit der Software AZtec HKL eingesetzt. Bei den Messungen wurde ein um 70° gekippter Probenhalter verwendet. Die Messungen wurden mit Strahldurchmessern zwischen 30 und 50 nm, bei einem Arbeitsabstand von 17 mm und einer EBSD-Detektorposition von 206,5 mm durchgeführt. Die im EBSD-Detektor verbaute CCD-Kamera wurde mit einem Binning von 2x2 oder 4x4 Pixeln bei automatisch angepasster Belichtungszeit betrieben.

Unter der Annahme, dass in den untersuchten Gefügen kfz Austenit, krz α -Martensit bzw. Deltaferrit und hdp ε -Martensit vorliegen können, wurden die Phasen kfz-, krz- und hdp-Eisen bei der Auswertung berücksichtigt.

Darstellungen der Ergebnisse der EBSD-Untersuchungen in Form von 2D-Verteilungsbildern des Bandkontrasts, der Kornorientierungen und der Phasen wurden in der Software AZtec HKL erstellt. Für weitergehende Auswertungen, wie die Berechnung mittlerer Kornorientierungen, die Darstellung von Kornorientierungen in inversen Polfiguren und die Analyse von Zwillingsgrenzen wurde die Software HKL Channel 5 der Firma Oxford Instruments verwendet.

3.3.5. Konfokale Laserrastermikroskopie

An ausgewählten Werkstoffen wurde die Bildung eines Reliefs an der Probenoberfläche infolge der Verformung im Zugversuch untersucht. Dies erfolgte mit Hilfe eines konfokalen Laserrastermikroskops (engl.: Confocal Laser Scanning Microscope, CLSM) vom Typ VK-X160 der Firma KEYENCE Deutschland GmbH. Die Untersuchungen wurden an Flachzugproben durchgeführt, welche zunächst auf eine Oberflächengüte von $1\ \mu\text{m}$ diamantpoliert wurden und im Anschluss daran im Zugversuch auf definierte plastische Dehnungen verformt wurden. Es wurden Oberflächenbereiche in einer Größe von ca. $400 \times 500\ \mu\text{m}$ mit einer Auflösung $0,25\ \mu\text{m}$ in der Ebene und $0,1\ \mu\text{m}$ in Höhenrichtung vermessen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen erscheinen nicht in Kapitel 4 *Ergebnisse*, sondern werden erst in Kapitel 5 *Diskussion* dieser Arbeit aufgegriffen.

3.4. Magnetinduktive Messungen

Zur Bestimmung des Gehaltes an Deltaferrit und verformungsinduziertem α -Martensit in unverformtem und verformtem Probenmaterial wurden magnetinduktive Messungen durchgeführt. Dazu wurde ein Ferritscope FMP30 der Firma Helmut Fischer GmbH verwendet, welches diese Gefügebestandteile anhand ihrer magnetischen Eigenschaften quantitativ erfasst. Im lösungsgeglühten und unverformten Zustand erfasste Gehalte magnetischer Phase wurden als Deltaferrit aufgefasst. Im verformten Zustand hinzugekommene Anteile magnetischer Phase wurden als verformungsinduzierter Martensit aufgefasst. Um den korrekten Volumengehalt an verformungsinduziertem Martensit zu erhalten, wurden die Messwerte des α -Martensits gemäß Untersuchungen von MÜLLER-BOLLENHAGEN mit einem Korrekturfaktor von 1,58 multipliziert [256]. Sofern die Messungen an Rundzugproben durchgeführt wurden, erfolgte zudem eine Verrechnung der Messwerte mit einem Korrekturfaktor gemäß Abbildung B. 17, um Einflüsse der Oberflächenkrümmung zu korrigieren. Es wurden stets drei Messungen pro Probe durchgeführt, deren Ergebnisse arithmetisch gemittelt wurden.

3.5. Mechanische Werkstoffprüfung

3.5.1. Zugversuche zur Einstellung definierter Verformungszustände

Zur Untersuchung des Probenmaterials in unterschiedlichen Verformungszuständen wurden Flachzugproben ausgewählter Legierungen im Zugversuch auf definierte plastische Dehnungen verformt. Eingestellt wurden technische Dehnungen von 10 %, 20 %, 30 % und 40 %. Dazu wurde eine Universalprüfmaschine der Firma ZwickRoell GmbH & Co. KG unter Verwendung eines multiXtens Extensometers eingesetzt. Die Dehnrates betrug $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Die Geometrie der verwendeten Flachzugproben ist in Abbildung B. 18 dargestellt.

3.5.2. Vergleichende Zugversuche in Luft und H_2 -Atmosphäre

Der Einfluss von Wasserstoff auf die mechanischen Eigenschaften der untersuchten Werkstoffe wurde anhand von vergleichenden Zugversuchen in Luft und in Wasserstoffatmosphäre ermittelt. Die Zugversuche in Luft wurden bei Raumtemperatur mit einer Universalprüfmaschine der Firma ZwickRoell GmbH & Co. KG unter Verwendung eines multiXtens Extensometers durchgeführt. Die Zugversuche in gasförmiger Wasserstoffatmosphäre wurden durch die Materialprüfungsanstalt Stuttgart durchgeführt. Die Versuche erfolgten innerhalb einer

Druckkammer, welche mit einem H_2 -Gasdruck von 10 MPa bei 20 °C beaufschlagt wurde. Die Messung der Probendehnung erfolgte mithilfe eines Extensometers. Eine detaillierte Beschreibung des Versuchsaufbaus ist in [257] zu finden. Die Dehnrates wurde mit $5,5 \cdot 10^{-5} s^{-1}$ bei allen Zugversuchen einheitlich gewählt.

Für die Zugversuche in Luft und in 10 MPa-Wasserstoffatmosphäre wurden Rundzugproben mit einem Anfangsquerschnitt d_0 von 4 mm und einer Anfangsmesslänge l_0 von 20 mm verwendet (Abbildung B.19). Vor Durchführung der Zugversuche wurden die Oberflächen aller Zugproben mithilfe von SiC-Schleifpapier der Körnungen 1000 und 4000 geschliffen. Aus den während der Zugversuche aufgezeichneten Daten wurden die 0,2 %-Dehngrenze $R_{p0,2}$, die Zugfestigkeit R_m , die Gleichmaßdehnung A_g und die Bruchdehnung A_5 ermittelt. Außerdem erfolgte eine Auswertung der Brucheinschnürung durch Vermessung des Probenquerschnitts an der Bruchfläche mithilfe eines Messschiebers.

Zusätzlich zur Auswertung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Zugversuche erfolgten Nachuntersuchungen an Rundzugproben, welche bereits im Rahmen des durch das BMWi geförderten Forschungsprojektes „Entwicklung eines wasserstoffversprödungsresistenten austenitischen Stahles mit minimalem Legierungsgehalt (HYDEE)“ bei Raumtemperatur in Luft und Wasserstoffatmosphäre geprüft wurden. Wesentliche Abweichungen bezüglich der Versuchsparameter im Vergleich zu den in dieser Arbeit durchgeführten Zugversuchen belaufen sich auf einen abweichenden H_2 -Gasdruck von 40 MPa, eine abweichende Probengeometrie mit $d_0=5$ mm und $l_0=25$ mm sowie eine ungeschliffene Probenoberfläche. Die genaue Vorgehensweise bei der Durchführung dieser Versuche sowie ein Großteil der Versuchsergebnisse wurde in der Dissertation M. MARTIN [258] veröffentlicht und werden in der vorliegenden Arbeit entsprechend zitiert.

3.5.3. Instrumentierte Eindringprüfung

Eine Charakterisierung der mikromechanischen Eigenschaften einzelner Gefügebestandteile erfolgte mittels instrumentierter Eindringprüfung (Nanoindentation). Dazu kam ein Nanoindentationsmodul vom Typ iMicro der Firma Nanomechanics Inc. zum Einsatz. Als Eindringkörper wurde ein modifizierter Berkovich-Indenter verwendet, welcher die Geometrie einer dreiseitigen Pyramide mit einem Winkel von 65 ° besitzt. Während der Indentationsversuche wurden durch die zugehörige Software Last-Eindringkurven aufgezeichnet und automatisch nach der Methode von OLIVER und PHARR ausgewertet [259]. Dabei wurde die Eindringhärte (Indentationshärte) in GPa ermittelt.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Betrachtungen der mikromechanischen Eigenschaften belaufen sich auf Untersuchungen des lokalen Verfestigungsverhaltens infolge einer makroskopischen plastischen Verformung. Die Untersuchungen wurden auf den polierten Oberflächen ausgewählter Flachzugproben in unterschiedlichen Verformungszuständen durch-

geführt. Es wurden dabei Raster bestehend aus 10 x 20 äquidistanten Eindrücken in Abständen von 7 μm erzeugt. Die Versuche wurden eindringtiefenkontrolliert, mit einer maximalen Eindringtiefe von 0,3 μm durchgeführt. Im Anschluss an die Indentationsversuche wurden die indentierten Bereiche im REM mittels EDX und EBSD untersucht.

3.6. Simulationen und empirische Berechnungen

3.6.1. Thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen

Zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Phasenstabilitäten wurden thermodynamische Berechnungen nach der CALPHAD-Methode (engl.: CALculation of PHase Diagrams) durchgeführt. Dazu wurde die Software Thermo-Calc 2020a der Firma Thermo-Calc Software mit der Datenbank TCFE10 verwendet. Berechnet wurden quasibinäre Phasendiagramme sowie die thermodynamischen Triebkräfte für Umwandlungen der kfz Phase in die krz und hdp Phase $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ und $\Delta G_{\gamma \rightarrow \varepsilon}$. Die Berechnung von $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ und $\Delta G_{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ erfolgte gemäß der Gleichungen 3.1 und 3.2 durch die Bildung der Differenz aus den molaren Gibbs-Energien der kfz Phase ($G_{m,kfz}$) und krz Phase ($G_{m,krz}$) bzw. hdp Phase ($G_{m,hdp}$) bei Raumtemperatur. Alle Berechnungen wurden unter Berücksichtigung der Legierungselemente Cr, Ni, Mn, Mo, Si, C und N auf Basis von gemessenen chemischen Zusammensetzungen durchgeführt.

$$\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha} = G_{m,krz} - G_{m,kfz} \quad (3.1)$$

$$\Delta G_{\gamma \rightarrow \varepsilon} = G_{m,hdp} - G_{m,kfz} \quad (3.2)$$

3.6.2. Berechnung der lokalen Phasenstabilität

Die Berechnung der Stabilität der austenitischen Phase gegen eine verformungsinduzierte Umwandlung im α -Martensit wurde anhand von zwei unterschiedlichen Ansätzen durchgeführt. Es kam einerseits ein empirischer Ansatz in Form der M_{d30} -Temperatur (Gleichung 1.1) nach NOHARA et al. [43] und andererseits ein thermodynamischer Ansatz in Form der Triebkraft $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ (Gleichung 3.1) zum Einsatz. Mit beiden Berechnungsansätzen wurde sowohl die globale Phasenstabilität auf Basis der chemischen Zusammensetzung gemäß OES-Analyse (Tabelle A. 3), als auch die lokale Phasenstabilität auf Basis von mittels EDX gemessenen 2D-Elementverteilungsdaten berechnet.

Für die Berechnung der lokalen Phasenstabilität wurden quantifizierte Verteilungsdaten der Elemente Cr, Ni, Mn, Mo und Si als ASCII-Datensätze aus der Software AZtec exportiert.

Zur Weiterverarbeitung wurden die Datensätze in die Software MATLAB R2018a der Firma The MathWorks Inc. importiert. In der Software MATLAB wurden dann für jeden Messpunkt die M_{d30} -Temperatur, sowie $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ berechnet. Zur Berechnung von $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ wurde die Thermo-Calc Toolbox für MATLAB Version 6 verwendet. Bei allen Berechnungen wurden die Gehalte der interstitiellen Legierungselemente C und N als konstant auf Basis der OES-Messungen angenommen.

Aus den errechneten 2D-Verteilungsdaten der Austenitstabilität wurden anschließend in der Software MATLAB mit Hilfe von Farbskalen 2D-Verteilungsbilder der M_{d30} -Temperatur und $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ zur Interpretation der lokalen Phasenstabilität erstellt.

3.6.3. Diffusionssimulationen

Um die Verteilung der interstitiellen Legierungselemente C und N in Abhängigkeit der substituierten Legierungselemente in geseigertem Material abschätzen zu können, wurden Diffusionssimulationen durchgeführt. Die Simulationen wurden mit Hilfe der Software Dictra der Firma Thermo-Calc Software, unter Verwendung der thermodynamischen Datenbank TCFE10 und der Mobilitätsdatenbank MobFe4 realisiert. Simuliert wurden eindimensionale Zellen in Größen von ca. 500 μm mit ausschließlich austenitischer Phase. Temperaturen und Zeiten wurden entsprechend den Parametern des Lösungsglühens (Tabelle A. 2) gewählt. Die diesem Vorgehen zu Grunde liegende Annahme ist, dass sich die Verteilung der Elemente C und N während des Lösungsglühens entsprechend der partiellen lokalen Gleichgewichte einstellt und durch die darauffolgende schnelle Abkühlung auf Raumtemperatur bestehen bleibt. Als Startwerte für die räumliche Verteilung der Elemente Cr, Ni, Mn, Mo und Si wurden mittels EDX gemessene Linienprofile verwendet. Als Startwerte für die Verteilung der Elemente C und N wurden gleichmäßige Verteilungen basierend auf den Ergebnissen der OES-Analysen angenommen.

3.6.4. Erstarrungssimulationen

Das Erstarrungsverhalten der Stähle AISI 304L, AISI 305L und AISI 316L wurde durch Simulationen mit der Multi-Phasenfeldmethode abgebildet. Die Simulationen wurden von Frau DR.-ING. I. LOPEZ-GALILEA durchgeführt und werden in dieser Arbeit ausgewertet und diskutiert.

Die Umsetzung der Simulationen erfolgte in der Software MICRESS Version 6.2 unter Verwendung der thermodynamischen Datenbank TCFE8 und der Mobilitätsdatenbank MobFe2. Simuliert wurde die Abkühlung mit einer konstanten Abkühlgeschwindigkeit $\dot{T}=1 \text{ K/s}$, ausgehend von dem vollständig schmelzflüssigen Zustand bei 1500 °C, über die Solidustemperatur

hinaus bis zu einer Temperatur von 1050 °C. Die Simulationen bilden den isothermen Schnitt durch einen primär aus der Schmelze entstehenden kfz oder krz Dendriten ab. Die Nukleation weiterer Phasen im Verlauf der Erstarrung kann dabei an der Fest/Flüssig-Grenzfläche erfolgen. Diffusionsvorgänge werden in der Schmelze und in allen auftretenden Festphasen berücksichtigt.

Kapitel 4

Ergebnisse

Die Ergebnisse dieser Arbeit gliedern sich in drei Kapitel mit unterschiedlichen inhaltlichen Schwerpunkten. In Kapitel 4.1 werden die Ergebnisse von Untersuchungen zum Schädigungsverhalten von verschiedenen industriell hergestellten austenitischen Stählen in Wasserstoffatmosphäre dargestellt. Diese Untersuchungen wurden an Probenmaterial durchgeführt, welches im Rahmen der Dissertation M. MARTIN [258] hergestellt und durch Zugversuche in Luft und Wasserstoffatmosphäre geprüft wurde. Aus den in Kapitel 4.1 beschriebenen Ergebnissen wurden weitere Untersuchungen abgeleitet, deren Ergebnisse in Kapitel 4.2 dargestellt werden. Es handelt sich dabei um Untersuchungen zu den mikrostrukturellen Eigenschaften von im Labormaßstab hergestellten austenitischen Stählen, im Gusszustand, im umgeformten und wärmebehandelten Zustand, sowie in unterschiedlichen Stadien plastischer Verformung. Kapitel 4.3 umfasst Ergebnisse zu Untersuchungen des Schädigungsverhaltens der in Kapitel 4.2 beschriebenen, im Labormaßstab hergestellten, austenitischen Stähle in Wasserstoffatmosphäre.

4.1. Mechanische Eigenschaften und Mikrostruktur der industriell hergestellten Stähle

Die in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse wurden durch die Untersuchung von in Luft und in Wasserstoffatmosphäre geprüften Zugproben erlangt, welche bereits Gegenstand der in der Dissertation MARTIN [258] veröffentlichten Untersuchungen waren. Die Ergebnisse der mechanischen Werkstoffprüfung wurden aus der Arbeit von MARTIN übernommen und werden dementsprechend zitiert. Alle übrigen Ergebnissen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch die Untersuchung des bereits bestehenden Probenmaterials erhoben.

4.1.1. Mechanische Kennwerte in Luft und H₂-Atmosphäre

Die Ergebnisse der mechanischen Werkstoffprüfung in Luft und in Wasserstoffatmosphäre sind in Tabelle A. 5 dargestellt. Diese Ergebnisse wurden durch Zugversuche in Luft bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck, sowie in einer Wasserstoffatmosphäre mit 40 MPa Gasdruck bei 25 °C erhoben [258]. Anhand der Messergebnisse ist zu erkennen, dass sämtliche Werkstoffe in Luft ein duktileres Versagen mit Bruchdehnungen von mindestens 67 % zeigen. Die Brucheinschnürungen der CrNi-Stähle W11, W11-ESU und W12 liegen im Bereich zwischen 81 % und 85 %. Die Brucheinschnürung des CrMn-Stahls CN0.96 in Luft fällt mit 63 % erheblich geringer aus. Hinsichtlich der 0,2%-Dehngrenze $R_{p0,2}$ weisen die CrNi-Stähle mit Werten zwischen 204 MPa (W11-ESU) und 229 MPa (W12) nur geringe Unterschiede auf. Die Zugfestigkeit R_m dieser Stähle liegt im Bereich zwischen 586 MPa und 655 MPa, dabei zeigt der Stahl W12 die geringste und der Stahl W11 die höchste Zugfestigkeit. Der CrMn-Stahl CN0.96 erreicht hinsichtlich $R_{p0,2}$ und R_m mit 563 MPa bzw. 1025 MPa deutlich höhere Werte.

In Wasserstoffatmosphäre reduzieren sich die Bruchdehnungen und Brucheinschnürungen der Stähle W11, W11-ESU und CN0.96, verglichen mit den in Luft gemessenen Werten, signifikant. Die geringste Bruchdehnung und Brucheinschnürung zeigt dabei der Stahl CN0.96 mit $A=21\%$ und $Z=13\%$. Dieser Stahl zeigt mit einer relativen Brucheinschnürung $Z_{rel.}$ von 20,6 % auch die stärkste Verringerung der Brucheinschnürung verglichen mit der Zugprüfung in Luft. Die Bruchdehnung des CrNi-Stahls W11 liegt in Wasserstoffatmosphäre mit 58 % um 17 Prozentpunkte niedriger als in Luft. Die Brucheinschnürung dieses Stahls liegt in Wasserstoffatmosphäre nur etwa bei der Hälfte des in Luft gemessenen Wertes ($Z_{rel.}=49,4\%$). Die Brucheinschnürung des Stahls W11-ESU liegt in Wasserstoffatmosphäre mit 82 % nur geringfügig unter dem in Luft gemessenen Wert. Anhand von $Z_{rel.}$ ist jedoch eine Reduzierung der Brucheinschnürung von ca. 30 % zu erkennen. Der Stahl W12 unterliegt bei der mechanischen Prüfung in Wasserstoffatmosphäre keiner Änderung der Duktilitätskennwerte.

Hinsichtlich 0,2%-Dehngrenze und Zugfestigkeit zeigen nur die Stähle CN0.96 und W11, welche in Wasserstoffatmosphäre die stärksten Duktilitätsverluste aufweisen, signifikante Änderungen gegenüber der mechanischen Prüfung in Luft. Beide Stähle zeigen eine leichte Verringerung von $R_{p0,2}$ und R_m .

4.1.2. Mikrostrukturuntersuchungen

Austenitstabilität und Phasenumwandlungen

Die globale Austenitstabilität der industriell hergestellten Stähle wurde empirisch (M_{d30} -Temperatur) und thermodynamisch ($\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ und $\Delta G_{\gamma \rightarrow \epsilon}$) auf Grundlage der gemessenen

chemischen Zusammensetzungen (Tabelle A. 3) berechnet. Alle thermodynamisch berechneten Triebkräfte beziehen sich auf Raumtemperatur und Normaldruck. Die M_{d30} -Temperatur und $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ beschreiben die Stabilität der austenitischen Phase gegen eine Umwandlung in α -Martensit. Die für die CrNi-Stähle W11, W11-ESU und W12 ermittelten Werte der M_{d30} -Temperatur (Tabelle A. 6) liegen zwischen $-21,6^\circ\text{C}$ und -105°C . Der Stahl W11 weist die höchste M_{d30} -Temperatur und somit die geringste Austenitstabilität auf. Der Stahl W12 hat unter den CrNi-Stählen die niedrigste M_{d30} -Temperatur, was gleichbedeutend mit der höchsten Austenitstabilität ist. Die M_{d30} -Temperaturen der Stähle W11 und W11-ESU unterscheiden sich nur geringfügig von einander. Die thermodynamisch berechnete Austenitstabilität $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ (Tabelle A. 6) zeigt, dass bei allen drei CrNi-Stählen eine Triebkraft für eine $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung existiert. Die anhand der M_{d30} -Temperatur beschriebenen Unterschiede hinsichtlich der Austenitstabilität lassen sich in gleicher Form anhand der $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ Werte (Tabelle A. 6) erkennen. Zusätzlich zu diesen Parametern, welche die Stabilität des Austenits gegen eine $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung abbilden, wurde auch die thermodynamische Stabilität des Austenits gegen eine $\gamma \rightarrow \varepsilon$ -Umwandlung als $\Delta G_{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ berechnet. Es zeigt sich, dass in jedem der drei CrNi-Stähle eine Triebkraft für eine $\gamma \rightarrow \varepsilon$ -Umwandlung vorliegt. Diese ist in allen betrachteten Fällen betragsmäßig kleiner als $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$.

Der CrMn-Stahl CN0.96 weist, gemessen an der M_{d30} -Temperatur, eine erheblich höhere Austenitstabilität auf als die CrNi-Stähle. $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ und $\Delta G_{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ zeigen mit vorzeichenmäßig positiven Werten von $942,9 \text{ J/mol}$ und $1397,3 \text{ J/mol}$ an, dass keine thermodynamischen Triebkräfte für Umwandlungen in die krz oder hdp Phase existieren. Die austenitische Phase ist somit als thermodynamisch stabil gegen Umwandlungen in α - und ε -Martensit anzusehen.

An Zugproben der untersuchten Stähle, welche in Luft und in Wasserstoffatmosphäre (40 MPa Gasdruck, RT) bis zum Versagen geprüft wurden, erfolgte eine Ermittlung der globalen Gehalte an α -Martensit auf Basis von magnetinduktiven Messungen. Die ermittelten α -Martensitgehalte sind in Tabelle A. 5 aufgeführt. Anhand der ermittelten Werte ist zu erkennen, dass die Stähle W11 und W11-ESU ein metastabiles austenitisches Gefüge aufweisen. Die in Luft und Wasserstoff geprüften Zugproben beider Stähle enthalten verformungsinduzierten α -Martensit. Der Gehalt an α -Martensit ist im Stahl W11 nach dem Zugversuch in Luft ($A = 75\%$) mit einem Wert von $32,3 \text{ Vol.-%}$ am höchsten. Im Stahl W11-ESU liegen bei Bruchdehnungen von bis zu 86% maximal $17,7 \text{ Vol.-%}$ α -Martensit vor. Die Stähle W12 und CN0.96 weisen nach den Zugversuchen keine signifikanten Gehalte an α -Martensit auf.

Als Basis für die Beurteilung der lokalen Austenitstabilität wurde der Seigerungsstatus in den industriell hergestellten Stählen nach der mechanischen Prüfung im Zugversuch untersucht. Die Abbildungen B. 20 bis B. 23 zeigen die lokalen Verteilungen der mit einem globalen Gehalt von $>1 \text{ Ma.-%}$ in den jeweiligen Stählen enthaltenen Legierungselemente. In jedem der vier Stähle sind Seigerungsbander zu erkennen, welche parallel zur Belastungsrichtung im Zugversuch bzw. der Umformrichtung des Materials verlaufen. In den drei CrNi-Stählen betrifft dies insbesondere das Legierungselement Ni. Die Seigerungen von Cr sind erheblich

schwächer ausgeprägt. Es ist jedoch eine leichte Tendenz zur Anreicherung von Cr in Ni-armen Bereichen zu erkennen. Die Elementverteilungsbilder von Mn lassen keine Seigerungen erkennen. Es existieren lediglich lokale Maxima des Mn-Gehalts, welche auf das Vorhandensein von Mangansulfiden hindeuten. Das in dem Stahl W12 enthaltene Legierungselement Mo liegt in Cr-reichen Bereichen in leicht erhöhten Konzentrationen vor. Im Falle des Stahls CN0.96 liegen die Hauptlegierungselemente Cr und Mn kollektiv in denselben Bereichen angereichert vor (Abbildung B. 23).

Hinsichtlich der Ausprägung der Konzentrationsunterschiede und der Dimensionen der Seigerungsbander existieren deutliche Unterschiede zwischen den untersuchten Stählen. Die in dem Stahl W11 zu erkennenden Seigerungsbander des Elements Ni (Abbildung B. 20) zeigen vergleichsweise scharfe Konturen und liegen in unregelmäßigen Abständen von wenigen μm bis zu mehreren hundert μm von einander entfernt. Die lokalen Ni- und Cr-Konzentrationen variieren in diesem Stahl zwischen ca. 6,5 Ma.-% und 12 Ma.-% bzw. 17 Ma.-% und 19 Ma.-%. In der mittels ESU prozessierten Variante dieses Stahls, dem Stahl W11-ESU, liegt insgesamt eine homogenere Verteilung der Legierungselemente vor (Abbildung B. 21). Ni-arme und Ni-reiche Seigerungsbander sind hier weniger scharf voneinander abzugrenzen. Die lokalen Ni- und Cr-Konzentrationen liegen zwischen ca. 7,5 Ma.-% und 10 Ma.-% bzw. 17,5 Ma.-% und 19,5 Ma.-%. Die Seigerungen in dem Stahl W12 zeigen ein ähnliches Erscheinungsbild wie in dem Stahl W11. Auch hier liegen die optisch klar voneinander zu trennenden Ni-armen und Ni-reichen Bereiche in sehr unregelmäßigen Abständen zueinander vor (Abbildung B. 22). Die lokalen Elementgehalte im Stahl W12 liegen für Ni zwischen ca. 9,5 Ma.-% und 14 Ma.-% und für Cr zwischen ca. 17,5 Ma.-% und 19 Ma.-%. In dem CrMn-Stahl CN0.96 existieren durch die kollektive lokale Anreicherung von Cr und Mn hoch und niedrig legierte Seigerungsbander. Diese gehen diffus ineinander über und zeigen eine vergleichsweise regelmäßige Anordnung in Abständen von ca. 100 μm (Abbildung B. 23). Hinsichtlich der lokalen Konzentrationen an Cr und Mn unterscheiden sich hoch- und niedrig legierte Bereiche um bis zu 2 Ma.-%.

Zur quantitativen Betrachtung der lokalen Verteilung der Austenitstabilität in den industriell hergestellten Stählen wurden 2D-Verteilungsbilder der M_{d30} -Temperatur und der thermodynamischen Triebkraft $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$, wie in Kapitel 3.6.2 beschrieben, aus mittels EDX gemessenen Elementverteilungsdaten errechnet. Zudem wurden, simultan zu den durchgeführten EDX-Messungen, EBSD-Analysen der lokalen kristallografischen Eigenschaften durchgeführt, um die lokale Austenitstabilität mit dem lokalen Auftreten von Phasenumwandlungen verknüpfen zu können. Die Untersuchungen wurden am Gefüge der in Luft bei Raumtemperatur geprüften Zugproben durchgeführt, um die Auswirkungen des maximalen plastischen Verformungszustands auf das Gefüge abzubilden.

In allen untersuchten Stählen können lokale Variationen der Stabilitätsparameter M_{d30} und $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ festgestellt werden. Diese stimmen hinsichtlich ihrer Morphologie weitgehend mit den zuvor beschriebenen Seigerungsstrukturen in den jeweiligen Stählen überein. Abbildung B. 24 zeigt die lokale Verteilung von M_{d30} und $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ im Stahl W11. Beide Stabilitäts-

parameter zeigen erhebliche lokale Schwankungen in der Größenordnung von ca. 50 °C bis -100 °C (M_{d30}) und ca. -2650 J/mol bis -2200 J/mol ($\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$). Seigerungsbänder mit hoher und niedriger Austenitstabilität lassen sich dabei scharf voneinander abgrenzen. Anhand des EBSD-Phasenverteilungsbildes ist zu erkennen, dass in weiten Teilen der Gefügebereiche mit niedriger Austenitstabilität α -Martensit vorzufinden ist. Dadurch liegt im Gefüge eine zeilige Struktur aus Austenit und α -Martensit vor.

Die Schwankungen der Austenitstabilität im Stahl W11-ESU (Abbildung B. 25) fallen, analog zu den schwächer ausgeprägten Seigerungen in diesem Stahl, geringer aus. Die M_{d30} -Temperatur und $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ liegen in Bereichen zwischen etwa 0 °C und -75 °C bzw. -2600 J/mol bis -2350 J/mol. Somit liegt die minimale lokale Austenitstabilität in dem Stahl W11-ESU höher als in dem Stahl W11. Die maximale lokale Austenitstabilität fällt jedoch in dem Stahl W11 höher aus. Die Konturen der Seigerungszeilen in dem Stahl W11-ESU sind diffus. Es können keine scharfen Übergänge zwischen Seigerungszeilen unterschiedlicher Austenitstabilität ausgemacht werden. In dem zugehörigen EBSD-Phasenverteilungsbild sind vereinzelt α -martensitische Strukturen zu erkennen. Diese sind vorwiegend innerhalb der Seigerungsbänder mit niedriger Austenitstabilität verortet, bilden dort jedoch keine zusammenhängenden Zeilen.

In dem Stahl AISI 316L variiert die Austenitstabilität auf einem deutlich höheren Stabilitätsniveau (Abbildung B. 26). M_{d30} und $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ liegen hier in Seigerungszeilen mit niedriger Austenitstabilität bei etwa -75 °C und -2400 J/mol. In den davon deutlich abzugrenzenden Gebieten mit hoher Austenitstabilität nehmen M_{d30} und $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ Werte von ca. -200 °C und -2000 J/mol an. Übereinstimmend mit den Ergebnissen der magnetinduktiven Messung des globalen α -Martensitgehalts, kann anhand des EBSD-Phasenverteilungsbildes kein α -Martensit im Gefüge dieses Stahls nach der Zugprüfung bei Raumtemperatur festgestellt werden.

In dem CrMn-Stahl CN0.96 liegen diffus ineinander übergehende Seigerungszeilen mit unterschiedlich hoher Austenitstabilität vor (Abbildung B. 27). Die Werte der M_{d30} -Temperatur liegen dabei selbst in Bereichen niedrigerer Austenitstabilität unterhalb des absoluten Nullpunkts von -273,15 °C. $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ zeigt in sämtlichen Bereichen des Gefüges vorzeichenmäßig positive Werte. Beiden Parametern zufolge ist das Gefüge seigerungsunabhängig stabil gegen eine verformungsinduzierte Umwandlung in α -Martensit. Anhand der EBSD-Messungen wurden keine Anzeichen für Phasenumwandlungen festgestellt.

Bei dem in den metastabilen Stählen W11 und W11-ESU vorzufindenden Phasenumwandlungen handelt es sich ausschließlich um α -Martensit. Weder in den CrNi-Stählen, noch in dem CrMn-Stahl konnten durch die EBSD-Messungen signifikante Gehalte an ε -Martensit detektiert werden.

Bei der Berechnung der lokalen Austenitstabilität wurden für C und N keine gemessenen 2D-Verteilungen verwendet, sondern konstante Werte gemäß OES-Analyse angenommen. Um den daraus resultierenden Fehler abzuschätzen, wurde die Verteilung von C und N entlang eines

gemessenen Linienprofils der substituierten Legierungselemente in dem Stahl W11 durch Diffusionssimulationen (siehe Kapitel 3.6.3) berechnet. In Abbildung B. 28 sind die Ergebnisse der Diffusionssimulation und Linienprofile der M_{d30} -Temperatur dargestellt. Letztere wurden einerseits unter der Annahme einer konstanten Verteilung von C und N berechnet und andererseits unter Verwendung der simulierten Verteilung von C und N. Die Simulationsergebnisse zeigen eine deutliche Tendenz von C und N, sich dem Verteilungsprofil von Cr anzugleichen. Bei N ist diese Tendenz mit einer Differenz zwischen Minimal- und Maximalwert von ca. 0,025 Ma.-% erheblich stärker ausgeprägt, als bei C, wo diese Differenz bei etwa 0,005 Ma.-% liegt. Hinsichtlich der M_{d30} -Temperatur ergeben sich daraus geringfügige Unterschiede zwischen der Berechnung auf Basis der simulierten und der konstanten Verteilung von C und N. In Cr-reichen Zonen, in denen die M_{d30} -Temperatur vergleichsweise hoch ist, wird diese durch die Anreicherung von C und N um wenige °C abgesenkt. In Cr-armen Zonen ist ein gegenläufiger Prozess zu erkennen.

Wasserstoffinduzierte Risse

Die Anzahl und Länge der an den vorliegenden Zugproben auftretenden Oberflächenrisse, wurde anhand von Längsschiffen quantitativ ausgewertet. Diese Risse werden im Folgenden als sekundäre Risse bezeichnet, um sie von dem Hauptriss, welcher die Probe vollständig durchlaufen hat und zum Versagen der Probe führte, begrifflich abzugrenzen. Sekundäre Risse verlaufen in der Regel näherungsweise orthogonal zur Belastungsrichtung, von der Oberfläche aus in den Werkstoff hinein. Ausgewertet wurde einerseits die Rissdichte als Anzahl der Risse pro Längeneinheit der Oberfläche im Schlifffbild und andererseits die Risstiefe als Entfernung zwischen Probenoberfläche und Risspitze. Zudem wurde die Mikrostruktur in der Umgebung sekundärer Risse mittels EDX und EBSD untersucht.

Die Ergebnisse der quantitativen Auswertung sind in Tabelle A. 7 aufgeführt. An den in Luft geprüften Zugproben liegen keine sekundären Risse vor. Von den in Wasserstoffatmosphäre geprüften Zugproben weisen sowohl die Proben aller CrNi-Stähle, als auch die Proben des CrMn-Stahls CN0.96 sekundäre Risse auf. Bei dem Vergleich der gemessenen Rissdichten und Risstiefen ist zu berücksichtigen, dass die untersuchten Proben sehr unterschiedliche Dehnungen aufweisen. Diese wurden daher in Tabelle A. 7 zusätzlich aufgeführt.

Die drei CrNi-Stähle zeigen hinsichtlich der Anzahl und der Tiefe der vorzufindenden sekundären Risse deutliche Unterschiede. Die Stähle W11 und W11-ESU weisen mit Rissdichten von $6,2 \text{ mm}^{-1}$ bzw. $7,2 \text{ mm}^{-1}$ eine hohe Anzahl sekundärer Risse auf, während an dem Stahl W12 mit einer Rissdichte von $0,2 \text{ mm}^{-1}$ nur vereinzelt sekundäre Risse vorzufinden sind. Eine Betrachtung der Dehnungswerte der Proben verdeutlicht, dass keine Korrelation zwischen dem Dehnungszustand und der Anzahl sekundärer Risse vorliegt. Die mittlere Tiefe der sekundären Risse liegt in dem Stahl W11 bei $16,1 \pm 18,9 \mu\text{m}$. Die hohe Standardabweichung belegt hier

eine große Streuung der einzelnen Risstiefen. Die Tiefe der sekundären Risse in den Stählen W11-ESU ($9,9 \pm 6,4 \mu\text{m}$) und W12 ($5,5 \pm 4,7 \mu\text{m}$) ist im Durchschnitt deutlich geringer und zeigt eine kleinere Streuung. Der CrMn-Stahl CN0.96 weist mit $8,9 \text{ mm}^{-1}$ die insgesamt höchste Rissdichte der untersuchten Stähle auf. Die mittlere Risstiefe beträgt $10,1 \pm 12,2 \mu\text{m}$. Hier ist an der Standardabweichung ebenfalls eine starke Streuung der Risstiefen abzulesen.

Die Verteilung der sekundären Risse entlang der Probenoberflächen ist ungleichmäßig. Bei den CrNi-Stählen lässt sich das Auftreten der sekundären Risse mit der lokalen Phasenstabilität im Gefüge unmittelbar unterhalb der Probenoberfläche korrelieren. In den Abbildungen B. 29 bis B. 31 wird dies anhand von REM-Übersichtsaufnahmen der oberflächennahen Bereiche von Zugproben im Längsschliff deutlich. Diese sind zusammen mit der lokalen Verteilung der M_{d30} -Temperatur dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die sekundären Risse in allen drei Stählen in Oberflächenbereichen mit lokal niedriger Austenitstabilität vorliegen. Bei dem Stahl CN0.96 konnten hinsichtlich des Auftretens sekundärer Risse keine Abhängigkeiten von Seigerungseffekten bzw. der lokalen Austenitstabilität festgestellt werden. Hier liegen sekundäre Risse sowohl in Bereichen hoher, als auch niedriger Austenitstabilität vor (Abbildung B. 32).

Um Aufschluss über den Verlauf der sekundären Risse durch die Mikrostruktur der untersuchten Stähle zu erlangen, wurden detaillierte EDX- und EBSD-Untersuchungen in den umliegenden Bereichen einzelner sekundärer Risse durchgeführt. Die in den Abbildungen B. 33 bis B. 39 dargestellten Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen anhand des Bandkontrastes, der Kornorientierung (IPF-X), der Phasenverteilung, sowie der lokalen Verteilung der M_{d30} -Temperatur die charakteristischen Eigenschaften der in den jeweiligen Stählen vorgefundenen sekundären Risse.

Die Mikrostrukturuntersuchung im Bereich der in den CrNi-Stählen vorliegenden sekundären Risse bekräftigen die zuvor beschriebene Beobachtung, dass die Risse bevorzugt in Gefügebereichen mit lokal verringerter Austenitstabilität auftreten. Insbesondere wird dies im Gefüge des Stahls W11 deutlich (Abbildungen B. 33 bis B. 35), wo sekundäre Risse stets zusammen mit signifikanten Mengen an α -Martensit in Erscheinung treten. α -Martensit liegt dabei nicht nur unmittelbar an der Probenoberfläche vor, sondern ist in der Regel auch entlang weiter Teile der Rissflanken zu finden. Weiterhin ist zu beobachten, dass die Rissspitzen häufig unmittelbar vor oder inmitten von Seigerungsbandern mit hoher Austenitstabilität verortet sind. Zu erkennen ist dies anhand der Abbildungen B. 34 und B. 35. Risse, welche bereits ein Seigerungsband mit hoher Austenitstabilität durchlaufen haben (Abbildungen B. 33 und B. 35) lassen sich meist in zwei Abschnitte mit unterschiedlich großen Öffnungswinkeln unterteilen. Der erste Rissabschnitt reicht von der Probenoberfläche bis zu besagtem Seigerungsband und weist einen vergleichsweise großen Öffnungswinkel auf. In dem zweiten Rissabschnitt, welcher von dem Seigerungsband bis zur Rissspitze reicht, ist der Öffnungswinkel kleiner. Diese in dem Stahl W11 beobachteten Zusammenhänge lassen sich in dem Stahl W11-ESU in ähnlicher Form, jedoch schwächer ausgeprägt, feststellen (Abbildungen B. 36 und B. 37). Die

sekundären Risse liegen auch hier vornehmlich in Gefügebereichen mit niedriger Austenitstabilität, allerdings sind meist nur geringe Anteile an α -Martensit im Bereich der Risse vorzufinden. Im Falle des Stahls W12 konnten aufgrund der vergleichsweise kleinen Dimensionen der sekundären Risse und des hohen Dehnungszustandes der Proben keine aussagekräftigen EBSD-Messungen im Bereich der Risse gewonnen werden. Die zuvor anhand von Abbildung B. 31 gewonnene Erkenntnis, dass die wenigen in dem Stahl W12 auftretenden sekundären Risse in Gefügebereichen mit niedriger Austenitstabilität liegen, kann somit nicht um Aussagen über das Vorliegen von Martensit in diesen Bereichen erweitert werden.

An allen in den CrNi-Stählen untersuchten Rissen konnten transkristalline Rissverläufe beobachtet werden. Deutlich zu erkennen ist dies in Rissabschnitten, welche durch austenitische Gefügebereiche verlaufen, wie in einigen Abschnitten des in Abbildung B. 35 abgebildeten Risses. In diesen Abschnitten konnten keine Zusammenhänge zwischen dem Rissverlauf und dem Auftreten von Verformungsstrukturen wie Verformungszwillingen oder Gleitbändern identifiziert werden. In Rissabschnitten, welche von Martensit begleitet werden, liegt entlang der Rissflanken meist eine hohe Defektdichte vor. Es lassen sich daher keine eindeutigen Aussagen über eine mögliche Korrelation des Rissverlaufs mit Grenzflächen innerhalb des Martensits treffen. Rissverläufe entlang der Austenit/Martensit-Grenzflächen konnten nicht beobachtet werden.

Die in dem CrMn-Stahl CN0.96 vorliegenden sekundären Risse zeigen andere Charakteristika als die Risse in den untersuchten CrNi-Stählen. Die Abbildungen B. 38 bis B. 40 zeigen die Ergebnisse von EBSD-Untersuchungen der Mikrostruktur im Bereich sekundärer Risse in dem Stahl CN0.96, welche charakteristisch für das Schädigungsbild dieses Stahls sind. Da keine Zusammenhänge zwischen Seigerungsstrukturen und dem Auftreten sekundärer Risse festgestellt werden konnten, wurde hier auf die Darstellung der lokalen Phasenstabilität verzichtet. Anstelle dessen ist die IPF-Y als zusätzliche Darstellung der Kornorientierungen abgebildet, um unterschiedlich orientierte Körner besser unterscheiden zu können.

Im Gegensatz zu den CrNi-Stählen konnten in dem Stahl CN0.96 keine Anzeichen für verformungsinduzierte Phasenumwandlungen im Bereich der sekundären Risse festgestellt werden. Auffallend an allen EBSD-Aufnahmen von sekundären Rissen in dem Stahl CN0.96 ist, dass in einer Zone von bis zu ca. 20 μm unterhalb der Probenoberfläche ein erheblich schlechterer Bandkontrast, sowie ein erhöhter Anteil nicht indizierter Messpunkte vorliegt (Abbildungen B. 38 und B. 39). Dies lässt auf eine hohe Dichte an Kristalldefekten schließen, was als Indiz für das Vorliegen einer stark plastisch verformten Oberflächenzone gewertet werden kann. Vergleichbare Beobachtungen wurden in der Mikrostruktur der CrNi-Stähle nicht gemacht. Der Rissbeginn liegt in dem Stahl CN0.96 somit stets in einer Zone starker plastischer Verformung. Unterhalb dieser verformten Zone zeigen die Risspfade durch das austenitische Gefüge sowohl transkristalline, als auch interkristalline Anteile, zu erkennen in Abbildung B. 38. Die abgebildeten Risse folgen abschnittsweise Korngrenzen bzw. Zwillingsgrenzen, verlassen diese jedoch zu Gunsten eines transkristallinen Rissverlaufs in Richtung der Probenmitte. Es kann-

ten dabei keine Abhängigkeiten zwischen bestimmten Kornorientierungen und dem Verlauf von Rissen festgestellt werden.

Zusätzlich zu den beschriebenen Oberflächenrissen sind in dem Stahl CN0.96 vereinzelt innere Risse in der Nähe der Probenoberfläche, jedoch ohne in der Schliffebene erkennbare Verbindung zur Probenoberfläche zu finden (Abbildung B. 40). An diesen wurden im Rahmen der EBSD-Messungen ausschließlich interkristalline Verläufe nachgewiesen.

4.2. Gefüge und Eigenschaften der Laborlegierungen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse von Mikrostrukturuntersuchungen an den im Labormaßstab hergestellten CrNi-Stählen AISI 304L, AISI 305L AISI 316L und dem CrMn-Stahl C0.55 in verschiedenen Zuständen beschrieben. Die mittels OES gemessenen chemischen Zusammensetzungen dieser Stähle sind in Tabelle A. 3 aufgelistet. Die Stähle AISI 304L und AISI 316L ähneln in ihrer chemischen Zusammensetzung den im vorherigen Kapitel behandelten Stählen W11 und W12 und repräsentieren jeweils typische Vertreter aus der Gruppe der CrNi- bzw. CrNiMo-Stähle. Der Stahl AISI 305L stellt ein Bindeglied zwischen diesen beiden Güten dar, indem er mit dem Ni-Gehalt auf dem Niveau des Stahls AISI 316L liegt, jedoch wie der Stahl AISI 304L keine größeren Mengen Mo enthält. Die Laborherstellung und Untersuchung dieser CrNi-Stähle erfolgte im Rahmen dieser Arbeit mit dem Ziel die Mikrostruktur, ausgehend von der Erstarrung, über die Prozessierung, bis hin zur mechanischen Prüfung in Wasserstoffatmosphäre verfolgen zu können. Ein Fokus wurde hierbei auf die Entstehung und Charakterisierung von Seigerungen bzw. deren Auswirkungen auf die Werkstoffeigenschaften gelegt, welche anhand der zuvor beschriebenen Untersuchungen der industriell hergestellten Stähle als wichtiger Einflussfaktor auf die Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung identifiziert wurde.

Bei dem CrMn-Stahl C0.55, welcher im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, handelt es sich um eine modifizierte, Stickstoff-freie Variante des Stahls CN0.96. Zweck der Legierungsentwicklung war es, eine Modelllegierung zu erhalten, anhand derer der Einfluss von N auf das Verformungsverhalten und die Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung im Legierungssystem FeCrMnCN untersucht werden kann. Da sich in den zuvor beschriebenen Untersuchungsergebnissen des Stahls CN0.96 zeigte, dass Seigerungen und Phasenumwandlungen in diesem Legierungssystem eine untergeordnete Rolle in Bezug auf die Wasserstoffversprödung spielen, wurde der Stahl C0.55 nicht in sämtliche der nachfolgend vorgestellten, für die CrNi-Stähle ausgelegten, Untersuchungsreihen einbezogen.

Zur Auslegung des Stahls C0.55 wurden thermodynamische Berechnungen mit der Calphad-Methode eingesetzt. In Abbildung B. 41 sind die Ergebnisse dieser Berechnungen in Form von Zustandsdiagrammen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Ausschluss von N aus der Zusammensetzung des Stahls CN0.96 zur Abwesenheit eines, zum Einstellen eines homoge-

nen austenitischen Gefüges notwendigen, Austenitgebiets führt (Abbildung B. 41 a) und b)). Durch die Reduzierung des Cr-Gehalts von 17,82 Ma.-% auf 16 Ma.-% kann in Abwesenheit von N ein homogenes Austenitgebiet stabilisiert werden (Abbildung B. 41 c)). Dieses bietet bei einer Temperatur von 1200 °C und einem C-Gehalt von 0,55 Ma.-% die Möglichkeit durch Lösungsglühen ein homogenes austenitisches Gefüge einzustellen. Für die Soll-Zusammensetzung des Stahls C0.55 wurde somit, ausgehend von dem Stahl CN0.96, eine Verringerung der Cr- und N-Gehalte von 17,82 Ma.-% auf 16 Ma.-% bzw. von 0,713 Ma.-% auf 0 Ma.-%, sowie eine Erhöhung des C-Gehalts von 0,326 Ma.-% auf 0,55 Ma.-% festgelegt.

4.2.1. Erstarrungssimulationen

Das Erstarrungsverhalten und die Entstehung von Mikroseigerungen in den CrNi-Stählen AISI 304L, AISI 305L und AISI 316L wurde durch Simulationen mit Hilfe der Phasenfeldmethode modelliert. Die Simulationen bilden den vereinfachten Fall einer primären Erstarrung von krz oder kfz Phase bei konstanter Abkühlgeschwindigkeit ($\dot{T}=1$ K/s), anhand eines zweidimensionalen, isothermen Querschnitts durch den entstehenden Dendriten ab. Die Nukleation weiterer Phasen kann an der Grenzfläche zwischen Festkörper und Schmelze erfolgen. Diffusion wird in der Schmelze und allen auftretenden Festphasen berücksichtigt. Um die im Gusszustand zu erwartenden Mikroseigerungen näherungsweise abzubilden, wurde in die Simulationen die Abkühlung des vollständig erstarrten Materials auf eine Temperatur von 1050 °C einbezogen.

Abbildung B. 42 stellt als Ergebnis der Phasenfeldsimulationen für die Stähle AISI 304L, AISI 305L und AISI 316L die im Verlauf der Abkühlung von Liquidustemperatur auf 1050 °C auftretenden Phasen dar. In Tabelle A. 9 sind die Liquidus- und Solidustemperaturen zusammen mit den Gehalten an krz Phase bei 1050 °C aufgeführt. Die Stähle AISI 304L und AISI 316L zeigen eine primäre Erstarrung der krz Phase. Die Erstarrung dieser Stähle erfolgt in der Reihenfolge Schmelze \rightarrow Schmelze + krz \rightarrow Schmelze + krz + kfz \rightarrow krz + kfz. Im Stahl AISI 304L entstehen dabei zunächst 80 Vol.-% krz Phase aus der Schmelze (Abbildung B. 42 a)). Dieser Gehalt reduziert sich im Zuge der Abkühlung, durch die Umwandlung in kfz Phase auf 7,7 Vol.-% bei 1050 °C. Im Stahl AISI 316L entsteht mit ca. 30 Vol.-% ein erheblich geringerer Anteil krz Phase aus der Schmelze (Abbildung B. 42 c)). Dieser reduziert sich auf 5,9 Vol.-% bei 1050 °C. In beiden Stählen setzt die Umwandlung von krz in kfz Phase bereits vor Erreichen der Solidustemperatur T_s ein. Der Stahl AISI 305L zeigt ein abweichendes Erstarrungsverhalten. Hier kommt es zur primären Erstarrung von kfz Phase aus der Schmelze (Abbildung B. 42 b)). Die Erstarrungsreihenfolge ist in diesem Fall Schmelze \rightarrow Schmelze + kfz \rightarrow Schmelze + kfz + krz \rightarrow kfz + krz. Die alleinige Erstarrung von kfz Phase aus der Schmelze erfolgt, bis ca. 70 Vol.-% kfz Phase vorliegen. Die dann zusätzlich erstarrende krz Phase erreicht bei T_s einen maximalen Gehalt von 6,5 Vol.-%. Nach Überschreiten von T_s

nimmt der krz-Gehalt ab und erreicht bei 1050 °C einen Wert von 0,8 Vol.-%.

Die Entstehung der Mikrostruktur während der Erstarrung ist in Abbildung B. 43, repräsentativ für die primär krz erstarrenden Stähle, anhand des Stahls AISI 316L dargestellt. Gezeigt werden für ausgewählte Temperaturen zweidimensionale Verteilungen der Phasen, sowie der Legierungselemente Cr, Ni und C. Die Erstarrung beginnt mit der Entstehung und dem Wachstum eines krz Dendriten aus der Schmelze. Die Restschmelze reichert sich dabei mit Ni und C an (Abbildung B. 43 T=1425 °C). Bei einer Temperatur von 1425 °C kommt es zur Nukleation von kfz Phase an der Grenzfläche zwischen krz Dendriten und Schmelze. Die kfz Phase erstarrt dabei mit einer höheren Konzentration an Ni und C und einer geringeren Konzentration an Cr, als die krz Phase (Abbildung B. 43 T=1421 °C). Mit Beginn der Erstarrung von kfz Phase reichert sich, neben Ni und C auch Cr in der Restschmelze an. Während der weiteren Abkühlung bis T_s erstarren beide Phasen simultan. Zeitgleich kommt es, ausgehend von der kfz/krz Phasengrenze zur Umwandlung von krz Phase in kfz Phase (Abbildung B. 43 T=1405 °C). Bei Erreichen von T_s liegen noch 15,3 Vol.-% krz Phase in Form von schmalen Kanälen zwischen kfz Bereichen vor. Innerhalb der kfz Phase ist in den zuletzt erstarrten Bereichen ein erhöhter Ni-Gehalt zu erkennen (Abbildung B. 43 T=1289 °C). Die zuletzt erstarrte krz Phase weist einen erhöhten Cr-Gehalt auf. Die Umwandlung von krz Phase in kfz Phase im Festkörper geht mit einer lokalen Änderung der Konzentration der Legierungselemente einher. Insbesondere reichert sich Cr in der verbleibenden krz Phase an, was zu einem Anstieg des mittleren Cr-Gehalts in dieser führt (Abbildung B. 43 T=1050 °C). Die von krz Phase in kfz Phase umgewandelten Bereiche sind vorwiegend innerhalb des primär erstarrten Dendriten zu finden. Hier weist die kfz Phase einen vergleichsweise geringen Ni-Gehalt und hohen Cr-Gehalt auf. C liegt innerhalb der kfz Phase in Bereichen mit erhöhtem Cr-Gehalt angereichert vor. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Verteilungen der Legierungselemente Mo, Mn und N nicht in Abbildung B. 43 dargestellt. Das interstitielle Legierungselement N zeigt, in gleicher Weise wie C, die Tendenz sich in der kfz Phase anzureichern und innerhalb dieser in Cr-reiche Bereiche zu diffundieren. Die Legierungselemente Mo und Mn folgen jeweils den Seigerungstendenzen von Cr bzw. Ni.

Abbildung B. 44 zeigt die zweidimensionalen Verteilungen der Phasen und der Legierungselemente Cr, Ni und C während der Erstarrung des primär kfz erstarrenden Stahls AISI 305L für ausgewählte Temperaturen. Zu Beginn der Erstarrung bei 1437,1 °C entsteht ein primärer kfz Dendrit aus der Schmelze. Die Schmelze reichert sich während des Wachstums dieses Dendriten mit Cr, Ni und C an (Abbildung B. 44 T=1436 °C). Bei einer Temperatur von 1421,5 °C kommt es zur Nukleation von krz Phase an der Grenzfläche zwischen Schmelze und Festkörper. Die erstarrte krz Phase unterscheidet sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung durch einen höheren Cr-Gehalt, sowie geringere Ni- und C-Gehalte erheblich von der kfz Phase (Abbildung B. 44, T=1419 °C). Während des weiteren Wachstums des kfz Dendriten steigt der Legierungsgehalt der neu erstarrenden kfz Phase kontinuierlich an (Abbildung B. 44, T=1406 °C). Als Konsequenz sind im vollständig erstarrten Zustand erhöhte Cr-, Ni- und C-Gehalte in den zuletzt erstarrten Bereichen der kfz Phase zu erkennen (Abbildung

B. 44, $T=1394\text{ }^{\circ}\text{C}$). Während der Abkühlung auf $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ wandelt die krz Phase nahezu vollständig in kfz Phase um. In der dabei entstandenen kfz Phase sind deutlich erhöhte Cr- und C-Gehalte erkennbar (Abbildung B. 44 $T=1394\text{ }^{\circ}\text{C}$). Wie im Fall der primär krz erstarrenden Stähle zeigen die in Abbildung B. 44 nicht dargestellten Legierungselemente Mn und N dieselben Seigerungstendenzen wie Ni bzw. C.

Hinsichtlich der aus der Erstarrung resultierenden Mikroseigerungen unterscheiden sich die primär krz erstarrenden Stähle von dem primär kfz erstarrenden Stahl durch die kollektive bzw. entgegengesetzte Tendenz zur Anreicherung der substituierten Legierungselemente. In den primär krz erstarrenden Stählen liegen Cr und Ni in unterschiedlichen Bereichen in erhöhten Konzentrationen vor, während in dem betrachteten primär kfz erstarrenden Stahl Cr und Ni in denselben Bereichen in erhöhten Konzentrationen vorliegen.

4.2.2. Gusszustand

Die Mikrostruktur der im Labormaßstab hergestellten CrNi-Stähle AISI 304L, AISI 305L und AISI 316L wurde im Gusszustand rasterelektronenmikroskopisch mittels EDX untersucht. Zudem wurde durch magnetinduktive Messungen der δ -Ferritgehalt bestimmt.

Abbildung B. 45 zeigt die Mikrostruktur der Stähle, zusammen mit der lokalen Verteilung der substituierten Legierungselemente Cr, Ni, Mn und Mo in den abgebildeten Bereichen. In allen drei Stählen liegen im Gusszustand Mikroseigerungen vor. Die Stähle AISI 304L und AISI 316L zeigen deutliche Übereinstimmungen hinsichtlich Mikrostruktur und Seigerungsstatus. Der Stahl AISI 305L hingegen weist abweichende Merkmale auf. Die Stähle AISI 304L und AISI 316L zeigen ein zweiphasiges Gefüge, bestehend aus Austenit, durchzogen von schmalen Kanälen aus δ -Ferrit. Der δ -Ferrit-Gehalt liegt in beiden Stählen bei ca. 6 Vol.-% (Tabelle A. 8). Anhand der Elementverteilungsbilder ist erkennbar, dass der δ -Ferrit hohe Cr-Gehalte und geringe Ni-Gehalte aufweist. Das im Stahl AISI 316L enthaltene Legierungselement Mo ist mit erhöhten Gehalten im δ -Ferrit vertreten. Innerhalb der austenitischen Gefügebereiche ist mit zunehmendem Abstand vom δ -Ferrit eine leichte Zunahme des Ni-Gehaltes und gleichzeitige Abnahme des Cr(Mo)-Gehaltes zu erkennen. Anhand der Verteilungsbilder von Mn sind keine Mikroseigerungen zu erkennen. Der Stahl AISI 305L weist ein einphasig austenitisches Gefüge ohne δ -Ferrit auf. Die Mikroseigerungen liegen im Stahl AISI 305L in zellförmigen Strukturen vor. In diesen sind anhand der Elementverteilungsbilder (Abbildung B. 45) erhöhte Konzentrationen an Cr, Ni und Mn im Bereich der Zellsäume ersichtlich.

Die Mikrostruktur des Stahls C0.55 im Gusszustand wurde anhand von geätzten metallografischen Schlifflinien lichtmikroskopisch untersucht. Im Gefüge sind Ausscheidungen entlang der Korngrenzen sowie im Korninneren zu erkennen (Abbildung B. 46 a)). Anhand des Zustands-

diagramms des Stahls (Abbildung B. 41 c)) kann darauf geschlossen werden, dass es sich bei den Ausscheidungen um Chromreiche Karbide des Typs $M_{23}C_6$ handelt. δ -Ferrit konnte im Rahmen der magnetinduktiven Messungen nicht nachgewiesen werden. Um bereits vor der Warmumformung einen Großteil der Ausscheidungen zu beseitigen, wurde das Gussmaterial einer achtstündigen Lösungsglühbehandlung bei 1200°C unterzogen. Die Menge der im Gefüge vorliegenden Ausscheidungen konnte dadurch erheblich reduziert werden (Abbildung B. 46 b)). Infolge der langen Dauer und hohen Temperatur dieser Wärmebehandlung ist ein starkes Wachstum der Körner des ohnehin schon grobkörnigen Gussgefüges zu verzeichnen. Durch das Durchführen der Warmumformung nach der Lösungsglühbehandlung, kann die Korngröße durch dynamische Rekristallisationsprozesse wieder reduziert werden. Die deutlich reduzierte Menge und Größe der Ausscheidungen in diesem Zustand, erlaubt die Wahl eine kurzen Dauer für die abschließende Lösungsglühbehandlung, um ein erneutes Kornwachstum gering zu halten.

4.2.3. Mikrostruktur im umgeformten und wärmebehandelten Zustand

Das Gussmaterial der im Labormaßstab hergestellten Stähle wurde durch Rundschmieden warm umgeformt. Dabei wurde der Materialdurchmesser von 42 mm auf 16 mm reduziert. Anschließend wurde das Material einer Lösungsglühbehandlung unterzogen, um den Gebrauchszustand einzustellen. In Tabelle A. 10 ist die mittlere Korngröße, sowie der mittels magnetinduktiver Messungen ermittelte δ -Ferritgehalt der Stähle im lösungsgeglühten Zustand aufgeführt. Die mittleren Korngrößen der drei CrNi-Stähle liegen im Bereich zwischen 30 und 40 μm mit Standardabweichungen von ca. 5 μm . Der CrMn-Stahl C0.55 weist mit $97,8 \pm 35,1 \mu\text{m}$ eine erheblich höhere Korngröße auf, welche zudem einer größeren Streuung unterliegt. Die Stähle AISI 304L und AISI 316L enthalten gemäß den magnetinduktiven Messungen geringe Anteile von δ -Ferrit ($<0,3 \text{ Vol.-%}$). In den Stählen AISI 305L und C0.55 konnte kein δ -Ferrit festgestellt werden.

CrNi-Stähle

Zur qualitativen Betrachtung der in den CrNi-Stählen vorhandenen Seigerungsstrukturen wurden Farbniederschlagätzungen nach LICHTENEGGER und BLOECH durchgeführt und das geätzte Gefüge über den gesamten Durchmesser der geschmiedeten Rundstäbe lichtmikroskopisch untersucht. Die Farbniederschlagätzung machen Seigerungen durch die unterschiedlich starke bräunliche Einfärbung des Austenits in Abhängigkeit seiner chemischen Zusammensetzung sichtbar. δ -Ferrit wird nicht eingefärbt und erscheint weiß [84].

Im geätzten Gefüge der Stähle sind bei makroskopischer Betrachtung unregelmäßig verteilte Seigerungsstrukturen mit Dimensionen bis in den Millimeterbereich zu erkennen. Vereinzelt sind kreuzförmige, dendritenartige Strukturen zu erkennen. Diese weisen einerseits eine Verzerrung in Richtung des Materialkerns auf und sind andererseits entlang der Längsrichtung der geschmiedeten Rundstäbe, welche der Umformrichtung entspricht, gestreckt. In Abbildung B. 47 wird dies anhand eines Übersichtsbildes des geätzten Gefüges des Stahls AISI 316L deutlich. Zwischen Rand- und Kernbereich herrschen in keinem der Stähle systematische Unterschiede hinsichtlich der Einfärbung des Austenits, welche auf das Vorhandensein von Blockseigerungen hindeuten würden. Auf mikroskopischer Betrachtungsebene (Detailvergrößerungen in Abbildung B. 47) werden die makroskopisch beobachteten Seigerungsstrukturen von einer regelmäßig auftretenden Substruktur überlagert, welche aus feinen, unterschiedlich stark eingefärbten Seigerungsbändern mit Querschnitten von meist unter 50 μm besteht. Diese Seigerungsbänder erstrecken sich näherungsweise parallel zur Umformrichtung und sind in unterschiedlich starker Ausprägung über den gesamten Materialdurchmesser vorzufinden.

Die quantitative Untersuchung dieser Mikroseigerungen wurde durch EDX-Messungen in Form von 2D-Elementverteilungen vorgenommen. Wie anhand der Abbildungen B. 47 erkennbar ist, können Erscheinungsbild und Ausprägung der Seigerungen erhebliche lokale Variationen aufweisen. Die im Folgenden dargestellten Bildausschnitte repräsentieren für den jeweiligen Stahl typische Seigerungsstrukturen und lokale Konzentrationsunterschiede. Abbildung B. 48 zeigt das Gefüge und die Verteilung der Legierungselemente Cr, Ni, Mn und Mo in den drei CrNi-Stählen. Zur Verdeutlichung der lokalen Konzentrationsunterschiede der Legierungselemente wurden an den in Abbildung B. 48 markierten Stellen EDX-Punktmessungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle A. 11 aufgeführt sind.

In den Elementverteilungsbildern sind Seigerungen, insbesondere des Elements Ni, zu erkennen. Diese erstrecken sich in zeiliger Form, näherungsweise parallel zur Umformrichtung. In den Stählen AISI 304L und AISI 316L ist eine Tendenz zur Anreicherung von Cr in Ni-armen Seigerungszeilen ersichtlich. Innerhalb der Cr-reichen Seigerungszeilen sind punktuell sehr hohe Cr-Gehalte zu erkennen, welche auf die Präsenz von δ -Ferrit hindeuten. Für die Elemente Mn und Mo sind in den Stählen AISI 304L und AISI 316L nur schwache Seigerungstendenzen erkennbar. Bei beiden Elementen ist eine leichte Neigung Anreicherung in Ni-reichen Bereichen zu verzeichnen. Punktuell erhöhte Mn-Gehalte, welche in allen drei Stählen zu erkennen sind, deuten auf das Vorhandensein von Mangansulfiden hin. In dem Stahl AISI 305L liegen, anders als bei den zuvor beschriebenen Stählen, Cr, Ni und Mn in denselben Bereichen kollektiv angereichert vor. Hinsichtlich der lokalen minimalen und maximalen Elementkonzentrationen existieren signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Stählen. Im Stahl AISI 304L zeigt Ni mit 7,5 Ma.-% bis 11,9 Ma.-% die größte Spannweite (Tabelle A. 11). Die lokalen Schwankungen der anderen Legierungselemente liegen hier bei <1 Ma.-%. Der Stahl AISI 316L zeigt, ähnlich wie der Stahl AISI 304L, hinsichtlich des lokalen Ni-Gehalts die größten Schwankungen. Der Ni-Gehalt liegt hier zwischen ca. 10 Ma.-% und 13 Ma.-%. Die örtlichen Variationen der übrigen Legierungselemente belaufen sich ca. 1 Ma.-% Cr, 0,5 Ma.-%

Mo und 0,3 Ma.-% Mn. Im Stahl AISI 305L variiert hingegen der lokale Cr-Gehalt am stärksten. Hier liegen lokale Variationen um bis zu ca. 3 Ma.-% vor. Die lokalen Ni- und Mn-Gehalte schwanken im Stahl AISI 305L um ca. 2 Ma.-% bzw. 1 Ma.-%.

Aus den beschriebenen Seigerungsstrukturen resultieren in allen der untersuchten Stähle lokale Schwankungen der Austenitstabilität um die in Tabelle A.6 aufgeführten Werte der globalen Austenitstabilität. Abweichend von den in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Ergebnissen, wird im Folgenden vorwiegend die M_{d30} -Temperatur als Parameter für die Austenitstabilität verwendet. Wie die in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Ergebnisse zeigen, lassen sich aus $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ und M_{d30} -Temperatur im Wesentlichen die gleichen Aussagen über lokale Schwankungen der Austenitstabilität ableiten, sodass die parallele Betrachtung beider Parameter nur einen geringen Mehrwert bietet.

Anhand der globalen Werte der M_{d30} -Temperatur ist zu erkennen, dass der Stahl AISI 304L mit 21,9 °C eine erheblich geringere Austenitstabilität aufweist, als die übrigen Stähle. Deren globale M_{d30} -Temperaturen liegen im Bereich <-72 °C. Die lokalen Schwankungen der M_{d30} -Temperatur im Gefüge stellen sich hinsichtlich ihrer Gestalt analog zu den zuvor beschriebenen Seigerungen dar und lassen dementsprechend zeilige Strukturen parallel zur Umformrichtung erkennen (Abbildungen B. 51 bis B. 53). In dem Stahl AISI 304L variiert die M_{d30} -Temperaturen zwischen ca. -75 °C in Bereichen mit hoher Austenitstabilität und etwa 50 °C in Bereichen mit geringer Austenitstabilität. In den Stählen AISI 305L und AISI 316L zeigt die M_{d30} -Temperatur ähnlich starke lokale Schwankungen, jedoch liegen diese entsprechend der insgesamt höheren Austenitstabilität dieser Stähle im Bereich erheblich niedrigerer Absolutwerte. So zeigen diese Stähle auch in Bereichen niedrigster Austenitstabilität M_{d30} -Temperaturen <-50 °C. Die Ergebnisse der EBSD-Untersuchungen zeigen, dass in allen Stählen unabhängig von der lokalen Austenitstabilität ein austenitisches Gefüge vorliegt. Im Gefüge der Stähle AISI 304L und AISI 316L können vereinzelt kleine rundliche Körner ausgemacht werden, welche gegenüber dem restlichen Gefüge keinen signifikant erhöhten Bandkontrast zeigen und als krz Phase indiziert werden. Dabei handelt es sich um die bereits zuvor anhand ihres hohen Cr-Gehalts identifizierten δ -Ferrit Anteile. α - oder ε -Martensit konnte im lösungsgeglühten Zustand nicht nachgewiesen werden. Sowohl der Bandkontrast als auch die Orientierungen (IPF) liegen innerhalb der Austenitkörner einheitlich vor, was als Zeichen für ein weitgehend defektfreies Rekristallisationsgefüge ohne Artefakte der vorherigen Warmumformung interpretiert werden kann.

CrMn-Stahl C0.55

Das Gefüge des Stahls C0.55 im lösungsgeglühten Zustand ist in Abbildung B. 49, zusammen mit der lokalen Verteilung der Elemente Cr und Mn dargestellt. Im Gefüge liegt eine vergleichsweise hohe Anzahl nichtmetallischer Einschlüsse (Mangansulfide, Manganoxide) inner-

halb der Austenitkörner vor. Entlang einzelner Korngrenzen ist eine Belegung mit feinen Ausscheidungen zu erkennen. Anhand der Elementverteilungsbilder von Cr und Mn (Abbildung B. 50) sind nur im Fall von Cr Seigerungen zu erkennen. Diese sind jedoch äußerst schwach ausgeprägt. Die lokalen Variationen des Cr-Gehalts liegen im Bereich unter 1 Ma.-% (Tabelle A. 11). Abbildung B. 54 zeigt die Ergebnisse von EBSD-Untersuchungen des lösungsgeglühten Gefüges zusammen mit der lokalen Verteilung der Austenitstabilität. Letztere offenbart entsprechend der schwach ausgeprägten Seigerungen nur geringfügige lokale Schwankungen. Die Ergebnisse der EBSD-Untersuchungen zeigen ein verformungsfreies austenitisches Korngefüge ohne erkennbare Artefakte der vorangegangenen Warmumformung.

4.2.4. Mikrostruktur in definiert verformten Zuständen

Zur Betrachtung des lokalen Verformungsverhaltens wurde die Mikrostruktur der im Labormaßstab hergestellten Stähle in unterschiedlichen Stadien plastischer Dehnung (10 %, 20 %, 30 %, 40 %) mittels EBSD untersucht. Zusätzlich wurde, simultan zu den EBSD-Messungen, die lokale chemische Zusammensetzung mittels EDX gemessen und daraus im Anschluss die lokale Austenitstabilität in Form der M_{d30} -Temperatur berechnet. In allen Verformungszuständen wurde zudem der globale α -Martensitgehalt durch magnetinduktive Messungen bestimmt. Neben den im Labormaßstab hergestellten Stählen, wurde in diese Versuchsreihe auch der industriell hergestellte CrMn-Stahl CN0.96 als Vergleichswerkstoff für den Stahl C0.55 einbezogen.

Die Ergebnisse der Mikrostrukturuntersuchungen sind in den Abbildungen B. 56 bis B. 66 dargestellt. Anhand der EBSD-Aufnahmen sind unterschiedliche Merkmale plastischer Verformung in der Mikrostruktur der Stähle zu erkennen. Die Mikrostruktur des Stahls AISI 304L weist im Gegensatz zu den Mikrostrukturen der übrigen Stähle signifikante Mengen an verformungsinduziertem α -Martensit auf. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen der magnetinduktiven Messungen des globalen α -Martensitgehalts (Tabelle A. 12). Letztere belegen eine deutliche Zunahme des α -Martensitgehalts in diesem Stahl mit steigender plastischer Verformung von $3,0 \pm 2,4$ Vol.-% bei 10 % auf $62,7 \pm 5,7$ Vol.-% bei 40 % plastischer Dehnung. Der α -Martensitgehalt nimmt dabei nicht linear mit der plastischen Dehnung zu, sondern steigt im Intervall von 10 % bis 30 % plastischer Dehnung erheblich stärker an, als bis zu einer plastischen Dehnung von 10 % bzw. über 30 % plastischer Dehnung. Wie anhand der Mikrostrukturuntersuchungen zu erkennen ist, korreliert die räumliche Verteilung des Martensits im Gefüge des Stahls AISI 304L mit der lokalen Verteilung der Austenitstabilität (Abbildung B. 56). Bei 10 % plastischer Dehnung sind innerhalb der Bereiche mit niedrigster Austenitstabilität ungleichmäßig verteilte martensitische Strukturen mit nadelförmigen und blockartigen Formen vorzufinden. Es handelt sich dabei größtenteils um α -Martensit. ϵ -Martensit ist deutlich weniger häufig vertreten. In Bereichen niedriger Austenitstabilität liegt zudem δ -Ferrit

vor. Dieser wird bei den EBSD-Messungen wie α -Martensit als krz Phase identifiziert, unterscheidet sich von diesem jedoch durch seine rundliche, entlang der Umformrichtung gestreckte Form. In der direkten Umgebung des δ -Ferrits ist kein erhöhter Gehalt an Martensit zu verzeichnen. Im Übergang zu Bereichen höherer Austenitstabilität liegt vermehrt ε -Martensit vor. Dieser zeigt nadelförmige Strukturen, innerhalb derer teilweise auch α -Martensit vorzufinden ist (Abbildung B. 57). Mit zunehmender plastischer Dehnung nimmt der Gehalt an α -Martensit in Bereichen niedriger Austenitstabilität erheblich zu, sodass diese großflächig von zusammenhängenden Strukturen aus α -Martensit ausgefüllt werden. ε -Martensit ist nur vereinzelt in den Übergängen zu Bereichen höherer Austenitstabilität zu erkennen. Anhand der Darstellungen des Bandkontrasts wird deutlich, dass die martensitischen Gefügebereiche eine erheblich höhere Defektdichte aufweisen, als die austenitischen.

Abbildung B. 59 zeigt eine quantitative Auswertung des Auftretens der unterschiedlichen Phasen in Abhängigkeit der M_{d30} -Temperatur in den verschiedenen Verformungszuständen. Für diese Auswertung wurden die Einzelwerte der M_{d30} -Temperatur aller Bildpunkte der 2D-Verteilungsbilder aus Abbildung B. 56 in 10°C -Intervalle zwischen -150°C und 150°C bzw. die Kategorien $<-150^\circ\text{C}$ und $>150^\circ\text{C}$ eingeordnet. Innerhalb jedes Intervalls wurde dann die Anzahl der mittels EBSD den Phasen kfz, krz und hdp zugeordneten Bildpunkte zu einander ins Verhältnis gesetzt. So lässt sich erkennen, welcher Anteil der Bereiche mit ähnlicher Austenitstabilität in den unterschiedlichen Dehnungsstufen Verformungsmartensit aufweist. Diese Auftragung belegt für alle Verformungszustände die zuvor beschriebene Beobachtung, dass in Bereichen niedriger Austenitstabilität ein höherer Anteil Verformungsmartensit vorliegt, als in Bereichen hoher Austenitstabilität. Bei genauerer Betrachtung wird deutlich, dass diese Aussage nur auf die Verteilung von α -Martensit zutrifft. Der Gehalt an ε -Martensit liegt unabhängig vom Dehnungszustand mit ca. 1-2% im gesamten Spektrum der Austenitstabilität vor. Somit können hier keine Abhängigkeiten zwischen dem Auftreten von ε -Martensit und der Austenitstabilität oder der plastischen Dehnung abgeleitet werden.

Die Auftragungen in Abbildung B. 59 zeigen des Weiteren, dass in Bereichen sehr hoher Austenitstabilität bereits signifikante Gehalte an α -Martensit vorliegen können, bevor Bereiche mit sehr niedriger Austenitstabilität vollständig martensitisch sind. So liegen beispielsweise nach 20% plastischer Dehnung (Abbildung B. 59 b)) in Bereichen mit M_{d30} -Temperaturen um -150°C bereits etwa 30% α -Martensit vor, während in Bereichen mit M_{d30} -Temperaturen um 150°C noch ca. 20% Austenit vorzufinden sind. Durch den Vergleich der Diagramme a)-d) ist zu erkennen, dass sich in den untersuchten Gefügebereichen eine Steigerung der plastischen Dehnung nicht gezwungenermaßen in einem Anstieg des Martensitgehalts bei gleicher Austenitstabilität widerspiegelt. Deutlich wird das an dem vergleichsweise geringen α -Martensitgehalt im Bereich niedriger Austenitstabilität nach 40% plastischer Dehnung. Diese Beobachtungen können anhand der EBSD-Aufnahmen nachvollzogen werden. Seigerungszeilen, in denen eine näherungsweise einheitliche, niedrige Austenitstabilität vorliegt, werden auch bei den höheren Dehnungsstufen meist nur unvollständig von α -Martensit ausgefüllt. Analog dazu sind auch in Seigerungszeilen mit hoher Austenitstabilität zum Teil

martensitische Strukturen vorzufinden.

Eine zusätzliche Betrachtung der Kornorientierungen in Abbildung B. 56 zeigt, dass auch diese in einem Zusammenhang mit dem Auftreten von Verformungsmartensit stehen. Die Kornorientierungen werden anhand der kristallografischen Richtungen parallel zur X-Achse des Probenkoordinatensystems, welche der Lastrichtung im Zugversuch entspricht (Abbildung B. 13), betrachtet. Die Abhängigkeiten zwischen dem Auftreten von Verformungsmartensit und der Kornorientierung sind insbesondere bei geringen plastischen Dehnungen erkennbar. Hier können in benachbarten Körnern, mit näherungsweise gleicher Austenitstabilität, sehr unterschiedliche Mengen an Verformungsmartensit festgestellt werden. Die höchsten Martensitgehalte sind dabei in Körnern mit $\langle 111 \rangle$ -nahen Orientierungen vorzufinden. In Abbildung B. 58 sind in inversen Polfiguren die Orientierungen der austenitischen Gefügebereiche in den unterschiedlichen Verformungsstadien, sowie im unverformten Zustand als Punkte dargestellt. Während im unverformten Zustand die Orientierungen einzelner Körner in Form von Punktwolken zu erkennen sind, wird die Verteilung der einzelnen Punkte mit zunehmender Verformung diffus. Dabei wird deutlich, dass die austenitischen Gefügebereiche in den Stadien höherer Verformung vorwiegend $\langle 001 \rangle$ - und $\langle 101 \rangle$ -nahe Orientierungen aufweisen. Im Gefüge liegen demnach mit steigender plastischer Dehnung immer weniger Austenitkörner bzw. Überreste von Austenitkörnern mit $\langle 111 \rangle$ -nahen Orientierungen vor.

Die verformten Mikrostrukturen der Stähle AISI 305L (Abbildung B. 60) und AISI 316L (Abbildung B. 61) zeigen erhebliche Abweichungen zu dem Stahl AISI 304L. In beiden Stählen kann unabhängig vom Dehnungszustand und der lokalen Austenitstabilität weder α - noch ε -Martensit durch die EBSD-Untersuchungen nachgewiesen werden.

Nach 10 % plastischer Dehnung ist anhand der Bandkontraste keine signifikante Erhöhung der Defektdichten im Vergleich zu den unverformten Zuständen (siehe Kapitel 4.2.3) zu erkennen. Als Resultat der Verformung liegen innerhalb einzelner Austenitkörner Orientierungsgradienten vor. Diese sind in den Darstellungen der Kornorientierungen anhand von korninternen Farbverläufen zu erkennen. Beginnend bei 20 % plastischer Dehnung können in den Mikrostrukturen beider Stähle zunehmende Mengen von Verformungszwillingen detektiert werden. Verformungszwillinge sind in den Darstellungen der Kornorientierung als schmale, längliche Strukturen mit zu den umliegenden Körnern abweichenden Orientierungen zu erkennen. Die Orientierungsabweichung entspricht im Falle einer perfekten $\Sigma 3$ -Zwillingskorngrenze einem Winkel von 60° zum umliegenden Korn (vgl. Kapitel 2.1). In Abbildungen des Bandkontrasts sind Verformungszwillinge durch feine Linien mit niedrigem Bandkontrast (dunkle Graustufen) zu erkennen. Das alleinige Vorhandensein solcher Linien ist jedoch kein hinreichendes Kriterium für den Nachweis von Verformungszwillingen. Abbildung B. 62 verdeutlicht das anhand von Orientierungsprofilen im Bereich solcher Linien. Nur an Stellen, an denen zusätzlich Orientierungsabweichungen in der IPF Darstellung zu erkennen sind, können die für Zwillingsgrenzen charakteristischen 60° -Winkel nachgewiesen werden. Es kann zwar gemutmaßt werden, dass die übrigen Linien im Bandkontrastbild Verformungszwillinge unterhalb

der Auflösungsgrenze der EBSD-Messungen markieren, jedoch kann hier eine Verwechslung mit anderen kleinskaligen Verformungsstrukturen, wie Gleitbändern oder Verformungsmartensit, nicht ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund werden Linien mit niedrigem Bandkontrast, die nicht näher charakterisiert werden können, im Weiteren mit dem Sammelbegriff *Verformungsbänder* bezeichnet.

Die Verformungszwillinge in den Stählen AISI 305L und AISI 316L sind vorwiegend in Körnern mit $\langle 101 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -nahen Orientierungen zu finden. Mit zunehmender plastischer Dehnung sind vermehrt Verformungszwillinge unterschiedlicher Orientierungen in einzelnen Austenitkörnern zu erkennen. Im Bereich der Schnittpunkte dieser Verformungszwillinge liegen meist sehr geringe Bandkontraste sowie nicht indizierte Messpunkte vor (Abbildung B. 63 a)). Im Bereich von Schnittpunkten von Verformungszwillingen mit Korngrenzen sind häufig verringerte Bandkontraste in dem benachbarten Korn zu beobachten (Abbildung B. 63 b)). Ein direkter Zusammenhang zwischen dem Auftreten von Verformungszwillingen und den seigerungsbedingten Schwankungen der lokalen chemischen Zusammensetzung kann nicht beobachtet werden. Abbildung B. 64 verdeutlicht dies anhand des Verteilungsbildes der M_{d30} -Temperatur im Gefüge des Stahls AISI 305L nach 30 % plastischer Dehnung, in welches die im selben Gefügebereich detektierten Zwillingsgrenzen eingezeichnet sind. Die Darstellung der M_{d30} -Temperatur fungiert dabei stellvertretend für die lokale chemische Zusammensetzung.

Die Abbildungen B. 65 und B. 66 zeigen die Ergebnisse der Mikrostrukturuntersuchungen der CrMn-Stähle C0.55 und CN0.96. Auch in diesen Stählen ist in dem untersuchten Bereich plastischer Dehnungen weder α - noch ε -Martensit mittels EBSD nachgewiesen worden. Die Mikrostruktur des Stahls C0.55 weist ab einer plastischen Dehnung von 10 % Verformungszwillinge, vorwiegend in Körnern der $\langle 101 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Orientierungsbereiche auf. Mit steigender plastischer Verformung nimmt die Menge an Verformungszwillingen deutlich zu. Ab 20 % plastischer Verformung sind diese in Körnern aller Orientierungen in signifikanten Mengen vorhanden. In der Mikrostruktur nach 40 % plastischer Verformung sind vermehrt Bereiche mit sehr hoher Defektdichte zu erkennen, in denen nicht indizierte Messpunkte vorliegen.

