

Rasterkraftmikroskopie an Stahlgefüge

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Hamburg
zur Erlangung der Würde
eines Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin
Aloisia Saiz Zens

Dortmund
2005

Gutachter der Dissertation:
Prof. Dr. J. A. C. Broekaert
PD Dr. N. H. Bings

Gutachter der Disputation:
Prof. Dr. J. A. C. Broekaert
Prof. Dr. S. Förster
Dr. M. Steiger

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Januar 2006

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2001 bis August 2005 in der Abteilung Oberflächen Analytik der Thyssen Krupp Stahl AG durchgeführt. Teil dieser Arbeit wurde unter des EU-Stipendiums Marie Curie (Förderungsnummer G5TR-CT-2000-00017) angefertigt.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. J.A.C. Broekaert danke ich für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit und die Übernahme des Hauptberichtes seitens der Universität Hamburg.

Meiner Chefin und Betreuerin bei der Thyssen Krupp Stahl AG Frau Dr. Appel danke ich sehr herzlich für die hilfreichen Ratschläge und ihre stete Diskussionsbereitschaft.

Mein besonderer Dank gilt den folgenden Personen:

- Frau Kühnel für die Einweisung in die Bedienung der Rasterkraftmikroskopie und die gute Zusammenarbeit,
- der Metallkunde der Thyssen Krupp Stahl AG in Duisburg ins besonderem Herrn Dr. Friedel für die wertvollen Ratschläge,
- der Metallografie der Thyssen Krupp Stahl AG in Dortmund für die immer prompte und meistens außergewöhnliche Probenvorbereitung und Herrn Berndsen für die aufbauenden und nicht immer reibungslosen Diskussionen,
- Herrn Schöfer der Firma Bosch in Stuttgart für die FIB-Analysen,
- Herrn Klüber vom Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf für die Härtemessungen am Duplex-Stahl,
- Herrn Topalski vom Dortmunder OberflächenCentrum für die Herstellung der Ag-Beschichtungen,
- Herrn Döring und Herrn Schwach vom Fraunhofer-Institut für Werkstoff und Strahltechnik in Dresden für die Diamor-Beschichtungen,
- Herrn Gerber und Herrn Schaumann zur Auffüllung meiner Wissenslücken bei TRIP-Stählen,
- Herrn Dr. Flock der mir die Möglichkeit anbot diese Arbeit bei der Thyssen Krupp Stahl AG anzufertigen,
- meinen Kollegen der Abteilung WSK-A ins besondere der Oberflächenanalytik für die gute Zusammenarbeit, die hilfreiche Unterstützung und die ansteckende gute Laune.

Für alle Kollegen die mit Mühe Korrektur gelesen haben, gilt mein besonderer Dank.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, ohne deren Unterstützung, Geduld und Liebe wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen. Diese Arbeit möchte ich meinen Vater widmen der sie nicht beendet sehen konnte.

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Einsatzmöglichkeiten der Rasterkraftmikroskopie in der Stahlindustrie untersucht und mit herkömmlichen Methoden wie die Lichtmikroskopie, Rasterelektronen Mikroskopie und Röntgenbeugung verglichen.

Zur topografischen Darstellung von feinkörnigem Gefüge sowie der Bestimmung von Schichtdicken von dünnen Coatings ist die Rasterkraftmikroskopie ein sehr informationsreiches Verfahren. Mit diesem Verfahren ist eine dreidimensionale Darstellung der Probenoberfläche mit einer lateralen Auflösung zwischen 1 und 10 nm und einer vertikalen Auflösung von 0,1 nm unter atmosphärischen Bedingungen möglich. Unter Vakuum kann sogar atomare Auflösung erreicht werden. Im off-line Modus (gespeicherte Aufnahmen) können Schichtdicken, Korngrößen oder Rauheit etc bestimmt werden.

Der Einsatz magnetischer Nadeln ermöglicht die Bestimmung von Austenit in Stählen. Diese paramagnetische Phase zeigt gegenüber den restlichen ferromagnetischen Phasen keine Interaktion mit der Nadel, was diese Bereiche gut identifizieren lässt. In dieser Arbeit wurde der Einfluss der Probenvorbereitung auf die Magnetmessung untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Art der Probenvorbereitung entscheidend auf die Bestimmung von Restaustenit in TRIP-Stählen auswirkt.

Lokale Messungen der mechanischen Eigenschaften wie z.B. die Härte können durch den Einsatz eines Diamantcantilevers ebenfalls durchgeführt werden. Allerdings können hiermit nur vergleichende Untersuchungen gemacht werden. Durch die resultierenden kleinen Prüfkräfte können kleine Körner oder dünne Schichten problemlos untersucht werden. Der Einfluss des Grundmaterials oder der Nachbarkörner kann damit ausgeschlossen werden. Bei Untersuchungen an TRIP-Stahl konnte die Phasenumwandlung des Restaustenits (paramagnetisch) in Martensit (ferromagnetisch) während der Indentierung gezeigt werden. Die Ergebnisse wurden mit Magnetmessungen bestätigt.

Durch den Einsatz neuer Sonden in der Rastkraftmikroskopie konnte in dieser Arbeit ein vielfältiger Anwendungsbereich zur Untersuchung von Stahlgefüge erschlossen werden, der vergleichbar zu herkömmlichen Methoden ist oder ihn noch deutlich erweitern kann.

Abstract

In this work, the possibilities of the atomic force microscopy (AFM) applied within the steel industry are verified and the results are compared with those obtained by methods like light microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction.

The ability to create three-dimensional images with a resolution in the nanometer range, the possibility to measure under ambient conditions and to analyze directly electrically non conducting samples converts AFM to an important tool for imaging surfaces. The lateral resolution under ambient conditions is about 1 to 10 nm with a vertical resolution of about 1 nm, under vacuum the measurements could be performed with atomic resolution.

In applying AFM for topographical imaging of steels with finely grained microstructures and for thickness measurements of thin coatings, the technique is a highly indispensable tool. Steel properties like e.g., thickness, roughness or grain size could be measured in the off-line mode.

In addition to topographical imaging, the magnetic domains can be analyzed by a magnetic tip. This allows the determination of the fine dispersed retained austenite in TRIP steels. The retained austenite is a paramagnetic phase which doesn't interact with the magnetic tip. The type of preparation and its influence on the determination of retained austenite had been investigated. It could be shown that the preparation strongly influences the determination of retained austenite in TRIP steels.

Local properties of the analyzed sample can be determined by the application of a diamond tip. By indentation, this mode of AFM provides qualitative information of the hardness. Due to the use of small forces it is possible to analyze thin coatings and small grains where the influence of the base material can be excluded. Analysis on TRIP steels showed that during the indentation a transformation of retained austenite into martensite could occur. These results were confirmed by magnetic measurements, where the transformation of retained austenite (paramagnetic) into martensite (ferromagnetic) after indentation was shown.

The applications of AFM are growing rapidly in number by using different kinds of tips. This increases the typical application range for approved methods.

1	Einleitung	1
1.1	<i>Problemstellung</i>	3
2	Materialbeschreibung	5
2.1	<i>Herstellungsprozess von Stahl</i>	5
2.2	<i>Mehrphasen-Stähle</i>	14
2.2.1	TRIP-Stahl	17
2.2.2	Dualphasen-Stahl	20
2.2.3	Martensitphasen-Stahl	21
2.2.4	Complexphasen-Stahl	21
2.3	<i>Duplex-Stahl</i>	21
3	Meßmethoden zur Mikrocharakterisierung	24
3.1	<i>Rasterkraft-Mikroskopie (AFM)</i>	24
3.1.1	Messmodi	31
3.1.1.1	„Contact“ Modus	31
3.1.1.2	„Tapping“ Modus	33
3.1.1.3	„Non-contact“ Modus	34
3.2	<i>Nanoindentierung</i>	35
3.3	<i>Magnetische Kraftmikroskopie (MFM)</i>	38
3.4	<i>Rasterelektronen-Mikroskopie (REM)</i>	44
3.5	<i>Flugzeit Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF-SIMS)</i>	46
3.6	<i>Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA)</i>	47
3.7	<i>Röntgendiffraktometrie (XRD)</i>	48
3.8	<i>Lichtmikroskopie</i>	49
3.9	<i>Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)</i>	51
4	Metallografische Probenvorbereitung	53
4.1	<i>Mechanisches Schleifen und Polieren</i>	54
4.2	<i>Elektrolytisches Polieren</i>	57
4.3	<i>Chemisches Polieren</i>	60
4.4	<i>Kontrastieren</i>	61
5	Experimenteller Teil	63
5.1	<i>Topografische Darstellung</i>	64
5.1.1	Untersuchungsmaterial	65

5.1.2	Probenvorbereitung	65
5.1.3	Aufnahmen	66
5.1.3.1	Aufnahme eines Dualphasen-Stahls.....	66
5.1.3.2	Aufnahme eines Martensitphasen-Stahls	71
5.1.3.3	Aufnahme eines TRIP-Stahls.....	72
5.1.3.4	Aufnahme eines Complexphasen-Stahls	75
5.1.4	Zusammenfassung	76
5.2	Magnetmessungen	77
5.2.1	Magnetmessungen an Duplex-Stahl	78
5.2.1.1	Probenvorbereitung durch elektrolytisches Polieren.....	78
5.2.1.2	Probenvorbereitung durch mechanisches Polieren.....	82
5.2.2	Magnetmessungen an TRIP-Stahl	84
5.2.2.1	Probenvorbereitung durch elektrolytisches Polieren.....	85
5.2.2.2	Probenvorbereitung durch mechanisches Polieren.....	91
5.2.2.3	Probenvorbereitung durch chemisches Glänzen	95
5.2.2.4	Einfluss von Geräteparametern	95
5.2.3	Zusammenfassung	96
5.3	Nanoindentierung	98
5.3.1	Einsetzbarkeit der Nanoindentierung	99
5.3.1.1	Probenherstellung.....	99
5.3.1.2	Einfluss der Schichtdicke auf die Eindringtiefe.....	99
5.3.2	Reproduzierbarkeit	103
5.3.3	Indentierung in Duplex-Stahl	104
5.3.4	Indentierung in TRIP-Stahl	106
5.3.5	Zusammenfassung	108
5.4	Anwendung	109
5.4.1	Thermische Behandlung von TRIP-Stählen.....	109
5.4.2	Zugversuche an TRIP-Stählen	113
5.4.3	Nanoindentierung in angelassenem Martensit.....	117
6	Zusammenfassung	119
7	Abkürzungen	121
8	Literatur	122

1 Einleitung

Die ersten Eisengegenstände stammen aus dem 15. Jahrhundert vor Christus. Seit dem hat sich in der Herstellung und Entwicklung von Stahl sehr viel geändert. Mit einer Weltproduktion von mehr als eine Milliarde Tonnen, wobei 20 % in den Ländern der EU produziert wird, ist Stahl einer der wichtigsten Konstruktionswerkstoffe [1]. Der Stahlsektor hat sich in den letzten Jahren durch mehrere Fusionen stark geändert. Die derzeit beobachtete Preissteigerung und die geringe Verfügbarkeit von Stahl und seinen Rohstoffen ist auf den stark wachsenden chinesischen Markt zurückzuführen. China liegt mit einer Stahlproduktion von 210 kg pro Einwohner wesentlich unter den industrialisierten Ländern, mit 400 bis 860 kg, was in diesem Jahr zu einem Import von 40 Millionen Tonnen geführt hat [2]. In Abb. 1 wird die steigende Stahlproduktion in den letzten Jahrzehnten trotz des Einsatzes neuer Materialien wie Aluminium, Polymerwerkstoffe und in neuester Zeit Magnesium aufgezeigt.

Über 2000 Güter und ein großes Entwicklungspotential machen aus Stahl einen vielseitigen Werkstoff, der in Branchen wie Automobil-, Maschinenbau- und Bauindustrie Anwendung findet, wobei 30 % des Stahlabsatzes in die Automobilindustrie gehen.

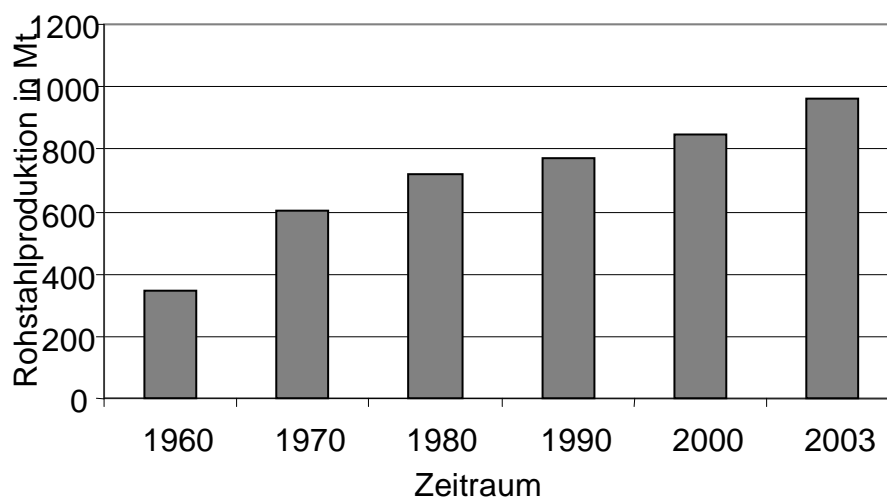


Abb. 1: Zeitlicher Verlauf der Weltstahlproduktion [3]. Quelle IISI

Die Anforderung an die Sicherheit in der Automobilindustrie hat den Stahlsektor auf die Suche nach verbesserten Eigenschaften geführt. Ansprüche, wie hohe Festigkeit bei gleichzeitig guter Umformbarkeit, werden gefordert. Durch die Festigkeitssteigerung bei guter Umformbarkeit eröffnen sich Möglichkeiten zur Gewichtsreduktion bei der Konstruktion von Fahrzeugen, was Stahl wieder konkurrenzfähig gegenüber Aluminium, Magnesium und Polymerwerkstoffen macht. Diese neuen Stahlqualitäten mit Festigkeitsbereiche von 500 bis 1200 MPa und ein hohes Energieaufnahmepotential steigern die Sicherheit im Leichtbau [4]. Das hohe Energieaufnahmevermögen und die starke Verfestigung auch bei hoher Dehngeschwindigkeit, führen zu dem Einsatz von Mehrphasenstählen für crashrelevante Strukturteile [5].

Die Steigerung der Festigkeit ermöglicht eine Reduzierung der Blechdicke, womit das Karosseriegewicht, was ca. ein Viertel des Fahrzeuggewichts ausmacht, um 25 % reduziert werden kann. Mit dem steigenden Einsatz von Mehrphasenstählen, bis zu 83 % des totalen Gewichtes der Rohkarosserie, sind die zukünftigen Fahrzeuge nicht nur ökonomisch vorteilhaft sondern auch umweltfreundlicher. Bei der heutigen Kraftstoffknappheit ist eine ständige Nachfrage nach neuen Werkstoffen, die den Kraftstoffverbrauch weiter verringern, gegeben. Mit einem Kraftstoffverbrauch von 3,2 l/100 km (Diesel Motor) und reduzierte CO₂- Emissionen sollen die zukünftigen Leichtbaufahrzeuge für nur 2 % mehr Produktionskosten den Werkstoff Stahl wieder in der Werteskala steigen lassen [6].

Der Einsatz von konventionellen Stählen, der bis zum Jahr 1990 65 % betrug, nimmt ständig ab [7]. Um eine höhere Festigkeit zu erreichen, müssen bei diesen Stahlgüten Mechanismen wie Kaltverfestigung, Ausscheidungshärtung und Mischkristallverfestigung eingesetzt werden, was leider zu einer geringeren Duktilität führt. Bei den neuen Mehrphasenstählen wird die Festigkeitssteigerung durch eine Gefügehärtung erreicht. Eine steigende Festigkeit, bei höheren Dehnungswerten und besserer Umformbarkeit, wird durch Kombination von harten und weichen Phasen erreicht. In Abb. 2 wird der Zusammenhang zwischen Festigkeit und Umformvermögen bei unterschiedlichen Stahlsorten dargestellt.

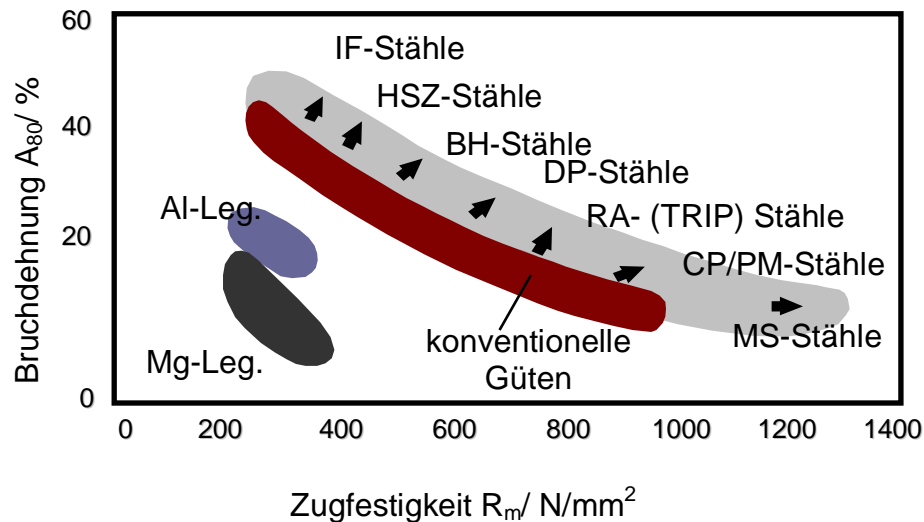


Abb. 2: Zugfestigkeit und Bruchdehnung von konventionellen und neuen Stahlqualitäten [8]

1.1 Problemstellung

Durch den Einsatz gezielter Herstellungsparameter und bestimmter Legierungskonzepte können mit großer Genauigkeit Gefügeeinstellungen erreicht werden. Aus diesem Grund ist eine genaue Darstellung des Gefüges erforderlich.

Die Mehrphasenstähle haben eine wesentlich feinkörnigere Gefügestruktur als konventionelle Stähle. Die Menge, Art und örtliche Verteilung der Phasen bestimmen die mechanischen Eigenschaften der Mehrphasenstähle.

In dieser Arbeit sollen die Möglichkeiten der Rasterkraftmikroskopie für die Gefügebildung der Mehrphasenstähle untersucht werden. Ein hohes vertikales und laterales Auflösungsvermögen und eine geringe Probenpräparation machen aus der Rasterkraftmikroskopie eine hilfreiche Methode für die Charakterisierung von Mikrostrukturen. Methoden wie die klassische Lichtmikroskopie, die eine Standardmethode für die Gefügecharakterisierung ist, die Orientierungsmikroskopie (EBSD gekoppelt mit REM) und die Röntgendiffraktometrie sollen dabei als Vergleichsmethoden eingesetzt werden.

Durch den Einsatz unterschiedlicher Sonden kann die Rasterkraftmikroskopie zu einer vielfältigen Methode mit einem breiten Anwendungsspektrum werden. Die in dieser Arbeit eingesetzten Sonden (Siliziumnadeln für topografische Darstellung, Co/Cr-beschichtete Nadeln für die Messung magnetischer Eigenschaften und von Diamantnadeln für die Durchführung von Härtemessungen) sollen zu einer umfangreichen Beschreibung von Stahlgefüge dienen. Somit ist diese Methode nicht nur eine reine Abbildungsmethode sondern erlaubt die lokale Messung von Werkstoffeigenschaften mit einer sehr hohen Auflösung.

Die immer dünneren Beschichtungen (z.B bei Nachbehandlungsprozessen in der Stahlindustrie) und die feinkörnigeren Gefüge fordern für die Beschreibung von mechanischen Eigenschaften, wie die Härte, Methoden die mit sehr geringer Kraft eingesetzt werden können. In dieser Arbeit soll der Einfluss des Grundmaterials bei der Messung von Dünnschichten untersucht werden, dessen Restriktion auf das Gefüge übertragen werden kann.

Bei komplexen Mikrostrukturen, bestehend aus mehrphasigem Gefüge, ist für eine komplette Aufklärung der Mikrostruktur meistens der Einsatz von mehreren Methoden erforderlich, um einen maximalen Informationsgewinn zu erzielen. Die Bestimmung von Restaustenit ist entscheidend um die mechanischen Eigenschaften von TRIP-Stählen zu steuern. Mit den klassischen Methoden ist eine Darstellung dieser Phase nicht immer erfolgreich. Durch den Einsatz einer Magnetsonde soll mittels Rasterkraftmikroskopie die Charakterisierung dieser Phase durchgeführt werden. Da Restaustenit paramagnetisch ist, während die restlichen Phasen ferromagnetisch sind, soll ein Unterschied in der Interaktion Nadel-Probenoberfläche bei den Phasen möglich sein. Als Referenzmaterial wird ein Duplex-Stahl (Ferrit und Austenit) eingesetzt um die mögliche Einsetzbarkeit der Methode zu testen.

Unterschiedliche Probenvorbereitungsvorgänge sollen getestet werden um den Einfluss der Probenpräparation in der magnetischen Kraftmikroskopie festzustellen.

2 Materialbeschreibung

2.1 Herstellungsprozess von Stahl

Fe, ist nach O₂, Si und Al mit 4,7 Gew.-%, das vierthäufigste Element in der festen Erdenkruste. Es liegt überwiegend als Erz vor und ist in gediegenem Zustand in Eisenmeteoriten und in tellurischem Gestein zu finden.

Die wichtigsten Eisenminerale sind Magnetit (Fe₃O₄), Hämatit (Fe₂O₃), Goethit und Limonit (beide wasserhaltiger Hämatit), Siderit (FeCO₃), und Pyrit (FeS₂). Diese Minerale sind Bestandteile der verschiedenen Erze. In Tabelle 1 werden die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von reinem Eisen wiedergegeben.

Tab. 1: Physikalische Eigenschaften des reinen Eisens [9]

Struktur		
α-Fe (T<911°)		bcc
γ-Fe (911<T<1392°C)		fcc
δ-Fe (T>1392°C)		bcc
relative Atommasse		55,85
Schmelztemperatur	°C	1536
Dichte (bei 20°C)	(g/cm ³)	7,87
Wärmetönungen		
magnetische Umwandlung	(J/g)	49,4
α-γ-Umwandlung	(J/g)	16,3
γ-δ-Umwandlung	(J/g)	20,9
Schmelzwärme	(J/g)	273,8
Standardentropie	(J/mol K)	27,2
mittl. spezif. Wärme (0<T<1500C)	(J/mol K)	0,6812
Wärmeleitfähigkeit (bei 100°C)	(W/mK)	72,44
Wärmeausdehnung (bei 100°C)	(1/K)	11,9·10 ⁻⁶
Spezif. elektr. Widerstand (bei 20°C)	(μΩ cm)	10
mechanische Eigenschaften		
Brinellhärte		45-55
Streckgrenze	(N/mm ²)	90-140
Zugfestigkeit	(N/mm ²)	220-280
Elastizitätsmodul	(N/mm ²)	210000

Eisen wird im Hochofen durch Reduktion von oxidischen Eisenerzen technisch hergestellt. Dieses Roheisen enthält durchschnittlich 4 % C, ist spröde und nicht schmiedbar. Verringert man den C-Gehalt, so erhält man Stahl (< 1,7 % C) [10].

Bei niedriger und mittlerer Temperatur ist Eisen ferromagnetisch bis zur Curie Temperatur (769°C), wo es in eine paramagnetische Form umwandelt. Eisen kristallisiert im kubisch raumzentrierten Gitter (α -Eisen oder α -Ferrit) (siehe Abb. 3) bis 911°C, von 911 bis 1392°C im kubisch flächenzentrierten Gitter (γ -Eisen) (siehe Abb. 3) und von 1392 bis 1536°C (Schmelzpunkt) kristallisiert es wieder im kubisch raumzentrierten (δ -Eisen oder δ -Ferrit) System. Wenn man die thermische Ausdehnung zwischen 911 und 1392°C berücksichtigt, stellen α -Eisen und δ -Eisen dieselbe Modifikation dar.

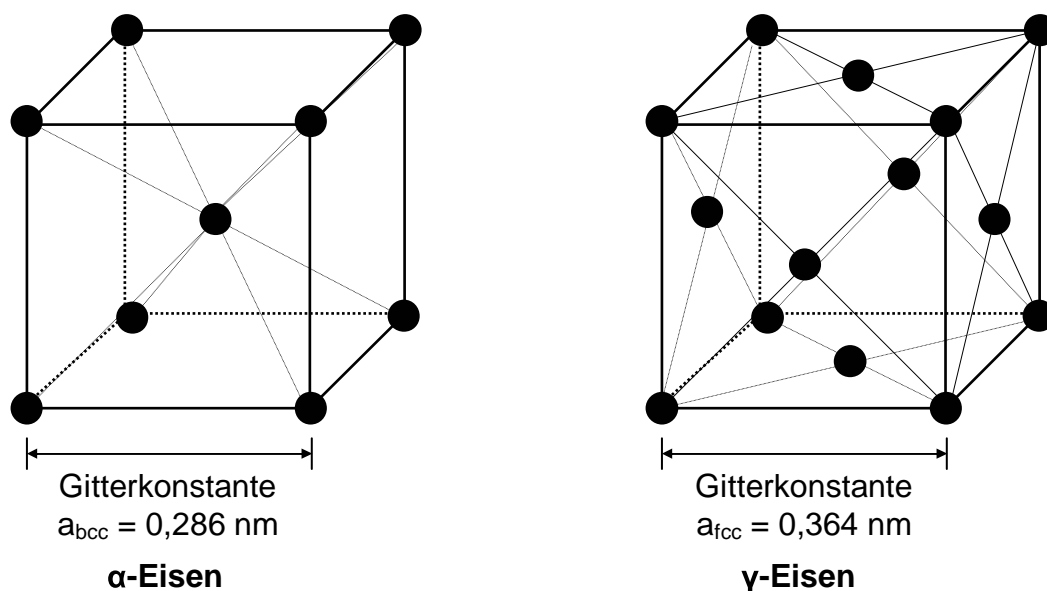


Abb. 3: Gitterkonstante des kubisch raumzentrierten (bcc) α -Eisens bei Raumtemperatur und des kubisch flächenzentrierten (fcc) γ -Eisens bei 911°C

Das Stabilitätsgebiet von γ -Eisen kann durch Zusatz von Legierungselementen eingengt oder erweitert werden, was zur Änderung der Eigenschaften des Eisens führt. Das wichtigste Legierungselement in der Herstellung von Stahl ist C. In Abb. 4 wird das Fe-C Diagramm wiedergegeben.

C führt zu einer Ausdehnung des Stabilitätsgebietes des γ -Eisens und ist in dieser Phase bis zu 2,1 Gew.-% löslich. Bis zu diesem C-Gehalt scheidet sich

bei der Erstarrung als erste und einzige Phase Austenit aus, die aus nichtmagnetischen Einlagerungsverbindungen von C in γ -Eisen bestehen. Die Löslichkeit von C in α -Eisen (bei 738°C) beträgt nur 0,018 %. Bei 1153°C ist die Löslichkeit von C ca. 4,3 % und nimmt mit der Temperatur zu. Kühlt man die mit C gesättigte (über 4,3 % C) Eisenschmelze langsam ab, so scheidet sich Graphit aus. Bei 1153°C bildet sich ein Eutektikum aus γ -Eisen (der C enthält) und C. In der Nähe des Erstarrungspunktes des eutektischen Gemisches bildet sich eine, an C übersättigte Eisenschmelze. Bei weiterer Abkühlung verarmt die Schmelze (C-Gehalt >4,3 %) durch die Bildung von Cementit bis zu einen C-Gehalt von 4,3 %. Bei der Erstarrung bildet sich Ledeburit, ein eutektisches Gemisch aus γ -Eisen (der C enthält) und Cementit. Schmelzen mit einem C-Gehalt unter 4,3 % bilden beim Abkühlen eine feste Lösung aus Austenit (γ -Eisen und C) bis die Schmelze wieder 4,3 Gew.-% an C enthält und bei 1147°C geht sie in Ledeburit über. Wenn man Austenit (C-gesättigt, 2,1 %) unter 1147°C abkühlt, kristallisiert Cementit wodurch der C-Gehalt im Austenit abnimmt. Bei einem C-Gehalt von nur noch 0,8 Gew.-%, wandelt sich Austenit in Perlit (Ferrit und Cementit) um. Kühlt man schnell ab (100°C/s), wird die Fe_3C -Ausscheidung aus Austenit verhindert und es bildet sich bei der Umwandlung von γ -Eisen in tetragonal verzerrtes α -Eisen, Martensit (feste Lösung von C in α -Eisen).

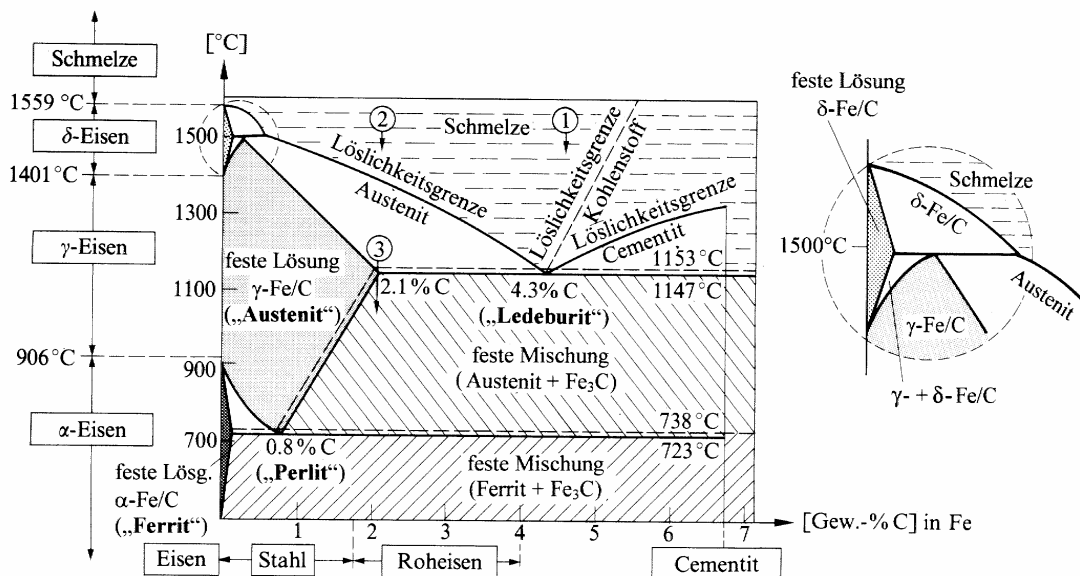


Abb. 4: Eisen-Kohlenstoffdiagramm [10]

Bei der Herstellung von Eisen und Stahl wird Schrott umgeschmolzen oder Eisenerz reduziert. In Abb. 5 sind die für die Herstellung von Eisen wichtigen Prozesse wiedergegeben.

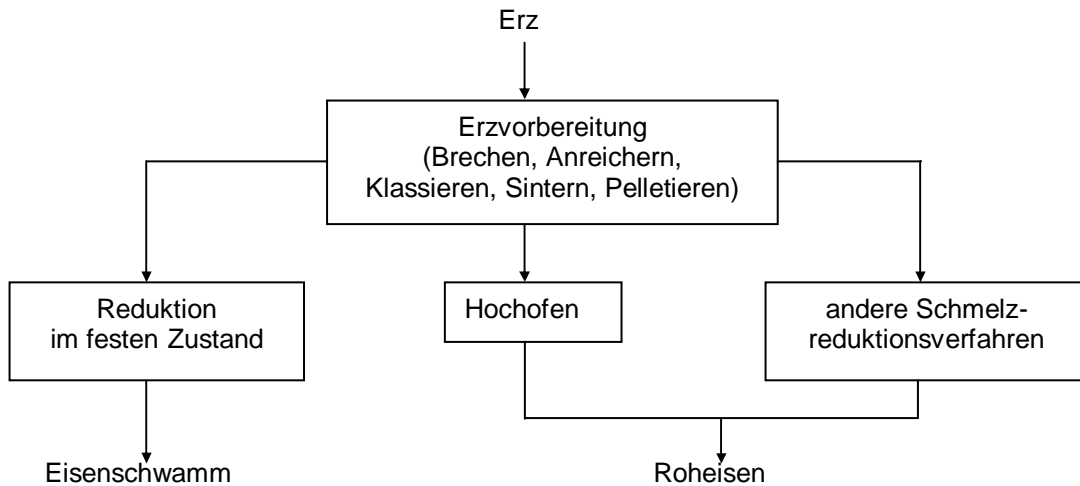


Abb. 5: Eisen Herstellungsprozesse [9]

Eisen wird normalerweise in Hochofen erzeugt (siehe Abb. 6) durch Reduktion von oxidischen Eisenerzen. Die möglichen Sulfide (Pyrit) und Carbide (Siderit) wurden in einem vorherigen Röstungsprozess in Oxide umgewandelt.

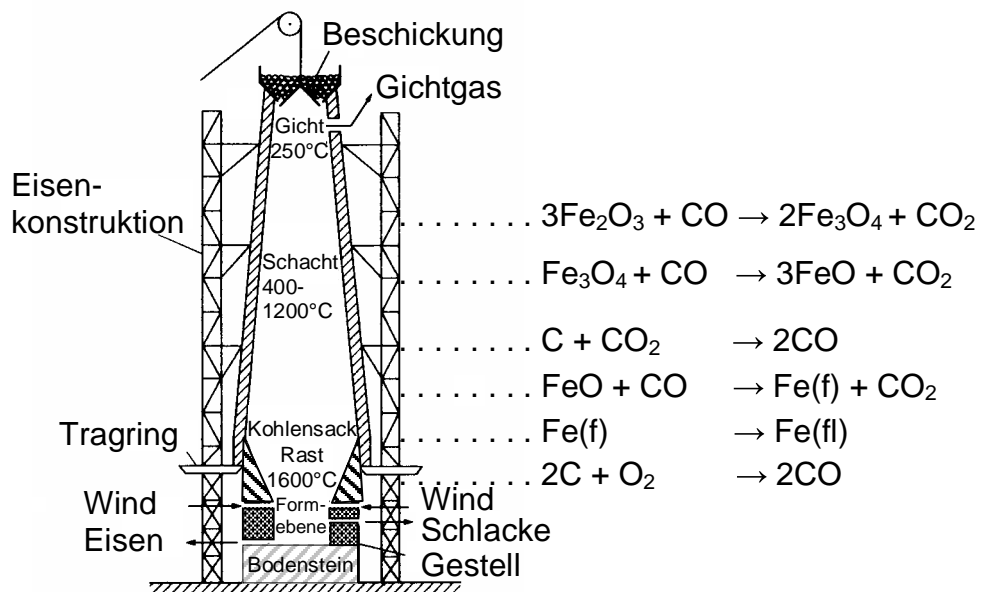


Abb. 6: Hochofen zur Eisenerzeugung [10]

Bei der Herstellung von Stahl wird das im Hochofen entstandene Roheisen mit Legierungselementen versetzt, andere werden entfernt. Die Temperatur wird durch Zugabe von Schrott kontrolliert. Nach der Entkohlung findet eine Desoxidationsreaktion statt. Die Löslichkeit von O_2 in Eisen ist sehr gering, daher kommt es zur Reaktion mit C (Bildung von CO-Blasen) oder zur Reaktion mit Fe und Mn (Bildung von oxidischen Einschlüssen). Beide sind unerwünscht in der Herstellung von Stahl. Als Desoxidationsmittel werden Al und Si (als Ferrosilizium) eingesetzt. Legierungszusätze in Form von Ferrolegierungen (z.B. Ferrotitan, Ferrozirkonium, Ferrochrom) werden dem flüssigen Eisen zugegeben, um damit die erwünschten Eigenschaften des herzustellenden Stahl zu erzielen (siehe Tab. 2). Die zugegebenen Elemente (und die verbliebenen Begleitelemente) beeinflussen nicht nur Eigenschaften wie Härte, Festigkeit, Streckgrenze, Beständigkeit gegen Materialabtrag oder Korrosion, sondern auch die Gleichgewichtstemperaturen und das Umwandlungsverhalten [11,12].

Tab. 2: Veränderungen der Stahleigenschaften durch Zugabe von Legierungselementen [13]

Legierungselemente	Mechanische Eigenschaften								Magnetische Eigenschaften				
	Härte	Festigkeit	Streckgrenze	Dehnung	Einschnürung	Kerbschlagzähigkeit	Elastizität	Warmfestigkeit	Hysteresis	Permeabilität	Koerzivität	Remanenz	Wattverlust
Si	↑	↑	↑↑	↓	~	↓	↑↑↑		↓↓	↑↑	↓↓	-	↓↓
Mn (perlit. Stahl)	↑	↑	↑	~	~	~	↑	~					
Mn (aust. Stahl)	↓↓↓	↑	↓	↑↑↑	~	-	-	-	unmagnetisch				
Cr	↑↑	↑↑	↑↑	↓	↓	↓	↑	↑			↑	↑↑	
Ni (perlit. Stahl)	↑	↑	↑	~	~	~	-	↑			↑↑	↑↑	
Ni (aust. Stahl)	↓↓	↑	↓	↑↑↑	↑↑	↑↑↑	-	↑↑↑	unmagnetisch				
Al	-	-	-	-	↓	↓	-	-			↑↑	↑↑	
W	↑	↑	↑	↓	↓	~	-	↑↑↑			↑↑↑	↑↑↑	
V	↑	↑	↑	~	~	↑	↑	↑↑					
Co	↑	↑	↑	↓	↓	↓	-	↑↑		↑↑	↑↑↑	↑↑↑	
Mo	↑	↑	↑	↓	↓	↑	-	↑↑			↑		
Cu	↑	↑	↑↑	~	~	~	-	↑					
S	-	-	-	↓	↓	↓	-	-					
P	↑	↑	↑	↓	↓	↓↓↓	-	-					
↑ Erhöhung ↓ Verringerung ~ ca. gleichbleibend - nicht charakteristisch oder unbekannt													

Al wird zugegeben um den Stahl zu desoxidieren (Al_2O_3 -Bildner) und zu denitrieren (AlN -Bildner). In geringen Mengen führt es zu Feinkornausbildung. Al engt außerdem den Stabilitätsbereich des γ -Eisens (Austenit) stark ein.

C ist das wichtigste Legierungselement. Eigenschaften wie Festigkeit und Härte steigen mit dem C-Gehalt. Dehnbarkeit, Schweißbarkeit und Schmiedbarkeit sinken mit zunehmendem C-Gehalt.

Cr bildet Carbide, was zu einer Verringerung des Gehaltes an Zementit führt. Cr erniedrigt die kritische Abkühlungsgeschwindigkeit, die nötig ist für die Martensitbildung. Damit wird eine höhere Härte erreicht. Die Zugfestigkeit steigt um $80\text{-}100\text{ N/mm}^2$ je 1 % Cr. Das Stabilitätsgebiet des γ -Eisens wird durch Zugabe von Cr abgeschnürt (was den Ferritbereich erweitert). In Cr-Ni Stählen wird der Austenit stabilisiert.