In der Mikrostruktur des Stahls CN0.96 ist eine erheblich geringere Anzahl an Verformungszwillingen vorzufinden als in der Mikrostruktur des Stahls C0.55. Die Mikrostruktur des Stahls CN0.96 nach 10 % plastischer Dehnung unterscheidet sich von dem unverformten Zustand (Abbildung B. 55) durch Orientierungsgradienten innerhalb der Austenitkörner und vereinzelt zu erkennende Verformungsbänder. Die Anzahl der Verformungsbänder steigt mit zunehmender plastischer Dehnung deutlich an. Nach 40 % plastischer Dehnung liegen in nahezu allen Körnern sich kreuzende Verformungsbänder verschiedener Richtungen vor. Verformungszwillinge treten in diesem Stahl erst ab einer plastischen Dehnung von 30 % in signifikanten Mengen auf. Die Anzahl dieser bleibt bei bis zu 40 % plastischer Dehnung gering.

Einflüsse der sehr schwach ausgeprägten Seigerungen auf das Auftreten von Verformungsstrukturen sind in den CrMn-Stählen nicht zu beobachten.

4.2.5. Lokales Verfestigungsverhalten

Zur Analyse der lokalen mechanischen Eigenschaften wurden Nanoindentationsversuche im unverformten Zustand, sowie nach 20 % und 40 % plastischer Dehnung durchgeführt. Dafür wurden die polierten Oberflächen der Flachzugproben mit mindestens einer Matrix, bestehend aus 200 (20x10) Eindrücken versehen. Die gemessene Indentationshärte bzw. verformungsabhängige Zunahmen der Indentationshärte, werden als Indikatoren für die lokale Festigkeit und die lokale Verfestigung im Gefüge verwendet.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der lokalen Festigkeit von kristallografischen Eigenschaften und dem Seigerungszustand wurden im Anschluss an die Indentationsversuche kombinierte EDX- und EBSD-Messungen in den indentierten Bereichen durchgeführt. Für eine Auswertung der Zusammenhänge zwischen Kornorientierung und lokaler Verfestigung wurden anhand der EBSD-Messungen Eindrücke identifiziert, welche sich eindeutig bestimmten Austenitkörnern zuordnen lassen und nicht von Korngrenzen geschnitten werden. Diese wurden im Anschluss den jeweiligen Austenitkörnern zugeordnet, sodass die mittleren Indentationshärten der indentierten Austenitkörner ermittelt werden konnten. Das Vorgehen lässt sich anhand von Abbildung B.67 nachvollziehen. Anhand der Lage der Kornorientierungen in der inversen Polfigur wurden die Indentationshärten der Körner anschließend in $\langle 001 \rangle$ -, $\langle 101 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -nahe Orientierungsbereiche kategorisiert. Die Abgrenzung dieser Orientierungsbereiche ist in Abbildung B.67 b) durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Durch diese Kategorisierung der Indentationsergebnisse werden die Indentationshärten ähnlich orientierter Austenitkörner zusammengefasst, was die Beschreibung des Verfestigungsverhaltens in Abhängigkeit der Kornorientierung ermöglicht. Im Fall der plastisch verformten Gefüge, wurden in der Software Channel 5, die mittleren Orientierungen der verformten Körner berechnet und die Kategorisierung anhand dieser mittleren Orientierungen vorgenommen.

Betrachtungen der Orientierungsabhängigkeit des Verformungsverhaltens werden üblicherweise anhand der Kornorientierungen parallel zur Lastrichtung der plastischen Verformung vorgenommen. Die Kategorisierung der Kornorientierungen erfolgte dementsprechend gemäß der Kornorientierungen in X-Richtung des Probenkoordinatensystems (IPF-X). Aus der Literatur ist bekannt, dass sich die Anisotropie der mechanischen Eigenschaften des kfz Kristallgitters im Fall der Nanoindentation mit der Kornorientierung in Normalenrichtung der indentierten Oberfläche korrelieren lässt [168][260]. Dies entspricht der Z-Achse des hier verwendeten Probenkoordinatensystems. Aufgrund der Abweichung zwischen Verformungsrichtung und Indentationsrichtung, wurde dieser Effekt exemplarisch an dem unverformten Material des Stahls AISI 304L untersucht, indem nach dem zuvor beschriebenen Vorgehen die Indentationsergebnisse nach den Kornorientierungen gemäß IPF-Z kategorisiert wurden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle A.13 aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass sich die Indentationshärten der $\langle 101 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -orientierten Körner mit $2,85 \pm 0,07$ GPa

bzw. $2,81 \pm 0,10$ GPa nicht signifikant von einander unterscheiden, während die Körner mit $\langle 001 \rangle$ -Orientierungen geringere Indentationshärten von $2,64 \pm 0,10$ GPa aufweisen. Diese beobachteten Tendenzen decken sich mit Untersuchungen von NIEDERHOFER et al. [261].

In Tabelle A. 14 sind die aus den jeweils mindestens 200 Eindrücken gemittelten Indentationshärten der untersuchten Stähle aufgeführt. Diese zeigen bei allen Stählen einen kontinuierlichen Anstieg mit zunehmender plastischer Verformung. Mit diesem Anstieg ist eine teilweise erhebliche Erhöhung der Standardabweichung verbunden. Unter den CrNi-Stählen zeigt der Stahl AISI 304L die stärkste Steigerung der Indentationshärte, der Stahl AISI 305L die schwächste. Anhand der nach Kornorientierungen kategorisierten Indentationshärten (Tabelle A. 15 / Abbildung B. 68) wird deutlich, dass die lokale Zunahme der Indentationshärte eine Abhängigkeit von der Kornorientierung zeigt. Diese tritt in allen drei CrNi-Stählen auf ähnliche Weise in Erscheinung. Während sich die Indentationshärte in den unverformten Zuständen nur geringfügig und nicht systematisch zwischen den Kornorientierungen unterscheidet, weisen die Körner mit $\langle 001 \rangle$ -Orientierung in allen verformten Zuständen jeweils die geringste Indentationshärte auf. Mit zunehmender Verformung steigt dabei die Differenz zwischen den Indentationshärten der $\langle 001 \rangle$ -orientierten und den $\langle 101 \rangle$ - bzw. $\langle 111 \rangle$ -orientierten Körnern auf bis zu ca. 1 GPa an. Es ist somit ein Trend zu einer stärkeren Verfestigung der $\langle 101 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -orientierten Körner im Zuge der Verformung zu beobachten. Auch zwischen den Indentationshärten der $\langle 101 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -orientierten Körner liegen teilweise erhebliche Abweichungen vor, jedoch ist hier kein übergeordneter Trend zu erkennen.

Im Gegensatz zu den übrigen Stählen, konnten in dem Stahl AISI 304L erhebliche Mengen Verformungsmartensit in den indentierten Bereichen der um 20 % und 40 % gedehnten Proben festgestellt werden (Abbildung B. 69). Es kann dabei angenommen werden, dass der maßgebliche Anteil des in den Proben vorgefundenen Verformungsmartensits ein Resultat der plastischen Dehnung ist und nicht im Zuge der Indentation entstanden ist. In detaillierteren EBSD-Untersuchungen der Eindrücke im unverformten Zustand konnten keine Hinweise auf das Vorliegen von Verformungsmartensit im Bereich der Eindrücke gefunden werden. Daraus lässt sich folgern, dass durch die bei der Indentation eingebrachte plastische Verformung keine signifikanten Mengen Verformungsmartensit entstehen.

Die teilweise sehr hohen Anteile an Verformungsmartensit in den Proben des Stahls AISI 304L erschweren die Betrachtung des Einflusses der Austenitkornorientierungen auf die lokale Verfestigung in diesem Stahl. Insbesondere in der um 40 % gedehnten Probe, sind die Orientierungen einer Vielzahl der Austenitkörner nicht mehr zweifelsfrei identifizierbar, so dass diese nicht in die Auswertung einbezogen werden konnten. Austenitkörner in denen aufgrund ihrer Orientierungen bevorzugt Martensit entsteht, sind demnach in der Auswertung unterrepräsentiert. Aus diesem Grund wurde im Fall des Stahls AISI 304L zusätzlich eine alternative Vorgehensweise zur Auswertung der lokalen Indentationshärte angewendet. Dafür wurden sämtliche Eindrücke anhand der EBSD-Messungen nach den Phasen Austenit und

α/ε -Martensit kategorisiert. Wie in Abbildung B. 70 dargestellt, wurden der Kategorie Austenit Eindrücke zugeordnet, welche ausschließlich von austenitischer Phase umgeben sind. Eindrücke, in deren direktem Umfeld α - oder ε -Martensit vorzufinden ist, wurden der Kategorie α/ε -Martensit zugeordnet. Die in Abbildung B. 68 a) dargestellten Ergebnisse dieser Auswertung lassen Abhängigkeiten der Indentationshärte vom Auftreten der verschiedenen Phasen erkennen. Die Indentationshärte des Austenits steigt von $2,80 \pm 0,24$ GPa im unverformten Zustand auf $4,07 \pm 0,36$ GPa im 20 % gedehnten Zustand zunächst erheblich an. Der im 40 % gedehnten Zustand vorgefundene Austenit weist eine dazu fast identische Indentationshärte von $4,08 \pm 0,36$ GPa auf. Die dem α/ε -Martensit zugeordneten Gefügebereiche weisen in den jeweiligen Verformungszuständen um ca. 10-15 % höhere Indentationshärten auf, als die austenitischen Gefügebereiche. Zudem ist hier ein leichter Anstieg der Indentationshärte vom 20 % zum 40 % gedehnten Material zu erkennen.

Die CrMn-Stähle CN0.96 und C0.55 weisen insgesamt höhere Indentationshärten auf, als die zuvor beschriebenen CrNi-Stähle und zeigen auch untereinander erhebliche Unterschiede. Die Indentationshärte des Stahls CN0.96 liegt im unverformten Zustand mit $5,72 \pm 0,32$ GPa deutlich höher, als die des Stahls C0.55 mit $3,83 \pm 0,28$ GPa. Anhand der Indentationshärten in den verformten Zuständen sind Unterschiede im Verfestigungsverhalten der beiden Stähle zu erkennen. Die Indentationshärte des Stahls CN0.96 liegt im 20 % gedehnten Zustand mit $5,77 \pm 0,39$ GPa auf dem Niveau des unverformten Zustands und steigt im 40 % gedehnten Zustand auf $7,12 \pm 0,60$ GPa an. Die Indentationshärte des Stahls C0.55 hingegen zeigt bereits im 20 % gedehnten Zustand einen signifikanten Anstieg auf $4,71 \pm 0,35$ GPa und erhöht sich im 40 % gedehnten Zustand weiter auf $6,04 \pm 0,77$ GPa. Hinsichtlich der Orientierungsabhängigkeit der Indentationshärte ist auch bei den CrMn-Stählen festzustellen, dass der Anstieg mit zunehmender Verformung in Körnern mit $\langle 001 \rangle$ -Orientierung am schwächsten ausgeprägt ist (Abbildung B. 68 d) und e)). Die Indentationshärte der Körner mit $\langle 001 \rangle$ -nahen Orientierungen ist daher in allen Zuständen geringer als die Indentationshärte der Körner mit anderen Orientierungen. Die Indentationshärten der $\langle 101 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -orientierten Körner offenbaren keine eindeutigen Tendenzen für das Verfestigungsverhalten. Im Stahl CN0.96 liegt die Indentationshärte der $\langle 111 \rangle$ -orientierten Körner auf demselben Niveau wie die der $\langle 101 \rangle$ -orientierten Körner (20 % Dehnung) oder darüber (40 % Dehnung). Im Stahl C0.55 ist die Indentationshärte der $\langle 111 \rangle$ -orientierten Körner im 20 % gedehnten Zustand deutlich höher und im 40 % gedehnten Zustand deutlich niedriger als die der $\langle 101 \rangle$ -orientierten Körner.

4.3. Verhalten der Laborlegierungen in Luft und H₂-Atmosphäre

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse von Untersuchungen des Werkstoffverhaltens der im Rahmen dieser Arbeit im Labormaßstab hergestellten Stähle AISI 304L, AISI 305L, AISI 316L und C0.55 vorgestellt. Die Versuchsbedingungen der Zugprüfung in Luft und Wasserstoffatmosphäre unterscheiden sich, wie in Kapitel 3.5.2 beschrieben, hinsichtlich Probengeometrie, H₂-Druck und Oberflächenzustand von den Versuchsbedingungen, unter denen die industriell hergestellten Stähle (Kapitel 4.1) geprüft wurden. Die industriell hergestellten Stähle W11 und CN0.96 wurden daher zusammen mit den im Labormaßstab hergestellten Legierungen erneut geprüft, um den Einfluss der abweichenden Versuchsbedingungen auf das Verhalten im Zugversuch beurteilen zu können.

4.3.1. Mechanische Kennwerte

Die Ergebnisse der mechanischen Werkstoffprüfung in Luft und in Wasserstoffatmosphäre (10 MPa Gasdruck, RT) sind in Tabelle A.16 aufgeführt. Bei der mechanischen Prüfung in Luft zeigen sämtliche Stähle ein duktiles Verhalten mit Bruchdehnungen im Bereich zwischen 61 % (AISI 304L) und 77 % (W11 / AISI 305L). Die zugehörigen Brucheinschnürungen zeigen eine erheblich größere Spannweite als die Bruchdehnungen. Hier sind deutliche Unterschiede zwischen den CrNi- und den CrMn-Stählen auszumachen. Die vier CrNi-Stähle versagen mit Brucheinschnürungen zwischen 72 % (AISI 304L) und 84 % (W11). Bei den beiden CrMn-Stählen CN0.96 und C0.55 fällt die Brucheinschnürung mit 65 % bzw. 50 % deutlich geringer aus. Im Fall des Stahls C0.55 geht die geringe Brucheinschnürung mit einem vergleichsweise hohen Anteil der Gleichmaßdehnung (71 %) an der Gesamtdehnung (75 %) einher.

Auch bei den in Luft gemessenen Werten für die 0,2 %-Dehngrenze $R_{p0,2}$ und die Zugfestigkeit R_m werden erhebliche Unterschiede zwischen den CrNi- und den CrMn-Stählen deutlich. $R_{p0,2}$ liegt bei den CrNi-Stählen zwischen 162 MPa (AISI 304L) und 210 MPa (W11). R_m liegt zwischen 539 MPa (AISI 305L) und 715 MPa (AISI 304L). Die höchste Zugfestigkeit unter den CrNi-Stählen erreicht der Stahl AISI 304L, welcher die niedrigste 0,2 %-Dehngrenze aufweist. Die 0,2 %-Dehngrenzen der Stähle CN0.96 und C0.55 liegen mit 561 MPa bzw. 360 MPa deutlich höher als die der CrNi-Stähle. Gleiches gilt für die Zugfestigkeiten von 1018 MPa (CN0.96) und 889 MPa (C0.55).

Bei der mechanischen Prüfung in Wasserstoffatmosphäre zeigen die CrNi-Stähle W11 und AISI 304L, sowie die CrMn-Stähle CN0.96 und C0.55 eine erhebliche Verringerung der Duktilitätskennwerte gegenüber den in Luft gemessenen Werten. Die Stähle AISI 305L und AISI 316L zeigen keine signifikanten Unterschiede zwischen den in Luft und den in Wasserstoffat-

mosphäre gemessenen mechanischen Eigenschaften.

Unter den CrNi-Stählen fällt der Duktilitätsverlust des Stahls W11 mit einer Bruchdehnung von 65 % und einer Brucheinschnürung von 49 % geringer aus, als der des Stahls AISI 304L. Letzterer zeigt in Wasserstoffatmosphäre eine Bruchdehnung von 43 % und eine Brucheinschnürung von 32 %. Die relativen Brucheinschnürungen liegen bei 59,2 % (W11) und 44,2 % (AISI 304L). Der Duktilitätsverlust der beiden CrMn-Stähle in Wasserstoffatmosphäre manifestiert sich insbesondere in einer Reduzierung der Bruchdehnung. Diese fällt bei dem Stahl C0.55 erheblich stärker aus als bei dem Stahl CN0.96. Letzterer zeigt eine Bruchdehnung von 53 %, was einer Reduzierung um 18 Prozentpunkte gegenüber der Bruchdehnung in Luft entspricht. Die Bruchdehnung des Stahls C0.55 liegt in Wasserstoffatmosphäre bei 27 % und somit 48 Prozentpunkte unter der Bruchdehnung in Luft. Die Verringerung der Brucheinschnürung fällt bei beiden Stählen mit $Z_{\text{rel.}} = 63,9\%$ (CN0.96) und $Z_{\text{rel.}} = 62,1\%$ (C0.96) ähnlich zueinander aus und ist geringer, als bei den CrNi-Stählen. Die hier beschriebenen Duktilitätseigenschaften des Stahls CN0.96 in Wasserstoffatmosphäre weichen stark von den in Kapitel 4.1 beschriebenen Ergebnissen ab. Aus diesem Grund wurde der Stahl CN0.96 in alle anknüpfenden, für die im Labormaßstab hergestellten Stähle vorgesehenen Versuchsreihen mit einbezogen.

Hinsichtlich der Festigkeitskennwerte bei der mechanischen Prüfung in Wasserstoffatmosphäre ist festzustellen, dass mit Ausnahme des Stahls CN0.96 alle Stähle, welche einem Duktilitätsverlust unterliegen, eine leichte Verringerung der 0,2 %-Dehngrenze zeigen. Die Zugfestigkeit bleibt bei den CrNi-Stählen weitgehend unverändert und liegt nur bei den CrMn-Stählen deutlich unter den in Luft gemessenen Werten.

4.3.2. Bruchflächenanalyse

Nach der mechanischen Prüfung in Luft und in Wasserstoffatmosphäre (10 MPa Gasdruck, RT) wurden die Bruchflächen der Zugproben rasterelektronenmikroskopisch untersucht, um aus den Erscheinungsbildern der Bruchflächen Rückschlüsse auf die Versagensmechanismen ziehen zu können. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Bruchflächenanalyse für die Stähle AISI 304L, AISI 305L, AISI 316L, CN0.96 und C0.55 anhand von jeweils einer Übersichtsaufnahme, sowie mehreren Detailaufnahmen der Bruchflächen vorgestellt.

Die Bruchflächen der in Luft geprüften Zugproben sind in den Abbildungen B. 71 bis B. 75 dargestellt. Mit Ausnahme des Stahls C0.55 zeigen die Übersichtsaufnahmen aller untersuchten Stähle das Erscheinungsbild eines duktilen Trichter-Kegel-Bruchs. Charakteristisch für dieses Bruchbild ist eine näherungsweise ebene Fläche im Zentrum der Bruchfläche, welche zum Rand hin von Scherlippen umgeben ist. Dabei liegt die Ebene im Zentrum der Bruchfläche orthogonal zur Belastungsrichtung der Probe, während die Scherlippen im Idealfall in einem Winkel von 45 °, entsprechend dem Winkel der maximalen Schubspannung, zur Belas-

tungsrichtung liegen. Dieses Bruchbild wird in der Regel mit einem transkristallinen Versagen in Verbindung gebracht [168]. Anhand der Detailaufnahmen ist zu erkennen, dass im Zentrum der Bruchflächen rundliche Waben unterschiedlicher Größen vorliegen. Im Bereich der Scherlippen weisen die Waben eine Streckung in Richtung Probenrand auf. Eine Besonderheit ist an der Bruchfläche des Stahls CN0.96 (Abbildung B. 74) zu erkennen. Hier zeigt die Ebene im Zentrum der Bruchfläche eine zerklüftete Erscheinungsform mit teilweise unregelmäßig geformten Wabenstrukturen.

Die Bruchfläche des in Luft geprüften Stahls C0.55 (Abbildung B. 75) hat ein für das duktile Versagen austenitischer Stähle untypisches Erscheinungsbild. Die gesamte Bruchfläche liegt annähernd orthogonal zur Belastungsrichtung und weist in weiten Teilen klaffende Korngrenzen auf. Auf den Oberflächen der dadurch zu erkennenden Kornflächen sind flache Waben unterschiedlicher Größe zu erkennen. Im Gegensatz zu den übrigen Stählen deutet die Bruchfläche des Stahls C0.55 auf ein interkristallines Versagen hin.

Die Abbildungen B. 76 bis B. 80 zeigen die Bruchflächen der in Wasserstoffatmosphäre geprüften Zugproben. Die Bruchfläche des Stahls AISI 304L offenbart deutliche Abweichungen zu dem in Luft festgestellten Trichter-Kegel-Bruch. Die Bruchfläche zeigt eine stark ausgeprägte, unregelmäßige Topographie und ist von langen Rissen durchzogen. Die typischen Wabenstrukturen eines duktilen Bruchs sind nicht zu erkennen. Stellenweise sind jedoch parallel zueinander verlaufende, langgestreckte Waben zu erkennen (Abbildung B. 76 c)). Diese sind das Resultat der Bildung von Mikroporen entlang der Schnittlinien von Gleitbändern verschiedener Gleitsysteme und können ein Hinweis auf eine durch Wasserstoff gesteigerte Tendenz zu planarem Versetzungsgleiten sein. Außerdem sind vereinzelt facettenartige Flächen zu erkennen, welche Spuren von Verformungsbändern in Form von parallelen und sich kreuzenden Linien aufweisen (Abbildung B. 76 d)). Diese Erscheinungen können auf das Versagen entlang von Rekristallisationszwillingen zurückgeführt werden (vgl. Kapitel 1.4.3).

Anhand der Bruchflächen der anderen CrNi-Stähle, AISI 305L und AISI 316L, ist kein Einfluss der Wasserstoffatmosphäre auf den Bruchmodus erkennbar. Beide Stähle zeigen einen duktilen Trichter-Kegel-Bruch ohne signifikante Abweichungen zu der nach der Prüfung in Luft beobachteten Verteilung und Struktur der Waben.

Die Bruchfläche des CrMn-Stahls CN0.96 zeigt einen deutlichen Einfluss der Wasserstoffatmosphäre. Die Bruchfläche lässt sich in zwei Bereiche mit unterschiedlichen Charakteristika unterteilen, deren Grenze in Abbildung B. 79 a) durch eine gestrichelte Linie markiert ist. Der unterhalb der Markierung liegende Bereich besteht aus einer zusammenhängenden Fläche mit dem Erscheinungsbild eines duktilen Wabenbruchs. Der darüber liegende Bereich hingegen weist Risse mit Ausdehnungen von mehreren hundert µm sowie klaffende Korngrenzen auf. Zudem sind ähnliche Strukturen wie an der Bruchfläche des Stahls AISI 304L zu erkennen. Die Kornoberflächen weisen vereinzelt facettenartige Flächen mit parallelen und sich kreuzenden Linienmustern auf. Auch längliche, parallel zueinander verlaufende Wabenstrukturen sind zu erkennen. Die Bruchfläche des zweiten CrMn-Stahls C0.55 zeigt ebenfalls einen deutlichen

Einfluss der Wasserstoffatmosphäre. Wie nach der Prüfung in Luft sind hier Anzeichen eines interkristallinen Bruchs zu erkennen. Im Unterschied zu der in Luft geprüften Probe, sind jedoch nur vereinzelt klaffenden Korngrenzen und Waben auf den Kornflächen zu erkennen. Stattdessen weist die Mehrzahl der Kornflächen feine Linien auf, welche auf das Austreten von Verformungsbändern an Korngrenzen hindeuten.

4.3.3. Mikrostrukturuntersuchungen

Nach der mechanischen Prüfung in Luft und in Wasserstoffatmosphäre wurden Untersuchungen der Mikrostruktur der Stähle hinsichtlich des Auftretens von Verformungsstrukturen und sekundären Rissen anhand von Längsschliffen durchgeführt. Bereits anhand der Messungen des globalen α -Martensitgehaltes (Tabelle A. 16) wird deutlich, dass nach der mechanischen Prüfung ausschließlich in dem Stahl AISI 304L signifikante Gehalte an verformungsinduziertem α -Martensit vorliegen. Nach der mechanischen Prüfung in Luft bei Raumtemperatur beläuft sich der Gehalt an α -Martensit hier auf 51,1 Vol.-%. Nach der Prüfung in Wasserstoffatmosphäre bei gleicher Temperatur fällt der Gehalt an α -Martensit, entsprechend der geringeren Dehnung, mit 41,9 Vol.-% etwas geringer aus. Das ausschließliche Auftreten von α -Martensit in den Proben des Stahls AISI 304L steht im Einklang mit der deutlich niedrigeren globalen Austenitstabilität dieses Stahls, verglichen mit den anderen Stählen (Tabelle A. 6). Die M_{d30} -Temperatur und die thermodynamische Triebkraft $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ des Stahls AISI 304L weisen mit 21,9 °C bzw. -2796,2 J/mol eine deutliche Differenz zu dem Stahl AISI 305L auf, welcher mit Werten von -72,1 °C und -2446,6 J/mol für die M_{d30} -Temperatur und $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ die nächst höhere Austenitstabilität zeigt. Auch bezüglich einer $\gamma \rightarrow \varepsilon$ -Umwandlung weist der Stahl AISI 304L die geringste Stabilität auf. Die thermodynamische Triebkraft $\Delta G_{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ liegt hier bei -659,9 J/mol und ist damit deutlich kleiner, als die Triebkraft für eine $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung.

Mikrostruktur nach der Prüfung in Luft

Die Ergebnisse von EDX- und EBSD-Untersuchungen im Gefüge des Stahls AISI 304L bestätigen das Vorliegen eines hohen Gehalts an α -Martensit nach der mechanischen Prüfung in Luft und weisen zudem geringe Gehalte an ε -Martensit nach (Abbildung B. 81). Die Verteilung des Martensits orientiert sich dabei deutlich an der lokalen Verteilung der Austenitstabilität. Die in Bereichen mit hoher Austenitstabilität verbleibenden austenitischen Gefügeanteile weisen eine vergleichsweise geringe Defektdichte auf. Strukturen wie Verformungszwillinge oder Gleitbänder sind hier nur in geringem Maße zu erkennen. Die austenitischen Gefügebereiche zeigen größtenteils $\langle 001 \rangle$ -nahe Kornorientierungen. Dies wird in Abbildung B. 84 a) anhand

der Auftragung der Orientierungsverteilung des Austenits in einer inversen Polfigur deutlich. Im Gefüge der Stähle AISI 305L (Abbildung B. 82) und AISI 316L (Abbildung B. 83) liegt nach der Zugprüfung in Luft unabhängig von der lokalen Austenitstabilität weder α - noch ε -Martensit in signifikanten Mengen vor. Bei den als kurz Phase indizierten Gefügebereichen in dem Stahl AISI 316L kann aufgrund der Morphologie auf δ -Ferrit geschlossen werden. Die Verformungsstrukturen in beiden Stählen sind von einer hohen Anzahl von Verformungszwillingen und Verformungsbändern in Körnern aller Orientierungen geprägt. Einzelne Körner sind jedoch frei von derartige Strukturen. Abhängigkeiten von der Kornorientierung oder der lokalen chemischen Zusammensetzung sind dabei nicht zu erkennen. Wie anhand der inversen Polfiguren in Abbildung B. 84 b) und c) visualisiert, liegen im Gefüge beider Stähle vorwiegend Körner mit $\langle 101 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -nahen Orientierungen vor.

Auch in der Mikrostruktur der CrMn-Stähle CN0.96 (Abbildung B. 85) und C0.55 (Abbildung B. 87) sind anhand der Ergebnisse der EBSD-Untersuchungen keine Anzeichen für das Vorliegen von α - oder ε -Martensit zu erkennen. In beiden Stählen liegt eine hohe Anzahl an Verformungszwillingen und Verformungsbändern vor. In dem Stahl CN0.96 sind dabei bedeutende Unterschiede zwischen einzelnen Körnern zu erkennen. Diese lassen sich anhand der IPF-X-Darstellung der Kornorientierungen nur teilweise auf unterschiedliche Orientierungen der Körner zurückführen. Körner mit $\langle 001 \rangle$ -nahen Orientierungen sind weitgehend frei von diesen Verformungsstrukturen. Körner mit $\langle 101 \rangle$ -nahen Orientierungen hingegen, können sowohl mit, als auch ohne diese Verformungsstrukturen vorgefunden werden. Diese Unterschiede können durch die zusätzliche Betrachtung der Kornorientierungen entlang einer anderen Richtung des Probenkoordinatensystems (IPF-Y, IPF-Z) auf unterschiedliche Rotationen der Körner um die X-Achse zurückgeführt werden (Abbildung B. 86). Anders als in dem Stahl CN0.96, sind in dem Stahl C0.55 Verformungszwillinge und Verformungsbänder in sämtlichen Körnern vorzufinden. Deren Ausprägung fällt in verschiedenen Körnern unterschiedlich stark aus, jedoch lassen sich dabei keine Abhängigkeiten von Kornorientierungen ausmachen.

Mikrostruktur nach der Prüfung in Wasserstoffatmosphäre

Das Auftreten oberflächennaher sekundärer Risse in der Mikrostruktur austenitischer Stähle ist ein charakteristisches Merkmal für deren Schädigung in wasserstoffhaltigen Umgebungen. Die in Wasserstoffatmosphäre mechanisch geprüften Proben wurden daher anhand von Längsschliffen auf sekundäre Risse untersucht. Analog zu den in Kapitel 4.1.2 vorgestellten Ergebnissen wurde dabei die Rissdichte als Anzahl der Risse pro Längeneinheit der Probenoberfläche im Schliffbild und die Risstiefe als Entfernung zwischen Probenoberfläche und Risspitze quantitativ ausgewertet. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Tabelle A. 17 aufgeführt.

Unter den CrNi-Stählen weist ausschließlich der Stahl AISI 304L nach der Prüfung in Wasserstoffatmosphäre (10 MPa Gasdruck, RT) sekundäre Risse auf. Diese sind mit einer Rissdichte von $8,4 \text{ mm}^{-1}$ zahlreich vertreten. Die Risstiefe beträgt $20,9 \pm 22,3 \mu\text{m}$ und weist damit eine erheblich Streubreite auf. Wie zuvor anhand der industriell hergestellten CrNi-Stähle beobachtet, liegen auch im Fall des Stahls AISI 304L die sekundären Risse ungleichmäßig entlang der Probenoberfläche verteilt vor. Durch EBSD-Untersuchungen kann auch hier die Lage der sekundären Risse mit dem Auftreten von Verformungsmartensit im Bereich der Probenoberfläche korreliert werden (Abbildung B. 88). Detaillierte Mikrostrukturuntersuchungen im Bereich sekundärer Risse verdeutlichen, dass die Risspfade vorwiegend durch Gefügebereiche verlaufen, in denen α -Martensit vorliegt (Abbildungen B. 89 und B. 91). Der neben dem α -Martensit in der Mikrostruktur des Stahls AISI 304L vorliegende ε -Martensit kann nicht mit sekundären Rissen in Verbindung gebracht werden.

Die Rissflanken der sekundären Risse können glatte oder auch zerklüftete Erscheinungsformen zeigen. Zum Teil sind stufenartige Absätze zu erkennen, welche kurzfristige Richtungsänderungen des Rissverlaufs markieren. In Abbildung B. 90 ist dies an den durch Pfeile gekennzeichneten Stellen sichtbar. Die Richtungsänderung des Risses erfolgt an den gekennzeichneten Stellen entlang von quer zum Rissverlauf liegenden α -martensitischen Strukturen. Die exakten Rissverläufe durch α -martensitische Strukturen lassen sich aufgrund der hohen Defektdichte in diesen Bereichen nur schwer nachvollziehen. Im Bereich der Rissspitzen sind Anzeichen dafür zu erkennen, dass die Risse zumindest teilweise transkristallin durch α -Martensit verlaufen. An Rissabschnitten, welche in austenitischen Gefügebereichen liegen, lassen sich ausschließlich transkristalline Verläufe feststellen.

An den Oberflächen der Stähle AISI 305L und AISI 316L konnten unter den gewählten Prüfbedingungen keine sekundären Risse vorgefunden werden. Da weder anhand der mechanischen Eigenschaften, noch durch sekundäre Risse eine Schädigung dieser Stähle in Wasserstoffatmosphäre festgestellt werden konnte, wird an dieser Stelle auf eine Besprechung der Mikrostruktur nach der mechanischen Prüfung in Wasserstoffatmosphäre verzichtet.

Im Fall der CrMn-Stähle konnten nach der Prüfung in Wasserstoffatmosphäre (10 MPa Gasdruck, RT) sowohl an dem Stahl CN0.96, als auch an dem Stahl C0.55 sekundäre Risse festgestellt werden. Hinsichtlich der Rissdichte zeigen sich erheblich Unterschiede zwischen den beiden Stählen. Die Rissdichte in dem Stahl CN0.96 liegt mit $2,7 \text{ mm}^{-1}$ um eine Größenordnung höher als bei dem Stahl C0.55 mit $0,25 \text{ mm}^{-1}$. Die Risstiefe fällt mit $12,6 \pm 11,9 \mu\text{m}$ (CN0.96) und $14,9 \pm 21,1 \mu\text{m}$ (C0.55) ähnlich aus, jedoch belegt die Standardabweichung eine deutlich stärkere Streuung der Risstiefen in dem Stahl C0.55.

Auch das Erscheinungsbild der sekundären Risse unterscheidet sich deutlich zwischen den beiden CrMn-Stählen. Während die Risse in dem Stahl CN0.96 eine meist V-förmige Gestalt haben und im Rissverlauf keine signifikanten Richtungsänderungen zeigen (Abbildung B. 92), haben die Risse in dem Stahl C0.55 unregelmäßige Formen mit kleinem Öffnungswinkel und teils erheblichen Richtungsänderungen (Abbildung B. 93). In dem Stahl C0.55 konnte zudem

in manchen Fällen eine Korngrenzenbelegung im Bereich unmittelbar vor Rissspitzen festgestellt werden (Abbildung B.93 b)). Anhand der Ergebnisse der EBSD-Untersuchungen des Gefüges in der Umgebung der sekundären Risse werden weitere Unterschiede deutlich. Die sekundären Risse im Stahl CN0.96 verlaufen transkristallin durch das austenitische Gefüge und liegen in Bereichen mit einer hohen Dichte an Defekten, wie Verformungszwillingen und Verformungsbändern (Abbildung B.94). Einige der vorgefundenen Risse folgen mit ihrem Risspfad dem Verlauf solcher Verformungsstrukturen. Deutlich wird dies z.B. an dem in Abbildung B.95 dargestellten Riss. Die sekundären Risse in dem Stahl C0.55 zeigen einen deutlichen interkristallinen Verlauf durch das austenitische Korngefüge (Abbildungen B.96 und B.97). Die Korngrenzen, entlang derer die Risse verlaufen, weisen Schnittpunkte mit Verformungsbändern und Verformungszwillingen auf. Darüber hinaus ist keine erhöhte Defektdichte entlang der Risspfade zu erkennen. Zusammenhänge der Rissbildung mit verformungsinduzierten Phasenumwandlungen konnten in keinem der CrMn-Stähle vorgefunden werden.

Kapitel 5

Diskussion

Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind Untersuchungen zum Einfluss des mikrostrukturellen Verformungsverhaltens und lokaler, seigerungsbedingter Variationen des Verformungsverhaltens auf die Wasserstoffversprödung austenitischer Stähle. Im Folgenden werden die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse vor dem Hintergrund der in den Kapiteln 1 und 2 beschriebenen wissenschaftlichen Grundlagen sowie unter Einbeziehung von Fachliteratur diskutiert. In Kapitel 5.1 wird zunächst die Mikrostruktur der untersuchten Stähle im Ausgangszustand vor der mechanischen Prüfung betrachtet. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf den Eigenschaften der in den CrNi-Stählen beobachteten Seigerungen und deren Auswirkungen auf die lokalen Materialeigenschaften. In dem darauffolgenden Kapitel 5.2 wird auf Basis der mikrostrukturellen Eigenschaften das plastische Verformungsverhalten der Stähle in Luft auf makroskopischer und mikroskopischer Ebene diskutiert. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse werden in Kapitel 5.3 auf das Versprödungsverhalten der untersuchten Stähle in Wasserstoffatmosphäre übertragen. Dabei werden Zusammenhänge zwischen der wasserstoffinduzierten Rissbildung und dem lokalen Einsetzen bestimmter Verformungsmechanismen in der Mikrostruktur herausgearbeitet. Abschließend werden aus den beobachteten Zusammenhängen übergeordnete Schlussfolgerungen für die Beständigkeit austenitischer Stähle gegen Wasserstoffversprödung gezogen.

5.1. Mikrostrukturelle Eigenschaften im Ausgangszustand

Die Anfälligkeit eines austenitischen Stahls für Wasserstoffversprödung wird unter konstanten Versuchsbedingungen von dessen chemischer Zusammensetzung und den Eigenschaften von dessen Mikrostruktur kontrolliert. Die chemische Zusammensetzung wirkt sich über ihren Einfluss auf materialphysikalische Eigenschaften wie Phasenstabilität und SFE unmit-

telbar auf das Einsetzen bestimmter Mechanismen im Zuge einer plastischen Verformung aus. Durch die Anwesenheit von atomar im Kristallgitter gelöstem Wasserstoff können diese Verformungsmechanismen, gemäß der in Kapitel 1.4.1 beschriebenen Mechanismen der Wasserstoffversprödung, ihre Ausprägung ändern und ein makroskopisch betrachtet sprödes Versagen herbeiführen. Hinsichtlich der Mikrostruktur haben verschiedene Aspekte einen Einfluss auf die Wasserstoffversprödung. In der Literatur werden hierbei meist die Korngröße und das Vorliegen von Fremdphasen im austenitischen Gefüge genannt [162, 164]. Unter dem Begriff Fremdphasen sind in diesem Zusammenhang sowohl Karbid- und Nitridausscheidungen [262, 263], als auch δ -Ferrit [264] und Martensit [139, 265] zu verstehen. Diese Aspekte der Mikrostruktur, zu deren Auswirkungen bereits zahlreiche Untersuchungen in der Literatur zu finden sind (siehe Kapitel 1.4.2), haben daher prinzipiell eine Relevanz für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Betrachtungen.

Die Auswirkungen von Seigerungen in der Mikrostruktur austenitischer Stähle finden in der Literatur zur Wasserstoffversprödung bislang nur wenig Beachtung. WEBER et al. [16, 24] konnten in diesem Zusammenhang beobachten, dass das Wachstum sekundärer Risse in metastabilen CrNi-Stählen während einer mechanischen Prüfung in Wasserstoffatmosphäre durch Ni-reiche Seigerungszone in der Nähe der Probenoberfläche begrenzt wird. MICHLER et al. [23] beschreiben Unterschiede der mechanischen Eigenschaften von gewalztem Stabmaterial und Walzblech aus dem Stahl X2CrNiMo17-12-2 bei der Prüfung in Wasserstoffatmosphäre im Bereich cryogener Temperaturen. Sie führen dies auf die unterschiedliche räumliche Verteilung von Ni-Seigerungen in den verschiedenen Erzeugnisformen zurück, aus der unterschiedliche räumliche Anordnungen von Verformungsmartensit resultieren. Durch die hohe Diffusionsgeschwindigkeit dieses α -Martensits für Wasserstoff führt dessen unterschiedliche räumliche Anordnung nach MICHLER et al. zu einer unterschiedlich schnellen Durchdringung des Probenquerschnitts mit Wasserstoff, woraus unterschiedliche Versprödungsverhalten resultieren [23]. In Anbetracht dieser Untersuchungsergebnisse und vor dem Hintergrund, dass Seigerungen in konventionell hergestellten hochlegierten Stählen als nahezu unvermeidbar anzusehen sind, erscheint es sinnvoll die Eigenschaften von Seigerungen in Mikrostrukturuntersuchungen im Kontext der Wasserstoffversprödung einzubeziehen.

5.1.1. Mikrostruktur der CrNi-Stähle

Anhand der Ergebnisse der Mikrostrukturuntersuchungen der CrNi-Stähle im lösungsgeglühten Zustand werden hinsichtlich der Korngröße sowie des Gehalts an Fremdphasen im austenitischen Gefüge nur sehr geringe Unterschiede zwischen den einzelnen Stählen deutlich. Neben geringen Gehalten an δ -Ferrit ($<0,5$ Vol.-%) wurden keine weiteren Phasen wie Karbide oder Martensit im Gefüge der Stähle beobachtet. Die mittleren Korngrößen der Stähle liegen zwischen etwa $30\ \mu\text{m}$ und $43\ \mu\text{m}$. Untersuchungen von WEBER et al. [24] zum Einfluss

der Korngröße und des δ -Ferritgehalts auf die mechanischen Eigenschaften des Stahls X2Cr-Ni18-9 in Wasserstoffatmosphäre legen nahe, dass weder von den beobachteten Mengen an δ -Ferrit, noch von den geringfügig unterschiedlichen Korngrößen signifikante Auswirkungen auf die Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung ausgehen.

Seigerungs Zustände

Die Mikrostrukturen aller untersuchten CrNi-Stähle weisen im lösungsgeglühten Gebrauchszustand Mikroseigerungen auf. Diese zeigen in allen Fällen eine Streckung entlang der Umformrichtung und erscheinen dadurch bei der Betrachtung von Längsschliffen des Gefüges als zeilige Strukturen. Hinsichtlich der Morphologie dieser Seigerungszeilen werden keine grundlegenden Unterschiede zwischen den im Labormaßstab hergestellten Stählen AISI 304L, AISI 305L und AISI 316L (Abbildung B. 48) und den industriell hergestellten Stählen W11 und W12 (Abbildungen B. 20 und B. 22) deutlich. Eine Ausnahme davon bildet der Stahl W11-ESU (Abbildungen B. 21), dessen Seigerungsstrukturen erheblich diffusere Konturen sowie auch weniger starke Konzentrationsunterschiede zeigen als die der übrigen Stähle. Im Hinblick auf die Verteilung der Legierungselemente innerhalb der Seigerungszeilen können entgegengesetzte Seigerungstendenzen der Hauptlegierungselemente Cr und Ni festgestellt werden. Hierbei bildet der Stahl AISI 305L eine Ausnahme. In der Mikrostruktur dieses Stahls liegt eine kollektive Anreicherung der Elemente Cr und Ni innerhalb der Seigerungszeilen vor. Die interstitiellen Legierungselemente C und N liegen, den durchgeführten Diffusionssimulationen zufolge, in Cr-reichen Zonen angereichert vor (Abbildung B. 28).

Die Ursachen für die Eigenschaften der beobachteten Seigerungsstrukturen sind in dem Erstarrungsverhalten und der darauffolgenden Prozessierung der Stähle zu suchen. Die Entstehung von Seigerungen und die daraus resultierenden Eigenschaften von Seigerungen im Gusszustand werden maßgeblich von der chemischen Zusammensetzung und der Abkühlrate während und nach der Erstarrung beeinflusst. Beide Parameter kontrollieren die Erstarrungssequenz. Diese beschreibt die Ausscheidung von Festphasen aus der Schmelze, sowie daran anknüpfende Phasenumwandlungsprozesse im Festkörper [266]. Eine Abschätzung der primär aus der Schmelze erstarrenden Phase kann nach DI SCHINO et al. [75] auf Grundlage des Verhältnisses zwischen dem Cr- und dem Ni-Äquivalent (Gleichung 1.5 und 1.6) erfolgen. Liegt das Verhältnis $\frac{C_{req}}{N_{ieq}}$ unter 1,5 ist eine primär austenitische Erstarrung zu erwarten. Bei $\frac{C_{req}}{N_{ieq}}$ -Verhältnissen über 1,5 tritt in den meisten Fällen eine primär ferritische Erstarrung ein [75]. Anhand dieser Abschätzung wird ein Unterschied zwischen dem Stahl AISI 305L und den übrigen CrNi-Stählen deutlich. Der Stahl AISI 305L liegt mit $\frac{C_{req}}{N_{ieq}} = 1,29$ als einziger im Wertebereich der primär austenitischen Erstarrung.

Auf die entstehenden Seigerungsstrukturen wirkt sich die primär erstarrende Phase zunächst durch ihre Gleichgewichtszusammensetzung in dem Legierungssystem bei Unterschreiten der

Liquidustemperatur aus. Diese Gleichgewichtszusammensetzung weicht in der Regel von der Zusammensetzung der Schmelze ab, sodass sich die Zusammensetzung der Schmelze durch die Ausscheidung der Festphase ändert. Folglich ergeben sich, unabhängig von Einflüssen der Temperatur auf den Gleichgewichtszustand, an der Fest/Flüssig-Grenzfläche fortwährend neue lokale Gleichgewichtszustände, welche die Zusammensetzung der erstarrenden Phase kontrollieren [267]. Der Verteilungskoeffizient k (Gleichung 5.1) wird dabei verwendet, um das Verhältnis zwischen der Konzentration eines Elements in der erstarrenden Festphase c_S und der Schmelze c_L anzugeben.

$$k = \frac{c_S}{c_L} \quad (5.1)$$

Beschreibungen von KERR und KURZ [268] zufolge, zeigt die anfängliche Gleichgewichtszusammensetzung der im Falle einer primär ferritischen Erstarrung entstehenden krz Phase meist einen höheren Cr-Gehalt ($k_{Cr} > 1$) und geringeren Ni-Gehalt ($k_{Ni} < 1$) als die Schmelze. Die Schmelze reichert sich demzufolge durch die Erstarrung der krz Phase mit Ni an und verarmt an Cr. In dem Fall einer primär austenitischen Erstarrung liegt die anfängliche Gleichgewichtszusammensetzung der erstarrenden kfz Phase für Cr und Ni unter der Zusammensetzung der Schmelze ($k_{Cr} < 1$; $k_{Ni} < 1$), sodass sich die Schmelze im Zuge der Ausscheidung der kfz Phase mit Cr und Ni anreichert [268]. Diese Vorgänge sind anhand der für die Stähle AISI 304L, AISI 305L und AISI 316L durchgeführten Erstarrungssimulationen nachzuvollziehen (Abbildung B. 42). Die Stähle AISI 304L und AISI 316L zeigen eine primär ferritische Erstarrung. Der primär aus der Schmelze erstarrende krz-Dendrit liegt in seinem Gehalt an Cr über und in seinem Gehalt an Ni unter der Zusammensetzung der Schmelze (Abbildung B. 43). Die daraus resultierende Anreicherung der Restschmelze mit Ni geht im Fortgang der Erstarrung mit der Ausscheidung der kfz Phase entlang der Fest/Flüssig-Grenzfläche einher. Dabei liegt in der kfz Phase der Cr-Gehalt unter und der Ni-Gehalt über den Konzentrationen dieser Elemente in der zuvor erstarrten krz Phase. Noch vor Erreichen der Solidustemperatur beginnt ein Diffusionsausgleich dieser Konzentrationsunterschiede, sowie eine Umwandlung der krz Phase in die kfz Phase. Die während der Ausscheidung der Phasen entstandenen Konzentrationsunterschiede werden dabei jedoch nicht vollständig eliminiert, sodass die als kfz Phase erstarrten Bereiche tendenziell einen geringeren Cr-Gehalt und höheren Ni-Gehalt aufweisen, als die als krz Phase erstarrten und später in kfz Phase umgewandelten Bereiche. Bei der primär austenitischen Erstarrung des Stahls AISI 305L weist der primär aus der Schmelze erstarrende kfz-Dendrit einen geringeren Cr- und Ni-Gehalt auf als die Schmelze (Abbildung B. 43). Daraus resultiert im Laufe der Erstarrung eine zunehmende Anreicherung der Restschmelze mit Cr und Ni. Infolgedessen steigen insbesondere gegen Ende des Erstarrungsintervalls auch die Cr- und Ni-Gehalte in der erstarrenden kfz Phase an, sodass innerhalb der kfz Phase gleichgerichtete Gradienten der Cr- und Ni-Gehalte entsteht. Die Erstarrungssimulationen verdeutlichen somit, dass die anhand der Mikrostrukturuntersuchungen festgestellten Unterschiede hinsichtlich der Seigerungstendenzen auf unterschiedliche Erstarrungssequenzen der Stähle zurückzuführen sind.

Dass die Erstarrungssimulationen die Erstarrungsweise der Laborlegierungen sinnvoll abbilden, lässt sich aus dem Vergleich der simulierten Mikrostrukturen ($T=1050\text{ °C}$) mit den Mikrostrukturen im Gusszustand (Abbildung B. 45) ableiten. Hierbei wird deutlich, dass nicht nur die Seigerungstendenzen, sondern auch die lokalen Konzentrationsunterschiede und die Gehalte an δ -Phase bzw. δ -Ferrit (Tabellen A. 8 und A. 9) weitgehende Übereinstimmungen zwischen Realgefüge und Simulationsergebnissen zeigen. Die lokalen Konzentrationsunterschiede und der im Gussgefüge vorliegende Gehalt an δ -Ferrit werden maßgeblich durch die Abkühlgeschwindigkeit beeinflusst [269]. Diese wurde für die Erstarrungssimulationen auf Basis von Untersuchungen von WODARA [270] zum Abkühlverhalten von Gusslegierungen in dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Aufbau zur Herstellung der Stähle im Labormaßstab mit 1 K/s gewählt. Diese Abkühlgeschwindigkeit weicht erheblich von der Abkühlgeschwindigkeit der industriell im Stranggussverfahren hergestellten Stähle W11, W11-ESU und W12 ab. Hier können nach Angaben von SUUTALA et al. [271] die Abkühlgeschwindigkeiten in der Größenordnung von 2000 °C/min ($\approx 33,3\text{ K/s}$) an der Oberfläche bis 40 °C/min ($\approx 0,7\text{ K/s}$) im Materialkern angenommen werden. Grundsätzlich ist mit steigender Abkühlgeschwindigkeit eine Erhöhung des Seigerungsgrades zu erwarten, da sich die Zeit für einen Diffusionsausgleich bei hohen Temperaturen verkürzt. Dem entgegen wirkt jedoch ein mit steigender Abkühlgeschwindigkeit sinkender Dendritenabstand, wodurch sich die Diffusionswege verkürzen und ein Seigerungsabbau begünstigt wird [79]. Im Bereich hoher Abkühlgeschwindigkeiten kann es nach FU et al. [272] auch zu einer Änderung der Erstarrungssequenz von einer primär ferritischen zu einer primär austenitischen Erstarrung kommen. Zwar konnten die Seigerungsstrukturen in den industriell hergestellten Stählen nicht im Gusszustand untersucht werden, um Rückschlüsse auf die Erstarrungsvorgänge zu ziehen. Die in den umgeformten Zuständen beobachteten Seigerungsstrukturen legen jedoch nahe, dass die Entstehung der Mikroseigerungen hier in gleicher Weise erfolgt wie in den Laborlegierungen.

Bei makroskopischer Betrachtung der Seigerungsstrukturen werden Unterschiede zwischen den industriell hergestellten Stählen und den im Labormaßstab hergestellten Stählen deutlich. In letzteren wurden durch Farbätzungen nach LICHTENEGGER und BLOECH die Seigerungsstrukturen über den gesamten Querschnitt der umgeformten und lösungsgeglühten Halbzeuge sichtbar gemacht. Dabei wurde zum einen eine Streckung sämtlicher Seigerungsstrukturen entlang der Umformrichtung deutlich und zum anderen beobachtet, dass das Erscheinungsbild der Seigerungsstrukturen zwar lokal leicht variiert, jedoch keine Makroseigerungen festzustellen sind. Zum Vergleich wurden auch an den industriell hergestellten Stählen Farbätzungen durchgeführt und Gefügeaufnahmen über den kompletten Querschnitt der Halbzeuge angefertigt. Diese sind in Abbildung B. 98 für die Stähle W11 und W11-ESU dargestellt. Es wird deutlich, dass in dem Stahl W11 (Abbildung B. 98 a)) erhebliche Unterschiede zwischen dem Rand und dem Kernbereich vorliegen. Im Kernbereich zeigt das Ätzbild eine deutlich stärkere Kontrastierung der Seigerungsstrukturen als im Randbereich. Daraus kann auf stärkere lokale Konzentrationsunterschiede im Kernbereich geschlossen werden. Diese Art von Makroseigerungen gilt als typisch für im Stranggussverfahren hergestellte hochlegierte Stähle [273,

274]. Um den maximalen Seigerungsgrad abzubilden fand die Entnahme der untersuchten Zugproben der Stähle W11 und W12 (siehe Kapitel 4.1) aus dem Kernbereich des Materials statt [258].

Die Mikrostruktur des Stahls W11-ESU (Abbildung B.98 a)), welcher im Gegensatz zu den übrigen industriell hergestellten Stählen nach dem Strangguss im Elektroschlack-Umschmelzverfahren (ESU) umgeschmolzen wurde, zeigt diese Art der Makroseigerungen nicht. Im ESU-Verfahren wird ein Gussblock als verzehrende Elektrode in einer durch Widerstandserwärmung erwärmten Schlackeschicht kontinuierlich abgeschmolzen. Der schmelzflüssige Stahl durchläuft die Schlacke und erstarrt in einer darunterliegenden, wassergekühlten Kokille zu einem ESU-Block [275]. Im Idealfall erfolgt dabei eine gerichtete Erstarrung, bei der die Wachstumsrichtung der Dendriten in Richtung des Temperaturgradienten der Längsachse des ESU-Blocks entspricht. Dies lässt sich durch kleine Schmelzbadgrößen erreichen, welche bei geringen Abschmelzraten vorliegen und vermeidet die Entstehung von Makroseigerungen [276]. In dem resultierenden Gefüge liegt eine nahezu gleichmäßige Verteilung der Mikroseigerungen über den gesamten Querschnitt vor. Hinsichtlich der Mikroseigerungen wurden in dem Stahl W11-ESU vergleichsweise geringe lokale Konzentrationsunterschiede und weniger scharfe Konturen festgestellt. Dies kann auf den im ESU-Verfahren typischerweise hohen Temperaturgradienten während der Erstarrung zurückgeführt werden. Dieser führt zur Erstarrung mit kleinen Dendritenabständen, welche wiederum einen Diffusionsausgleich begünstigen [79, 276].

Phasenstabilität

Als Konsequenz der seigerungsbedingten lokalen Ungleichverteilung der Legierungselemente in der Mikrostruktur der CrNi-Stähle, müssen zwangsläufig auch die Materialeigenschaften lokale Unterschiede zeigen und somit von den globalen Materialeigenschaften abweichen. Durch das stark ausgeprägte Seigerungsverhalten des Elements Ni und dessen grundsätzliche Auswirkungen auf die Austenitstabilität, ist es naheliegend anzunehmen, dass insbesondere die Austenitstabilität davon betroffen ist. Da der Austenitstabilität bzw. dem Auftreten von Phasenumwandlungen in der Literatur zur Wasserstoffversprödung austenitischer Stähle gleichzeitig eine wichtige Rolle beigemessen wird, sollen an dieser Stelle die Auswirkungen der vorgefundenen Seigerungen auf die Austenitstabilität besprochen werden [139, 265, 277, 278].

Wie Untersuchungen von FUSSIK [230] zeigen, erweist sich für die Betrachtung von lokalen Materialeigenschaften eine Berechnung dieser aus 2D-Verteilungen der chemischen Zusammensetzung als praktikabel. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden 2D-Verteilungsbilder der M_{d30} -Temperatur und der thermodynamischen Triebkraft für eine $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ als Indikatoren für die lokale Austenitstabilität berechnet. Die verwendeten Pa-

parameter M_{d30} und $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ repräsentieren dabei zwei unterschiedliche Betrachtungsansätze. $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ gibt Auskunft über die Stabilität der austenitischen Phase aus rein thermodynamischer Sicht [49]. Die in Kapitel 4.1 beschriebenen Ergebnisse zur lokalen Verteilung von $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ belegen lokale, seigerungsbedingte Variationen der Austenitstabilität in allen untersuchten Stählen. Dabei wird deutlich, dass in sämtlichen untersuchten Gefügebereichen Triebkräfte für die $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung vorliegen und somit aus thermodynamischer Sicht alle austenitischen Gefügebereiche, unabhängig von den vorliegenden Seigerungsstrukturen, metastabil sind. Für das tatsächliche Eintreten der $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung ist in Gefügebereichen mit lokal erhöhter thermodynamischer Triebkraft $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ eine geringere zusätzliche mechanische Triebkraft $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}^{\text{mech}}$ erforderlich als in anderen Gefügebereichen. Insofern eignen sich $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ -Verteilungsbilder dazu, um Aussagen über die Wahrscheinlichkeit des lokalen Auftretens verformungsinduzierter Phasenumwandlungen zu treffen.

In der Literatur sind vereinzelt Grenzwerte für $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ zu finden, bei deren Überschreitung mit dem Eintreten der verformungsinduzierten $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung gerechnet werden kann [279–281]. BORGENTAM et al. [279] beziffern einen solchen Grenzwert als weitgehend legierungsunabhängig mit -2100 J/mol . Aus Untersuchungen von HAUSER et al. [281] im System Fe–16Cr–6Ni–6Mn geht ein Grenzwert von ca. -1800 J/mol hervor. Bezüglich dieser Grenzwerte sind alle hier untersuchten CrNi-Stähle bei globaler (Tabelle A.6) und in den meisten Fällen auch bei lokaler Betrachtung von $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ anfällig für verformungsinduzierte Phasenumwandlungen. In Anbetracht der Tatsache, dass in einigen der Stähle jedoch keinerlei verformungsinduzierte Phasenumwandlungen beobachtet werden konnten (siehe Kapitel 5.2), scheint eine direkte Übertragung dieser Grenzwerte auf die hier untersuchten Stähle nicht ohne weiteres möglich zu sein. Als einfacher Ansatz zur Bestimmung eines Grenzwertes wäre die Berechnung von $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ bei der M_d -Temperatur denkbar. Die M_d -Temperatur wird als die Grenztemperatur definiert, bei deren Unterschreiten die Entstehung von Martensit durch eine mechanische Triebkraft erfolgen kann [43]. Demnach muss $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ bei der M_d -Temperatur dem Grenzwert der thermodynamischen Triebkraft entsprechen, oberhalb dessen keine Phasenumwandlung durch zusätzliche mechanische Triebkräfte herbeigeführt werden kann. Um diesen Ansatz zu validieren wurde $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ für Literaturwerte der M_d -Temperatur verschiedener austenitischer Stähle berechnet. Die in Tabelle A.18 aufgeführten Ergebnisse dieser Berechnungen zeigen eine erhebliche Spannweite von -1668 J/mol bis -2752 J/mol . Dies ist ein Anzeichen dafür, dass kein legierungsunabhängiger Grenzwert definiert werden kann. Als Begründung dafür kann angeführt werden, dass neben thermodynamischen und mechanischen Triebkräften auch starke Einflüsse anderer Faktoren wie der SFE und der Mikrostruktur existieren. Mikrostrukturelle Einflüsse, wie die in dieser Arbeit gezeigten Seigerungen, kommen zwangsläufig schon bei der Bestimmung der M_d -Temperatur zum Tragen, werden jedoch in der Literatur außer Acht gelassen. Konkrete Vorhersagen über das Eintreten verformungsinduzierter Phasenumwandlungen anhand von Literaturdaten zu $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ -Grenzwerten gestalten sich demnach schwierig.

Die M_{d30} -Temperatur ist ein weit verbreiteter Parameter zur Bewertung der Austenitstabilität. Sie stellt über einen empirischen Zusammenhang eine Verbindung zwischen der chemischen Zusammensetzung, sowie der Korngröße und der Temperatur her, bei der eine wahre plastische Dehnung von 30 % zu einer Umwandlung von 50 % des Austenits in α -Martensit führt [43]. Anhand der Höhe der M_{d30} -Temperatur lassen sich demzufolge Aussagen über die Stabilität des Austenits gegenüber einer verformungsinduzierten Umwandlung treffen. Unmittelbare Aussagen über die Menge des entstehenden Martensits gemäß der Definition sind jedoch aufgrund der in dieser Arbeit ausschließlich bei Raumtemperatur durchgeführten Verformungsexperimente nicht möglich.

Wie in Kapitel 1.3 beschrieben, tragen gemäß dem formelmäßigen Zusammenhang der M_{d30} -Temperatur (Gleichung 1.1) alle Legierungselemente zur Stabilisierung des Austenits bei. Mit Blick auf die entgegengesetzten Seigerungstendenzen von Cr und Ni in den primär ferritisch erstarrenden Stählen, ist dadurch in primär ferritisch erstarrenden Stählen eine homogenere lokale Verteilung der Austenitstabilität zu erwarten, als in primär austenitisch erstarrenden Stählen. Dies geht aus den in Kapitel 4.2.3 vorgestellten Ergebnissen jedoch nicht eindeutig hervor. Wie Abbildung B. 99 verdeutlicht, orientiert sich die Verteilung der lokalen Austenitstabilität in den primär ferritisch erstarrenden Stählen maßgeblich an den Seigerungsstrukturen des Elements Ni. Dies liegt zum einen daran, dass die Konzentrationsunterschiede von Cr geringer ausfallen als die von Ni und zum anderen daran, dass Ni mit einer etwa doppelt so hohen Gewichtung in die M_{d30} -Temperatur eingeht wie Cr. Dies wird auch durch die Anreicherung der Elemente C und N in Cr-reichen Zonen nur schwach kompensiert, wie aus Abbildung B. 28 hervorgeht. Besonders im Fall von N ist zwar die Anreicherung zusammen mit Cr stark ausgeprägt, jedoch üben die insgesamt geringen Gehalte von C und N vergleichsweise schwache Wirkungen auf die lokale Verteilung der Austenitstabilität aus. Vor diesem Hintergrund kann auch der Fehler, welcher durch die vereinfachende Annahme einer konstanten Verteilung von C und N bei der Berechnung der Verteilungsbilder der Austenitstabilität entsteht, als vernachlässigbar bewertet werden.

5.1.2. Mikrostruktur der CrMn-Stähle

Im Fall der CrMn-Stähle CN0.96 und C0.55 treten andere mikrostrukturelle Charakteristika in den Vordergrund, als bei den zuvor thematisierten CrNi-Stählen. Zudem zeigen die beiden CrMn-Stähle auch untereinander deutliche Unterschiede hinsichtlich ihrer Mikrostrukturen. Zunächst soll anhand der Auslegung und Herstellungsweise des Stahls C0.55 die Entstehung von dessen Mikrostruktur hergeleitet werden. Der Stahl C0.55 wurde im Labormaßstab als Stickstoff-freie Modelllegierung des C+N legierten Stahls CN0.96 hergestellt. Die Auslegung dieser Modelllegierung erfolgte auf Grundlage von thermodynamischen Berechnungen nach

der Calphad-Methode. Dabei zeigte sich, dass die Entfernung von N aus der Legierungszusammensetzung des Stahls CN0.96 zu einer Ausweitung der Stabilitätsbereiche der Phasen krz und Cr_{23}C_6 im Phasendiagramm führt, was die Abwesenheit eines homogenen Austenitgebiets zur Folge hat (Abbildung B. 41 a),b)). Mit dem Ziel Letzteres wiederherzustellen, um durch Lösungsglühen ein homogenes austenitisches Gefüge einstellen zu können, wurde der Cr-Gehalt gegenüber dem Stahl CN0.96 um ca. 2 Ma.-% auf 16 Ma.-% abgesenkt. Daraus resultiert die Öffnung eines schmalen Austenitgebiets bei Temperaturen $>1100^\circ\text{C}$ (Abbildung B. 41 c)). Der Zielgehalt an C wurde auf 0,55 Ma.-% festgelegt, da die vergleichsweise große Breite des Austenitgebiets im Bereich dieses C-Gehalts gewisse herstellungsbedingte Abweichungen des tatsächlichen C-Gehalts toleriert. Im Gefüge nach dem Abguss der Legierung wurde erwartungsgemäß eine große Menge von Ausscheidungen entlang der Korngrenzen sowie im Korninneren vorgefunden. Die Menge der Ausscheidungen konnte durch ein achtstündiges Lösungsglühen des Gussblocks erheblich reduziert werden (Abbildung B. 46). Im Anschluss an die darauffolgende Warmumformung wurde ein zweites, abschließendes Lösungsglühen durchgeführt. Das resultierende austenitische Gefüge zeigt sich frei von groben Ausscheidungen. Jedoch konnte entlang einiger Korngrenzen eine Belegung mit feinen Ausscheidungen festgestellt werden (Abbildung B. 49). Aufgrund der kleinen Abmessungen konnte die Zusammensetzung dieser Ausscheidungen nicht mittels EDX bestimmt werden. Auf Grundlage des Phasendiagramms des Stahls C0.55 kann jedoch darauf geschlossen werden, dass es sich dabei um Chromkarbide des Typs M_{23}C_6 handelt. In zusätzlichen Lösungsglühversuchen konnte die Korngrenzenbelegung nicht vollständig beseitigt werden. Daher ist anzunehmen, dass es sich bei der Korngrenzenbelegung eher um während der Abkühlung neu ausgeschiedene Karbide als um nicht aufgelöste Karbide handelt. Eine Ursache für die Ausscheidung neuer Karbide kann in den hohen Temperaturen gefunden werden, bei denen der Stabilitätsbereich der M_{23}C_6 -Karbide bei der Abkühlung von Lösungsglüh-temperatur durchlaufen wird [282]. Aufgrund der hohen Diffusionsgeschwindigkeit kann hier trotz hoher Abkühlgeschwindigkeiten die Ausscheidung von Karbiden erfolgen [283].

Aus der hohen erforderlichen Lösungsglüh-temperatur des Stahls C0.55 resultiert durch die starke Temperaturabhängigkeit der Diffusion eine vergleichsweise hohe Diffusionsgeschwindigkeit während des Lösungsglühens [172]. Dies hat zur Folge, dass Eigenschaften der Mikrostruktur, welche im Allgemeinen diffusionskontrollierten Änderungen unterliegen, stark von der Lösungsglüh-temperatur beeinflusst werden [284]. Im Fall des Stahls C0.55 wird das anhand der Korngröße deutlich. Diese fällt erheblich höher aus als bei dem Stahl CN0.96 und den zuvor beschriebenen CrNi-Stählen (Tabelle A. 10), deren Lösungsglüh-temperaturen um 100°C bzw. 150°C niedriger liegen. Des Weiteren ist auch die Abwesenheit signifikanter Seigerungen in der Mikrostruktur des Stahls C0.55 im lösungsgeglühten Zustand auf eine Homogenisierung infolge der hohen Temperatur, bzw. der langen Dauer des Lösungsglühens von insgesamt 8,5 Stunden zurückzuführen. Der geringe Seigerungsgrad in dem Stahl C0.55 bedingt eine gleichmäßige Verteilung der hohen Austenitstabilität dieses Stahls in der Mikrostruktur.

Auch in der Mikrostruktur des industriell hergestellten Stahls CN0.96 liegt ein vergleichsweise geringer Seigerungsgrad vor. Dies ist auf die ESU-Behandlung dieses Stahls im Anschluss an den Blockguss zurückzuführen. Hinsichtlich der Morphologie der Seigerungsstrukturen konnten, ähnlich wie in dem ebenfalls ESU-behandelten Stahl W11-ESU, relativ gleichmäßig verteilte, parallel zur Umformrichtung verlaufende Seigerungszeilen beobachtet werden, welche diffus ineinander übergehen. Aus dem dabei beobachteten, kollektiven Seigerungsverhalten der Hauptlegierungselemente Cr und Mn resultiert das Vorliegen hoch- und niedriglegierter Gefügebereiche. Die Untersuchungen zur lokalen Phasenstabilität konnten jedoch zeigen, dass unabhängig davon in sämtlichen Gefügebereichen keine Triebkräfte für Phasenumwandlungen vorliegen (Abbildung B. 27).

Aus den hohen Mn-Gehalten der Stähle CN0.96 und C0.55 ergeben sich Besonderheiten bezüglich deren Wärmebehandlung. Aufgrund des geringen Sättigungsdampfdrucks von Mn besteht bei der Vakuumwärmebehandlung von hochmanganhaltigen Stählen die Gefahr des Manganverlustes aus der Materialoberfläche [208]. Ein abschließendes Lösungsglühen der fertig bearbeiteten Zugproben im Vakuumofen, wie es im Fall der CrNi-Stähle praktiziert wurde, wurde daher an den im Rahmen der Arbeiten von MARTIN [258] hergestellten und geprüften Zugproben des Stahls CN0.96 nicht durchgeführt. Der Zweck eines Lösungsglühens des fertigen Probenmaterials besteht grundsätzlich darin, oberflächennahe Gefügeveränderungen, welche aus der mechanischen Krafteinwirkung einer spanenden Bearbeitung resultieren können, abzubauen. Im Fall der CrNi-Stähle bezieht sich das im speziellen auf verformungsinduzierten Martensit, welcher in einem metastabilen Gefüge im Zuge der Probenherstellung erzeugt werden kann und negative Auswirkungen auf die Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung hat [155].

Bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten EBSD-Untersuchungen sekundärer Risse wurden im oberflächennahen Gefüge der besagten Zugproben des Stahls CN0.96 Auffälligkeiten festgestellt. Wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben, ist die Qualität der EBSD-Messungen in einer Zone von ca. 20 µm unterhalb der Probenoberfläche schlechter als im restlichen Gefüge. Ein niedriger Bandkontrast und ein hoher Anteil nicht indizierter Messpunkte deuten hier auf das Vorliegen einer starken plastischen Verformung hin. Durch EBSD-Untersuchungen im oberflächennahen Gefüge einer Zugprobe des Stahls CN0.96 im ungedehnten Zustand (Abbildung B.100 a)) konnte zweifelsfrei nachgewiesen werden, dass es sich bei der verformten Oberflächenzone um ein Artefakt der Probenherstellung handelt und nicht um ein Resultat der Zugprüfung in Wasserstoffatmosphäre. Die Auswirkungen einer solchen verformten Oberflächenzone bzw. der darin vorhandenen Gefügedefekte auf die wasserstoffinduzierte Rissbildung im Stahl CN0.96 sind bislang unbekannt. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Zugversuche wurde daher die verformte Zone durch Feinschleifen der Probenoberflächen abgetragen. Abbildung B.100 b) verdeutlicht anhand von EBSD-Messungen, dass sich dadurch eine wesentlich defektärmere Oberflächenzone erzeugen lässt. Da auch die Oberflächenrauheit einen Einfluss auf die Beständigkeit gegen

Wasserstoffversprödung haben kann, wurden aus Gründen der Vergleichbarkeit die Oberflächen sämtlicher Zugproben abschließend geschliffen [156]. Dies schließt auch die Proben der CrNi-Stähle ein, an denen ein abschließendes Lösungsglühen durchgeführt wurde.

Zusammenfassung dieses Kapitels

- Das Erstarrungsverhalten der untersuchten CrNi-Stähle lässt sich durch Phasenfeldsimulationen korrekt abbilden und gibt Aufschluss über die Entstehungsweise von kollektiven Seigerungseffekten (primär austenitische Erstarrung) und entgegengesetzten Seigerungseffekten (primär ferritische Erstarrung) der Legierungselemente.
- Alle der untersuchten CrNi-Stähle zeigen im umgeformten und wärmebehandelten Gebrauchszustand Seigerungen mit zeiligen, parallel zur Umformrichtung orientierten Morphologien. Dabei zeigen sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den industriell hergestellten Stählen und den Laborlegierungen. Eine ESU-Behandlung im Anschluss an den Strangguss erzeugt eine homogenere Verteilung der Seigerungsstrukturen über den Materialquerschnitt und führt zu einer Verringerung der lokalen Konzentrationsunterschiede der Legierungselemente.
- Aus den vorliegenden Seigerungsstrukturen resultiert eine inhomogene Verteilung der Materialeigenschaften im Gefüge. Dies führt zu einer Diskrepanz zwischen den globalen und den lokalen Materialeigenschaften. Durch die Berechnung lokaler Materialeigenschaften auf Basis von 2D-Elementverteilungen lassen sich seigerungsbedingte Variationen der Phasenstabilität quantifizieren.
- Die untersuchten CrMn-Stähle zeigen herstellungsbedingt eine hohe chemische Homogenität und ein thermodynamisch stabiles austenitisches Gefüge. In der Mikrostruktur des Stahls C0.55 sind vereinzelt Karbidbelegungen entlang der Korngrenzen vorzufinden.
- An den Zugproben des Stahls CN0.96 liegen in oberflächennahen Gefügebereichen Verformungsartefakte mit einer hohen Defektdichte vor. Durch Feinschleifen der Probenoberflächen lässt sich ein weitgehend defektfreies Gefüge einstellen.

5.2. Verformungsverhalten in Abwesenheit von H₂

In diesem Kapitel soll das Verhalten der untersuchten Stähle während einer plastischen Verformung in einer inerten Atmosphäre besprochen werden. Dazu erfolgen zunächst Betrachtungen auf makroskopischer und im Anschluss daran auf mikroskopischer Ebene. Die mikroskopische Betrachtung des Verformungsverhaltens erfolgt vor den im vorherigen Kapitel 5.1 besprochenen Gefügeeigenschaften der einzelnen Stähle.

5.2.1. Makroskopische Betrachtung des Verformungsverhaltens

Die Unterschiede im Verformungsverhalten der untersuchten Stähle manifestieren sich bei makroskopischer Betrachtung in deren unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften sowie unterschiedlichen Gehalten an verformungsinduziertem α -Martensit. Das Einsetzen unterschiedlicher Verformungsmechanismen wird maßgeblich durch die Stapelfehlerenergie (SFE) kontrolliert. In Stählen mit hoher SFE erfolgt die Verformung vornehmlich durch das Gleiten vollständiger Versetzungen. Wie in Kapitel 2.1 erläutert, steigt im Zuge der Verformung mit der Zahl an Gleithindernissen die für die Versetzungsbewegung erforderliche Schubspannung an, was gleichbedeutend mit einer Verfestigung des Stahls ist [116]. Die Verfestigungsrate $d\sigma_w/d\varepsilon_w$, welche der Steigung der wahren Spannungs-Dehnungs-Kurve entspricht, sinkt dabei nach Erreichen eines Maximums im Dehnungsbereich der Streckgrenze kontinuierlich ab [285]. Dies ist auf das Ablaufen dynamischer Erholungsprozesse durch die Quergleitung und Annihilation von Schraubenversetzungen unterschiedlicher Vorzeichen zurückzuführen [286]. Aus der kontinuierlichen Verringerung der Verfestigungsrate resultiert der typische parabolische Verlauf des technischen Spannungs-Dehnungs-Diagramms stabiler austenitischer Stähle. In Stählen mit geringerer SFE tritt die Verformung verstärkt durch Zwillingsbildung ($\approx \text{SFE} < 45 \text{ mJ/m}^2$) und Phasenumwandlungen in ε - und α -Martensit ($\approx \text{SFE} < 20 \text{ mJ/m}^2$) ein. Beide dieser Verformungsstrukturen bewirken eine starke Verfestigung und können je nach Ausprägung die Entstehung von Plateaus oder lokalen Maxima der Verfestigungsrate im Bereich der Gleichmaßdehnung verursachen [194, 287, 288]. Daraus können im technischen Spannungs-Dehnungs-Diagramm Abweichungen von dem parabolischen Verlauf, hin zu einem sigmoidalen Verlauf resultieren [288]. Die Verfestigung durch Zwillingsbildung wird meist auf einen „dynamischen Hall-Petch-Effekt“ zurückgeführt [289, 290]. GUTIERREZ-URRUTIA und RAABE [291] beschreiben in diesem Kontext den Anstieg der Verfestigungsrate als Resultat der Verringerung der freien Weglänge von Versetzungen durch eine zunehmende Zwillingsdichte. IDRISI et al. [292] formulieren einen alternativen Erklärungsansatz auf Basis der Beobachtung, dass innerhalb von Verformungszwillingen eine hohe Anzahl unbeweglicher Versetzungen vorliegt, welche eine deutlich höhere Festigkeit der Zwillinge, verglichen mit dem

umgebenden Austenit, verursachen. Sie fassen Zwillinge daher als zweite Phase innerhalb der austenitischen Matrix auf, die ähnlich wie eine verstärkende Phase in einem Verbundwerkstoff wirkt. Die hohe Dynamik und der starke Verfestigungseffekt der Zwillingsbildung ermöglicht außerordentlich hohe Gleichmaßdehnungen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der lokale Spannungsanstieg im Bereich einer beginnenden Einschnürung zu einer verstärkten Zwillingsbildung in diesem Bereich führt. Die daraus resultierende lokale Verfestigung blockiert das Voranschreiten der Einschnürung und bewirkt eine Verlagerung der Verformung in weniger stark verfestigte Bereiche [293].

Für die Ursache der Verfestigung durch die Entstehung von Verformungsmartensit existieren unterschiedliche Erklärungsansätze, welche zum Teil Parallelen zu den Erklärungen der Zwillingsverfestigung aufweisen. So schreiben MANGONON und THOMAS [294] dem Phasengemisch aus hartem, versetzungsreichem Martensit und weichem Austenit den Charakter eines Verbundwerkstoffs zu, dessen Eigenschaften sich über Mischungsregeln beschreiben lassen. ECKSTEIN und GUIMARES [295] stellen fest, dass die plastische Verformung des zweiphasigen Gefüges hauptsächlich in der weicheren austenitischen Phase erfolgt, sodass die martensitische Phase durch eine Verringerung der effektiven Austenitkorngröße zur Verfestigung beiträgt. Andere Autoren leiten eine Verfestigung aus dem Anstieg der Versetzungsdichte im Austenit her, welche sich im Zuge der $kfz \rightarrow krz$ -Umwandlung einstellt, um die mit der Phasenumwandlung einhergehende Volumenexpansion zu akkommodieren [205, 296]. Durch eine lokale Verfestigung im Bereich beginnender Einschnürungen ermöglicht die verformungsinduzierte Martensitumwandlung auf ähnliche Weise wie die Zwillingsverfestigung hohe Gleichmaß- und Bruchdehnungen [293]. Die Volumenexpansion der $kfz \rightarrow krz$ -Umwandlung spielt dabei nur eine untergeordnete Rolle [297, 298]. Vielmehr zeigt sich eine starke Abhängigkeit der erreichbaren Bruchdehnungen von der Rate und dem Zeitpunkt des Entstehens von Verformungsmartensit. Die höchsten Bruchdehnungen werden erreicht, wenn die Martensitbildung erst bei hohen Dehnungen einsetzt. Setzt hingegen bei geringen Dehnungen eine intensive Martensitbildung ein, ist das Verfestigungsvermögen bereits bei geringen Dehnungen erschöpft und es kommt zu einem frühzeitigen Versagen [299].

Bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Stählen deuten Unterschiede der mechanischen Eigenschaften im Zugversuch (Tabelle A. 16) auf unterschiedliche Verformungsverhalten hin. FUSSIK [230] hat in seiner Arbeit für die SFE der hier untersuchten Stähle AISI 304L, AISI 305L und AISI 316L Werte von 18,7 mJ/m², 30,5 mJ/m² und 63 mJ/m² durch röntgenografische Messungen bestimmt. Die Stähle AISI 305L und AISI 316L zeigen im Spannungs-Dehnungs-Diagramm (Abbildung B. 101) sehr ähnliche parabolische Verläufe, welche typisch für Stähle mit hoher SFE sind. Der nach FUSSIK sehr starke Unterschied hinsichtlich der SFE dieser beiden Stähle wird hier nicht deutlich. Allenfalls könnte die geringfügig höhere Bruchdehnung des Stahls AISI 305L als schwaches Indiz für das Stattfinden verstärkter Zwillingsbildung infolge der niedrigeren SFE interpretiert werden. Im Fall des Stahls AISI 304L lässt sich das Verformungsverhalten klar mit der niedrigen SFE korrelieren.

Im Spannungs-Dehnungs-Diagramm zeigt der Stahl AISI 304L durch eine starke Verfestigung ab einer Gesamtdehnung von ca. 10 % ein deutliches Abweichen von dem parabolischen Verlauf der anderen Stähle. Gleichzeitig konnte ein massiver Anstieg des Gehalts an α -Martensit ab 10 % plastischer Dehnung festgestellt werden (Tabelle A. 12). Die ausgeprägte Verfestigung lässt sich somit auf die Entstehung des α -Martensits infolge der niedrigen SFE zurückführen. Die Entstehung von insgesamt >50 Vol.-% α -Martensit im Stahl AISI 304L bedingt das Erreichen einer höheren Zugfestigkeit im Vergleich zu den Stählen AISI 305L und AISI 316L, in denen kein α -Martensit entsteht. Gleichzeitig verringert sich die Bruchdehnung signifikant, was als Resultat der rapiden Zunahme des α -Martensitgehalts oberhalb von 10 % plastischer Dehnung ausgelegt werden kann.

Die Fließkurven der CrMn-Stähle CN0.96 und C0.55 zeigen ähnliche parabolische Verläufe wie die der zuvor betrachteten Stähle AISI 305L und AISI 316L. Allerdings verlaufen die Fließkurven der CrMn-Stähle in Bereichen höherer Spannungen, was primär auf die gesteigerten Streckgrenzen dieser Stähle infolge der hohen C- bzw. C+N-Gehalte zurückzuführen ist [300]. Darüber hinaus gehen aus den mechanischen Kennwerten (Tabelle A. 16) stärkere Verfestigungen der CrMn-Stähle hervor. Die SFE des Stahls CN0.96 wird von GAVRILJUK et al. [301] mit 40 mJ/m^2 angegeben. Dieser Wert reiht sich zwischen den SFE-Werten der Stähle AISI 305L und AISI 316L ein und kann somit keine direkte Erklärung für eine stärkere Verfestigung liefern. Der hohe C+N-Gehalt des Stahls CN0.96 verursacht jedoch Besonderheiten des Verformungsverhaltens auf Versetzungsebene. Aus Untersuchungen von GAVRILJUK et al. [301] und RIEDNER [207] geht hervor, dass sich der Stahl CN0.96 vorwiegend durch planares Versetzungsgleiten sowie Zwillingsbildung in Bereichen höherer Dehnungen verformt. Phasenumwandlungen können nur in geringem Maße in Form von ε -Martensit beobachtet werden. Planares Versetzungsgleiten tritt für gewöhnlich in Legierungen mit niedriger SFE auf, da hier die hohe Aufspaltungsweite der Versetzungen die Quergleitung erschwert. Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, tritt in C+N legierten CrMn-Stählen planares Gleiten jedoch weitgehend unabhängig von der SFE auf. Dies ist eine Folge der hohen Nahordnung, welche durch Legieren mit C+N erzeugt wird. GEROLD und KARNTHALER [152] erklären den Zusammenhang zwischen Nahordnung und planarem Versetzungsgleiten damit, dass die Nahordnung durch das Gleiten einer Versetzung lokal zerstört wird und reduzierte Spannungen für die Bewegung nachfolgender Versetzungen im selben Gleitsystem erforderlich sind. Infolge der Tendenz zu planarem Versetzungsgleiten tritt in dem Stahl CN0.96 neben der Zwillingsverfestigung auch eine nennenswerte Verfestigung durch die Bildung von Lomer-Cottrell-Locks (siehe Kapitel 2.1) an den Schnittpunkten planarer Gleitsysteme ein [301].

Für die im Rahmen dieser Arbeit ausgelegte Modelllegierung C0.55 liegen naturgemäß keine Literaturdaten der SFE vor. Auch für vergleichbare Legierungen ist die Datenlage in der Literatur schlecht, da austenitische Stähle aufgrund der Gefahr der Karbidausscheidung in der Regel nicht mit Kombinationen hoher Cr- und C-Gehalte (ohne nennenswerte N-Gehalte) legiert werden. Am nächsten scheint dem Stahl C0.55 die von REMY [302] untersuchte Legierung Fe₂₀Mn₄Cr_{0,5}C zu kommen. REMY bestimmte die SFE dieser Legierung zu 11 mJ/m^2 .

Da verschiedene Literaturstellen einen Anstieg der SFE durch die Erhöhung des Cr-Gehalts in CrMn-Stählen belegen, kann davon ausgegangen werden, dass die SFE des höher mit Cr legierten Stahls C0.55 über diesem Wert liegt [303, 304]. Präzisere Aussagen zur SFE dieses Stahls gestalten sich schwierig, da empirische Zusammenhänge meist nur für Legierungen mit geringen interstitiellen Gehalten gelten bzw. diese gar nicht berücksichtigen und auch Messungen der SFE verschiedene Schwierigkeiten mit sich bringen. So ist es beispielsweise für die von FUSSIK [230] eingesetzte röntgenografische Messmethode erforderlich, ein Lösungsglühen von Spänen des zu untersuchenden Materials durchzuführen. Um dabei eine Oxidation der Späne zu verhindern, werden diese üblicherweise in einer evakuierten Quarzglaskapsel wärmebehandelt. Aufgrund der zuvor beschriebenen Problematik einer Wärmebehandlung des Stahls C0.55 im Vakuum und der hohen erforderlichen Abkühlgeschwindigkeiten zur Vermeidung der Ausscheidungsbildung, erscheint dieses Vorgehen nicht praktikabel. Auch thermodynamische Berechnungen der SFE auf Basis des Ansatzes von OLSON und COHEN [65] (Gleichung 1.4) liefern im Fall des Stahls C0.55 keine sinnvollen Werte. Der Ansatz leitet die SFE aus der thermodynamischen Triebkraft für eine $\gamma \rightarrow \varepsilon$ -Umwandlung ab. Gemäß der Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen (Tabelle A.6) ist die austenitische γ -Phase in diesem Stahl jedoch thermodynamisch stabil gegen eine $\gamma \rightarrow \varepsilon$ -Umwandlung, wodurch aus Gleichung 1.4 ein wenig sinnvoller Wert der SFE im Bereich $>200 \text{ mJ/m}^2$ hervorgeht. In diesem Zusammenhang ist die Exaktheit der thermodynamischen Berechnung von $\Delta G_{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ zu hinterfragen. Verschiedene Literaturstellen deuten darauf hin, dass die thermodynamische Beschreibung der ε -Phase in gängigen thermodynamischen Datenbanken insbesondere im Bereich hoher interstitieller Gehalte unzureichend für die Berechnung von $\Delta G_{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ ist [305, 306].

Aus der Fließkurve bzw. den mechanischen Kennwerten des Stahls C0.55 geht hervor, dass dieser eine stärkere Verfestigung und höhere Bruchdehnung zeigt als der Stahl CN0.96. Hinzu kommt ein auffallend hoher Anteil der Gleichmaßdehnung an der Bruchdehnung. Eine starke Verfestigung infolge planaren Versetzungsgleitens, wie zuvor im Fall des Stahls CN0.96 beschrieben, ist hier unwahrscheinlich. Das alleinige Legieren mit C im Stahl C0.55 reduziert gegenüber dem Legieren mit C+N im Stahl CN0.96 die Anzahl freier Elektronen und wirkt durch eine verringerte Nahordnung dem planaren Versetzungsgleiten entgegen [154]. Somit können die mechanischen Eigenschaften des Stahls C0.55 als Indiz für die Verfestigung durch Zwillingsbildung und/oder verformungsinduzierte Phasenumwandlungen gewertet werden. Ein Blick auf die Verfestigungsrate des Stahls (Abbildung B.102 a)) bekräftigt diese Schlussfolgerung. Die Verfestigungsrate zeigt nach einem anfänglich steilen Abfall (Bereich I) einen Anstieg auf ein lokales Maximum (Bereich II), bevor es wieder zu einem Absinken kommt (Bereich III). Dieser Anstieg in Bereich II ist, wie eingangs beschrieben, ein Indikator für das Einsetzen einer starken Zwillingsverfestigung und/oder Umwandlungsverfestigung. Zum Vergleich ist in Abbildung B.102 b) die Verfestigungsrate des Stahls CN0.96 dargestellt, welche dieses Verhalten nicht zeigt. Das CONSIDÈRE-Kriterium $d\sigma_w/d\varepsilon_w < \sigma_w$ [72], welches den Beginn der das Versagen einleitenden Einschnürung markiert, wird hier bei einer deutlich geringeren Dehnung erfüllt, als bei dem Stahl C0.55. Als Ursache für die starke Verfestigung

des Stahls C0.55 kann die Zwillingsbildung als wahrscheinlicher angesehen werden als verformungsinduzierte Phasenumwandlungen, da weder die Bildung von ε -, noch die Bildung von α -Martensit in diesem Stahl thermodynamisch günstig ist. Hinzu kommt, dass in der Literatur Hinweise darauf zu finden sind, dass die Zwillingsbildung SFE-unabhängig durch hohe C-Gehalte begünstigt wird. Aus Untersuchungen von GAVRILJUK et al. [301] geht hervor, dass der hohe C-Gehalt des Stahls X120Mn12 (Hadfield-Stahl) trotz der hohen SFE dieses Stahls eine massive Verfestigung durch Zwillingsbildung bewirkt. Zurückgeführt wird dies auf elastische Interaktionen der C-Atome mit Versetzungen, die deren Gleitvorgänge behindern und dadurch die Zwillingsbildung als alternativen Verformungsmechanismus begünstigen [301].

Als Zwischenfazit ist festzuhalten, dass sich die mechanischen Kennwerte der untersuchten Stähle mit dem Einsetzen unterschiedlicher Verformungsmechanismen in Verbindung bringen lassen. Eine Zuordnung dieser Verformungsmechanismen zu Literaturwerten der SFE erweist sich dabei nicht in allen Fällen als sinnvoll. Erhebliche Unterschiede hinsichtlich der SFE (bspw. AISI 305L - AISI 316L) spiegeln sich teilweise nicht in den mechanischen Eigenschaften wieder. Hinzu kommt, dass im Bereich der CrMn-Stähle Verfestigungseffekte zu vermuten sind, welche nicht direkt von der SFE kontrolliert werden. Bei den CrNi-Stählen zeigt sich, dass das Verformungsverhalten maßgeblich durch das Auftreten von verformungsinduziertem α -Martensit beeinflusst wird und somit eine Funktion der Austenitstabilität ist. Eine Betrachtung der Stähle W11 und W11-ESU zeigt jedoch, dass diese trotz einer nahezu identischen chemischen Zusammensetzung (Tabelle A. 3) und einer dementsprechend ähnlichen Austenitstabilität (Tabelle A. 6) signifikant unterschiedliche mechanische Kennwerte und α -Martensitgehalte an den Tag legen (Tabelle A. 5). Zwar korrelieren hier die erreichten Zugfestigkeiten mit den Gehalten an α -Martensit, jedoch lassen sich letztere nicht mit der globalen Austenitstabilität korrelieren. An diesem Beispiel zeigt sich, dass Betrachtungen der globalen Materialeigenschaften technischer Werkstoffe unzureichend sein können, um bestimmte Eigenschaften zu begründen. Für eine umfassendere Erklärung des Verformungs- und Verfestigungsverhaltens der untersuchten Stähle ist die Einbeziehung der im vorherigen Kapitel aufgezeigten Unterschiede hinsichtlich der mikrostrukturellen Eigenschaften erforderlich.

5.2.2. Mikroskopische Betrachtung des Verformungsverhaltens

Die im vorherigen Kapitel auf Basis globaler Eigenschaften beschriebenen Überlegungen zum Verformungs- und Verfestigungsverhalten lassen sich durch die Betrachtung verformter Mikrostrukturen vertiefen und um zusätzliche Aspekte erweitern. Zum einen können anhand der Mikrostruktur Aussagen über das tatsächliche Einsetzen der zuvor vermuteten Verformungsmechanismen getroffen werden. Zum anderen lässt sich auf mikroskopischer Betrachtungsebene das lokale Einsetzen dieser Verformungsmechanismen in Abhängigkeit bestimm-

ter Einflüsse der Mikrostruktur beobachten. Dazu zählen seigerungsbedingte Variationen der Materialeigenschaften [234, 307–309], kristallografische Orientierungen von Körnern [310, 311] und lokale Spannungskonzentrationen im Gefüge [247, 312].

Um die Chronologie des lokalen Einsetzens verschiedener Verformungsmechanismen nachvollziehen zu können, wurden in dieser Arbeit Mikrostrukturen in verschiedenen Stadien plastischer Verformung untersucht. Methodisch wurde dabei auf die Rückstreuелеktronenbeugung (EBSD) zurückgegriffen, da diese für die Untersuchung zweidimensionaler Gefügebereiche einen guten Kompromiss aus Arbeitsgeschwindigkeit und Auflösungsvermögen bietet und die Identifikation von Verformungsstrukturen anhand ihrer kristallografischen Eigenschaften ermöglicht. Zudem lassen sich EBSD-Messungen leicht mit EDX-Messungen zur Untersuchung der lokalen chemischen Zusammensetzung koppeln. Diese Vorgehensweise hat die Einschränkung, dass kleinskalige Verformungsstrukturen, wie beispielsweise Versetzungsaufstauungen und Nanozwillinge, unterhalb der Auflösungsgrenze liegen. Zur Untersuchung der verfestigenden Wirkung der eintretenden Verformungsmechanismen wurden ergänzend die mikromechanischen Eigenschaften der verformten Mikrostrukturen bestimmt.

Die verformungsinduzierte Umwandlung des Austenits in α -Martensit hat einen maßgeblichen Einfluss auf das Verformungs- und Verfestigungsverhalten austenitischer Stähle. Eine wichtige Rolle spielt dabei die Entstehungsrate des α -Martensits. Diese wird einerseits durch die thermodynamische Stabilität des Austenits und andererseits durch die Entstehung von Nukleationsstellen für α -Martensit im Zuge der plastischen Verformung beeinflusst [194]. Die meisten Autoren beschreiben Scherbänder (ε -Martensit, Verformungszwillinge) und die Schnittpunkte von Scherbändern unterschiedlicher Orientierungen als bevorzugte Orte für die Nukleation von α -Martensit [26]. Als besonders günstig ist die Nukleation von α -Martensit im Bereich von ε -Martensit hervorzuheben ($\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha$ -Umwandlungssequenz) [313]. Da die Entstehung von Scherbändern eng mit der Aufspaltung von Versetzungen verknüpft ist (vgl. Kapitel 2.1), hat die SFE einen starken Einfluss auf die Entstehung dieser Nukleationsstellen. Eine niedrige SFE begünstigt bereits bei geringen plastischen Verformungen durch eine hohe Scherbanddichte die Entstehung vieler Nukleationsstellen und ermöglicht damit hohe Umwandlungsraten des Austenits in α -Martensit. Für die in der Literatur deutlich weniger häufig beschriebene Nukleation von α -Martensit im Bereich von Gleitbändern bzw. Versetzungsaufstauungen in Gleitbändern sind nach Beobachtungen von WANG et al. [314] komplexe Spannungszustände erforderlich, welche erst bei höheren plastischen Verformungen auftreten. Die in der Mikrostruktur des Stahls AISI 304L bei geringen Dehnungen zu beobachtende Entstehung von α -Martensit innerhalb von groben Bändern aus ε -Martensit (Abbildung B.57) ist somit als Effekt der niedrigen SFE dieses Stahls anzusehen. Der schnelle Anstieg des Gehaltes an α -Martensit kann mit der durch die niedrige SFE ermöglichten $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha$ -Umwandlungssequenz in Kombination mit der vergleichsweise niedrigen Austenitstabilität des Stahls AISI 304L in Verbindung gebracht werden. Wie die Ergebnisse der Nanoindentationsversuche zeigen (Tabelle A.15), ist die

Umwandlung des Austenits in α -Martensit mit einer erheblichen lokalen Verfestigung verbunden, woraus sich der zuvor beschriebene makroskopische Anstieg der Verfestigung ergibt.

Die Austenitstabilität wirkt sich bei der Nukleation von α -Martensit nach Beschreibungen von TALONEN et al. [313] in Kombination mit der SFE über die kritische Größe der α -Martensit Embryos auf das Umwandlungsverhalten aus. Die kritische Größe der α -Martensit Embryos wird verschiedenen Quellen nach in der Größenordnung von 14,5 [157] und 27 [315] dichtest gepackten Atomlagen angegeben. Es muss demnach zur Überlappung einer signifikanten Anzahl von Stapelfehlern kommen, um Scherbänder mit einer ausreichenden Breite für die Nukleation von α -Martensit zu produzieren [313]. Mit steigender SFE wird die Entstehung ausreichend breiter Scherbänder erschwert. Die kritische Größe der α -Martensit Embryos zeigt zudem eine Abhängigkeit von der thermodynamischen Triebkraft zur Phasenumwandlung $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$. Mit sinkender Triebkraft nimmt die kritische Größe der α -Martensit Embryos zu [157]. Eine steigende Austenitstabilität und/oder steigende SFE erschwert dementsprechend die Phasenumwandlung. Beide Faktoren können als Ursache für die Abwesenheit von α -Martensit in den untersuchten Stählen mit stabilem austenitischem Gefüge angeführt werden. Die SFE der Stähle AISI 305L und AISI 316L liegt, wie zuvor beschrieben, deutlich über der des metastabilen Stahls AISI 304L, sodass in ersteren von einer geringeren Anzahl an Nukleationsstellen für α -Martensit ausgegangen werden kann. Zwar treten in der Mikrostruktur dieser Stähle Gleitbänder und in geringem Maße auch Verformungszwillinge auf, welche prinzipiell als Nukleationsstellen fungieren könnten, jedoch ist die Austenitstabilität trotz starker lokaler Variationen offenbar durchgängig hoch genug, um die Nukleation zu verhindern.

Trotz einer gewissen Ähnlichkeit der Spannungs-Dehnungs-Kurven der stabilen CrNi-Stähle und der CrMn-Stähle CN0.96 und C0.55 konnten bereits im Zuge der vorherigen makroskopischen Betrachtungen signifikante Unterschiede im Verformungs- und Verfestigungsverhalten dieser Stähle ausgemacht werden. Wie von GAVRILJUK et al. [301] beschrieben, erfolgt die Verformung des Stahls CN0.96 vorwiegend durch planares Versetzungsgleiten, sowie Zwillingsbildung und Umwandlungen in ε -Martensit bei höheren Dehnungen. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Mikrostrukturuntersuchungen der vorliegenden Arbeit insoweit überein, als dass mit steigender plastischer Verformung eine zunehmende Menge an Verformungsbändern und Verformungszwillingen in der Mikrostruktur vorgefunden werden konnte. ε -Martensit konnte dabei nicht nachgewiesen werden, was auf zu geringe Mengen und zu kleine Dimensionen des mutmaßlich vorliegenden ε -Martensits zurückzuführen ist. Die starke Verfestigung des Stahls CN0.96 wird demnach, wie zuvor beschrieben, als Resultat des planaren Versetzungsgleitens bzw. der damit einhergehenden Behinderung von Quergleitvorgängen begründet.

Im Fall des Stahls C0.55 wurden zur Erklärung der starken Verfestigung und gleichzeitig hohen Duktilität zuvor Überlegungen zur Rolle der Zwillingsbildung geschildert. Anhand der Mikrostrukturuntersuchungen wird deutlich, dass das Gefüge des Stahls C0.55 bereits

im Bereich niedriger plastischer Dehnungen von umfangreicher Zwillingsbildung geprägt wird (Abbildung B. 65). Im Vergleich zu den übrigen Stählen ist hier ein früheres Einsetzen der Zwillingsbildung sowie ein stärkerer Anstieg der Zwillingsdichte mit zunehmender plastischer Verformung festzustellen. In allen untersuchten Stählen zeigt sich gleichermaßen, dass die Zwillingsbildung zunächst vorwiegend in Körnern mit $\langle 101 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -nahen Orientierungen erfolgt und sich nachfolgend auf Körner aller Orientierungen ausweitet. Aus den Nanoindentationsversuchen geht hervor, dass Körner mit $\langle 101 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -nahen Orientierungen stärker verfestigen als Körner mit $\langle 001 \rangle$ -nahen Orientierungen. Damit lässt sich die in der Literatur beschriebene Korrelation zwischen Verfestigungsneigung und Zwillingsbildung für die hier untersuchten Stähle bestätigen [290]. Als Ursache für den Anstieg der Verfestigungsrate des Stahls C0.55 in Bereich II des $d\sigma_w/d\varepsilon_w$ -Verlaufs (Abbildung B. 102 a)) lässt sich dementsprechend ein Anstieg der Zwillingsrate ableiten. Die hohe Gleichmaßdehnung von Stählen mit stark ausgeprägter Zwillingsbildung (TWIP-Stähle) wird damit begründet, dass der lokale Anstieg der Spannung im Bereich einer beginnenden Einschnürung zu einer verstärkten Zwillingsbildung in diesem Bereich führt und die daraus resultierende Verfestigung eine Verlagerung der Verformung in weniger stark verfestigte Bereiche zur Folge hat [293]. Die hohe Gleichmaßdehnung des Stahls C0.55 ist also ein Indiz dafür, dass nicht nur im Bereich bis 40 % plastischer Dehnung, in dem die sukzessive Untersuchung der Mikrostruktur erfolgte, sondern auch darüber hinaus eine signifikante Zwillingsbildung einsetzt.

Durch die große Menge an Verformungszwillingen im Stahl C0.55, sowie Verformungszwillinge und vermutlich auch ε -Martensit im Stahl CN0.96 steht in beiden CrMn-Stählen eine hohe Anzahl potentieller Nukleationsstellen für die Bildung von α -Martensit zur Verfügung. Dass in keinem der beiden Stähle Phasenumwandlungen in α -Martensit festgestellt werden konnten, ist damit zu begründen, dass diese Phasenumwandlung in beiden Stählen thermodynamisch ungünstig ist. Mit Blick auf die zuvor angedeuteten Zweifel an der Genauigkeit der für die hoch-interstitiell legierten Stähle durchgeführten thermodynamischen Berechnungen kann hier gefolgert werden, dass die Tendenz einer sehr hohen thermodynamischen Stabilität der γ -Phase gegenüber der α -Phase korrekt durch die Berechnungen abgebildet wird.

Einflüsse lokaler Gefügeigenschaften

Von den in Kapitel 5.1.1 aufgezeigten lokalen Variationen der Materialeigenschaften geht ein starker Einfluss auf das örtliche Einsetzen der Phasenumwandlungen in den untersuchten metastabilen CrNi-Stählen aus. Im Gefüge des Stahls AISI 304L ist deutlich zu erkennen, dass verformungsinduzierter α -Martensit zunächst in Gefügebereichen niedrigster Austenitstabilität entsteht und mit steigender plastischer Verformung zunehmend Bereiche höherer Auste-

nitstabilität einnimmt (Abbildung B. 56). Dabei schreitet die Martensitumwandlung teilweise auch in Gefügebereiche mit vergleichsweise hoher Austenitstabilität vor ($M_{d30} < -50^\circ\text{C}$). Ein Vergleich mit der Mikrostruktur des stabilen austenitischen Stahls AISI 305L zeigt, dass in diesem Stahl Gefügebereiche ähnlicher Austenitstabilität vorliegen, welche jedoch selbst bei maximaler plastischer Verformung keine Anzeichen einer martensitischen Umwandlung aufweisen (Abbildung B. 82). In Anlehnung an die zuvor beschriebenen Effekte zum kombinierten Einfluss der SFE und der Austenitstabilität auf die Martensitumwandlung könnte dies damit begründet werden, dass zwar die Austenitstabilität in besagten Bereichen ähnlich ist, jedoch in dem Stahl AISI 305L eine höhere SFE die Nukleation von α -Martensit verhindert. Dem entgegen steht die Beobachtung, dass niedrig legierte Bereiche in dem Stahl AISI 305L sehr ähnliche chemische Zusammensetzungen aufweisen, wie hochlegierte Bereiche in dem Stahl AISI 304L (vgl. EDX 1 und EDX 4 in Tabelle A. 11). Somit dürften diese Bereiche nicht nur eine ähnliche Austenitstabilität, sondern auch eine ähnliche SFE aufweisen. Darüber hinaus ist in diesem Kontext anzumerken, dass bei der Betrachtung der Austenitstabilität anhand der M_{d30} -Temperatur eine zusätzliche Betrachtung der SFE gewissermaßen redundant ist. Die M_{d30} -Temperatur ist eine Kenngröße empirischer Natur und sollte dementsprechend die verformungsinduzierte $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung unabhängig von den zugrundeliegenden Mechanismen abbilden. Das heißt, dass konkurrierende Effekte der SFE und der Austenitstabilität bereits in der M_{d30} -Temperatur enthalten sind und keiner gesonderten Beachtung erfordern. Es wird jedoch schnell deutlich, dass diese Sichtweise nur bei der Betrachtung größerer Gefügebereiche Sinn ergibt und die M_{d30} -Temperatur kein Indikator dafür sein kann, ob an einer konkreten Stelle im Gefüge Martensit entsteht. Letzteres gilt in ähnlicher Form auch für Betrachtungen der Austenitstabilität auf Basis der thermodynamischen Triebkraft $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$. Ein Grund dafür ist, dass die Entstehung von α -Martensit in Bereichen einheitlicher Austenitstabilität nicht homogen erfolgt, sondern an das lokale Auftreten günstiger Nukleationsstellen gekoppelt ist, deren Entstehung wiederum stark von lokalen kristallografischen Eigenschaften und lokalen Spannungszuständen abhängt [316]. Um die daraus resultierenden Konsequenzen für die Ausbreitung von α -Martensit in Gefügebereiche höherer Austenitstabilität ableiten zu können, soll im Folgenden noch einmal vertieft auf die Entstehungsweise des verformungsinduzierten α -Martensits eingegangen werden.

Scherbänder (Verformungszwillinge und ε -Martensit) stellen bevorzugte Stellen für die Nukleation von α -Martensit dar [313]. Die Orte der Entstehung von Scherbändern werden über das Schmid'sche Schubspannungsgesetz von den Kornorientierungen relativ zur Lastrichtung beeinflusst. Das Beginnen der Scherbandbildung im Zuge einer plastischen Dehnung ist in den Körnern mit dem höchsten Schmid-Faktor für das $\{111\}\langle 112 \rangle$ -System zu erwarten [317]. In Übereinstimmung mit Untersuchungen verschiedener Autoren zeigen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, dass die Entstehung von Scherbändern in Körnern mit $\langle 101 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -nahen Orientierungen günstiger ist als in Körnern mit $\langle 001 \rangle$ -nahen Orientierungen [247, 318, 319]. α -Martensit entsteht dementsprechend zunächst in Körnern, welche günstige Orientierungen für die Scherbandbildung zeigen. Walztexturen oder Vorzugsrichtungen der

Kornorientierungen können somit das Umwandlungsverhalten eines Stahls beeinflussen. In den untersuchten Stählen konnten im lösungsgeglühten Zustand jedoch keine ausgeprägten Texturen nachgewiesen werden.

In der Mikrostruktur des Stahls AISI 304L ist die Bildung von α -Martensit durch die Nukleation in ε -Martensit zu erkennen (Abbildung B. 56). Der α -Martensit entsteht hier zunächst in Form einzelner kleiner Blöcke innerhalb der ε -Bänder und nimmt nach weiterer Dehnung die ε -Bänder vollständig ein. WANG et al. [314] konnten diesen Vorgang in einem ähnlichen Stahl durch in situ Untersuchungen des Gefüges während der Verformung nachverfolgen. Dabei konnte beobachtet werden, dass die fortschreitende Umwandlung der ε -Bänder in α -Martensit hauptsächlich durch die Nukleation zusätzlicher α -Blöcke erfolgt und das Wachstum bestehender α -Blöcke nur eine untergeordnete Rolle spielt [314]. In der vorliegenden Arbeit lässt sich dies durch die hohe Dichte an Grenzflächen in dem entstehenden α -Martensit nachvollziehen, welche in Darstellungen des Bandkontrastes zu erkennen ist. Bei höheren plastischen Verformungen wird das Wachstum des bestehenden α -Martensits energetisch günstiger als die Nukleation neuer α -Blöcke [201]. Einige Autoren bezeichnen dies als den Beginn einer neuen Stufe der Martensitumwandlung, in der α -Martensit in schnellen Schüben („bursts“) über die Grenzen der ehemaligen ε -Bänder hinauswächst und dadurch den in benachbarten Scherbändern nukleierten α -Martensit zu zusammenhängenden Flächen verbindet [201, 320–322]. Wie in der Mikrostruktur des Stahls AISI 304L zu erkennen ist, liegen in großflächigen α -martensitischen Bereichen meist nur ein bis zwei kristallografische Orientierungen vor. Das kann darauf zurückgeführt werden, dass bei der Nukleation von α -Martensit in Scherbändern zwei Varianten der Kurdjumov-Sachs Orientierungsbeziehung zwischen Austenit und α -Martensit günstig sind [320, 323]. Dadurch zeigen α -Martensit Keime, welche in unterschiedlichen Scherbändern innerhalb desselben Austenitkorns nukleieren meist die gleichen kristallografischen Orientierungen. Während des späteren Wachstums der Keime werden diese Orientierungen beibehalten, sodass große, einheitlich orientierte Bereiche entstehen können. Nach Auffassung von HEDSTRÖM et al. [201] kann das in schnellen Schüben auftretende Wachstum des α -Martensits über die Grenzen der Scherbänder hinaus als autokatalytischer Vorgang verstanden werden. Dabei wird das Wachstum des α -Martensits initial durch von außen aufgeprägte Spannungen eingeleitet und verursacht dann durch die Volumenexpansion der $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung selbst Spannungen, welche in einer Art Kettenreaktion die $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung vorantreiben. Dieses autokatalytische Wachstum könnte eine Erklärung dafür sein, dass der α -Martensit in dem Stahl AISI 304L in Gefügebereichen mit hoher Austenitstabilität vordringt, wohingegen in dem Stahl AISI 305L in Gefügebereichen mit vergleichbarer Austenitstabilität kein α -Martensit entsteht.

In der Mikrostruktur des Stahls AISI 304L zeigt sich in einzelnen Austenitkörnern mit $\langle 001 \rangle$ -nahen Orientierungen eine deutliche Abweichung der Morphologie des α -Martensits gegenüber anderen Gefügebereichen. In Abbildung B. 103 wird dies in dem markierten Bereich deutlich. Hier nimmt der α -Martensit grobe, kantige Formen an und weist eine auffallend niedrige Defektdichte auf. Letzteres lässt darauf schließen, dass die Nukleation des α -Martensits nicht in

Form vieler kleiner Blöcke innerhalb von Scherbändern erfolgt, da deren Grenzflächen anhand des Bandkontrastes zu erkennen sein müssten. Wie zuvor beschrieben, ist die Bildung von Scherbändern in Körnern mit $\langle 001 \rangle$ -nahen Orientierungen ungünstig, sodass Scherbänder in diesen Körnern nicht oder nur in geringem Maße als Nukleationsstellen zur Verfügung stehen. Daher zeigen Körner mit $\langle 001 \rangle$ -nahen Orientierungen eine insgesamt höhere Stabilität gegen Phasenumwandlungen [324]. Dies äußert sich darin, dass nach erfolgter Umwandlung eines Großteils des Gefüges in α -Martensit die meisten der verbleibenden austenitischen Bereiche $\langle 001 \rangle$ -nahe Orientierungen aufweisen. Offenbar neigen Körner mit $\langle 001 \rangle$ -nahen Orientierung jedoch bei ausreichend niedriger Austenitstabilität und ausreichend hohen Spannungen trotz der Abwesenheit von Scherbändern zur Bildung von α -Martensit. Als Nukleationsorte können hier Versetzungsaufstauungen in den $\{111\}$ -Gleitebenen des Austenits fungieren [325]. Für die Nukleation von α -Martensit in Gleitebenen sind jedoch höhere Spannungen erforderlich als für die Nukleation in Scherbändern. Daher erfolgt die Nukleation in Gleitebenen erst bei vergleichsweise hohen plastischen Dehnungen [314]. Das Wachstum des α -Martensits nach der Nukleation in einer Gleitebene erfolgt autokatalytisch entlang der Gleitebene und orthogonal dazu, sodass blockige Formen entstehen können [314, 325]. Da in den $\langle 001 \rangle$ -nah orientierten Austenitkörnern auch bei hohen Dehnungen meist keine Grenzflächen vorliegen, ist davon auszugehen, dass das autokatalytische Wachstum von einem Nukleationsort aus ungehindert über weite Strecken durch das Korn erfolgen kann. Dadurch lässt sich die geringe Defektdichte des Martensits innerhalb der Austenitkörner mit $\langle 001 \rangle$ -nahen Orientierungen erklären.

Grundsätzlich sind zur lückenlosen Beschreibung der mikrostrukturellen Vorgänge der $\gamma \rightarrow (\varepsilon \rightarrow) \alpha$ -Umwandlung die in der Literatur häufig zu findenden in situ-Untersuchungen der Mikrostruktur (siehe [314, 318]) besser geeignet, als die in dieser Arbeit eingesetzte ex situ-Methode. Für die Betrachtungen in dieser Arbeit ist es allerdings erforderlich, die in den Stählen vorliegenden Seigerungsstrukturen in die Untersuchung der Verformungsstrukturen einzubeziehen. Aufgrund der Größenskala der Seigerungsstrukturen sind dafür erheblich größere Bildausschnitte nötig, als in der Regel in der Literatur betrachtet werden. Für eine in situ-Betrachtung der Mikrostruktur während der Verformung bringt dies jedoch Schwierigkeiten mit sich. Bei exemplarischen Untersuchungen eines Gefügebereichs des Stahls W11 in unterschiedlichen Stadien plastischer Dehnung wurde deutlich, dass die Probenoberfläche im Laufe der plastischen Verformung eine starke Topographie ausbildet. Wie Abbildung B. 104 verdeutlicht, lässt sich infolgedessen nicht mehr das gesamte Gefüge im Bildausschnitt rasterelektronenmikroskopisch scharf abbilden. Vermessungen der Topographie der Probenoberfläche (Abbildung B. 105) zeigen, dass dies bei einer plastischen Dehnung von 40 % auf Höhenunterschiede im Bereich bis zu 25 μm zurückzuführen ist. Daraus resultieren starke Einbußen in der Qualität der EBSD-Messungen, wodurch sich die wiederholte Untersuchung derselben Gefügebereiche in verschiedenen Stadien plastischer Dehnung in dieser Arbeit nicht als praktikabel erwies.

Die Relevanz der seigerungsbedingten Variationen der lokalen Phasenstabilität für die Entstehung von Martensit zeigt sich im Fall des Stahls AISI 304L deutlich durch die beginnende Nukleation in Bereichen niedriger Austenitstabilität, die mit zunehmender Verformung erfolgende Ausbreitung in Bereiche höherer Austenitstabilität, sowie die Abwesenheit von α -Martensit in Bereichen höchster Austenitstabilität. Anhand der Stähle W11 und W11-ESU lässt sich verdeutlichen, welchen Einfluss unterschiedlich geartete Seigerungsstrukturen auf die Entstehung von α -Martensit in Stählen mit gleicher globaler Zusammensetzung haben können. Durch die höheren lokalen Konzentrationsunterschiede der Legierungselemente im Stahl W11 liegen in diesem größere lokale Unterschiede der Austenitstabilität und der SFE vor als in dem Stahl W11-ESU ($\Delta M_{d30/W11} > \Delta M_{d30/W11-ESU}$). Zudem bewegt sich die Austenitstabilität in niedriglegierten Seigerungszeilen in dem Stahl W11 auf einem niedrigeren Niveau als in dem Stahl W11-ESU. Das führt dazu, dass Seigerungszeilen mit niedriger Austenitstabilität in dem Stahl W11 eine höhere Neigung zur verformungsinduzierten Umwandlung in α -Martensit zeigen. Der α -Martensit entsteht hier meist in Form von großflächig zusammenhängenden Bereichen. Durch die relativ scharfen Konturen der Seigerungszeilen und das große $\Delta M_{d30/W11}$ ist die Martensitumwandlung jedoch vorwiegend auf die niedriglegierten Seigerungszeilen begrenzt. So hat die plastische Verformung des Stahls W11 die Entstehung einer Art Duplexgefüge, bestehend aus Zeilen von Austenit und α -Martensit zur Folge. In dem Stahl W11-ESU zeigt sich, dass α -Martensit zwar in Seigerungszeilen niedriger Austenitstabilität auftritt, diese jedoch nicht großflächig ausfüllt. Vielmehr scheint die Martensitbildung hier auf günstige Nukleationsstellen wie Scherbänder begrenzt zu sein. Das deutet darauf hin, dass die zuvor beschriebene zweite Stufe der Martensitumwandlung, in der α -Martensit über die Grenzen der Scherbänder hinaus wächst und sich zu zusammenhängenden Flächen verbindet, infolge der höheren Austenitstabilität ausbleibt. Als Resultat entsteht in dem Stahl W11-ESU insgesamt weniger α -Martensit als in dem Stahl W11, was sich in einem geringeren Verfestigungsvermögen dieses Stahls niederschlägt.

In den untersuchten Stählen mit stabilem austenitischem Gefüge konnten keine Einflüsse seigerungsbedingter Variationen der Materialeigenschaften auf das lokale Verformungsverhalten festgestellt werden. Hier zu beobachtende lokale Unterschiede bezüglich des Einsetzens der Verformungsmechanismen lassen sich auf Einflüsse der Kornorientierungen und lokaler Spannungsfelder im Gefüge zurückführen. Als Merkmale für das lokale Wirken verschiedener Verformungsmechanismen treten im Gefüge der stabilen austenitischen Stähle einerseits Orientierungsgradienten innerhalb von Körnern und andererseits Verformungszwillinge in Erscheinung. Korninterne Orientierungsgradienten können als Resultat der Rotation von Teilen des Kristallgitters aufgefasst werden, welche durch das Abgleiten von Versetzungen die von außen ausgeprägte plastische Verformung akkommodieren [326]. Das während der Verformung insbesondere in der Mikrostruktur der stabilen austenitischen CrNi-Stähle zu beobachtende Auftreten korninterner Orientierungsgradienten kann somit auf eine stark ausgeprägte Verformung durch Versetzungsgleiten zurückgeführt werden. Bezüglich des Versetzungsgleitens

können erhebliche lokale Unterschiede innerhalb von Körnern vorherrschen. Während die Aktivierung von Gleitsystemen in der Kornmitte hauptsächlich über den Schmid-Faktor von der Kornorientierung abhängt, treten in den Randbereichen Einflüsse der benachbarten Körner in den Vordergrund. Hier werden meist andere Gleitsysteme als im Korninneren aktiviert, um die Verformung der benachbarten, anders orientierten Körner zu akkommodieren [327].

In allen untersuchten Stählen setzt nach einer gewissen Dehnung die Zwillingsbildung als zusätzlicher Verformungsmechanismus ein. Die Entstehung der Verformungszwillinge ist dabei zunächst stark an Körner mit $\langle 101 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -nahen Orientierungen gebunden. Die Ergebnisse der Nanoindentationsversuche zeigen, dass daraus eine stärkere Verfestigung dieser Kornorientierungen verglichen mit $\langle 001 \rangle$ -orientierten Körnern resultiert. Die Orientierungsabhängigkeit der Zwillingsbildung lässt sich mit einem höheren Schmid-Faktor für das $\{111\}\langle 112 \rangle$ -Zwillingsystem in Körnern mit $\langle 101 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -nahen Orientierungen begründen [247]. KARAMAN et al. [328] erklären die Orientierungsabhängigkeit der Nukleation von Verformungszwillingen anhand der Wirkung von Spannungen auf die SFE. So stellt sich durch das Aufweiten oder Einschnüren von Stapelfehlern infolge einer äußeren Zugspannung eine effektive SFE ein, welche abhängig von der Kornorientierung ist. In Körnern mit $\langle 101 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Orientierungen werden Stapelfehler aufgeweitet, was eine Verringerung der effektiven SFE bewirkt. In $\langle 001 \rangle$ -orientierten Körnern hingegen kommt es zur Einschnürung der Stapelfehler, wodurch sich die effektive SFE erhöht. Die hohe effektive SFE in $\langle 001 \rangle$ -orientierten Körnern begünstigt das Quergleiten von Versetzungen, wohingegen die niedrige effektive SFE in $\langle 101 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -orientierten Körnern die Zwillingsbildung fördert [328]. Bei höheren plastischen Verformungen ist eine Abweichung von der beschriebenen Orientierungsabhängigkeit festzustellen. So können vermehrt Verformungszwillinge in Körnern festgestellt werden, welche für die Zwillingsbildung ungünstige Orientierungen aufweisen. Nach GUTIERREZ-URRUTIA et al. [247] kann die Ursache dafür darin liegen, dass an Schnittpunkten von Verformungszwillingen mit Korngrenzen hohe Spannungskonzentrationen entstehen. Diese können in das benachbarte Korn reichen und dort trotz ungünstiger Orientierung eine Zwillingsbildung auslösen [247]. BELADI et al. [310] beschreiben, dass es bei der Zwillingsbildung lokale Unterschiede innerhalb einzelner Körner geben kann. So können Teilbereiche von Körnern mit einer für die Zwillingsbildung ungünstigen Orientierung durch lokale Gleitaktivität in für die Zwillingsbildung günstige Orientierungen rotieren [310].

Zusammenfassung dieses Kapitels

- Die untersuchten Stähle zeigen deutliche Unterschiede hinsichtlich ihres Verformungsverhaltens. Die CrNi-Stähle im System Fe-18Cr-9Ni neigen zur verformungsinduzierten Umwandlung in α -Martensit, während die Stähle im System Fe-17Cr-12Ni(-2Mo) ein stabiles austenitisches Gefüge haben und vornehmlich Verformung durch Verset-

zungsgleiten sowie in geringem Maße Zwillingsbildung zeigen. Unter den CrMn-Stählen verformt der Stahl CN0.96 hauptsächlich durch planares Versetzungsgleiten mit moderaten Anteilen von Zwillingsbildung. In dem Stahl C0.55 konnte eine Verformung durch umfangreiche Zwillingsbildung mit den Charakteristika von TWIP-Stählen festgestellt werden.

- Das Verfestigungsverhalten wird stark durch die Neigung zur verformungsinduzierten Bildung von α -Martensit beeinflusst. Die Entstehung des α -Martensits wird dabei durch die Stabilität des Austenits (thermodynamischer Einfluss) sowie das Vorliegen günstiger Nukleationsstellen und Wachstumsbedingungen (SFE- und Orientierungseinfluss) kontrolliert.
- Für die Orte der Entstehung des α -Martensits im Gefüge konnten deutliche Abhängigkeiten von der lokalen Stabilität des Austenits sowie den lokalen kristallografischen Eigenschaften festgestellt werden. Die Martensitumwandlung beginnt in Zonen niedriger Austenitstabilität in $\langle 101 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Körnern, deren Orientierungen günstig für die Bildung von Scherbändern als Nukleationsstellen für α -Martensit sind. Mit steigender plastischer Verformung kommt es zur Ausbreitung des Martensits in Gefügebereiche mit höherer Austenitstabilität und ungünstigeren $\langle 001 \rangle$ -Kornorientierungen. Die chemische Homogenität eines Stahls kann dabei über die Anordnung und die Menge des entstehenden α -Martensits bestimmen.
- In den Stählen mit bei Raumtemperatur stabilem austenitischem Gefüge konnten keine signifikanten Abhängigkeiten zwischen dem Einsetzen der Verformungsmechanismen und der lokalen chemischen Zusammensetzung ausgemacht werden. Hier zeigt sich jedoch eine deutliche Abhängigkeit der Zwillingsbildung von der Kornorientierung, welche zu einer ungleichmäßigen Verfestigung unterschiedlicher Kornorientierungen führt.

5.3. Verformungsverhalten in H₂-Atmosphäre

Im Folgenden soll die Wasserstoffumgebungsversprödung austenitischer Stähle anhand der unterschiedlichen Versagensweisen von Zugproben in Luft und in Druckwasserstoffatmosphäre bei Raumtemperatur diskutiert werden. Wie in Kapitel 1.4 festgelegt, wird dabei der allgemeine Begriff *Wasserstoffversprödung* als Synonym für die Wasserstoffumgebungsversprödung verwendet. Der Fokus der im Folgenden beschriebenen Betrachtungen liegt auf der Interaktion der wasserstoffinduzierten Materialschädigung mit den zuvor aufgezeigten, globalen und lokalen Charakteristika des Verformungsverhaltens.

5.3.1. Makroskopische Betrachtung des Verformungsverhaltens in H₂

Unter den im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Werkstoffen zeigen die Stähle W11, W11-ESU, AISI 304L, CN0.96 und C0.55 eine Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung. Dies wird in Form einer erheblichen Verschlechterung der Duktilitätskennwerte bei der mechanischen Prüfung in Druckwasserstoffatmosphäre deutlich (Tabellen A.5 und A.16). Die mechanischen Eigenschaften der Stähle W12, AISI 305L und AISI 316L hingegen offenbaren keine nennenswerten Anzeichen einer Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung. Da die Wasserstoffversprödung austenitischer Stähle eine starke Abhängigkeit von Randbedingungen wie der Temperatur [110], der Dehnrates [329] und der Art der Beladung der Proben mit Wasserstoff [143, 330] zeigt, sind diese Beobachtungen keineswegs als allgemeingültig anzusehen, sondern gelten streng genommen nur für die gewählten Versuchsbedingungen. Wie in Kapitel 3.5.2 beschrieben, wurde zur Erhebung der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit auf zwei Gruppen von Zugproben zurückgegriffen, welche unter unterschiedlichen Randbedingungen in Druckwasserstoffatmosphäre geprüft wurden. Die erste Gruppe umfasst Zugproben der industriell hergestellten Stähle W11, W11-ESU, W12 und CN0.96, die bereits im Kontext früherer Untersuchungen mechanisch geprüft wurden (Ergebnisse in Tabelle A.5). Der Ausgangsdurchmesser d_0 dieser Proben betrug 5 mm bei einer Messlänge l_0 von 25 mm und die mechanische Prüfung erfolgte bei Raumtemperatur unter 40 MPa H₂-Gasdruck. Die zweite Gruppe der Zugproben umfasst die im Rahmen der Untersuchungen der vorliegenden Arbeit hergestellten und mechanisch geprüften Laborlegierungen AISI 304L, AISI 305L, AISI 316L und C0.55 (Ergebnisse in Tabelle A.16). Aus wirtschaftlichen Erwägungen wurde die mechanische Prüfung dieser Stähle mit einem geringeren H₂-Gasdruck von 10 MPa bei Raumtemperatur durchgeführt. Zudem wurde eine leicht abweichende Probengeometrie mit $d_0=4$ mm und $l_0=20$ mm verwendet und die Oberflächen der Zugproben geschliffen.

Der H₂-Gasdruck beeinflusst gemäß dem Sievert'schen Gesetz (Gleichung 1.9) die sich im Stahl einstellende Wasserstoffkonzentration und ist somit von grundlegender Bedeutung für

die Wasserstoffversprödung [99]. Die Wasserstoffaufnahme erfolgt bei der mechanischen Prüfung in Druckwasserstoff als dynamischer Prozess während der Verformung. Damit es zur Wasserstoffaufnahme kommt, muss zunächst die Adsorption und Dissoziation des molekular vorliegenden Wasserstoffs an der Stahloberfläche erfolgen. Die Passivschicht an der Oberfläche austenitischer Stähle behindert die Dissoziation der H₂-Moleküle und hemmt dadurch die Wasserstoffaufnahme [97]. Mit der Verletzung der Passivschicht im Zuge der Verformung der Probe steigt die Dissoziationsrate und somit die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme. MARTIN [258] zufolge erfolgt dies erst im Bereich plastischer Dehnung in einem Maße, in dem die Wasserstoffaufnahme die mechanischen Eigenschaften beeinflusst. Die sich dann diffusionskontrolliert, also zeitabhängig, einstellende Wasserstoffkonzentration und -verteilung hängt neben dem H₂-Gasdruck und der Dissoziationsrate von zahlreichen weiteren Faktoren ab. Dazu gehören vor allem die Diffusionsgeschwindigkeit und die Löslichkeit von Wasserstoff in den im Gefüge vorliegenden Phasen, sowie die Verteilung dieser Phasen im Gefüge. Hinzu kommen Einflüsse von Gefügedefekten und elastischen Spannungsfeldern, z.B. vor Rissspitzen. Eine experimentelle Bestimmung der lokalen Verteilung von Wasserstoff im Gefüge ist zwar messtechnisch z.B. mittels Raster-Kelvin-Mikroskopie möglich, kann aber nur ex situ vorgenommen werden und hat daher aus verschiedenen Gründen wenig Aussagekraft über die Wasserstoffkonzentrationen zum Zeitpunkt der wasserstoffinduzierten Schädigung im Zugversuch [331]. Zum einen ist durch die Änderung des Spannungszustands bei der Entlastung bzw. dem Versagen der Probe eine Umverteilung des Wasserstoffs im Gefüge zu erwarten und zum anderen sinkt in Abwesenheit des H₂-Gasdrucks die Gleichgewichtskonzentration von Wasserstoff im Stahl, sodass es zu Effusionseffekten kommt [332]. Zur Beurteilung der Verteilung von Wasserstoff im Gefüge während der mechanischen Prüfung wird daher meist auf Finite-Elemente-Simulationen zurückgegriffen, in denen sich viele der zuvor genannten Aspekte abbilden lassen [333, 334].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden keine näheren Untersuchungen des Druckeinflusses auf die sich einstellenden Wasserstoffkonzentrationen und daraus resultierende Konsequenzen für die Versprödungsanfälligkeit angestellt. Jedoch wurden um die Vergleichbarkeit der unter den verschiedenen H₂-Drücken geprüften Zugproben beurteilen zu können, zusätzliche Proben der industriell hergestellten Stähle W11 und CN0.96 unter den gleichen Bedingungen wie die Laborlegierungen (RT, 10 MPa H₂-Gasdruck, d₀=4 mm, geschliffene Oberfläche) geprüft. Dabei zeigt sich erwartungsgemäß, dass beide Stähle bei 10 MPa H₂-Gasdruck einen geringeren Duktilitätsverlust erleiden als bei 40 MPa H₂-Gasdruck. Die quantitative Änderung der Duktilitätskennwerte in Abhängigkeit der Versuchsbedingungen fällt bei den beiden Stählen allerdings sehr unterschiedlich aus. Die relative Brucheinschnürung des Stahls CN0.96 liegt bei 10 MPa H₂-Gasdruck um ca. 40 Prozentpunkte höher als bei 40 MPa H₂-Gasdruck, während sich die relative Brucheinschnürung des Stahls W11 in Abhängigkeit der verschiedenen H₂-Gasdrücke lediglich um etwa 10 Prozentpunkte unterscheidet. Zur Erklärung dieser Diskrepanz ist eine Betrachtung der übrigen Unterschiede hinsichtlich der Versuchsbedingungen erforderlich. Der geringere Durchmesser der bei 10 MPa H₂-Gasdruck geprüften Proben trägt

tendenziell zu einer Verstärkung der Versprödungsanfälligkeit bei. Mit sinkendem Durchmesser erhöht sich der Anteil des Probenquerschnitts, der innerhalb einer konstanten Zeitspanne von dem eindiffundierenden Wasserstoff durchdrungen werden kann. Es ist jedoch anzunehmen, dass die Duktilitätskennwerte der beiden Stähle dadurch in ähnlicher Weise beeinflusst werden. Das Schleifen der Probenoberfläche beeinflusst die Stähle hingegen in unterschiedlicher Weise. Wie in Kapitel 5.1.2 beschrieben, werden im Fall des Stahls CN0.96 durch das Schleifen der Zugproben die Eigenschaften des oberflächennahen Gefüges beeinflusst. Genauer gesagt wird durch das Schleifen eine von der mechanischen Bearbeitung der Proben stammende, plastisch verformte Zone abgetragen und somit ein wesentlich defektärmeres Gefüge an der Probenoberfläche eingestellt. Bei dem Stahl W11, dessen Proben in beiden Fällen nach der mechanischen Bearbeitung lösungsgeglüht wurden, hat das Schleifen hingegen keinen signifikanten Einfluss auf das Gefüge. Es kann daher gefolgert werden, dass die Unterschiede in den Duktilitätskennwerten des Stahls W11 hauptsächlich den Einfluss des H_2 -Gasdrucks und des Probenquerschnitts abbilden, während bei dem Stahl CN0.96 zusätzlich ein starker Einfluss des Schleifens der Proben zum Tragen kommt.

Werden die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Stähle anhand ihres Verformungsverhaltens in stabile und metastabile Stähle unterteilt, so wird deutlich, dass alle metastabilen Stähle, also diejenigen die zur verformungsinduzierten Bildung von Martensit neigen, anfällig für Wasserstoffversprödung sind. Obwohl vereinzelt abweichende Ansichten vertreten werden [335, 336], ist die in der Literatur vorherrschende Meinung, dass sich α -Martensit negativ auf die Beständigkeit austenitischer Stähle gegen Wasserstoffversprödung auswirkt. Begründet wird dies meist mit einer hohen inhärenten Versprödungsanfälligkeit der krz Phase [129, 337, 338] und mit der vergleichsweise hohen Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserstoff im α -Martensit [103, 155]. Die hohe Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserstoff im α -Martensit ermöglicht eine schnelle Anreicherung und Verteilung von Wasserstoff im Werkstoff und begünstigt dadurch die Bildung und das Wachstum wasserstoffinduzierter Risse. Verschiedene Studien belegen, dass das Ausmaß des wasserstoffbedingten Duktilitätsverlustes mit der Menge an α -Martensit skaliert, sodass mit sinkender Austenitstabilität eine Zunahme der Versprödungsneigung einhergeht [129, 258, 338, 339]. Aus diesem Zusammenhang leitet sich auch ein Einfluss der Temperatur auf die Versprödungsanfälligkeit ab. Die mit sinkender Temperatur abnehmende thermodynamische Stabilität des Austenits verursacht tendenziell eine Zunahme der Versprödungsanfälligkeit. So können Stähle, die bei Raumtemperatur ein stabiles austenitisches Gefüge haben und beständig gegen Wasserstoffversprödung sind, bei tiefen Temperaturen eine Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung zeigen [129]. Wie ZHANG et al. [129] anhand von Zugversuchen in Druckwasserstoffatmosphäre im Temperaturbereich zwischen 80 K und 300 K zeigen konnten, nimmt die Versprödungsanfälligkeit jedoch beim Unterschreiten einer kritischen Temperatur von ca. 200 K wieder ab, obwohl die Menge an verformungsinduziertem α -Martensit mit sinkender Temperatur weiter zunimmt bzw. einen Sättigungszustand erreicht. Dieses Verhalten ist damit zu begründen, dass sich die Mobilität

des Wasserstoffs im Stahl aufgrund der temperaturabhängigen Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit verringert.

Auf Grundlage des beschriebenen Einflusses von α -Martensit lässt sich die Wasserstoffversprödung der Stähle W11, W11-ESU und AISI 304L mit deren metastabilem austenitischem Gefüge begründen. In der Literatur werden häufig Abschätzungen der Austenitstabilität auf Basis der globalen chemischen Zusammensetzung herangezogen, um Aussagen über die Anfälligkeit austenitischer Stähle für eine Wasserstoffversprödung zu treffen [17, 138]. Anhand der Stähle W11 und AISI 304L lässt sich der Zusammenhang zwischen der globalen Austenitstabilität und der Versprödungsneigung gut nachvollziehen (Tabelle A. 16). Der Stahl AISI 304L bildet infolge seiner wesentlich geringeren globalen Austenitstabilität (Tabelle A. 6) mehr verformungsinduzierten α -Martensit als der Stahl W11 und zeigt einen dementsprechend höheren wasserstoffbedingten Duktilitätsverlust. Eine vergleichende Betrachtung der Stähle W11 und W11-ESU zeigt jedoch, dass diese trotz ihrer nahezu gleich hohen globalen Austenitstabilität sehr unterschiedliche Versprödungsneigungen zeigen. So zeigt der Stahl W11-ESU einen deutlich geringeren Einfluss der Wasserstoffatmosphäre auf die Duktilitätseigenschaften als der Stahl W11. Dies kann mit den zuvor beschriebenen Unterschieden dieser Stähle hinsichtlich ihrer chemischen Homogenität und den daraus resultierenden Unterschieden des lokalen Verformungsverhaltens in Verbindung gebracht werden. Die verringerte Neigung des homogeneren Stahls zur Bildung von α -Martensit zeigt hier offenbar positive Auswirkungen auf die Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung. Folglich erweist sich die in der Literatur praktizierte Bewertung der Versprödungsanfälligkeit auf Basis der globalen chemischen Zusammensetzung bzw. globalen Austenitstabilität nur eingeschränkt als geeignet. Vielmehr erscheint eine Betrachtung der Zusammenhänge zwischen der Wasserstoffversprödung und der Austenitstabilität auf lokaler Ebene erforderlich.

Studien von MICHLER et al. [145] und NOH et al. [150] zur Wasserstoffversprödung stabiler austenitischer Stähle belegen, dass ein stabiles austenitisches Gefüge allenfalls ein notwendiges Kriterium, aber keineswegs ein hinreichendes Kriterium für die Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung ist. Die Studien legen einen starken Einfluss der inhärenten Charakteristika der Versetzungsbewegung eines Stahls auf die Versprödungsneigung nahe. Stähle deren Verformung stark lokalisiert durch planares Versetzungsgleiten in Gleitbändern oder durch Zwillingsbildung erfolgt, zeigen demnach eine hohe Versprödungsanfälligkeit [145].

Als Ursache für die aus der Tendenz zum planaren Versetzungsgleiten resultierende Versprödungsneigung werden in der Literatur verschiedene Mechanismen beschrieben. Planares Versetzungsgleiten begünstigt die Akkumulation vieler Versetzungen vor Gleithindernissen (z.B. Lomer-Cottrell-Locks oder Korngrenzen) in den $\{111\}$ -Gleitebenen des Austenits [125]. Aufgrund der eingeschränkten Möglichkeiten zur Quergleitung herrschen in diesen Versetzungsaufstauungen hohe Spannungen. Durch den Einfluss von Wasserstoff auf Versetzungen gemäß der HELP-Theorie (vgl. Kapitel 1.4.1) wird einerseits die Akkumulation von Versetzungen in den Gleitebenen beschleunigt und andererseits der Gleichgewichtsabstand der

Versetzungen vor Gleithindernissen verringert [169, 340]. Dadurch wird die Rissinitiierung im Bereich der Gleithindernisse bei geringen plastischen Verformungen begünstigt [341]. KOYAMA et al. [22] nennen hohe Spannungskonzentrationen an Schnittpunkten von Gleitbändern mit Verformungszwillingen als Ursache für die Versprödungsanfälligkeit, indem diese günstige Bedingungen für die Anreicherung von Wasserstoff bieten und dadurch die Rissbildung entlang von Verformungszwillingen fördern [22]. Auf ähnliche Weise kann auch das in TWIP-Stählen zu beobachtende wasserstoffinduzierte Versagen entlang von Korngrenzen erklärt werden. Hier gelten Spannungskonzentrationen an Schnittpunkten von Verformungszwillingen und Korngrenzen als günstig für die Anreicherung von Wasserstoff, worauf das Versagen durch die Bildung von Mikroporen infolge einer lokal gesteigerten Versetzungsaktivität oder auch die Dekohäsion der Korngrenzen folgen kann [342].

Das planare Versetzungsgleiten bzw. die ausgeprägte Neigung zur Zwillingsbildung in den CrMn-Stählen CN0.96 und C0.55 könnten den obigen Beschreibungen zufolge die Anfälligkeit dieser Stähle für Wasserstoffversprödung begründen. Genauerem Aufschluss darüber können die in Kapitel 4.3 beschriebenen Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften wasserstoffinduzierter Risse und der Mikrostruktur dieser Stähle liefern, welche im folgenden Kapitel näher betrachtet werden.

Die hohe Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung, welche in dieser Arbeit bei den CrNi-Stählen mit stabilem austenitischem Gefüge zu beobachten ist, lässt sich mit einer starken Ausprägung des Quergleitens von Versetzungen in diesen Stählen begründen [343]. Durch Quergleitung können Versetzungen vor Gleithindernissen ihre Gleitebene verlassen und damit dem Aufbau hoher Spannungen in Versetzungsaufstauungen entgegenwirken. Es muss zwar angenommen werden, dass auch in diesen Stählen eine Verringerung der Neigung zum Quergleiten durch Wasserstoff herbeigeführt wird [121], jedoch wird durch die inhärente Neigung zum Quergleiten die Entstehung von Spannungskonzentrationen, an denen sich Wasserstoff anreichert und seine Wirkung entfalten kann, vermieden.

5.3.2. Mikroskopische Betrachtung des Schädigungsverhaltens in H₂

Bei der mechanischen Prüfung austenitischer Stähle in wasserstoffhaltiger Atmosphäre tritt die wasserstoffinduzierte Schädigung typischerweise durch die Entstehung von Rissen an der Probenoberfläche vor Erreichen der Zugfestigkeit in Erscheinung. Da die Wasserstoffaufnahme über die Probenoberfläche erfolgt, stellt sich ein abnehmender Konzentrationsgradient in Richtung des Materialkerns ein. Die Wasserstoffkonzentration ist somit in unmittelbarer Nähe der Probenoberfläche am höchsten und bietet hier die günstigsten Bedingungen für die wasserstoffinduzierte Rissbildung. Bei der mechanischen Prüfung von Probenmaterial mit einer konstant hohen Wasserstoffkonzentration treten im Unterschied dazu vorwiegend innenliegende Risse auf [143].

Gefügebereiche in der Nähe der Probenoberfläche, in denen die Anreicherung von Wasserstoff beschleunigt wird, können besonders günstig für eine Rissbildung sein. Betrachtungen von DOIG und JONES [344] zufolge stellen dadurch Spannungsfelder vor Mikro-Kerben oder Anrissen günstige Stellen für die wasserstoffinduzierte Rissbildung dar. Dies begründet sich in der Wechselwirkung von Wasserstoff mit elastischen Spannungsfeldern. In Zugspannungsfeldern ist die Gleichgewichtskonzentration von Wasserstoff lokal erhöht, sodass diese gewissermaßen eine anziehende Wirkung auf Wasserstoffatome haben [102, 345]. Auch das lokale Auftreten von Phasen mit günstigen Diffusionsbedingungen für Wasserstoff kann eine schnelle Eindiffusion ermöglichen und damit bevorzugte Orte für die Rissbildung bereitstellen. Dies betrifft vor allem im oberflächennahen Gefüge vorliegenden α -Martensit, welcher als bevorzugte Stelle für die wasserstoffinduzierte Rissbildung in metastabilen austenitischen Stählen gilt [155]. Abgesehen von Einflüssen der Wasserstoffanreicherung kann angenommen werden, dass die Orte der Rissbildung durch das lokale Einsetzen von Verformungsmechanismen, welche gemäß der Schädigungsmechanismen der Wasserstoffversprödung (vgl. Kapitel 1.4.1) eine Rissbildung herbeiführen können, bestimmt werden. Im Anschluss an die erfolgte Rissbildung können die duktile Verformung der Probe und das Wachstum der wasserstoffinduzierten Risse als konkurrierende Prozesse verstanden werden, welche die Bruchdehnung unter Wasserstoffeinfluss kontrollieren. Eine hohe Wachstumsrate der Risse resultiert in einem spröden Versagen bei geringen Dehnungen. Eine langsame Wachstumsrate der Risse kann im Gegensatz dazu ein Versagen ohne nennenswerte Duktilitätsverluste erlauben [143].

An allen der in dieser Arbeit untersuchten Stähle, die bei der mechanischen Prüfung in Wasserstoffatmosphäre einem Duktilitätsverlust unterliegen, konnten wasserstoffinduzierte Risse festgestellt werden. Die Anzahl und die Eigenschaften der vorgefundenen Risse zeigen deutliche Unterschiede, welche sich mit den mikrostrukturellen Eigenschaften der verschiedenen Legierungsgruppen in Verbindung bringen lassen.

CrNi-Stähle

Im Einklang mit einschlägigen Literaturberichten konnte bereits auf makroskopischer Betrachtungsebene die verformungsinduzierte Entstehung von α -Martensit als entscheidender Faktor für die Wasserstoffversprödung der untersuchten CrNi-Stähle ausgemacht werden. Auf mikroskopischer Betrachtungsebene lässt sich diese Beobachtung durch ein dynamisches Zusammenwirken der verformungsinduzierten Martensitumwandlung mit der Diffusion von Wasserstoff und dem Wachstum wasserstoffinduzierter Risse begründen.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit belegen das gemeinsame Auftreten von wasserstoffinduzierten Rissen und verformungsinduziertem α -Martensit in der Mikrostruktur der metastabilen CrNi-Stähle (Abbildungen B. 89 - B. 91) und liefern dadurch Hinweise auf die Vorgänge bei der Rissbildung. Bezüglich der Reihenfolge von Rissbildung bzw. Risswachstum und der

Entstehung von α -Martensit ist anzunehmen, dass Rissbildung und Risswachstum auf die lokale Entstehung von α -Martensit folgen. Infolge der Rissbildung sind die Gefügebereiche im direkten Umfeld der Rissflanken als weitgehend spannungsfrei anzusehen, sodass hier auch bei einer weiteren Dehnung der Probe keine signifikanten Gefügeveränderungen eintreten. Die Mikrostruktur entlang des Risspfades stellt somit eine Art Momentaufnahme des Zeitpunkts der Rissbildung bzw. des Rissfortschritts dar [346]. Das Vorliegen von α -Martensit unmittelbar entlang der Rissflanken belegt somit das Risswachstum durch den α -Martensit.

Die Rolle des α -Martensits bei der Entstehung und dem Wachstum wasserstoffinduzierter Risse kann durch folgende Vorgänge beschrieben werden. Entsteht ein Riss durch die Anreicherung von Wasserstoff in einem Gefügebereich, der verformungsinduzierten α -Martensit enthält, stellt die hohe Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs im α -Martensit günstige Bedingungen für einen schnellen Transport von Wasserstoff in Richtung des Spannungsfeldes vor der Rissspitze dar. Einerseits kann Wasserstoff dabei aus umliegenden Gefügebereichen zur Rissspitze diffundieren. Andererseits kann auch von einer verstärkten Eindiffusion von Wasserstoff über die Rissflanken ausgegangen werden, da diese aufgrund der Abwesenheit einer Passivschicht hohe Dissoziationsraten der H_2 -Moleküle erlauben [258]. WANG et al. [334] untersuchten mithilfe von FEM-Simulationen den Einfluss von $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlungen im Bereich von Rissen in dem Stahl AISI 304L auf die Eindiffusion von Wasserstoff aus der Gasphase. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlungen die Anreicherung von Wasserstoff vor der Rissspitze um etwa vier Größenordnungen beschleunigen können [334]. Vor Rissspitzen herrschen durch hohe mehrachsige Spannungszustände und die teilweise Plastifizierung dieser, günstige Bedingungen für die Entstehung von α -Martensit [347]. Hinzu kommen Einflüsse der SFE aufgrund der erhöhten Wasserstoffkonzentrationen. So geht aus verschiedenen Untersuchungen eine Reduzierung der SFE durch Wasserstoff hervor, welche die Entstehung von α -Martensit vor der Rissspitze weiter begünstigen könnte [348, 349]. Wenn α -Martensit im Bereich der Rissspitze entsteht, stellt sich die höchste Wasserstoffkonzentration nicht im α -Martensit selbst, sondern in austenitischen Bereichen nahe der γ/α -Grenzfläche in einiger Entfernung zur Rissspitze ein. Grund dafür ist die zwar hohe Diffusionsgeschwindigkeit, aber geringe Löslichkeit von Wasserstoff im α -Martensit, sowie die geringe Diffusionsgeschwindigkeit, aber hohe Löslichkeit im Austenit [350]. Infolge des Fortschreitens des Risses verschiebt sich das Spannungsfeld vor der Rissspitze in Richtung des wasserstoffreichen Austenits und führt dessen Umwandlung in α -Martensit herbei [346]. Dadurch entsteht ein mit Wasserstoff übersättigter α -Martensit, welcher eine hohe Rissanfälligkeit zeigt. In der Literatur werden für den Rissfortschritt im Zusammenhang mit dem übersättigten α -Martensit verschiedene Fälle beschrieben. KOYAMA et al. [351] beobachteten eine wasserstoffinduzierte Dekohäsion entlang der $\{100\}_\alpha$ -Spaltebenen des übersättigten α -Martensits. LEE et al. [346] gehen davon aus, dass der Wasserstoff schnell aus dem übersättigten α -Martensit an die γ/α -Grenzfläche diffundiert und dort zur Dekohäsion führt. Auch von der Rissbildung innerhalb des gesättigten α -Martensits, herbeigeführt durch die Dekohäsion (HEDE) von Grenzflächen oder HELP-unterstütztes Versagen entlang der $\{110\}_\alpha$ -Gleitebenen des α -Martensits wird in

der Literatur berichtet [346, 351–353]. Von dem Versagen eines mit Wasserstoff gesättigten Austenits auf gleiche Weise kann auch ausgegangen werden, wenn die Riss Spitze in Gefügebereiche vordringt, welche bereits zuvor verformungsinduziert in α -Martensit umgewandelt sind [351]. Anhand der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bietet sich kein einheitliches Bild zum Verlauf der wasserstoffinduzierten Risse durch martensitische Bereiche bzw. entlang der γ/α -Grenzfläche, sodass davon auszugehen ist, dass alle oben genannten Varianten potentiell auftreten können. Es wurden zudem auch Rissabschnitte durch austenitische Gefügebereiche vorgefunden. Hier ist aufgrund des Fehlens schneller Diffusionswege von einem verlangsamten Risswachstum mit den Mechanismen der HELP-Theorie auszugehen [350].

Die Entstehung von α -Martensit spielt gemäß der beschriebenen Vorgänge über die Bereitstellung hoher Wasserstoffkonzentrationen vor Riss Spitzen und durch eine inhärente Versprödungsanfälligkeit eine wichtige Rolle für das Wachstum wasserstoffinduzierter Risse. Die Stabilität des Austenits gegenüber einer verformungsinduzierten Umwandlung in α -Martensit kann demzufolge als ein das Risswachstum kontrollierender Faktor identifiziert werden [346]. Aus der Tatsache, dass die in dieser Arbeit untersuchten Stähle seigerungsbedingt eine inhomogene Verteilung der Austenitstabilität in der Mikrostruktur aufweisen, ergeben sich diesbezüglich einige Besonderheiten. Bereits bei der Rissbildung spielt die lokale Austenitstabilität im Bereich der Probenoberfläche eine entscheidende Rolle. So stellen oberflächennahe Gefügebereiche, in denen infolge einer reduzierten Austenitstabilität eine hohe Neigung zur Entstehung von α -Martensit besteht, günstige Orte für die Rissbildung dar (Abbildungen B. 29 bis B. 31). Da für das Risswachstum die lokale Neigung zur Bildung von α -Martensit vor der Riss Spitze von Bedeutung ist, zeigen sich ebenfalls Abhängigkeiten des Risswachstums von der lokalen Verteilung der Austenitstabilität im Gefüge. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass Riss Spitzen wasserstoffinduzierter Risse häufig in oder unmittelbar vor Bereichen mit lokal erhöhter Austenitstabilität liegen, in denen dementsprechend wenig oder kein α -Martensit entsteht. Dies lässt sich als Beleg für eine hohe Verweildauer der Riss Spitzen in diesen Bereichen auslegen, was gleichbedeutend mit einem verlangsamten Risswachstum ist. Ein weiteres Indiz für ein langsames Wachstum der Risse durch Bereiche hoher Austenitstabilität lässt sich aus unterschiedlichen Öffnungswinkeln entlang des Rissverlaufs ableiten. Risse, die eine Seigerungszeile hoher Austenitstabilität durchlaufen haben, zeigen meist in dem Abschnitt von der Probenoberfläche bis zur Seigerungszeile einen größeren Öffnungswinkel, als in dem Abschnitt von der Seigerungszeile bis zur Riss Spitze (Abbildung B. 35). Dies deutet darauf hin, dass der Riss während des Durchlaufens der Seigerungszeile durch eine signifikante Dehnung der Probe aufgeweitet wurde und der Rissfortschritt nach durchlaufen der Seigerungszeile während eines geringeren Dehnungsbetrages erfolgte. Diese Beobachtungen treffen insbesondere auf die Stähle W11 und AISI 304L zu. Beide Stähle zeigen sehr hohe seigerungsbedingte Variationen der Austenitstabilität, wodurch die Rissbildung in Bereichen niedriger Austenitstabilität leicht erfolgen kann, das Risswachstum jedoch in Bereichen hoher Austenitstabilität erheblich verlangsamt wird. Dies resultiert in der Entstehung vieler

Risse, deren Länge aufgrund der sehr ungleichmäßigen Abstände der Seigerungszeilen in diesen Stählen erhebliche Variationen aufweist. Im Unterschied dazu zeigt der Stahl W11-ESU, welcher gemäß seiner Zusammensetzung dem Stahl W11 entspricht, jedoch eine homogenere Verteilung der Legierungselemente und gleichmäßigere Anordnung der Seigerungszeilen aufweist, deutlich geringere Absolutwerte sowie eine geringere Streuung der Risstiefen (Tabelle A. 7). In dem Stahl W11-ESU zeigen Seigerungszeilen mit niedrigerer Austenitstabilität eine deutlich geringe Neigung zur verformungsinduzierten Bildung von α -Martensit als in den anderen metastabilen Stählen. Anstelle zusammenhängender Cluster von α -Martensit entstehen in dem Stahl W11-ESU isolierte Inseln oder Bänder aus α -Martensit an günstigen Nukleationsstellen. Allenfalls treten bei hohen Dehnungen lose zusammenhängende Netzwerke von α -Martensit auf. Es kann angenommen werden, dass es dadurch erst bei höheren Dehnungen zur Bildung wasserstoffinduzierter Risse kommt und diese ein langsames Wachstum aufgrund der vergleichsweise schlechten Diffusionsmöglichkeiten zeigen [346]. Die insgesamt geringere Versprödungsanfälligkeit des Stahls W11-ESU begründet sich demnach durch eine erschwerte Bildung und ein langsames Wachstum wasserstoffinduzierter Risse infolge der gleichmäßig niedrigen Neigung zur verformungsinduzierten Bildung von α -Martensit.

CrMn-Stähle

Die mikrostrukturellen Charakteristika des wasserstoffinduzierten spröden Versagens der CrMn-Stähle CN0.96 und C0.55 zeigen deutliche Abweichungen zu den zuvor im Fall der CrNi-Stähle beschriebenen Erscheinungen. Dies kann auf die zuvor beschriebenen grundlegenden Unterschiede hinsichtlich des Verformungsverhaltens dieser beiden Legierungsgruppen zurückgeführt werden. Auch zwischen den Charakteristika der Wasserstoffversprödung der beiden CrMn-Stähle werden erhebliche Unterschiede deutlich.

Der Stahl CN0.96 zeigt aufgrund der durch das Legieren mit C+N herbeigeführten hohen Anzahl freier Elektronen eine hohe Nahordnung und neigt daher zur Verformung durch planares Versetzungsgleiten [213, 223]. Aus der Literatur zur Wasserstoffversprödung von Stählen mit einer Neigung zum planaren Versetzungsgleiten ist eine hohe Versprödungsanfälligkeit bekannt. Diese wird meist mit einer gemäß der HELP-Theorie gesteigerten Versetzungsaktivität begründet, welche zur Rissbildung vor Gleithindernissen entlang der $\{111\}$ -Gleitebenen des Austenits führt [145, 151]. Gleithindernisse können dabei Schnittpunkte unterschiedlicher Gleitsysteme (Lomer-Cottrell-Locks), Zwillingsgrenzen oder Korngrenzen sein, sodass das Versagen sowohl im Korn als auch an Grenzflächen zu beobachten ist [341, 354]. In Übereinstimmung damit zeigen die in der vorliegenden Arbeit untersuchten wasserstoffinduzierten Risse in dem Stahl CN0.96 sowohl trans- als auch interkristalline Verläufe (Abbildungen B. 38 bis B. 40). Einzelne Risse variieren dabei entlang ihres Risspfades zwischen trans- und interkristallinen Verläufen, was zeigt, dass keiner dieser Verläufe prinzipiell günstiger zu sein

scheint. Die Bruchfläche des Stahls CN0.96 (Abbildung B. 79) zeigt nach der Prüfung in Wasserstoffatmosphäre einerseits klaffende Korngrenzen als Resultat interkristalliner Rissverläufe und andererseits langgestreckte, parallel zueinander verlaufende Waben (Abbildung B. 79 c)) als Resultat des transkristallinen Versagens. Der Ursprung der gestreckten Waben liegt in der Bildung von Mikroporen an den Schnittpunkten von {111}-Gleitbändern unterschiedlicher Orientierungen. Diese Schnittpunkte können starke Gleithindernisse darstellen, sodass sich in Versetzungsaufstauungen davor wasserstoffinduzierte Mikrorisse bilden können, welche zu Mikroporen aufgedehnt werden. Das Vorliegen paralleler Waben resultiert aus dem Aufreißen von Mikroporen an den Schnittpunkten von Gleitbandscharen [169].

Die Bruchfläche des Stahls CN0.96 zeigt allerdings nur in einem Teilbereich Merkmale der Wasserstoffversprödung und weist in den restlichen Bereichen die Merkmale eines duktilen Wabenbruchs auf (Abbildung B. 79 d)). Das kann darauf zurückgeführt werden, dass das Versagen der abgebildeten Probe durch einen einzelnen wasserstoffinduzierten Riss, welcher sich von einer Seite der Probe aus über den Querschnitt ausbreitete, eingeleitet wurde. Infolge der durch die Schwächung des Querschnitts erhöhten Spannungen wurde dann offenbar ein duktiler Versagen des lasttragenden Restquerschnitts eingeleitet. An den Bruchflächen der anderen untersuchten Stähle wurden stets einheitliche Bruchbilder festgestellt. Üblicherweise laufen wasserstoffinduzierte Risse von mehreren Seiten aus in die Probe hinein und leiten das Versagen durch ihre Vereinigung ein [143]. Das Erscheinungsbild der Bruchfläche des Stahls CN0.96 ist daher ein Anzeichen dafür, dass die Rissbildung in diesem Stahl im Vergleich zu den anderen untersuchten Stählen erschwert ist. Ein Grund dafür könnte eine langsame Eindiffusion des Wasserstoffs in das austenitische Kristallgitter sein. Eine erschwerte Rissbildung lässt sich auch durch die relativ geringe Rissdichte in dem Stahl CN0.96 bestätigen. Hierbei werden allerdings starke Unterschiede zwischen den unter verschiedenen Versuchsbedingungen geprüften Zugproben des Stahls CN0.96 deutlich. Die Prüfung in Wasserstoffatmosphäre mit ungeschliffener Probenoberfläche (40 MPa, H₂-Druck, RT, A=21 %) verursacht eine etwa dreimal so hohe Rissdichte, wie die Prüfung mit geschliffener Probenoberfläche (10 MPa, H₂-Druck, RT, A=53 %). Wie zuvor gezeigt wurde, kommt der abweichende H₂-Druck dabei nur in geringem Maße zum Tragen. Dadurch lässt sich die geringere Rissdichte mit dem Abtragen der als Herstellungsartefakt einzuordnenden, plastisch verformten Zone an der Oberfläche des Stahls CN0.96 begründen. Innerhalb der plastisch verformten Oberflächenzone ist eine hohe Versetzungsdichte mit zahlreichen Versetzungsaufstauungen vor Gleithindernissen anzunehmen, welche günstige Stellen für die wasserstoffinduzierte Rissbildung bieten. Um hier die Rissbildung einzuleiten, bedarf es zusätzlich zur Eindiffusion von Wasserstoff höchstwahrscheinlich keiner hohen Dehnung der Probe. Nach der Rissbildung und dem Risswachstum durch die plastisch verformte Zone, entstehen infolge der Kerbwirkung hohe Spannungen im Bereich vor einer Rissspitze. Dadurch ist von einer lokal verstärkten Versetzungsaktivität vor der Rissspitze auszugehen, welche in Kombination mit über die Rissspitze eindiffundierendem Wasserstoff zu einem schnellen Risswachstum und Versagen bei geringen Dehnungen führt. Durch das Schleifen der Probenoberfläche wird ein weitgehend defektfreies Gefüge eingestellt.

Um eine kritische Defektdichte für die Rissbildung zu erzeugen, bedarf es dann einer deutlich höheren plastischen Dehnung, wodurch sich die erheblich höhere Duktilität des Probenmaterials mit geschliffener Oberfläche erklären lässt.

Im Fall des Stahls C0.55 bietet sowohl die Bruchfläche (Abbildung B. 80) als auch die untersuchten wasserstoffinduzierten Risse (Abbildung B. 96) das eindeutige Bild eines interkristallinen Versagens. Dieses wird in der Literatur zur Wasserstoffversprödung von TWIP-Stählen, zu denen sich der Stahl C0.55 im weitesten Sinne zählen lässt, meist mit hohen Spannungskonzentrationen an Schnittpunkten von Verformungszwillingen und Korngrenzen erklärt. Die Spannungskonzentrationen fördern die Diffusion von Wasserstoff an die Korngrenze, der dort eine Dekohäsion herbeiführt [22, 355, 356]. Mikrostrukturuntersuchungen im Bereich der wasserstoffinduzierten Risse in dem Stahl C0.55 zeigen, dass die rissbehafteten Korngrenzen immer in mindestens einem der flankierenden Körner von Verformungszwillingen geschnitten werden. Zusätzlich sind anhand der Bruchfläche parallele Linien auf vielen der freigelegten Kornflächen zu erkennen, welche auf ein Austreten von Verformungszwillingen an Korngrenzen hindeuten (Abbildung B. 80 d)) [355]. In allen der in dieser Arbeit untersuchten Stähle können Schnittpunkte zwischen Korngrenzen und Verformungszwillingen beobachtet werden. Der Grund dafür, dass ausschließlich in dem Stahl C0.55 dadurch eine wasserstoffinduzierte Dekohäsion der Korngrenzen eintritt, liegt möglicherweise in einer ohnehin schon schwachen Korngrenzenkohäsion des Stahls C0.55. Durch die Seigerung von Mn und C an die Korngrenzen kann in Hochmanganstählen die Korngrenzenkohäsion herabgesetzt werden und dadurch die generelle Versprödungsneigung erhöht werden [357]. Jedoch existieren hierbei zahlreiche Einflüsse des Legierungssystems und der Art der Korngrenzen, sodass dieser Effekt im Fall des Stahls C0.55 nicht eindeutig geklärt werden kann. Auch eine Schwächung der Korngrenzen durch die teilweise vorliegende Karbidbelegung kann vermutet werden. Zwar lässt die hohe Bruchdehnung des Stahls C0.55 bei der mechanischen Prüfung in Luft keinen negativen Einfluss der Karbide auf die Duktilität vermuten, in der Literatur wird jedoch in einzelnen Fällen eine Verstärkung der Wasserstoffversprödung durch eine Belegung der Korngrenzen berichtet [139]. Da nicht an allen rissbehafteten Korngrenzen eine Karbidbelegung vorgefunden werden konnte, lässt sich jedoch schließen, dass die Karbidbelegung der Korngrenzen des Stahls nicht ursächlich für die hohe Anfälligkeit des Stahls C0.55 für Wasserstoffversprödung ist.

Die Motivation zur Auslegung und Untersuchung des Stahls C0.55 im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestand darin, nähere Erkenntnisse zur Rolle von Stickstoff bei der Wasserstoffversprödung von Stählen im System CrMnCN zu erlangen. Die in der Literatur beschriebene negative Auswirkung der hohen N- bzw. C+N-Gehalte auf die Versprödungsanfälligkeit dieser Stähle, welche auf eine stark lokalisierte Versetzungsbewegung in Gleitbändern infolge der hohen Nahordnung zurückgeführt wird, deckt sich mit den in dieser Arbeit anhand des Stahls CN0.96 gewonnenen Erkenntnissen. Grundlage für die Auslegung des Stahls C0.55 war die theoretische Überlegung, dass eine N-freie Variante des Stahls CN0.96, als Resultat einer

verringerten Nahordnung (vgl. Kapitel 2.2), eine geringere Neigung zur lokalisierten Versetzungsgleitung zeigen dürfte. Diese Überlegung bestätigt sich insofern, als dass der Stahl C0.55 ein deutlich von dem Stahl CN0.96 abweichendes Verformungsverhalten in Form einer stark ausgeprägten Zwillingsbildung zeigt. Wie zuvor beschrieben, bewirkt dieses Verformungsverhalten jedoch ebenfalls eine starke Versprödungsanfälligkeit, sodass keine positiven Effekte der mutmaßlich verringerten Nahordnung des Stahls C0.55 erkennbar sind. Eine Voraussetzung dafür, dass sich durch die Verringerung der Nahordnung in CrMnCN-Stählen eine Erhöhung der Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung erreichen lässt, ist demnach, dass das Versetzungsgleiten als dominierender Verformungsmechanismus erhalten bleibt und lediglich die Neigung zum Quergleiten von Versetzungen erhöht wird.

5.3.3. Folgerungen für die Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung

Aus den in den vorangegangenen Kapiteln durchgeführten Betrachtungen zur Wasserstoffversprödung in zwei unterschiedlichen Legierungssystemen austenitischer Stähle lassen sich einige allgemeine Schlüsse für die Beständigkeit austenitischer Stähle gegen Wasserstoffversprödung ziehen. Anhand der untersuchten CrNi-Stähle zeigt sich, dass sich eine Neigung zur Umwandlung des Austenits in α -Martensit negativ auf die Versprödungsanfälligkeit auswirkt. Dabei zeigen sich deutliche Einflüsse der in technischen Legierungen als unvermeidbar anzusehenden, jedoch in der Literatur meist vernachlässigten Seigerungsstrukturen. Für ein detailliertes Verständnis der Versprödungsanfälligkeit eines austenitischen Stahls ist daher nicht nur die Betrachtung der Materialeigenschaften auf globaler Ebene, sondern auch die Einbeziehung seigerungsbedingter lokaler Variationen der Materialeigenschaften auf Mikrostrukturebene erforderlich. Eine homogene Verteilung der Materialeigenschaften erweist sich dabei als vorteilhaft für die Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung.

Neben der Phasenstabilität spielen weitere Faktoren des Verformungsverhaltens eine wichtige Rolle. So fördern Verformungsmechanismen, welche zur Entstehung hoher Spannungskonzentrationen in der Mikrostruktur beitragen die lokale Anreicherung von Wasserstoff. Orte mit hohen Wasserstoffkonzentrationen ermöglichen das Einsetzen von wasserstoffinduzierten Rissbildungsvorgängen, wie die Dekohäsion von Grenzflächen oder der Zusammenschluss von Versetzungen durch die Mechanismen der HELP-Theorie. Verformungsmechanismen, welche die Bildung von Spannungskonzentrationen in der Mikrostruktur ermöglichen, sind vor allem die Zwillingsbildung und das planare Versetzungsgleiten. Somit wirken sich Materialeigenschaften, wie eine hohe Nahordnung und niedrige SFE, die das Einsetzen dieser Verformungsmechanismen herbeiführen, negativ auf die Versprödungsanfälligkeit aus. Im Gegensatz dazu wirken sich Materialeigenschaften wie eine hohe SFE, welche eine homogene Verformung durch das gleiten vollständiger Versetzungen ermöglichen, positiv aus. Insofern könnte als Ziel für das Legierungsdesign austenitischer Stähle mit hoher Beständigkeit gegen Wasserstoffver-

sprödung die Erreichung einer hohen Phasenstabilität, hoher SFE und schwach ausgeprägter Nahordnung mit einer gleichmäßigen Verteilung im Gefüge formuliert werden. Dies birgt jedoch Herausforderungen, da einige Legierungselemente, wie beispielsweise Stickstoff, gegenläufige Effekte ausüben. So leistet Stickstoff zwar einen hohen Beitrag zur Austenitstabilität, erhöht aber gleichzeitig in den meisten Fällen die Nahordnung. Hinzu kommt, dass alle Legierungselemente das Erstarrungs- und Seigerungsverhalten beeinflussen und somit die lokale Verteilung der Materialeigenschaften kontrollieren. Daraus ergibt sich eine komplexe Optimierungsaufgabe mit einer Vielzahl von Randbedingungen. Zu berücksichtigen ist auch, dass die formulierten Vorgaben teilweise in Konflikt mit den Auslegungszielen moderner Hochleistungsstähle stehen. Diese nutzen die Effekte von Phasenstabilität, SFE und Nahordnung gezielt, um gute Duktilitäts- und Festigkeitseigenschaften zu erzielen.