Bei nichtrostenden Stählen reicht der Cr-Gehalt von 12 % bis 20 %.

Mn wird wegen seiner Eigenschaften als Legierungselement und um den unerwünschten S in Form von Sulfiden (MnS-Bildner) abzubinden, eingesetzt. Es wird auch als Desoxidationsmittel (MnO-Bildner) eingesetzt.

Ni erweitert das Stabilitätsgebiet des γ -Eisens. In austenitischen Cr-Ni-Stählen verringert er den Einfluss von reduzierenden Chemikalien (Cr den von oxydierenden).

Si wird wegen seiner hohen Sauerstoffaffinität als Desoxidationsmittel (SiO_2 -Bildner) eingesetzt. Das Stabilitätsgebiet des γ -Eisens wird durch Zugabe von Si abgeschnürt und der Ferrit zeigt im ungehärteten Zustand eine höhere Festigkeit.

S ist ein unerwünschtes Element bei der Stahlherstellung. Es führt zu Seigerungen, da Fe-Sulfide gebildet werden, die sich um die Körner ablagern.

P ist ein Seigerungsbildner und in Folge von geringeren Diffusionsgeschwindigkeiten kommt es zu einer inhomogenen Verteilung der Seigerungen.

Bei den Elementen, die das Stabilitätsgebiet des γ -Eisens einschnüren (Si, Al, Cr, W, Mo, Ti, V), wird die Umwandlung von α zu γ -Eisen zu höheren Temperaturen verschoben und die Umwandlung von γ zu δ -Eisen zu tieferen. Bei Elementen die das Stabilitätsgebiet von γ -Eisen erweitern (Mn, Ni, C, N) passiert das Gegenteil, die Umwandlung von α zu γ -Eisen verschiebt sich zu tieferen Temperaturen und die Umwandlung von γ zu δ -Eisen zu höheren. Falls Elemente von beiden Gruppen vorhanden wären, ist eine Voraussage der Gefügestruktur nicht möglich [14].

Der so erhaltene Stahl wird in Stranggießanlagen gegossen. Durch die schnelle Erstarrung wird ein seigerungsarmes und homogenes Gefüge erreicht. Die so erzeugte Bramme wird durch mehrere Umformprozesse, sowie Wärme- und Oberflächenbehandlungen weiter verarbeitet. Der überwiegende Teil des hergestellten Stahls wird zu Feinblech weiterverarbeitet. In Abbildung 7 wird der gesamte Herstellungsprozess von Feinblech schematisch wiedergegeben.

Beim Kaltwalzen wird eine höhere Festigkeit erreicht und die Herstellung von dünneren Blechen wird möglich. Nach dem Kaltwalzen ist eine Wärmebehandlung erforderlich, um die Kaltverfestigungen zu entfernen. Beim Glühen findet eine Rekristallisation statt. Die Polymorphie (Gitterumwandlung

von bcc in fcc beim Erwärmen und von fcc in bcc beim Abkühlen) von Eisen und die unterschiedliche Löslichkeit von C in den beiden Gittern führt zu Gefügeänderungen. Durch Kaltumformen und Wärmebehandeln können bestimmte technologische Eigenschaften erhalten werden. Die Wärmebehandlung, die in Hauben oder in Durchlauföfen stattfinden kann, hat eine Reduzierung der Festigkeit und eine Steigerung der Umformbarkeit zur Folge.

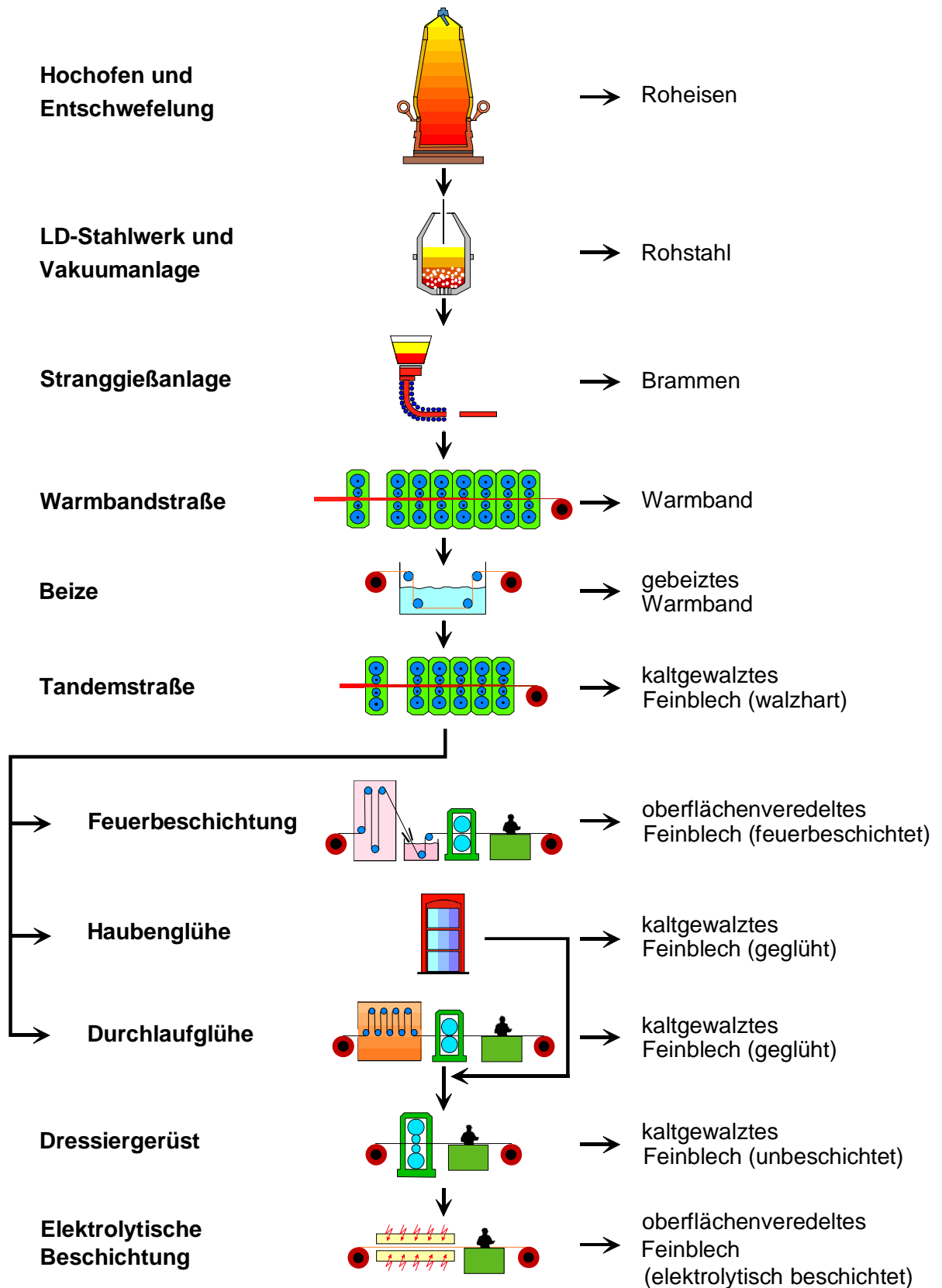


Abb. 7: Herstellungsprozess von Feinblech

2.2 Mehrphasen-Stähle

Diese Stähle werden hauptsächlich in der Automobilindustrie eingesetzt. Die Mehrphasen-Stähle können nach ihren Gefügebestandteilen in die wesentlichen Stahlgruppen Dualphasen-, TRIP-, Martensitphasen-, und Complexphasen-Stähle eingeteilt werden (siehe Abb. 8). Sie bestehen aus Ferrit, Bainit, Martensit und metastabilem Austenit (Restaustenit). Die Mehrphasen-Stähle sind im Vergleich zu konventionellen Stählen feinkörniger. Eine genaue Beschreibung der Gefügestruktur ist erforderlich, denn Anteil, Form und Anordnung der Phasen bestimmen die Eigenschaften von diesen Stählen. Bei den konventionellen Stählen wird eine Steigerung der Härte und der Festigkeit durch Mechanismen wie Kaltverfestigung, Mischkristallhärtung, Kornfeinung und Ausscheidungshärtung erreicht, was aber zu einer Senkung der Duktilität führt [15]. Bei den Mehrphasen-Stählen kann durch Kombination von weichen und harten Phasen eine bessere Festigkeits-Duktilitäts-Kombination erreicht werden, was zu einer verbesserten Kaltumformbarkeit führt. Das gute Verfestigungspotential der Mehrphasen-Stähle ermöglicht eine Reduzierung der Blechdicke, was eine Reduzierung des Karosseriegewichtes bei gleich bleibenden Bauteileigenschaften bedeutet.

Mehrphasen-Stähle können als Warm- und Kaltband hergestellt werden. Warmbandprodukte werden bis zu einer Dicke von ca. 1,8 mm hergestellt. Die Phasenzusammensetzung und die Korngröße werden bei Warmbandprodukten durch die Abkühlgeschwindigkeit und die Haspeltemperatur bestimmt.

Als Kaltband werden die Stähle insbesondere in Dicken unterhalb von 1,8 mm produziert, zeigen aber durch das Anlassen (Wiedererwärmung) eine geringere Zugfestigkeit [16]. Die Geschwindigkeit der Erwärmung und der Abkühlung sowie die Haltezeiten sind für jede Stahlsorte charakteristisch. Daher hat sich der Behandlungsprozess in Durchlauföfen oder Feuerverzinkungsanlagen gegenüber den Hauben aufgrund der deutlich höheren Abkühlgeschwindigkeiten durchgesetzt. Die Eigenschaften der Mehrphasen-Stähle werden dabei entscheidend den Glühprozess (Änderung der Phasenanteile und die Anreicherung von C in den Phasen) beeinflusst.

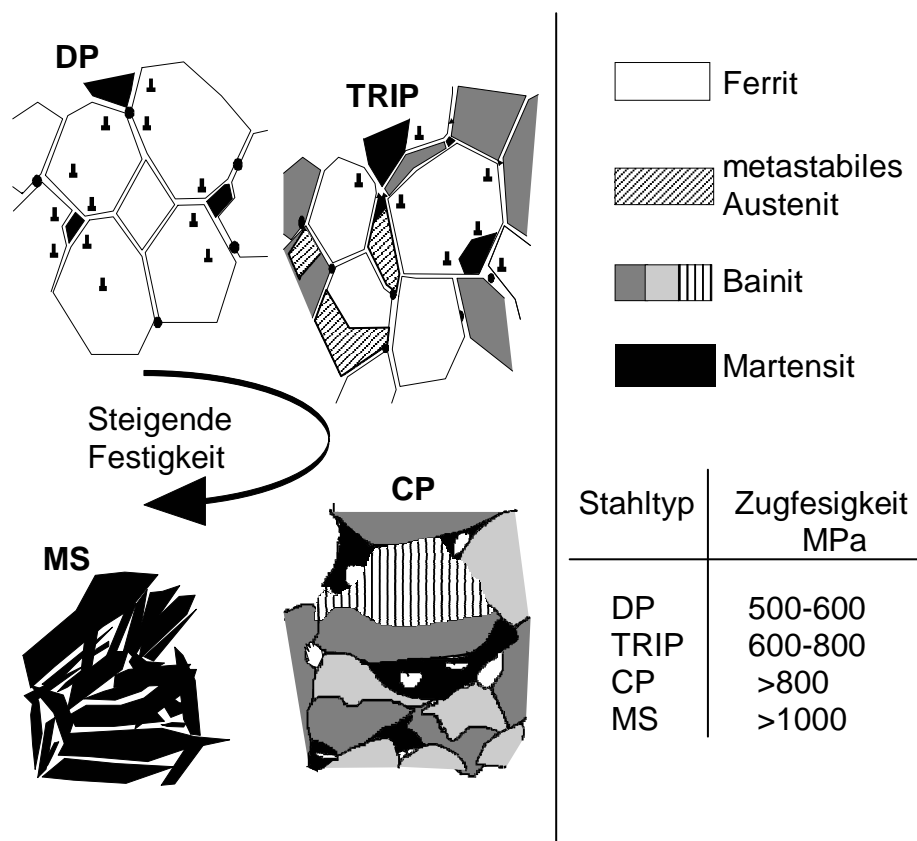


Abb. 8: Mikrostruktur von Mehrphasen-Stählen und ihre typischen Zugfestigkeitsspannen

Ferrit ist α -Eisen und kristallisiert in einem kubisch raumzentrierten System. Ferrit ist der weichste Bestandteil des Stahls, der eine gute Dehn- und Verformbarkeit hat, ferromagnetisch ist und eine geringe Koerzivität hat [17]. C ist mit maximal 0,018 % interstitiell in dieser Phase gelöst.

Bainit wird klassischerweise in unteren und oberen Bainit aufgeteilt. Die feineren Carbide im unteren Bainit verschaffen ihm günstigere Festigkeits- und Zähigkeitseigenschaften als die groben Carbidausscheidungen im Gefüge des oberen Bainits. Da Bainit eine Zwischenstufe in der Abkühlung zwischen Perlit und Martensit ist, kann es Eigenschaften beider Stufen zeigen und die Tendenz zu der einen oder anderen Variante werden durch die Umwandlungstemperaturen gegeben. Der Bainit in den Mehrphasen-Stählen kann aus versetzungsreichem Ferrit (bainitischer Ferrit), mit eingelagerten Restaustenit und/ oder Carbiden bestehen. Die genaue Natur dieses Bainits, so wie sein Entstehungsmechanismus ist wenig bekannt.

Martensit ist eine übersättigte feste Lösung von C oder Fe_3C in α -Eisen und entsteht durch schnelles Abkühlen. Martensit kann bis zu 1 % C enthalten, die Härtebarkeit und Sprödigkeit steigen mit dem C-Gehalt. Nach den Carbiden und dem Zementit ist der Martensit der härteste Bestandteil von Stahl. Martensit ist ferromagnetisch. Die Gitterstruktur ist tetragonal (siehe Abb. 9) infolge des eingelagerten C.

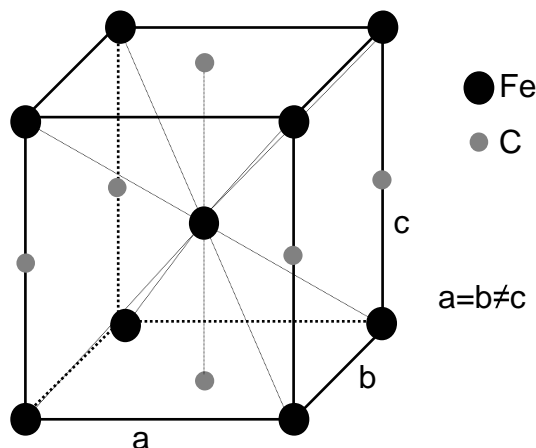


Abb. 9: Martensitstruktur [18]

Die Verzerrung wächst linear mit dem C-Gehalt. Die Begründung für diese Gitterverzerrung ist in der geringeren Packungsdichte des kubisch raumzentrierten Gitters gegenüber dem kubisch flächenzentrierten Gitter zu suchen. Die chemische Zusammensetzung von Martensit ist gleich wie diese der Ausgangsphase (Austenit), da eine sehr schnelle Umwandlung stattfindet. Diffusionsprozesse kommen nicht vor [19]. Die Martensitbildung, die nadel- oder plattenförmig sein kann, ist nur von der Temperatur abhängig und nicht von der Abkühlgeschwindigkeit [20].

Die Packungsdichte ist für das kubisch flächenzentrierte Gitter (74 %) größer als für das kubisch raumzentrierte Gitter (68 %). Das Volumen des Martensits ist aufgrund seiner geringeren Packungsdichte größer als das des Austenits [21].

Austenit ist eine feste Lösung des γ -Eisen (fcc) mit vielen metallischen und einigen nichtmetallischen Elementen [22]. Bei niedrig-legierten Kohlenstoffstählen findet man keinen Austenit bei Raumtemperatur, da der

unterhalb der A_{c1} -Temperatur (Beginn der Austenitbildung) in Ferrit und Zementit zerfällt. In hochlegierten Stählen wird der Austenit durch die Legierungselementen bis zur Raumtemperatur stabilisiert da der M_f -Punkt (Ende der Martensitbildung) weit unterhalb der Raumtemperatur liegt.

Durch Zugabe kleiner Mengen von Legierungselementen und durch Steuerung des Abkühlungsprozesses kann bei Raumtemperatur ein metastabiler Austenit oder *Restaustenit* erhalten bleiben. Der M_s -Punkt (Beginn der Martensitbildung) wird unter Raumtemperatur herabgesetzt. Austenit ist paramagnetisch.

2.2.1 TRIP-Stahl

Unter dem TRIP-Effekt (*transformation induced plasticity*), versteht man die spannungsinduzierte Umwandlung von metastabilen Restaustenit in Martensit im Laufe der Umformung, was dem Stahl eine bessere Umformbarkeit gibt. TRIP-Stähle bestehen im Wesentlichen aus Ferrit, Bainit und Restaustenit. Kleine Anteile an Martensit können infolge einer nicht ausreichenden Stabilisierung von Austenit durch C vorhanden sein. Die mechanischen Eigenschaften von TRIP-Stählen werden von der chemischen Zusammensetzung und dem Herstellungsprozess stark beeinflusst [23]. Obwohl Austenit bei Raumtemperatur nicht stabil ist, kann durch Zugabe von Legierungselementen und eine gesteuerte Abkühlung (Halten in der Bainitstufe) eine Bildung von metastabilen Restaustenit erreicht werden (siehe Abb. 10).

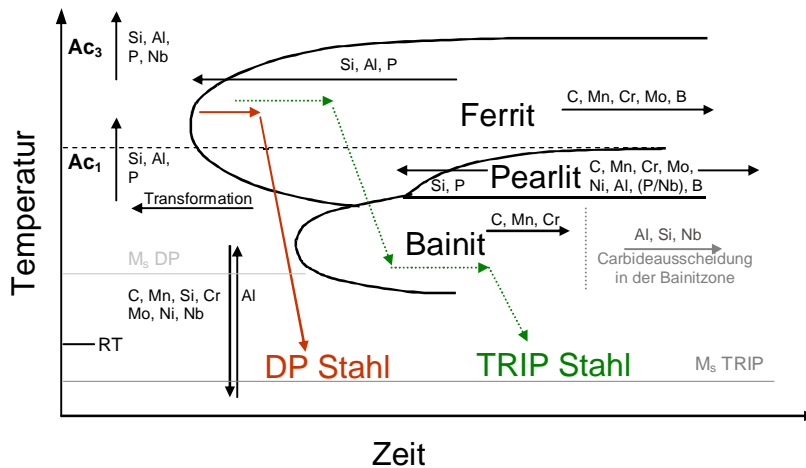


Abb. 10: Einfluss von Legierungselementen bei TRIP- und Dualphasen-Stählen [24]

Wenn man den Stahl in der Bainitstufe hält reichert sich der Austenit mit C an. Die Löslichkeit von C ist in dem kubisch-flächenzentrierten Gittern höher als in Ferrit oder Bainit. Zusätzlich kann das Auftreten von carbidischen Ausscheidungen durch Zugabe von Si oder Al verhindert werden. Diese Elemente verhindern eine spätere Umwandlung von Austenit bei Raumtemperatur [25]. C ist nicht homogen in den Austenitkörner verteilt. So ist die Konzentration an den Korngrenzen höher als im Korninneren [26,27]. Ein weiterer Vorteil der Zugabe von Si ist, dass durch die Bildung von Mischkristallen eine Steigerung der Härte bei gleicher Umformbarkeit erreicht wird [28]. Als Nachteil bei der Zugabe von Si muss mit Rotbruch oder mit Problemen bei der Feuerverzinkung gerechnet werden. Bei einer Zugabe von Al können Probleme beim Stranggießen auftreten [29]. Die Konzentration wird deshalb unterhalb von 1,5 % gehalten. Mn wird in einer Größenordnung zwischen 1 und 2 % zulegiert um die Perlitbildung auf späteren Zeiten zu verschieben. Durch die Zugabe der Legierungselemente Nb und Ti wird eine Kornverfeinerung erreicht, was zu einer Steigerung der Streckgrenze und der Zugfestigkeit führt. Eine Kornverfeinerung der Ferritkörner führt auch zu einer homogeneren Verteilung der Restaustenitkörner, was die Verfestigungsrate erhöht [30,31]. Die C-Konzentration darf nicht über 0,2 % liegen da sonst möglicherweise Schweißprobleme auftreten [32].