Zusammenfassung dieses Kapitels

- Die untersuchten Stähle zeigen deutliche Unterschiede hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung. Innerhalb der Gruppe der CrNi-Stähle zeigen die Stähle mit einer Neigung zur verformungsinduzierten Umwandlung in α -Martensit eine Versprödungsanfälligkeit. Beide CrMn-Stähle zeigen trotz eines stabilen austenitischen Gefüges eine Versprödungsanfälligkeit.
- In den metastabilen CrNi-Stählen lassen sich die Rissbildung und das Risswachstum mit der lokalen Austenitstabilität im Gefüge korrelieren. In Bereichen niedriger Austenitstabilität werden durch die verformungsinduzierte Entstehung von α -Martensit günstige Diffusionsbedingungen für die Anreicherung von Wasserstoff vor Risspitzen geschaffen. Je geringer die lokale Austenitstabilität, desto höher kann die Wachstumsrate wasserstoffinduzierter Risse angenommen werden.
- In dem Stahl W11-ESU wird aufgrund der hohen Homogenität der Austenitstabilität die wasserstoffinduzierte Rissbildung gegenüber dem stark seigerungsbehafteten Stahl W11 verzögert und das Risswachstum verlangsamt. Daraus resultiert eine insgesamt höhere Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung bei gleicher Legierungszusammensetzung.
- Die Wasserstoffversprödung des Stahls CN0.96 erfolgt durch die Wechselwirkung des planaren Versetzungsgleitens mit einer gesteigerten Versetzungsmobilität gemäß der HELP-Theorie. Die Rissbildung erfolgt dabei nach einer vorausgegangenen Verformung entlang von Grenzflächen und den Schnittpunkten von Gleitbändern.

- Der Stahl C0.55 zeigt ein aus dem Bereich der TWIP-Stähle bekanntes interkristallines Versagen durch die Dekohäsion der Korngrenzen. Ursächlich für das Versagen sind hier Spannungsfelder an den Schnittpunkten von Verformungszwillingen mit Korngrenzen, welche zur lokalen Anreicherung von Wasserstoff führen.
- Die beobachteten Zusammenhänge zwischen der Verformungsweise der untersuchten Stähle und deren Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung legen nahe, dass sich eine niedrige Austenitstabilität, eine niedrige SFE und eine hohe Nahordnung negativ auf die Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung auswirken. Diese Materialeigenschaften begünstigen die Entstehung von Phasenumwandlungen und planaren Versetzungsstrukturen, welche das Einsetzen wasserstoffinduzierter Rissbildung fördern.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit schafft auf makro- und mikroskopischer Betrachtungsebene ein vertieftes Verständnis der Zusammenhänge zwischen den Materialeigenschaften, dem Verformungsverhalten und der Wasserstoffumgebungsversprödung austenitischer CrNi- und CrMn-Stähle. Im Fall der austenitischen CrNi-Stähle betrifft dies vor allem die Einflüsse seigerungsbedingter Diskrepanzen zwischen der globalen und der lokalen chemischen Zusammensetzung bzw. den daraus resultierenden Materialeigenschaften. So konnte gezeigt werden, dass sowohl in industriell hergestellten Stählen, als auch in Laborlegierungen im umgeformten und wärmebehandelten Gebrauchszustand Mikroseigerungen vorliegen und das Werkstoffverhalten signifikant beeinflussen.

Auf Basis von Erstarrungssimulationen ließ sich zeigen, dass das Seigerungsverhalten der einzelnen Legierungselemente von CrNi-Stählen maßgeblich durch die Erstarrungssequenz kontrolliert wird. Demnach treten im Zuge einer primär ferritischen Erstarrung vorwiegend entgegengesetzte Seigerungstendenzen der Hauptlegierungselemente Cr und Ni auf, wohingegen eine primär austenitische Erstarrung ein kollektives Seigerungsverhalten dieser Elemente fördert. In beiden Fällen beeinflussen die resultierenden Seigerungsstrukturen die lokalen Materialeigenschaften, insbesondere die Austenitstabilität in einem erheblichen Maße. Eine quantitative Betrachtung der lokalen Austenitstabilität erfolgte durch empirische (M_{d30} -Temperatur) und thermodynamische ($\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$) Berechnungsansätze auf Basis gemessener 2D-Elementverteilungen. Durch die zusätzliche Betrachtung der lokalen kristallografischen Eigenschaften konnte anhand plastisch verformter Mikrostrukturen das Einsetzen von Verformungsmechanismen mit der lokalen Austenitstabilität korreliert werden. Es wurde deutlich, dass in den untersuchten austenitischen Stählen mit metastabilem Gefüge (System Fe-18Cr-9Ni) ein starker Einfluss der lokalen Austenitstabilität auf die Orte der Entstehung von verformungsinduziertem α -Martensit besteht. Im Zuge einer plastischen Verformung beginnt die Martensitumwandlung an günstigen Nukleationsstellen in Gefügebereichen niedrigster Austenitstabilität. Günstige Nukleationsstellen sind vor allem Scherbänder (Verformungszwillinge, ε -Martensit), welche bevorzugt in Körnern entstehen, deren kristallografische

$\langle 101 \rangle$ - oder $\langle 111 \rangle$ -Richtungen parallel zur Lastrichtung orientiert sind. Sofern die Summe der thermodynamischen und mechanischen Triebkräfte zur Phasenumwandlung ausreichend hoch ist, kommt es bei weiterer plastischer Dehnung durch das Wachstum der Martensitkeime zur Entstehung großflächiger α -martensitischer Bereiche. In Legierungen mit starken lokalen Differenzen der Austenitstabilität führt dies zur verformungsinduzierten Entstehung einer Art Duplexgefüge aus α -Martensit und stabilem Austenit. Liegen nur schwach ausgeprägte lokale Differenzen der Austenitstabilität vor, so fallen die lokalen Minima der Austenitstabilität im Vergleich höher aus, sodass eine höhere mechanische Treibkraft bzw. plastische Dehnung für die Nukleation und das Wachstum von α -Martensit erforderlich ist. Legierungen mit gleicher globaler Zusammensetzung bzw. gleicher globaler Austenitstabilität, aber unterschiedlichen Graden chemischer Homogenität, können dadurch sehr verschiedene Neigungen zur verformungsinduzierten Martensitbildung aufweisen.

Die Entstehung von Verformungsmartensit führt sowohl lokal, als auch global zu einer starken Verfestigung. Die untersuchten CrNi-Stähle mit metastabilem austenitischem Gefüge (System Fe-18Cr-9Ni) zeigen daher ein höheres Verfestigungsvermögen, als die untersuchten Stähle des Systems Fe-17Cr-12Ni(-2Mo), welche ein bei Raumtemperatur stabiles austenitisches Gefüge aufweisen. Letztere Stähle zeigen vornehmlich Verformung durch Versetzungsgleiten sowie in geringem Maße Zwillingsbildung. Bei dem Einsetzen dieser Verformungsmechanismen konnten keine signifikanten Einflüsse der lokalen Materialeigenschaften, sondern nur Einflüsse der lokalen kristallografischen Eigenschaften beobachtet werden.

Hinsichtlich der Anfälligkeit der CrNi-Stähle für eine Wasserstoffversprödung werden sowohl auf makroskopischer, als auch auf mikroskopischer Betrachtungsebene Abhängigkeiten von der Austenitstabilität deutlich. So zeigen unter den gewählten Versuchsbedingungen (Raumtemperatur, 10 bzw. 40 MPa H_2 -Druck) ausschließlich die Stähle, die zur verformungsinduzierten Bildung von α -Martensit neigen im Zugversuch einen wasserstoffbedingten Duktilitätsverlust. Auf mikroskopischer Betrachtungsebene wird deutlich, dass sich die Entstehung und das Wachstum wasserstoffinduzierter Risse mit der lokalen Austenitstabilität im Gefüge korrelieren lässt. Gefügebereiche mit niedriger Austenitstabilität bieten aufgrund ihrer Neigung zur verformungsinduzierten Bildung von α -Martensit günstige Orte für Rissbildung und Risswachstum, da die günstigen Diffusionsbedingungen von Wasserstoff im α -Martensit eine schnelle Anreicherung des Wasserstoffs erlauben und der α -Martensit eine hohe inhärente Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung aufweist. Dabei kann ein Anstieg der Wachstumsrate wasserstoffinduzierter Risse mit abnehmender lokaler Austenitstabilität angenommen werden. Es zeigt sich, dass durch eine Steigerung der Homogenität der Austenitstabilität die Rissbildung verzögert wird und sich das Risswachstum verlangsamt. Dies ist als Folge der verringerten Neigung zur Bildung von α -Martensit anzusehen und führt dazu, dass ein metastabiler CrNi-Stahl mit einer hohen chemischen Homogenität eine insgesamt höhere Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung aufweisen kann als ein identisch legierter, stark seigerungsbehafteter Stahl.

Das Verformungsverhalten und die Wasserstoffversprödung hoch interstitiell legierter austenitischer CrMn-Stähle wurde anhand des C+N-legierten Stahls CN0.96 sowie einer N-freien Modelllegierung dieses Stahls („C0.55“) untersucht. Beide Stähle weisen eine hohe chemische Homogenität und ein thermodynamisch stabiles austenitisches Gefüge auf, sodass hier im Gegensatz zu den austenitischen CrNi-Stählen kein Seigerungseinfluss auf das Einsetzen von Verformungsmechanismen festgestellt werden konnte. Als Resultat des hohen C+N-Gehaltes verfügt der Stahl CN0.96 über eine hohe Anzahl freier Elektronen, was die Nahordnung stärkt und die Verformung durch planares Versetzungsgleiten fördert. Die Entfernung von N aus dem Legierungssystem verringert der Theorie nach die Anzahl freier Elektronen und wirkt planarem Versetzungsgleiten entgegen. Anhand der Untersuchung des Verformungsverhaltens beider Stähle wurde deutlich, dass der Stahl C0.55 infolge der geänderten Legierungslage zu einer erheblich stärkeren Zwillingsbildung neigt als der Stahl CN0.96 und Charakteristika eines TWIP-Stahls aufweist.

Beide CrMn-Stähle zeigen trotz eines stabilen austenitischen Gefüges eine hohe Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung. Im Fall des Stahls CN0.96 konnte dies mit der Wechselwirkung des planaren Versetzungsgleitens mit einer gesteigerten Versetzungsmobilität gemäß der HELP-Theorie begründet werden. Die wasserstoffinduzierte Rissbildung erfolgt dabei nach einer vorausgegangenen Verformung entlang von Grenzflächen und an den Schnittpunkten von Gleitbändern. Hier herrschen in Versetzungsaufstauungen, aus Mangel an Quergleitmöglichkeiten zum Spannungsabbau, hohe lokale Spannungen, welche die Anreicherung von Wasserstoff fördern und die Rissbildung initiieren. In dem Stahl C0.55 konnte ein aus dem Bereich der TWIP-Stähle bekanntes interkristallines Versagen durch die Dekohäsion der Korngrenzen gezeigt werden. Als Ursache für dieses Versagen gelten Spannungsfelder an den Schnittpunkten von Verformungszwillingen mit Korngrenzen, welche zur lokalen Anreicherung von Wasserstoff führen und die Dekohäsion einleiten.

Die beobachteten Zusammenhänge zwischen dem Verformungsverhalten und der wasserstoffinduzierten Schädigung der untersuchten austenitischen Stähle beider Legierungsgruppen legen verschiedene Schlussfolgerungen nahe. Es zeigte sich, dass sich eine (lokal) niedrige Austenitstabilität durch die erhöhte Neigung zur Bildung von Verformungsmartensit negativ auf die Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung auswirkt. Ein stabiles austenitisches Gefüge stellt jedoch lediglich ein notwendiges, aber kein hinreichendes Kriterium für eine hohe Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung dar, denn andere Materialeigenschaften, wie eine niedrige SFE und eine hohe Nahordnung, können sich in Stählen mit stabilem austenitischem Gefüge negativ auf die Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung auswirken. Diese Materialeigenschaften begünstigen die Entstehung von Verformungszwillingen und planaren Versetzungsstrukturen, welche das Einsetzen wasserstoffinduzierter Rissbildung fördern. Anders als häufig in der Literatur praktiziert, muss die Abschätzung der Anfälligkeit eines austenitischen Stahls für Wasserstoffversprödung demnach auf Basis all dieser Faktoren sowie unter Einbeziehung mikrostruktureller Eigenschaften erfolgen. Wie in dieser Arbeit gezeigt wer-

den konnte, kann hinsichtlich der mikrostrukturellen Eigenschaften die in der Literatur meist vernachlässigte chemische Homogenität von entscheidender Bedeutung sein.

Kapitel 7

Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit verdeutlichen die Wichtigkeit der das Verformungsverhalten beeinflussenden materialphysikalischen Eigenschaften austenitischer Stähle im Kontext der Wasserstoffversprödung.

Als Randbedingungen für die Entwicklung austenitischer Stähle mit einer hohen Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung können eine hohe Phasenstabilität, eine hohe SFE und eine schwach ausgeprägte Nahordnung bei gleichzeitig minimalen Legierungskosten genannt werden. Diese Randbedingungen legierungsseitig optimal zu bedienen stellt eine komplexe Aufgabe dar, da sich einzelne Legierungselemente mit unterschiedlichen Tendenzen auf die genannten Aspekte auswirken können. Zudem belegen die Ergebnisse dieser Arbeit die Erfordernis einer homogenen Verteilung der Materialeigenschaften im Gefüge, sofern ein möglichst sparsamer Einsatz von Legierungselementen angestrebt wird. Letzteres ist einerseits aus Gründen der Kosteneinsparung und andererseits zur Schonung von Ressourcen erstrebenswert. In die Legierungsentwicklung neuer austenitischer Stähle für Wasserstoffanwendungen sollten daher zusätzlich Betrachtungen des Seigerungsverhaltens einbezogen werden, mit dem Ziel eine möglichst homogene Verteilung der Materialeigenschaften zu erreichen. Letzteres muss nicht notwendigerweise durch eine Minimierung des Seigerungsgrades herbeigeführt werden, da prinzipiell auch ein lokaler Ausgleich der Materialeigenschaften durch die entgegengesetzten Seigerungstendenzen einzelner Legierungselemente denkbar ist. Als Beispiel ist hier die Wirkung des Elements Stickstoff auf die lokale Austenitstabilität zu nennen. Stickstoff reichert sich gemäß der in dieser Arbeit durchgeführten Diffusionssimulationen in Cr-reichen Gefügebereichen an. Diese Gefügebereiche weisen in primär ferritisch erstarrenden CrNi-Stählen meist niedrige Ni-Gehalte auf und verfügen daher über eine verringerte Austenitstabilität. Dies könnte durch die lokale Anreicherung von Stickstoff, welcher seinerseits eine starke austenitstabilisierende Wirkung hat, kompensiert werden. Das Eintreten einer lokalen Kompensation der Austenitstabilität durch Stickstoff konnte anhand von Abbildung B. 28, wenn auch in schwacher Ausprägung, gezeigt werden. Um die Austenitstabilität merklich zu homogenisieren sind voraussichtlich deutlich höhere Stickstoffgehalte erforderlich, als

in den in dieser Arbeit betrachteten CrNi-Stählen enthalten sind. An diese Überlegungen knüpfen weitere Fragestellungen bezüglich der Auswirkungen hoher Stickstoffgehalte auf die Verformungsmechanismen austenitischer CrNi-Stähle und etwaige Ausscheidungsbildungen in Gefügebereichen mit lokal erhöhten Cr- und N-Gehalten an. Auch ein experimenteller Nachweis der gemeinsamen Anreicherung von Cr und N bzw. des quantitativen Ausmaßes der N-Anreicherung steht aus.

Aufgrund der geschilderten Zusammenhänge ergibt sich für eine Legierungsentwicklung eine hohe Anzahl an Variablen. Für die Lösung komplexer Optimierungsaufgaben bieten sich numerische Optimierungsalgorithmen und Methoden des maschinellen Lernens an. Die Formulierung von Zielfunktionen, welche aus der Literatur bekannte Zusammenhänge zwischen der Legierungszusammensetzung und Materialeigenschaften wie Austenitstabilität und SFE enthalten, könnte die zukünftige Entwicklung von Stählen mit einem optimierten Eigenschaftsprofil erleichtern. Durch die Kopplung von thermodynamischer Berechnungssoftware mit Programmierplattformen lassen sich dabei auch thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen sowie Simulationen des Erstarrungsverhaltens nutzen. Neue Untersuchungen von FUSSIK [230] und BERGER [358] zeigen in diesem Zusammenhang vielversprechende Ansätze.

Die Untersuchungen zur Wasserstoffversprödung hoch interstitiell legierter CrMn-Stähle in dieser Arbeit umfassen Überlegungen zum Einfluss der hohen Nahordnung C+N-legierter CrMn-Stähle, welche trotz einer hohen SFE ein vorwiegend planares Versetzungsgleiten herbeiführt. Anhand des C-legierten CrMn-Stahls C0.55 sollte der unmittelbare Einfluss einer verringerten Nahordnung auf die Wasserstoffversprödung in diesem Legierungssystem untersucht werden. Dies erwies sich als schwierig, da durch die geänderte Legierungslage ein stark abweichendes Verformungsverhalten durch umfangreiche Zwillingsbildung und daraus folgend, deutlich abweichende Charakteristika der Wasserstoffversprödung bedingt wurden. Zudem erfolgte kein direkter Nachweis der Nahordnung bzw. der Anzahl freier Elektronen des Stahls C0.55. Zur Klärung der genaueren Ursachen der Zwillingsbildung des Stahls C0.55 könnten Messungen der SFE beitragen. Vor dem Hintergrund der in Kapitel 5.2 beschriebenen Schwierigkeiten bezüglich der Messung der SFE dieses Stahls an Pulverproben, würden sich hier Messungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie anbieten.

Gegenstand weiterer Untersuchungen mit dem Ziel genaueren Aufschluss über die Rolle der Nahordnung im Kontext der Wasserstoffversprödung hoch interstitiell legierter CrMn-Stähle zu erlangen, könnte die Untersuchung von Stählen mit unterschiedlichen C+N-Gehalten sein. Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, beeinflusst die C+N-Summe und das C/N-Verhältnis die Anzahl freier Elektronen und damit die Nahordnung. Somit dürfte infolge unterschiedlicher C+N-Gehalte die Neigung zum planaren Versetzungsgleiten und als Resultat auch die Anfälligkeit für Wasserstoffversprödung variieren. Systematische Untersuchungen dazu existieren in der Literatur bislang nicht.

Anhang A

Tabellen

Tabelle A. 1.: Nomenklatur und Herstellungsverfahren der untersuchten Stähle. S: Strangguss, K: Kokillenguss, ESU: Elektroschlacke-Umschmelzverfahren, W: Warmumformung.

Bezeichnung	DIN	Kurzname	Maßstab	Herstellungsrout
W11	1.4307	X2CrNi18-9	industriell	S+W
W11-ESU	1.4307	X2CrNi18-9	industriell	S+ESU+W
W12	1.4404	X2CrNiMo17-12-2	industriell	S+W
AISI 304L	1.4307	X2CrNi18-9	Labor	K+W
AISI 305L	1.4303	X4CrNi18-12	Labor	K+W
AISI 316L	1.4404	X2CrNiMo17-12-2	Labor	K+W
CN0.96	-	X33MnCrN19-18	industriell	K+ESU+W
C0.55	-	X55MnCr19-16	Labor	K+W

Tabelle A. 2.: Parameter für die abschließende Wärmebehandlung der untersuchten Stähle.

Bezeichnung	Temperatur in °C	Zeit in min	Atmosphäre	Abkühlmedium
W11	1050	30	Vakuum	Ar
W11-ESU	1050	30	Vakuum	Ar
W12	1050	30	Vakuum	Ar
AISI 304L	1050	30	Vakuum	Ar
AISI 305L	1050	30	Vakuum	Ar
AISI 316L	1050	30	Vakuum	Ar
CN0.96	1100	30	Ar	Wasser
C0.55	1200	30	Ar	Wasser

Tabelle A. 3.: Mittels OES ermittelte globale chemische Zusammensetzung der untersuchten Stähle in Ma.-%.

Werkstoff	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Fe
W11	0,023	0,68	1,97	0,027	0,025	17,98	8,48	0,29	0,059	0,61	Rest
W11-ESU	0,026	0,68	1,87	0,029	0,017	17,84	8,66	0,22	0,077	0,63	Rest
W12	0,018	0,83	1,48	0,030	0,028	16,20	11,64	2,25	0,045	0,31	Rest
AISI 304L	0,018	0,51	2,31	0,006	0,007	17,81	8,56	0,02	0,019	0,01	Rest
AISI 305L	0,035	0,52	2,13	0,006	0,007	16,86	11,77	0,02	0,032	0,01	Rest
AISI 316L	0,035	0,54	2,06	0,006	0,007	16,94	11,94	2,70	0,036	0,02	Rest
CN0.96	0,326	0,25	18,92	0,02	0,002	17,82	0,32	0,06	0,713	0,05	Rest
C0.55	0,531	0,27	18,95	0,01	0,015	15,94	0,05	0,01	0,022	0,02	Rest

Tabelle A. 4.: Parameter der Probenpräparation durch elektrolytisches Polieren.

Parameter	Wert
Elektrolyt	A3
Spannung	35 V
Flussdichte	20
Dauer	30 s
Temperatur	20 °C

Tabelle A. 5.: Mechanische Kennwerte, ermittelt durch Zugversuche in Luft und in Wasserstoffatmosphäre (40 MPa H₂-Druck / RT), sowie α -Martensitgehalt nach dem Zugversuch [258].

Werkstoff	Atm.	R _{p0,2}	R _m	A	Z	Z _{rel.}	α -Martensit
		in MPa	in MPa	in %	in %	in %	in Vol.-%
W11	H ₂	190	605	58	40	49,4	16,8
	Luft	211	655	75	81		32,3
W11-ESU	H ₂	201	616	82	59	69,9	17,7
	Luft	204	592	86	85		13,8
W12	H ₂	222	597	71	81	100,0	0,2
	Luft	229	586	68	81		0,2
CN0.96	H ₂	549	805	21	13	20,6	–
	Luft	563	1025	67	63		–

Tabelle A. 6.: Globale Austenitstabilität der untersuchten Stähle in Form der empirisch berechneten M_{d30} -Temperatur, sowie der thermodynamisch berechneten Treibkräfte für die Umwandlung des Austenits in die krz α -Phase ($\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$) und die hdp ε -Phase ($\Delta G_{\gamma \rightarrow \varepsilon}$).

Werkstoff	M_{d30} in °C	$\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ in J/mol	$\Delta G_{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ in J/mol
W11	-21,6	-2608,5	-385,7
W11-ESU	-30,9	-2552,3	-329,0
W12	-105,0	-2397,5	-274,8
AISI 304L	21,9	-2796,2	-659,9
AISI 305L	-72,1	-2456,8	-565,5
AISI 316L	-129,5	-2293,4	-532,1
CN0.96	-336,3	942,9	1397,3
C0.55	-78,2	3980,7	2922,7

Tabelle A. 7.: Häufigkeit und Dimensionen sekundärer Risse an in Wasserstoffatmosphäre (40 MPa H_2 -Druck / RT) geprüften Zugproben zusammen mit der jeweiligen Bruchdehnung A.

Werkstoff	Rissdichte in mm^{-1}	mittlere Risstiefe in μm	A in %
W11	6,2	$16,1 \pm 18,9$	58
W11-ESU	7,2	$9,9 \pm 6,4$	82
W12	0,2	$5,5 \pm 4,7$	71
CN0.96	8,9	$10,1 \pm 12,2$	21

Tabelle A. 8.: Magnetinduktiv gemessener δ -Ferritgehalt der im Labormaßstab hergestellten CrNi-Stähle im Gusszustand.

Werkstoff	δ -Ferrit in Vol.-%
AISI 304L	$6,5 \pm 0,7$
AISI 305L	–
AISI 316L	$6,4 \pm 1,3$

Tabelle A. 9.: Liquidustemperaturen T_L , Solidustemperaturen T_S und Gehalt an krz Phase bei 1050 °C gemäß Phasenfeldsimulationen.

Werkstoff	T_L in °C	T_S in °C	krz-Gehalt in Vol.-%
AISI 304L	1453,8	1384,8	7,7
AISI 305L	1437,1	1394,3	0,8
AISI 316L	1429,2	1288,6	5,9

Tabelle A. 10.: Mittlere Korngröße, Korngrößen-Kennzahl G_{ASTM} und δ -Ferritgehalt im lösungsgeglühten Zustand. Die mit * markierten Werte stammen aus [258].

Werkstoff	mittlere Korngröße	G_{ASTM}	δ -Ferrit
	in μm		in Vol.-%
W11	43*	5,8	$0,25 \pm 0,03$
W11-ESU	38*	6,1	$0,23 \pm 0,01$
W12	42*	5,9	$0,15 \pm 0,02$
AISI 304L	$39,2 \pm 6,9$	6,1	$0,26 \pm 0,02$
AISI 305L	$30,1 \pm 4,1$	6,8	–
AISI 316L	$35,1 \pm 4,4$	6,4	$0,14 \pm 0,02$
CN0.96	$62,6 \pm 5,1$	4,7	–
C0.55	$97,8 \pm 35,1$	3,4	–

Tabelle A. 11.: Ergebnisse der EDX-Punktmessungen an den in den Abbildungen B. 48 und B. 50 markierten Messpunkten.

Werkstoff	Messpunkt	Cr	Ni	Mn	Mo	Si
		in Ma.-%				
AISI 304L	EDX 1	17,9	11,9	2,7	–	0,6
	EDX 2	19,4	7,5	2,1	–	0,5
AISI 305L	EDX 3	20,5	12,7	2,8	–	0,4
	EDX 4	17,4	10,5	1,9	–	0,3
AISI 316L	EDX 5	18,2	13,0	2,5	2,5	0,4
	EDX 6	19,4	10,1	1,9	2,2	0,4
C0.55	EDX 7	15,95	–	19,0	–	0,2
	EDX 8	16,21	–	19,1	–	0,2

Tabelle A. 12.: Magnetinduktiv gemessener α -Martensitgehalt in Vol.-% bei plastischen Dehnungen von 10 %, 20 %, 30 % und 40 %

Werkstoff	10 %	20 %	30 %	40 %
W11	$0,4 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,2$	$4,7 \pm 0,3$	$11,7 \pm 2,4$
AISI 304L	$3,0 \pm 2,4$	$25,5 \pm 4,9$	$54,8 \pm 2,5$	$62,7 \pm 5,7$
AISI 305L	–	–	–	–
AISI 316L	$0,1 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$

Tabelle A. 13.: Mittels Nanoindentation des Stahls AISI 304L im unverformten Zustand ermittelte Eindringhärten in Abhängigkeit der Kornorientierung in Z-Richtung des Probenkoordinatensystems.

Orientierung	Eindringhärte in GPa
$\langle 001 \rangle$	$2,64 \pm 0,10$
$\langle 101 \rangle$	$2,85 \pm 0,07$
$\langle 111 \rangle$	$2,81 \pm 0,10$

Tabelle A. 14.: Mittelwerte der durch Nanoindentation ermittelten Eindringhärte in unterschiedlichen Stadien plastischer Verformung. Werte in GPa.

Werkstoff	0 %	20 %	40 %
AISI 304L	$2,80 \pm 0,24$	$4,29 \pm 0,40$	$4,61 \pm 0,36$
AISI 305L	$2,32 \pm 0,13$	$3,36 \pm 0,24$	$3,79 \pm 0,45$
AISI 316L	$2,58 \pm 0,11$	$3,46 \pm 0,28$	$4,27 \pm 0,52$
CN0.96	$5,72 \pm 0,32$	$5,77 \pm 0,39$	$7,12 \pm 0,60$
C0.55	$3,83 \pm 0,28$	$4,71 \pm 0,35$	$6,04 \pm 0,77$

Tabelle A. 15.: Mittelwerte der durch Nanoindentation ermittelten Eindringhärte in unterschiedlichen Stadien plastischer Verformung, kategorisiert nach Kornorientierungen bzw. indenterter Phase. Werte in GPa.

Werkstoff	Kategorisierung	0 %	20 %	40 %
AISI 304L	$\langle 001 \rangle$	$2,64 \pm 0,10$	$3,93 \pm 0,34$	$3,79 \pm 0,08$
	$\langle 101 \rangle$	$2,85 \pm 0,12$	$4,23 \pm 0,32$	$4,23 \pm 0,10$
	$\langle 111 \rangle$	$2,81 \pm 0,09$	$4,32 \pm 0,33$	$4,77 \pm 0,20$
	γ	$2,80 \pm 0,24$	$4,07 \pm 0,36$	$4,08 \pm 0,36$
	α/ε	–	$4,41 \pm 0,37$	$4,67 \pm 0,32$
AISI 305L	$\langle 001 \rangle$	$2,30 \pm 0,07$	$3,24 \pm 0,16$	$3,50 \pm 0,19$
	$\langle 101 \rangle$	$2,32 \pm 0,12$	$3,26 \pm 0,27$	$3,88 \pm 0,16$
	$\langle 111 \rangle$	$2,29 \pm 0,12$	$3,42 \pm 0,09$	$3,93 \pm 0,08$
AISI 316L	$\langle 001 \rangle$	$2,30 \pm 0,07$	$3,24 \pm 0,06$	$3,88 \pm 0,20$
	$\langle 101 \rangle$	$2,31 \pm 0,06$	$3,46 \pm 0,30$	$4,39 \pm 0,20$
	$\langle 111 \rangle$	$2,29 \pm 0,12$	$3,56 \pm 0,09$	$4,35 \pm 0,22$
CN0.96	$\langle 001 \rangle$	$5,61 \pm 0,32$	$5,57 \pm 0,21$	$7,08 \pm 0,25$
	$\langle 101 \rangle$	$5,78 \pm 0,18$	$5,99 \pm 0,20$	$7,22 \pm 0,52$
	$\langle 111 \rangle$	$5,75 \pm 0,37$	$5,97 \pm 0,4$	$7,69 \pm 0,45$
C0.55	$\langle 001 \rangle$	$3,56 \pm 0,19$	$4,42 \pm 0,10$	$5,59 \pm 0,27$
	$\langle 101 \rangle$	$3,68 \pm 0,31$	$4,54 \pm 0,10$	$6,77 \pm 0,32$
	$\langle 111 \rangle$	$3,77 \pm 0,20$	$5,08 \pm 0,27$	$6,08 \pm 0,25$

Tabelle A. 16.: Mechanische Kennwerte, ermittelt durch Zugversuche in Luft und in Wasserstoffatmosphäre (10 MPa H₂-Druck / RT), sowie globaler α -Martensitgehalt nach dem Zugversuch.

Werkstoff	Atm.	R _{p0,2}	R _m	A _g	A	Z	Z _{rel.}	α -Martensit
		in MPa	in MPa	in %	in %	in %	in %	in Vol.-%
W11	H ₂	206	619	63	65	49	59,2	12,4
	Luft	210	635	68	77	84		19,8
AISI 304L	H ₂	155	715	42	43	32	44,2	41,9
	Luft	162	715	49	61	72		51,1
AISI 305L	H ₂	165	559	61	73	82	101,8	0,2
	Luft	164	539	62	77	80		0,2
AISI 316L	H ₂	190	583	63	72	81	102,3	0,3
	Luft	192	564	59	72	79		0,3
CN0.96	H ₂	575	568	52	53	42	63,9	–
	Luft	561	1018	59	71	65		–
C0.55	H ₂	348	674	27	27	31	62,1	–
	Luft	360	889	71	75	50		–

Tabelle A. 17.: Häufigkeit und Dimensionen sekundärer Risse an den in Wasserstoffatmosphäre (10 MPa H₂-Druck / RT) geprüften Zugproben.

Werkstoff	Rissdichte	mittlere Risstiefe
	in mm ⁻¹	in μ m
AISI 304L	8,4	20,9 ± 22,3
AISI 305L	–	–
AISI 316L	–	–
CN0.96	2,7	12,6 ± 11,9
C0.55	0,25	14,9 ± 21,1

Tabelle A. 18.: Thermodynamisch berechnete Treibkraft zur $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung verschiedener austenitischer Stähle bei M_d-Temperatur. Die M_d-Temperaturen und chemischen Zusammensetzungen der Stähle wurden aus den angegebenen Literaturstellen entnommen.

Quelle	Werkstoff	M _d in °C	$\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha}$ in J/mol
NANGA et al. [130]	X9CrMnNiN16-6-4	60	-1811
NANGA et al. [130]	X2CrNiN17-6	80	-2429
SHIN et al. [359]	X5CrNi18-8	49	-2679
REED et al. [360]	X6CrNiN20-8	107	-1668
REED et al. [360]	X5CrNiMo17-13-3	-53	-2752

Anhang B

Bildanhang

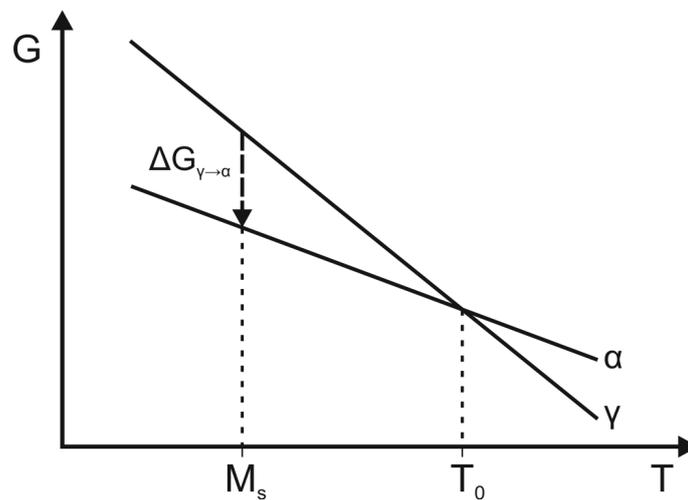


Abbildung B. 1.: Schematische Darstellung der Verläufe der Gibbs-Energien der γ - und α -Phase in Abhängigkeit der Temperatur nach [172].

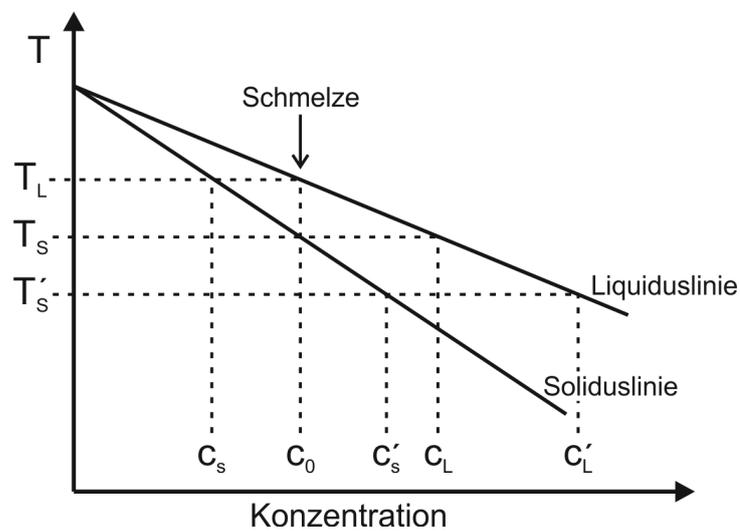


Abbildung B. 2.: Schemabild zur Entstehung von Seigerungen während der einphasigen Erstarrung einer Legierung nach [275].

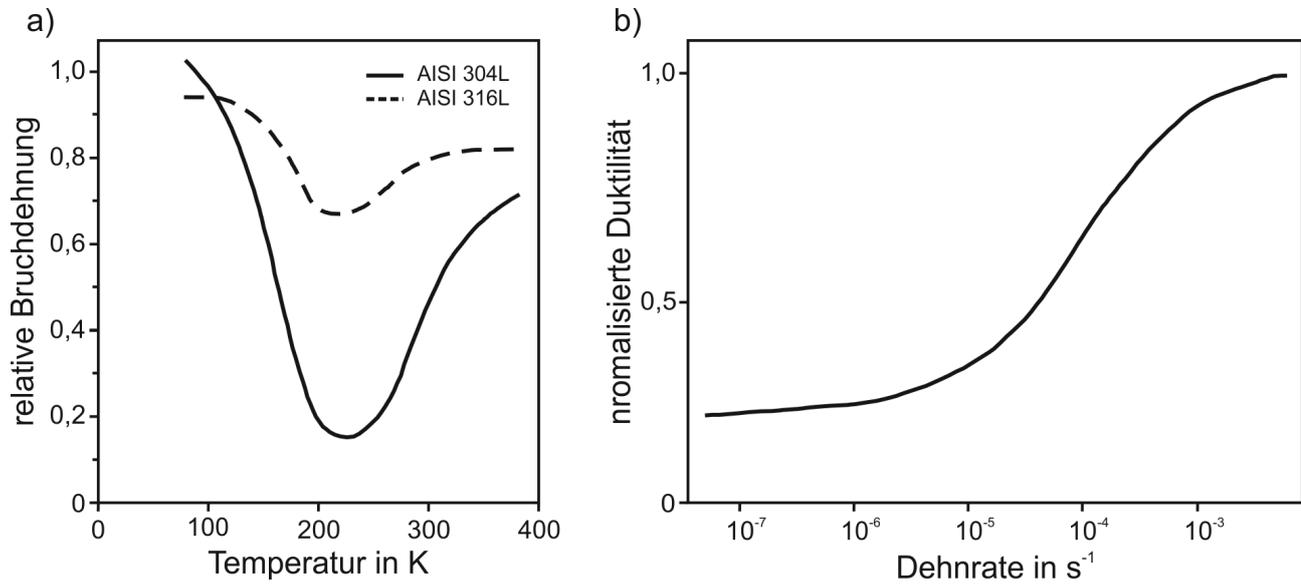


Abbildung B. 3.: Einfluss der a) Temperatur [128] und b) Dehnrates [329] auf die Wasserstoffversprödung austenitischer Stähle.

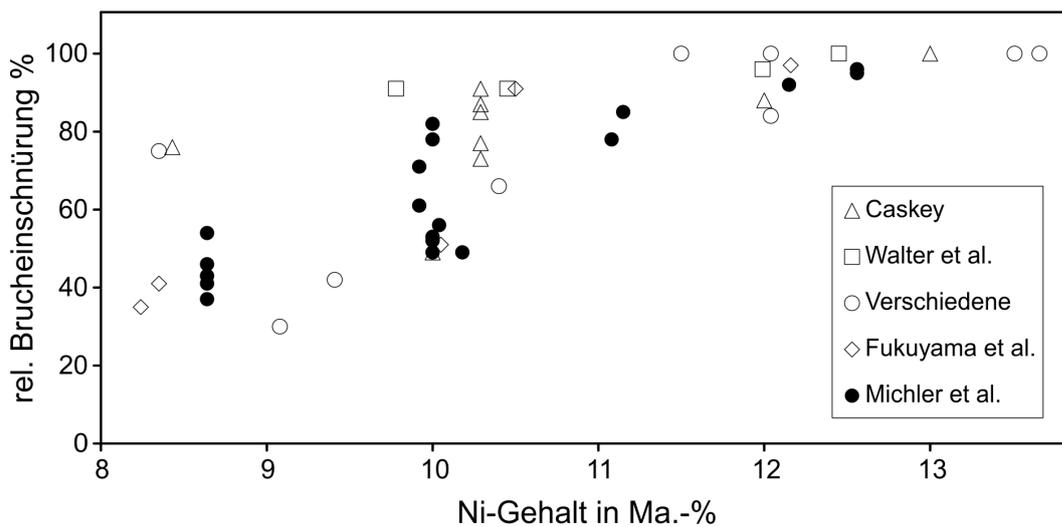


Abbildung B. 4.: Einfluss des Ni-Gehalts auf die Wasserstoffversprödung verschiedener austenitischer CrNi-Stähle [142]. Daten von CASKEY [361], WALTER et al. [362], FUKUYAMA et al. [363] [364], MICHLER et al. [142] und verschiedenen anderen [365–368].

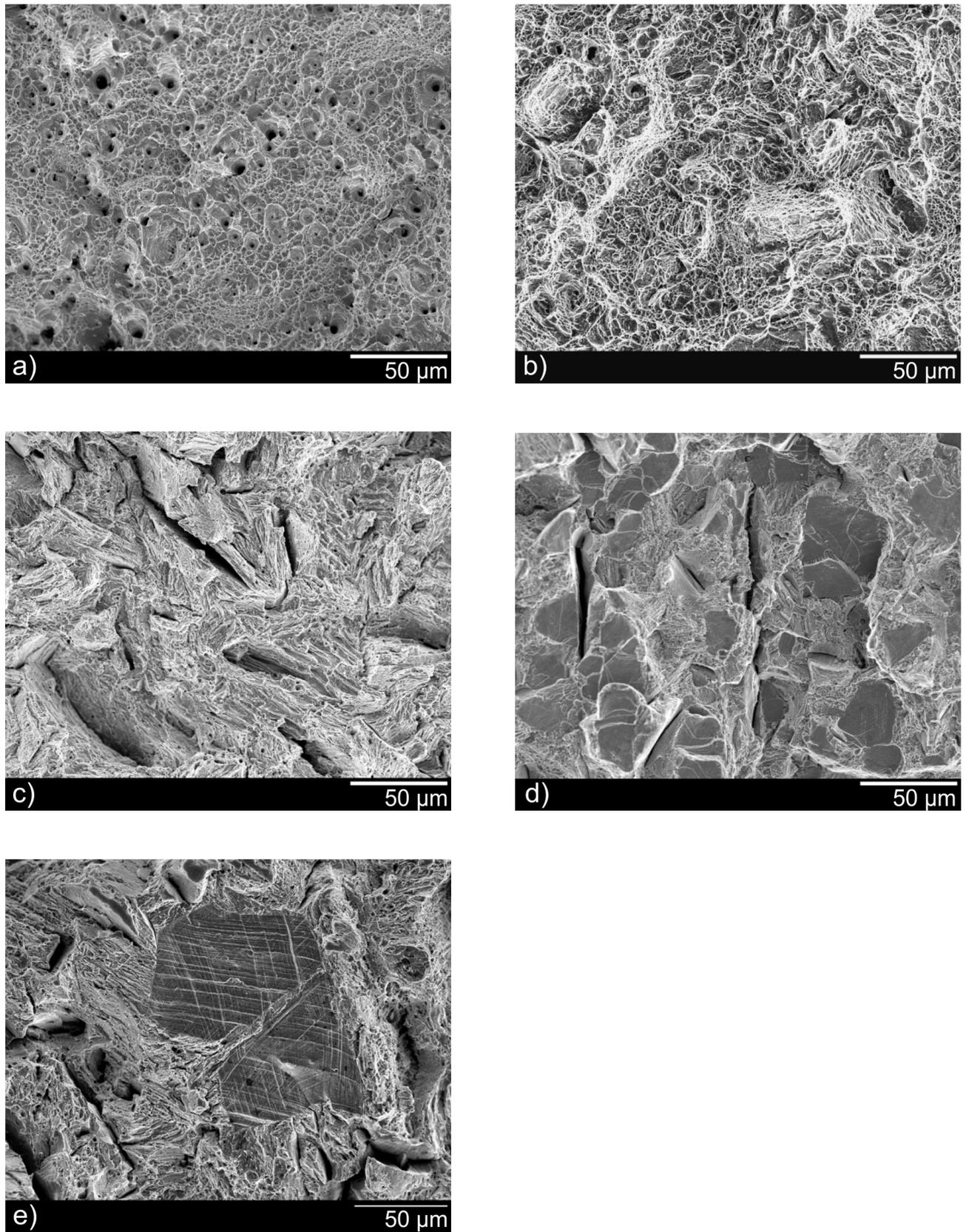


Abbildung B. 5.: Erscheinungsbilder von Bruchflächen austenitischer CrNi-Stähle mit verschiedenen charakteristischen Merkmalen: a) äquiaxiale Waben, b) und c) Waben mit unterschiedlich stark ausgeprägter Streckung, d) und e) facettenartige Flächen [94].

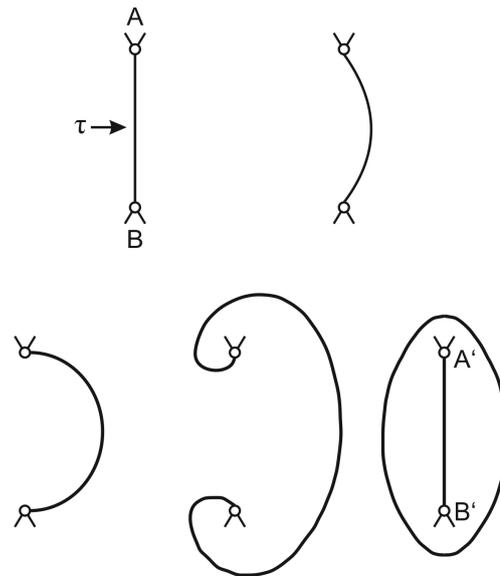


Abbildung B. 6.: Schematische Darstellung der Wirkungsweise einer Frank-Read Quelle zur Versetzungsmultiplikation nach [172].

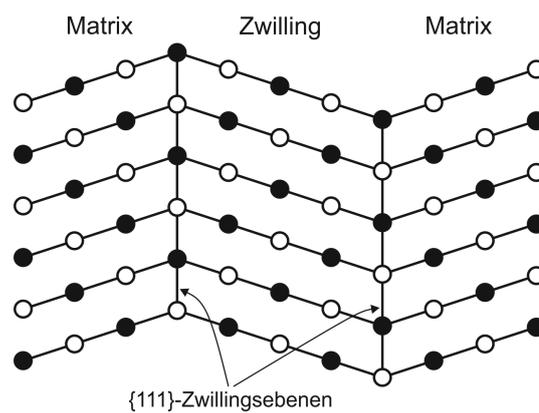


Abbildung B. 7.: Schematische Darstellung der Anordnung der Atome eines kfz Kristallgitters in einem Zwilling nach [116].

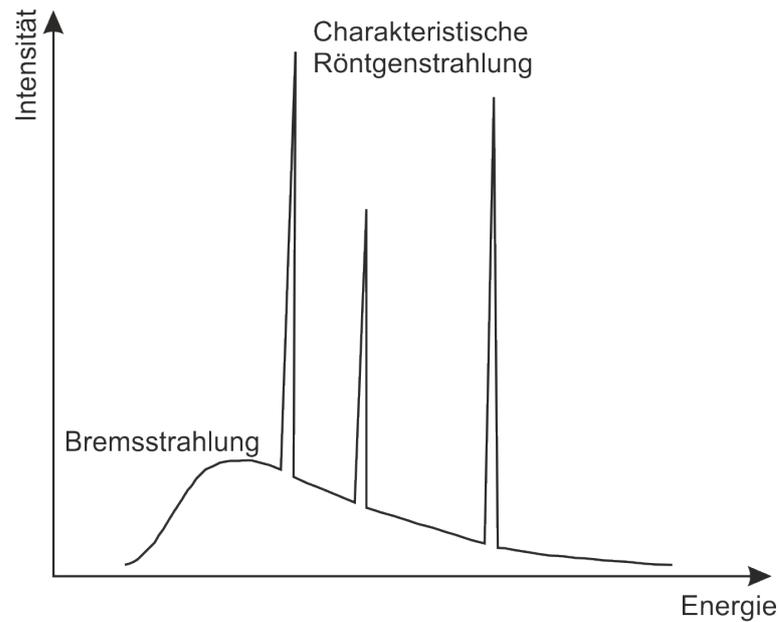


Abbildung B. 8.: Schematische Darstellung des durch Elektronenbeschuss im REM aus dem Probenmaterial emittierten Röntgenspektrums nach [224].

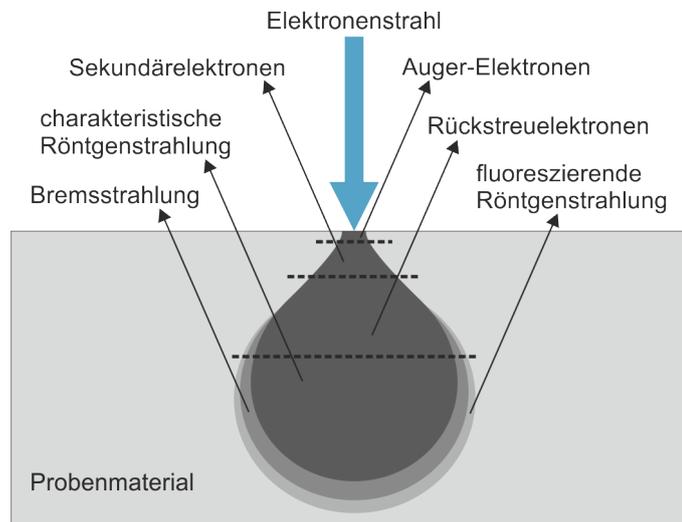


Abbildung B. 9.: Schematische Darstellung des Interaktionsvolumens eines einfallenden REM-Elektronenstrahls im Probenmaterial nach [369].

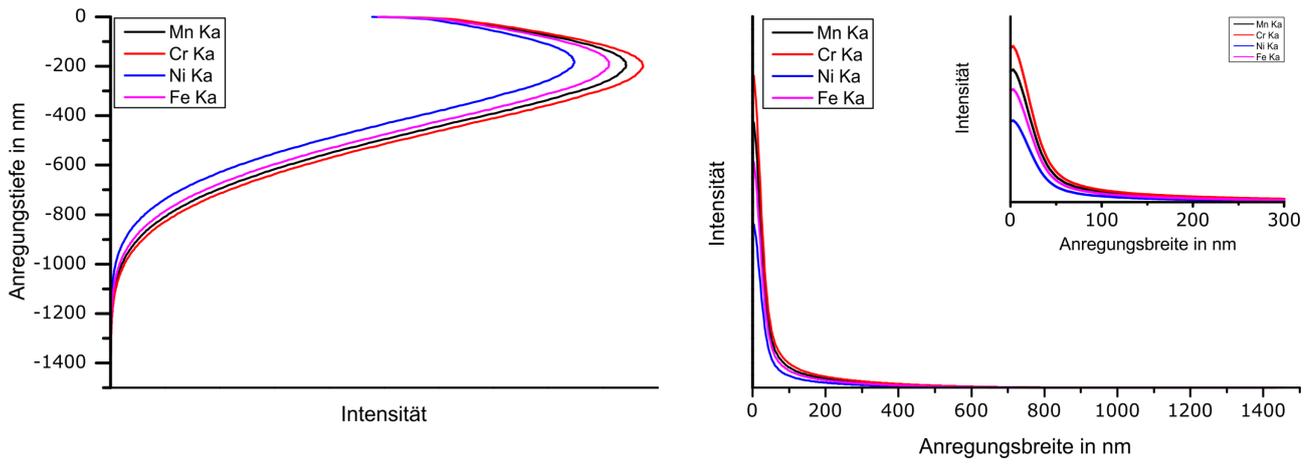


Abbildung B. 10.: Monte-Carlo-Simulation der Intensität der im Interaktionsvolumen eines Elektronenstrahls ($E_0=20\text{ keV}$) mit austenitischem CrNi-Stahl entstehenden Röntgenstrahlung [230].

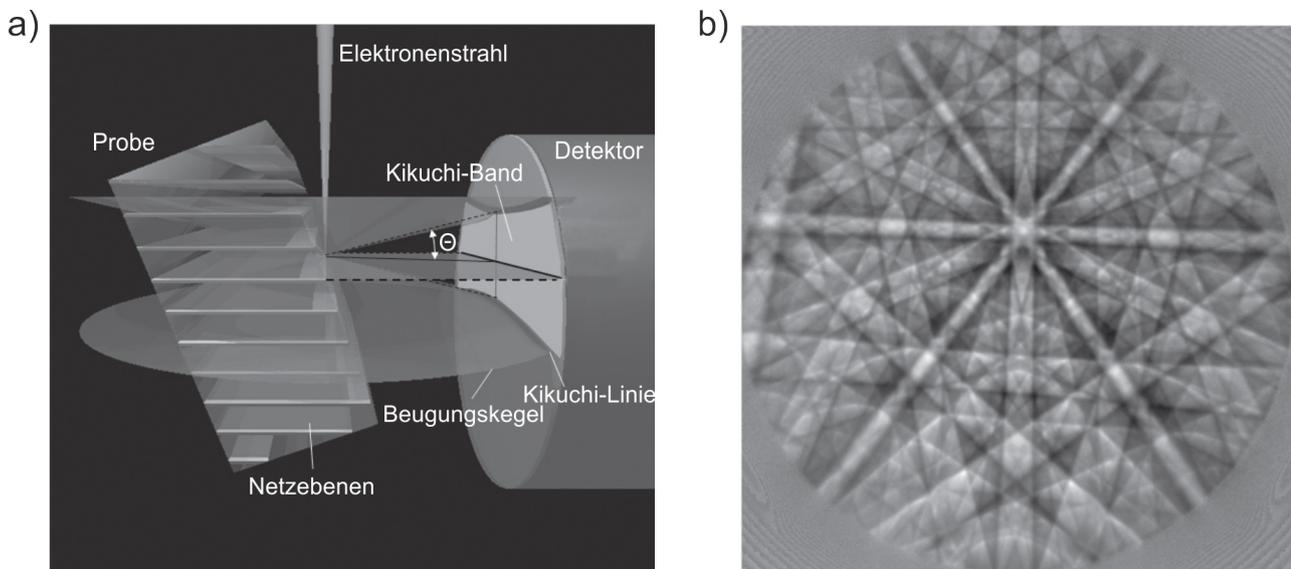


Abbildung B. 11.: a) Schematische Darstellung der Entstehung von Kikuchi-Linien im REM b) Kikuchi-Pattern eines austenitischen Stahls [240].

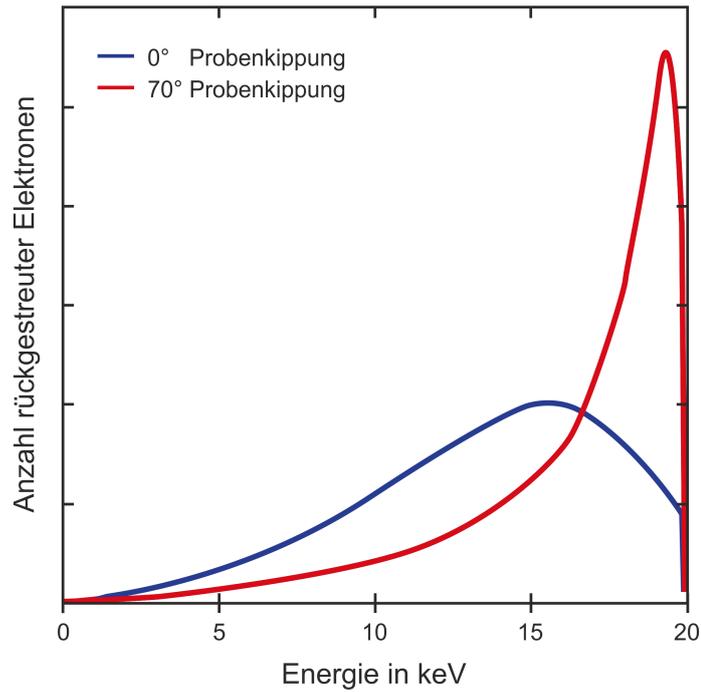


Abbildung B.12.: Monte-Carlo-Simulation der Energie von Rückstreuelektronen, welche durch die Beaufschlagung von Ni mit einem Elektronenstrahl ($E_0=20$ keV) bei Probenkipfungen von 70° (rot) und 0° (blau) entstehen [225].

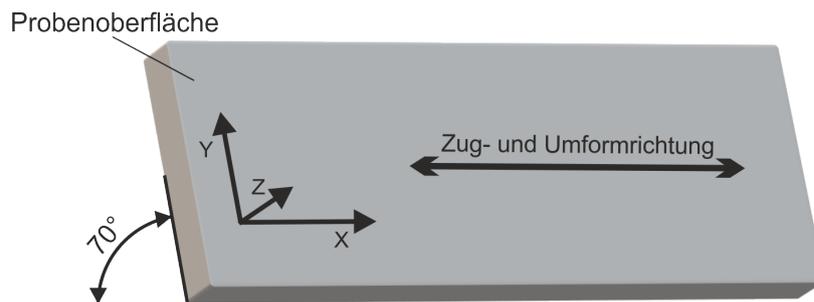


Abbildung B.13.: Schematische Darstellung der Ausrichtung der Proben bei den durchgeführten EBSD-Messungen. Die X-Achse des Probenkoordinatensystems zeigt in Richtung der Zug- und Umformrichtung der Zugproben. Die Y-Achse ist quer dazu orientiert und die Z-Achse bildet die Ebenennormale der Probenoberfläche. Die Probe ist um einen Winkel von 70° aus der Horizontalen gekippt. Die Kippachse entspricht der X-Achse.

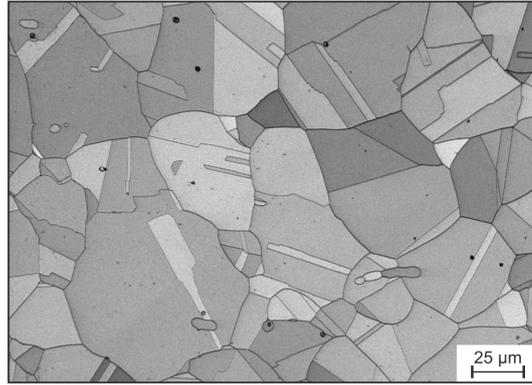


Abbildung B. 14.: Darstellung des mittels EBSD gemessenen Bandkontrasts im Gefüge des austenitischen Stahls AISI 316L.

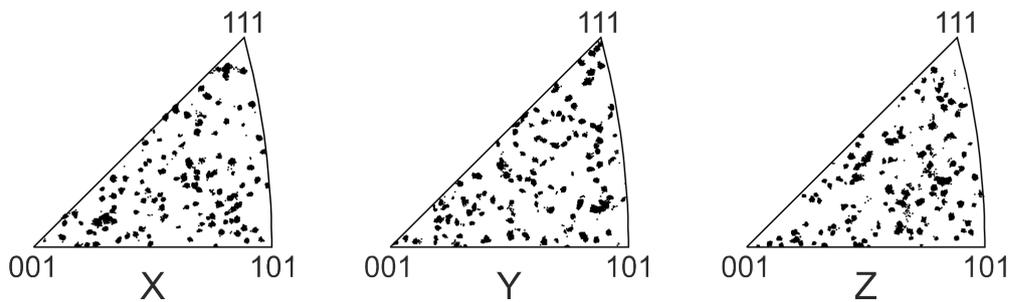


Abbildung B. 15.: Inverse Polfiguren zur Visualisierung der kristallografischen Orientierungen des in Abbildung B. 14 dargestellten Gefüges, relativ zum X-, Y-, Z-Koordinatensystem der Probe.

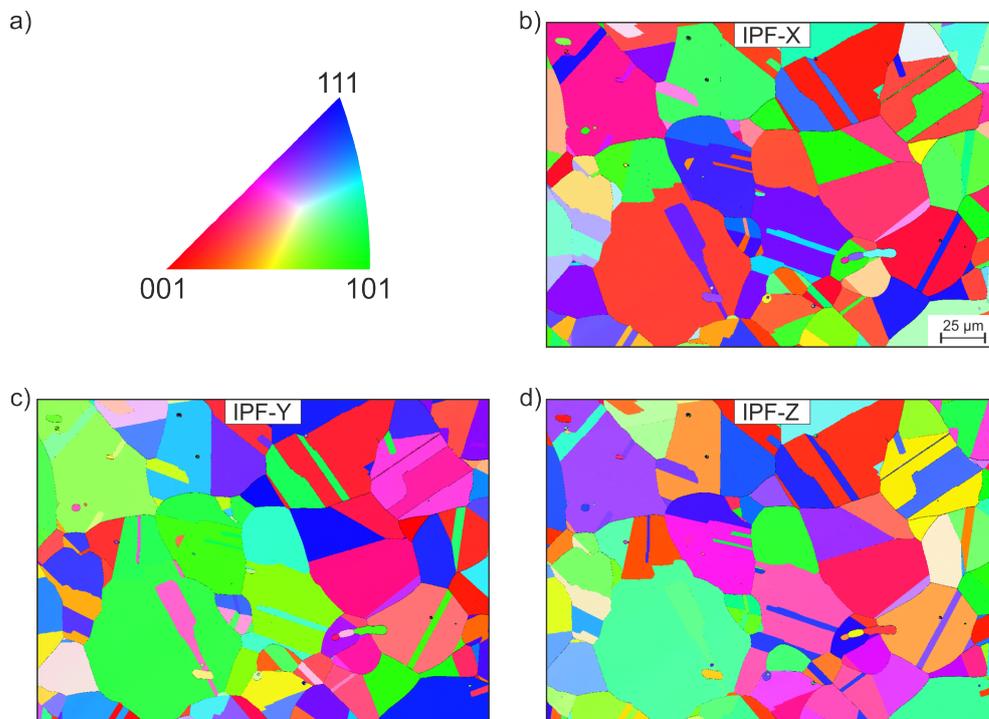


Abbildung B. 16.: Verteilungsbilder der mittels EBSD gemessenen Kornorientierungen in dem in Abbildung B. 14 dargestellten Gefüge. a) Inverse Polfigur (IPF) mit dem Farbschema für die Visualisierung der Kornorientierungen relativ zur b) X-Achse, c) Y-Achse und d) Z-Achse des Probenkoordinatensystems.

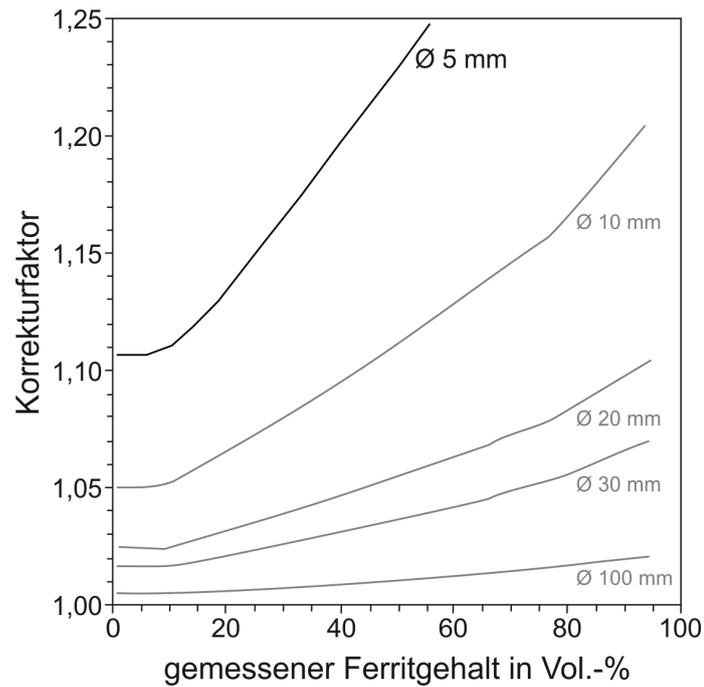


Abbildung B.17.: Korrekturfaktoren für Messungen mittels Feritscope an Proben mit konvex gekrümmten Oberflächen verschiedener Durchmesser nach [370].

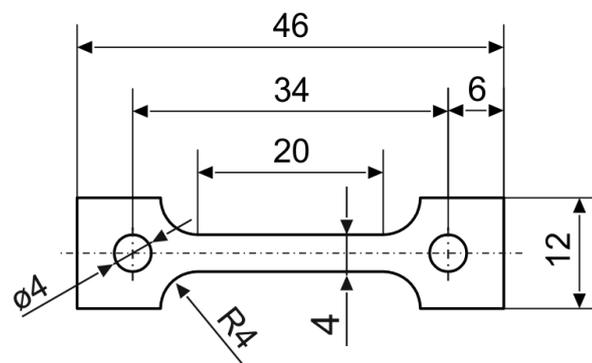


Abbildung B.18.: Geometrie der für die Untersuchung definierter Verformungszustände verwendeten Flachzugproben. Maße in mm.

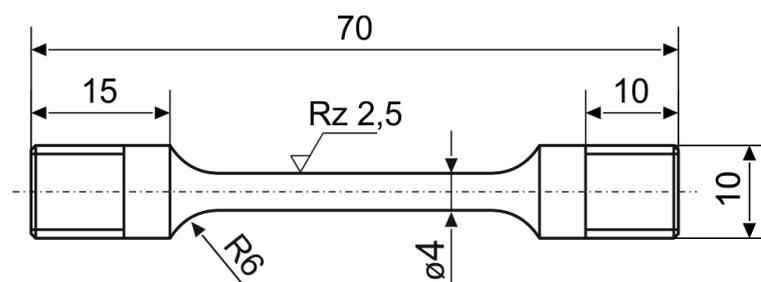


Abbildung B.19.: Geometrie der für die mechanische Prüfung der Laborlegierungen in Luft und in Wasserstoffatmosphäre (10 MPa H₂-Druck / RT) verwendeten Rundzugproben. Maße in mm.

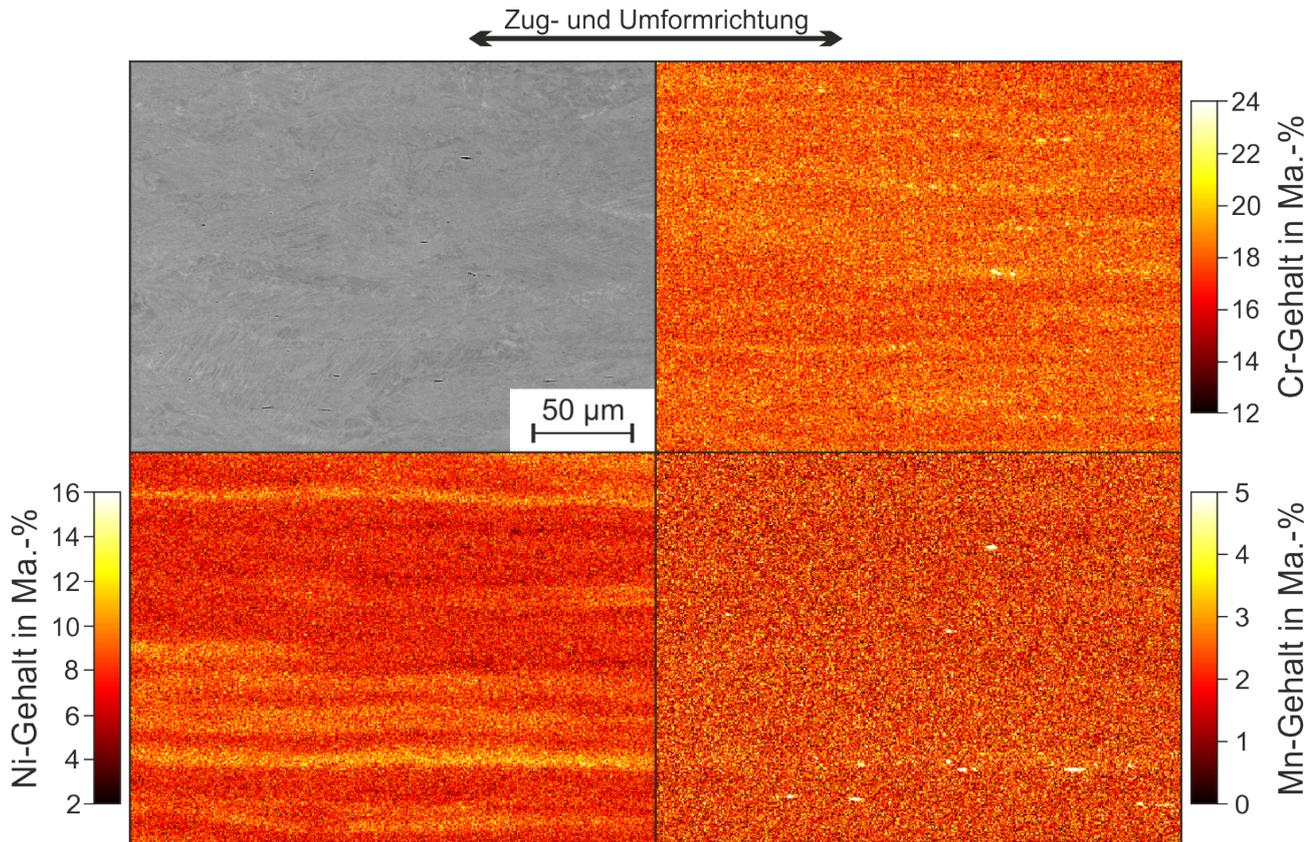


Abbildung B. 20.: BSE-Gefügeaufnahme des Stahls W11 nach dem Zugversuch in Luft zusammen mit der lokalen Verteilung der Legierungselemente Cr, Ni und Mn.

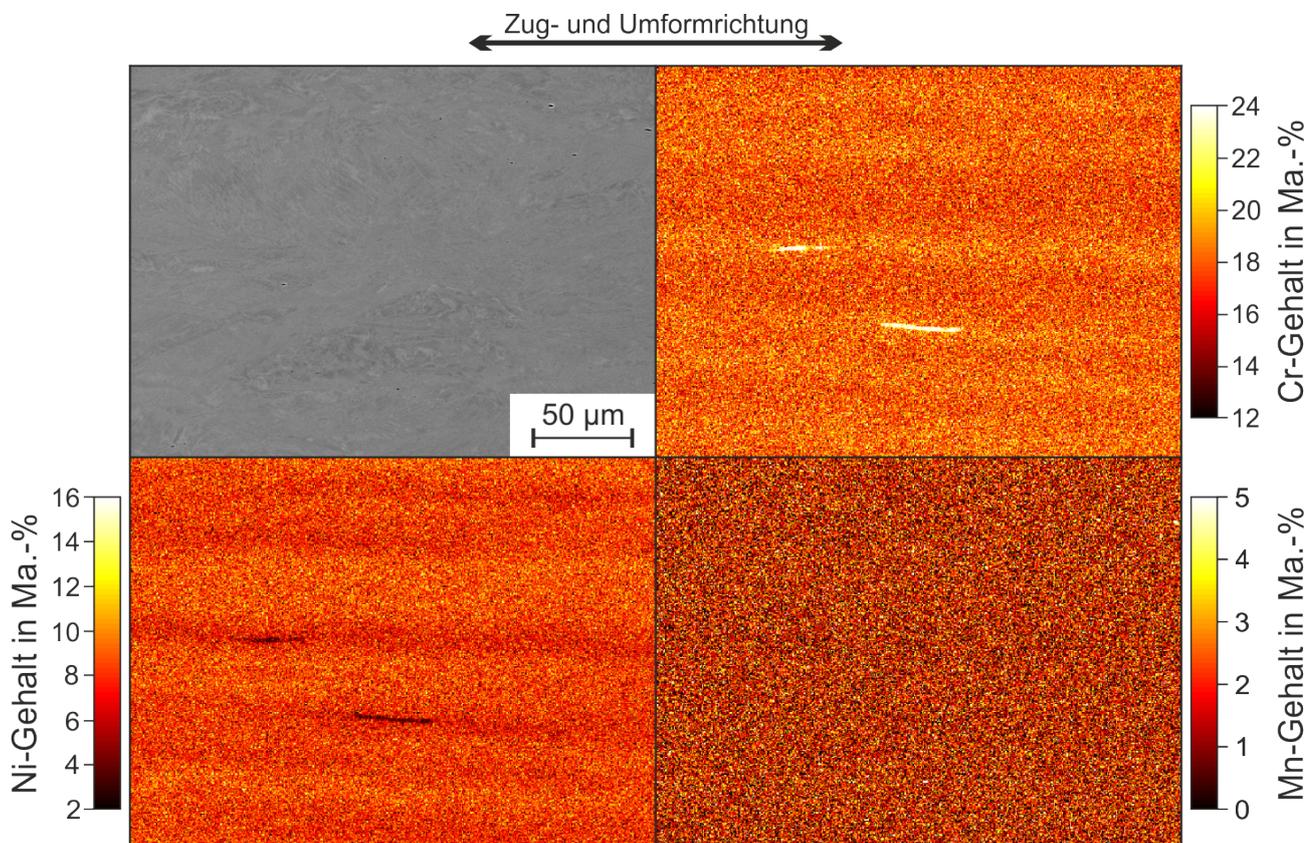


Abbildung B. 21.: BSE-Gefügeaufnahme des Stahls W11-ESU nach dem Zugversuch in Luft zusammen mit der lokalen Verteilung der Legierungselemente Cr, Ni und Mn.

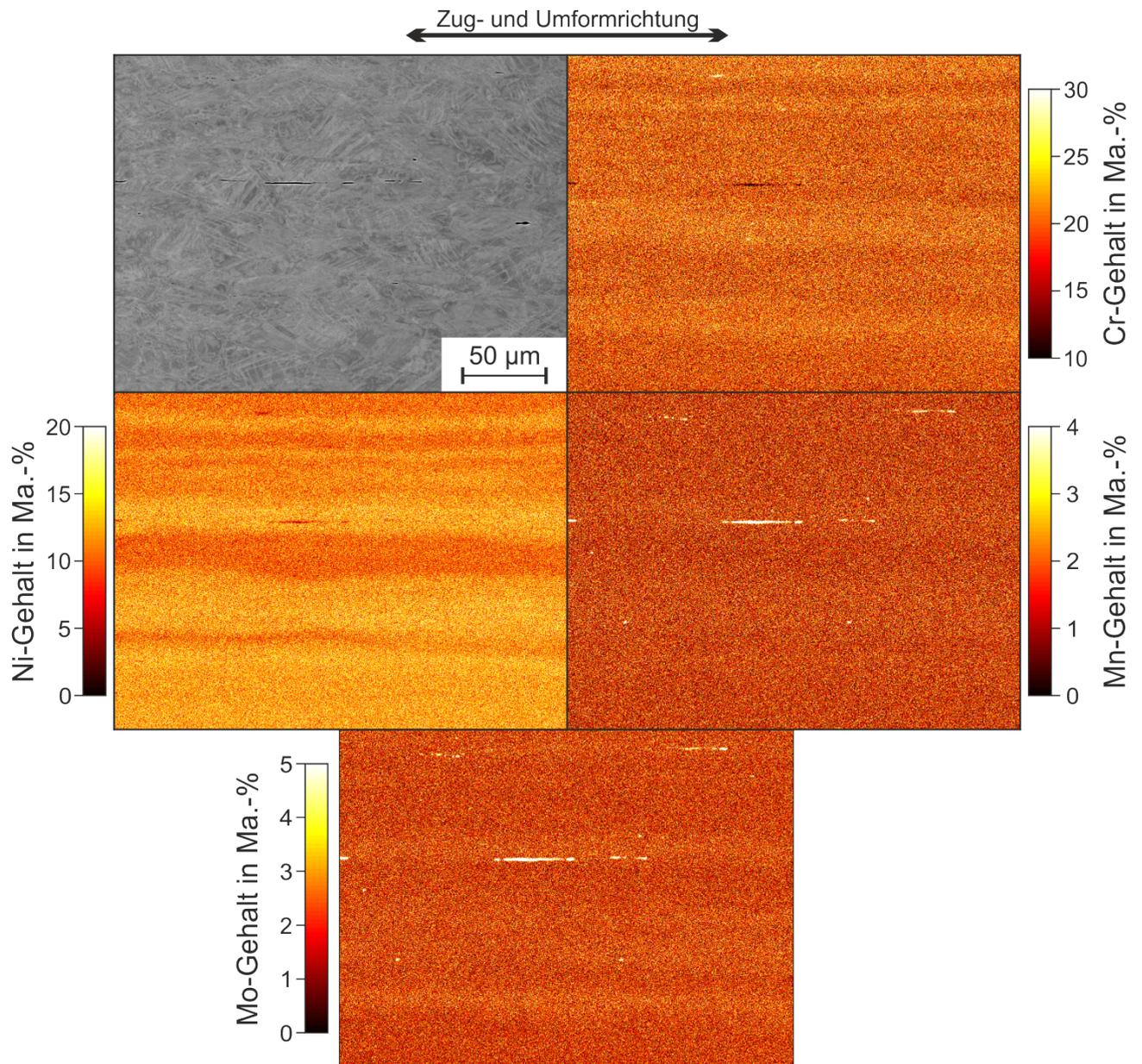


Abbildung B. 22.: BSE-Gefügeaufnahme des Stahls W12 nach dem Zugversuch in Luft zusammen mit der lokalen Verteilung der Legierungselemente Cr, Ni, Mn und Mo.

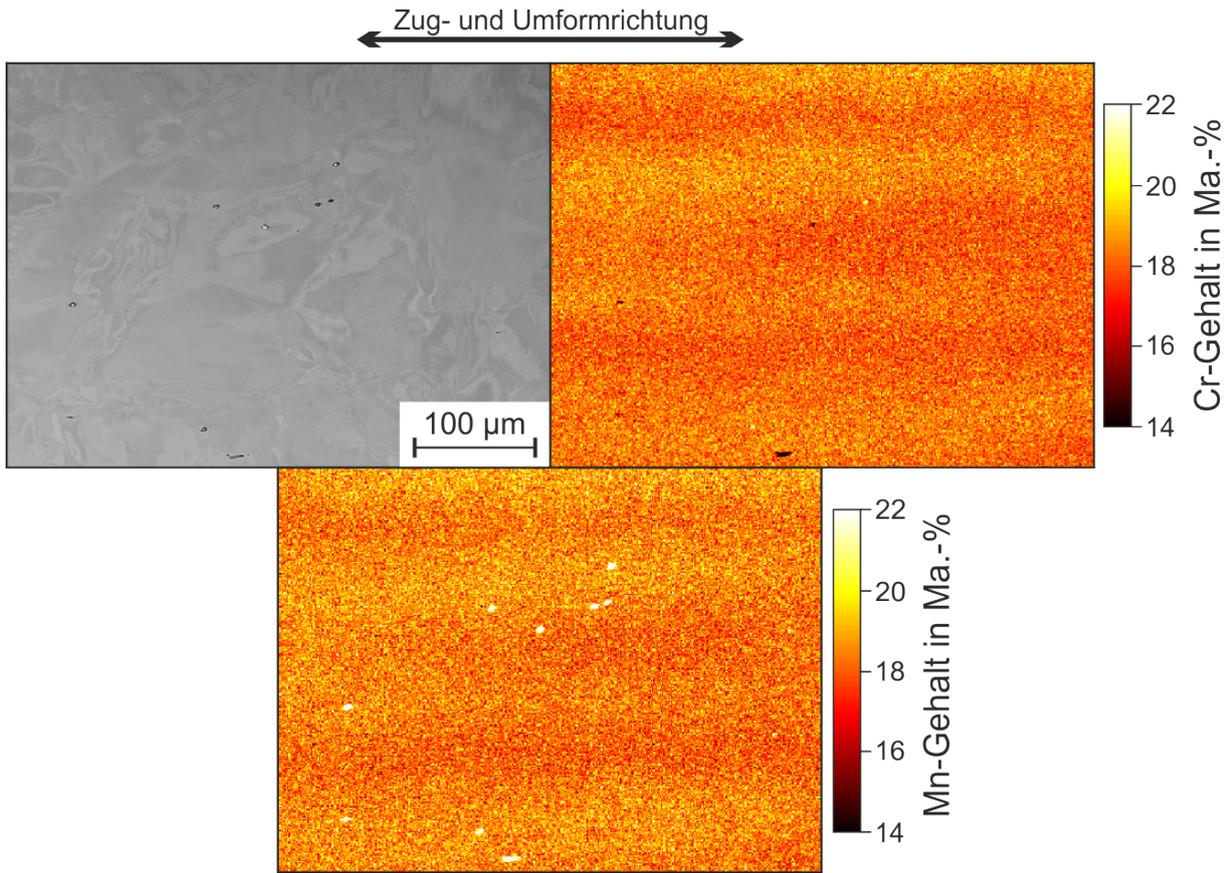


Abbildung B. 23.: BSE-Gefügeaufnahme des Stahls CN0.96 nach dem Zugversuch in Luft zusammen mit der lokalen Verteilung der Legierungselemente Cr und Mn.

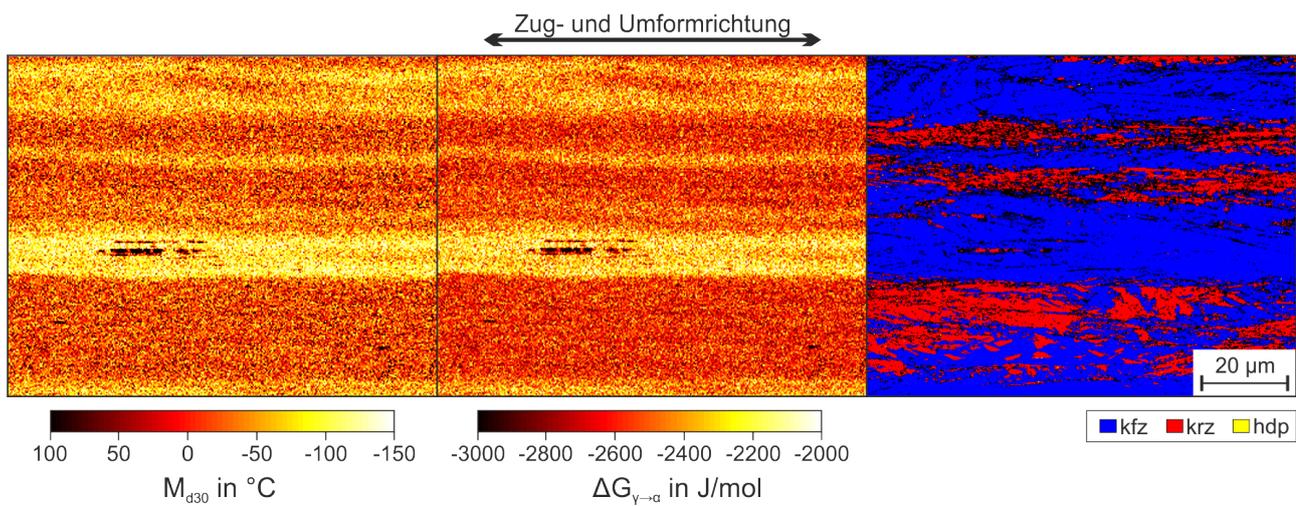


Abbildung B. 24.: Lokale Verteilung der Austenitstabilität und der Phasen im Gefüge des Stahls W11 nach dem Zugversuch in Luft.