Die in der Regel kleinen Austenitkörner befinden sich in den Grenzbereichen des zuletzt entstandenen Ferrits oder Bainits aber auch innerhalb der

Bainitkörner. Die Stabilität des Restaustenits wird von Faktoren wie der chemischen Zusammensetzung, der Korngröße und dem Spannungszustand des Nachbarkorns beeinflusst [33]. Die Duktilität nimmt mit zunehmendem Restaustenitgehalt zu [34,35]. Die spannungsinduzierte Umwandlung ist von der Menge und Stabilität des Austenits abhängig [36]. Die Steigerung in der Festigkeit wird einerseits durch die Umwandlung des weichen Austenits in harten Martensit verursacht und andererseits durch die Versetzungen, die durch die Volumenzunahme bei der Martensitbildung entstehen [37].

Bei Warmbändern wird bei der Bainitstufe (Temperaturbereich unter 500°C) gehaspelt. Wenn im Gefüge mehr als 20 % Bainit zugegen ist, wird die Umwandlung des Restaustenits in Martensit während des Abkühlungsprozesses vermieden.

Beim Kaltband, welches normalerweise in Durchlauföfen oder Feuerverzinguingsanlagen erzeugt wird, findet die Voranreicherung mit C in der Rekristallisationsstufe statt. Die Temperatur und in kleinerem Maße die Zeit, haben bei der Wärmebehandlung einen Einfluss auf die Menge des erzeugten Restaustenits und die C-Konzentration die er enthält. Niedrige Temperaturen führen zu einem C-reichen Restaustenit. Die Temperatur darf nicht zu niedrig oder die Zeit zu kurz sein, da dies zu einer unkristallisierten Mikrostruktur und ungelöstem Zementit führen würde [38]. Die Endanreicherung an C findet in der Bainitstufe statt. Hier wird durch den Einfluss der Legierungselemente die Ausscheidung von Carbiden beeinflusst. Wenn die Bildung von Bainit bei niedrigen Temperaturen (zwischen 400 und 500°C) stattfindet, wird ein Material mit besseren Duktilitätswerten erreicht [39].

Diese Stähle, auch Restaustenitstähle genannt, werden für Strukturteile (wie z.B. Säulen, Längs- und Querträger) mit besonders hohem Energieaufnahmevermögen eingesetzt. Sie zeigen hohes Verfestigungsvermögen und haben ein hohes Energieabsorptionspotential.

2.2.2 Dualphasen-Stahl

Dualphasen-Stähle (DP-Stähle) bestehen aus harten Martensit-Inseln (bis zu ca. 25 %) in einer weichen ferritischen Matrix. Diese Stähle können auch einen kleinen Anteil an Restaustenit haben, dessen Stabilität sehr niedrig ist und der ziemlich schnell in Martensit umwandelt [40]. Die gute Umformbarkeit beruht auf dem Ferrit und die Festigkeit auf dem Martensit [41]. Die mechanischen Eigenschaften werden durch die Menge an Martensit, den C-Gehalt und die Ferritstruktur bestimmt [42]. Ein schneller Abkühlungsprozess sorgt für die Umwandlung von Austenit in Martensit und nicht in Ferrit und Zementit. Bei der hohen Abkühlungsgeschwindigkeit kann C nicht aus dem Gitter diffundieren. Da die Packungsdichte von kubisch raumzentriertem Gitter (bcc) kleiner ist als die von kubisch flächenzentriertem (fcc) ist, kommt es beim Martensit zu Verzerrungen, es entsteht ein tetragonal verzerrtes raumzentriertes Gitter, dessen Verzerrung mit der C-Konzentration wächst. Durch Legierungselemente wie Cr oder Mo wird die Geschwindigkeit der Umwandlung von Austenit in Ferrit und Perlit soweit vermindert, dass der Austenit unterkühlt werden kann (siehe Abb. 10). Die Zugfestigkeit nimmt mit steigendem Martensit-Anteil zu. Der Martensit-Anteil kann durch schnellere Abkühlung gesteigert werden [43]. Die Relation Zugfestigkeit-Umformbarkeit bleibt konstant bis zu 15-20 % Martensit nimmt aber mit weiter steigendem Martensit-Anteil ab [44]. Durch die Volumenzunahme bei der Martensitbildung kommt es beim Ferrit, der sich in der Umgebung der Martensitphase befindet, schon in unverformtem Zustand zu Versetzungsanhäufungen. Schon bei kleinen Dehnungen vervielfachen sich die Versetzungen im Ferrit. Damit wird eine hohe Anfangsverfestigung erreicht [45].

Die Zugabe von Elementen kann sehr kritisch sein, so hat z.B. Si einen positiven Einfluss für die Herstellung von Dualphasen-Stählen, hat aber den Nachteil, dass er Rotbrüchigkeit bzw. Oberflächenprobleme verursachen kann. Die Zugabe von Nb führt zur Verfeinerung der Ferritkörner, was eine Steigerung der Festigkeit bewirkt.

Dualphasen-Stähle werden für Räder und für Teile, die eine hohe Bruchfestigkeit zeigen müssen, eingesetzt. Diese Stähle haben gute isotrope Umformeigenschaften bei hoher Festigkeit.

2.2.3 Martensitphasen-Stahl

Die Martensitphasen-Stähle (MS-Stähle) bestehen wesentlich aus Martensit. Durch Zulegierung von kleinen Mengen an Ti wird ein feinkörnigeres Gefüge erreicht, was zu einer Homogenisierung der mechanischen Eigenschaften führt. Wichtig bei der Herstellung dieser Stähle ist, dass der Ferritanteil nicht zu hoch ist, da sonst eine Verringerung in der Zugfestigkeit auftreten kann. Durch gesteuertes Abkühlen kann die Zähigkeit verbessert werden.

Martensitphasen-Stähle mit Zugfestigkeitswerten bis über 1500 MPa werden für Teile mit einer hohen Crashrelevanz eingesetzt.

2.2.4 Complexphasen-Stahl

Die Complexphasen-Stähle (CP-Stähle) haben ein ferritisch-bainitisch-martensitisches Gefüge. Es können Carbid- und Nitridausscheidungen vorkommen und diese führen insbesondere zu einer feinkörnigen Gefügeausbildung. Bei Complexphasen-Stählen ist die Zugfestigkeitsspanne von etwa 800- 1000 MPa. Complexphasen-Stähle werden ebenfalls für Teile mit ausgeprägter Crash-Relevanz eingesetzt.

2.3 Duplex-Stahl

Diese nicht rostenden Stähle haben ein Gefüge aus Ferrit und Austenit was durch komplexe thermische Behandlungen eingestellt wird. Die unterschiedlichen Volumenanteile der beiden Gefügebestandteile Ferrit und Austenit sowie ihre Entstehung lassen sich mit Hilfe des quasibinären Zustandsdiagramm des ternären Systems Fe-Cr-Ni erklären (siehe Abb. 11). Diese Stähle erstarren bevorzugt ferritisch, so liegt bei 1400°C ein rein ferritisches Gefüge vor. Beim weiteren Abkühlen wandelt Ferrit sich teilweise in Austenit um. Das Verhältnis von Ferrit zu Austenit bleibt bei weiteren Abkühlen fast konstant und kann durch Wärmebehandlung nicht oder nur noch

unwesentlich verändert werden. Das in Abb. 11 wiedergegebene Dreistoff-Diagramm ist für eine konstante Eisenkonzentration (70 Gew.-%) dargestellt, andere Legierungselemente wurden nicht berücksichtigt. Die Übertragbarkeit auf reale Verhältnisse ist daher eingeschränkt. Die hohen Festigkeitswerte (über 450 N/mm^2) sind auf die ferritische Phase zurückzuführen. Die austenitische Phase ist für die guten Zähigkeitseigenschaften verantwortlich [46]. Das Verhältnis beider Phasen liegt bei ca. 1:1. Durch Bearbeitungsschritte wie z.B. Schweißprozesse, kann dieses Verhältnis beeinflusst werden. Die Duktilität der ferritischen Phase kann auch infolge thermischer Behandlungen (und längere Einsatzzeiten) Änderungen untergehen [47].

Anders als bei anderen nichtrostenden Stählen ist hier die Ni-Konzentration niedriger.

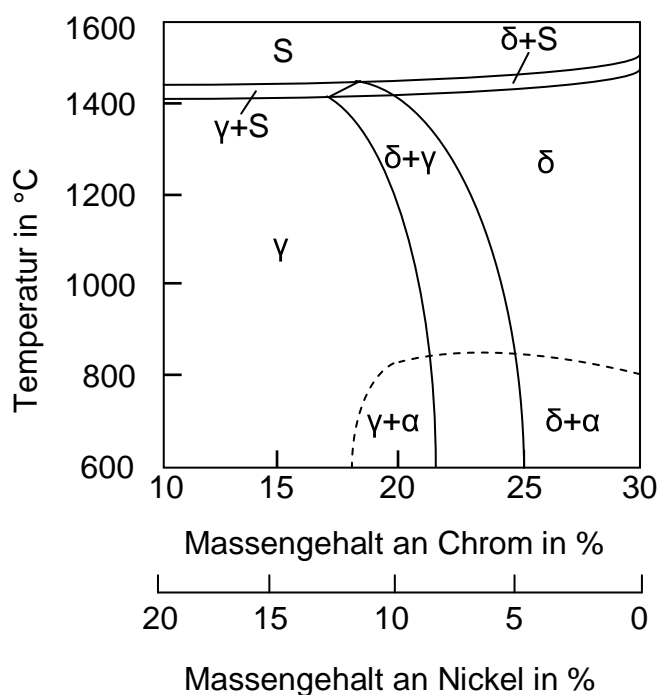


Abb. 11: Dreistoffsystem Fe-Cr-Ni bei 70 Gew.-% Fe [48]

Die Duplex-Stähle enthalten neben Cr (ca. 21 bis 28 Gew.-%) und Ni, Zusätze von anderen Legierungselementen wie Mo, Mn, Si, und N. Der Ferrit wird durch Zugabe von Cr und Mo stabilisiert, während Ni, N und Mn den Austenit stabilisieren. Für eine bessere Korrosionsbeständigkeit sind Cr, Mo (in

reduzierenden Medien), Ni und N (gegen lokale Korrosion) verantwortlich [49]. Zugaben von Si und N steigern die Festigkeit durch Mischkristallhärtung [50]. Der C-Gehalt liegt bei diesen Stählen unterhalb 0,03 Gew.-% denn sonst kommt es zu interkristalliner Korrosion infolge einer Ausscheidung von chromreichen Carbiden (Cr_{23}C_6) [51].

Eine hohe Korrosionsbeständigkeit und eine Festigkeit, die etwa doppelt so hoch ist wie bei üblichen nichtrostenden Stählen, machen aus diesem Stahl einen Werkstoff mit vielfältigen Einsatzmöglichkeiten [52]. Ein großer Vorteil der Duplex-Stähle ist die Beständigkeit gegenüber interkristalliner Korrosion.

Typische Anwendungsgebiete sind in der Petrochemische- und der Gasindustrie, bei Chemikalientankern, in der Rüstungsindustrie, der Chlorchemie, im Bauwesen etc zu finden. Bei Tankerstrukturen kann z.B. eine Gewichtsreduktion im Vergleich zum bislang verwendeten austenitischen Stählen von bis zu 25 % erreicht werden.

3 Meßmethoden zur Mikrocharakterisierung

3.1 Rasterkraft-Mikroskopie (AFM)

Das Rasterkraftmikroskop (engl. Atomic Force Microscope) wurde von Binnig, Gerber (IBM Forschungslabor) und Quate (Stanford University) entwickelt [53]. 1986 erhielten Binnig und Rohrer den Nobelpreis für Physik für die Entwicklung des hiermit verwandten Rastertunnelmikroskops. Diese Mikroskope, auch Nahfeld-Mikroskope genannt, arbeiten mit Sonden, die die Probe berühren oder ihr bis auf wenige Nanometer angenähert werden.

Das Messprinzip eines Rasterkraftmikroskops ist sehr einfach. Eine Spitze, die am Ende eines Cantilevers (Federbalken) angebracht ist, rastert Zeile für Zeile die Oberfläche ab. Die Auslenkung der Nadel, die durch die interatomaren Kräfte entsteht, wird gemessen [54]. Bei dem ersten Rasterkraftmikroskop wurde diese Auslenkung mit Hilfe eines weiteren Rastertunnelmikroskops gemessen. 1988 wurde von Amer und Meyer zum ersten Mal eine Lichtanzeige zur Messung der Auslenkung des Cantilevers verwendet [55]. Der Vorteil dieses Verfahrens ist die höhere Empfindlichkeit bei geringerem Aufwand [56]. In Abb. 12 wird der Aufbau eines Rasterkraftmikroskops schematisch wiedergegeben. Als Lichtquelle wird ein Laserstrahl eingesetzt, dessen Richtung sich mit der Auslenkung der Nadel ändert. Die Auslenkung ist proportional zur Kraft die auf die Spitze ausgeübt wird. Als Detektor wird eine Photodiode verwendet, die in vier Quadranten unterteilt ist und womit so eine Bestimmung sowohl in vertikaler als auch in horizontaler Richtung möglich wird.

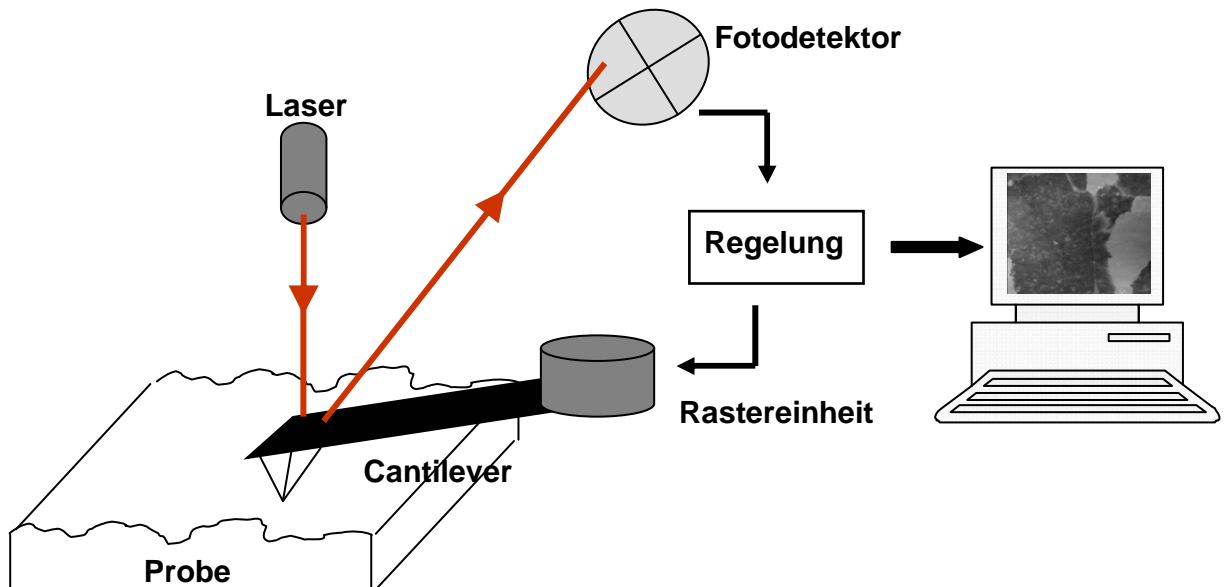


Abb. 12: Aufbau des Rasterkraftmikroskops DI 3100

Das Rasterkraftmikroskop ist im Prinzip eine Kombination von einem Rastertunnelmikroskop und einem Oberflächenprofilometer. Bei den ersten Ergebnissen wurden eine laterale Auflösung von 3 nm und eine vertikale Auflösung unter 0,1 nm erreicht. Die ersten atomaren Auflösungen an nichtleitenden Proben wurden erst 1993 durch Ohnesorge und Binnig realisiert [57].

Das Rasterkraftmikroskop besitzt eine Auflösung, die tausend Mal höher ist, als die eines optischen Mikroskops und es ermöglicht eine dreidimensionale Darstellung der Oberfläche. Der große Vorteil der Rasterkraftmikroskopie ist, dass durch Messung von unterschiedlichen Kräften nicht nur eine Abbildung der Probenoberfläche möglich ist, sondern auch mechanische und technologische Eigenschaften im Nanobereich gemessen werden können, wie die Härte, die Adhäsion, die Viskoelastizität, die Reibung wie auch magnetische und elektrische Wechselwirkungen. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Probe oberflächennah über die Spitze verändert werden kann. So können z.B. die Adhäsionskräfte zwischen zwei Molekülen gemessen werden [58]. Man kann mit dem Rasterkraftmikroskop auch nicht-leitende Proben untersuchen. Die Untersuchungen können in Luft, Gas oder Flüssigkeit durchgeführt werden, was einen großen Vorteil für Anwendungen in der Biologie und der Medizin darstellt.

Im Gegensatz zu vielen anderen Oberflächentechniken ist kein Betrieb unter Vakuum erforderlich.

In Abb.13 wird ein Überblick über die Kräfte wiedergegeben, die während der Annäherung von der Spitze in der Richtung zur Oberfläche auftreten.

Diese Kräfte können durch das Lennard-Jones Potential (V) beschrieben werden (siehe Gl. 1). Es gilt unter der Vernachlässigung von externen Kräften (wie z. B. magnetischen Kräften):

$$V(d) = -\frac{\alpha}{d^6} + \frac{\beta}{d^{12}} \quad \text{Gl. 1}$$

wobei α und β Konstanten sind und d der Abstand ist.

Bei großer Entfernung überwiegen die anziehenden van der Waals Kräfte, und bei einer geringeren Entfernung sind es die abstoßenden coulomb'schen Kräfte [59].

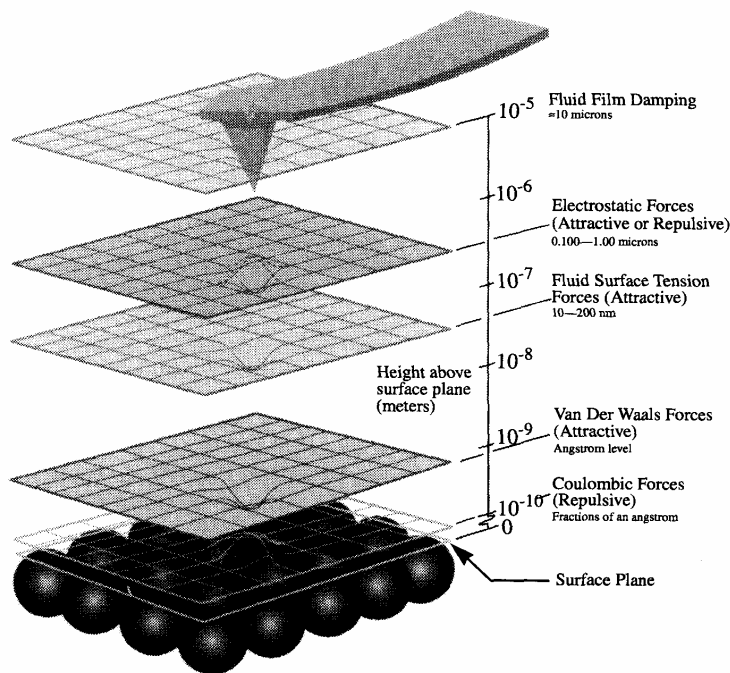


Abb. 13: Auftretende Kräfte zwischen Spitze und Oberfläche [60]

Die Dämpfungskräfte, haben eine Reichweite von 10 μm und treten nur beim dynamischen Modus auf („tapping“ und „non-contact“ Modus s.u.). Die elektrostatischen Kräfte haben eine Reichweite von 0.1-1 μm und können

attraktiv oder repulsiv sein. Die elektrostatische Interaktion zwischen der Spitze und der Oberfläche kann stark genug sein, um die topografische Darstellung der Oberfläche zu verfälschen. Bei der elektrostatischen Kraftmikroskopie (EFM) werden diese Kräfte gemessen, um die elektrischen Eigenschaften der Probe darzustellen. Die attraktiven Kapillarkräfte haben eine Reichweite von 10-200 nm. Sie entstehen durch die Kondensation von Wasserdampf auf der Probenoberfläche und können einen höheren Auflagedruck auf der Oberfläche ausüben was sogar zum Eindringen der Spitze in die Probe führen kann. Im „tapping“ Modus hat diese Kraft kaum Einfluss. Die attraktiven van der Waals Kräfte wirken bei einer Entfernung von 1 nm. Die coulomb'schen Kräfte sind von repulsiver Natur, da bei dieser Entfernung eine Abstoßung zwischen den Elektronenwolken der Atome von Probe und Spitze stattfindet.

Ein wichtiger Teil des Aufbaus ist die Rückkopplung, die für einen konstanten Abstand zwischen Spitze und Probe sorgt. Sie wird durch die Bewegung eines Piezoelementes realisiert. Das Lasersignal wird durch den Detektor gemessen und die Abweichungen vom Sollwert werden von der Regelungseinheit dem Piezoelement weitergegeben, der durch Bewegung einen konstanten Abstand zur Probenoberfläche wiederherstellt.

Die Bewegung des Cantilevers wird durch das Anlegen einer Spannung an den Piezoelement gesteuert. Der Piezoelement ist ein Zylinder mit Piezoelektroden für alle drei Dimensionen (siehe Abb.14). Durch diese Aufteilung erreicht man eine geringe Bewegung und damit eine hohe Regelungspräzision. Der maximale Messbereich des in dieser Arbeit eingesetzten Scanners beträgt etwa 120 μm für die x- und y- und 6 μm für die z-Richtung.

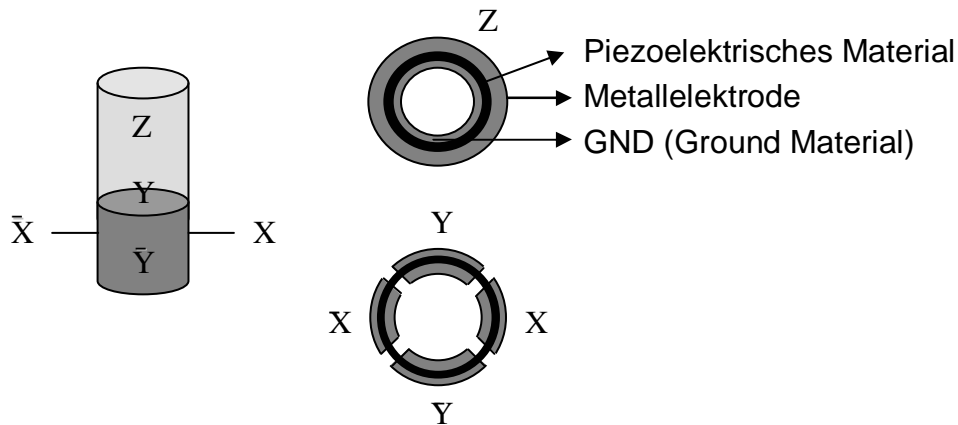


Abb. 14: „Piezo Tube“ und Messeinheiten für z- und x- bzw. y-Richtung

Bei manchen Rasterkraftmikroskopen ist der Cantilever stationär und der Scanner bewegt die Probe.

In der Rasterkraftmikroskopie wird die Auflösung durch die eingesetzten Spitzen bestimmt. Diese Spitzen werden am Ende eines Cantilevers angebracht und bestehen normalerweise aus Si für den „tapping“ und aus Si_3N_4 für den „contact“ Modus (Abb.15). Sie werden aus einem Wafer photolithographisch oder durch chemisches Ätzen hergestellt.

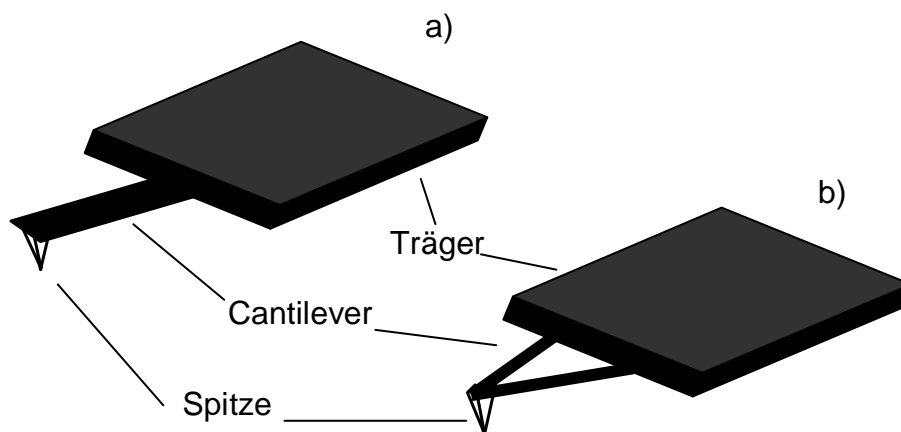


Abb. 15: AFM Sonden für den (a) „tapping“ oder „non-contact“ Modus und (b) für den „contact“ Modus

Um die Probe nicht zu beschädigen, soll der Cantilever eine geringe Federkonstante aber gleichzeitig eine hohe Resonanzfrequenz haben. So werden die externen Einflüsse in Folge von Vibrationen minimiert. Diese

Anforderungen können gemäß Gleichung 2 nur mit einem Cantilever mit geringer Masse erreicht werden [53].

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_0}} \quad \text{Gl. 2}$$

f_0 ist die Resonanzfrequenz, k die Federkonstante und m_0 die effektive Masse, welche durch die Feder bewegt werden muss. Typische Werte für die Federkonstante liegen im Bereich zwischen 10^{-2} N/m und $5 \cdot 10^2$ N/m und die Resonanzfrequenzen liegen zwischen 10 kHz und 1 MHz [61].

Die Spitzen haben normalerweise eine vierseitige pyramidale Form und die Spitze der Pyramide ist abgerundet. Das Auflösungsvermögen des Gerätes wird durch den Radius der Spitze bestimmt. Typische Radien liegen zwischen 10 und 50 nm. Mittlerweile werden auch Spitzen mit Radien von < 5 nm angeboten. Mit Hilfe von Spitzen mit geringeren Krümmungsradien kann ein wesentlich besseres Auflösungsvermögen erreicht werden. Idealerweise enden diese Spitzen mit einem einzigen Atom und sie erlauben dann sogar atomare Auflösung.

Wenn man Proben mit sehr rauer Oberfläche untersucht muss die Geometrie der Spitze berücksichtigt werden (siehe Abb. 16). Sonst werden Erhebungen der Probenoberfläche überschätzt und Vertiefungen unterschätzt. Bei Strukturen von der Größenordnung der Spitze, kann durch die Struktur der Oberfläche die Spitze selbst abgebildet werden. Berücksichtigen sollte man den Radius der Spitze und den Öffnungswinkeln der pyramidalen Spitze [62,63].

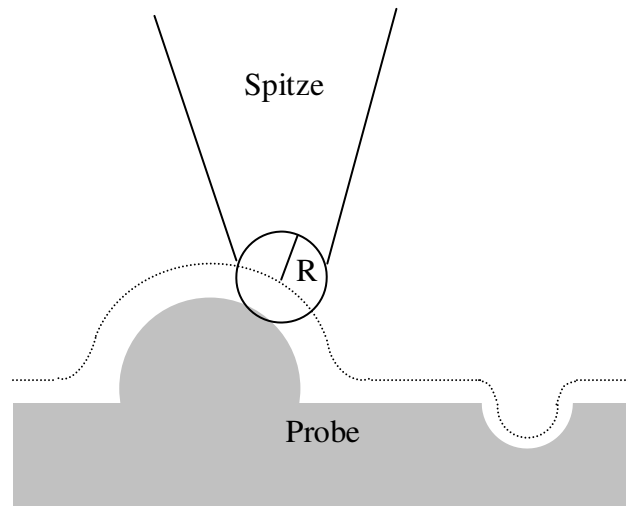


Abb. 16: Einfluss des Spitzenradius bei der Untersuchung von rauen Oberflächen

Stark strukturierte Proben werden aufgrund des Öffnungswinkels der Spitze auch nicht korrekt abgebildet. In Abb. 17 wird der Einfluss der Nadelgeometrie und des gewählten Scannwinkels auf die topografische Darstellung einer stark strukturierten Probe wiedergegeben. Die Möglichkeit Stufen abzubilden wird durch die Öffnungswinkel der Nadel beschränkt. So können Stufen, die steiler sind als die Nadel, nicht abgebildet werden. In diesen Fällen wird nicht die Oberfläche sondern der Öffnungswinkel der Nadel abgebildet.

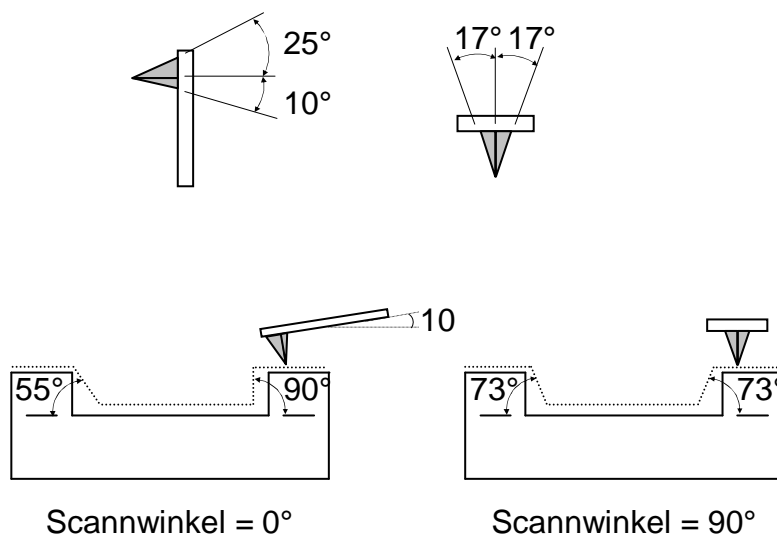


Abb. 17: Öffnungswinkel einer Siliziumnadel und ihres Einflusses bei der Untersuchung stark strukturierter Proben

Berücksichtigt werden müssen auch mögliche Verfälschungen in Folge einer Schädigung der Spitze oder deren Verschmutzung, die ebenfalls zu Artefakten führen kann.

3.1.1 Messmodi

Für die topografische Darstellung der Oberfläche können drei verschiedene Messmodi eingesetzt werden: der „contact“, der „non-contact“ und der „tapping“ Modus. In Abb. 18 ist das Kraft-Abstands-Diagramm für die drei Messmodi wiedergegeben [64].

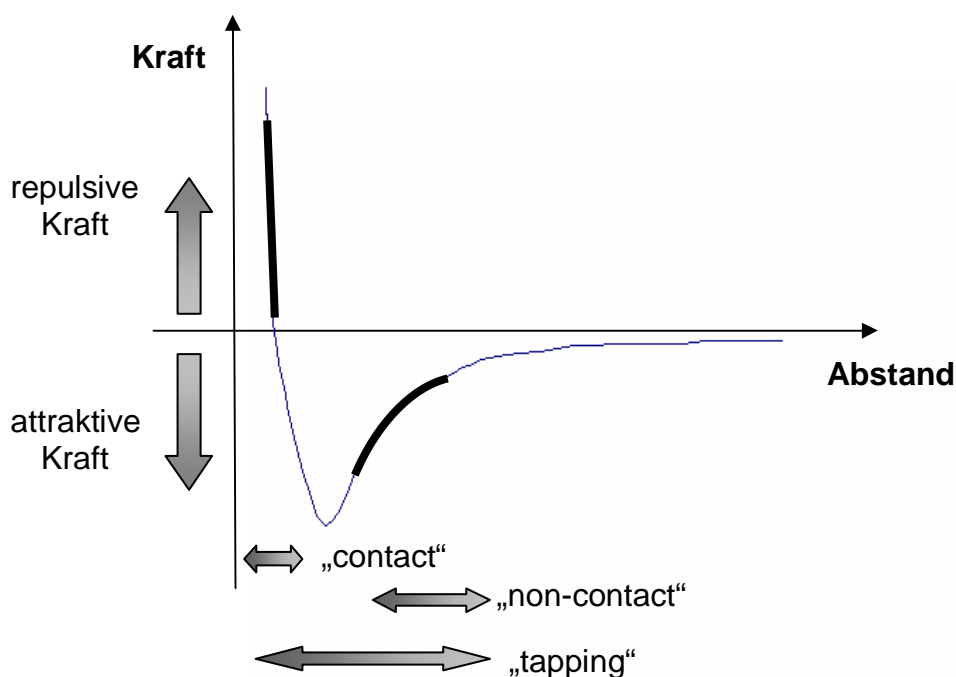


Abb. 18: Messbereiche von „contact“, „non-contact“ und „tapping“ Modus

3.1.1.1 „Contact“ Modus

Hierbei kommt es zum direkten Kontakt zwischen der Nadel und der Probe, wobei Abstoßungskräfte wirksam werden, die eine extrem kurze Reichweite haben. Bei diesem Messmodus berührt die Nadel die Oberfläche während die Auslenkung des Cantilevers konstant gehalten wird (Abb. 19). Der Ist-Wert der

gemessenen Auslenkung wird mit dem Soll-Wert verglichen und nachgeregelt, bis der vorgegebene Wert der Auslenkung wieder erreicht wird [65]. Hierdurch wird eine konstante Kraft erreicht. Die hier auftretenden Kräfte sind kleiner als 100 nN [66]. Die Kraft kann über die Hook'sche Gleichung berechnet werden.

$$F = -k \cdot x$$

Gl. 3

k ist die Federkonstante der Nadel und x die Auslenkung des Cantilevers. Der „contact“ Modus wird auch statische AFM genannt, da die Nadel nicht in Schwingung gebracht wird. Ein Vorteil dieses Messmodus ist die hohe Geschwindigkeit, mit der eine Oberfläche gescannt werden kann. Nachteile dieses Modus sind die lateralen Kräfte, welche die Aufnahme verfälschen können. Die Anziehungskraft kann sich in Folge von unerwünschten Kapillarkräften erhöhen. Beide Effekte können zu einer Beschädigung der Probenoberfläche führen.

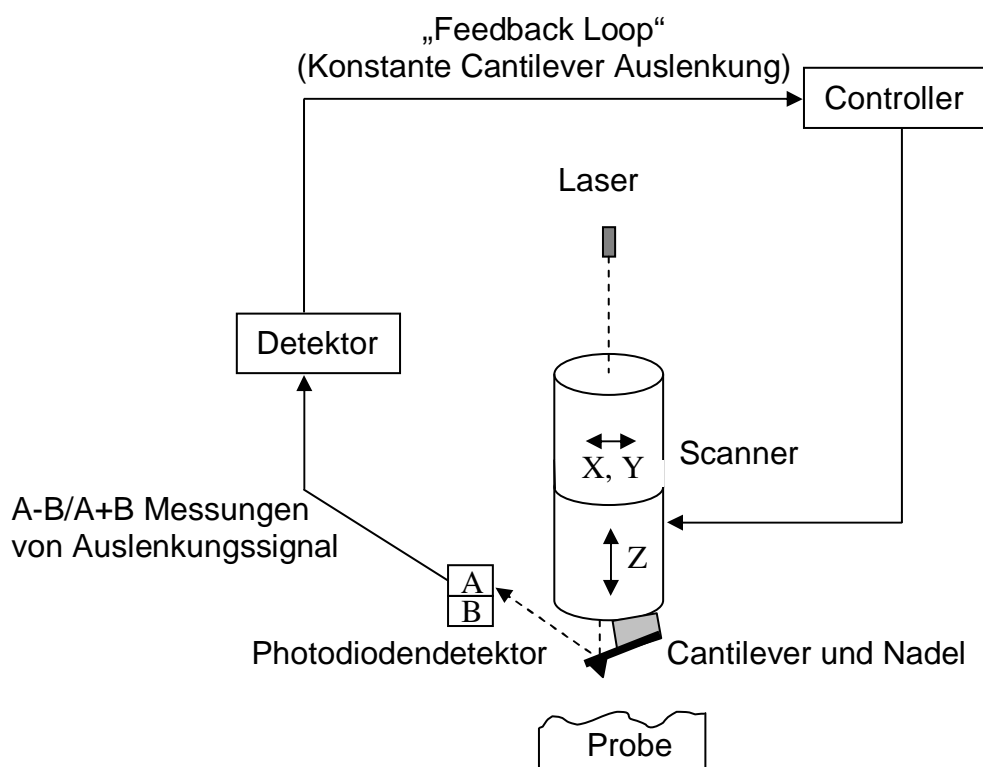


Abb. 19: AFM im „contact“ Modus

3.1.1.2 „Tapping“ Modus

Im „tapping“-Modus wird die Nadel zu einer Schwingung nahe der Resonanzfrequenz angeregt und die Oberfläche wird intermittierend abgetastet. Die Nadel wird mit Hilfe eines im Cantileverhalter eingebauten piezoelektrischen Kristalls, in Schwingung gebracht. Die Schwingungsamplitude hat eine Auslenkung zwischen 20 und 100 nm und wird durch die wirkenden Kräfte (Pauli-Abstoßungs- und van der Waals Anziehungskräfte) gedämpft. Adhäsionskräfte haben wegen der großen Amplitude in diesem Messmodus keinen Einfluss. Die Schwingungsamplitude des Cantilevers wird konstant gehalten (siehe Abb. 20). Die Rückkopplungselektronik sorgt dafür, dass der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche konstant bleibt, um so eine konstante Schwingungsamplitude zu erreichen. Da die Spitze die Probenoberfläche nur leicht berührt, kommt es nicht zu einer Beschädigung der Probe. In diesem Modus haben die lateralen Kräfte keinen Einfluss auf die Messung, da die Interaktion zwischen Spitze und Oberfläche zeitlich sehr kurz ist [67]. Die laterale Auflösung ist besser als im „contact“ Modus, nachteilig jedoch ist die geringere Rastergeschwindigkeit.