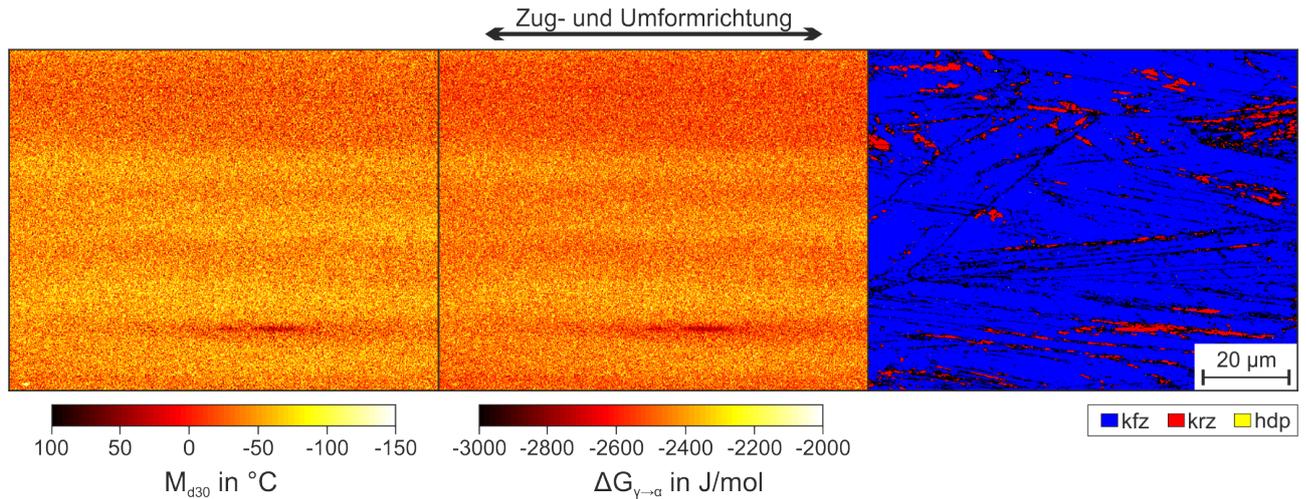


Abbildung B. 25.: Lokale Verteilung der Austenitstabilität und der Phasen im Gefüge des Stahls W11-ESU nach dem Zugversuch in Luft.

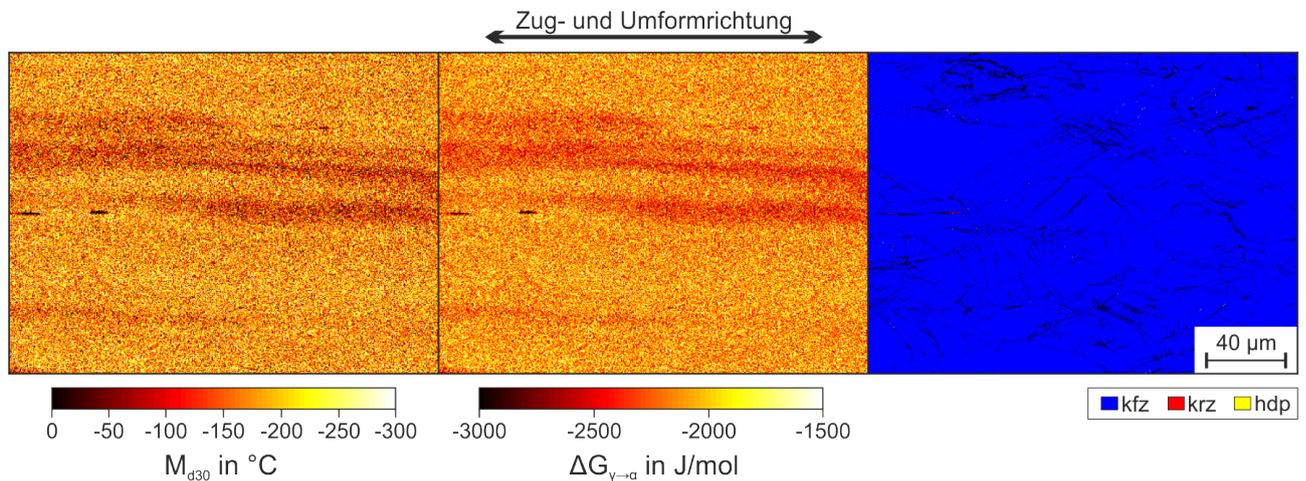


Abbildung B. 26.: Lokale Verteilung der Austenitstabilität und der Phasen im Gefüge des Stahls W12 nach dem Zugversuch in Luft.

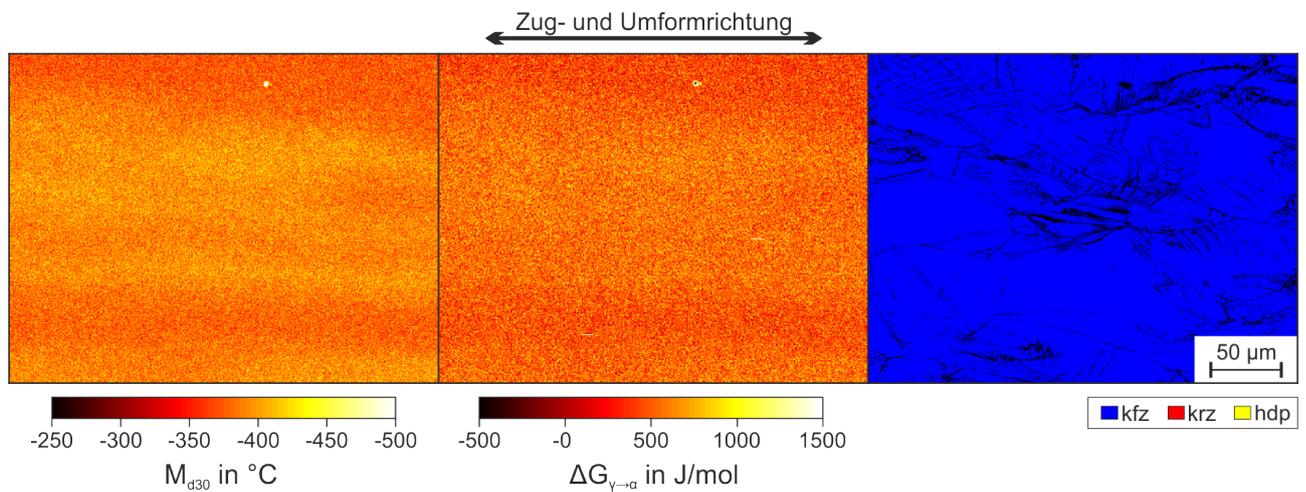


Abbildung B. 27.: Lokale Verteilung der Austenitstabilität und der Phasen im Gefüge des Stahls CN0.96 nach dem Zugversuch in Luft.

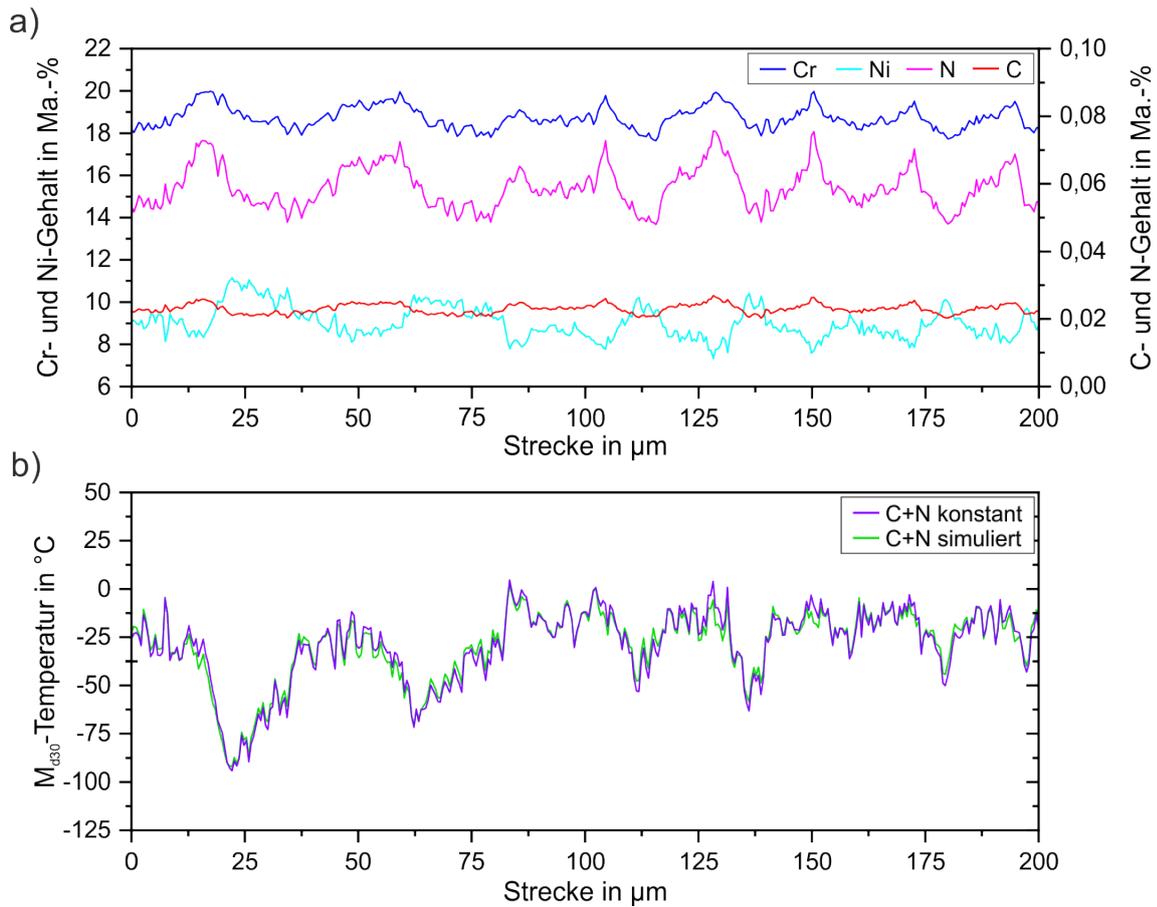


Abbildung B. 28.: a) Im Gefüge des Stahls W11 quer zur Umformrichtung gemessenes Verteilungsprofil der Elemente Cr und Ni zusammen mit der simulierten Verteilung der Elemente C und N entlang des Profils. b) Aus a) berechnetes Verteilungsprofil der M_{430} -Temperatur mit einer konstanten Verteilung von C + N gemäß OES-Messungen und unter Berücksichtigung der simulierten Verteilungen von C + N.

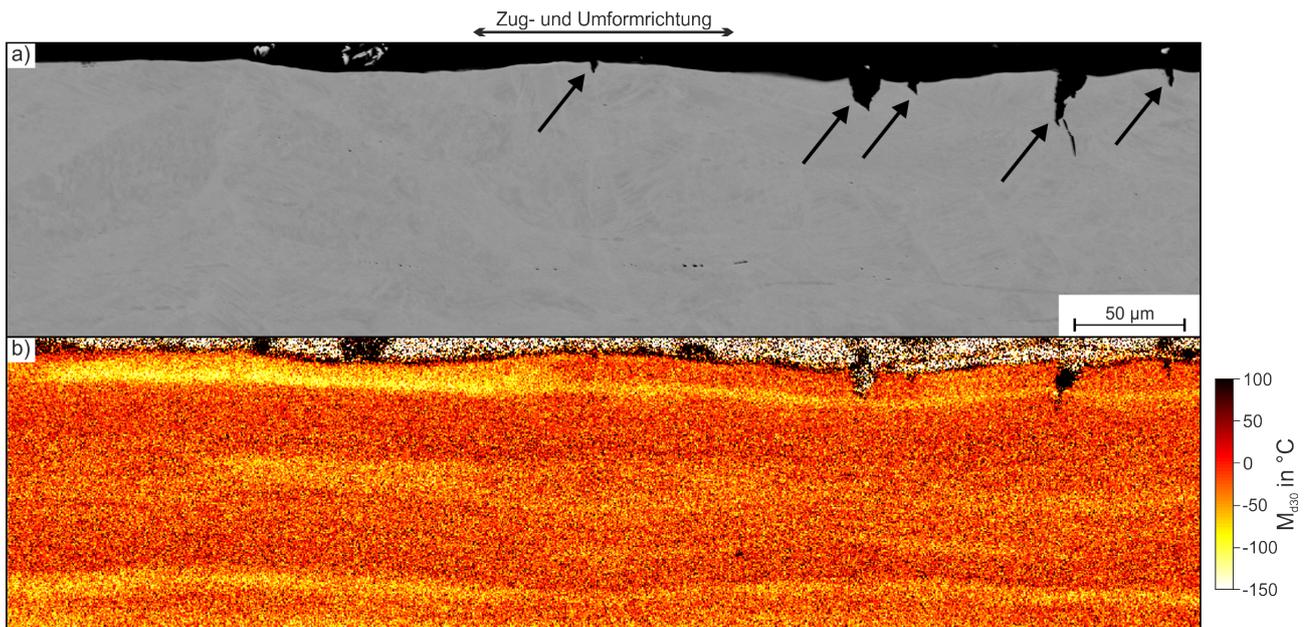


Abbildung B. 29.: Verteilung von sekundären Rissen (Pfeile) und der lokalen Austenitstabilität entlang der Probenoberfläche des Stahls W11 nach der Zugprüfung in Wasserstoffatmosphäre (40 MPa H_2 -Druck / RT). a) REM-BSE Aufnahme der oberflächennahen Mikrostruktur im Längsschliff mit b) der lokalen Verteilung der M_{430} -Temperatur.

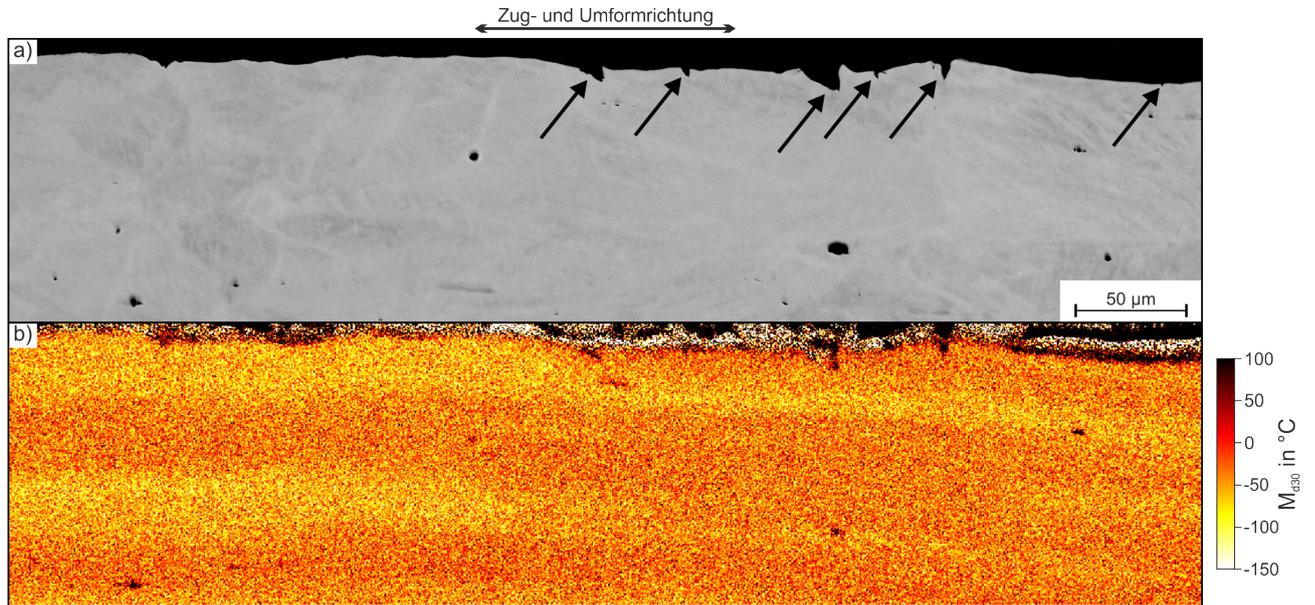


Abbildung B. 30.: Verteilung von sekundären Rissen (Pfeile) und der lokalen Austenitstabilität entlang der Probenoberfläche des Stahls W11-ESU nach der Zugprüfung in Wasserstoffatmosphäre (40 MPa H_2 -Druck / RT). a) REM-BSE Aufnahme der oberflächennahen Mikrostruktur im Längsschliff mit b) der lokalen Verteilung der M_{d30} -Temperatur.

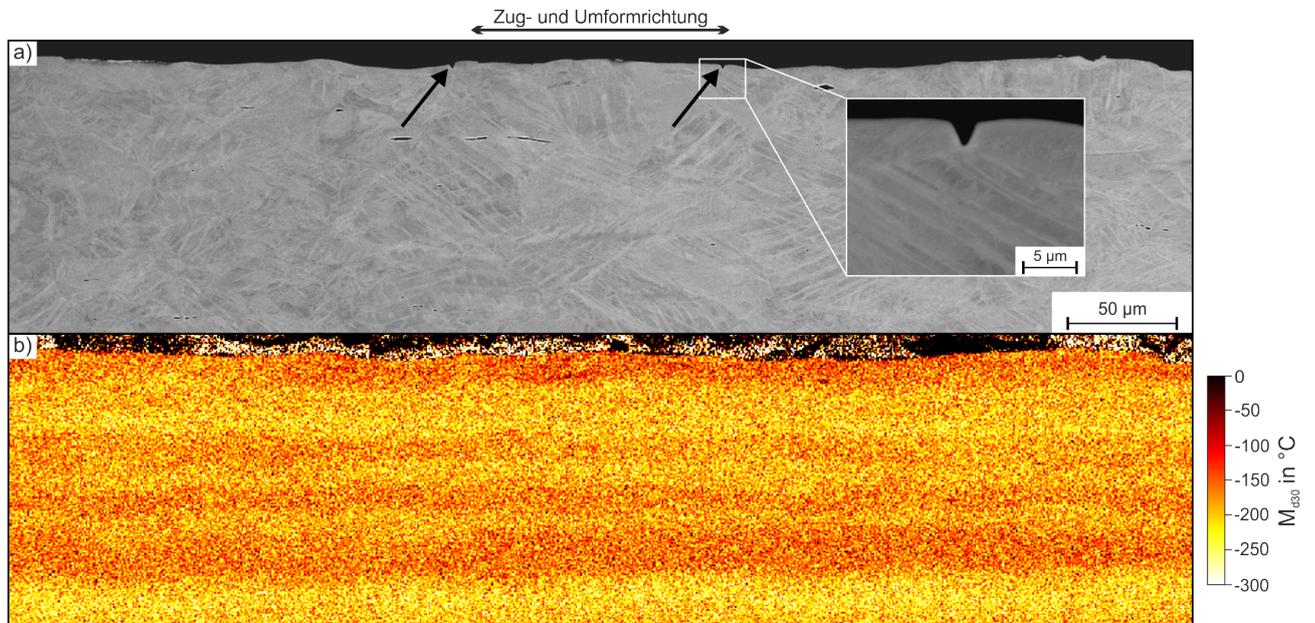


Abbildung B. 31.: Verteilung von sekundären Rissen (Pfeile) und der lokalen Austenitstabilität entlang der Probenoberfläche des Stahls W12 nach der Zugprüfung in Wasserstoffatmosphäre (40 MPa H_2 -Druck / RT). a) REM-BSE Aufnahme der oberflächennahen Mikrostruktur im Längsschliff mit b) der lokalen Verteilung der M_{d30} -Temperatur.

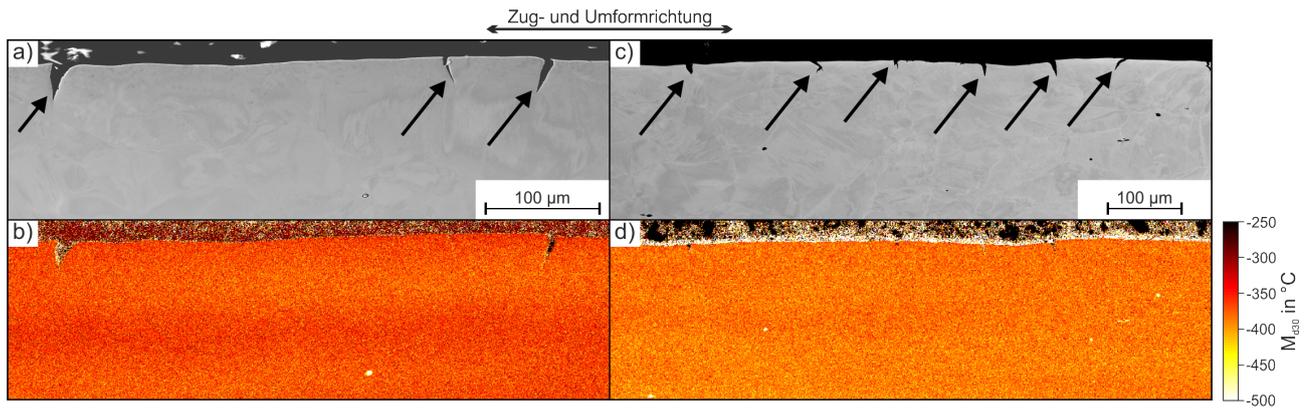


Abbildung B. 32.: Verteilung von sekundären Rissen (Pfeile) und der lokalen Austenitstabilität entlang der Probenoberfläche des Stahls CN0.96 nach der Zugprüfung in Wasserstoffatmosphäre (40 MPa H_2 -Druck / RT). a) und c) REM-BSE Aufnahme der oberflächennahen Mikrostruktur im Längsschliff in zwei unterschiedlichen Bereichen mit b) und d) der lokalen Verteilung der M_{d30} -Temperatur.

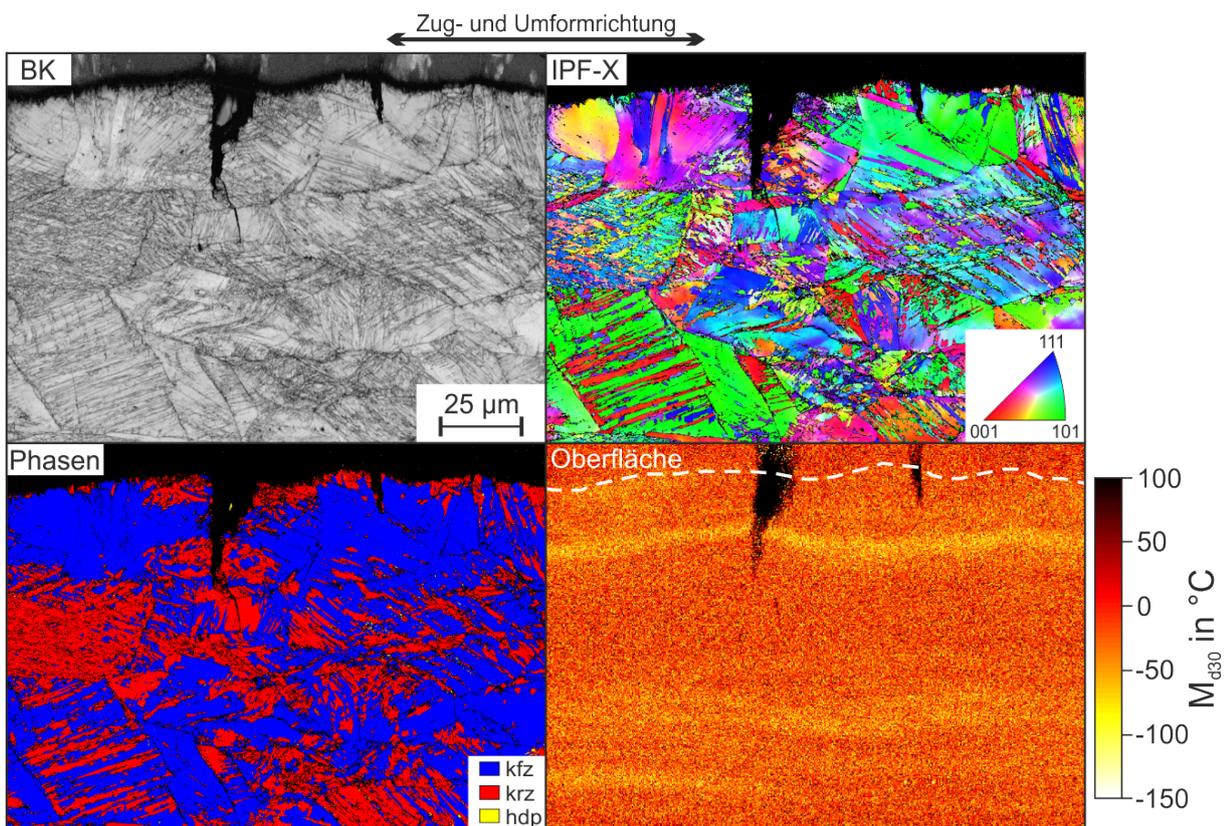


Abbildung B. 33.: Ergebnisse der EBSD- und EDX-Untersuchungen im Bereich sekundärer Risse im Stahl W11 nach der mechanischen Zugprüfung in Wasserstoffatmosphäre (40 MPa H_2 -Druck / RT).

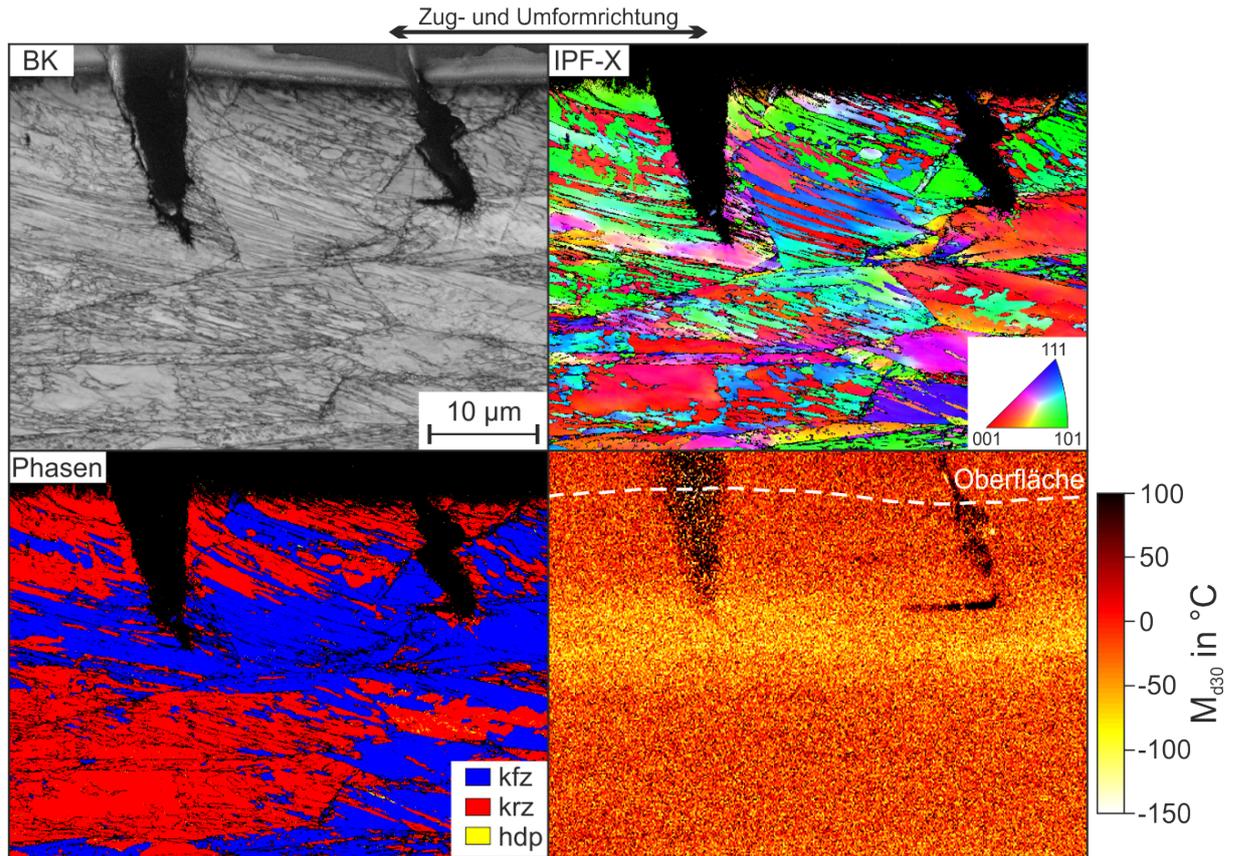


Abbildung B. 34.: Ergebnisse der EBSD- und EDX-Untersuchungen im Bereich sekundärer Risse im Stahl W11 nach der Zugprüfung in Wasserstoffatmosphäre (40 MPa H₂-Druck / RT).

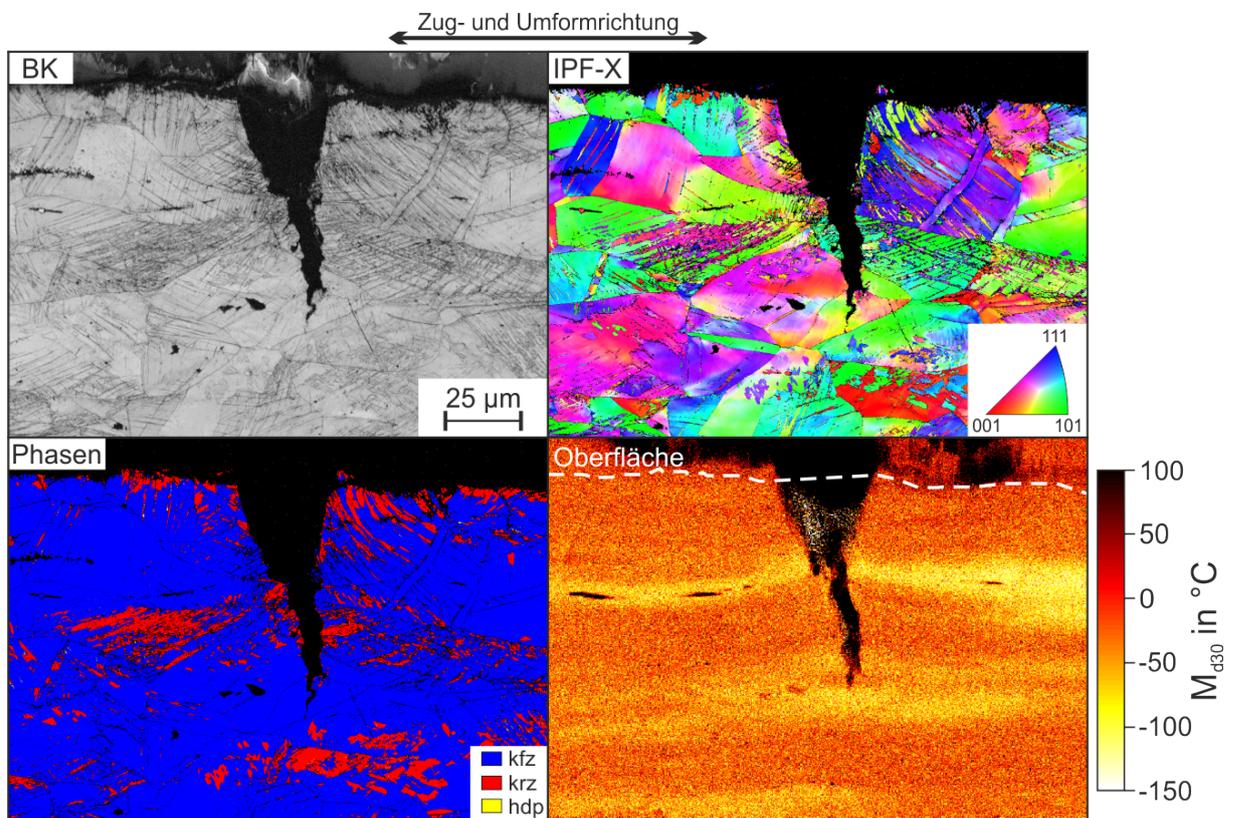


Abbildung B. 35.: Ergebnisse der EBSD- und EDX-Untersuchungen im Bereich eines sekundären Risses im Stahl W11 nach der Zugprüfung in Wasserstoffatmosphäre (40 MPa H₂-Druck / RT).

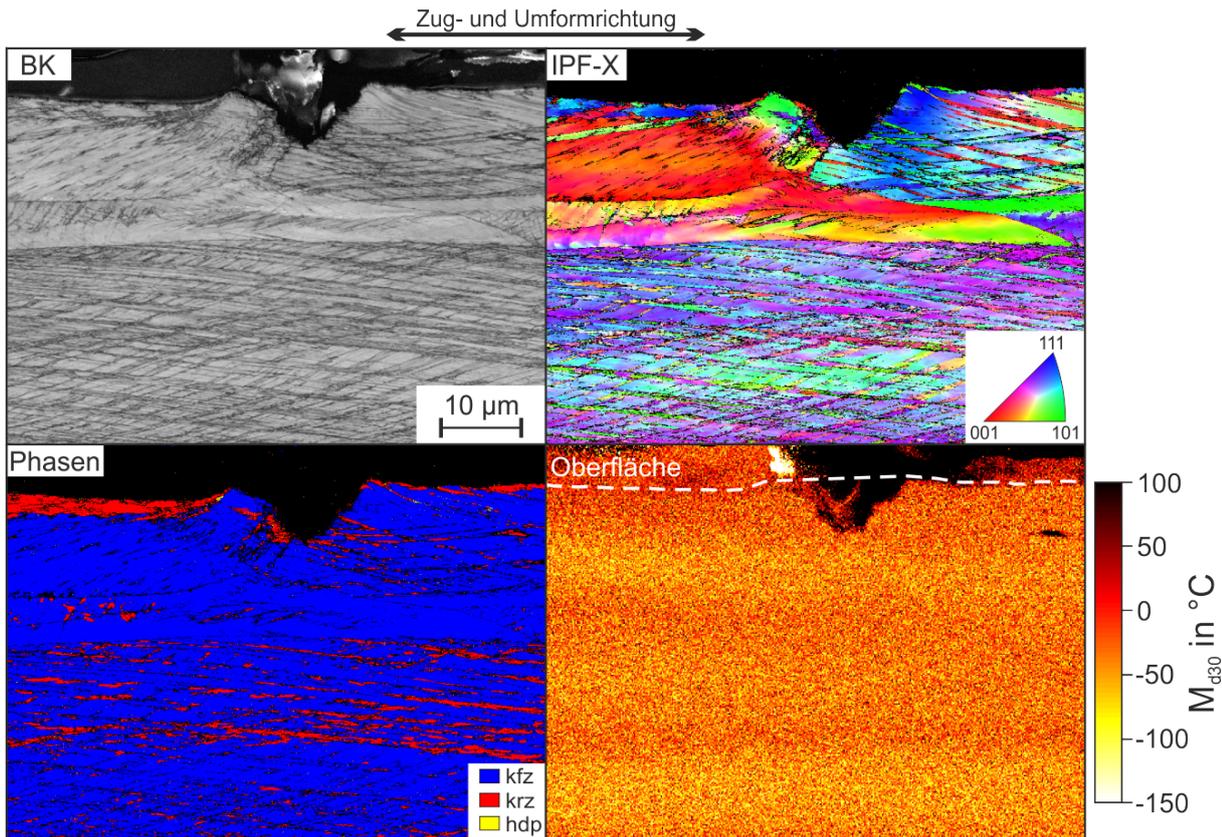


Abbildung B. 36.: Ergebnisse der EBSD- und EDX-Untersuchungen im Bereich eines sekundären Risses im Stahl W11-ESU nach der Zugprüfung in Wasserstoffatmosphäre (40 MPa H_2 -Druck / RT). Teilweise veröffentlicht in [308].

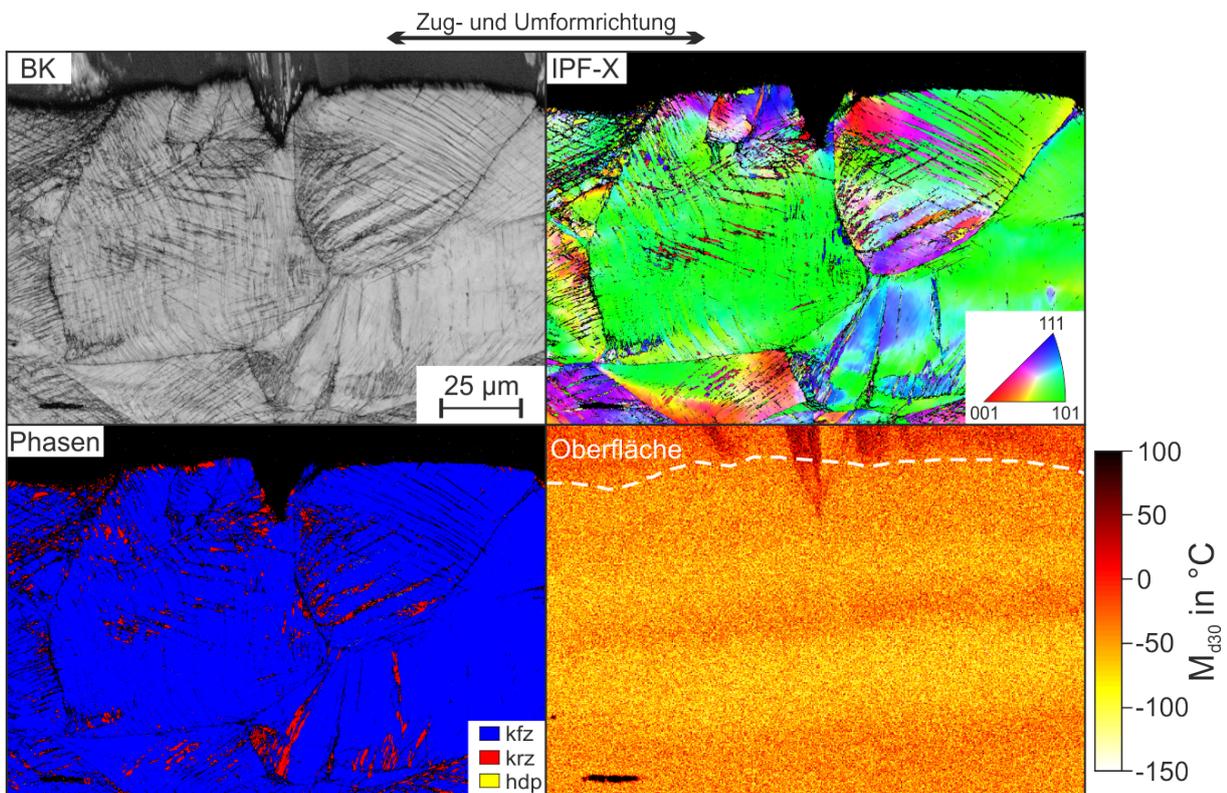


Abbildung B. 37.: Ergebnisse der EBSD- und EDX-Untersuchungen im Bereich eines sekundären Risses im Stahl W11-ESU nach der Zugprüfung in Wasserstoffatmosphäre (40 MPa H_2 -Druck / RT).

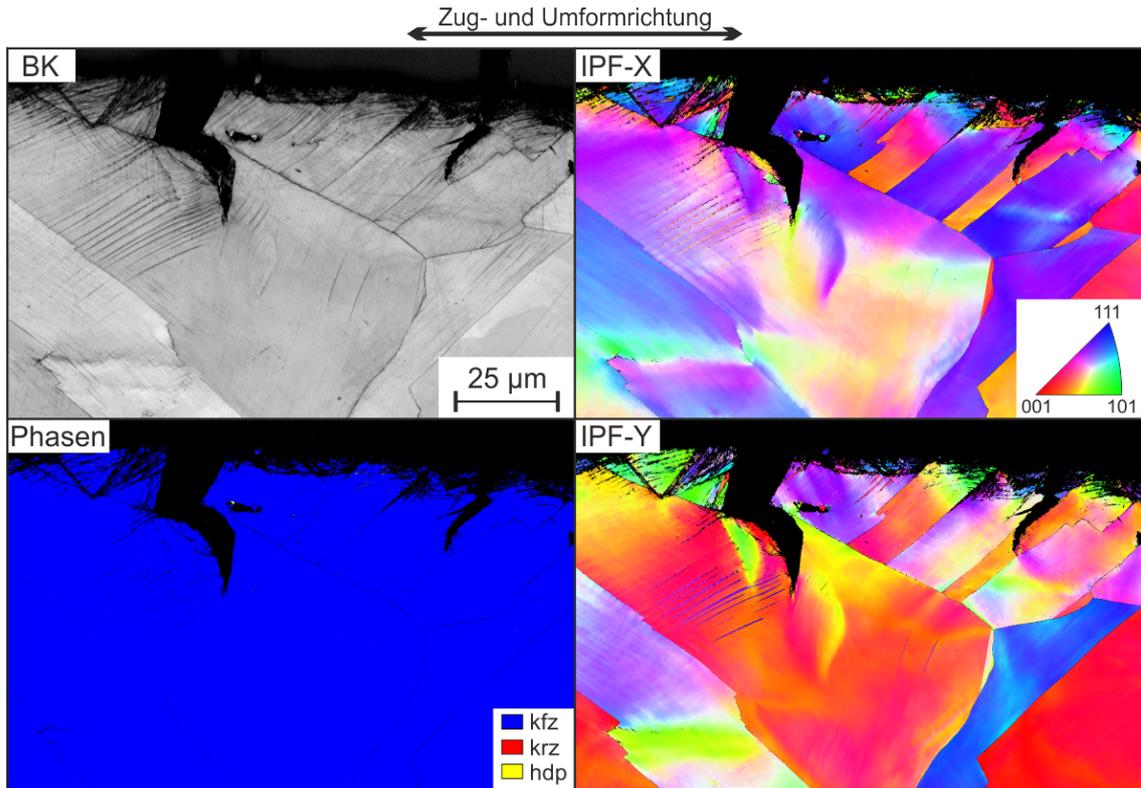


Abbildung B. 38.: Ergebnisse der EBSD- und EDX-Untersuchungen im Bereich sekundärer Risse im Stahl CN0.96 nach der Zugprüfung in Wasserstoffatmosphäre (40 MPa H₂-Druck / RT).

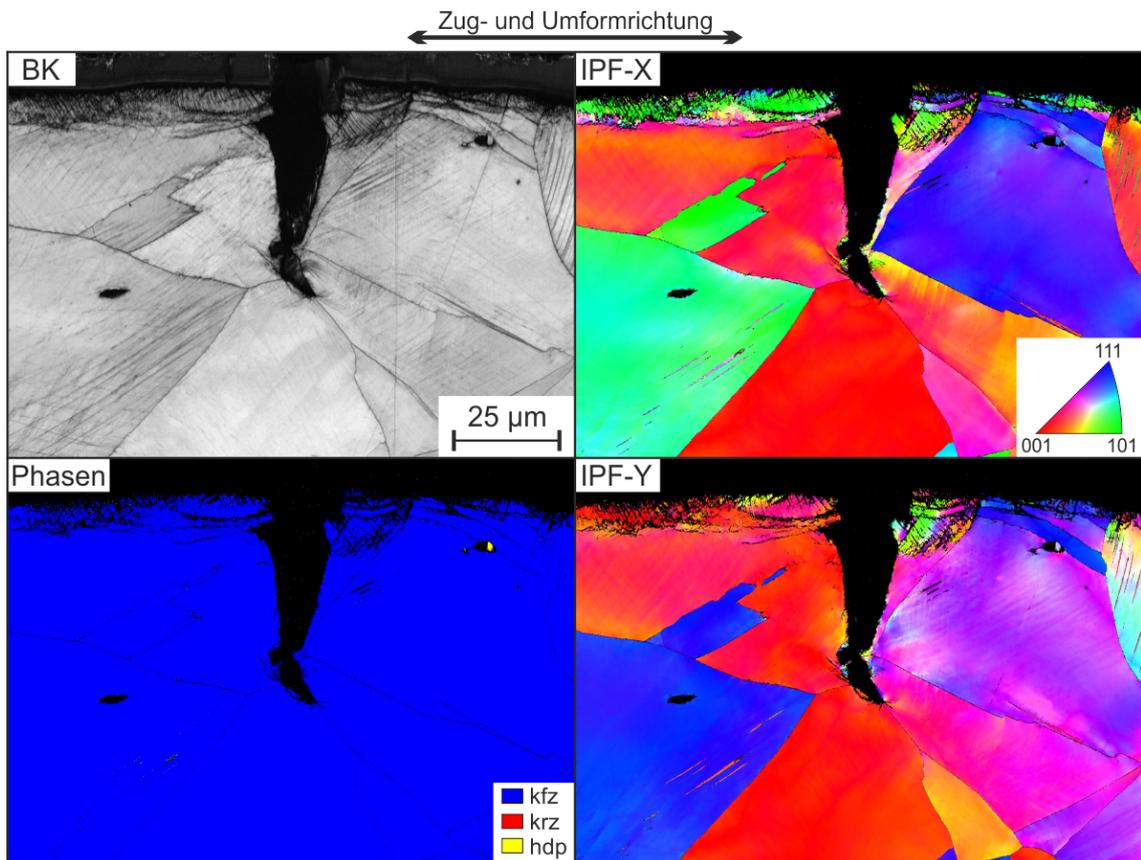


Abbildung B. 39.: Ergebnisse der EBSD- und EDX-Untersuchungen im Bereich eines sekundären Risses im Stahl CN0.96 nach der Zugprüfung in Wasserstoffatmosphäre (40 MPa H₂-Druck / RT).

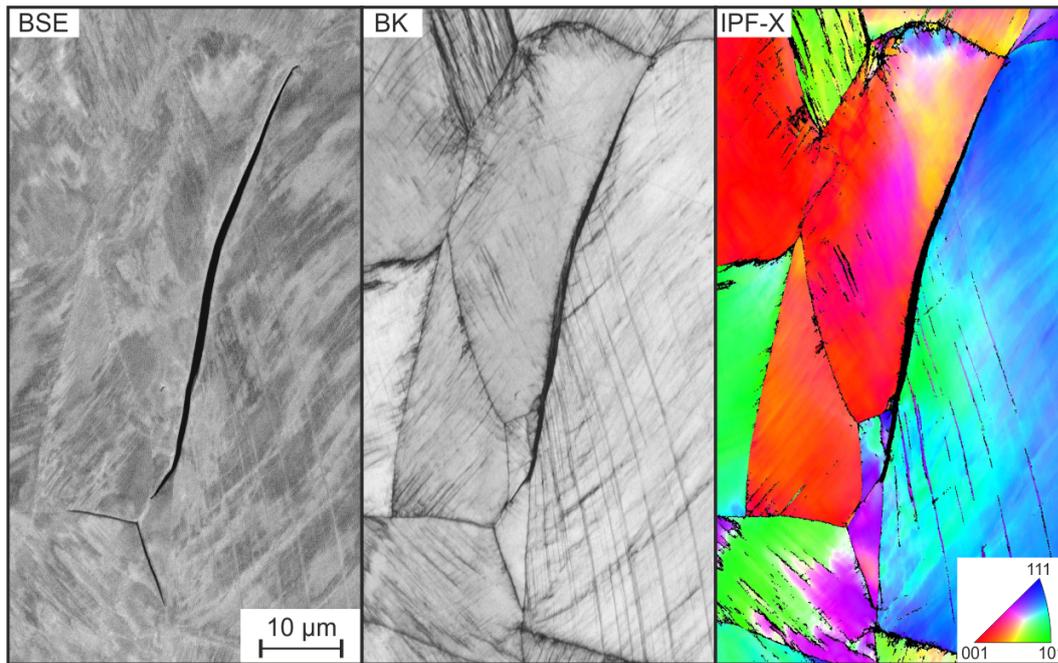


Abbildung B. 40.: Ergebnisse der EBSD- und EDX-Untersuchungen im Bereich eines sekundären Risses ohne erkennbare Verbindung zur Probenoberfläche im Stahl CN0.96 nach der Zugprüfung in Wasserstoffatmosphäre (40 MPa H₂-Druck / RT).

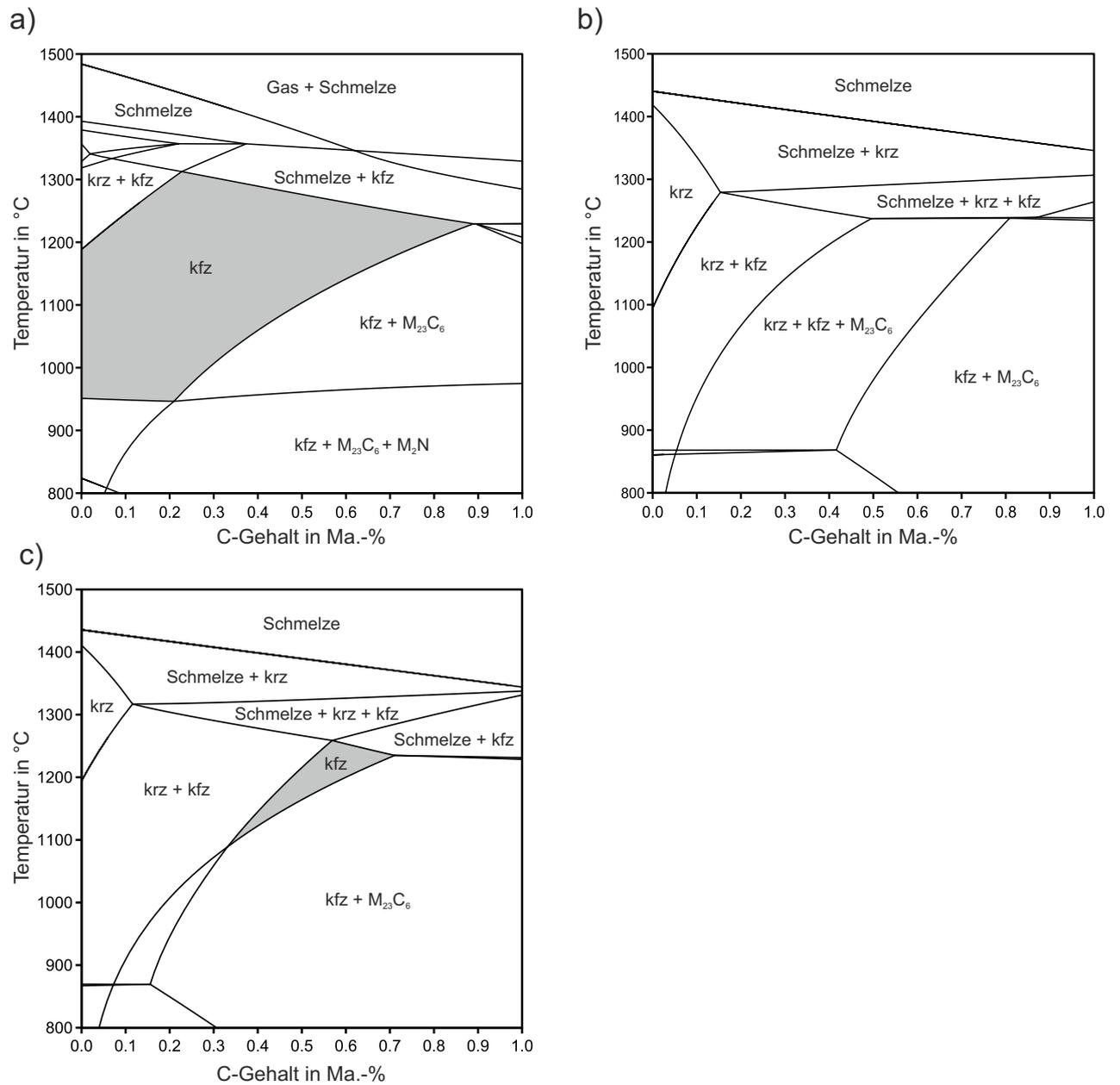


Abbildung B. 41.: Quasisbinäre Zustandsdiagramme a) des Stahls CN0.96, b) des Stahls CN0.96 ohne Stickstoff und c) des Stahls C0.55. Das Austenitgebiet (kfz) ist grau eingefärbt. Veröffentlicht in [371].

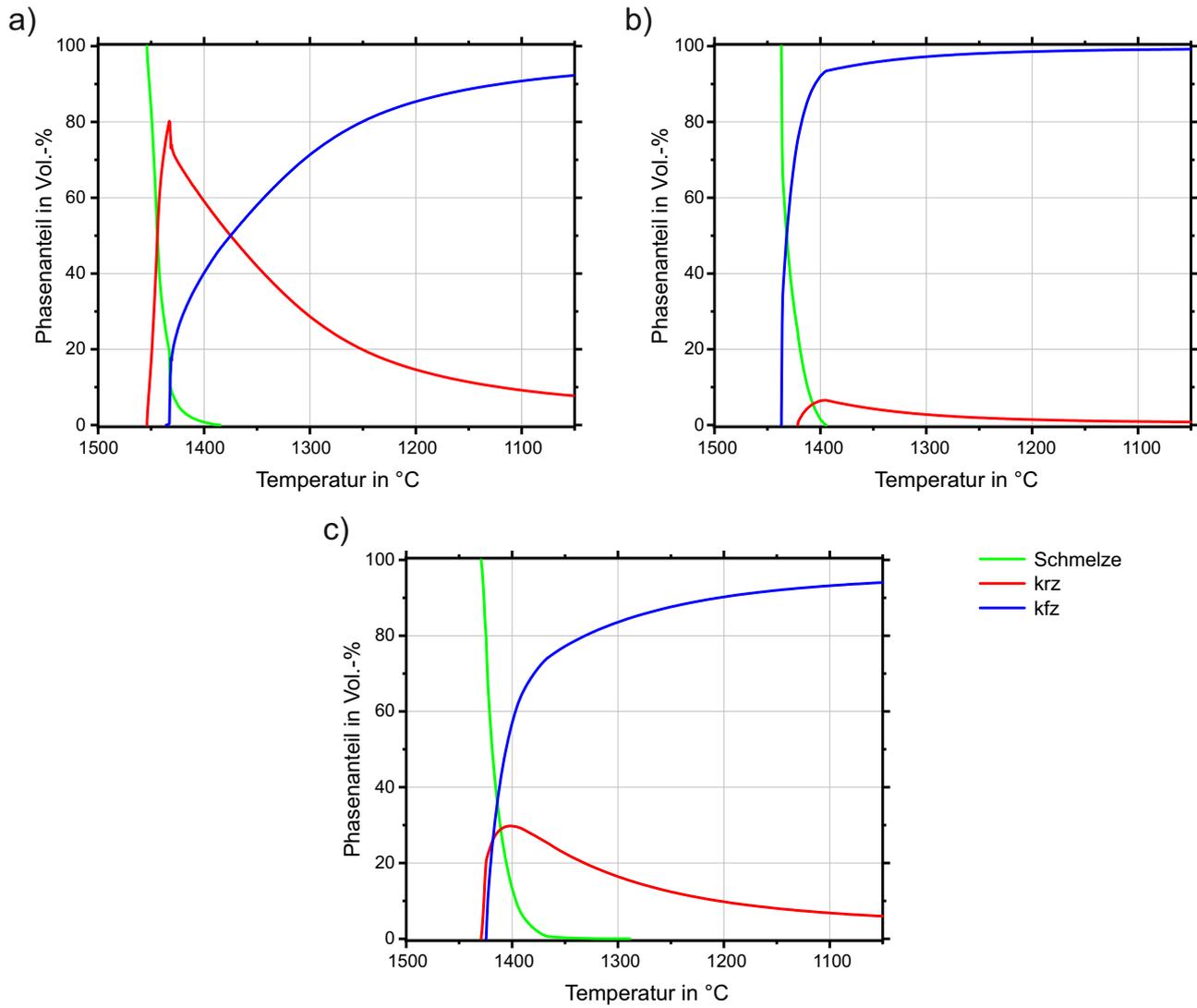


Abbildung B. 42.: Phasenfeldsimulation der Phasengehalte der Stähle a) AISI 304L, b) AISI 305L und c) AISI 316L für eine Abkühlgeschwindigkeit von $\dot{T}=1$ K/s.

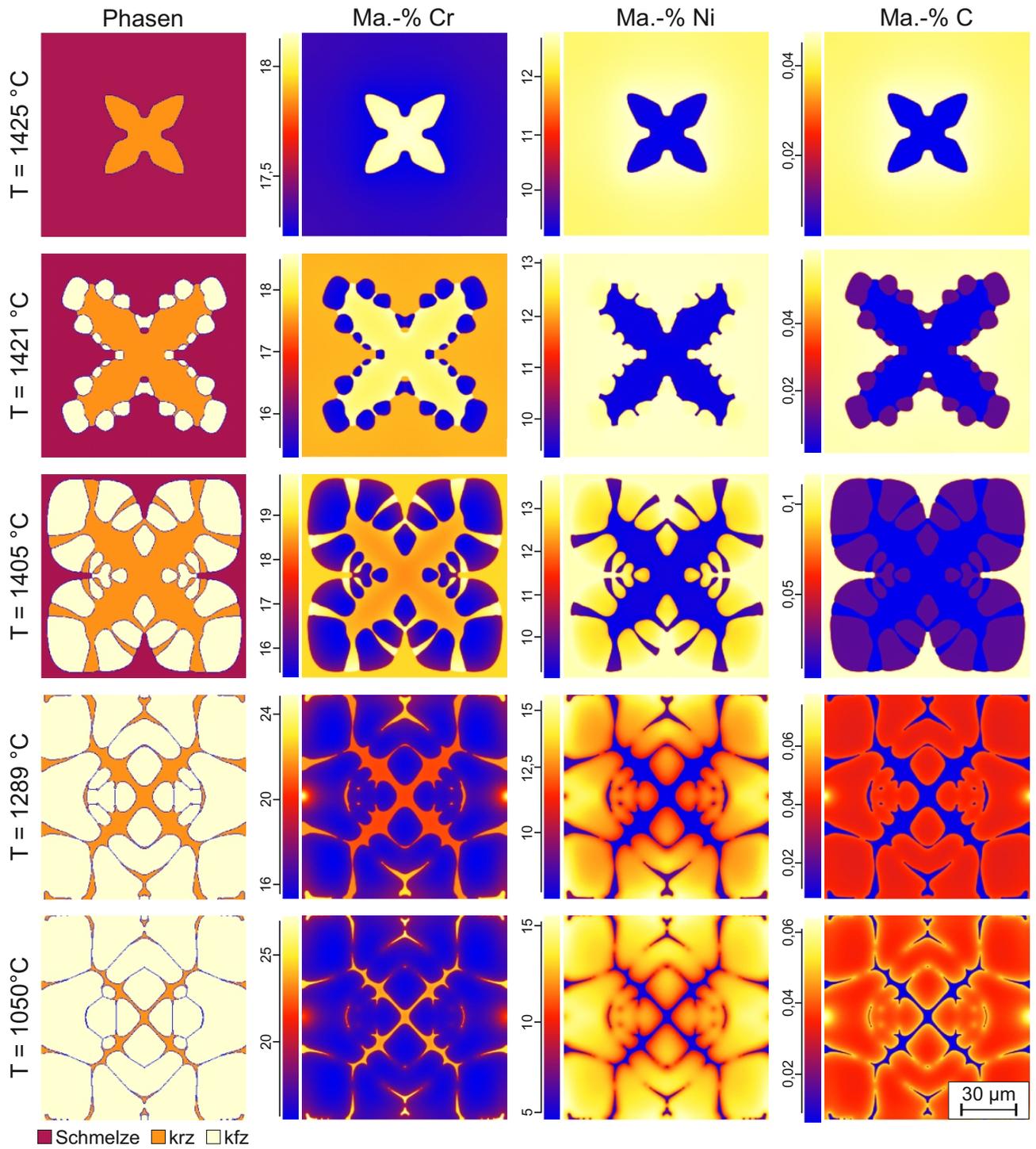


Abbildung B. 43.: Phasenfeldsimulation des Erstarrungsprozesses des Stahls AISI 316L mit $\dot{T}=1$ K/s, dargestellt anhand der Verteilung der Phasen und der Legierungselemente Cr, Ni und C.

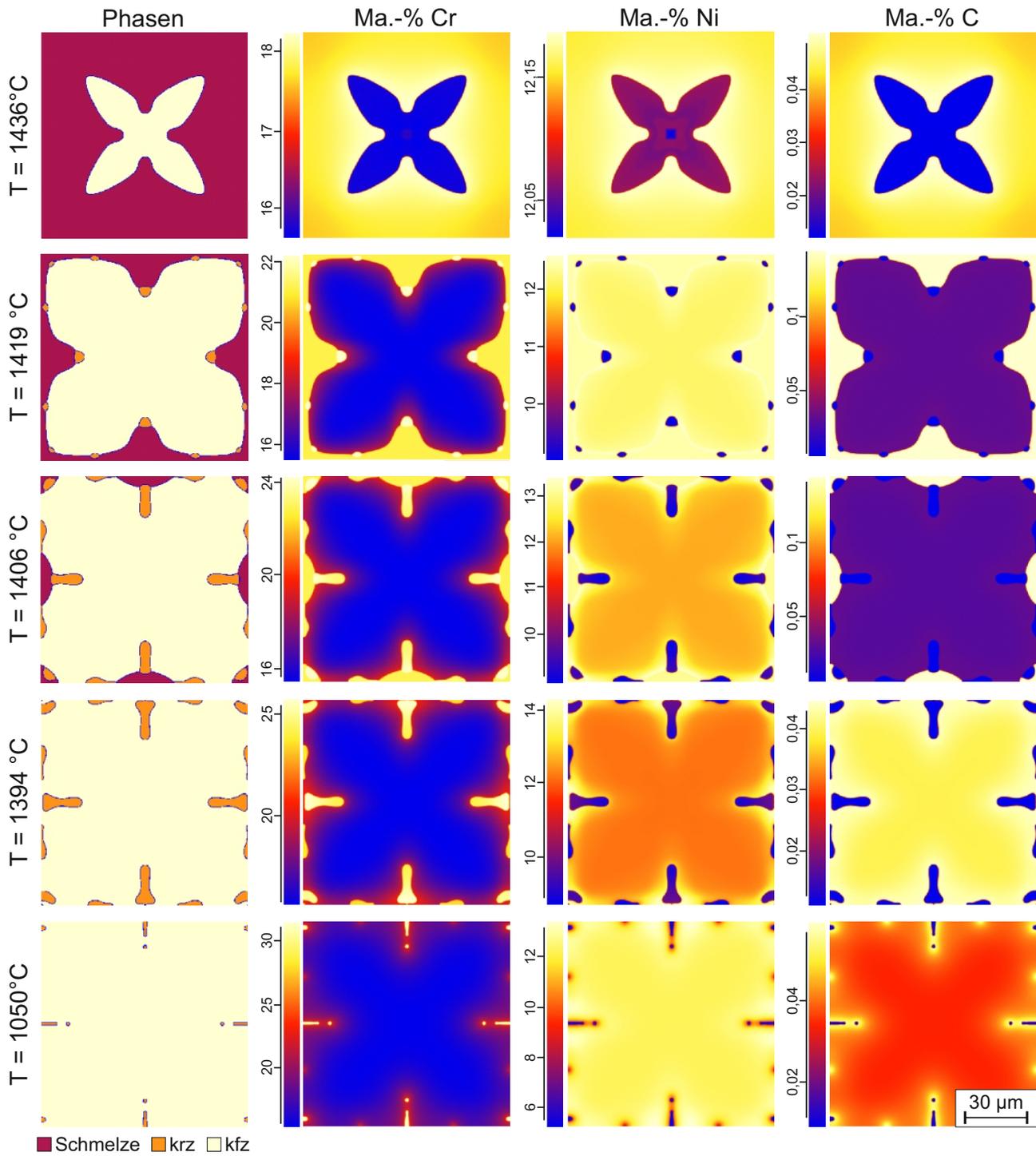


Abbildung B. 44.: Phasenfeldsimulation des Erstarrungsprozesses des Stahls AISI 305L mit $\dot{T}=1$ K/s, dargestellt anhand der Verteilung der Phasen und der Legierungselemente Cr, Ni und C.

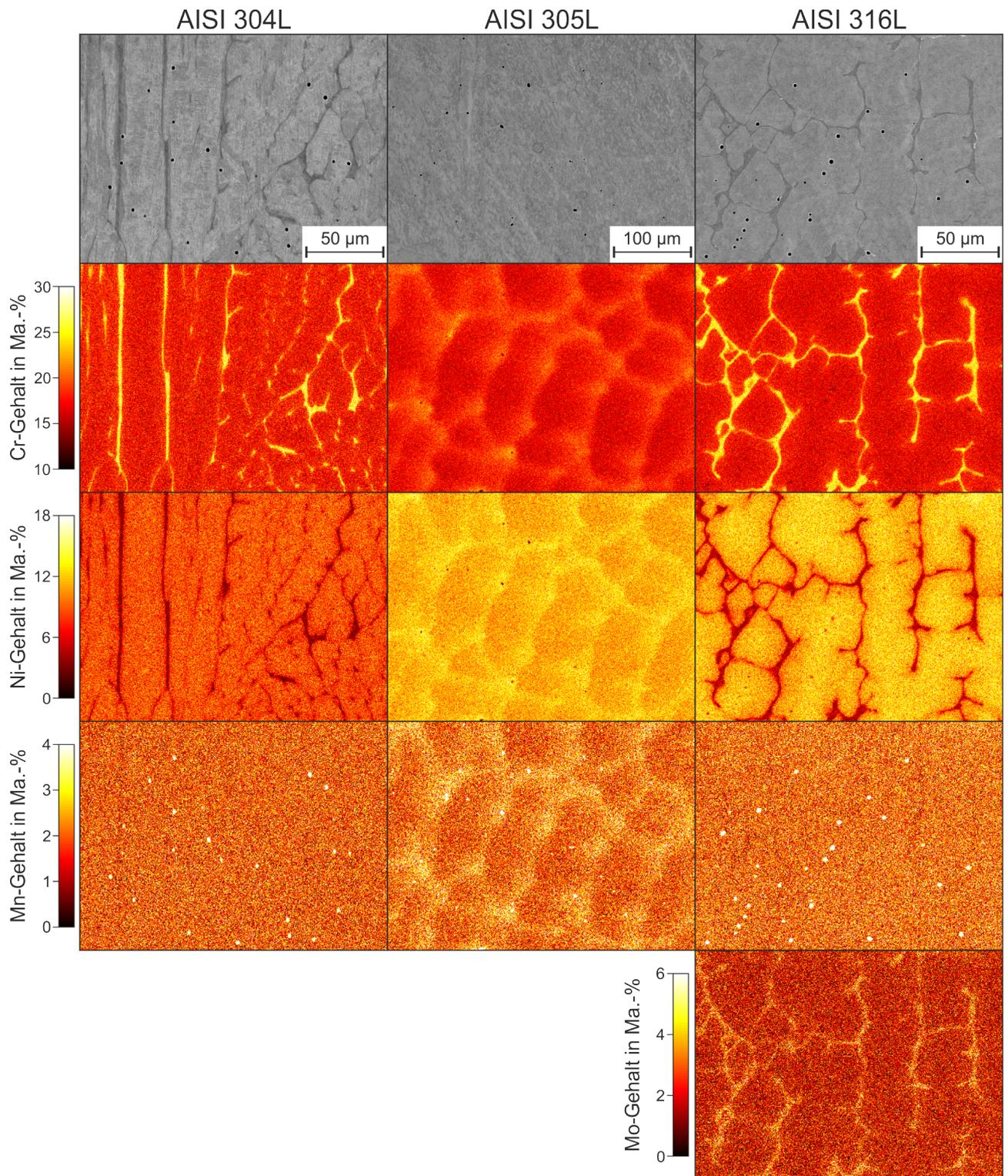


Abbildung B. 45.: BSE-Gefügaufnahmen der Stähle AISI 304L, AISI 305L und AISI 316L im Gusszustand mit der lokalen Verteilung der Legierungselemente Cr, Ni, Mn und Mo.

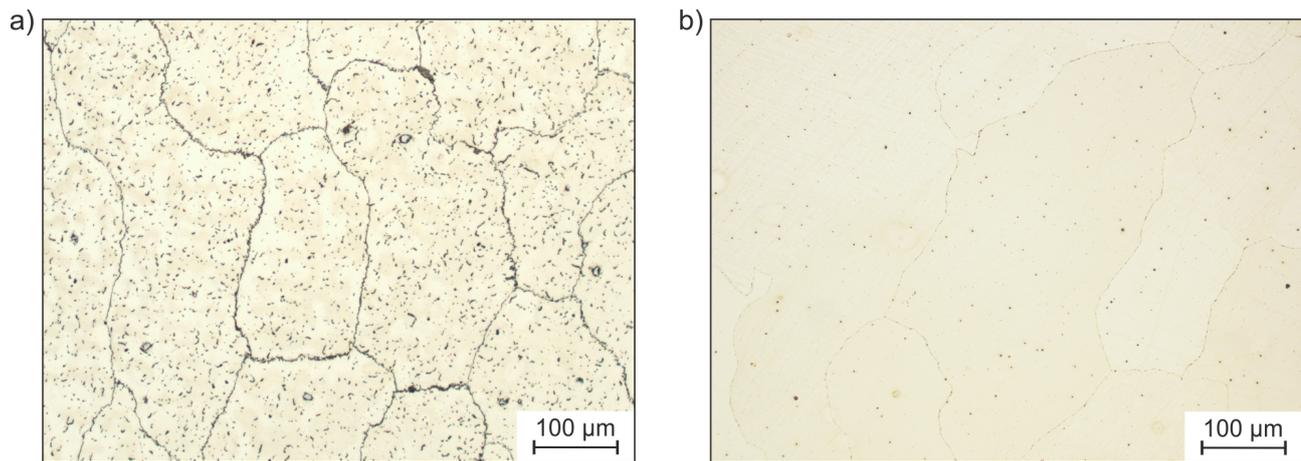


Abbildung B. 46.: Lichtmikroskopische Gefügeaufnahmen des Stahls C0.55 a) im Gusszustand und b) nach achtstündigem Lösungsglühen ($T=1200\text{ °C}$). Teilweise veröffentlicht in [371].

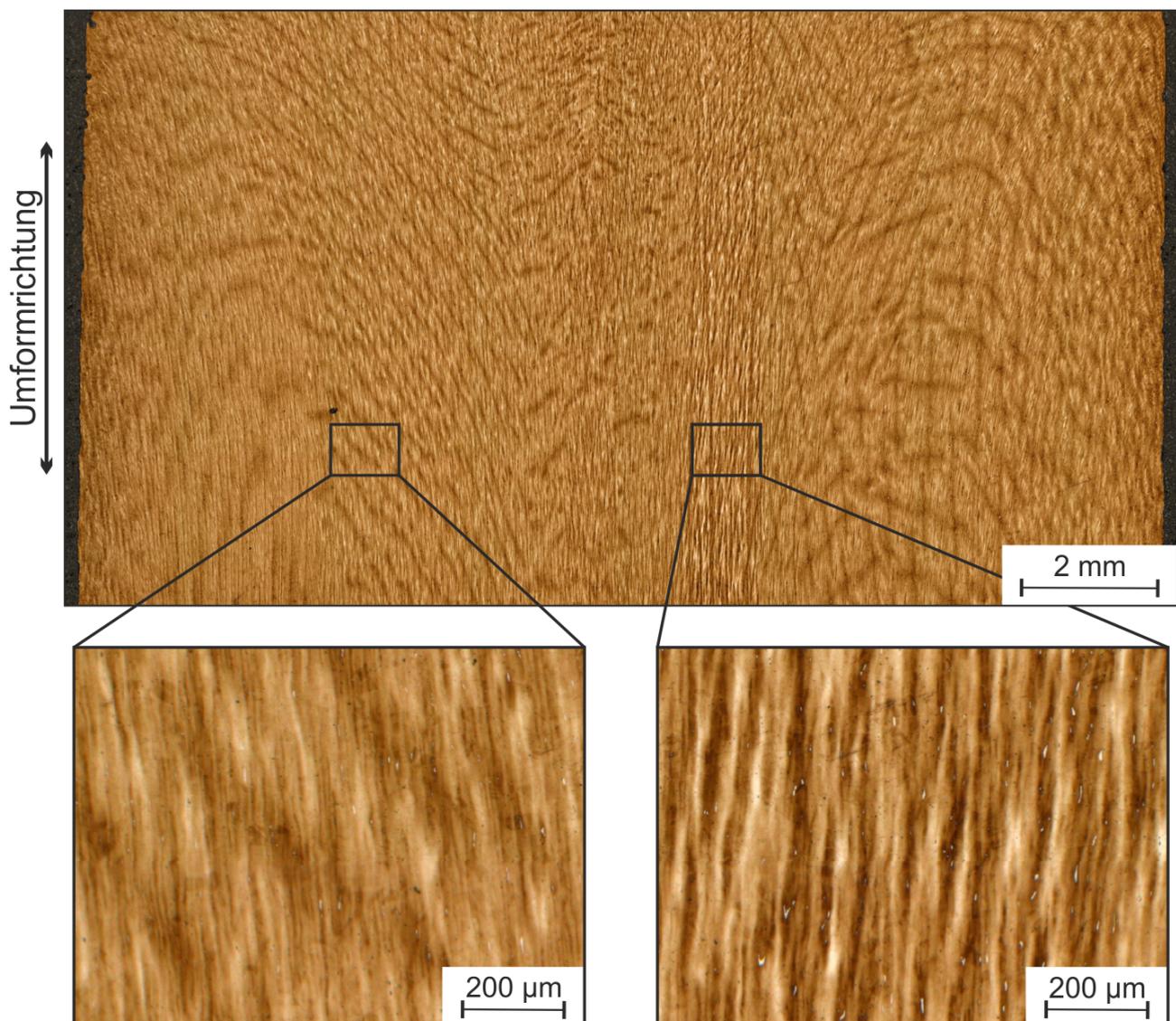


Abbildung B. 47.: Lichtmikroskopische Gefügeaufnahmen des Stahls AISI 316L im umgeformten und lösungsgelöhten Zustand. Durch Farbniederschlagätzung nach Lichtenegger und Bloech sind Seigerungen anhand unterschiedlich starker Einfärbungen erkennbar.

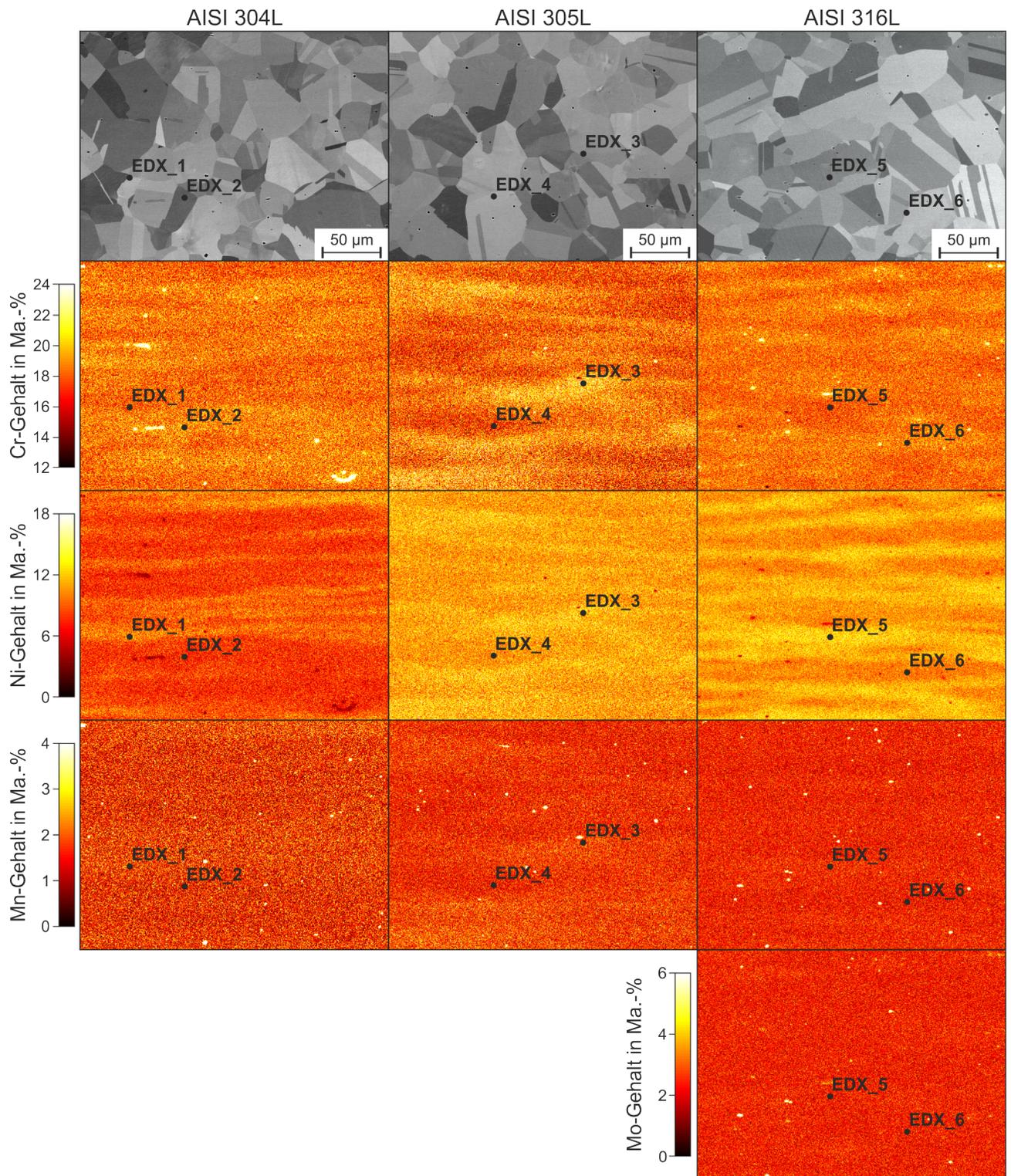


Abbildung B. 48.: BSE-Gefügeaufnahmen der Stähle AISI 304L, AISI 305L und AISI 316L im umgeformten und lösungsgeglühten Zustand mit der lokalen Verteilung der Legierungselemente Cr, Ni, Mn und Mo.

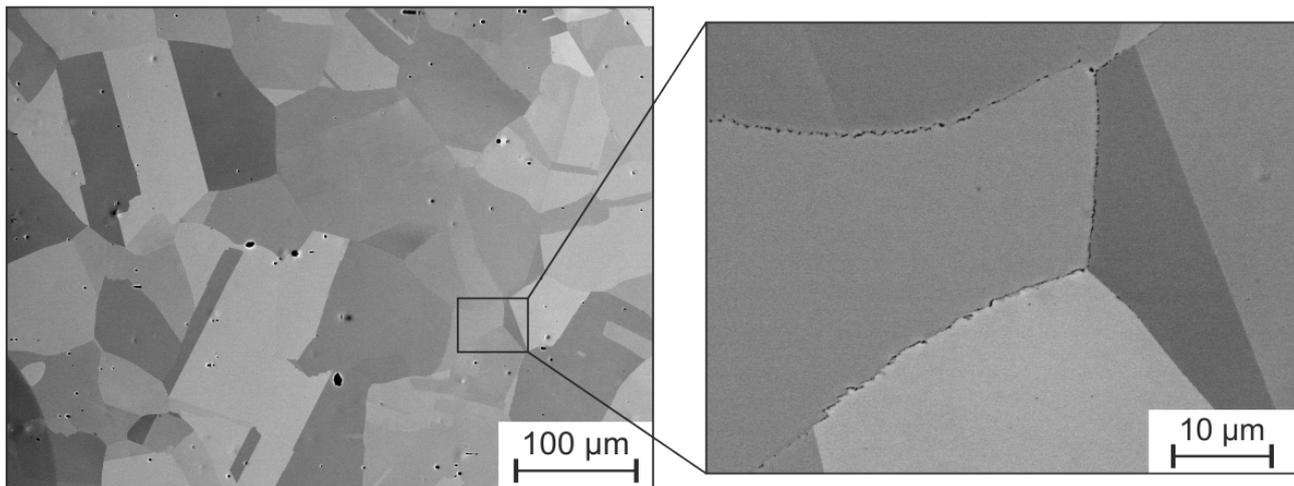


Abbildung B. 49.: BSE-Gefügeaufnahmen des Stahls C0.55 im umgeformten und lösungsgeglühten Zustand.

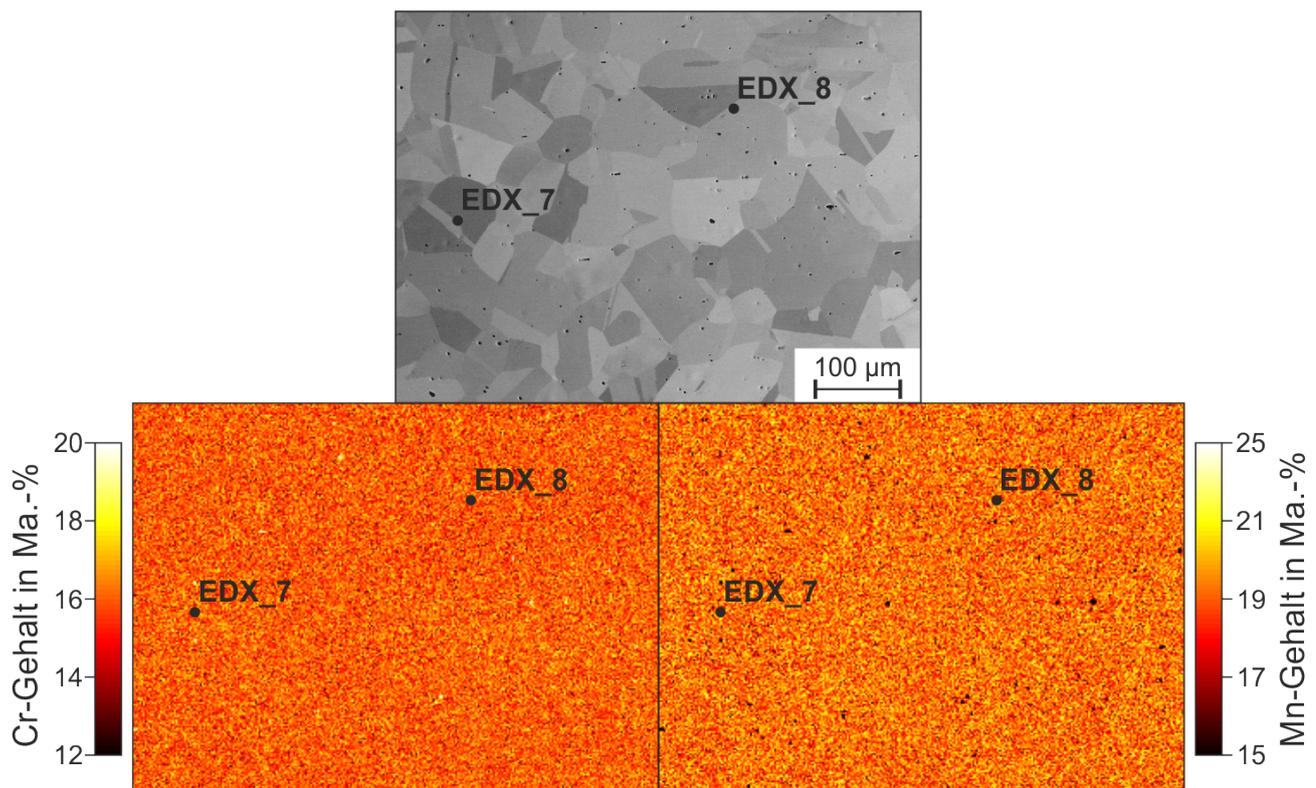


Abbildung B. 50.: BSE-Gefügeaufnahmen des Stahls C0.55 im umgeformten und lösungsgeglühten Zustand mit der lokalen Verteilung der Legierungselemente Cr und Mn.

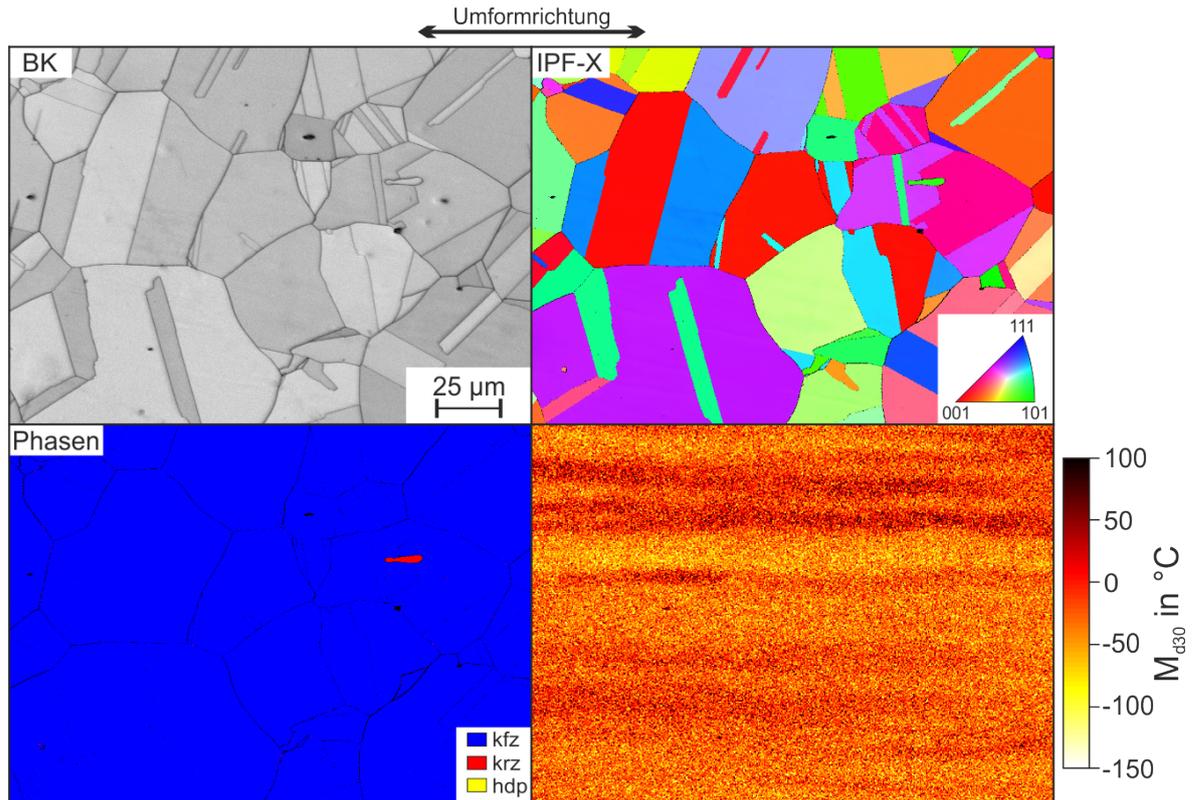


Abbildung B. 51.: Ergebnisse der EDX- und EBSD-Untersuchungen der Mikrostruktur des Stahls AISI 304L im lösungsgeglühten Zustand.

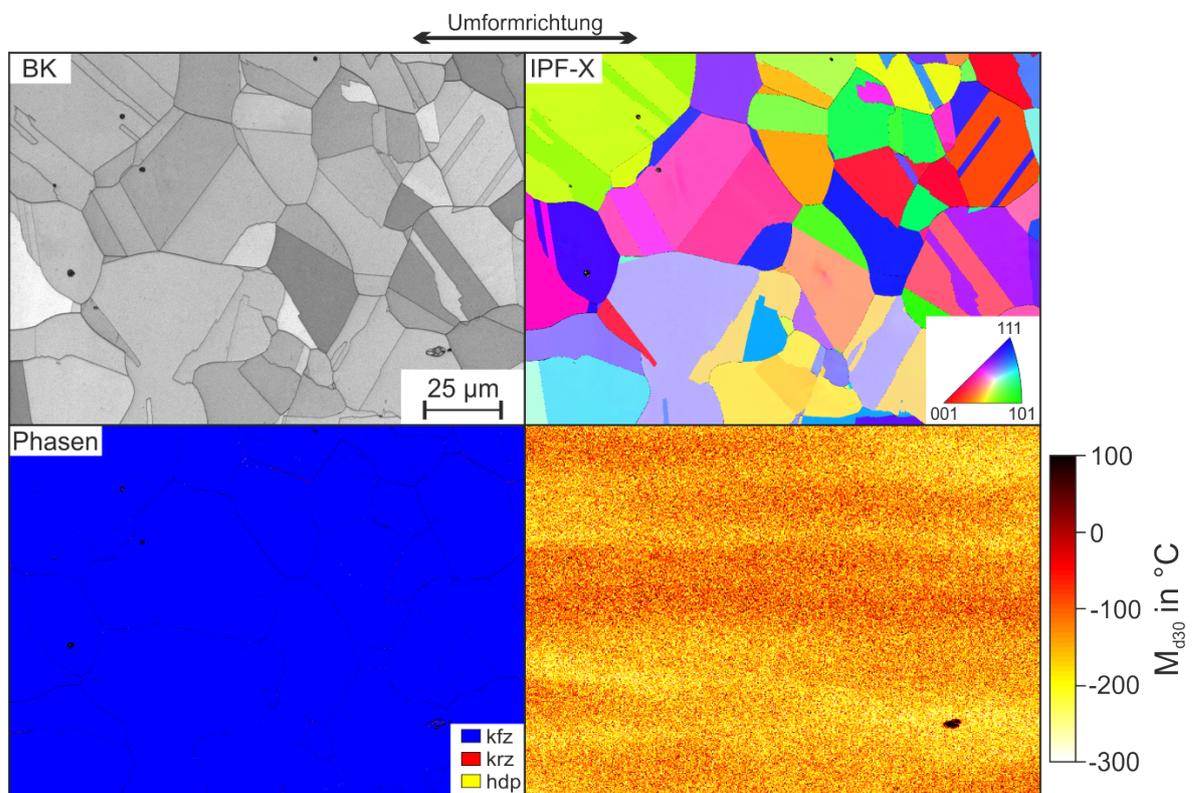


Abbildung B. 52.: Ergebnisse der EDX- und EBSD-Untersuchungen der Mikrostruktur des Stahls AISI 305L im lösungsgeglühten Zustand.

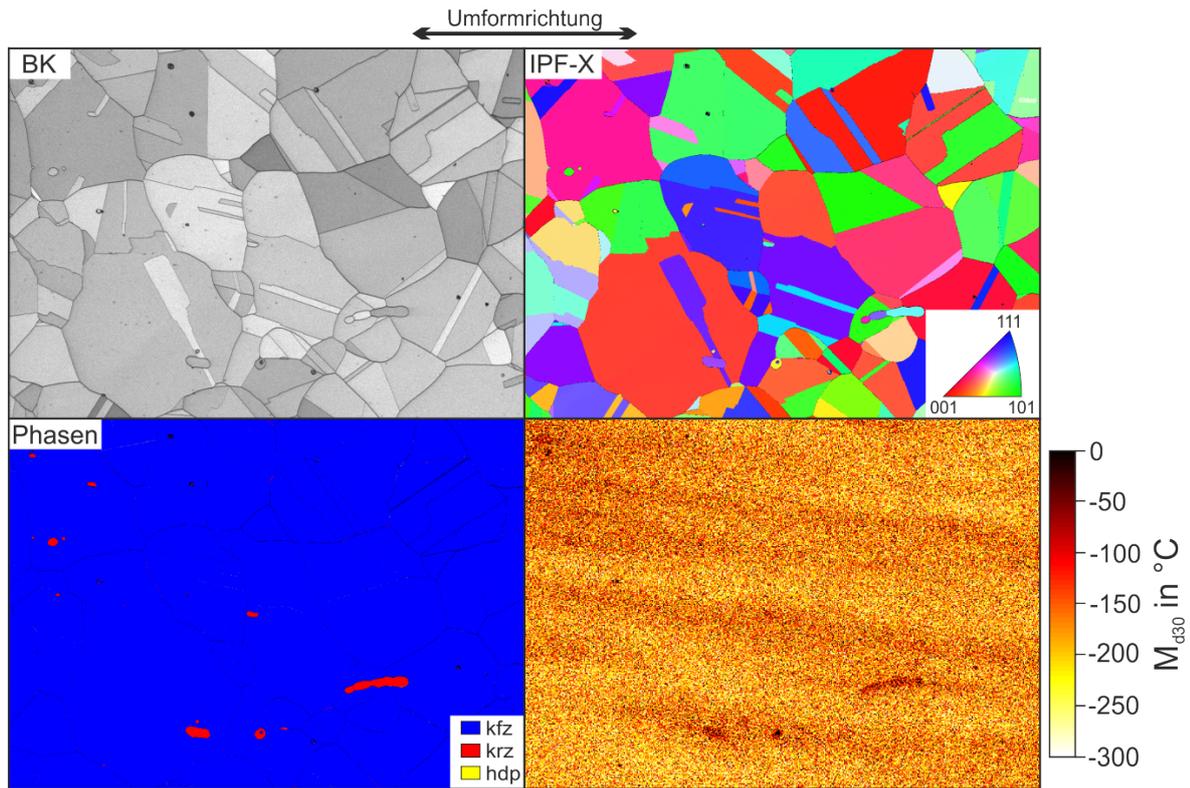


Abbildung B. 53.: Ergebnisse der EDX- und EBSD-Untersuchungen der Mikrostruktur des Stahls AISI 316L im lösungsgeglühten Zustand.

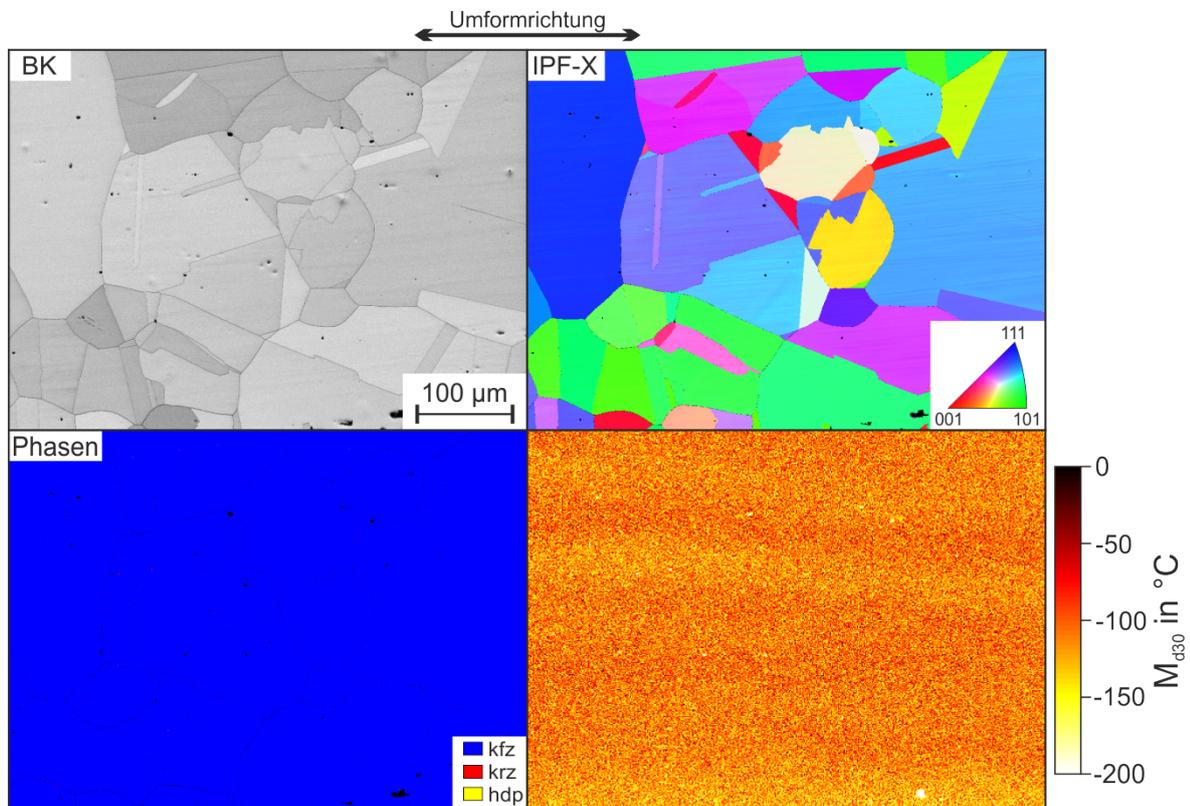


Abbildung B. 54.: Ergebnisse der EDX- und EBSD-Untersuchungen der Mikrostruktur des Stahls C0.55 im lösungsgeglühten Zustand.

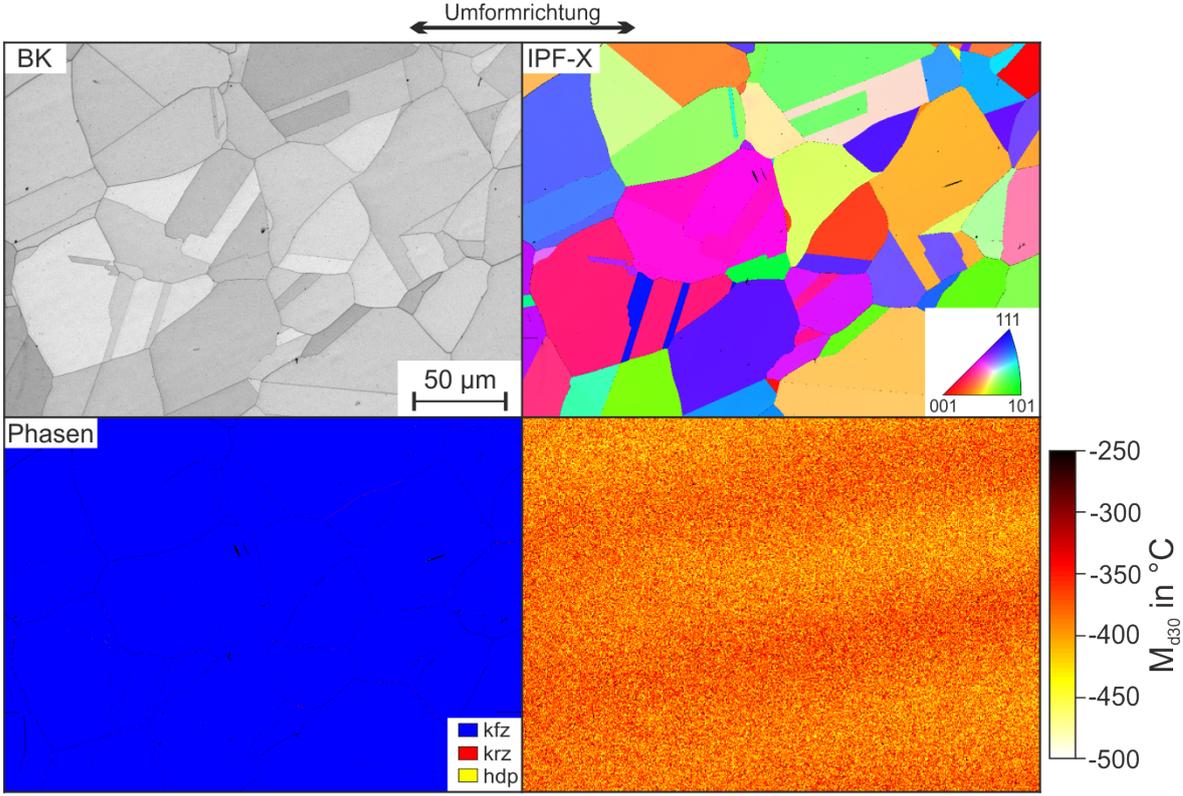


Abbildung B. 55.: Ergebnisse der EDX- und EBSD-Untersuchungen der Mikrostruktur des Stahls CN0.96 im lösungsgeglühten Zustand.

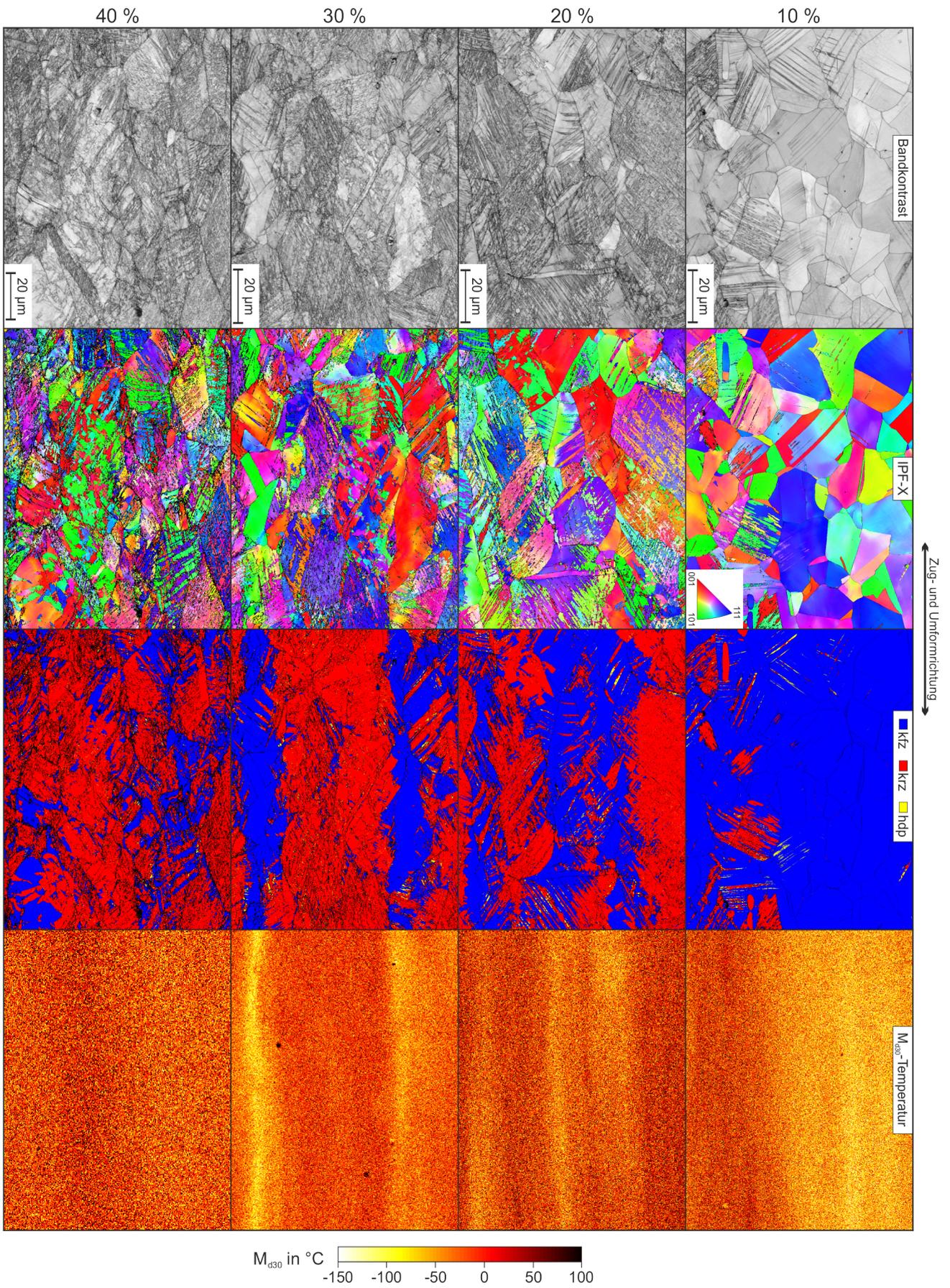


Abbildung B. 56.: Ergebnisse der EDX- und EBSD-Untersuchungen der Mikrostruktur des Stahls AISI 304L in unterschiedlichen Stadien plastischer Dehnung.

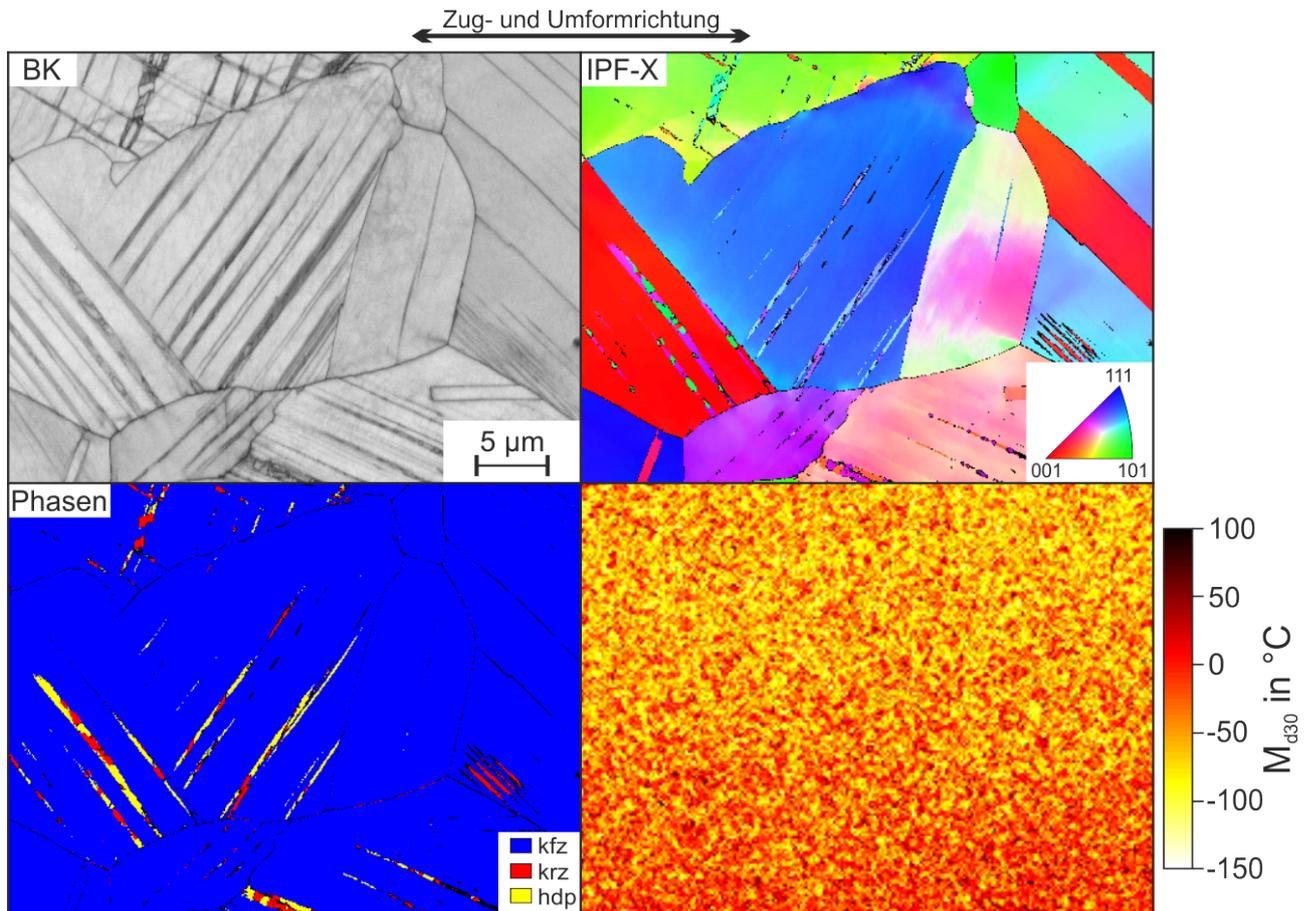


Abbildung B. 57.: Ausschnittvergrößerung der Ergebnisse der EDX- und EBSD-Untersuchungen der Mikrostruktur des Stahls AISI 304L nach 10 % plastischer Dehnung.

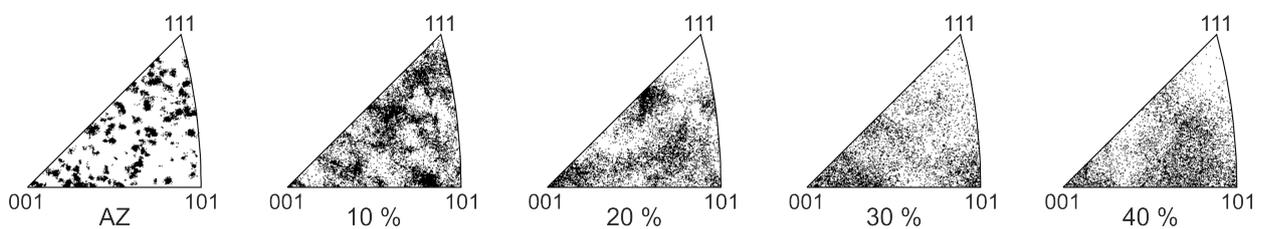


Abbildung B. 58.: Inverse Polfiguren zur Visualisierung der kristallografischen Orientierungen der austenitischen Gefügebereiche in X-Richtung des Probenkoordinatensystems in dem Stahl AISI 304L in verschiedenen Stadien plastischer Dehnung.

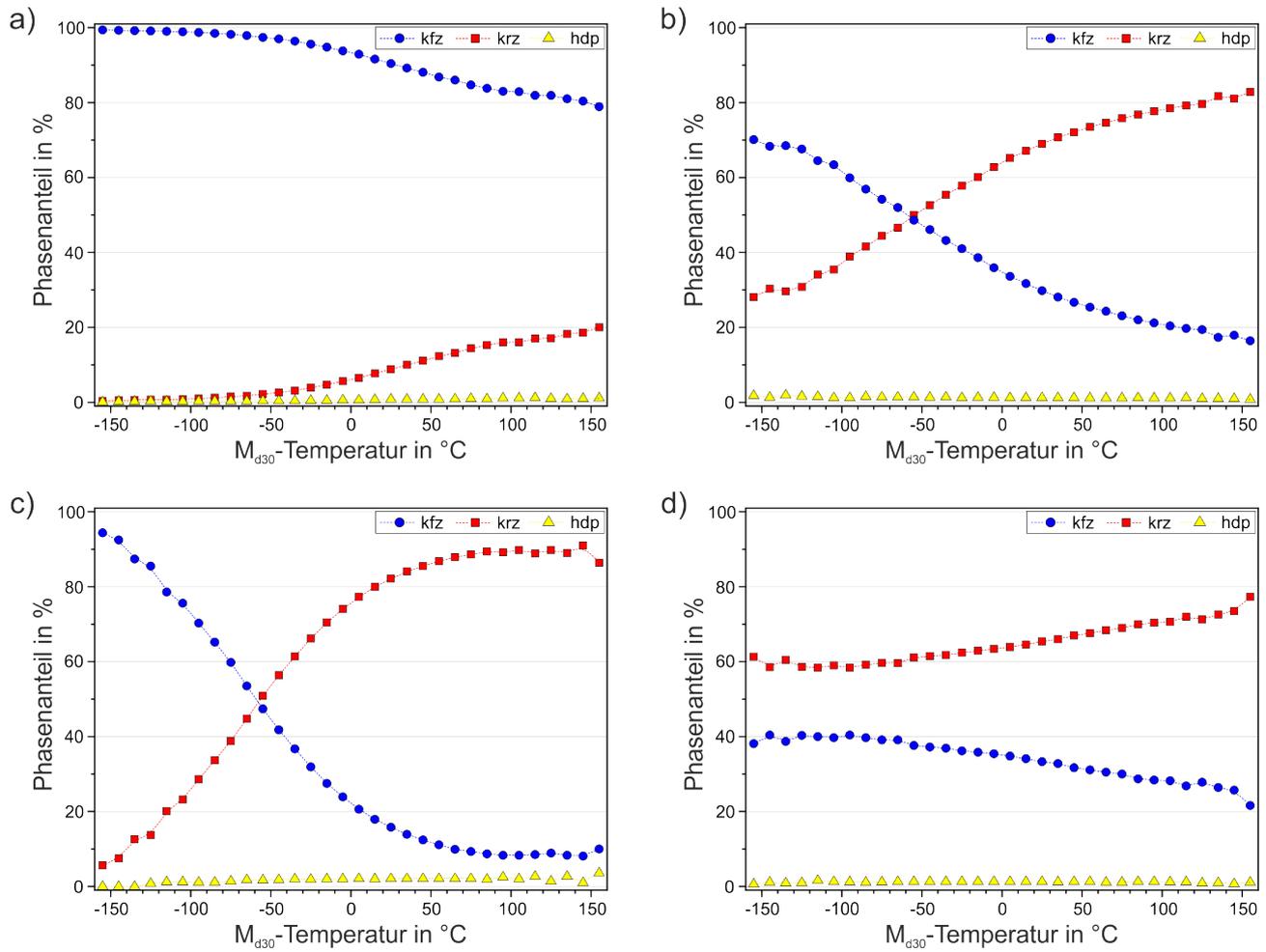


Abbildung B. 59.: Zusammenhang zwischen der lokalen Austenitstabilität (M_{d30} -Temperatur) und dem Vorliegen von kfz, krz und hdp Phase der Mikrostruktur des Stahls AISI 304L in unterschiedlichen Stadien plastischer Dehnung.

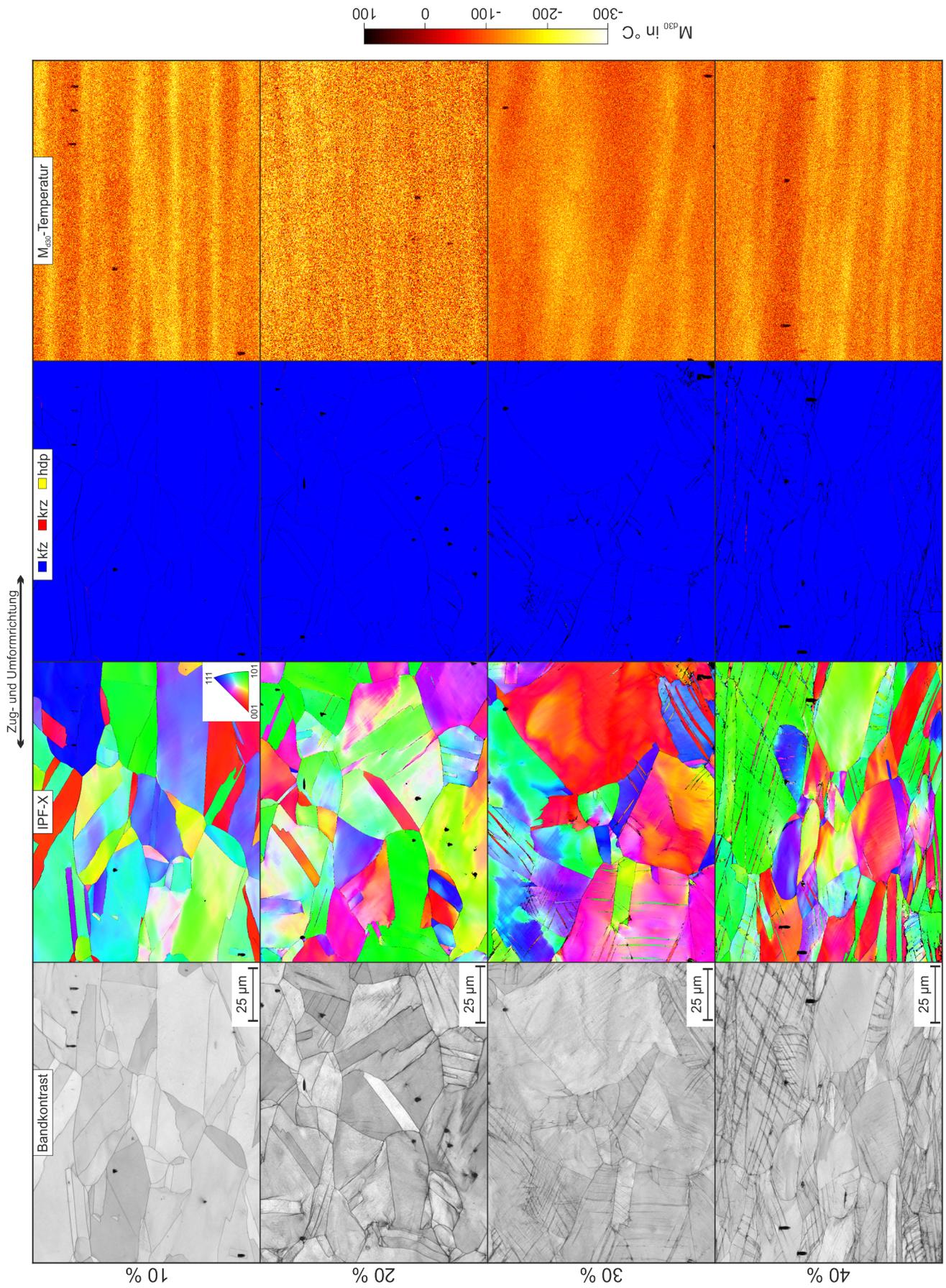
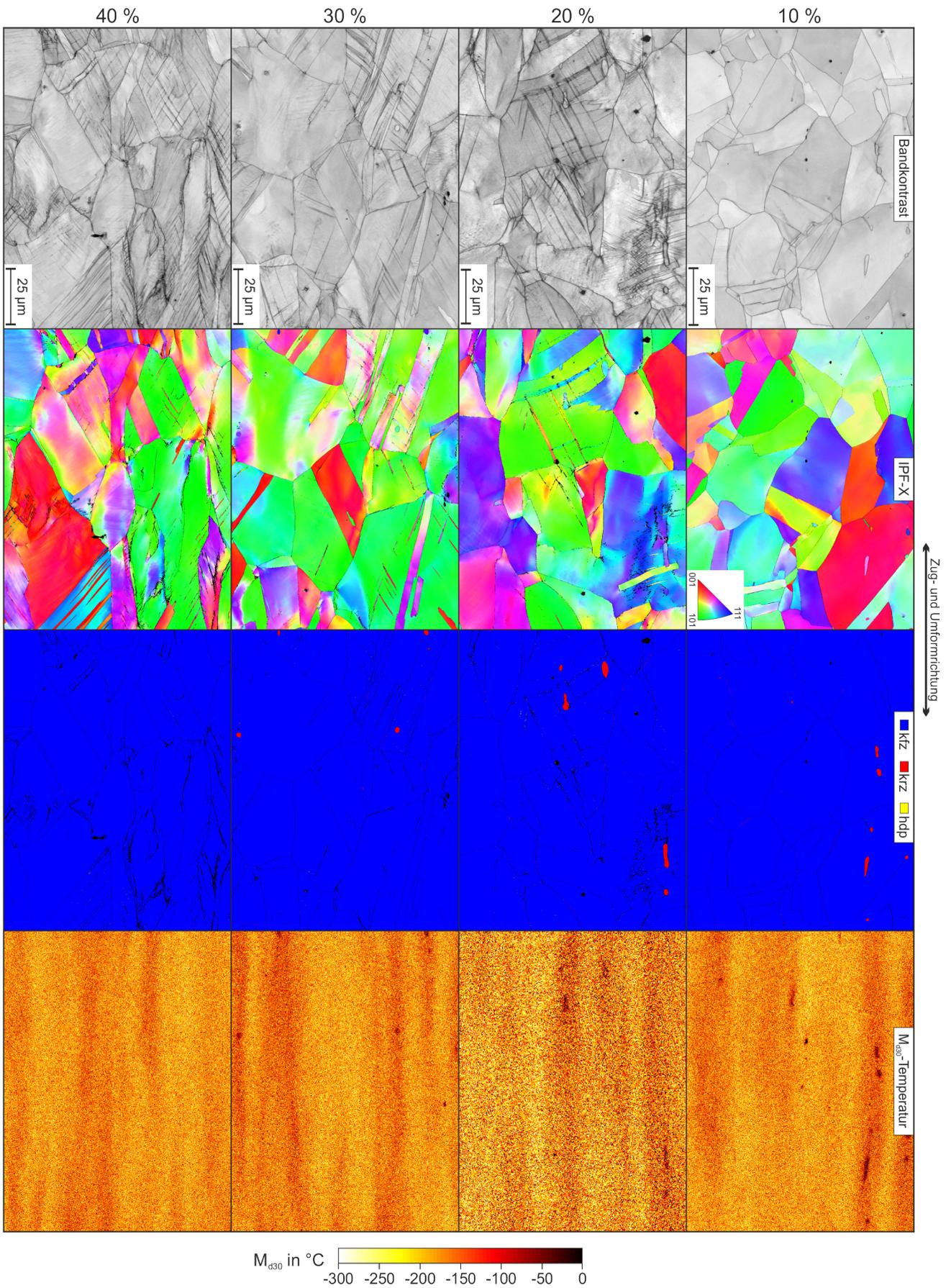


Abbildung B. 60.: Ergebnisse der EDX- und EBSD-Untersuchungen der Mikrostruktur des Stahls AISI 305L in unterschiedlichen Stadien plastischer Dehnung.

Abbildung B. 61.: Ergebnisse der EDX- und EBSD-Untersuchungen der Mikrostruktur des Stahls AISI 316L in unterschiedlichen Stadien plastischer Dehnung.



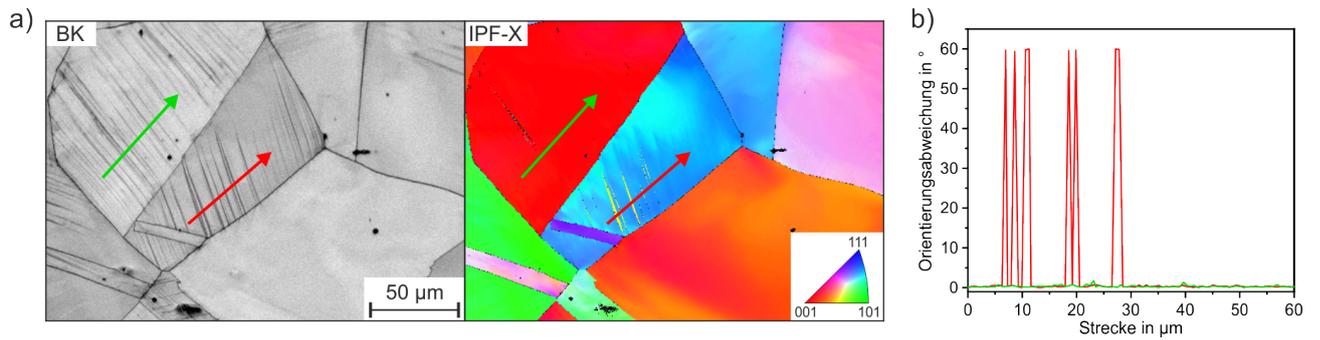


Abbildung B. 62.: a) EBSD-Aufnahmen eines Gefügebereichs mit Verformungszwillingen und Verformungsbändern in der Mikrostruktur des Stahls C0.55 nach 10 % plastischer Dehnung.

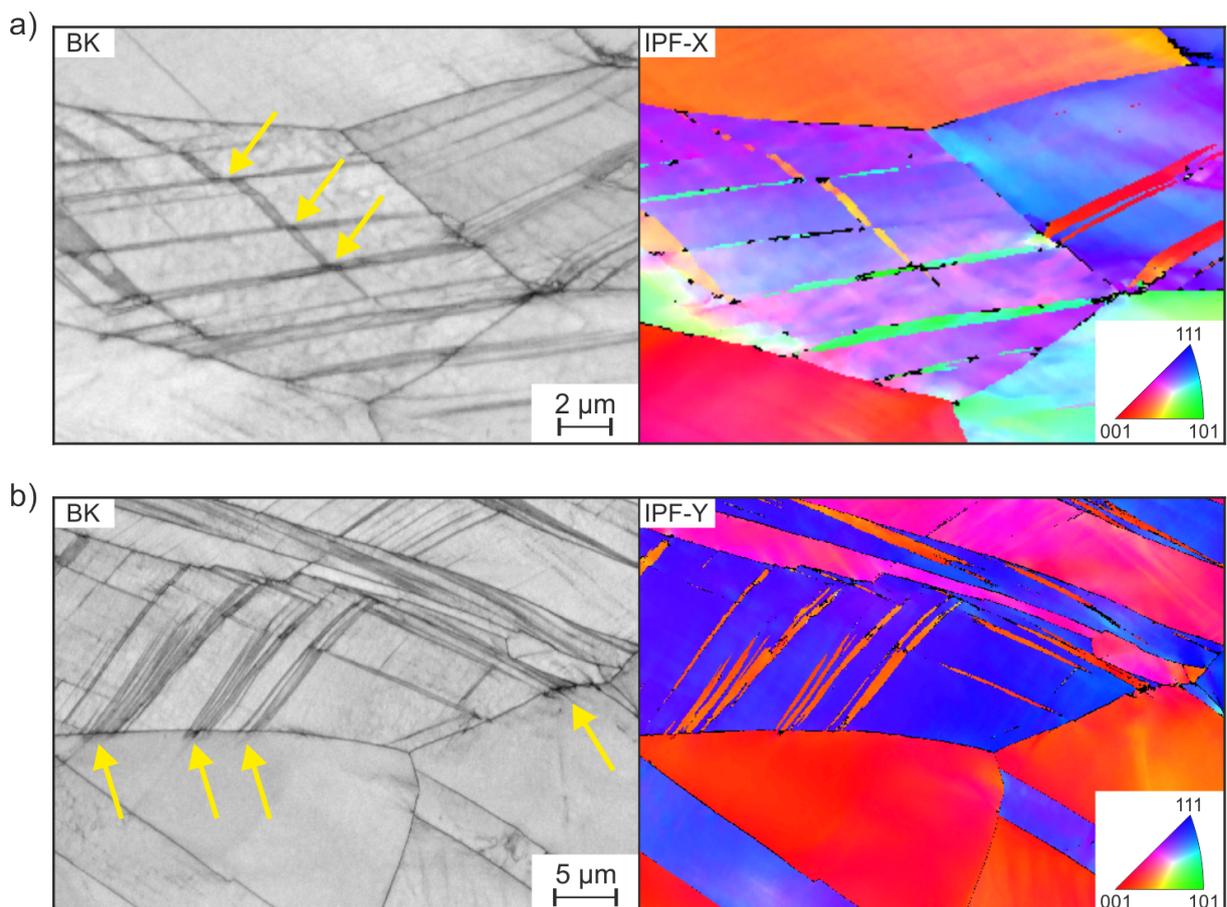


Abbildung B. 63.: Ausschnittvergrößerungen der Ergebnisse der EBSD-Untersuchungen in der plastisch verformten der Mikrostruktur Stähle a) AISI 305L und b) AISI 316L. Die Pfeile markieren in a) Schnittpunkte von Verformungszwillingen unterschiedlicher Orientierungen und in b) Schnittpunkte zwischen Verformungszwillingen und Korngrenzen.

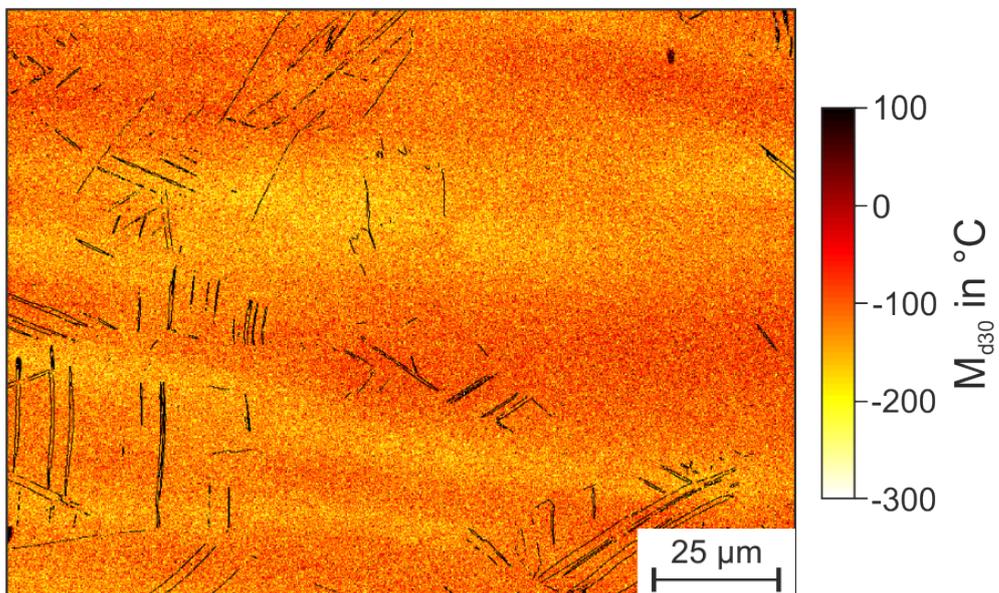


Abbildung B. 64.: Verteilung der M_{d30} -Temperatur der Mikrostruktur des Stahls AISI 305L nach 30 % plastischer Dehnung mit den Verläufen der mittels EBSD identifizierten $\Sigma 3$ -Zwillingskorngrenzen in diesem Gefügebereich.

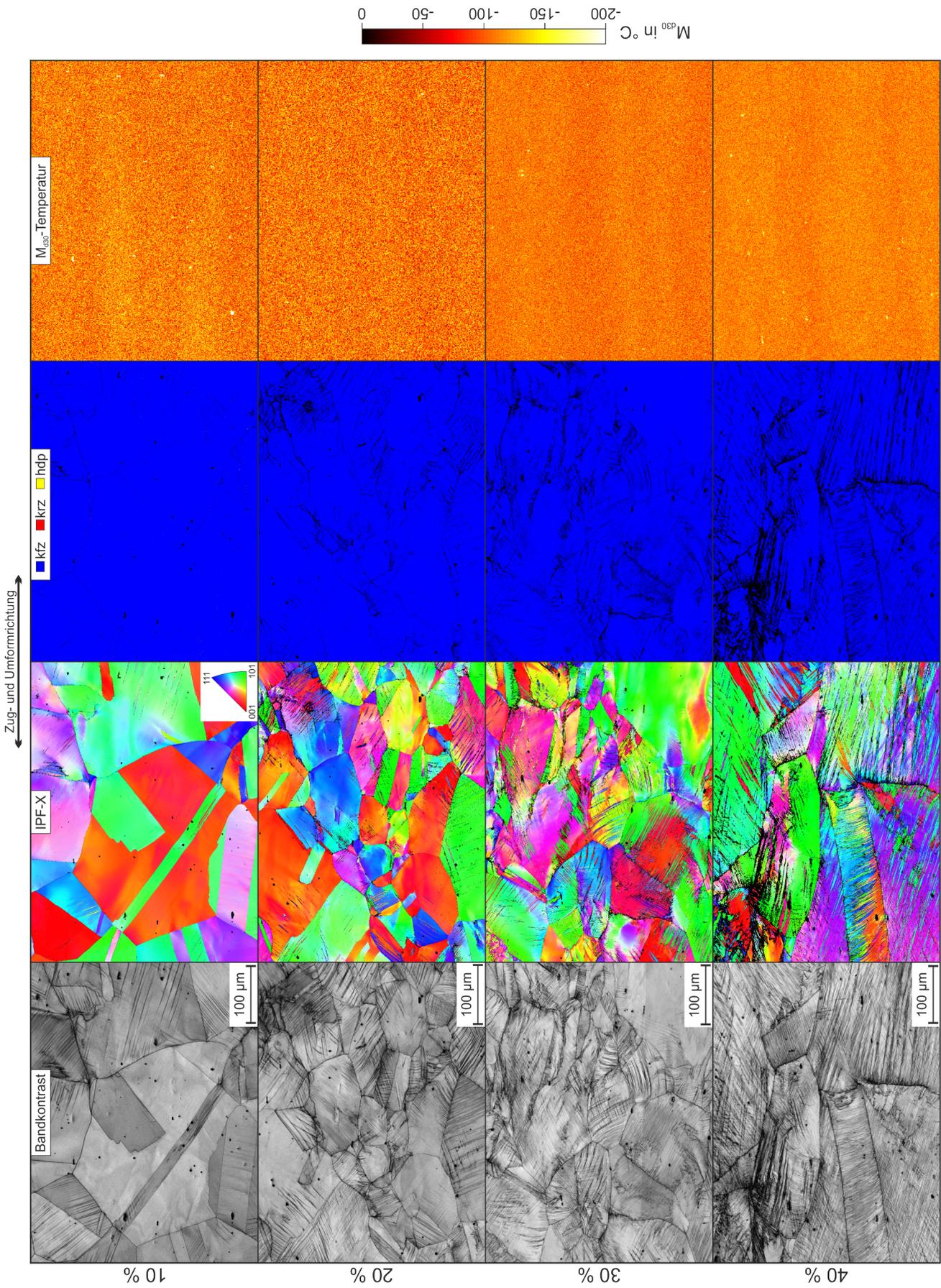
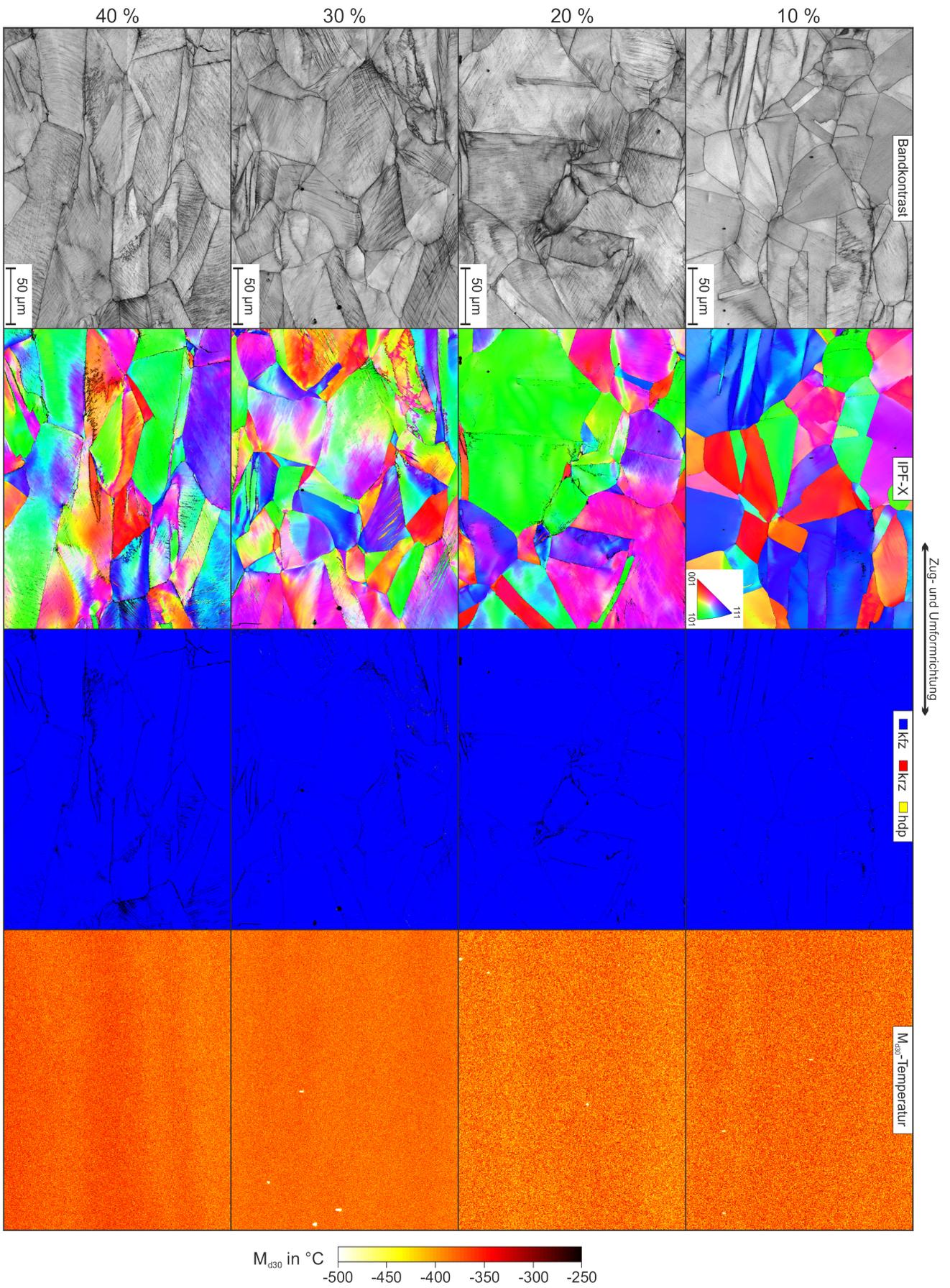


Abbildung B. 65.: Ergebnisse der EDX- und EBSD-Untersuchungen der Mikrostruktur des Stahls C0.55 in unterschiedlichen Stadien plastischer Dehnung.

Abbildung B. 66.: Ergebnisse der EDX- und EBSD-Untersuchungen der Mikrostruktur des Stahls CN0.96 in unterschiedlichen Stadien plastischer Dehnung.



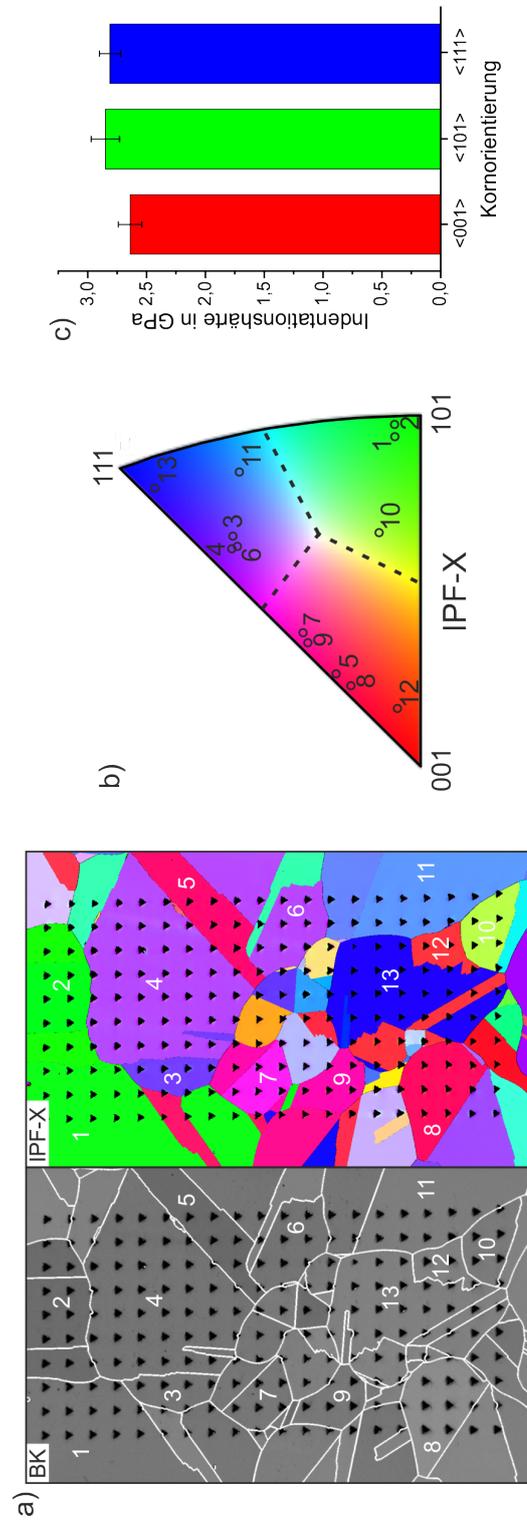


Abbildung B. 67.: Beispielhafte Darstellung der Zwischenschritte zur Auswertung der Orientierungsabhängigkeit der Indentationshärte. a) Zuordnung der Indentationsdrucke zu einzelnen Körnern, b) Kategorisierung der Körner in Orientierungsbereiche, c) Darstellung der Indentationshärte als Mittelwerte der Orientierungsbereiche.

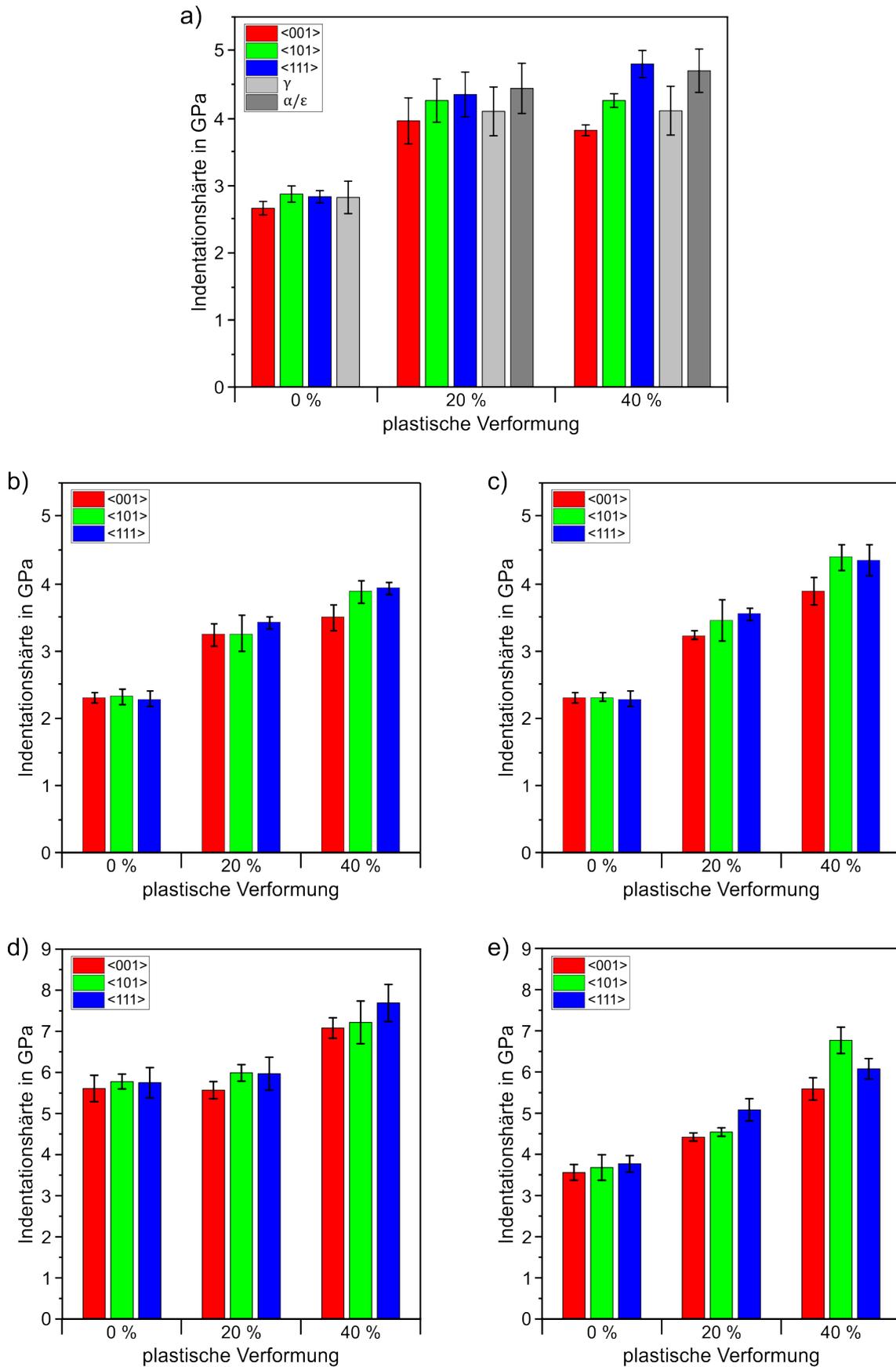


Abbildung B. 68.: Einfluss der Kornorientierung auf die Indentationshärte in den Stählen a) AISI 304L, b) AISI 305L, c) AISI 316L, d) CN0.96 und e) C0.55 in verschiedenen Stadien plastischer Dehnung.

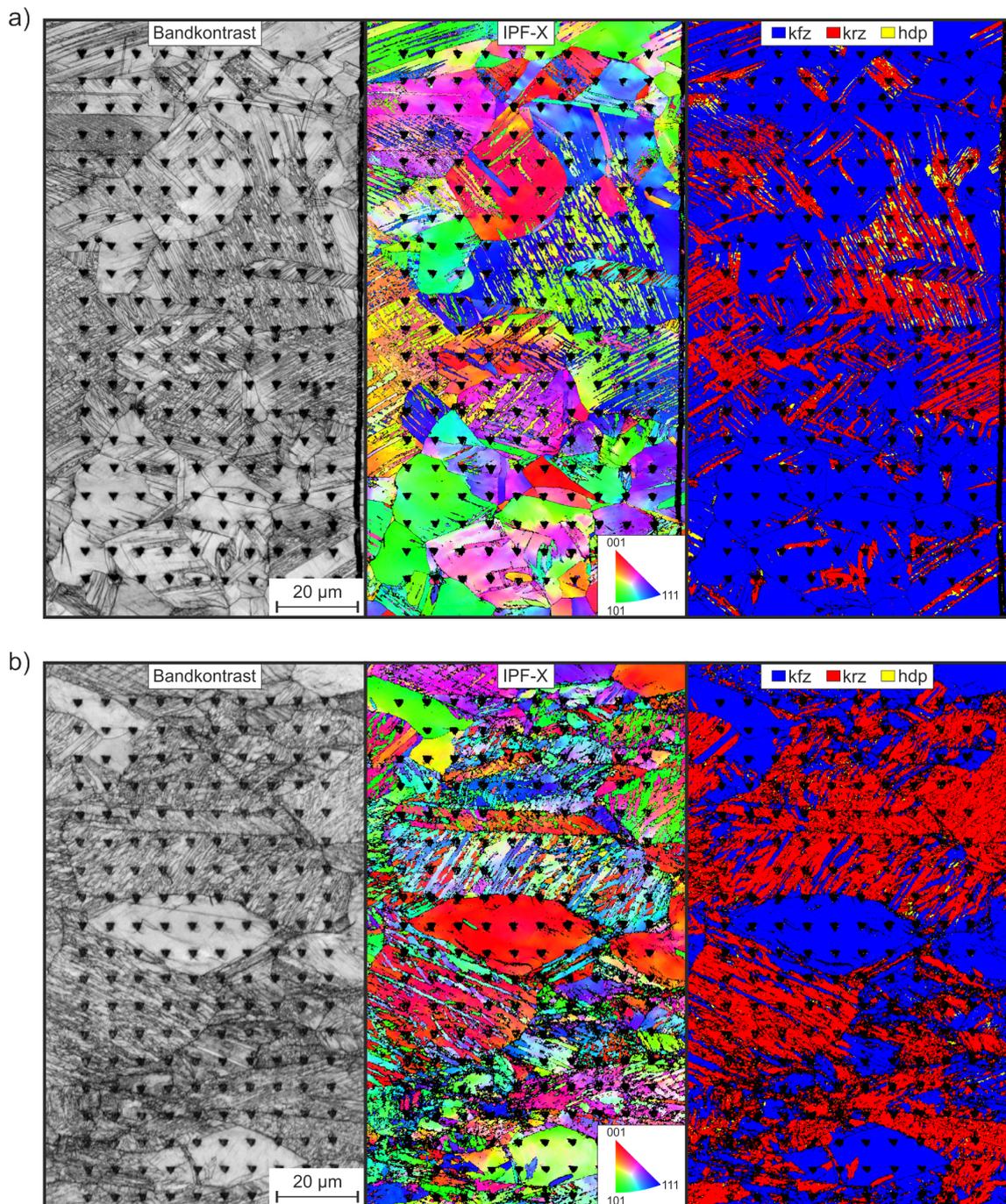


Abbildung B. 69.: Ergebnisse der EBSD-Untersuchungen in den indentierten Gefügebereichen des Stahls AISI 304L nach 20 % und 40 % plastischer Dehnung.

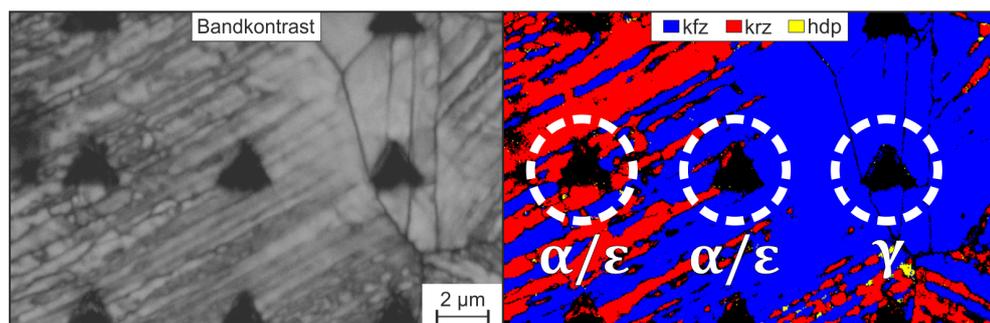


Abbildung B. 70.: Beispiel für die Kategorisierung der Indentationseindrücke im Stahl AISI 304L nach ihrer Lage relativ zu Austenit (γ) und α/ε -Martensit.

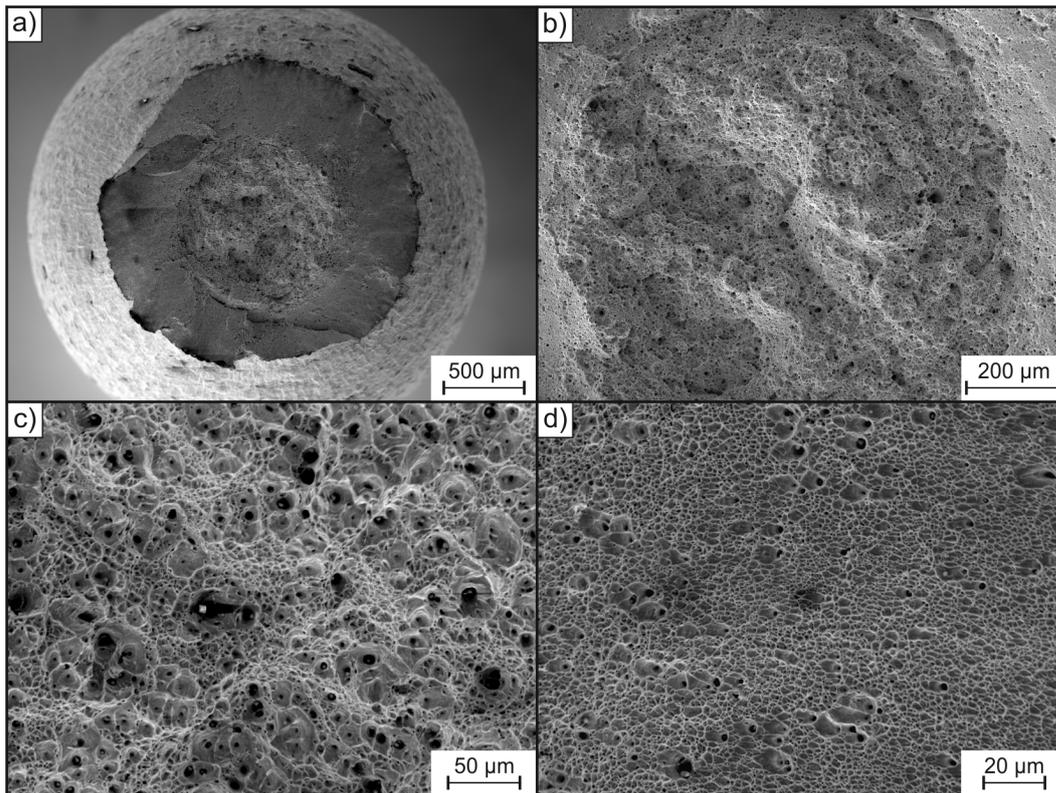


Abbildung B. 71.: REM-Aufnahmen der Bruchfläche des Stahls AISI 304L nach der Zugprüfung in Luft bei Raumtemperatur.

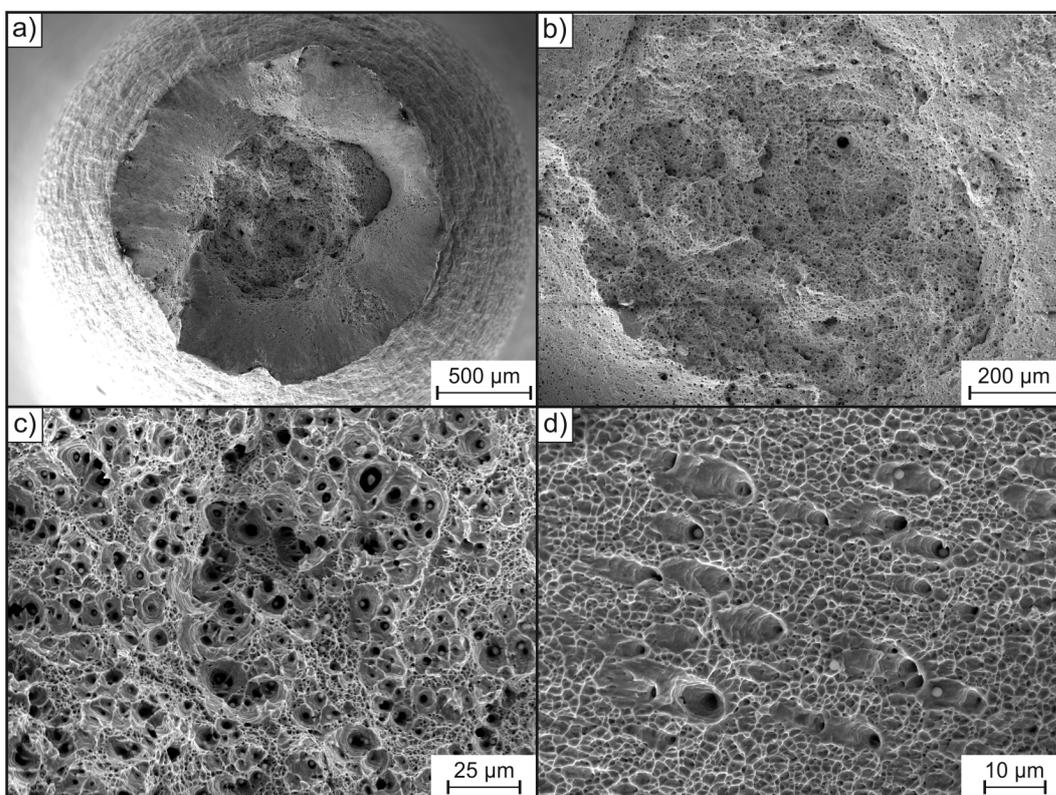


Abbildung B. 72.: REM-Aufnahmen der Bruchfläche des Stahls AISI 305L nach der Zugprüfung in Luft bei Raumtemperatur.

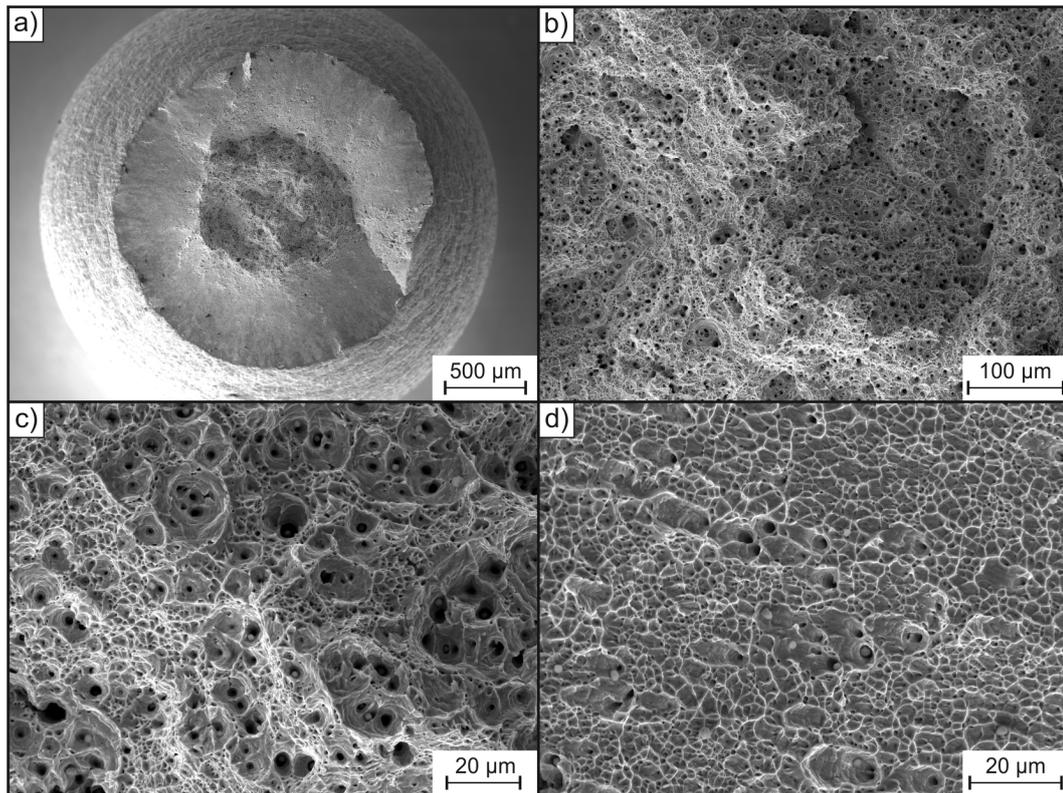


Abbildung B. 73.: REM-Aufnahmen der Bruchfläche des Stahls AISI 316L nach der Zugprüfung in Luft bei Raumtemperatur.

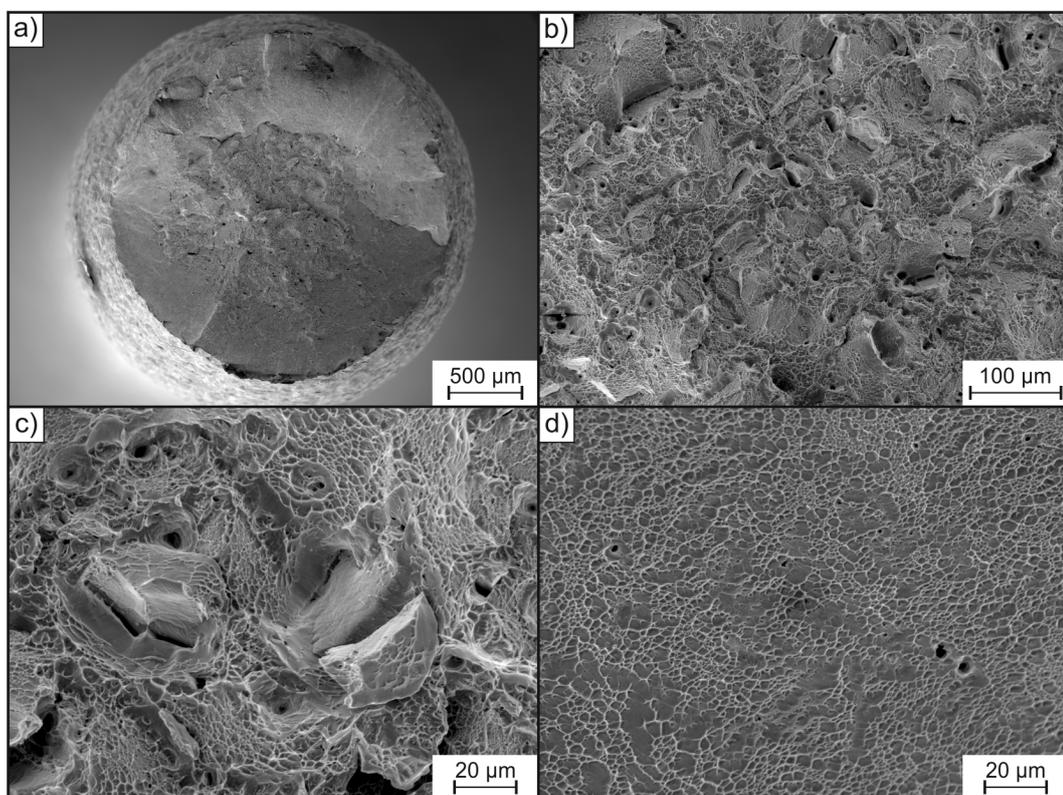


Abbildung B. 74.: REM-Aufnahmen der Bruchfläche des Stahls CN0.96 nach der Zugprüfung in Luft bei Raumtemperatur. Teilweise veröffentlicht in [371].

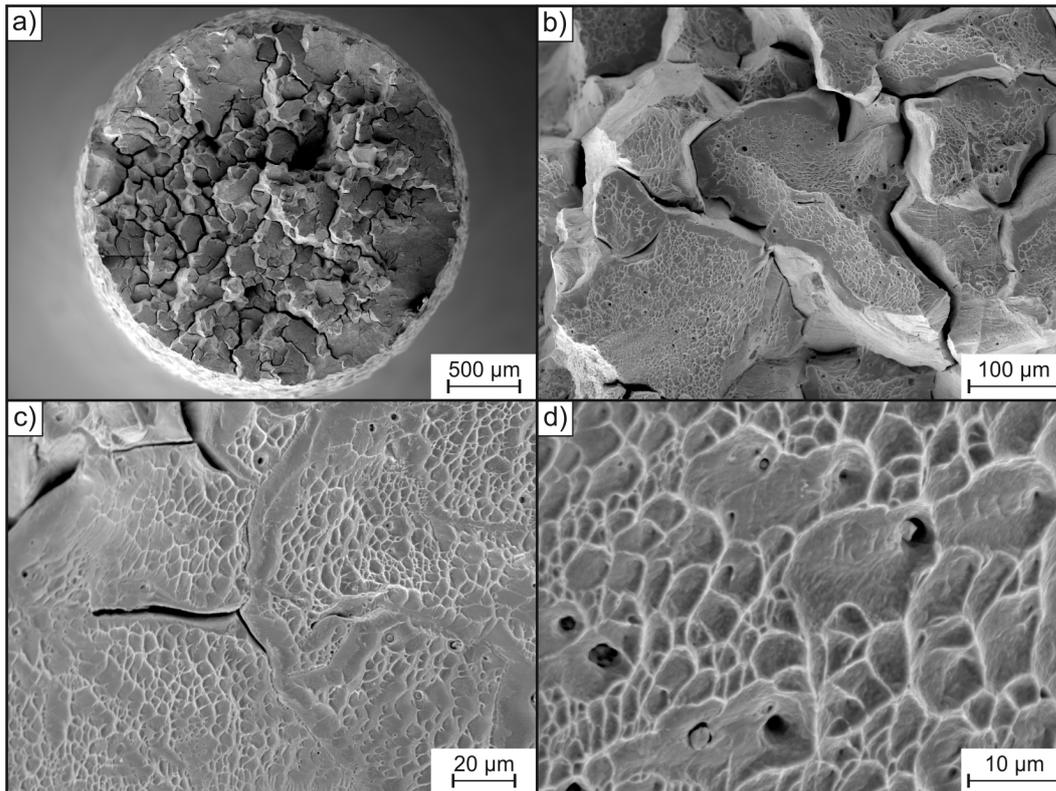


Abbildung B. 75.: REM-Aufnahmen der Bruchfläche des Stahls C0.55 nach der Zugprüfung in Luft bei Raumtemperatur. Teilweise veröffentlicht in [371].

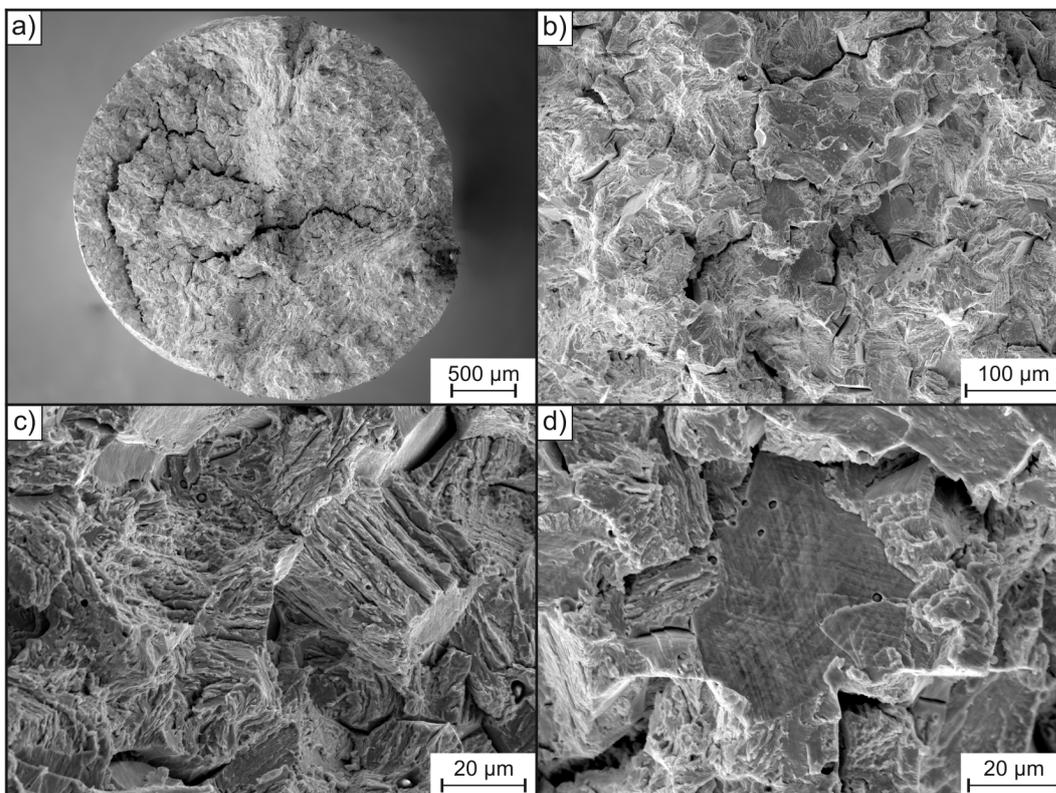


Abbildung B. 76.: REM-Aufnahmen der Bruchfläche des Stahls AISI 304L nach der Zugprüfung in Wasserstoffatmosphäre (10 MPa H_2 -Druck / RT).