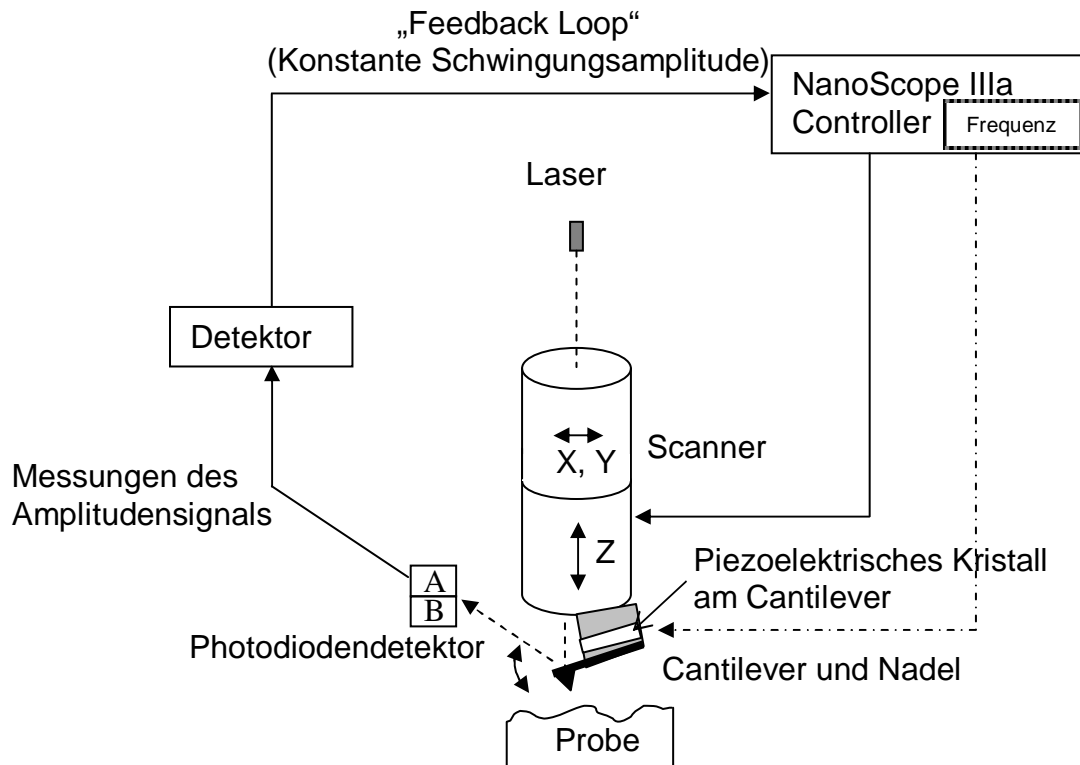


Abb. 20: AFM im „tapping“ Modus

3.1.1.3 „Non-contact“ Modus

Im „non-contact“ Modus wird die Nadel nahe ihrer Resonanzfrequenz zum Oszillieren gebracht und es gibt als relevante Kräfte die van der Waals'schen Anziehungskräfte [68]. Diese Kräfte sind geringer als die Pauli Abstoßungskräfte und können nicht direkt gemessen werden. Deswegen bringt man die Nadel zu Schwingen. Durch die Anziehungskräfte verringert sich die Schwingungsamplitude, welche kleiner als 10 nm ist. Die Schwingungsamplitude wird mit Hilfe eines Lasers gemessen und mit Hilfe der Rückkopplungselektronik konstant gehalten. So entsteht ein Höhenprofil der untersuchten Oberfläche (Abb. 21).

In diesem Modus berührt die Nadel die Oberfläche nicht, deshalb kann zerstörungsfrei gemessen werden und diese Technik ist besonders für weiche Probenoberflächen geeignet. Nachteilig für diesen Messmodus ist, dass mögliche Präsenz von Wasserfilmen zwischen Nadel und Probe zu zusätzlichen

Adhäsionskräften führen kann, welche den Effekt der Anziehungskräfte verstärken. Dies führt zu einer Verfälschung der Darstellung der Oberfläche.

Die erreichbare laterale Auflösung ist schlechter als bei den anderen Messmodi. Ebenfalls muss mit einer geringeren Geschwindigkeit gemessen werden, um einen Kontakt zwischen der Spitze und der Oberfläche zu vermeiden. Dieser Modus wird vergleichsweise selten und überwiegend bei der Untersuchung weicher Oberflächen eingesetzt.

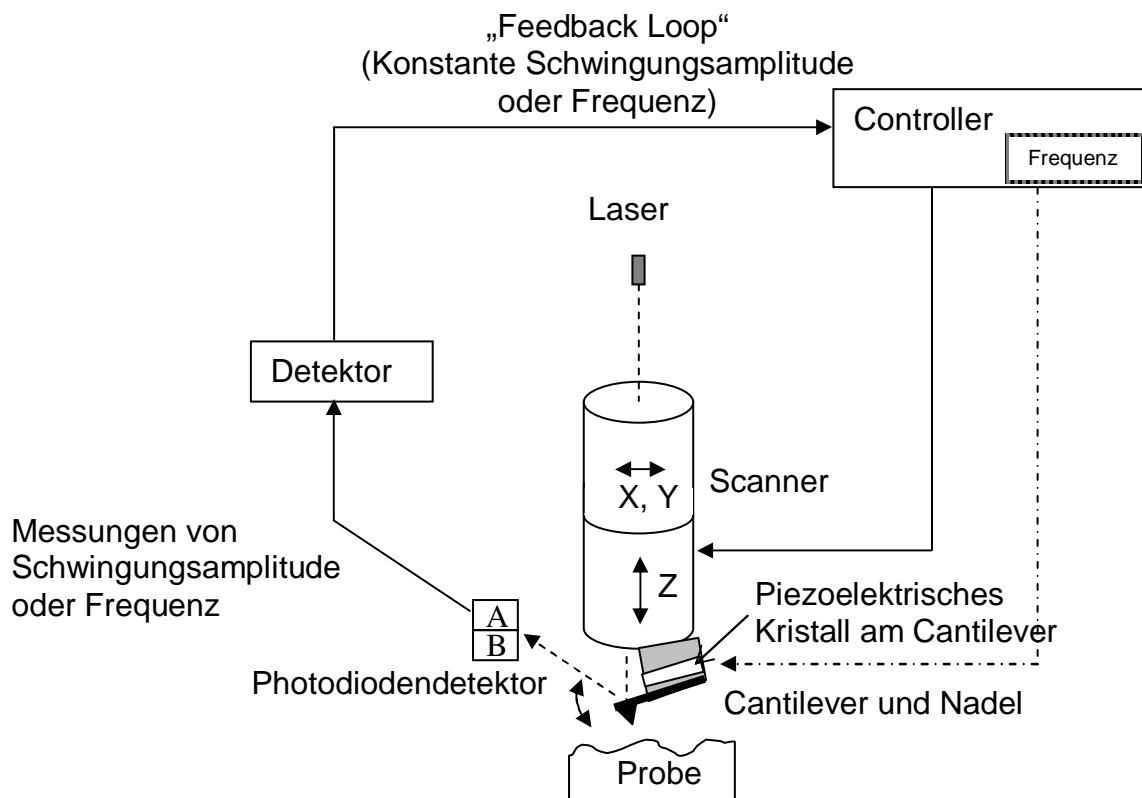


Abb. 21: AFM im „non-contact“ Modus

3.2 Nanoindentierung

Die Rasterkraftmikroskopie kann auch für die Bestimmung von mechanischen Eigenschaften, wie z.B. der Härte eingesetzt werden, dazu können Indents (Härteeindrücke) mit einer Tiefe im Nanometerbereich durchgeführt werden [69]. Diese Methode hat gegenüber der gängigen Makroindentierung (Makroindruck-Härteprüfung) den Vorteil, dass auch dünne Beschichtungen

und feinkörniges Gefüge analysiert werden können [70]. Jedoch müssen hier andere Phänomene als bei der konventionellen Härtemessung berücksichtigt werden. Da die Nanoindentierung mit sehr geringen Kräften gemacht wird, müssen Effekte wie Rauheiten und präparationsbedingte Härteänderungen stärker berücksichtigt werden [71].

Eine Indentnadel besteht aus einer Diamantspitze, die am Ende eines Stahl-Cantilevers befestigt wird, wie es in Abb. 22 dargestellt ist.

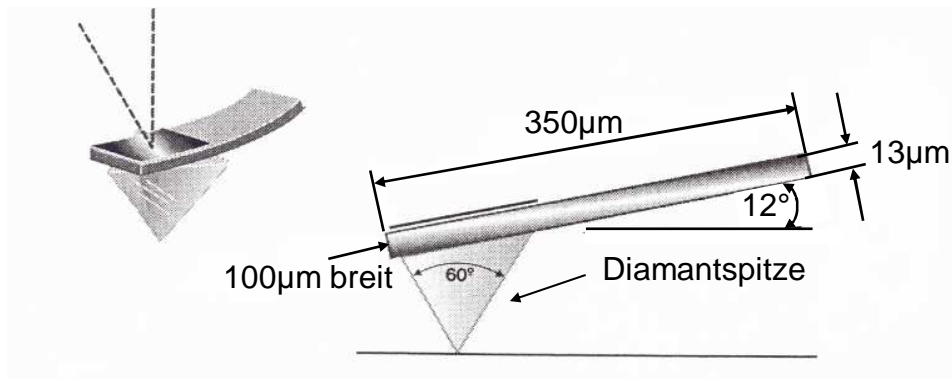


Abb. 22: Darstellung einer Diamantnadel [72]

Die Probe wird in „tapping“ Modus analysiert. Die erste topografische Aufnahme liefert Information über die Oberfläche (z. B. Rauigkeit) und eine mögliche Lokalisierung des Indents [73]. Danach wird indentiert und der erzeugte Indent wird wieder im „tapping“ Modus abgebildet. Im „off-line“ Modus kann die Tiefe des Indents mit einer Auflösung im Nanometerbereich gemessen werden. Ein großer Vorteil ist, dass die gleiche Spitze zur Indentierung und für die Abbildung eingesetzt werden kann. Die Federkonstante dieses Cantilevers ist wesentlich höher als die der üblichen Si-Cantilever. Diese höhere Federkonstante ist für die Nanoindentierung erforderlich, da sie höhere Eindruckkräfte erlaubt [74]. Obwohl der Indent-Cantilever eine höhere Federkonstante als der Si-Catilever hat, kommt es nicht zur Beschädigung der Oberfläche, da im „tapping“ Modus gemessen wird. Während der Indentierung wird die Schwingung des Cantilevers unterbrochen und die Spitze wird an die Oberfläche angenähert. Die Ablenkung der Spitze hat einen konstanten Wert bis kurz vor dem Kontakt, wo die Spitze unter dem Effekt der attraktiven Kräfte zur Oberfläche gezogen werden kann. Dieser Effekt kommt vor allem bei

Spitzen mit Federkonstanten unter 100 N/m zum Tragen [75]. Nach der Indentierung, die bis zu einer vorgegebenen Ablenkung geht und damit einer definierten Kraft entspricht, verlässt die Spitze die Oberfläche [76] (siehe Abb.23). Die Ablenkung kann sich verringern kurz bevor die Spitze die Oberfläche verlässt.

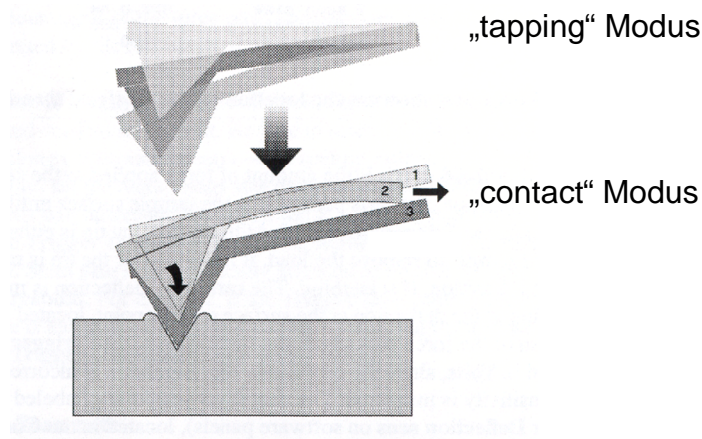


Abb. 23: Die Abbildung der Oberfläche wird in „tapping“ Modus gemacht. In „contact“ Modus nährt sich die Spitze zur Oberfläche (1), im Bereich der attraktiven Kräfte wird die Spitze angezogen (2) und danach wird sie in der Probenoberfläche eingedrückt (3)

Mittels eines Laserstrahles wird die Ablenkung der Nadel mit Hilfe eines Photodetektors detektiert. Misst man die Ablenkung der Nadel in Abhängigkeit von der Annäherung (Bewegung des Scanners) so erhält man eine Kraftkurve, die Information über die lokalen mechanischen Eigenschaften liefert [77].

Mit dieser Methode ist nur eine relative Aussage über die Härte möglich da die exakte Geometrie der Nadel nicht bekannt ist. Auch ändern sich die Federkonstante und die Geometrie der Nadel durch Abnutzung [78]. Weitere Parameter, wie die Nicht-Linearität des Piezoelementes und die Ungenauigkeit des optischen Detektionssystems, erschweren zudem eine genaue Bestimmung der Härte [79]. Zusätzlich muss das nicht idealerweise plastische Verhalten der Probe berücksichtigt werden.

Die Härte wird definiert als:

$$H = \frac{F_{\max}}{A} \quad \text{Gl. 4}$$

F_{\max} ist die maximale aufgebrachte Last und A die Kontaktfläche. Eine Identifizierung der Nadelgeometrie anhand der Form des Indents ist nur möglich bei plastischen Materialien, in Wirklichkeit aber muss mit einem elastischen Faktor und mit Inhomogenitäten gerechnet werden, welche die Größe des Indents beeinflussen.

Die für Indentierung verwendeten Cantilever sind wesentlich größer als die Standard AFM Cantilever (siehe Tab. 3).

Tab. 3: Abmessungen und Merkmale einer Standard- und einer Diamantnadel

	Länge [μm]	Breite [μm]	Dicke [μm]	Spitzenradius [nm]	Federkonstante [N/m]
Siliziumnadel	~ 124	~ 25	~ 5	< 10	20-100
Diamantnadel	~ 350	~ 100	~ 13	< 25	100-500

Da der Spitzenradius einer Diamantnadel größer ist als der einer Siliziumnadel, ist auch demzufolge die Auflösung schlechter.

3.3 *Magnetische Kraftmikroskopie (MFM)*

Die magnetische Kraftmikroskopie wurde 1987 entwickelt und hat sich als eine ausgezeichnete Methode zur Darstellung von Magnetfeldern mit einer Auflösung im Nanometerbereich erwiesen. Die gute Auflösung, die Möglichkeit Magnetaufnahmen durch opake oder nicht-magnetische Coatings zu machen, die Möglichkeit unter atmosphärischen Bedingungen zu messen und die relativ einfache Probenvorbereitung sind die Hauptvorteile dieser Methode [80,81]. Die magnetische Kraftmikroskopie erlaubt es gleichzeitig topographische und magnetische Daten aufzunehmen.

Bei der magnetischen Kraftmikroskopie werden die Interaktionskräfte zwischen einer magnetischen Nadel und den Magnetfeldern der Probenoberfläche registriert. Es kann ein statischer und ein dynamischer Modus verwendet werden.

Statischer MFM-Modus: Hier wird die Interaktionskraft durch die Ablenkung des Cantilevers gemessen als [82]:

$$\delta = \frac{F}{k} \quad \text{G. 5}$$

δ ist die Ablenkung des Cantilevers, F die Interaktionskraft und k die Federkonstante.

Im *dynamischen MFM-Modus* werden die Änderungen der Resonanzeigenschaften des Systems Cantilever-Probe aufgenommen. Zunächst wird das Höhenprofil der Probe mit der gleichen Auflösung wie bei der konventionellen Kraftmikroskopie gemessen. Danach wird das gleiche Oberflächenprofil noch einmal im so genannten „Lift“ Modus mit einem definierten Abstand (zwischen 10 und 200 nm) zur Oberfläche abgefahren (siehe Abb. 24). Der Scanner wiederholt die Bewegung $z(x,y)$ der ersten Aufnahme für jede Scannlinie aber mit einem anderen Wert für z . Der Unterschied zwischen beiden Aufnahmen ist, dass bei der ersten Nahfeldkräfte (Pauli und Van der Waals) wirken, während bei der zweiten Aufnahme magnetische Kräfte relevant sind. Der große Vorteil des „Lift“ Modus ist, dass eine gute Differenzierung zwischen topografischen und magnetischen Daten erreicht werden kann. Ab einem bestimmten Abstand haben die van der Waals Kräfte keinen Einfluss mehr und die Interaktion zwischen der Nadel und der Probenoberfläche wird nur noch von den magnetischen Kräften bestimmt.

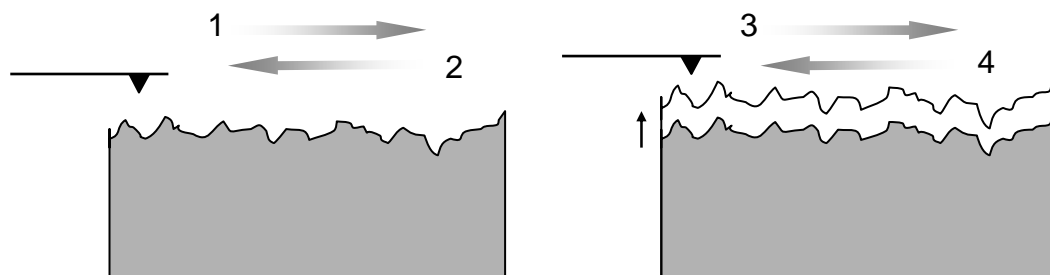


Abb. 24: MFM Messprinzip, mit Höhenprofilmessung (1 und 2) und Messung der magnetischen Eigenschaften (3 und 4). 1 und 3: Aufnahmen in „trace“ und 2 und 4 in „retrace“ Richtung

Da die topografischen und magnetischen Aufnahmen an der gleichen Stelle der Probenoberfläche gemacht werden, kann eine Korrelation zwischen beiden erfolgen.

In der Nähe von Probenstreufeldern H , ist die magnetische Kraft F , die auf die Nadel wirkt [83]:

$$\vec{F} = \int \vec{\nabla}(\vec{m} \cdot \vec{H}) dV \quad \text{Gl. 6}$$

m ist die Magnetisierung der Nadel. Die Integration erfolgt über das gesamte magnetische Volumen der Nadel. Nur die vertikale Komponente der Kraft (z) hat einen Einfluss auf die Ablenkung der Nadel. Man kann das Verhalten der Nadel als Dipol beschreiben:

$$F_z = m_x \frac{\partial H_x}{\partial z} + m_y \frac{\partial H_y}{\partial z} + m_z \frac{\partial H_z}{\partial z} \quad \text{Gl. 7}$$

Da die Nadel normalerweise vertikal magnetisiert ist ($m_z \neq 0$), reagiert die magnetische Kraftmikroskopie empfindlich auf H_z .

Der Cantilever wird mit einer Frequenz nahe seiner Resonanzfrequenz in Schwingung gebracht. Änderungen in den magnetischen Eigenschaften führen zu Änderungen in der Federkonstante des Cantilevers und dementsprechend zu Änderungen in der Anregungsfrequenz [84]. Während der Messung wird diese Frequenz unter dem Einfluss der magnetischen Kräfte verschoben [85]. Diese Änderung in der Frequenz (Δf) ist proportional zu den vertikalen Gradienten der

magnetischen Kräfte der Nadel. Änderungen in der Frequenz können über die Schwingungsparameter: Amplitude, Frequenz oder Phase gemessen werden [86]. Alle drei Parameter sind lineare Funktionen der Kraftableitung.