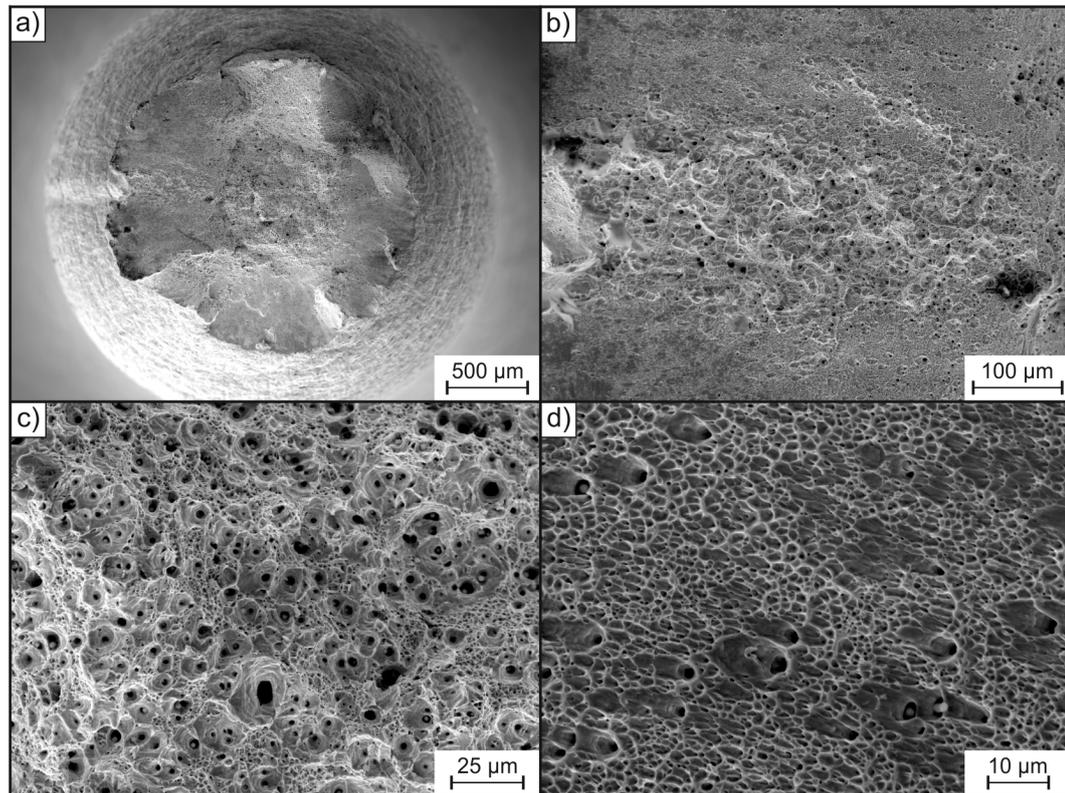


Abbildung B. 77.: REM-Aufnahmen der Bruchfläche des Stahls AISI 305L nach der Zugprüfung in Wasserstoffatmosphäre (10 MPa H₂-Druck / RT).

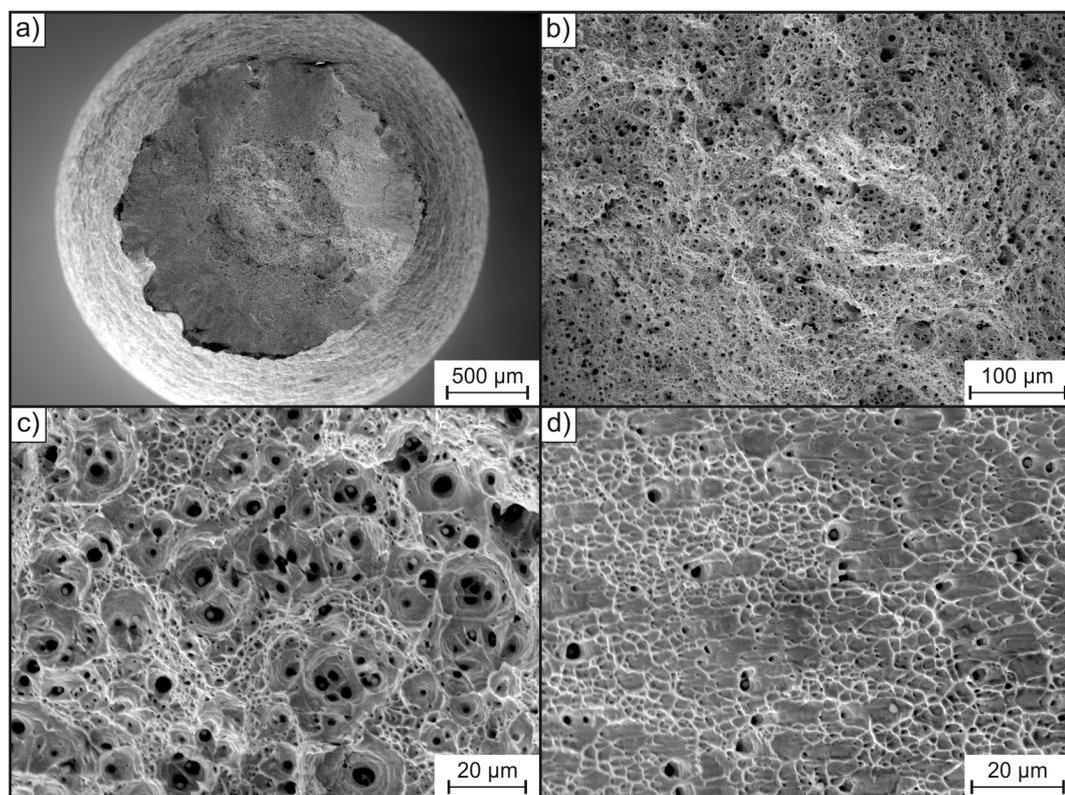


Abbildung B. 78.: REM-Aufnahmen der Bruchfläche des Stahls AISI 316L nach der Zugprüfung in Wasserstoffatmosphäre (10 MPa H₂-Druck / RT).

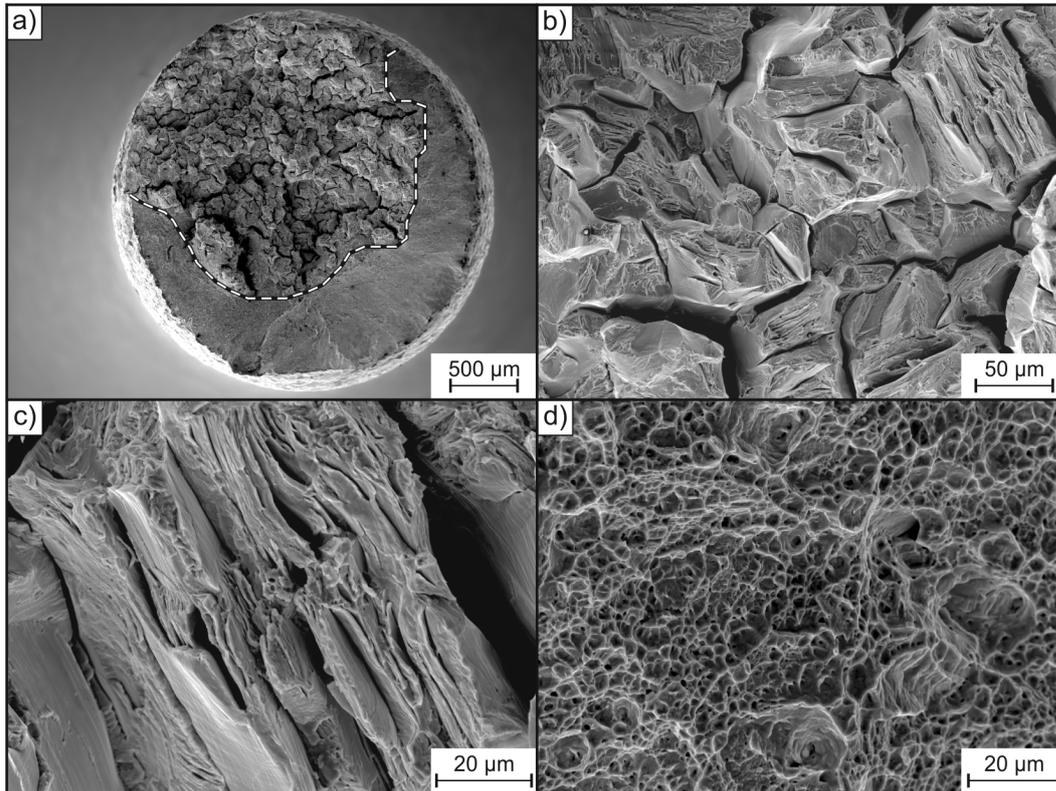


Abbildung B. 79.: REM-Aufnahmen der Bruchfläche des Stahls CN0.96 nach der Zugprüfung in Wasserstoffatmosphäre (10 MPa H₂-Druck / RT). Teilweise veröffentlicht in [371].

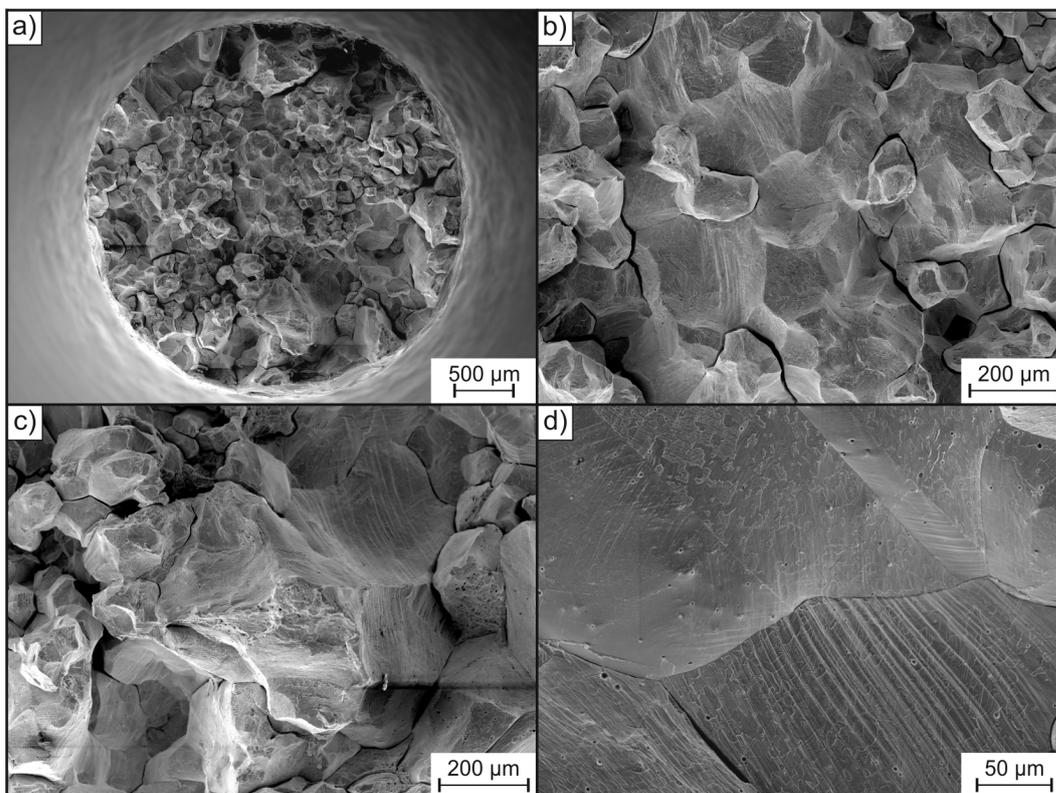


Abbildung B. 80.: REM-Aufnahmen der Bruchfläche des Stahls C0.55 nach der Zugprüfung in Wasserstoffatmosphäre (10 MPa H₂-Druck / RT). Teilweise veröffentlicht in [371].

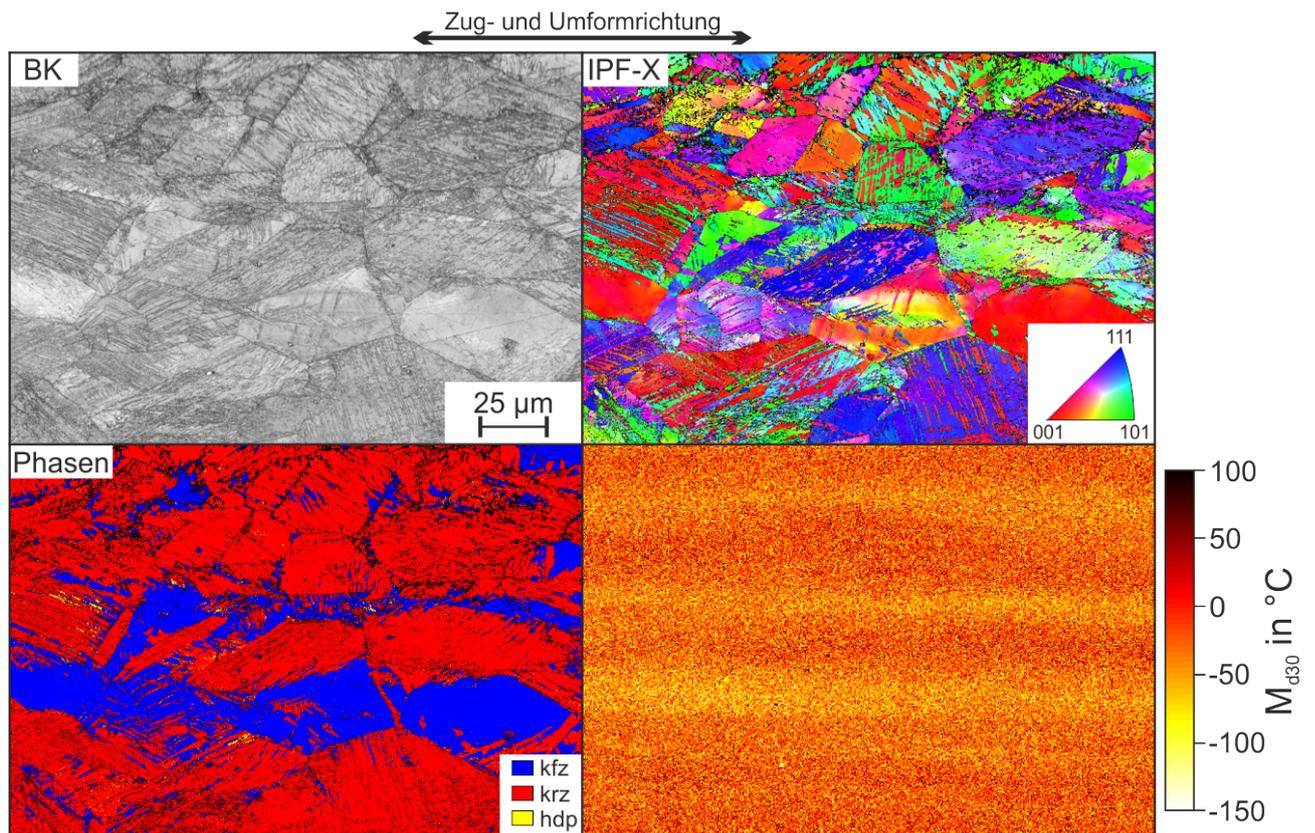


Abbildung B. 81.: Ergebnisse der EBSD- und EDX-Untersuchungen der Mikrostruktur des Stahls AISI 304L nach der Zugprüfung in Luft.

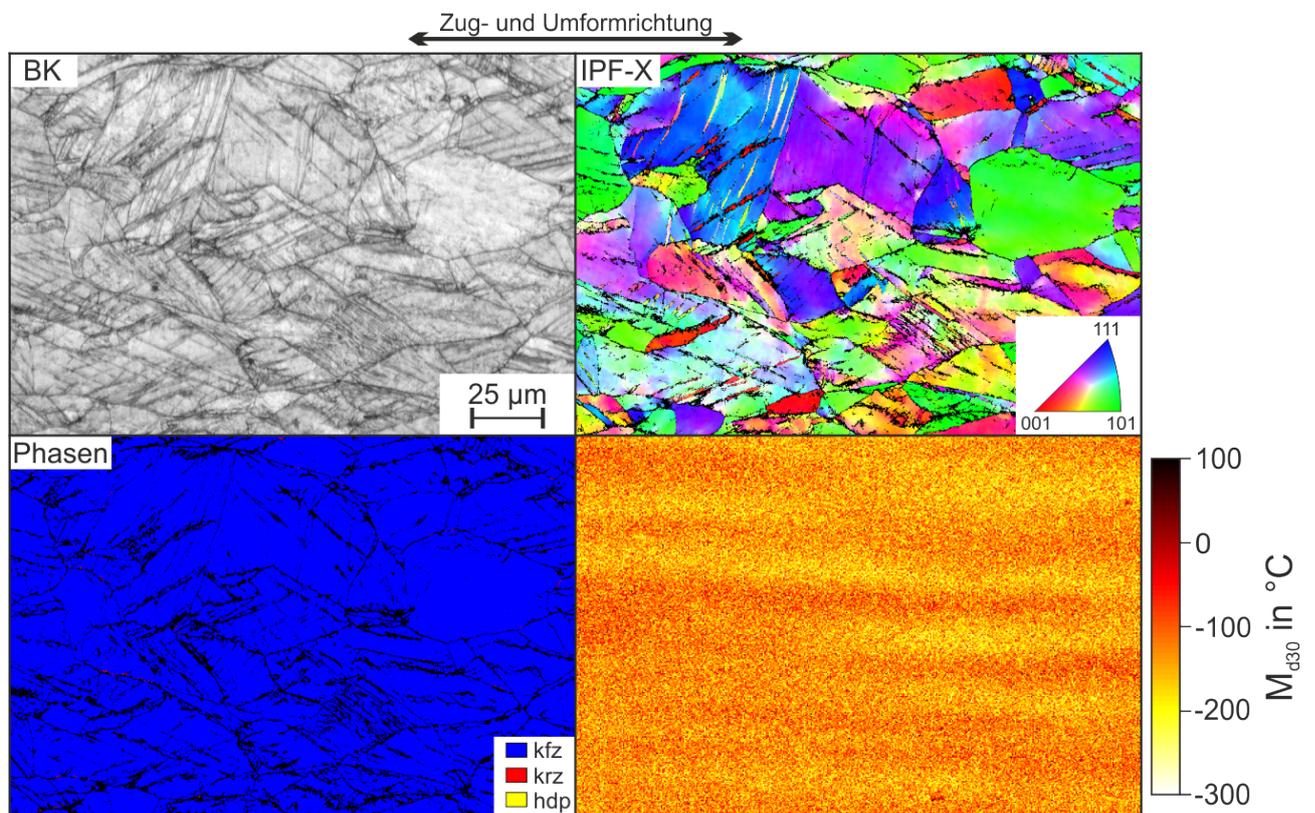


Abbildung B. 82.: Ergebnisse der EBSD- und EDX-Untersuchungen der Mikrostruktur des Stahls AISI 305L nach der Zugprüfung in Luft.

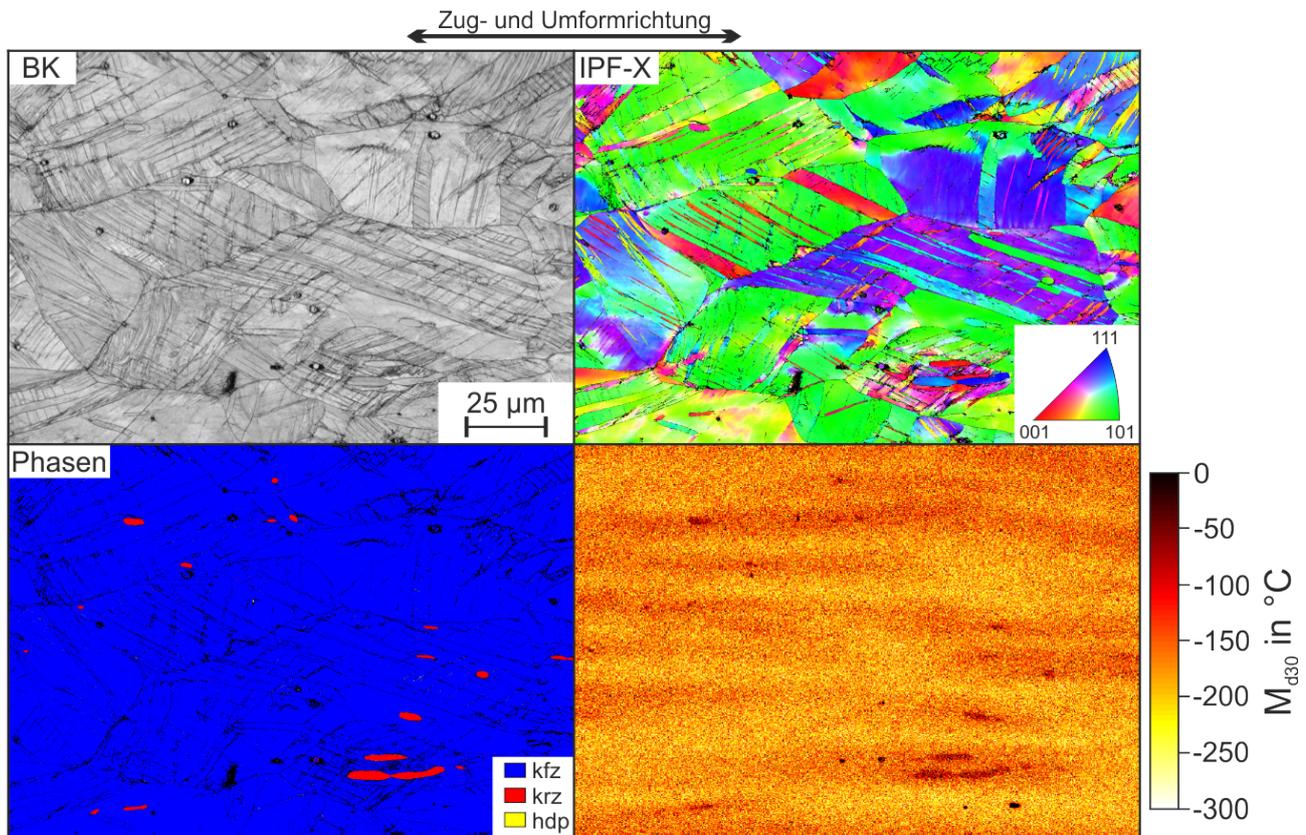


Abbildung B. 83.: Ergebnisse der EBSD- und EDX-Untersuchungen der Mikrostruktur des Stahls AISI 316L nach der Zugprüfung in Luft. Teilweise veröffentlicht in [230].

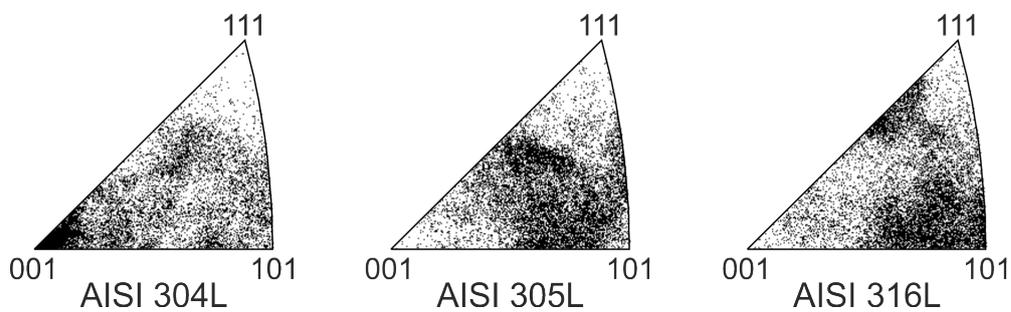


Abbildung B. 84.: Inverse Polfiguren zur Visualisierung der kristallografischen Orientierungen der austenitischen Gefügebereiche in X-Richtung des Probenkoordinatensystems in den Stählen AISI 304L, AISI 305L und AISI 316L nach der Zugprüfung in Luft.

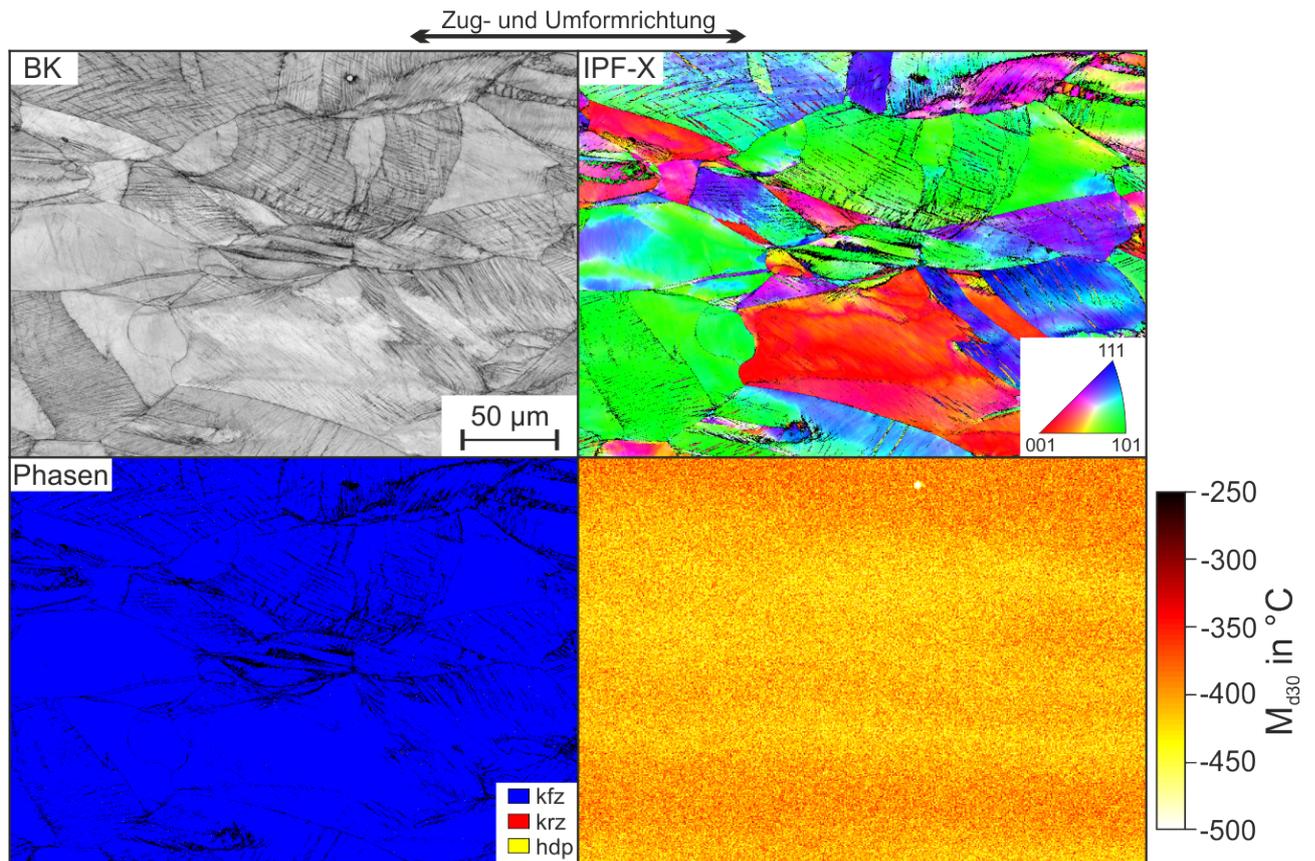


Abbildung B. 85.: Ergebnisse der EBSD- und EDX-Untersuchungen der Mikrostruktur des Stahls CN0.96 nach der Zugprüfung in Luft.

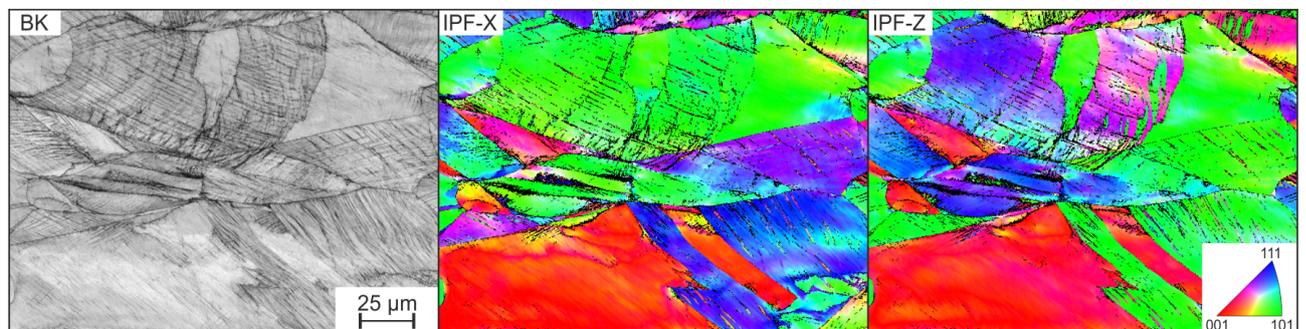


Abbildung B. 86.: Detailvergrößerung von Ergebnissen der EBSD-Untersuchungen der Mikrostruktur des Stahls CN0.96 nach der Zugprüfung in Luft.

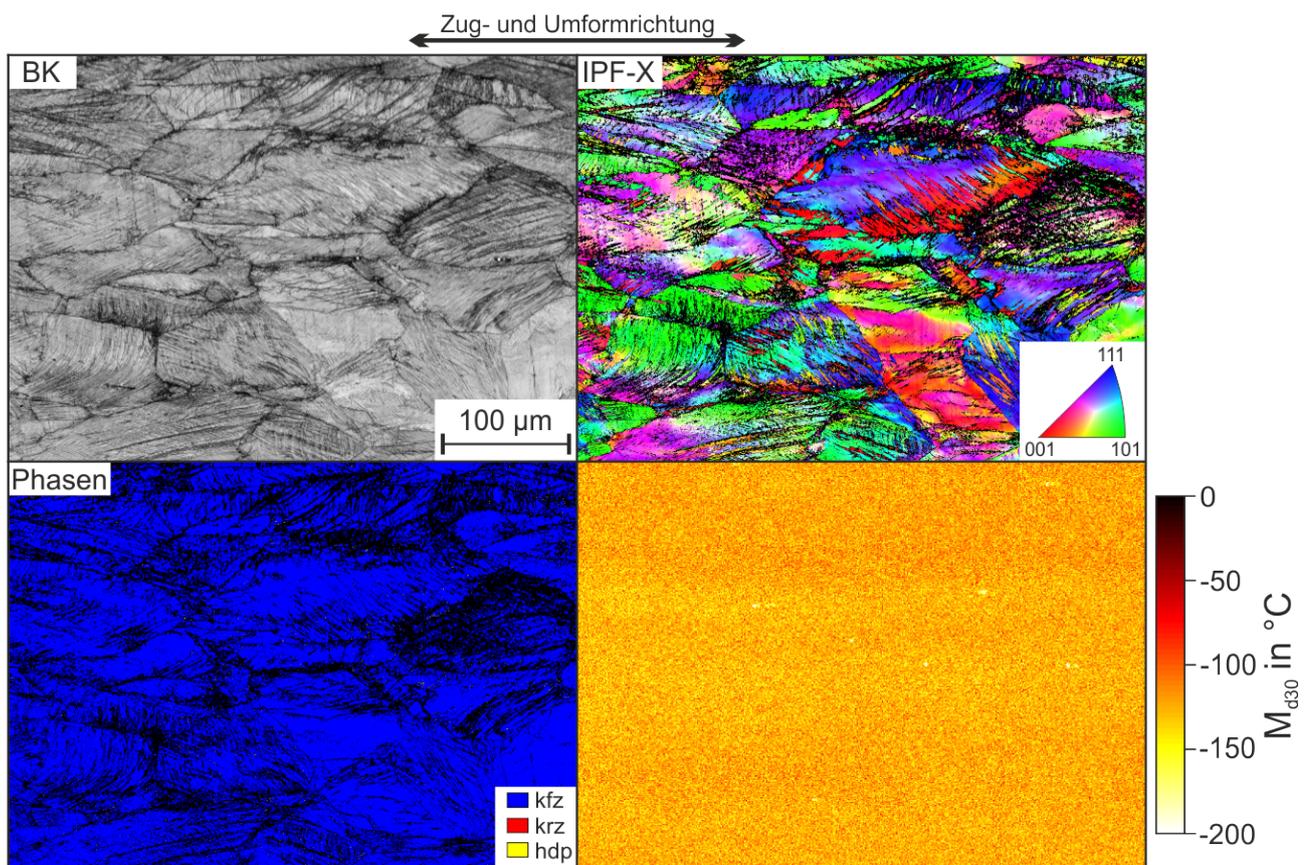


Abbildung B. 87.: Ergebnisse der EBSD- und EDX-Untersuchungen der Mikrostruktur des Stahls C0.55 nach der Zugprüfung in Luft.

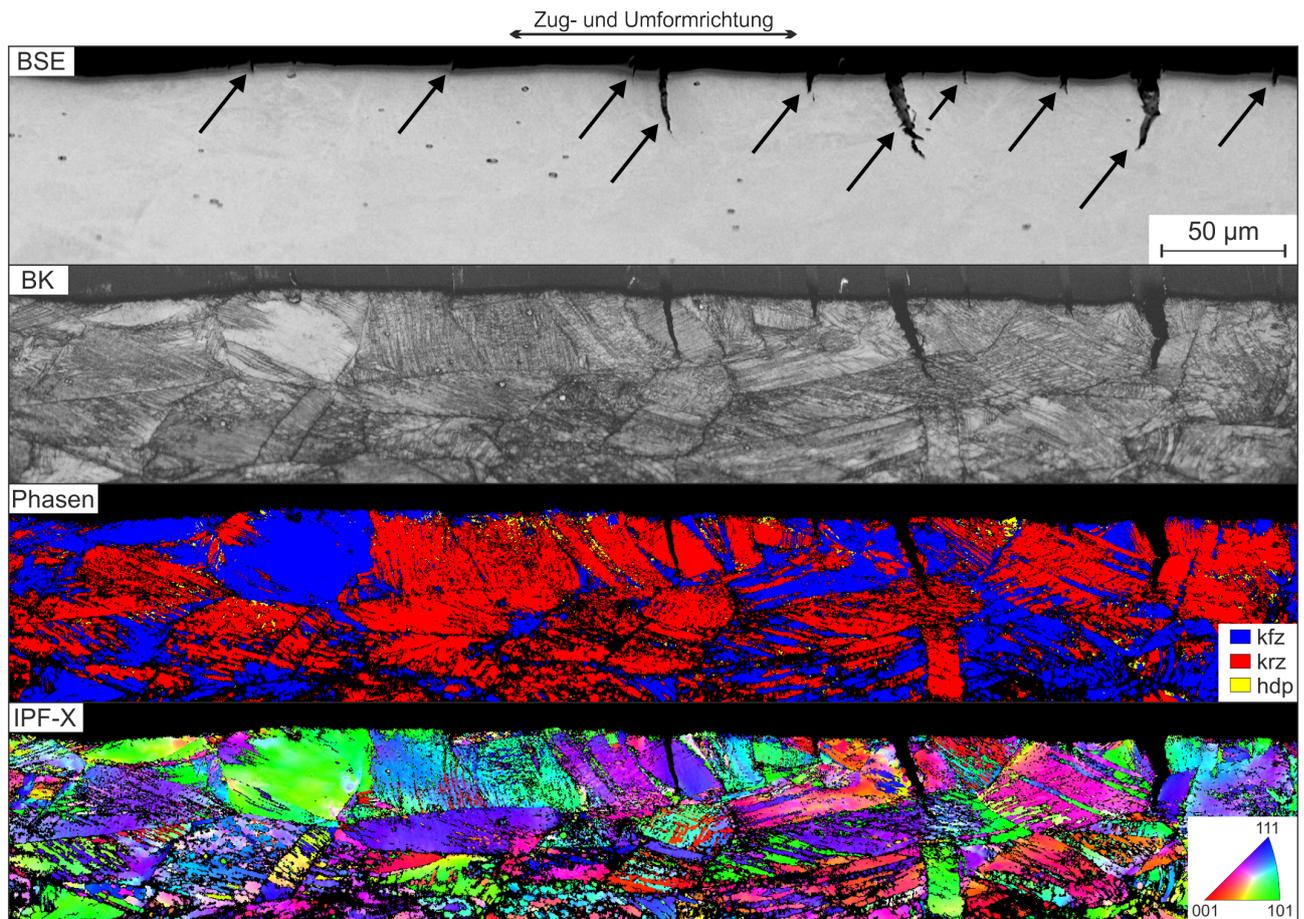


Abbildung B. 88.: REM BSE-Aufnahme der Verteilung von sekundären Rissen (Pfeile) entlang der Probenoberfläche des Stahls AISI 304L nach der Zugprüfung in Wasserstoffatmosphäre (10 MPa H₂-Druck / RT) zusammen mit den Ergebnissen von EBSD-Untersuchungen in dem abgebildeten Gefügebereich.

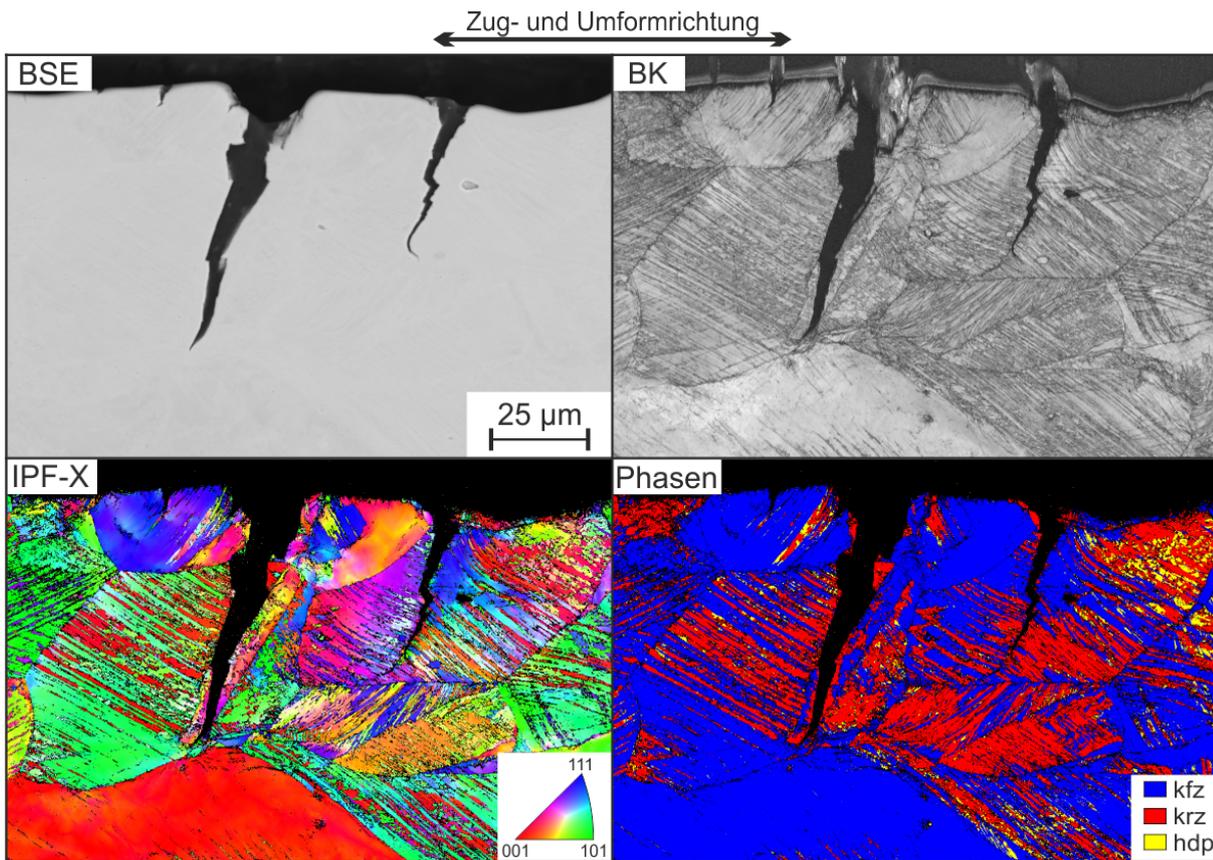


Abbildung B. 89.: Ergebnisse der EBSD- und EDX-Untersuchungen im Bereich sekundärer Risse im Stahl AISI 304L nach der Zugprüfung in Wasserstoffatmosphäre (10 MPa H₂-Druck / RT).

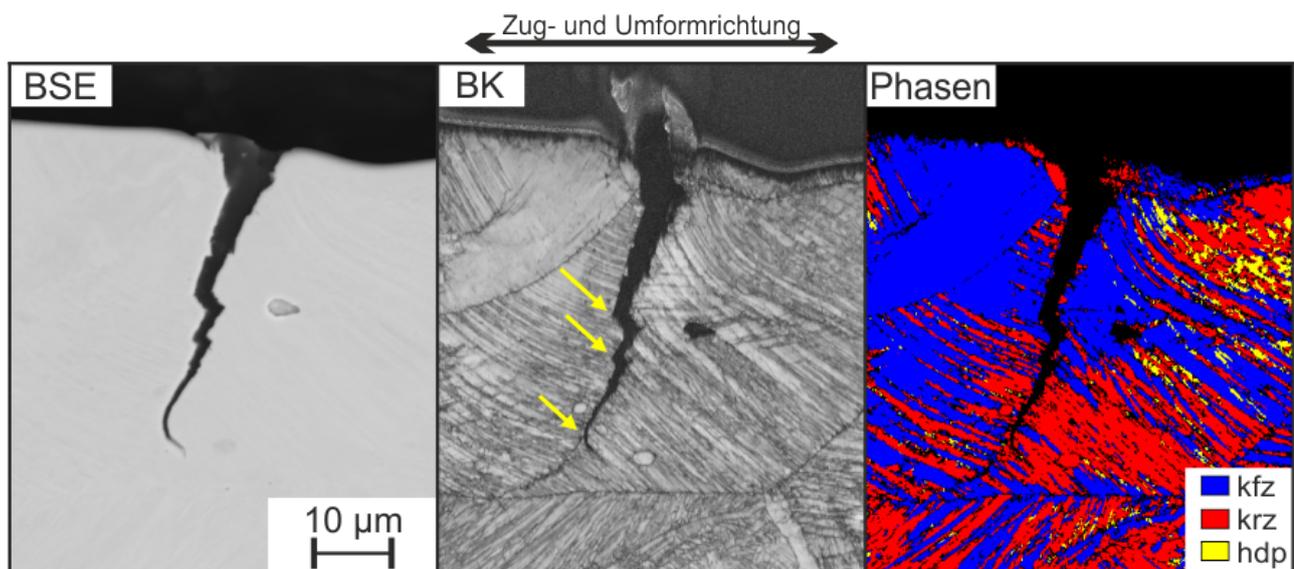


Abbildung B. 90.: Ergebnisse der EBSD- und EDX-Untersuchungen im Bereich eines sekundären Risses im Stahl AISI 304L nach der Zugprüfung in Wasserstoffatmosphäre (10 MPa H₂-Druck / RT).

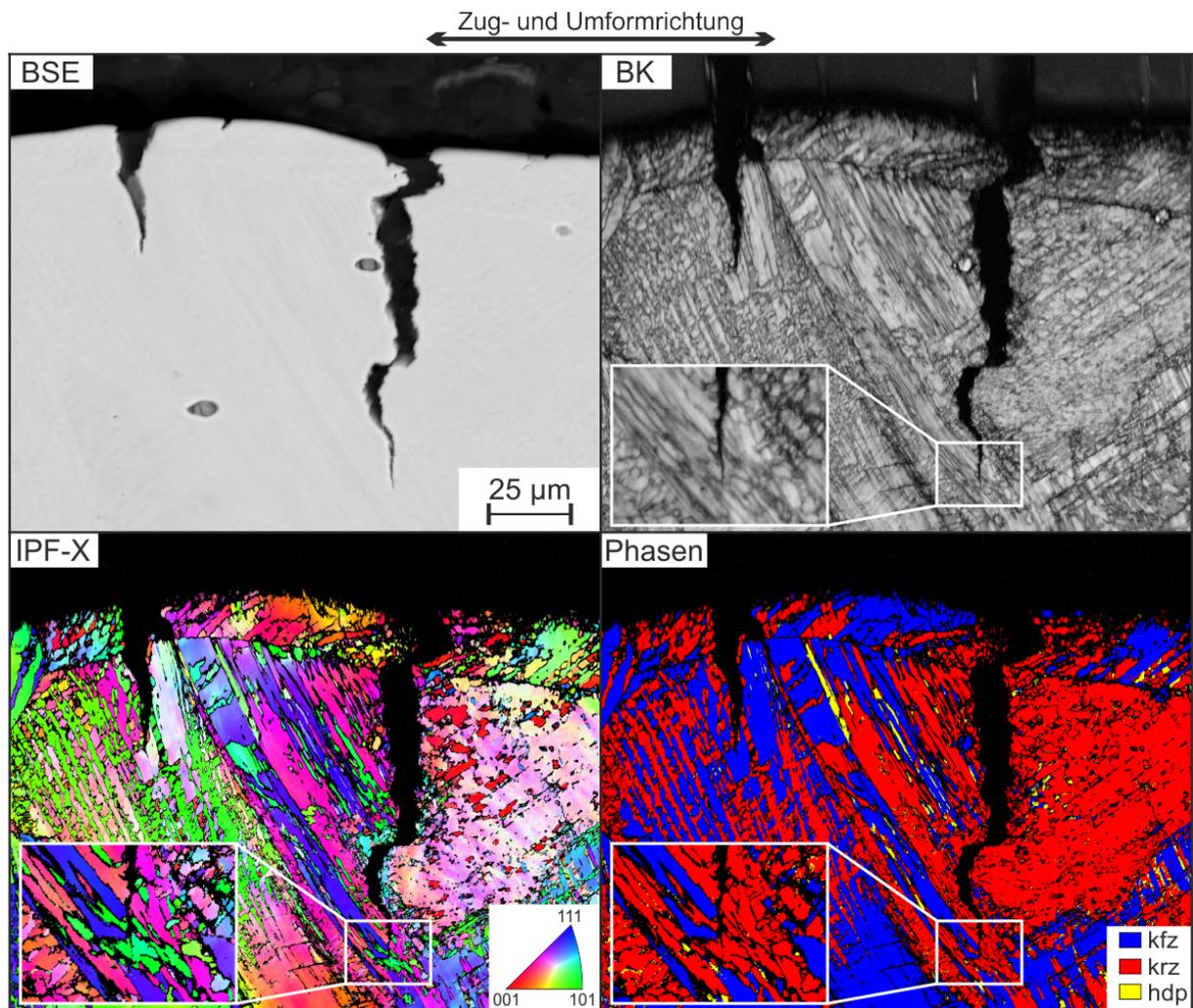


Abbildung B.91.: Ergebnisse der EBSD- und EDX-Untersuchungen im Bereich sekundärer Risse im Stahl AISI 304L nach der Zugprüfung in Wasserstoffatmosphäre (10 MPa H₂-Druck / RT).

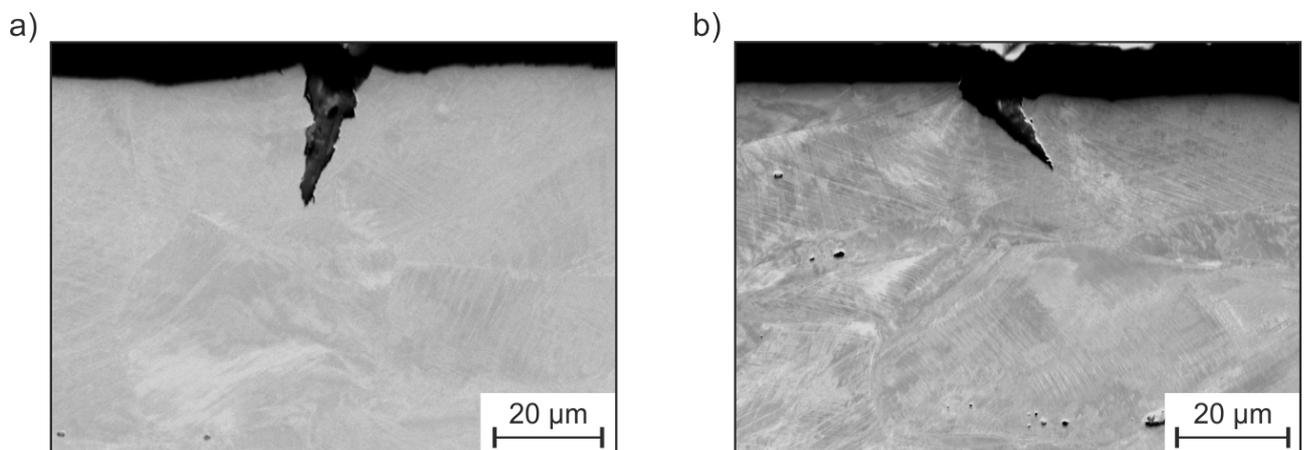


Abbildung B.92.: REM-BSE Aufnahmen von sekundären Rissen im Gefüge des Stahls CN0.96 nach der Zugprüfung in Wasserstoffatmosphäre (10 MPa H₂-Druck / RT).

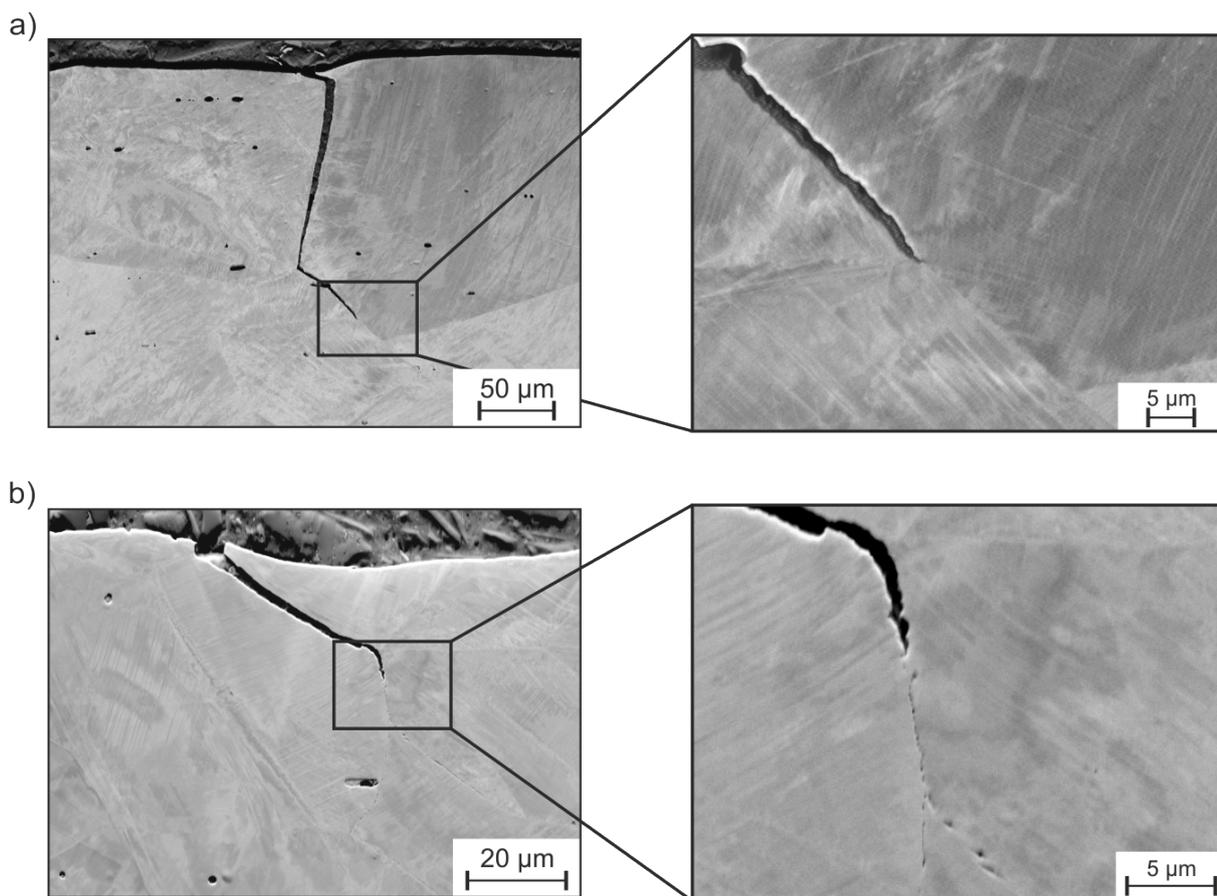


Abbildung B. 93.: REM-BSE Aufnahmen von sekundären Rissen im Gefüge des Stahls C0.55 nach der Zugprüfung in Wasserstoffatmosphäre (10 MPa H₂-Druck / RT). a) Ohne erkennbare Korngrenzenbelegung vor der Risspitze und b) mit Korngrenzenbelegung vor der Risspitze.

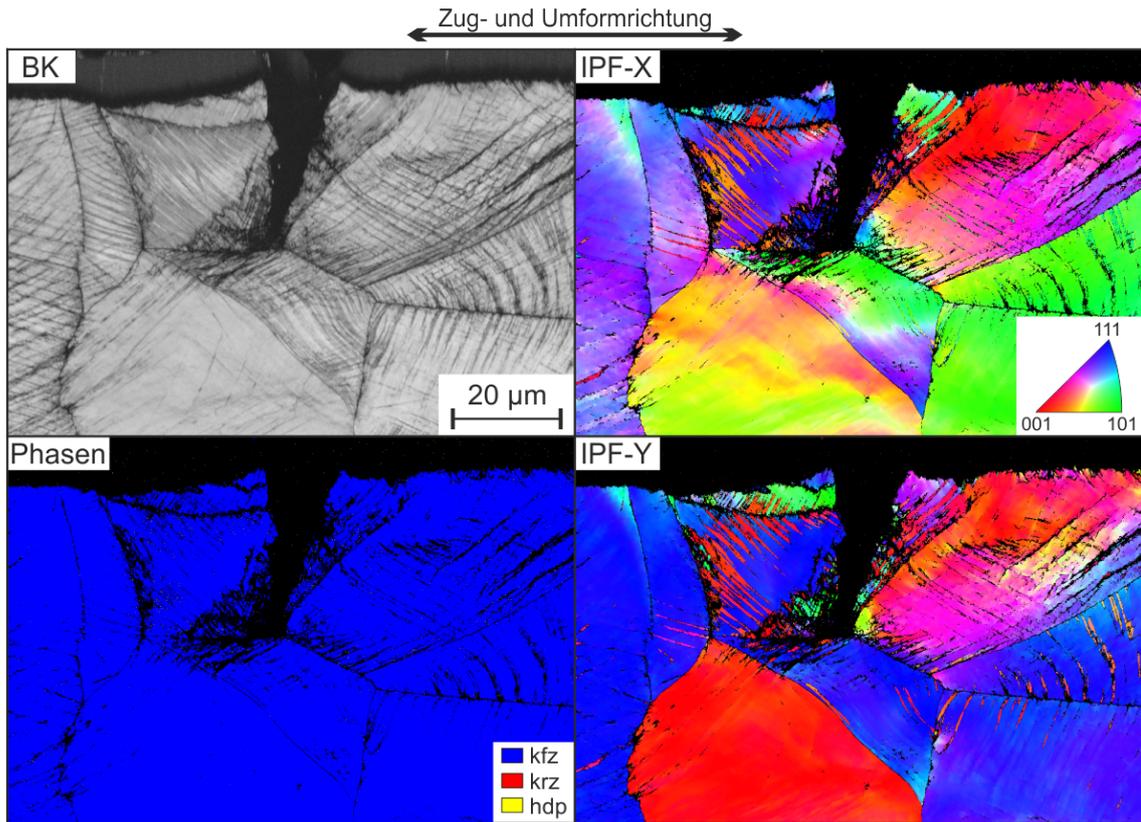


Abbildung B. 94.: Ergebnisse der EBSD- und EDX-Untersuchungen im Bereich eines sekundären Risses im Stahl CN0.96 nach der Zugprüfung in Wasserstoffatmosphäre (10 MPa H₂-Druck / RT).

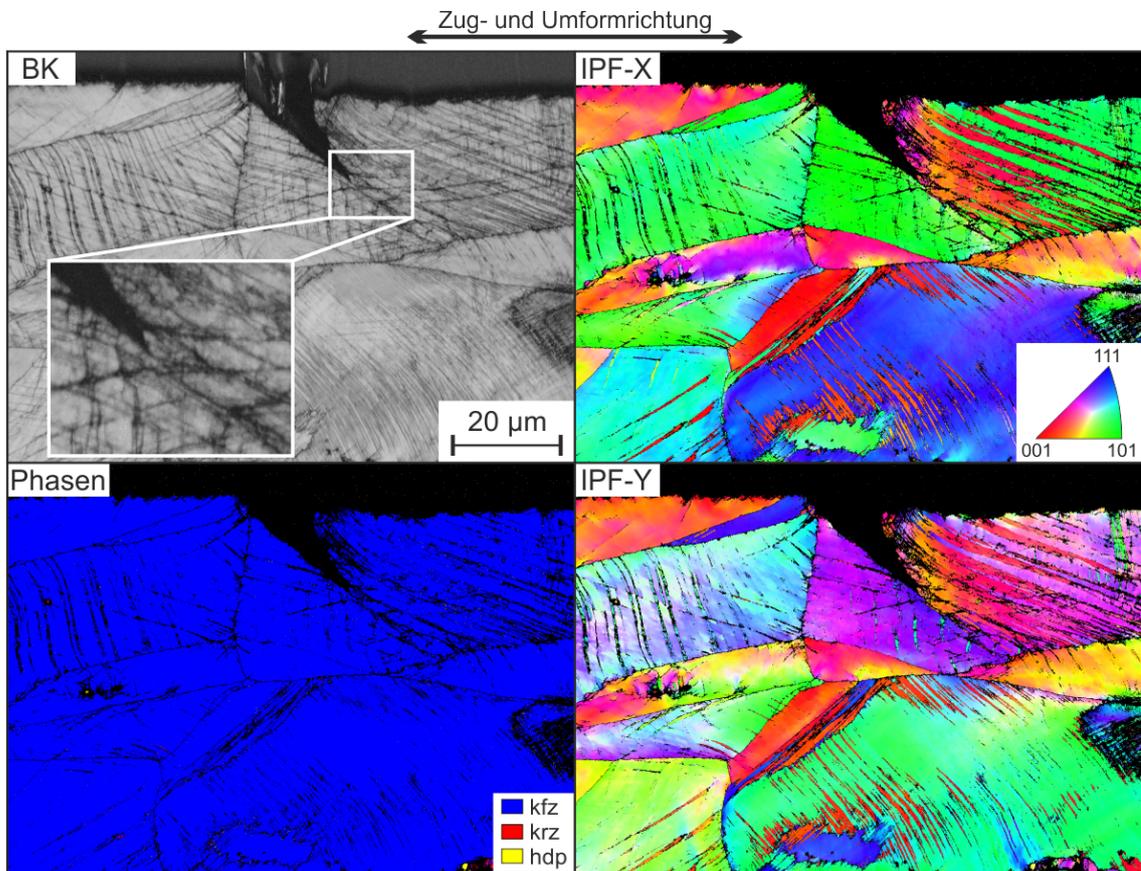


Abbildung B. 95.: Ergebnisse der EBSD- und EDX-Untersuchungen im Bereich eines sekundären Risses im Stahl CN0.96 nach der Zugprüfung in Wasserstoffatmosphäre (10 MPa H₂-Druck / RT).

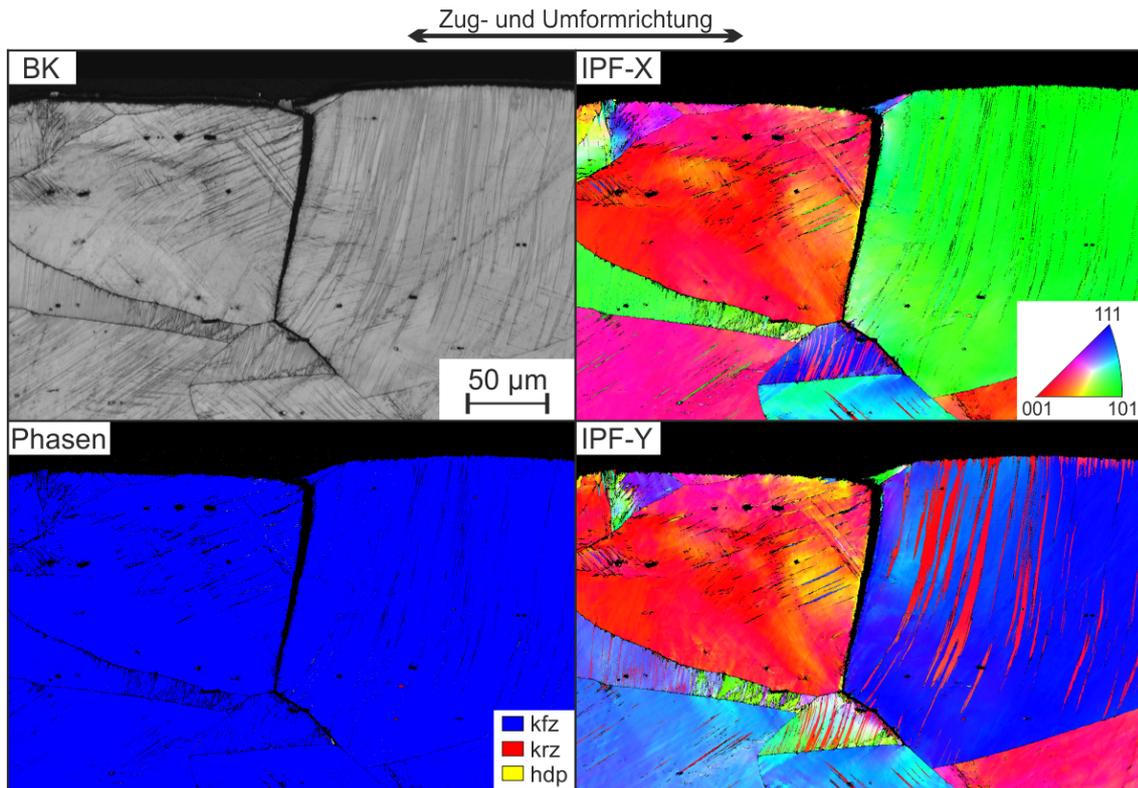


Abbildung B. 96.: Ergebnisse der EBSD- und EDX-Untersuchungen im Bereich eines sekundären Risses im Stahl C0.55 nach der Zugprüfung in Wasserstoffatmosphäre (10 MPa H₂-Druck / RT). Teilweise veröffentlicht in [371].

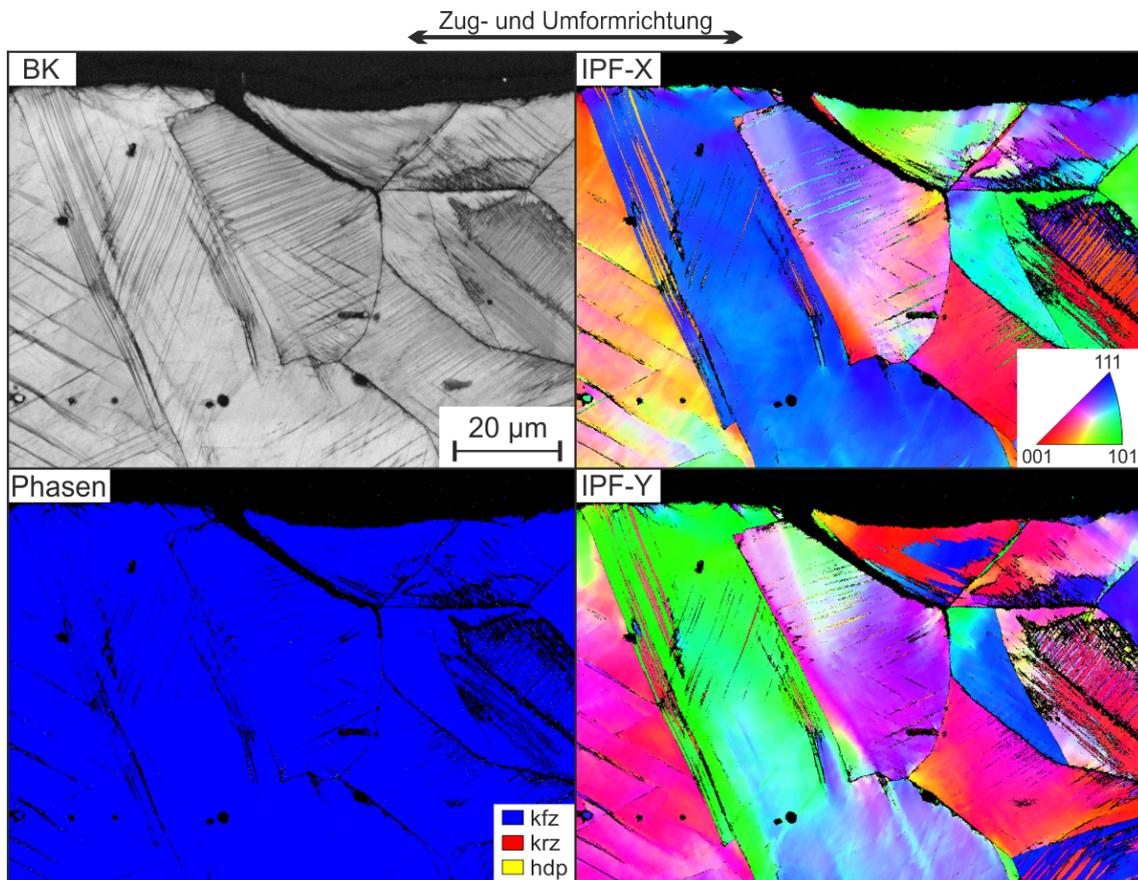


Abbildung B. 97.: Ergebnisse der EBSD- und EDX-Untersuchungen im Bereich eines sekundären Risses im Stahl C0.55 nach der Zugprüfung in Wasserstoffatmosphäre (10 MPa H₂-Druck / RT).

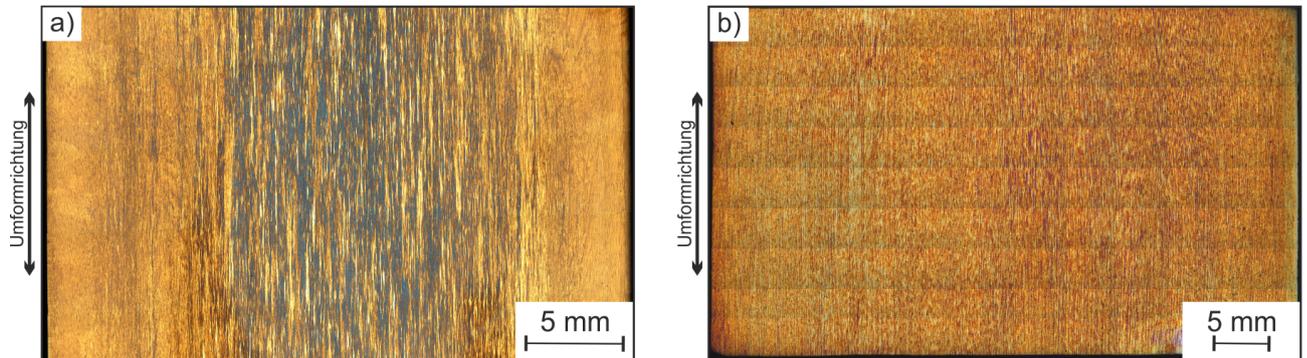


Abbildung B. 98.: Lichtmikroskopische Gefügeaufnahmen der Stähle a) W11 und b) W11-ESU im lösungsgeglühten Zustand. Durch Farbniederschlagätzung nach Lichtenegger und Bloech sind Seigerungen anhand unterschiedlich starker Einfärbungen erkennbar.

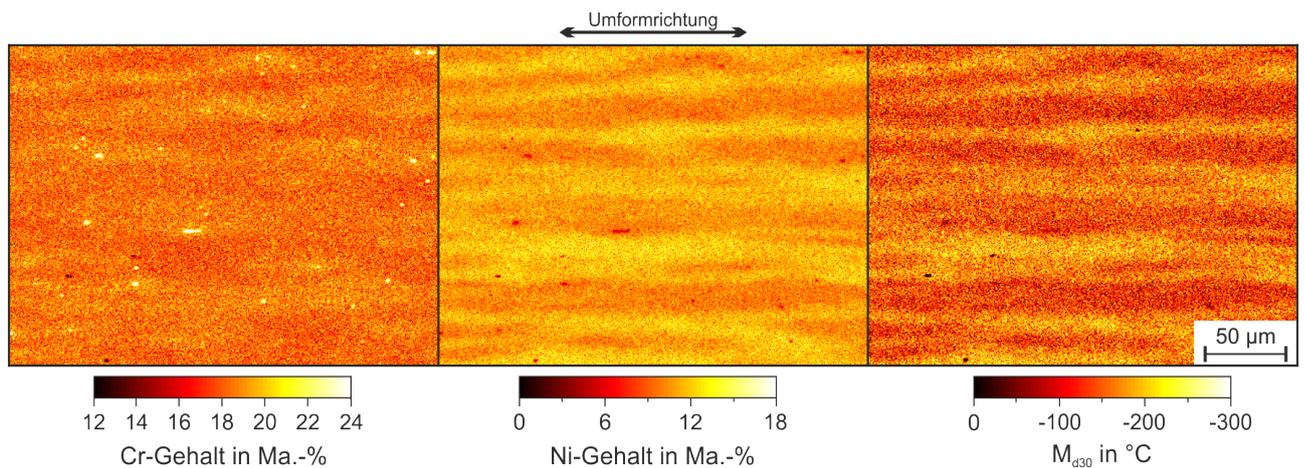


Abbildung B. 99.: Lokale Verteilung der Elemente Cr und Ni im Stahl AISI 316L im lösungsgeglühten Zustand zusammen mit der Verteilung der M_{d30} -Temperatur in diesem Bereich.

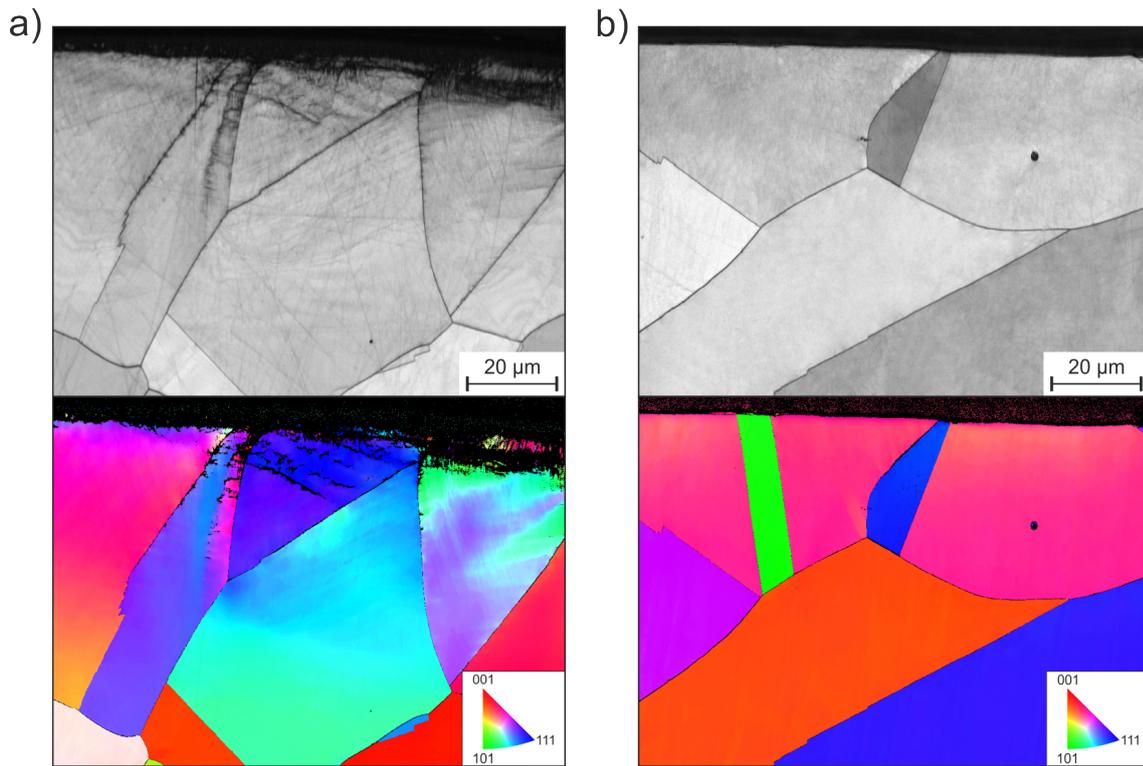


Abbildung B. 100.: Ergebnisse der EBSD-Untersuchungen von oberflächennahen Verformungsstrukturen in Zugproben des Stahls CN0.96. Bandkontrast und Kornorientierungen im oberflächennahen Gefüge (IPF-X) a) nach der Zerspanung b) mit geschliffener Oberfläche.

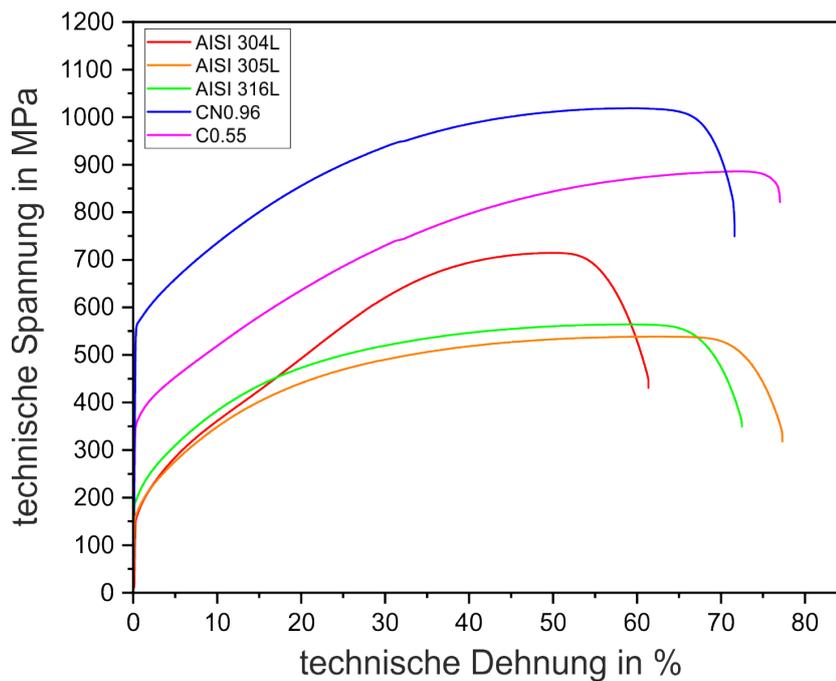


Abbildung B. 101.: Technische Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Zugversuche in Luft.

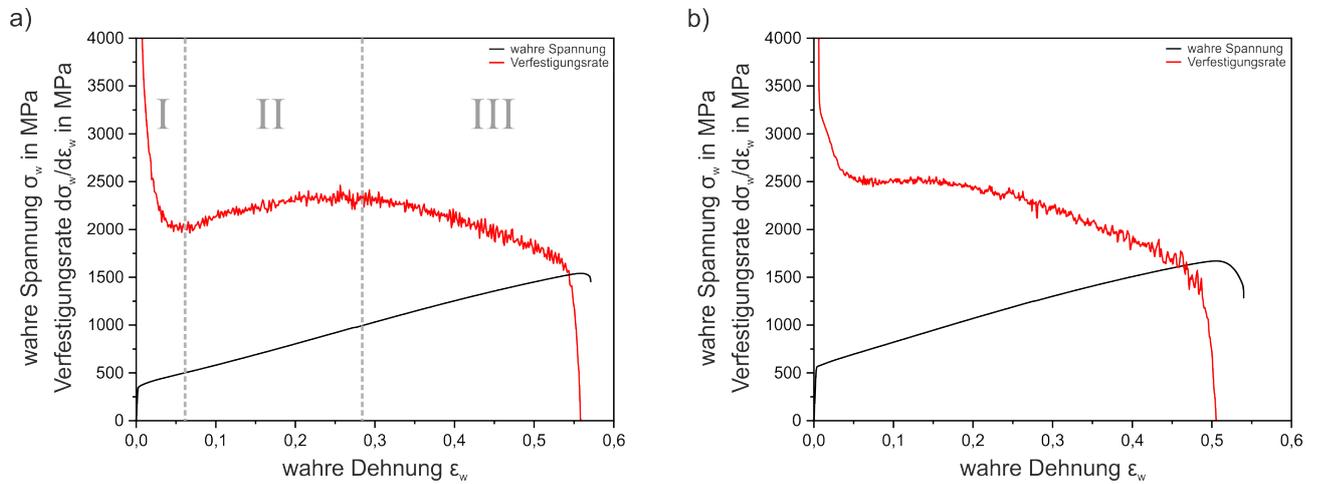


Abbildung B.102.: Auftragungen der wahren Spannung σ_w und der Verfestigungsrate $d\sigma_w/d\varepsilon_w$ über der wahren Dehnung ε_w für die Stähle a) C0.55 und b) CN0.96.

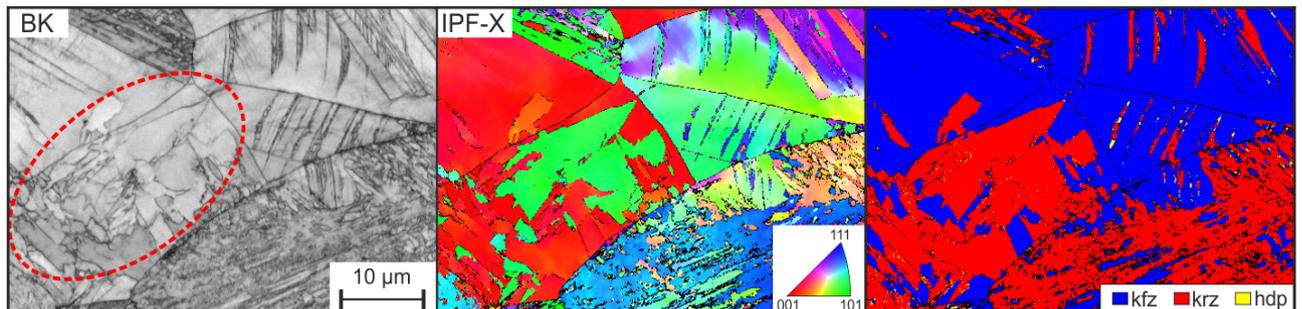


Abbildung B.103.: Ergebnisse von EBSD-Untersuchungen in der Mikrostruktur des Stahls AISI 304L nach 20% plastischer Dehnung. Der in dem eingekreisten Bereich vorliegende α -Martensit zeigt eine deutlich geringere Defektdichte, als α -Martensit in anderen Gefügebereichen.

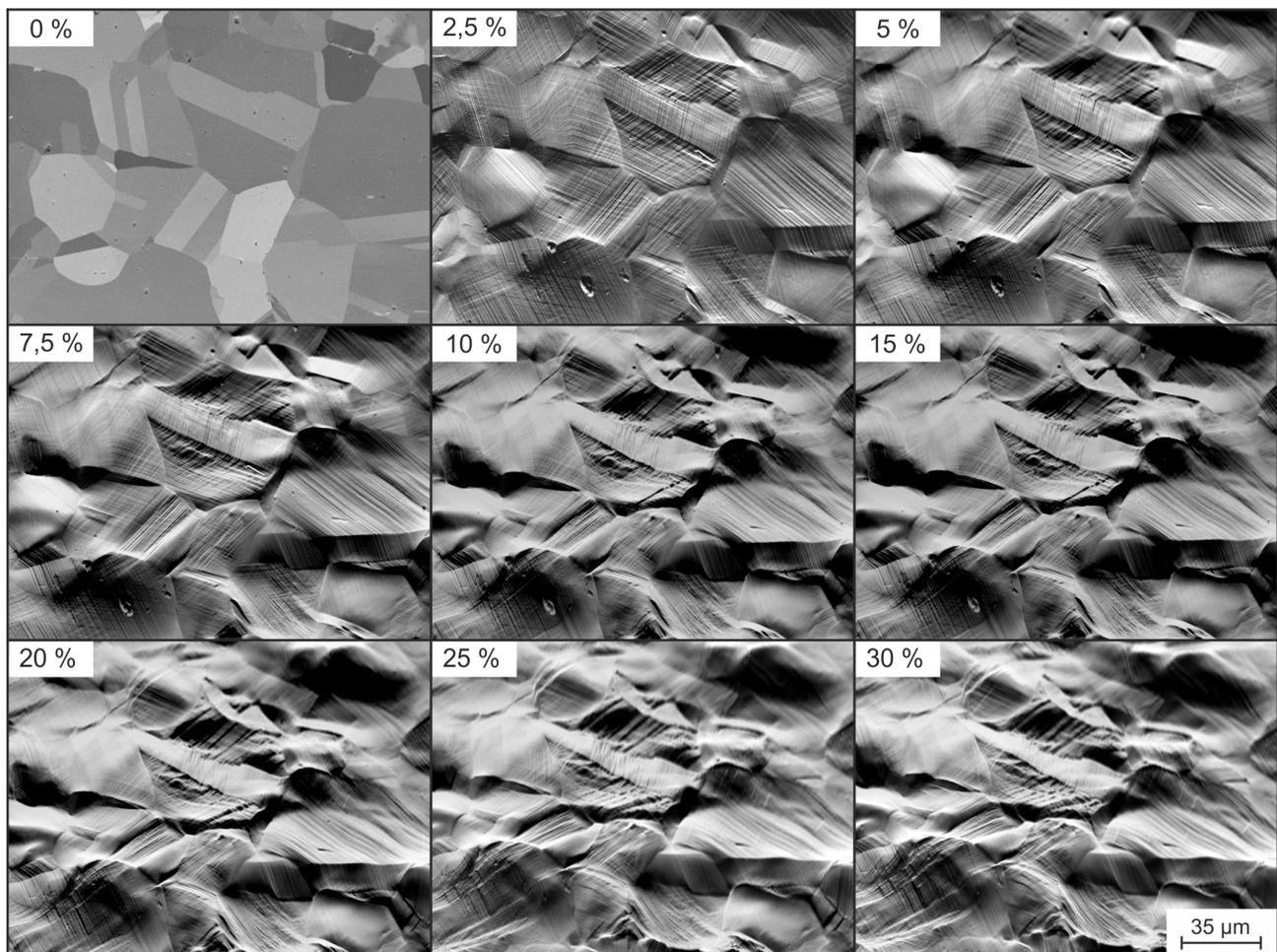


Abbildung B. 104.: REM BSE-Aufnahmen eines Gefügebereichs des Stahls W11 in unterschiedlichen Stadien plastischer Verformung [372].

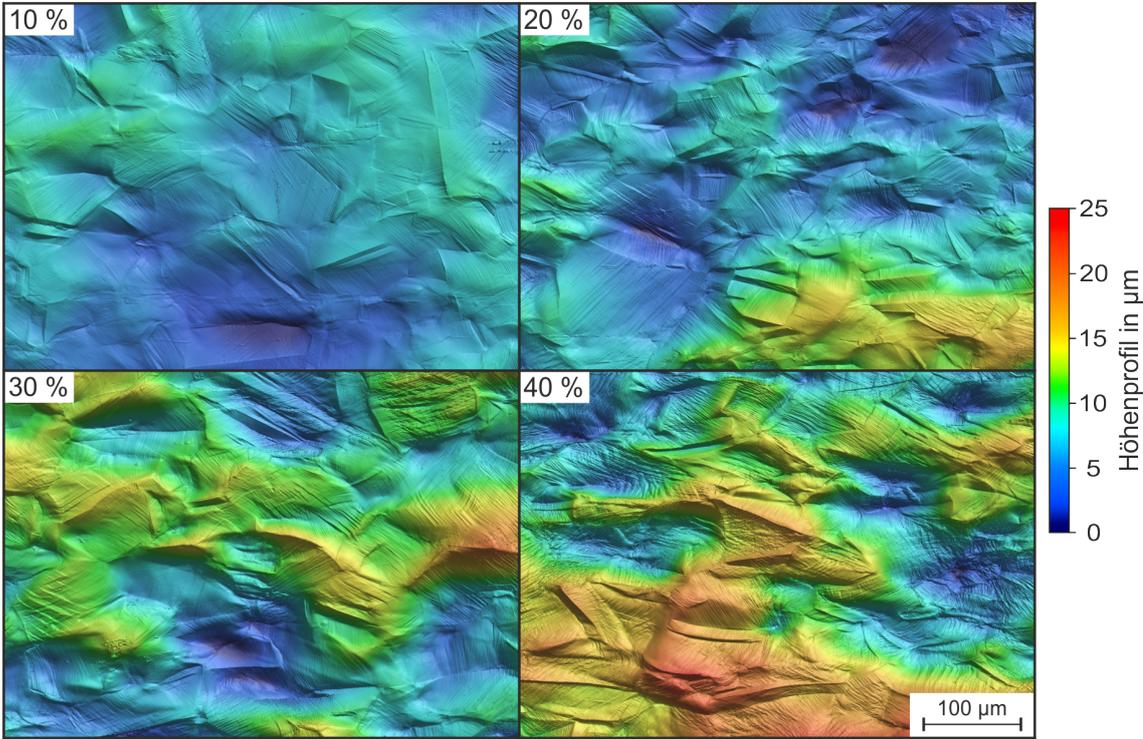


Abbildung B. 105.: Oberflächentopographie von Flachzugproben des Stahls W11 nach 10 %, 20 %, 30 % und 40 % plastischer Dehnung.