Bei der Amplitudendetektion werden Änderungen in der Schwingungsamplitude registriert.

$$\Delta A = \left(\frac{2A_0 * Q}{3\sqrt{3}k} \right) \frac{\partial F}{\partial z} \quad \text{Gl. 8}$$

A_0 ist die Amplitude des Cantilevers bei der Resonanzfrequenz (ohne den Einfluss von externen Kraftgradienten), Q der Qualitätsfaktor der Resonanz, $\frac{\partial F}{\partial z}$ die erste Ableitung der Magnetkraft und k die Federkonstante des Cantilevers.

Unter dem Einfluss der magnetischen Kräfte wird die Resonanzfrequenz verschoben (siehe Abb. 25). Die Abbildung der Änderungen der Schwingungsamplitude ist ein Abbild der Änderungen des magnetischen Kraftgradienten [87].

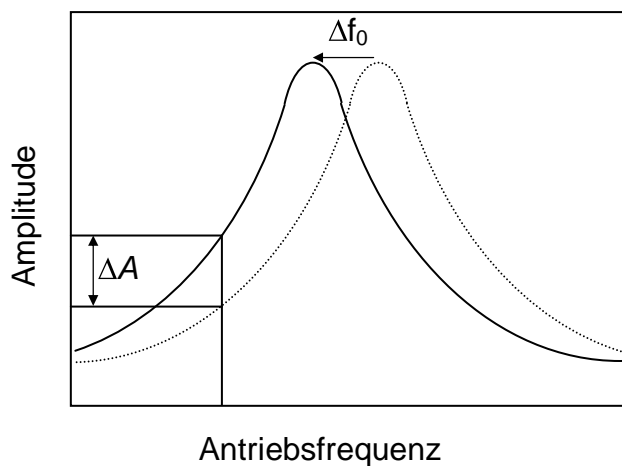


Abb. 25: Verschiebung der Amplitude mit der Antriebsfrequenz

Bei der Phasendetektion misst man die Phasenverschiebung der Schwingung des Cantilevers relativ zu der Piezobewegung.

$$\Delta\varphi = \frac{Q}{k} \frac{\partial F}{\partial z} \quad \text{Gl. 9}$$

Q ist ein Qualitätsfaktor der Resonanz, k die Federkonstante des Cantilevers und $\frac{\partial F}{\partial z}$ die erste Ableitung der Magnetkraft.

Vertikale Gradienten in der Magnetkraft führen zu Änderungen der Resonanzfrequenz. In der Phasendetektion führen diese Änderungen zu Phasenänderungen, $\Delta\varphi$, wie in Abb. 26 wiedergegeben wird.

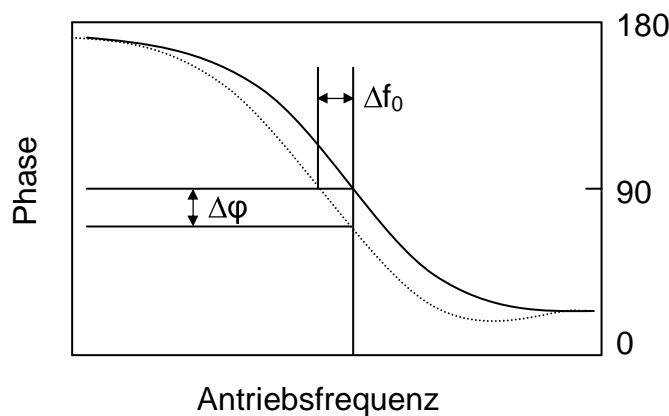


Abb. 26: Verschiebung der Phase mit der Antriebsfrequenz

In der Frequenzmodulation werden die Änderungen in der Resonanzfrequenz direkt registriert (Gl. 10). Durch eine Rückkopplung wird die Antriebsfrequenz moduliert, um die Phasenverschiebung des Cantilevers bei 90° relativ zum Antrieb zu halten. Diese Messungen geben die direktesten und die am besten quantitativ auswertbaren Kraftgradienten.

$$\Delta f_0 = -\frac{1}{2k} \frac{\partial F}{\partial z} f_0 \quad \text{Gl. 10}$$

k ist die Federkonstante des Cantilevers, f_o die Resonanzfrequenz und $\frac{\partial F}{\partial z}$ die erste Ableitung der Magnetkraft.

Üblicherweise werden Änderungen in der Phase oder in der Frequenz aufgrund der höheren Empfindlichkeit gemessen.

Die Empfindlichkeit und die Auflösung in der magnetischen Kraftmikroskopie sind stark von den eingesetzten Spitzen abhängig. Magnetkraftspitzen werden normalerweise durch Bedampfung von Si oder Si_3N_4 Spitzen mit ferromagnetischem Material hergestellt. Seltener werden Spitzen aus rein magnetischen Material eingesetzt. Die magnetischen Eigenschaften der Nadeln (magnetische Moment, Koerzivität) hängen stark vom Beschichtungsmaterial ab [88,89]. Normalerweise wird als Beschichtungsmaterial eine Co-Legierung (Co/Cr) benutzt, wodurch die Spitzen magnetisch sind (mit hoher Koerzivität) (siehe Abb. 27). Das kann bei Proben, die eine geringe Koerzivität haben, zu einer Änderung der magnetischen Struktur unter Einfluss des Streufeldes der Spitze während der Aufnahme führen [90,91]. Durch die Einstellung größeren Abstandes zwischen der Nadel und der Probe kann dieser Effekt umgangen werden. Auch durch Verwendung einer dünneren Beschichtung oder einer Beschichtung mit geringerer Koerzivität (Ni/Fe) kann eine Magnetisierung der Probe vermieden werden.

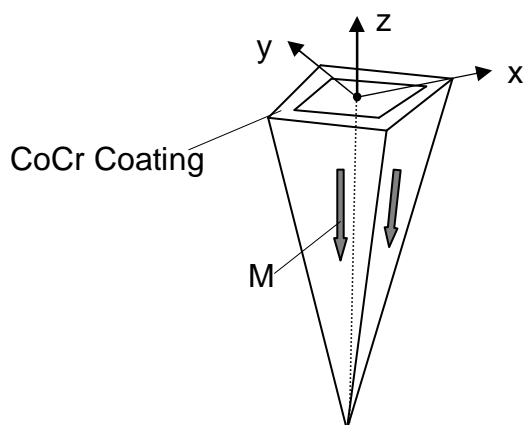


Abb. 27: Mit CoCr (~50 nm) beschichtete Si Nadel (MESP Typ). Die Magnetisierung geht in \bar{z} Richtung

Die laterale Auflösung der magnetischen Kraftmikroskopie wird durch den Radius der Nadel und der Distanz zwischen Nadel und Probenoberfläche (geringerer Abstand höhere Auflösung) begrenzt und kann bis zu 10 nm herunter betragen [92,93].

3.4 Rasterelektronen-Mikroskopie (REM)

In der Rasterelektronenmikroskopie wird die Probe mit einem feinfokussierten Elektronenstrahl abgerastert und die emittierten Sekundärelektronen und/ oder die rückgestreuten Elektronen werden detektiert. Die erhaltenen Signale sind von dem Blendendurchmesser, der chemischen Zusammensetzung und der Kristallorientierung der Probe abhängig [94].

Die Elektronen werden normalerweise mit Hilfe eines Wolfram-Filaments erzeugt. Sie werden durch eine Spannung von 1-50 kV beschleunigt [95]. Anhand einer Elektronenoptik, die aus magnetischen Linsen und Blenden besteht, wird der Elektronenstrahl bis zu einem bestimmten Strahldurchmesser fokussiert. Der fokussierte Strahl wird mit Hilfe von zwei Ablenkspulen gerastert. Die Probenoberfläche kann sehr gut mit den Sekundärelektronen abgebildet werden, da diese Elektronen mit sehr niedriger Energie (50 eV) aus einer Informationstiefe von nur wenigen Nanometern stammen. Diese Elektronen werden zum Detektor beschleunigt, so dass sie genügend Energie erhalten, um im Szintillator Lichtblitze zu erzeugen. Die hier erzeugten Photonen werden mit Hilfe eines Sekundärelektronenvervielfachers in elektrische Impulse umgewandelt.

Rückstreuielektronen haben eine höhere Energie, und müssen nicht zusätzlich beschleunigt werden. Bei der Detektion dieser Elektronen, die aus einem tieferen Bereich der Probe stammen, werden größere Schatteneffekte und somit bessere Topographiekontraste erhalten.

Um eine gute Auflösung zu erreichen, müssen hohe Spannungen benutzt werden, was zu größeren Eindringtiefen führt. Bei niedrigen Spannungen entstehen im elektronen-optischen System nämlich chromatische Fehler. Diese Nachteile können durch den Einsatz eines

Feldemissionsrasterelektronenmikroskops vermieden werden. In Abb. 28 ist die Optik eines „Schottky Field Emission“-REM wiedergegeben. Bei diesem hochauflösenden FE-REM wird auch bei niedrigen Beschleunigungsspannungen eine gute Auflösung erreicht [96]. Hauptunterschiede zu der klassischen Rasterelektronenmikroskopie sind:

- die Abwesenheit von Überkreuzungspunkte der Elektronen in der Optik
- die Verwendung einer kürzeren Säule und somit geringere chromatische Fehler
- eine primäre Beschleunigung der Elektronen im Säulenbereich auf ein konstantes Potential von 10 kV und Abbremsung am Ende der Säule zu dem gewünschten Potential
- kleinere chromatische Fehler durch den Einsatz von magnetischen und elektrostatischen Linsen

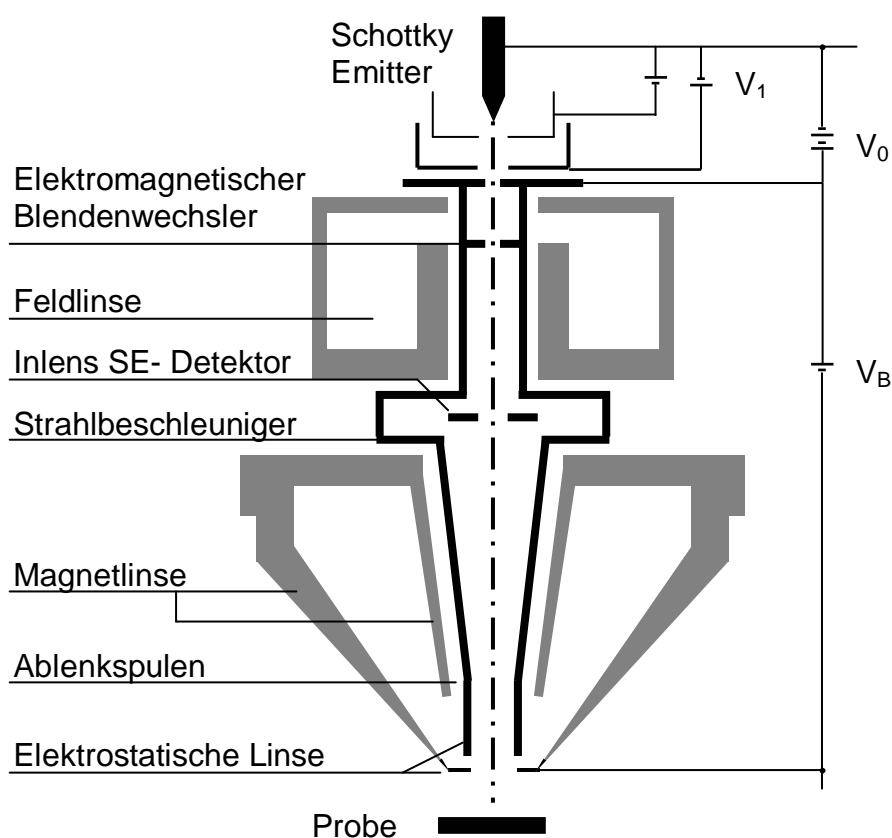


Abb. 28: Optik eines „Schottky- FE- REM“

Die Feldemissions-REM ermöglicht nicht nur hohe laterale Auflösung, sondern es können auch Analysen von elektrisch isolierenden und biologischen Proben durchgeführt werden.

Mit Hilfe der „Electron Backscattered Diffraction“ Technik (EBSD) können beim Rasterelektronenmikroskop zusätzliche Informationen über die Kristallstruktur und die Orientierung von Gefügen erhalten werden. Es kann eine Zuordnung der Phasen aufgrund ihrer unterschiedlichen Gittertypen durchgeführt werden. Bei dieser Technik wird die Probe, wie bei REM-Messungen, mittels eines Elektronenstrahles abgerastert und die rückgestreuten Elektronen bilden auf einen Phosphor-Bildschirm die so genannten Kikuchi-Linien. Diese Linien bilden das „Electron Backscatter Kikuchi Pattern“ (EBSP) und sind charakteristisch für die Kristallstruktur und für die Orientierung der gemessenen Oberfläche [97]. Die Ortsauflösung beträgt ca. 50 nm und die Informationstiefe wenige Nanometer.

3.5 Flugzeit Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF-SIMS)

Die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) ist eine oberflächenanalytische Methode, mit der alle Elemente des Periodensystems und ihre Isotope bestimmt werden können. Dazu wird die Probe mit Primärionen beschossen und es wird eine Stoßkaskade ausgelöst. Dabei übertragen die Primärionen ihre kinetische Energie auf die oberflächennahen Probenatome. Diese haben genügend Energie um den Festkörper zu verlassen. Neben der Emission von Atomen, werden auch Elektronen und Moleküle emittiert. Von den emittierten Sekundärpartikeln ist nur ein kleiner Teil ionisiert (ca. 1 %) [98].

Da die Sekundärionen aus den ersten Monolagen der Probenoberfläche stammen, ist diese Methode sehr oberflächensensitiv. Die Sekundärionen werden mit Hilfe eines Massenspektrometers getrennt und detektiert. Bei der konventionellen SIMS wird ein Magnet- oder Quadrupolmassenspektrometer verwendet und die Sekundärionen werden sequentiell registriert. Das heißt, dass zu einem gegebenen Zeitpunkt nur die Sekundärionen mit einem

bestimmten Verhältnis von Masse zu Ladung registriert werden. Bei der TOF-SIMS wird ein Flugzeitmassenspektrometer verwendet [99]. Hier werden die Sekundärionen durch einen pulsartigen Beschuss (wenigen Nanosekunden) erzeugt. Als Strahlungsquelle wird häufig eine Au-Flüssigmetallionenquelle eingesetzt, womit eine hohe laterale Auflösung erreicht werden kann. Es können alle Sekundärionen mit der gleichen Polarität gleichzeitig gemessen werden. Dazu werden die Sekundärionen in einem elektrischen Feld, mit konstantem Potenzial beschleunigt und sie kommen im Detektor entsprechend ihrer Masse an. Die leichteren Ionen erreichen als erste den Detektor gefolgt von den schwereren. Es können bei TOF-SIMS auch Molekülionen mit sehr hohen Massen (bis 10000 u) noch nachgewiesen werden.

3.6 Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA)

Durch eine Kombination der Rasterelektronenmikroskopie (REM) und der Röntgenmikrobereichsanalyse (RMA) erlaubt die Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) gleichzeitig die Abbildung einer Oberfläche und die Bestimmung der örtlichen Elementverteilung. Es kann eine Punkt-, Linien- oder Flächenanalyse der Elementverteilung durchgeführt werden. Mit der RMA können qualitative und quantitative Informationen in einem Bereich von einigen μm^3 erhalten werden. Zur Anregung der Röntgenstrahlung werden feinfokussierte Elektronenstrahlen eingesetzt. Die Energie dieser Elektronen bestimmt die Größe des analysierten Volumens [100]. Durch Messung der Energie bzw. der Wellenlänge der emittierten charakteristischen Röntgenstrahlung können Elementbestimmungen durchgeführt werden. In der Röntgenmikrobereichsanalyse können wellenlängendispersiv oder energiedispersiv Spektrometer eingesetzt werden. Die wellenlängendispersiven Spektrometer ermöglichen eine bessere spektrale Auflösung was auch Elemente in niedrigerer Konzentration analysieren lässt. Hiermit können auch Elemente wie B noch bestimmt werden [101].

Die quantitative Elementbestimmung erfolgt aufgrund von Messungen der Intensitäten der intensivsten Linien. Bei den energiedispersiven Spektrometern

liegt die Nachweisgrenze für Elemente mit einer Ordnungszahl höher als zehn bei ca. 0,1 Gew.-%. Für diese Elemente kann mit einem wellenlängendispersiven Spektrometer eine Nachweisgrenze von 0,01 Gew.-% erreicht werden.

3.7 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die im Jahr 1912 von Friedrich, Knipping und von Laue entdeckten Röntgeninterferenzen ermöglichen es, mit Hilfe der Röntgenbeugung Kristallstrukturen zu untersuchen [102].

Die Röntgenstrahlung entsteht durch Wechselwirkungen zwischen den von einer Glühkathode emittierten Elektronen und der Anode. Es werden dabei zwei unterschiedliche Arten der Röntgenstrahlung angeregt: die Röntgenbremsstrahlung die analytisch kaum Einsatz findet und die elementcharakteristische Strahlung. Durch Stossprozesse zwischen den Primärelektronen und den Valenzelektronen des Targets entstehen Löcher, die von Elektronen aus oberen Energieniveaus aufgefüllt werden. Die Differenz der Bindungsenergien wird als Röntgenquant abgegeben. Da diese Bindungsenergien für jedes Element charakteristisch sind, ist diese Strahlung element charakteristisch [103].

Die Röntgenbeugung beruht auf die Reflexion und Interferenz an den Gitterebenen der gebeugten Röntgenstrahlung (Abb. 29). Bei einer bestimmten Atomanordnung, die u.a. durch den Gitterabstand charakterisiert wird, treten charakteristische Interferenzen auf, wobei nach der Bragg'sche Gleichung:

$$\lambda = 2d \sin \Theta \qquad \text{Gl. 11}$$

d ist der Gitterabstand, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und Θ der Beugungswinkel.

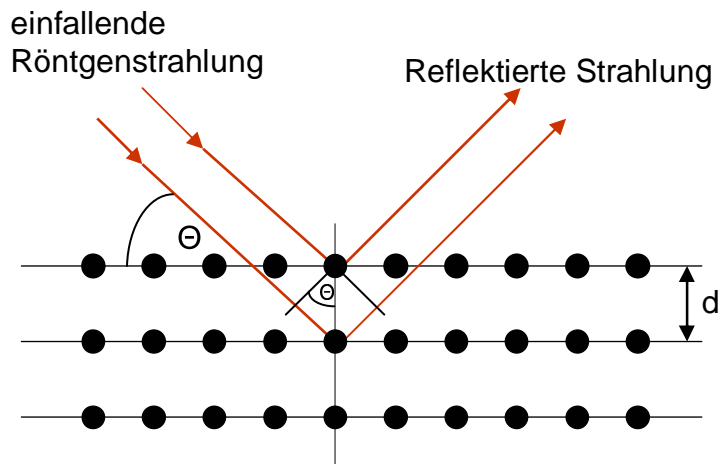


Abb. 29: Reflexion von Röntgenstrahlung an Kristallgitterebenen

Die Intensitäten werden in Abhängigkeit vom Beugungswinkel gemessen, wobei für jede Wellenlänge charakteristische Reflexe bei bestimmten Winkeln auftreten. Die Intensität ist dabei dem Volumenanteil der Phase proportional.

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie können Texturmessungen, Phasenbestimmungen, Untersuchungen von Gitterfehlern im Kristall und Messungen von Gitterspannungen durchgeführt werden [104].

Die klassische Röntgendiffraktometrie erlaubt keine örtliche Auflösung da die Fokussierung des Röntgenstrahles im mm^2 Bereich liegt, mit einer Tiefenauflösung zwischen 20 und 30 μm . Um den Röntgenstrahl zu fokussieren können Glaskapillaren eingesetzt werden, bei denen der Strahl total reflektiert wird. So können Analysendurchmesser von 50 μm erreicht werden. Bei dieser Mikroröntgendiffraktometrie kann die Messzeit verkürzt werden, wenn neue Flächendetektoren verwendet werden, die gegenüber den klassischen Punktdetektoren eine gleichzeitige Messung mehrerer Teile des Ringdiagramms ermöglichen.