Literaturverzeichnis

- [1] DEUTSCHER BUNDESTAG: *Bundes-Klimaschutzgesetz: KSG*, 17. Dezember 2019
- [2] EUROPEAN COMMISSION, Hrsg.: *A Clean Planet for all - A European strategic long-term vision for a prosperous, modern, competitive and climate neutral economy*, 2018
- [3] BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND NUKLEARE SICHERHEIT, Hrsg.: *Klimaschutzplan 2050: Klimaschutzpolitische Grundsätze und Ziele der Bundesregierung*, 2020
- [4] BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND NUKLEARE SICHERHEIT, Hrsg.: *Klimaschutzprogramm 2030 der Bundesregierung zur Umsetzung des Klimaschutzplans 2050*, 2019
- [5] GOHAR, L. K. und SHINE, K. P.: „Equivalent CO₂ and its use in understanding the climate effects of increased greenhouse gas concentrations“, in: *Weather* 62 (11) (2007), S. 307–311
- [6] BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND NUKLEARE SICHERHEIT und UMWELTBUNDESAMT, Hrsg.: *Klimabilanz 2018: 4,5 Prozent weniger Treibhausgasemissionen - Pressemitteilung*, 2.04.2019
- [7] KLELL, M., EICHLSEDER, H. und TRATTNER, A.: *Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik*, Wiesbaden: Springer Fachmedien, 2018
- [8] BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND ENERGIE, Hrsg.: *Die Nationale Wasserstoffstrategie*, 2019
- [9] HAMACHER, T.: „Wasserstoff als strategischer Sekundärenergieträger“, in: *Wasserstoff und Brennstoffzelle*, hrsg. von TÖPLER, J. und LEHMANN, J., Berlin, Heidelberg: Springer, 2017, S. 1–23
- [10] TÖPLER, J. und LEHMANN, J.: *Wasserstoff und Brennstoffzelle*, Berlin, Heidelberg: Springer, 2017
- [11] STETSON, N. T., MCWHORTER, S. und AHN, C. C.: „Introduction to hydrogen storage“, in: *Compendium of Hydrogen Energy*, hrsg. von GUPTA, R. B., BASILE, A. und VEZIROĞLU, N., Elsevier, 2016, S. 3–25

- [12] MICHLER, T., LINDNER, M., EBERLE, U. und MEUSINGER, J.: „Assessing hydrogen embrittlement in automotive hydrogen tanks“, in: *Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies*, hrsg. von SOMERDAY, B. P. und GANGLOFF, R. P., Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2012, S. 94–125
- [13] MICHLER, T. und NAUMANN, J.: „Microstructural aspects upon hydrogen environment embrittlement of various bcc steels“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2) (2010), S. 821–832
- [14] UNITED NATIONS ECONOMIC COMMISSION FOR EUROPE: *Global Technical Regulation No. 13 (Hydrogen and fuel cell vehicles)*, 27 Juni 2013
- [15] SAN MARCHI, C. und SOMERDAY, B. P.: „Comparison of Stainless Steels for High-Pressure Hydrogen Service“, in: *Volume 6B: Materials and Fabrication*, American Society of Mechanical Engineers, 2014
- [16] 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
- [17] MARTIN, 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
- [18] KOYAMA, M., AKIYAMA, E. und TSUZAKI, K.: „Hydrogen Embrittlement in Al-added Twinning-induced Plasticity Steels Evaluated by Tensile Tests during Hydrogen Charging“, in: *ISIJ International* 52 (12) (2012), S. 2283–2287
- [19] WANG, Y., HU, S., LI, Y. und CHENG, G.: „Improved hydrogen embrittlement resistance after quenching–tempering treatment for a Cr-Mo-V high strength steel“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (54) (2019), S. 29017–29026
- [20] LU, L., NI, J., PENG, Z., ZHANG, H. und LIU, J.: „Hydrogen Embrittlement and Improved Resistance of Al Addition in Twinning-Induced Plasticity Steel: First-Principles Study“, in: *Materials (Basel, Switzerland)* 12 (8) (2019)
- [21] ROBERTSON, I. M., SOFRONIS, P., NAGAO, A., MARTIN, M. L., WANG, S., GROSS, D. W. und NYGREN, K. E.: „Hydrogen Embrittlement Understood“, in: *Metallurgical and Materials Transactions B* 46 (3) (2015), S. 1085–1103
- [22] KOYAMA, M., AKIYAMA, E., LEE, Y.-K., RAABE, D. und TSUZAKI, K.: „Overview of hydrogen embrittlement in high-Mn steels“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (17) (2017), S. 12706–12723
- [23] MICHLER, T., LEE, Y., GANGLOFF, R. P. und NAUMANN, J.: „Influence of macro segregation on hydrogen environment embrittlement of SUS 316L stainless steel“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (7) (2009), S. 3201–3209

- [24] WEBER, S., MARTIN, M. und THEISEN, W.: „Impact of heat treatment on the mechanical properties of AISI 304L austenitic stainless steel in high-pressure hydrogen gas“, in: *Journal of Materials Science* 47 (16) (2012), S. 6095–6107
- [25] MINE, Y., TACHIBANA, K. und HORITA, Z.: „Grain-boundary diffusion and precipitate trapping of hydrogen in ultrafine-grained austenitic stainless steels processed by high-pressure torsion“, in: *Materials Science and Engineering: A* 528 (28) (2011), S. 8100–8105
- [26] LO, K. H., SHEK, C. H. und LAI, J.: „Recent developments in stainless steels“, in: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 65 (4-6) (2009), S. 39–104
- [27] COBB, H. M.: *The history of stainless steel*, Materials Park, Ohio: ASM International, 2010
- [28] KI LEUK LAI, J., HO LO, K. und HUNG SHEK, C.: *Stainless Steels: An Introduction and Their Recent Developments*, Bentham Science Publishers, 2012
- [29] MENZEL, J., KIRSCHNER, W. und STEIN, G.: „High Nitrogen Steels. High Nitrogen Containing Ni-free Austenitic Steels for Medical Applications“, in: *ISIJ International* 36 (7) (1996), S. 893–900
- [30] GAVRILJUK, V. G., TYSHCHENKO, A. I., RAZUMOV, O. N., PETROV, Y., SHANINA, B. D. und BERNS, H.: „Corrosion-resistant analogue of Hadfield steel“, in: *Materials Science and Engineering: A* 420 (1-2) (2006), S. 47–54
- [31] GAVRILJUK, V. G. und BERNS, H.: *High nitrogen steels: Structure, properties, manufacture, applications*, Engineering materials, Berlin: Springer, 1999
- [32] SCHAEFFLER, A. L.: „Constitution Diagram for Stainless Steel Weld Metal“, in: 56 (1949), S. 680
- [33] DELONG, W. T.: „Ferrite in austenitic stainless steel weld metal“, in: *Welding Journal* 53 (7) (1974), S. 273–286
- [34] HULL, F. C.: „Delta Ferrite and Martensite Formation in Stainless Steels“, in: *Welding Journal* 52 (1973), S. 193–203
- [35] KLUEH, R. L., MAZIASZ, P. J. und LEE, E. H.: „Manganese as an austenite stabilizer in Fe-Cr-Mn-C steels“, in: *Materials Science and Engineering: A* 102 (1) (1988), S. 115–124
- [36] LEE, S., LEE, C.-Y. und LEE, Y.-K.: „Schaeffler diagram for high Mn steels“, in: *Journal of Alloys and Compounds* 628 (2015), S. 46–49
- [37] KURDJUMOV, G. V.: „Martensite crystal lattice, mechanism of austenite-martensite transformation and behavior of carbon atoms in martensite“, in: *Metallurgical Transactions A* 7 (7) (1976), S. 999–1011

- [38] SAN MARCHI, C.: „Hydrogen embrittlement of stainless steels and their welds“, in: *Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies*, hrsg. von SOMERDAY, B. P. und GANGLOFF, R. P., Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2012, S. 592–623
- [39] HORNBOGEN, E., WARLIMONT, H. und SKROTZKI, B.: *Metalle*, Berlin, Heidelberg: Springer, 2019
- [40] KAKESHITA, T. und FUKUDA, T.: „Effects of magnetic field on martensitic transformations“, in: *Journal of Physics: Conference Series* 165 (2009), S. 012051
- [41] ANDREWS, K. W.: „Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures“, in: *Journal of the Iron Steel Institute* 203 (1965), S. 721–727
- [42] STEVEN, W. und HAYNES, A. G.: „The Temperature of Formation of Martensite and Bainite in Low-Alloy Steels“, in: *Journal of the Iron and Steel Institute* 183 (8) (1956), S. 349–359
- [43] NOHARA, K., ONO, Y. und OHASHI, N.: „Composition and Grain Size Dependencies of Strain-induced Martensitic Transformation in Metastable Austenitic Stainless Steels“, in: *ISIJ International* 63 (5) (1977), S. 772–782
- [44] 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
- [45] MUMTAZ, K., TAKAHASHI, S., ECHIGOYA, J., ZHANG, L., KAMADA, Y. und SATO, M.: „Temperature dependence of martensitic transformation in austenitic stainless steel“, in: *Journal of Materials Science Letters* 22 (6) (2003), S. 423–427
- [46] 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
- [47] WEBER, S.: „Gefügedesign hochlegierter Stähle unter Berücksichtigung werkstofftechnischer Aspekte“, Habilitationsschrift, Bochum: Ruhr-Universität, 2013
- [48] OLSON, G. B. und COHEN, M.: „Kinetics of strain-induced martensitic nucleation“, in: *Metallurgical Transactions A* 6 (4) (1975), S. 791–795
- [49] GHOSH, G. und OLSON, G. B.: „Computational thermodynamics and the kinetics of martensitic transformation“, in: *Journal of Phase Equilibria* 22 (3) (2001), S. 199–207
- [50] ALLAIN, S., CHATEAU, J.-P., BOUAZIZ, O., MIGOT, S. und GUELTON, N.: „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
- [51] GRÄSSEL, O., KRÜGER, L., FROMMEYER, G. und MEYER, L.: „High strength Fe–Mn–(Al, Si) TRIP/TWIP steels development — properties — application“, in: *International Journal of Plasticity* 16 (10-11) (2000), S. 1391–1409

- [52] CURTZE, S. und KUOKKALA, V.-T.: „Dependence of tensile deformation behavior of TWIP steels on stacking fault energy, temperature and strain rate“, in: *Acta Materialia* 58 (15) (2010), S. 5129–5141
- [53] SAEED-AKBARI, A., IMLAU, J., PRAHL, U. und BLECK, W.: „Derivation and Variation in Composition-Dependent Stacking Fault Energy Maps Based on Subregular Solution Model in High-Manganese Steels“, in: *Metallurgical Transactions A* 40 (13) (2009), S. 3076–3090
- [54] ULLRICH, C., ECKNER, R., KRÜGER, L., MARTIN, S., KLEMM, V. und RAFAJA, D.: „Interplay of microstructure defects in austenitic steel with medium stacking fault energy“, in: *Materials Science and Engineering: A* 649 (2016), S. 390–399
- [55] SONG, W., INGENDAHL, T. und BLECK, W.: „Control of Strain Hardening Behavior in High-Mn Austenitic Steels“, in: *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* 27 (3) (2014), S. 546–556
- [56] SAEED-AKBARI, A., MOSECKER, L., SCHWEDT, A. und BLECK, W.: „Characterization and Prediction of Flow Behavior in High-Manganese Twinning Induced Plasticity Steels: Part I. Mechanism Maps and Work-Hardening Behavior“, in: *Metallurgical Transactions A* 43 (5) (2012), S. 1688–1704
- [57] STEINMETZ, D. R., JÄPEL, T., WIETBROCK, B., EISENLOHR, P., GUTIERREZ-URRUTIA, I., SAEED-AKBARI, A., HICKEL, T., ROTERS, F. und RAABE, D.: „Revealing the strain-hardening behavior of twinning-induced plasticity steels: Theory, simulations, experiments“, in: *Acta Materialia* 61 (2) (2013), S. 494–510
- [58] 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
- [59] PICKERING, F. B.: „Physical metallurgical development of stainless steels“, in: *Stainless Steels '84*, Book / Institute of Metals, London: Institute of Metals, 1985
- [60] 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
- [61] GAVRILJUK, V., BERNS, H., ESCHER, C., GLAVATSKAYA, N., SOZINOV, A. und PETROV, Y.: „Grain boundary strengthening in austenitic nitrogen steels“, in: *Materials Science and Engineering: A* 271 (1-2) (1999), S. 14–21
- [62] GAVRILJUK, V. G., PETROV, Y. und SHANINA, B.: „Effect of nitrogen on the electron structure and stacking fault energy in austenitic steels“, in: *Scripta Materialia* 55 (6) (2006), S. 537–540
- [63] VITOS, L.: *Computational quantum mechanics for materials engineers: The EMTO method and applications*, Engineering materials and processes, London: Springer, 2007

- [64] HEDSTRÖM, P. und ODQVIST, J.: „Deformation-Induced Martensitic Transformation in Metastable Austenitic Stainless Steels – Introduction and Current Perspectives“, in: *Stainless steel*, hrsg. von PRAMANIK, A. und BASAK, A. K., Mechanical engineering theory and applications, Hauppauge, New York: Nova Science Publishers Inc, 2015, S. 81–106
- [65] OLSON, G. B. und COHEN, M.: „A general mechanism of martensitic nucleation: Part I. General concepts and the FCC → HCP transformation“, in: *Metallurgical Transactions A* 7 (12) (1976), S. 1897–1904
- [66] MIODOWNIK, A. P.: „The calculation of stacking fault energies in Fe-Ni-Cr alloys“, in: *Calphad* 2 (3) (1978), S. 207–226
- [67] BERNS, H. und THEISEN, W.: *Eisenwerkstoffe - Stahl und Gusseisen*, 4., bearb. Aufl., Berlin u.a.: Springer, 2008
- [68] MCGUIRE, M. F.: *Stainless steels for design engineers*, Materials Park, Ohio: ASM International, 2008
- [69] FAHR, D.: „Stress-and Strain-Induced Formation of Martensite and Its Effects on Strength and Ductility of Metastable Austenitic Stainless Steels“, in: *Metallurgical Transactions* 2 (1971), S. 1883–1892
- [70] RIEDNER, S., BERNS, H., TYSHCHENKO, A. I., GAVRILJUK, V. G., SCHULTE-NOELLE, C. und TROJAHN, W.: „Nichtmagnetisierbarer warmbeständiger nichtrostender Stahl für Wälzlager“, in: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 39 (7) (2008), S. 448–454
- [71] 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
- [72] CONSIDÈRE, M.: *Mémoire sur l'emploi du fer et de l'acier dans les constructions*, Vue Ch. Dunod, 1885
- [73] JOCHAM, D.: „Bestimmung der lokalen Einschnürung nach linearer und nichtlinearer Umformhistorie sowie Ermittlung dehnungs- und geschwindigkeitsabhängiger Materialkennwerte“, Dissertation, Technische Universität München, 2018
- [74] OUTOKUMPU OYJ: *Handbook of stainless steel*, Espoo, 2013
- [75] DI SCHINO, A., MECOZZI, M. G., BARTERI, M. und KENNY, J. M.: „Solidification mode and residual ferrite in low-Ni austenitic stainless steels“, in: *Journal of Materials Science* 35 (2) (2000), S. 375–380
- [76] 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

- [77] HAMMAR, und SVENSSON, U.: „Solidification and Casting of Metals“, in: *The Metals Society, London* (1979), S. 401–410
- [78] RAJASEKHAR, K., HARENDRANATH, C. S., RAMAN, R. und KULKARNI, S. D.: „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
- [79] STEFANESCU, D. M.: *Science and Engineering of Casting Solidification*, 3rd ed. 2015, Cham und s.l.: Springer International Publishing, 2015
- [80] FREDRIKSSON, H.: „The solidification sequence in an 18-8 stainless steel, investigated by directional solidification“, in: *Metallurgical and Materials Transactions B* 3 (11) (1972), S. 2989–2997
- [81] ZHOU, R. Q., SUN, W. L. und JIA, Y. T.: „Study on segregation and homogenization treatment of cast 316L stainless steel“, in: *Transactions of Materials and Heat Treatment* 38 (4) (2017), S. 106–111
- [82] FREDRIKSSON, H. und NILSSON, S. O.: „On the formation of macrosegregations in ingots“, in: *Metallurgical and Materials Transactions B* 9 (1) (1978), S. 111–120
- [83] AHMADI, S., ARABI, H., SHOKUH FAR, A. und REZAEI, A.: „Evaluation of the Electroslag Remelting Process in Medical Grade of 316LC Stainless Steel“, in: *Journal of Materials Science & Technology* 25 (5) (2009), S. 592–596
- [84] PETZOW, G.: *Metallographisches, keramographisches, plastographisches Ätzen*, 7. leicht korrigierte Auflage, Bd. 1, Materialkundlich-technische Reihe, Stuttgart: Gebrüder Borntraeger, 2015
- [85] KOZESCHNIK, E., RINDLER, W. und BUCHMAYR, B.: „Scheil–Gulliver simulation with partial redistribution of fast diffusers and simultaneous solid–solid phase transformations“, in: *International Journal of Materials Research* 98 (9) (2007), S. 826–831
- [86] THERMO-CALC SOFTWARE AB: *Release Notes: Thermo-Calc Software Package Version 2020a*, Solna, Schweden, 2020
- [87] GREENWOOD, M., SHAMPUR, K. N., OFORI-OPOKU, N., PINOMAA, T., WANG, L., GUREVICH, S. und PROVATAS, N.: „Quantitative 3D phase field modelling of solidification using next-generation adaptive mesh refinement“, in: *Computational Materials Science* 142 (2018), S. 153–171
- [88] BIRNBAUM, H. K.: „Hydrogen Embrittlement“, in: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (2001), S. 3887–3889
- [89] JOHNSON, W. H.: „On Some Remarkable Changes Produced in Iron and Steel by the Action of Hydrogen and Acids“, in: *Proceedings of the Royal Society of London* 23 (1874), S. 168–179

- [90] DUTTON, R.: „Materials degradation problems in hydrogen energy systems“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 9 (1-2) (1984), S. 147–155
- [91] KORB, L. J., Hrsg.: *ASM Handbook: Volume 13 - Corrosion*, [10. ed.], 7. print, Bd. / prepared under the direction of the ASM International Handbook Committee ; Vol. 13, ASM handbook, Materials Park, Ohio: ASM International, 2001
- [92] NAJJAR, Y. S.: „Hydrogen safety: The road toward green technology“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (25) (2013), S. 10716–10728
- [93] BIRNBAUM, H. K.: „Hydrogen Related Fracture of Metals“, in: *Atomistics of Fracture*, hrsg. von LATANISION, R. M. und PICKENS, J. R., Boston, MA: Springer, 1970
- [94] SOMERDAY, B. P. und GANGLOFF, R. P., Hrsg.: *Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies: Volume 1: The problem, its characterisation and effects on particular alloy classes*, Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2012
- [95] COTTIS, R. A.: „Hydrogen Embrittlement“, in: *Shreir's Corrosion*, hrsg. von RICHARDSON, T. J., COTTIS, B. R. A., LINDSAY, R., LYON, S., SCANTLEBURY, D. J. D., STOTT, H. und GRAHAM, M., Shreir's corrosion, Burlington: Elsevier, 2009, S. 902–922
- [96] ORIANI, R. A. und HIRTH, J. P., Hrsg.: *Hydrogen degradation of ferrous alloys*, Park Ridge, N.J.: Noyes Publ, 1985
- [97] SAN MARCHI, C., SOMERDAY, B. P. 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
- [98] STEPHAN, P., SCHABER, K., STEPHAN, K. und MAYINGER, F.: *Thermodynamik*, Berlin, Heidelberg: Springer, 2010
- [99] SIEVERTS, A.: „Palladium und Wasserstoff. I“, in: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 88U (1) (1914)
- [100] TAKAI, K. und WATANUKI, R.: „Hydrogen in Trapping States Innocuous to Environmental Degradation of High-strength Steels“, in: *ISIJ International* 43 (4) (2003), S. 520–526
- [101] THOMAS, G. J.: „Hydrogen trapping in FCC metals“, in: *Hydrogen effects in metals : proceedings of the Third International Conference on Effect of Hydrogen on Behavior of Materials*, hrsg. von METALLURGICAL SOCIETY OF AIME, 1980
- [102] WRIEDT, H. und ORIANI, R.: „Effect of tensile and compressive elastic stress on equilibrium hydrogen solubility in a solid“, in: *Acta Metallurgica* 18 (7) (1970), S. 753–760
- [103] PERNG, T. P. und ALTSTETTER, C. J.: „Comparison of hydrogen gas embrittlement of austenitic and ferritic stainless steels“, in: *Metallurgical Transactions A* 18 (1) (1987), S. 123–134

- [104] LOUTHAN, M., CASKEY, G., DONOVAN, J. und RAWL, D.: „Hydrogen embrittlement of metals“, in: *Materials Science and Engineering* 10 (1972), S. 357–368
- [105] DONOVAN, J. A.: „Accelerated evolution of hydrogen from metals during plastic deformation“, in: *Metallurgical Transactions A* 7 (11) (1976), S. 1677–1683
- [106] LADNA, B. und BIRNBAUM, H. K.: „A study of hydrogen transport during plastic deformation“, in: *Acta Metallurgica* 35 (7) (1987), S. 1775–1778
- [107] TSONG-PYNG, P. und ALTSTETTER, C. J.: „Effects of deformation on hydrogen permeation in austenitic stainless steels“, in: *Acta Metallurgica* 34 (9) (1986), S. 1771–1781
- [108] 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
- [109] BARRERA, O., BOMBAC, D., CHEN, Y., DAFF, T. D., GALINDO-NAVA, E., GONG, P., HALEY, D., HORTON, R., KATZAROV, I., KERMODE, J. R., LIVERANI, C., STOPHER, M. und SWEENEY, F.: „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
- [110] 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
- [111] 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
- [112] HATANO, M., FUJINAMI, M., ARAI, K., FUJII, H. und NAGUMO, M.: „Hydrogen embrittlement of austenitic stainless steels revealed by deformation microstructures and strain-induced creation of vacancies“, in: *Acta Materialia* 67 (2014), S. 342–353
- [113] ROBERTSON, I. M. und BIRNBAUM, H. K.: „An HVEM study of hydrogen effects on the deformation and fracture of nickel“, in: *Acta Metallurgica* 34 (3) (1986), S. 353–366
- [114] PRENTING, M. M., BIN DZULFIDA, M. I., DREIER, T. und SCHULZ, C.: „Characterization of tracers for two-color laser-induced fluorescence liquid-phase temperature imaging in sprays“, in: *Experiments in Fluids* 61 (3) (2020)
- [115] GAVRILJUK, V. G., SHANINA, B. D., SHYVANYUK, V. N. und TEUS, S. M.: „Hydrogen embrittlement of austenitic steels: electron approach“, in: *Corrosion Reviews* 31 (2) (2013), S. 33–50
- [116] GOTTSTEIN, G.: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, 3. Auflage, Springer-Lehrbuch, Berlin, Heidelberg: Springer, 2007
- [117] STROH, A. N.: „A theory of the fracture of metals“, in: *Advances in Physics* 6 (24) (1957), S. 418–465

- [118] MELETIS, E. I. und LIAN, K.: „Deformation evolution during initiation of transgranular stress corrosion cracking“, in: *International Journal of Fracture* 79 (2) (1996), S. 165–178
- [119] HWANG, C. und BERNSTEIN, I. M.: „The effect of strain on hydrogen-induced dislocation morphologies in single crystal iron“, in: *Acta Metallurgica* 34 (6) (1986), S. 1011–1020
- [120] 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
- [121] ROBERTSON, I. M., MARTIN, M. L. und FENSKE, J. A.: „Influence of hydrogen on the behavior of dislocations“, in: *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies*, Elsevier, 2012, S. 166–206
- [122] 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
- [123] JANI, S., MAREK, M., HOCHMAN, R. F. und MELETIS, E. I.: „A mechanistic study of transgranular stress corrosion cracking of type 304 stainless steel“, in: *Metallurgical Transactions* 22 (6) (1991), S. 1453–1461
- [124] BERNS, H., GAVRILJUK, V. G., NABIRAN, N., PETROV, Y., RIEDNER, S. und TROPHIMOVA, L. N.: „Fatigue and Structural Changes of High Interstitial Stainless Austenitic Steels“, in: *steel research international* 81 (4) (2010), S. 299–307
- [125] GAVRILJUK, V. G., SHIVANYUK, V. N. und SHANINA, B. D.: „Change in the electron structure caused by C, N and H atoms in iron and its effect on their interaction with dislocations“, in: *Acta Materialia* 53 (19) (2005), S. 5017–5024
- [126] GAVRILJUK, V. G., SHIVANYUK, V. N. und TEUS, S. M.: „Hydrogen Brittleness of Austenitic Steels“, in: *Materials Science Forum* 638-642 (2010), S. 104–109
- [127] TEUS, S. M., SHIVANYUK, V. N., SHANINA, B. D. und GAVRILJUK, V. G.: „Effect of hydrogen on electronic structure of fcc iron in relation to hydrogen embrittlement of austenitic steels“, in: *Physica Status Solidi (a)* 204 (12) (2007), S. 4249–4258
- [128] CASKEY, G. R.: „Hydrogen effects in stainless steel“, in: *Hydrogen degradation of ferrous alloys*, hrsg. von ORIANI, R. A. und HIRTH, J. P., Park Ridge, N.J.: Noyes Publ, 1985, S. 822–862
- [129] ZHANG, L., WEN, M., IMADE, M., FUKUYAMA, S. und YOKOGAWA, K.: „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

- [130] NANGA, S., PINEAU, A., SANTACREU, P.-O. und TANGUY, B.: „Strain induced martensitic transformations in two austenitic stainless steels: macro-micro behaviour“, in: *ECF 17*, 2008, S. 1373–1380
- [131] LYNCH, S.: „Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms“, in: *Corrosion Reviews* 30 (3-4) (2012), S. 1107
- [132] DJUKIC, M. B., BAKIC, G. M., SIJACKI ZERAVCIC, V., SEDMAK, A. und RAJICIC, B.: „The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron: Localized plasticity and decohesion“, in: *Engineering Fracture Mechanics* 216 (2019), S. 106528
- [133] WANG, Y., WANG, X., GONG, J., SHEN, L. und DONG, W.: „Hydrogen embrittlement of cathodically hydrogen-precharged 304L austenitic stainless steel: Effect of plastic pre-strain“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (25) (2014), S. 13909–13918
- [134] 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
- [135] LYNCH, S. P.: „Metallographic contributions to understanding mechanisms of environmentally assisted cracking“, in: *Metallography* 23 (2) (1989), S. 147–171
- [136] NOMURA, S. und M, H.: „Influence of metallurgical structures on hydrogen embrittlement of austenitic stainless steel“, in: *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan* 20 (1980), S. 215–222
- [137] MARTIN, M., WEBER, S., THEISEN, W., MICHLER, T. und NAUMANN, J.: „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
- [138] IZAWA, C., WAGNER, S., DEUTGES, M., MARTÍN, M., WEBER, S., PARGETER, R., MICHLER, T., UCHIDA, H.-H., GEMMA, R. und PUNDT, A.: „Relationship between hydrogen embrittlement and Md30 temperature: Prediction of low-nickel austenitic stainless steel’s resistance“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (45) (2019), S. 25064–25075
- [139] HAN, G., HE, J., FUKUYAMA, S. und YOKOGAWA, K.: „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
- [140] KIM, K.-S., KANG, J.-H. und KIM, S.-J.: „Nitrogen effect on hydrogen diffusivity and hydrogen embrittlement behavior in austenitic stainless steels“, in: *Scripta Materialia* 184 (2020), S. 70–73

- [141] KUMAR, B. S., KAIN, V., SINGH, M. und VISHWANADH, B.: „Influence of hydrogen on mechanical properties and fracture of tempered 13 wt% Cr martensitic stainless steel“, in: *Materials Science and Engineering: A* 700 (2017), S. 140–151
- [142] 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
- [143] SAN MARCHI, C., MICHLER, T., NIBUR, K. A. und SOMERDAY, B. P.: „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
- [144] 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
- [145] MICHLER, T., SAN MARCHI, C., NAUMANN, J., WEBER, S. und MARTIN, M.: „Hydrogen environment embrittlement of stable austenitic steels“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (21) (2012), S. 16231–16246
- [146] PETROV, Y.: „On the electron structure of Mn-, Ni- and Cr-Ni-Mn austenite with different stacking fault energy“, in: *Scripta Materialia* 53 (10) (2005), S. 1201–1206
- [147] ROZENAK, P.: „Effects of nitrogen on hydrogen embrittlement in AISI type 316, 321 and 347 austenitic stainless steels“, in: *Journal of Materials Science* 25 (5) (1990), S. 2532–2538
- [148] HANNULA, S.-P., HÄNNINEN, H. und TÄHTINEN, S.: „Influence of nitrogen alloying on hydrogen embrittlement in AISI 304-type stainless steels“, in: *Metallurgical Transactions A* 15 (12) (1984), S. 2205–2211
- [149] MICHLER, T.: „Influence of plasma nitriding on hydrogen environment embrittlement of 1.4301 austenitic stainless steel“, in: *Surface and Coatings Technology* 202 (9) (2008), S. 1688–1695
- [150] NOH, H.-S., KANG, J.-H., KIM, K.-M. und KIM, S.-J.: „The effect of carbon on hydrogen embrittlement in stable Cr-Ni-Mn-N austenitic stainless steels: Corrosion Science, 124, 63-70“, in: (2017)
- [151] 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
- [152] GEROLD, V. und KARNTHALER, H. P.: „On the origin of planar slip in f.c.c. alloys“, in: *Acta Metallurgica* 37 (8) (1989), S. 2177–2183

- [153] GAVRILJUK, V. G., RAWERS, J., SHANINA, B. D. und BERNS, H.: „Nitrogen and Carbon in Austenitic and Martensitic Steels: Atomic Interactions and Structural Stability“, in: *Materials Science Forum* 426-432 (2003), S. 943–950
- [154] GAVRILJUK, V. G., SHANINA, B. D. und BERNS, H.: „On the correlation between electron structure and short range atomic order in iron-based alloys“, in: *Acta Materialia* 48 (15) (2000), S. 3879–3893
- [155] MARTIN, M., WEBER, S., IZAWA, C., WAGNER, S., PUNDT, A. und THEISEN, W.: „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
- [156] QUEIROGA, L. R., MARCOLINO, G. F., SANTOS, M., RODRIGUES, G., EDUARDO DOS SANTOS, C. und BRITO, P.: „Influence of machining parameters on surface roughness and susceptibility to hydrogen embrittlement of austenitic stainless steels“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (54) (2019), S. 29027–29033
- [157] OLSON, G. B. und COHEN, M.: „A general mechanism of martensitic nucleation: Part II. FCC \rightarrow BCC and other martensitic transformations“, in: *Metallurgical Transactions A* 7 (12) (1976), S. 1905–1914
- [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] WANG, J. D. und GAN, D.: „Effects of grain boundary carbides on the mechanical properties of Inconel 600“, in: *Materials Chemistry and Physics* 70 (2) (2001), S. 124–128
- [160] WANG, Y., WU, X., LI, X., WU, W. und GONG, J.: „Combined effects of prior plastic deformation and sensitization on hydrogen embrittlement of 304 austenitic stainless steel“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (13) (2019), S. 7014–7031
- [161] TYSON, W.: „Embrittlement of types 316l and 347 weld overlay by post-weld heat treatment and hydrogen“, in: *Metallurgical Transactions A* 15 (7) (1984), S. 1475–1484
- [162] 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
- [163] ZAN, N., DING, H., GUO, X., TANG, Z. und BLECK, W.: „Effects of grain size on hydrogen embrittlement in a Fe-22Mn-0.6C TWIP steel“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (33) (2015), S. 10687–10696
- [164] FAN, Y. H., ZHANG, B., WANG, J. Q., HAN, E.-H. und KE, W.: „Effect of grain refinement on the hydrogen embrittlement of 304 austenitic stainless steel“, in: *Journal of Materials Science & Technology* 35 (10) (2019), S. 2213–2219

- [165] ULVAN, E. und KOURSARIS, A.: „The effect of grain size on the bulk formability and tensile properties of austenitic stainless steel types 304 and 316“, in: *Metallurgical Transactions A* 19 (9) (1988), S. 2287–2298
- [166] ASTM INTERNATIONAL: *Test Method for Determination of Susceptibility of Metals to Embrittlement in Hydrogen Containing Environments at High Pressure, High Temperature, or Both*, West Conshohocken, PA
- [167] LEE, J. A. und WOODS, S.: *Hydrogen Embrittlement*, hrsg. von NASA JOHNSON SPACE CENTER, Houston, TX, United States, 2016
- [168] RÖSLER, J., HARDERS, H. und BÄKER, M.: *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*, 6th ed. 2019, Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden und Springer Vieweg, 2019
- [169] NIBUR, K. A., SOMERDAY, B. P., BALCH, D. K. und SAN MARCHI, C.: „The role of localized deformation in hydrogen-assisted crack propagation in 21Cr–6Ni–9Mn stainless steel“, in: *Acta Materialia* 57 (13) (2009), S. 3795–3809
- [170] CASKEY, G. R.: „Hydrogen-Induced Brittle Fracture of Type 304L Austenitic Stainless Steel“, in: *Fractography and Materials Science*, hrsg. von GILBERTSON, L. N. und ZIPP, R. D., West Conshohocken, PA: ASTM International, 1981, S. 86–86–12
- [171] BORCHARDT-OTT, W.: *Kristallographie: Eine Einführung für Naturwissenschaftler ; mit 47 Tabellen*, 7., überarbeitete und erweiterte Aufl., Berlin, Heidelberg: Springer, 2009
- [172] HORNBOGEN, E. und WARLIMONT, H.: *Metallkunde: Aufbau und Eigenschaften von Metallen und Legierungen*, 3. Auflage, Berlin, Heidelberg: Springer, 1996
- [173] PEIERLS, R.: „The size of a dislocation“, in: *Proceedings of the Physical Society* 52 (1) (1940), S. 34–37
- [174] SCHMID, E. und BOAS, W.: *Kristallplastizität: Mit Besonderer Berücksichtigung der Metalle*, Bd. 17, Struktur und Eigenschaften der Materie, Eine Monographiensammlung, Berlin, Heidelberg: Springer, 1935
- [175] HAASEN, P., Hrsg.: *Physikalische Metallkunde*, Berlin, Heidelberg: Springer, 1974
- [176] FRANK, F. C. und READ, W. T.: „Multiplication Processes for Slow Moving Dislocations“, in: *Physical Review* 79 (4) (1950), S. 722–723
- [177] WORCH, H., POMPE, W. und SCHATT, W., Hrsg.: *Werkstoffwissenschaft*, 10., vollst. überarb. Aufl., Master, Weinheim: Wiley-VCH, 2011
- [178] MESSERSCHMIDT, U.: *Dislocation Dynamics During Plastic Deformation*, Bd. 129, Springer Series in Materials Science, Berlin, Heidelberg: Springer, 2010
- [179] HONG, S. I. und LAIRD, C.: „Mechanisms of slip mode modification in F.C.C. solid solutions“, in: *Acta Metallurgica et Materialia* 38 (8) (1990), S. 1581–1594

- [180] LI, P., LI, S. X., WANG, Z. G. und ZHANG, Z. F.: „Fundamental factors on formation mechanism of dislocation arrangements in cyclically deformed fcc single crystals“, in: *Progress in Materials Science* 56 (3) (2011), S. 328–377
- [181] ALLAIN, S., CHATEAU, J.-P. und BOUAZIZ, O.: „Constitutive model of the TWIP effect in a polycrystalline high manganese content austenitic steel“, in: *Steel Research* 73 (6-7) (2002), S. 299–302
- [182] ALLAIN, S., CHATEAU, J.-P., DAHMOUN, D. und BOUAZIZ, O.: „Modeling of mechanical twinning in a high manganese content austenitic steel“, in: *Materials Science and Engineering: A* 387-389 (2004), S. 272–276
- [183] BRITTON, T. B., JIANG, J., GUO, Y., VILALTA-CLEMENTE, A., WALLIS, D., HANSEN, L. N., WINKELMANN, A. und WILKINSON, A. J.: „Tutorial: Crystal orientations and EBSD — Or which way is up?“, in: *Materials Characterization* 117 (2016), S. 113–126
- [184] BOUAZIZ, O., ALLAIN, S., SCOTT, C. P., CUGY, P. und BARBIER, D.: „High manganese austenitic twinning induced plasticity steels: A review of the microstructure properties relationships“, in: *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 15 (4) (2011), S. 141–168
- [185] REMY, L.: „Kinetics of f.c.c. deformation twinning and its relationship to stress-strain behaviour“, in: *Acta Metallurgica* 26 (3) (1978), S. 443–451
- [186] VENABLES, J.: „The nucleation and propagation of deformation twins“, in: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 25 (7) (1964), S. 693–700
- [187] SCHUMANN, H.: „Verformungsinduzierte Martensitbildung in metastabilen austenitischen Stählen“, in: *Kristall und Technik* 10 (4) (1975), S. 401–411
- [188] DAS, A., SIVAPRASAD, S., GHOSH, M., CHAKRABORTI, P. C. und TARAFDER, S.: „Morphologies and characteristics of deformation induced martensite during tensile deformation of 304 LN stainless steel“, in: *Materials Science and Engineering: A* 486 (1-2) (2008), S. 283–286
- [189] MAXWELL, P. C., GOLDBERG, A. und SHYNE, J. C.: „Stress-Assisted and strain-induced martensites in Fe-NI-C alloys“, in: *Metallurgical and Materials Transactions B* 5 (6) (1974), S. 1305–1318
- [190] LECROISEY, F. und PINEAU, A.: „Martensitic transformations induced by plastic deformation in the Fe-Ni-Cr-C system“, in: *Metallurgical Transactions* 3 (2) (1972), S. 391–400
- [191] BRACKE, L., KERSTENS, L. und PENNING, J.: „Transformation mechanism of α -martensite in an austenitic Fe-Mn-C-N alloy“, in: *Scripta Materialia* 57 (5) (2007), S. 385–388

- [192] SPENCER, K., VÉRON, M., YU-ZHANG, K. und EMBURY, J. D.: „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
- [193] SCHUMANN, H.: „Einfluß der Stapelfehlerenergie auf den kristallographischen Umgitterungsmechanismus der γ - α -Umwandlung in hochlegierten Stählen“, in: *Kristall und Technik* 9 (10) (1974), S. 1141–1152
- [194] SPENCER, K., EMBURY, J. D., CONLON, K. T., VÉRON, M. und BRÉCHET, Y.: „Strengthening via the formation of strain-induced martensite in stainless steels“, in: *Materials Science and Engineering: A* 387-389 (2004), S. 873–881
- [195] CHOI, H. C., HA, T. K., SHIN, H. C. und CHANG, Y. W.: „The formation kinetics of deformation twin and deformation induced ϵ -martensite in an austenitic Fe-C-Mn steel“, in: *Scripta Materialia* 40 (10) (1999), S. 1171–1177
- [196] KOYAMA, M., SAWAGUCHI, T. und TSUZAKI, K.: „Effects of Si on Tensile Properties Associated with Deformation-Induced ϵ -Martensitic Transformation in High Mn Austenitic Alloys“, in: *Materials Transactions* 56 (6) (2015), S. 819–825
- [197] TOMOTA, Y., STRUM, M. und MORRIS, J. W.: „Microstructural dependence of Fe-high Mn tensile behavior“, in: *Metallurgical Transactions A* 17 (3) (1986), S. 537–547
- [198] 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
- [199] MARTIN, S., WOLF, S., MARTIN, U., KRÜGER, L. und JAHN, A.: „Investigations on martensite formation in CrMnNi-TRIP steels“, in: *ESOMAT 2009 - 8th European Symposium on Martensitic Transformations*, Les Ulis, France: EDP Sciences, September 7-11, 2009
- [200] BREEDIS, J. F. und KAUFMAN, L.: „The formation of Hcp and Bcc phases in austenitic iron alloys“, in: *Metallurgical and Materials Transactions B* 2 (9) (1971), S. 2359–2371
- [201] HEDSTRÖM, P., LIENERT, U., ALMER, J. und ODÉN, M.: „Stepwise transformation behavior of the strain-induced martensitic transformation in a metastable stainless steel“, in: *Scripta Materialia* 56 (3) (2007), S. 213–216
- [202] GOODCHILD, D., ROBERTS, W. und WILSON, D.: „Plastic deformation and phase transformation in textured austenitic stainless steel“, in: *Acta Metallurgica* 18 (11) (1970), S. 1137–1145
- [203] LICHTENFELD, J. A., VAN TYNE, C. 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

- [204] SCHUMANN, H.: „Dilatationseffekte bei martensitischen Umwandlungen“, in: *Wissenschaftliche Berichte des Zentralinstituts für Festkörperphysik und Werkstoffforschung* 20 (1979), S. 137
- [205] MIYAMOTO, G., SHIBATA, A., MAKI, T. und FURUHARA, T.: „Precise measurement of strain accommodation in austenite matrix surrounding martensite in ferrous alloys by electron backscatter diffraction analysis“, in: *Acta Materialia* 57 (4) (2009), S. 1120–1131
- [206] ZITTER, H. und HABEL, L.: „Zur Löslichkeit des Stickstoffs in Reineisen und austenitischen Chrom-Nickel-Stählen“, in: *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 44 (3) (1973), S. 181–188
- [207] RIEDNER, S.: „Höchstfeste nichtrostende austenitische CrMn-Stähle mit (C+N)“, Dissertation, Bochum: Ruhr-Universität Bochum, 2008
- [208] BERNS, H., GAVRILJUK, V. und RIEDNER, S.: *High Interstitial Stainless Austenitic Steels*, Engineering materials, Berlin und Heidelberg: Springer, 2013
- [209] SPEIDEL, M. O. und UGGOWITZER, P. J.: „High Manganese, High Nitrogen Austenitic Stainless Steels: Their Strength and Toughness“, in: *High manganese high nitrogen austenitic steels*, hrsg. von LULA, R. A., Materials Park: ASM International, 1993, S. 135–142
- [210] MUJICA, L., WEBER, S., HUNOLD, G. und THEISEN, W.: „Development and Characterization of Novel Corrosion-Resistant TWIP Steels“, in: *steel research international* 82 (1) (2011), S. 26–31
- [211] BERNS, H. und RIEDNER, S.: „Zusammenhang zwischen Konstitution und Wärmebehandelbarkeit hochfester austenitischer Stähle“, in: *HTM Journal of Heat Treatment and Materials* 63 (6) (2008), S. 337–341
- [212] GAVRILJUK, V. G. und NADUTOV, V. M., Hrsg.: *High Nitrogen Steels '93: HNS 1993, Proceedings of the 3rd International Conference: Band 2*, 1993
- [213] SHANINA, B. D., GAVRILJUK, V. G. und BERNS, H.: „Atomic Interactions in Stainless Austenitic CrMn Steels Alloyed with C, N or (C+N)“, in: *Materials Science Forum* 539-543 (2007), S. 4993–4998
- [214] SHANINA, B. D., GAVRILJUK, V. G. und BERNS, H.: „High Strength Stainless Austenitic CrMnN steels - Part III: Electronic Properties“, in: *steel research international* 78 (9) (2007), S. 724–728
- [215] GAVRILJUK, V. G., SOZINOV, A. L., BALANYUK, A. G., GRIGORIEV, S. V., GUBIN, O. A., KOPITSA, G. P., OKOROKOV, A. I. und RUNOV, V. V.: „Effect of carbon and nitrogen on chemical homogeneity of fcc iron-based alloys“, in: *Metallurgical Transactions A* 28 (11) (1997), S. 2195–2199

- [216] DIENER, M., IRIMESCU, B., SUN, H., UGGOWITZER, P. J. und SPEIDEL, M. O.: „Ermüdung und Verschleiss von stickstofflegierten austenitischen Stählen“, in: *Stickstofflegierte Stähle, Ergebnisse der Werkstoff-Forschung Band 4*, hrsg. von SPEIDEL, M. O. und UGGOWITZER, P. J., Ergebnisse der Werkstoff-Forschung, Zürich: Verl. Thubal-Kain, 1991, S. 123–140
- [217] IRVINE, K. J., GLADMAN, T. und PICKERING, F. B.: „Strength of austenitic stainless steels“, in: *Journal of the Iron and Steel Institute* 207 (1969), S. 1017–1028
- [218] ZHANG, X., SAWAGUCHI, T., OGAWA, K., YIN, F. und ZHAO, X.: „Deformation microstructure of TRIP/TWIP Steels at the early deformation stages“, in: *ESOMAT 2009 - 8th European Symposium on Martensitic Transformations*, Les Ulis, France: EDP Sciences, September 7-11, 2009
- [219] MEYERS, M. A., VÖHRINGER, O. und LUBARDA, V. A.: „The onset of twinning in metals: a constitutive description“, in: *Acta Materialia* 49 (19) (2001), S. 4025–4039
- [220] TOMOTA, Y. und ENDO, S.: „Cleavage-like fracture at low temperatures in an 18Mn-18Cr-0.5N austenitic steel“, in: *ISIJ International* 30 (8) (1990), S. 656–662
- [221] TOBLER, R. L. und MEYN, D.: „Cleavage-like fracture along slip planes in Fe-18Cr-3Ni-13Mn-0.37N austenitic stainless steel at liquid helium temperature“, in: *Metallurgical Transactions A* 19 (6) (1988), S. 1626–1631
- [222] GAVRILJUK, V. G., SOZINOV, A. L., FOCT, J., PETROV, J. und POLUSHKIN, Y.: „Effect of nitrogen on the temperature dependence of the yield strength of austenitic steels“, in: *Acta Materialia* 46 (4) (1998), S. 1157–1163
- [223] GAVRILJUK, V. G. und SHANINA, B.: „Interstitial elements in steel: effect on structure and properties“, in: *HTM Journal of Heat Treatment and Materials* 65 (4) (2010), S. 189–194
- [224] HAWKES, P. W. und SPENCE, J. C. H.: *Springer Handbook of Microscopy*, Cham: Springer International Publishing, 2019
- [225] GOLDSTEIN, J. I., NEWBURY, D. E., MICHAEL, J. R., RITCHIE, N. W., SCOTT, J. H. J. und JOY, D. C.: *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 4th ed. 2018, New York, NY: Springer, 2018
- [226] EGERTON, R. F.: *Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM, and AEM*, Corr. 3. print, New York, NY: Springer, 2008
- [227] KANAYA, K. und OKAYAMA, S.: „Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets“, in: *Journal of Physics D: Applied Physics* 5 (1) (1972), S. 43–58
- [228] DEMERS, H., POIRIER-DEMERS, N., COUTURE, A. R., JOLY, D., GUILMAIN, M., JONGE, N. DE und DROUIN, D.: „Three-dimensional electron microscopy simulation with the CASINO Monte Carlo software“, in: *Scanning* 33 (3) (2011), S. 135–146

- [229] DROUIN, D., COUTURE, A. R., JOLY, D., TASTET, X., AIMEZ, V. und GAUVIN, R.: „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
- [230] FUSSIK, R.: „Untersuchung der mikrostrukturellen Stabilität in Relation mit der Wasserstoffversprödung von austenitischen FeCrNi-Legierungen“, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, 2020
- [231] FRIEL, J. J. und LYMAN, C. E.: „X-ray mapping in electron-beam instruments“, in: *Microscopy and microanalysis : the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada* 12 (1) (2006), S. 2–25
- [232] CHEN, Q., ENGSTRÖM, A., HÖGLUND, L., STRANDLUND, H. und SUNDMAN, B.: „Thermo-Calc Program Interface and Their Applications - Direct Insertion of Thermodynamic and Kinetic Data into Modelling of Materials Processing, Structure and Property“, in: *Materials Science Forum* 475-479 (2005), S. 3145–3148
- [233] FUSSIK, R. und WEBER, S.: „Derivation of Property Distribution Images from Microstructural Analyses of X2CrNi18-9 with Regard to Hydrogen Embrittlement“, in: *Practical Metallography* 55 (6) (2018), S. 387–399
- [234] MARTIN, S., FABRICHNAYA, O. und RAFAJA, D.: „Prediction of the local deformation mechanisms in metastable austenitic steels from the local concentration of the main alloying elements“, in: *Materials Letters* 159 (2015), S. 484–488
- [235] BRANDON, D. und KAPLAN, W. D.: *Microstructural Characterization of Materials*, 2nd ed., Hoboken: John Wiley & Sons Ltd, 2008
- [236] BORRAJO-PELAEZ, R. und HEDSTRÖM, P.: „Recent Developments of Crystallographic Analysis Methods in the Scanning Electron Microscope for Applications in Metallurgy“, in: *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 43 (6) (2018), S. 455–474
- [237] ENGLER, O. und RANDLE, V.: *Introduction to texture analysis: Macrotecture, microtexture, and orientation mapping*, 2. ed., Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2010
- [238] BLECK-NEUHAUS, J.: *Elementare Teilchen*, Berlin, Heidelberg: Springer, 2013
- [239] SCHWARTZ, A. J., Hrsg.: *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*, 2. ed., Boston, MA: Springer Science+Business Media LLC, 2009
- [240] ZAEFFERER, S., ELHAMI, N.-N. und KONIJNENBERG, P.: „Electron backscatter diffraction (EBSD) techniques for studying phase transformations in steels“, in: *Phase Transformations in Steels*, Elsevier, 2012, S. 557–587
- [241] NOLZE, G. und WINKELMANN, A.: „Crystallometric and projective properties of Kikuchi diffraction patterns“, in: *Journal of Applied Crystallography* 50 (1) (2017), S. 102–119

- [242] ZAEFFERER, S.: „A critical review of orientation microscopy in SEM and TEM“, in: *Crystal Research and Technology* 46 (2011)
- [243] HUMPHREYS, F.: „Characterisation of fine-scale microstructures by electron backscatter diffraction (EBSD)“, in: *Scripta Materialia* 51 (8) (2004), S. 771–776
- [244] KRIEGER LASSEN, N. C.: „Automatic localisation of electron backscattering pattern bands from Hough transform“, in: *Materials Science and Technology* 12 (10) (1996), S. 837–843
- [245] HUMPHREYS, F. J.: „Review Grain and subgrain characterisation by electronbackscatter diffraction“, in: *Journal of Materials Science* 36 (16) (2001), S. 3833–3854
- [246] KAMAYA, M.: „Assessment of local deformation using EBSD: Quantification of local damage at grain boundaries“, in: *Materials Characterization* 66 (2012), S. 56–67
- [247] GUTIERREZ-URRUTIA, I., ZAEFFERER, S. und RAABE, D.: „The effect of grain size and grain orientation on deformation twinning in a Fe–22wt.% Mn–0.6wt.% C TWIP steel“, in: *Materials Science and Engineering: A* 527 (15) (2010), S. 3552–3560
- [248] WRIGHT, S. I., NOWELL, M. M. und FIELD, D. P.: „A review of strain analysis using electron backscatter diffraction“, in: *Microscopy and microanalysis : the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada* 17 (3) (2011), S. 316–329
- [249] STEINMETZ, D. R. und ZAEFFERER, S.: „Towards ultrahigh resolution EBSD by low accelerating voltage“, in: *Materials Science and Technology* 26 (6) (2010), S. 640–645
- [250] ABBASI, M., NELSON, T. W., SORENSEN, C. D. und WEI, L.: „An approach to prior austenite reconstruction“, in: *Materials Characterization* 66 (2012), S. 1–8
- [251] VERBEKEN, K., BARBÉ, L. und RAABE, D.: „Evaluation of the Crystallographic Orientation Relationships between FCC and BCC Phases in TRIP Steels“, in: *ISIJ International* 49 (10) (2009), S. 1601–1609
- [252] NOWELL, M. M., WITT, R. A. und TRUE, B.: „EBSD Sample Preparation: Techniques, Tips, and Tricks“, in: *Microscopy and microanalysis : the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada* 11 (S02) (2005)
- [253] RYDE, L.: „Application of EBSD to analysis of microstructures in commercial steels“, in: *Materials Science and Technology* 22 (11) (2013), S. 1297–1306
- [254] MACHERAUCH, E. und ZOCH, H.-W.: „V92 Rückstreuelektronenbeugung (EBSD)“, in: *Praktikum in Werkstoffkunde*, hrsg. von MACHERAUCH, E. und ZOCH, H.-W., Wiesbaden: Springer Fachmedien, 2014, S. 723–728
- [255] ASTM INTERNATIONAL: *ASTM E112-13, Test Methods for Determining Average Grain Size*, West Conshohocken, PA

- [256] MÜLLER-BOLLENHAGEN, C.: „Verformungsinduzierte Martensitbildung bei mehrstufiger Umformung und deren Nutzung zur Optimierung der HCF- und VHCF-Eigenschaften von austenitischem Edelstahlblech“, Dissertation, Siegen: Universität Siegen, 2011
- [257] DEIMEL, P. und HANISCH, C.: „Tests on the steels 15 MnNi 6 3 and X 56 TM in high pressure hydrogen gas of high purity“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 14 (2) (1989), S. 147–151
- [258] MARTÍN, M. S.: „Development of lean alloyed austenitic stainless steels with a high resistance to hydrogen environment embrittlement“, Dissertation, Bochum: Ruhr-Universität, 2012
- [259] PHARR, G. M.: „Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation“, in: *Materials Science and Engineering: A* 253 (1-2) (1998), S. 151–159
- [260] ROA, J. J., FARGAS, G., MATEO, A. und JIMÉNEZ-PIQUÉ, E.: „Dependence of nanoindentation hardness with crystallographic orientation of austenite grains in metastable stainless steels“, in: *Materials Science and Engineering: A* 645 (2015), S. 188–195
- [261] NIEDERHOFER, P., PÖHL, F., GEENEN, K., HUTH, S. und THEISEN, W.: „Influence of crystallographic orientation on cavitation erosion resistance of high interstitial CrMnCN austenitic stainless steels“, in: *Tribology International* 95 (2016), S. 66–75
- [262] ALLAM, T., GUO, X., LIPÍŃSKA-CHWAŁEK, M., HAMADA, A., AHMED, E. und BLECK, W.: „Impact of precipitates on the hydrogen embrittlement behavior of a V-alloyed medium-manganese austenitic stainless steel“, in: *Journal of Materials Research and Technology* 9 (6) (2020), S. 13524–13538
- [263] PULKKINEN, H., PAPULA, S., TODOSHCHENKO, O., TALONEN, J. und HÄNNINEN, H.: „Effect of Inclusions and Precipitates on Hydrogen Embrittlement of Mn-Alloyed Austenitic Stainless Steels“, in: *steel research international* 84 (10) (2013), S. 966–974
- [264] LUPPO, M., HAZARABEDIAN, A. und OVEJERO-GARCÍA, J.: „Effects of delta ferrite on hydrogen embrittlement of austenitic stainless steel welds“, in: *Corrosion Science* 41 (1) (1999), S. 87–103
- [265] CHEN, T. C., CHEN, S. T. und TSAY, L. W.: „The role of induced α -martensite on the hydrogen-assisted fatigue crack growth of austenitic stainless steels“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (19) (2014), S. 10293–10302
- [266] SUUTALA, N., TAKALO, T. und MOISIO, T.: „Ferritic-austenitic solidification mode in austenitic stainless steel welds“, in: *Metallurgical Transactions A* 11 (5) (1980), S. 717–725
- [267] DURAND-CHARRE, M.: „The formation of solidification structures“, in: *Microstructure of Steels and Cast Irons*, hrsg. von DERBY, B. und DURAND-CHARRE, M., Engineering materials and processes, Berlin, Heidelberg: Springer, 2004, S. 91–120

- [268] KERR, H. W. und KURZ, W.: „Solidification of peritectic alloys“, in: *International Materials Reviews* 41 (4) (1996), S. 129–164
- [269] UMEDA, T. und OKANE, T.: „Solidification microstructures selection of Fe-Cr-Ni and Fe-Ni alloys“, in: *Science and Technology of Advanced Materials* 2 (1) (2001), S. 231–240
- [270] WODARA, D.: „Influence of Segregations on the microstructure and properties of the HEE resistant steel 18Cr-7.5Ni-12Mn-3Cu-Al-Si-C“, Masterarbeit, Bochum: Ruhr-Universität, 2014
- [271] SUUTALA, N.: „Effect of solidification conditions on the solidification mode in austenitic stainless steels“, in: *Metallurgical Transactions A* 14 (1) (1983), S. 191–197
- [272] FU, J. W., YANG, Y. S., GUO, J. J. und TONG, W. H.: „Effect of cooling rate on solidification microstructures in AISI 304 stainless steel“, in: *Materials Science and Technology* 24 (8) (2008), S. 941–944
- [273] GHOSH, A.: „Segregation in cast products“, in: *Sadhana* 26 (1-2) (2001), S. 5–24
- [274] PRESSLINGER, H., ILIE, S., REISINGER, P., SCHIEFERMÜLLER, A., PISSENBERGER, A., PARTEDER, E. und BERNHARD, C.: „Methods for Assessment of Slab Centre Segregation as a Tool to Control Slab Continuous Casting with Soft Reduction“, in: *ISIJ International* 46 (12) (2006), S. 1845–1851
- [275] BERNS, H. und THEISEN, W.: *Eisenwerkstoffe: Stahl und Gusseisen*, 4. bearbeitete Aufl., Berlin: Springer, 2008
- [276] ARH, B., PODGORNIK, B. und BURJA, J.: „Electroslag remelting: A process overview“, in: *Materiali in tehnologije* 50 (6) (2016), S. 971–979
- [277] MICHLER, T., BERRETH, K., NAUMANN, J. und SATTLER, E.: „Analysis of martensitic transformation in 304 type stainless steels tensile tested in high pressure hydrogen atmosphere by means of XRD and magnetic induction“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (4) (2012), S. 3567–3572
- [278] CHEN, X., ZHOU, C., ZHENG, J. und ZHANG, L.: „Effects of α martensite and deformation twin on hydrogen-assisted fatigue crack growth in cold/warm-rolled type 304 stainless steel“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (6) (2018), S. 3342–3352
- [279] 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
- [280] CHATTERJEE, S., WANG, H.-S., YANG, J. R. und BHADOSHIA, H. K.D. H.: „Mechanical stabilisation of austenite“, in: *Materials Science and Technology* 22 (6) (2006), S. 641–644

- [281] HAUSER, M., WENDLER, M., WEISS, A., VOLKOVA, O. und MOLA, J.: „On the Critical Driving Force for Deformation-Induced α -Martensite Formation in Austenitic Cr–Mn–Ni Steels“, in: *Advanced Engineering Materials* 21 (5) (2019), S. 1800676
- [282] BERNS, H., NABIRAN, N. und MUJICA, L.: „High-Interstitial Stainless Austenitic Steel Castings“, in: *steel research international* 84 (2) (2013), S. 119–128
- [283] LAI, J.: „A review of precipitation behaviour in AISI type 316 stainless steel“, in: *Materials Science and Engineering* 61 (2) (1983), S. 101–109
- [284] SHIRDEL, M., MIRZADEH, H. und HABIBI PARSA, M.: „Microstructural Evolution During Normal/Abnormal Grain Growth in Austenitic Stainless Steel“, in: *Metallurgical Transactions A* 45 (11) (2014), S. 5185–5193
- [285] ROLLETT, A. D. und KOCKS, U. F.: „A Review of the Stages of Work Hardening“, in: *Solid State Phenomena* 35-36 (1993), S. 1–18
- [286] ASGARI, S., EL-DANAF, E., KALIDINDI, S. R. und DOHERTY, R. D.: „Strain hardening regimes and microstructural evolution during large strain compression of low stacking fault energy fcc alloys that form deformation twins“, in: *Metallurgical Transactions A* 28 (9) (1997), S. 1781–1795
- [287] MA, Y., SONG, W. und BLECK, W.: „Investigation of the Microstructure Evolution in a Fe-17Mn-1.5Al-0.3C Steel via In Situ Synchrotron X-ray Diffraction during a Tensile Test“, in: *Materials (Basel, Switzerland)* 10 (10) (2017)
- [288] DE, A. K., SPEER, J. G., MATLOCK, D. K., MURDOCK, D. C., MATAYA, M. C. und COMSTOCK, R. J.: „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
- [289] RENARD, K. und JACQUES, P. J.: „On the relationship between work hardening and twinning rate in TWIP steels“, in: *Materials Science and Engineering: A* 542 (2012), S. 8–14
- [290] BOUAZIZ, O. und GUELTON, N.: „Modelling of TWIP effect on work-hardening“, in: *Materials Science and Engineering: A* 319-321 (2001), S. 246–249
- [291] GUTIERREZ-URRUTIA, I. und RAABE, D.: „Dislocation and twin substructure evolution during strain hardening of an Fe–22wt.% Mn–0.6wt.% C TWIP steel observed by electron channeling contrast imaging“, in: *Acta Materialia* 59 (16) (2011), S. 6449–6462
- [292] IDRISSE, H., RENARD, K., RYELANDT, L., SCHRYVERS, D. und JACQUES, P. J.: „On the mechanism of twin formation in Fe–Mn–C TWIP steels“, in: *Acta Materialia* 58 (7) (2010), S. 2464–2476

- [293] KRÜGER, L., HALLE, T., MEYER, L. W., BRÜX, U. und FROMMEYER, G.: „Werkstoffverhalten und Mikrostrukturentwicklung hochfester Mn-Al-Si-Leichtbaustähle unter Zugbelastung“, in: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 36 (7) (2005), S. 299–306
- [294] MANGONON, P. L. und THOMAS, G.: „Structure and properties of thermal-mechanically treated 304 stainless steel“, in: *Metallurgical and Materials Transactions B* 1 (6) (1970), S. 1587–1594
- [295] ECKSTEIN, C. B. und GUIMARES, J. R. C.: „Microstructure-property correlation in martensite-austenite mixtures“, in: *Journal of Materials Science* 19 (9) (1984), S. 3043–3048
- [296] NARUTANI, T.: „Effect of Deformation-Induced Martensitic Transformation on the Plastic Behavior of Metastable Austenitic Stainless Steel“, in: *Materials Transactions, JIM* 30 (1) (1989), S. 33–45
- [297] NARUTANI, T., OLSON, G. B. und COHEN, M.: „Constitutive Flow Relations for Austenitic Steels during Strain-Induced Martensitic Transformation“, in: *Le Journal de Physique Colloques* 43 (C4) (1982), S. 429–434
- [298] BHADESHIA, H. K.D. H.: „TRIP-Assisted Steels?“, in: *ISIJ International* 42 (9) (2002), S. 1059–1060
- [299] TALONEN, J.: „Effect of Strain-Induced α' -Martensite Transformation on Mechanical Properties of Metastable Austenitic Stainless Steels“, Dissertation, Espoo, Finland: Helsinki University of Technology, 2007
- [300] BERNS, H., GAVRILJUK, V. G., RIEDNER, S. und TYSHCHENKO, A.: „High Strength Stainless Austenitic CrMnCN Steels - Part I: Alloy Design and Properties“, in: *steel research international* 78 (9) (2007), S. 714–719
- [301] GAVRILJUK, V. G., TYSHCHENKO, A. I., BLIZNUK, V. V., YAKOVLEVA, I. L., RIEDNER, S. und BERNS, H.: „Cold Work Hardening of High-Strength Austenitic Steels“, in: *steel research international* 79 (6) (2008), S. 413–422
- [302] REMY, L.: „Temperature variation of the intrinsic stacking fault energy of a high manganese austenitic steel“, in: *Acta Metallurgica* 25 (2) (1977), S. 173–179
- [303] WU, B., QIAN, B. und WEN, Y.: „Effects of Cr on stacking-fault energy and damping capacity of FeMn“, in: *Materials Science and Technology* 33 (8) (2017), S. 1019–1025
- [304] BRACKE, L., MERTENS, G., PENNING, J., COOMAN, B. C. DE, LIEBEHERR, M. und AKDUT, N.: „Influence of phase transformations on the mechanical properties of high-strength austenitic Fe-Mn-Cr steel“, in: *Metallurgical Transactions A* 37 (2) (2006), S. 307–317
- [305] YANG, H.-S., JANG, J. H., BHADESHIA, H. und SUH, D. W.: „Critical assessment: Martensite-start temperature for the transformation“, in: *Calphad* 36 (2012), S. 16–22

- [306] MOSECKER, L. und SAEED-AKBARI, A.: „Nitrogen in chromium-manganese stainless steels: a review on the evaluation of stacking fault energy by computational thermodynamics“, in: *Science and Technology of Advanced Materials* 14 (3) (2013), S. 033001
- [307] 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), S. 243–253
- [308] EGELS, G., MUJICA RONCERY, L., FUSSIK, R., THEISEN, W. und 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
- [309] FUSSIK, R., EGELS, G., THEISEN, W. und WEBER, S.: „Investigation of the Local Austenite Stability Related to Hydrogen Environment Embrittlement of Austenitic Stainless Steels“, in: *Materials Science Forum* 941 (2018), S. 263–268
- [310] BELADI, H., TIMOKHINA, I. B., ESTRIN, Y., KIM, J., COOMAN, B. C. DE und KIM, S. K.: „Orientation dependence of twinning and strain hardening behaviour of a high manganese twinning induced plasticity steel with polycrystalline structure“, in: *Acta Materialia* 59 (20) (2011), S. 7787–7799
- [311] ESKANDARI, M., ZAREI-HANZAKI, A., MOHTADI-BONAB, M. A., ONUKI, Y., BASU, R., ASGHARI, A. und SZPUNAR, J. A.: „Grain-orientation-dependent of γ - ϵ - α transformation and twinning in a super-high-strength, high ductility austenitic Mn-steel“, in: *Materials Science and Engineering: A* 674 (2016), S. 514–528
- [312] MOISEEV, V. F. und TREFILOV, V. I.: „Change of the deformation mechanism (slip twinning) in polycrystalline α -iron“, in: *physica status solidi (b)* 18 (2) (1966), S. 881–895
- [313] 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
- [314] WANG, J. L., HUANG, M. H., XI, X. H., WANG, C. C. und XU, W.: „Characteristics of nucleation and transformation sequence in deformation-induced martensitic transformation“, in: *Materials Characterization* 163 (2020), S. 110234
- [315] STAUDHAMMER, K. P., MURR, L. E. und HECKER, S. S.: „Nucleation and evolution of strain-induced martensitic (b.c.c.) embryos and substructure in stainless steel: A transmission electron microscope study“, in: *Acta Metallurgica* 31 (2) (1983), S. 267–274

- [316] LU, F., YANG, P., MENG, L., CUI, F. und DING, H.: „Influences of Thermal Martensites and Grain Orientations on Strain-induced Martensites in High Manganese TRIP/TWIP Steels“, in: *Journal of Materials Science & Technology* 27 (3) (2011), S. 257–265
- [317] HEDSTRÖM, P., LIENERT, U., ALMER, J. und ODÉN, M.: „Elastic strain evolution and ϵ -martensite formation in individual austenite grains during in situ loading of a metastable stainless steel“, in: *Materials Letters* 62 (2) (2008), S. 338–340
- [318] YVELL, K., GREHK, T. M., HEDSTRÖM, P., BORGSTAM, A. und ENGBERG, G.: „EBSD analysis of surface and bulk microstructure evolution during interrupted tensile testing of a Fe-19Cr-12Ni alloy“, in: *Materials Characterization* 141 (2018), S. 8–18
- [319] YANG, P., XIE, Q., MENG, L., DING, H. und TANG, Z.: „Dependence of deformation twinning on grain orientation in a high manganese steel“, in: *Scripta Materialia* 55 (7) (2006), S. 629–631
- [320] NARAGHI, R., HEDSTRÖM, P. und BORGSTAM, A.: „Spontaneous and Deformation-Induced Martensite in Austenitic Stainless Steels with Different Stability“, in: *steel research international* 82 (4) (2011), S. 337–345
- [321] CELADA-CASERO, C., KOOIKER, H., GROEN, M., POST, J. und SAN-MARTIN, D.: „In-Situ Investigation of Strain-Induced Martensitic Transformation Kinetics in an Austenitic Stainless Steel by Inductive Measurements“, in: *Metals* 7 (7) (2017), S. 271
- [322] HEDSTRÖM, P., LINDGREN, L. E., ALMER, J., LIENERT, U., BERNIER, J., TERNER, M. und ODÉN, M.: „Load Partitioning and Strain-Induced Martensite Formation during Tensile Loading of a Metastable Austenitic Stainless Steel“, in: *Metallurgical Transactions A* 40 (5) (2009), S. 1039–1048
- [323] GEY, N., PETIT, B. und HUMBERT, M.: „Electron backscattered diffraction study of ϵ/α martensitic variants induced by plastic deformation in 304 stainless steel“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 36 (12) (2005), S. 3291–3299
- [324] GUSSEV, M. N., BUSBY, J. T., BYUN, T. S. und PARISH, C. M.: „Twinning and martensitic transformations in nickel-enriched 304 austenitic steel during tensile and indentation deformations“, in: *Materials Science and Engineering: A* 588 (2013), S. 299–307
- [325] BROOKS, J. W., LORETTO, M. H. und SMALLMAN, R. E.: „In situ observations of the formation of martensite in stainless steel“, in: *Acta Metallurgica* 27 (12) (1979), S. 1829–1838
- [326] YVELL, K., GREHK, T. M., HEDSTRÖM, P., BORGSTAM, A. und ENGBERG, G.: „Microstructure development in a high-nickel austenitic stainless steel using EBSD during in situ tensile deformation“, in: *Materials Characterization* 135 (2018), S. 228–237

- [327] BELADI, H., CIZEK, P. und HODGSON, P. D.: „On the characteristics of substructure development through dynamic recrystallization“, in: *Acta Materialia* 58 (9) (2010), S. 3531–3541
- [328] KARAMAN, I., SEHITOGLU, H., GALL, K., CHUMLYAKOV, Y. und MAIER, H.: „Deformation of single crystal Hadfield steel by twinning and slip“, in: *Acta Materialia* 48 (6) (2000), S. 1345–1359
- [329] MCINTYRE, D. R.: „Ranking Materials for Extreme Sour Gas Service Using the Slow Strain Rate Method“, in: *Hydrogen embrittlement: prevention and control*, hrsg. von RAYMOND, L., Bd. 962, STP / ASTM, Philadelphia, Pa.: ASTM International, 1988, S. 178–178–12
- [330] BARTHÉLÉMY, H.: „Effects of pressure and purity on the hydrogen embrittlement of steels“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (3) (2011), S. 2750–2758
- [331] EVERS, S. und ROHWERDER, M.: „The hydrogen electrode in the “dry”: A Kelvin probe approach to measuring hydrogen in metals“, in: *Electrochemistry Communications* 24 (2012), S. 85–88
- [332] BEYER, K., KANNENGIESSER, T., GRIESCHE, A. und SCHILLINGER, B.: „Study of hydrogen effusion in austenitic stainless steel by time-resolved in-situ measurements using neutron radiography“, in: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 651 (1) (2011), S. 211–215
- [333] LUFRANO, J. und SOFRONIS, P.: „Numerical analysis of the interaction of solute hydrogen atoms with the stress field of a crack“, in: *International Journal of Solids and Structures* 33 (12) (1996), S. 1709–1723
- [334] WANG, Y., LI, X., DOU, D., SHEN, L. und GONG, J.: „FE analysis of hydrogen diffusion around a crack tip in an austenitic stainless steel“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (14) (2016), S. 6053–6063
- [335] 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 Transactions A* 41 (12) (2010), S. 3110–3120
- [336] KIM, Y. S., BAK, S. H. und KIM, S. S.: „Effect of Strain-Induced Martensite on Tensile Properties and Hydrogen Embrittlement of 304 Stainless Steel“, in: *Metallurgical Transactions A* 47 (1) (2016), S. 222–230
- [337] SAN MARCHI, C., SOMERDAY, B. P., ZELINSKI, J., TANG, X. und SCHIROKY, G. H.: „Mechanical Properties of Super Duplex Stainless Steel 2507 after Gas Phase Thermal Precharging with Hydrogen“, in: *Metallurgical Transactions A* 38 (11) (2007), S. 2763–2775

- [338] KANEZAKI, T., NARAZAKI, C., MINE, Y., MATSUOKA, S. und MURAKAMI, Y.: „Effects of hydrogen on fatigue crack growth behavior of austenitic stainless steels“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (10) (2008), S. 2604–2619
- [339] HÄNNINEN, H. und HAKARAINEN, T.: „On the Effects of α Martensite in Hydrogen Embrittlement of a Cathodically Charged AISI Type 304 Austenitic Stainless Steel“, in: *Corrosion* 36 (1) (1980), S. 47–51
- [340] ABRAHAM, D. P. und ALTSTETTER, C. J.: „Hydrogen-enhanced localization of plasticity in an austenitic stainless steel“, in: *Metallurgical Transactions A* 26 (11) (1995), S. 2859–2871
- [341] ZHOU, C., HONG, Y., ZHANG, L., AN, B., ZHENG, J. und CHEN, X.: „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
- [342] KOYAMA, M., AKIYAMA, E., TSUZAKI, K. und RAABE, D.: „Hydrogen-assisted failure in a twinning-induced plasticity steel studied under in situ hydrogen charging by electron channeling contrast imaging“, in: *Acta Materialia* 61 (12) (2013), S. 4607–4618
- [343] SAN MARCHI, C.: „Effects of alloy composition and strain hardening on tensile fracture of hydrogen-precharged type 316 stainless steels“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2) (2008), S. 889–904
- [344] DOIG, P. und JONES, G. T.: „A model for the initiation of hydrogen embrittlement cracking at notches in gaseous hydrogen environments“, in: *Metallurgical Transactions A* 8 (12) (1977), S. 1993–1998
- [345] YOKOBORI, A., NEMOTO, T., SATOH, K. und YAMADA, T.: „Numerical analysis on hydrogen diffusion and concentration in solid with emission around the crack tip“, in: *Engineering Fracture Mechanics* 55 (1) (1996), S. 47–60
- [346] LEE, D.-H., SUN, B., LEE, S., PONGE, D., JÄGLE, E. A. und RAABE, D.: „Comparative study of hydrogen embrittlement resistance between additively and conventionally manufactured 304L austenitic stainless steels“, in: *Materials Science and Engineering: A* 803 (2021), S. 140499
- [347] HALLBERG, H., BANKS-SILLS, L. und RISTINMAA, M.: „Crack tip transformation zones in austenitic stainless steel“, in: *Engineering Fracture Mechanics* 79 (2012), S. 266–280
- [348] 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
- [349] WHITEMAN, M. B. und TROIANO, A. R.: „The Influence of Hydrogen on the Stacking Fault Energy of an Austenitic Stainless Steel“, in: *physica status solidi (b)* 7 (2) (1964), K109–K110

- [350] ZHANG, L., AN, B., FUKUYAMA, S., IJIMA, T. und YOKOGAWA, K.: „Characterization of hydrogen-induced crack initiation in metastable austenitic stainless steels during deformation“, in: *Journal of Applied Physics* 108 (6) (2010), S. 063526
- [351] KOYAMA, M., OGAWA, T., YAN, D., MATSUMOTO, Y., TASAN, C. C., TAKAI, K. und TSUZAKI, K.: „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
- [352] SHIBATA, A., MOMOTANI, Y., MURATA, T., MATSUOKA, T., TSUBOI, M. und TSUJI, N.: „Microstructural and crystallographic features of hydrogen-related fracture in lath martensitic steels“, in: *Materials Science and Technology* 33 (13) (2017), S. 1524–1532
- [353] 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
- [354] KOYAMA, M., BAL, B., CANADINC, D., HABIB, K., TSUCHIYAMA, T., TSUZAKI, K. und AKIYAMA, E.: „Potential Effects of Short-Range Order on Hydrogen Embrittlement of Stable Austenitic Steels—A Review“, in: *Advances in Hydrogen Embrittlement Study*, hrsg. von POLYANSKIY, V. A. und BELYAEV, A. K., Advanced Structured Materials, Cham: Springer International Publishing, 2021
- [355] KOYAMA, M., AKIYAMA, E., SAWAGUCHI, T., RAABE, D. und TSUZAKI, K.: „Hydrogen-induced cracking at grain and twin boundaries in an Fe–Mn–C austenitic steel“, in: *Scripta Materialia* 66 (7) (2012), S. 459–462
- [356] GUO, X., ZAEFFERER, S., ARCHIE, F. und BLECK, W.: „Dislocation and twinning behaviors in high manganese steels in respect to hydrogen and aluminum alloying“, in: *Procedia Structural Integrity* 13 (2018), S. 1453–1459
- [357] WANG, J.: „Atomistic modeling of grain boundaries and segregation in alpha iron“, Dissertation, Bochum: Ruhr-Universität Bochum, 2017
- [358] BERGER, A.: „Optimierung der Austenitstabilität eines metastabilen CrNi-Stahls auf Basis von Erstarrungssimulationen“, Masterarbeit, Wuppertal: Bergische Universität, 2020
- [359] SHIN, H. C., HA, T. K. und CHANG, Y. W.: „Kinetics of deformation induced martensitic transformation in a 304 stainless steel“, in: *Scripta Materialia* 45 (7) (2001), S. 823–829
- [360] REED, R. P. und WALSH, R. P.: „Low-temperature creep of austenitic stainless steels“, in: *Journal of Physics: Conference Series* 897 (2017), S. 012002
- [361] CASKEY, G. R.: *Hydrogen compatibility handbook for stainless steels*, 1983
- [362] WALTER, R. J. und CHANDLER, W. T.: *Effects of high pressure hydrogen on metals at ambient temperature: NASA Report R-7780-1*, hrsg. von ROCKETDYNE RESEARCH CENTER, Canoga Park, CA, USA, 1969

- [363] FUKUYAMA, S., ZHANG, L., WEN, M. und YOKOGAWA, K.: „Tensile Properties of SUS304 Stainless Steel in High Pressure Hydrogen at Room Temperature“, in: *Journal of the Japan Institute of Metals* 67 (4) (2003), S. 157–160
- [364] FUKUYAMA, S., ZHANG, L. und YOKOGAWA, K.: „Development of Materials Testing Equipment in High Pressure Hydrogen and Hydrogen Environment Embrittlement of Austenitic Stainless Steels“, in: *Journal of the Japan Institute of Metals* 68 (2) (2004), S. 62–65
- [365] TKACHOV, V. I., CHOLADNY, V. I. und LEVINA, I. N.: *Performance of Steels and Alloys in Hydrogen*, Lvov: Vertical Publ., 1999
- [366] OMURA, T., KOBAYASHI, K., MIYAHARA, M. und KUDO, T.: „Hydrogen Embrittlement Properties of Stainless Steels in High Pressure Gaseous Hydrogen Environment“, in: *Zairyo-to-Kankyo* 55 (4) (2006), S. 139–145
- [367] ODEGARD, B. C., BROOKS, J. A. und WEST, A. J.: *Effect of hydrogen on the mechanical behavior of nitrogen strengthened stainless steel*, United States: Metallurgical Society of AIME, 1976
- [368] HARRIS, J. A. und VANWANDERHAM, M. C.: „Various Mechanical Tests Used to Determine the Susceptibility of Metals to High-Pressure Hydrogen“, in: *Hydrogen Embrittlement Testing*, hrsg. von RAYMOND, L., West Conshohocken, PA, USA: ASTM International, 1974, S. 198–198–23
- [369] WHITESIDE, P., CHININIS, J. und HUNT, H.: „Techniques and Challenges for Characterizing Metal Thin Films with Applications in Photonics“, in: *Coatings* 6 (3) (2016), S. 35
- [370] HELMUT FISCHER GMBH: *FERITSCOPE® FMP30 Bedienungsanleitung*, Sindelfingen, Deutschland, 2008
- [371] EGELS, G., FUSSIK, R., WEBER, S. und THEISEN, W.: „On the role of nitrogen on hydrogen environment embrittlement of high-interstitial austenitic CrMnC(N) steels“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (60) (2019), S. 32323–32331
- [372] POHL, J.: „Charakterisierung des mikrostrukturellen Verformungsverhaltens des metastabilen austenitischen Stahls X2CrNi18-9“, Masterarbeit, Bochum: Ruhr-Universität, 2019

Veröffentlichungen

SUÁREZ SIERRA, A., RODRÍGUEZ BARACALDO, R., MUJICA RONCERY, L., EGELS, G. und THEISEN, W.: „Influence of Nb as Microalloying Element on the Recovery and Recrystallization of Fe–25Mn–12Cr–C–N Twinning-Induced Plasticity Steels“, in: *Steel Research International*, 92 (4) (2021), 2000417.

EGELS, G., WULBIETER, N., WEBER, S. und THEISEN, W.: „A Computational Approach to the Microstructural Design of High-Speed Steels“, in: *Steel Research International*, 91 (5) (2020), 1900455.

EGELS, G., FUSSIK, R., WEBER, S. und THEISEN, W.: „On the role of nitrogen on hydrogen environment embrittlement of high-interstitial austenitic CrMnC(N) steels“, in: *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (60) (2019), S. 32323–32331

EGELS, G., MUJICA RONCERY, L., FUSSIK, R., THEISEN, W. und 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

FUSSIK, R., EGELS, G., THEISEN, W. und WEBER, S.: Investigation of the Local Austenite Stability Related to Hydrogen Environment Embrittlement of Austenitic Stainless Steels. In: *Materials Science Forum* 941 (2018), S. 263–268.

WALTER, M., WEBER, S., BOES, J., EGELS, G. und THEISEN, W.: „Mechanisms of severe sliding abrasion of single phase steels at elevated temperatures: Influence of lattice structure and microstructural parameters“, in: *Wear* 376-377 (2017), S. 468–483.

WALTER, M., EGELS, G., BOES, J., RÖTTGER, A. und THEISEN, W.: „Investigation of the Tribological Behaviour of HS6-5-3 type Tool Steels during High-Temperature Sliding Wear“, in: *HTM Journal of Heat Treatment and Materials* (2) (2017), S. 105–114.

WALTER, M., EGELS, G., BOES, J., RÖTTGER, A. und THEISEN, W.: „An Investigation of the Tribological Behaviour of High-Speed Tool Steels at Elevated Temperatures“, in: *HTM Journal of Heat Treatment and Materials* (4) (2016), S. 148–153.

WALTER, M., EGELS, G., RÖTTGER, A. und THEISEN, W.: „Wear at elevated temperatures – microstructural investigations of tool materials after high temperature sliding wear“, in: *Proceedings International Conference on Stone and Concrete Machining* (3) (2015), S. 320–334.