3.8 Lichtmikroskopie

Die Lichtmikroskopie, ist die älteste Methode für die Untersuchung von Werkstoffen, und hat als etablierte Methode nach wie vor eine große Bedeutung. Die erforderliche Probenvorbereitung ist meistens einfach und die

Kosten sind gering was sie zu einer höchst interessanten Informationsquelle bei der Werkstoffuntersuchung macht.

In der Metallografie, sind die meisten Proben opak und es wird somit fast nur mit der Auflichtmikroskopie gearbeitet. Dahingegen hat sich im Bereich der Mineralogie die Durchlichtmikroskopie durchgesetzt.

Die Auflösung wird durch die benutzte Wellenlänge beschränkt. Der kleinste Abstand der mit einem Mikroskop beobachtet werden kann, wird gegeben durch:

$$d = \frac{\lambda}{n \sin \alpha} \quad \text{Gl. 12}$$

λ ist die Wellenlänge des benutzten Lichtes, n der Brechungsindex des Mediums und α der halbe Öffnungswinkel der Frontlinse. Bei Messungen in Luft hat der Brechungsindex den Wert $n = 1$. Dieser Wert wird größer bei Messungen in Immersionsflüssigkeiten wie z.B. Öl, was zu einer Steigerung der Apertur führt und so auch zu einer Steigerung in der Auflösung. Auch durch die Verwendung von Licht mit kürzeren Wellenlängen werden bessere Auflösungswerte erreicht [105].

Die Auflösung liegt nach Abbe zwischen [106]:

$$\frac{\lambda}{A_{Obj}} \leq d \leq \frac{\lambda}{2A_{Obj}}$$

A_{Obj} ist die numerische Apertur und hat den Wert $n \sin \alpha$. Bei Messungen unter normalen Mikroskopierbedingungen liegt die Auflösung bei $0,2 \mu\text{m}$.

Der optimale Vergrößerungsbereich liegt bei:

$$500A_{Obj} \leq V \leq 1000A_{Obj}$$

A_{Obj} ist die Objektivapertur. Bei Vergrößerungen unterhalb von $500A_{Obj}$ werden die Leistungsfähigkeiten des Objektivs nicht ausgenutzt und oberhalb von $1000A_{Obj}$ können keine zusätzliche Einzelheiten mehr erkannt werden.

3.9 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Wird eine Probe mittels Röntgenquanten angeregt, so kann Ionisation der inneren Elektronenschalen auftreten (siehe Abb.30).

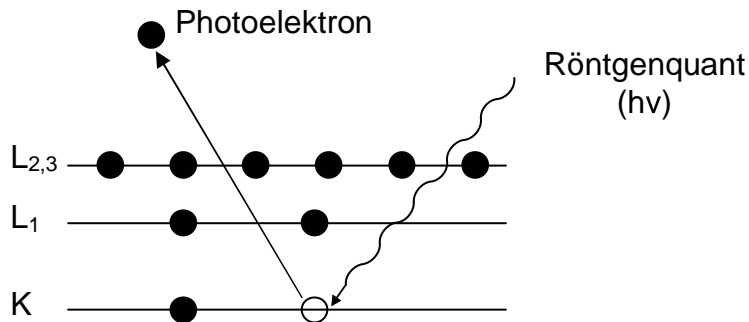


Abb. 30: XPS Prozess

Die dabei emittierten Photoelektronen haben eine Energie, die für jedes Element charakteristisch ist [107].

$$E_{kin} = h\nu - E_{bind} - \Phi_S \quad \text{Gl. 13}$$

$h\nu$ ist die Energie der Röntgenstrahlung, E_{kin} die kinetische Energie des emittierenden Atoms, E_{bind} die Bindungsenergie und Φ_S die Austrittsarbeit der emittierten Elektronen.

Je nach Bindung der Atome werden die Energieniveaus verschoben („chemical shift“), was eine zusätzliche Information über den Bindungszustand zulässt [108]. So sind bei Verbindungen von Elementen mit unterschiedlicher Elektronegativität die Bindungsenergien des schwach elektronegativen Elements zu höheren Energien verschoben.

Für die Quantifizierung werden die integralen Intensitäten (wie in Gleichung 14 und 15 dargestellt) in Konzentrationen x_i umgerechnet.

$$I_{korr i} = \frac{I_{mess i}}{\sigma_i} \quad \text{Gl. 14}$$

I_{korr_i} ist die korrigierte Intensität, I_{mess_i} die experimentell gemessene Intensität und σ_i der Photoionisationsquerschnitt.

$$x_i[\text{At}\%] = \frac{I_{korr_i}}{\sum_{i=1}^n I_{korr_i}} \cdot 100 \quad \text{Gl. 15}$$

Die Eindringtiefe beträgt, je nach verwendeter Röntgenstrahlung, 20 nm bis 500 nm. Außer He und H können alle Elemente des Periodensystems mit Konzentrationen über 0,1 At-% bestimmt werden. Die laterale Auflösung liegt bei 5 μm und die Tiefenauflösung zwischen 4 und 10 nm. Durch winkelabhängige Messungen können zerstörungsfreie Tiefenprofile in bis zu 10 nm Tiefe erhalten werden und durch Kombination mit Sputtern können Elementzusammensetzungen bis zu einige hundert nm tief bestimmt werden.

4 Metallografische Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung schließt immer eine unerwünschte Gefügeveränderung in sich ein. Diese Veränderung kann z.B. durch lokale Erwärmung der Probenoberfläche entstehen. Durch falsche Probenpräparation kann dieser Effekt vergrößert werden. Daher ist der Einsatz einer geeigneten Präparation sehr wichtig für den Erfolg späteren Messungen.

Die Schritte, die bei der Probenpräparation durchlaufen werden müssen sind [102]:

- Probenahme
- Einfassen
- Schleifen
- Polieren
- Kontrastieren

Bei der Probenahme müssen mögliche Vorzugsorientierungen berücksichtigt werden. Die in Abb. 31 gezeigten Schliefflächen entsprechen den drei möglichen Schlifften, die bei einem kaltgewalzten Blech erscheinen können. Längsschliffe sind Schliffe in der Walzrichtung; in dieser Richtung sind nämlich die Körner sehr gestreckt. Die Querschliffe werden senkrecht zur Walzrichtung genommen. Flächenschliffe liegen dahingegen in der Walzebene.

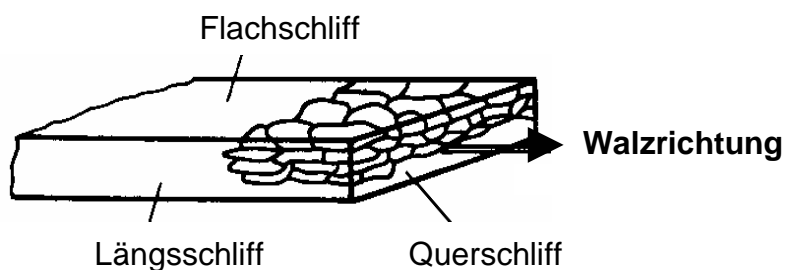


Abb. 31: Orientierung der Schlieffläche längs und quer zur Symmetrieachse nach Schumann [102]

Auch können für die Probenpräparation Schrägschliffe verwendet werden, die für die Untersuchung von dünnen Beschichtungen und Diffusionsschichten vorteilhafte Untersuchungsmöglichkeiten bieten. Beim Anschleifen dünner Schichten vergrößert sich die Fläche mit sinkendem Neigungswinkel.

Bei der Einfassung der Probe kann mit Klammern oder mit Einbettung gearbeitet werden. Wichtig beim Einbetten ist, dass sich keine Krater zwischen der Probe und der Einbettmasse bilden und dass die Härte von beiden ähnlich ist. Die Einbettmasse soll auf keinen Fall eine Änderung in der Struktur oder in der Zusammensetzung der Probe verursachen. Für thermisch empfindliche Proben besteht auch die Möglichkeit des Kalteinbettens.

Der nächste Schritt in der Probevorbereitung ist das Schleifen und Polieren, mit dem Ziel eine verformungsarme Oberfläche zu erhalten. Die unterschiedlichen, zur Verfügung stehenden Methoden werden in Abb. 32 wiedergegeben. Im Folgenden wird nur auf die in dieser Arbeit eingesetzten Techniken eingegangen.

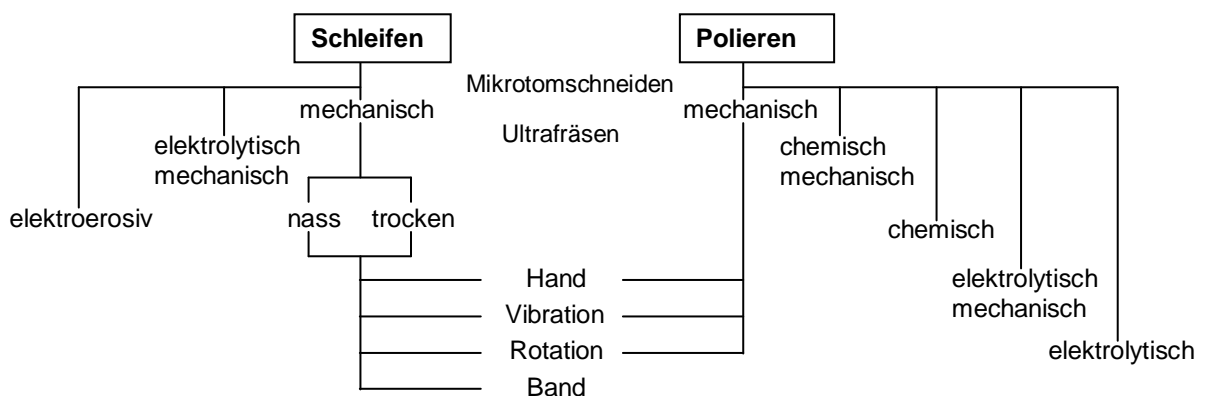


Abb. 32: Schleif- und Poliertechniken nach Waschull [106]

4.1 *Mechanisches Schleifen und Polieren*

Die mechanischen Schleif- und Poliertechniken sind die in der Praxis am häufigsten eingesetzten Schleif- und Poliertechniken. Beim Schleifen wird der Abrasivstoff fest auf der Unterlage gebunden und beim Polieren wird der Abrasivstoff als lose Paste auf die Unterlage gegeben [109]. Die

Schleifwerkzeuge werden bis zu einer Korngröße von 5 μm hergestellt [106]. Die Oberflächenrauigkeit wird stufenweise abgetragen, wobei in einer Stufe die Bearbeitungsschicht der Vorstufe entfernt wird. Es wird immer mit abnehmender Korngröße gearbeitet. Eine totale Entfernung der Bearbeitungsschicht ist nicht möglich [102]. Nach jeder Stufe ist eine Reinigung der Probe erforderlich um Fehler in der Vorbereitung zu vermeiden.

Nach diesen Verfahren können Verformungen und Rauigkeiten in der Form von Kratzern zurückbleiben. Beide bestimmen in der Summe, wie in Abb. 33 dargestellt, die Tiefe der Bearbeitungsschicht. Die Rautiefe nimmt mit sinkender Korngröße des Abrasivstoffes ab. Die Verformungsschicht nimmt erst beim Polieren ab, so dass die Verwendung kurzer Schleifstufen und lange Polierstufen zu empfehlen ist. Beim Polieren tritt noch die Schmierschicht auf, die durch das Auffüllen von Kratern mit Poliermittel und abgetragener Probe entsteht. Es handelt sich bei dieser Schmierschicht um ein plastisches Verfließen von Material des Oberflächenbereiches. Wie in Abb. 33 und 34 dargestellt, findet man nach der letzten Polierstufe eine Schmierschicht, darunter eine ziemlich dünne Rauigkeitsschicht, die mit der Schmierschicht aufgefüllt wird und die Verformungsschicht, die parallel zur Oberflächenprofil läuft. Die Gesamttiefe der Bearbeitungsschicht ist schwer abzuschätzen und ist vom verwendeten Material abhängig. Die Bearbeitungsschicht kann Unterschiede z.B. im elektrochemischen Potential oder in der Härte in Vergleich mit dem unbeeinflussten Grundmaterial aufweisen.

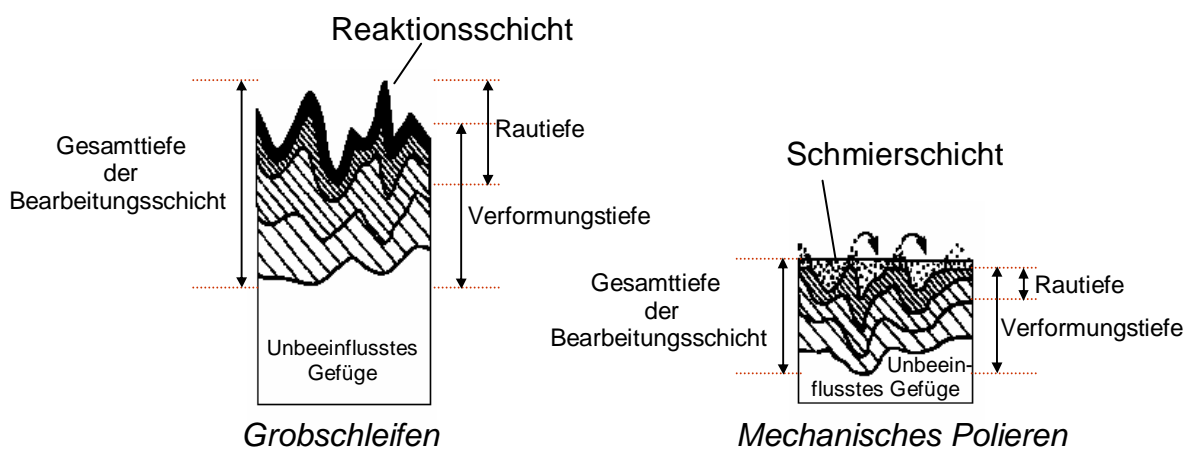


Abb. 33: Bearbeitungsschichten die während der Probevorbereitung entstehen, nach [102]

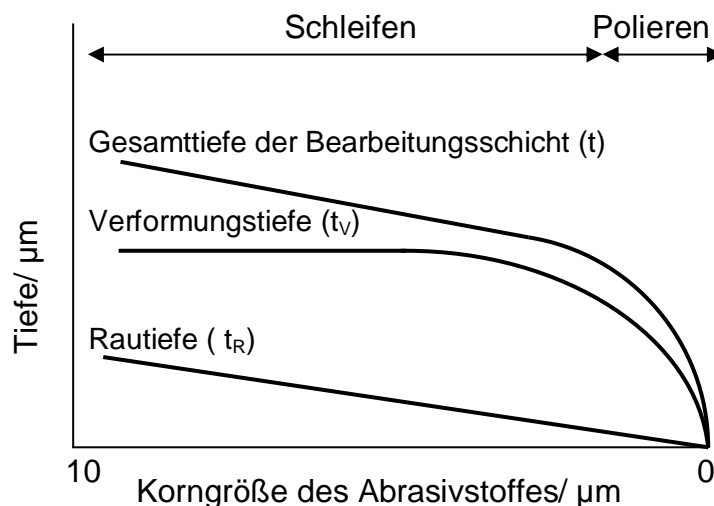


Abb. 34: Einfluss der Korngröße des Abrasivstoffes auf die Deformationstiefen, nach [102]

Als Schleif- und Poliermittel werden anorganische Pulver verwendet, die eine höhere Härte haben als die zu präparierende Oberfläche. Üblich sind: Siliziumkarbid (Schleifmittel), Diamant (Schleif- und Poliermittel), Aluminiumoxid (Tonerde) (Poliermittel), und Siliziumdioxid (Feinpolierung). Diamant wird beim Schleifen an Metall oder Kunststoff gebunden. Zum Polieren werden auch Lösungen, die Diamantkörner kleiner als $0,25 \mu\text{m}$ enthalten verwendet. Auch die Unterlagen, auf denen das Schleifmittel befestigt bzw. die Poliermittel in Suspension gebracht werden, haben einen Einfluss auf die Ausbildung der Bearbeitungsschicht. Bei elastischen Unterlagen z.B. treten geringere Bearbeitungsschichten auf als bei harten Unterlagen. Letztere ergeben oft eine sehr plane Oberfläche, die aber nicht immer frei von Kratzern ist. Zum Schleifen werden normalerweise Unterlagen aus Papier, Kunststoff oder Metall eingesetzt. Die Polierunterlagen sind meistens Textilien. Die Qualität des Schleif- und Poliervorganges ist von Abrasivstoff, Unterlage, Vorgangsgeschwindigkeit, ausgeübter Druck, und Dauer abhängig. Harte Materialien können mit einer höheren Geschwindigkeit bearbeitet werden als weiche. Bei wärmeempfindlichen Proben muss eine Steigerung der Temperatur mit der Umdrehungsgeschwindigkeit berücksichtigt werden. Bei einem zu hohen Druck kann es aufgrund der Erwärmung oder Verformung zu einer Gefügeveränderung kommen. Um die Bearbeitungsschicht möglichst dünn zu halten, soll die Schleifzeit kurz und die Polierzeit entsprechend lang sein.

Eine weitere Verringerung der Bearbeitungsschicht kann man durch Ätzen erreichen. Hier wird eine fein polierte Probe in ein Ätzmittel eingetaucht und nachher kurz poliert, wobei eine sehr geringe Bearbeitungsschicht hinterbleibt. Als Ätzmittel können z.B. die Lösungen benutzt werden, die auch für die spätere Gefügekontrastierung eingesetzt werden.

Die Probenvorbereitung kann manuell oder automatisch durchgeführt werden, wobei automatisierte Verfahren bevorzugt werden, da dann eine bessere Reproduzierbarkeit erreicht wird weil Parameter wie Druck, Geschwindigkeit, Poliermittelzugabe und Dauer fest eingestellt werden können.

4.2 Elektrolytisches Polieren

Der Probenabtrag beim elektrolytischen Polieren erfolgt durch Anlegen einer elektrischen Spannung. Das verwendete System besteht aus einer Spannungsquelle, einem Elektrolyten, einer inerten Kathode und der Probe als Anode (siehe Abb. 35).

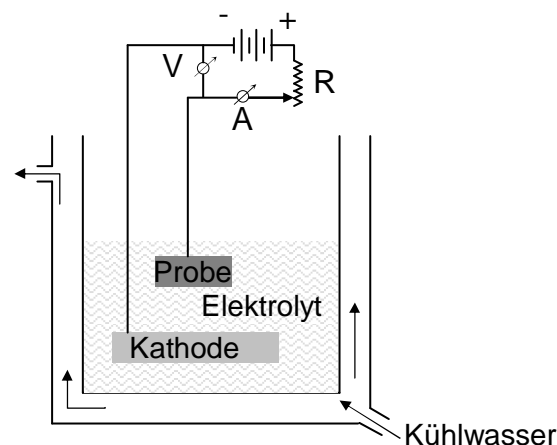


Abb. 35: Elektropolierzelle

Die an der Anode ablaufende elektrochemische Reaktion führt zu einem selektiven Abtrag. In Abb. 36 wird eine für viele Systeme typische Stromdichte-Potential Kurve gezeigt. Diese idealisierte Kurve ist in der Praxis aber meistens

nicht so deutlich. Außer dem elektrolytischen Polieren können auch anodisches und potentiostatisches Ätzen verwendet werden [110].

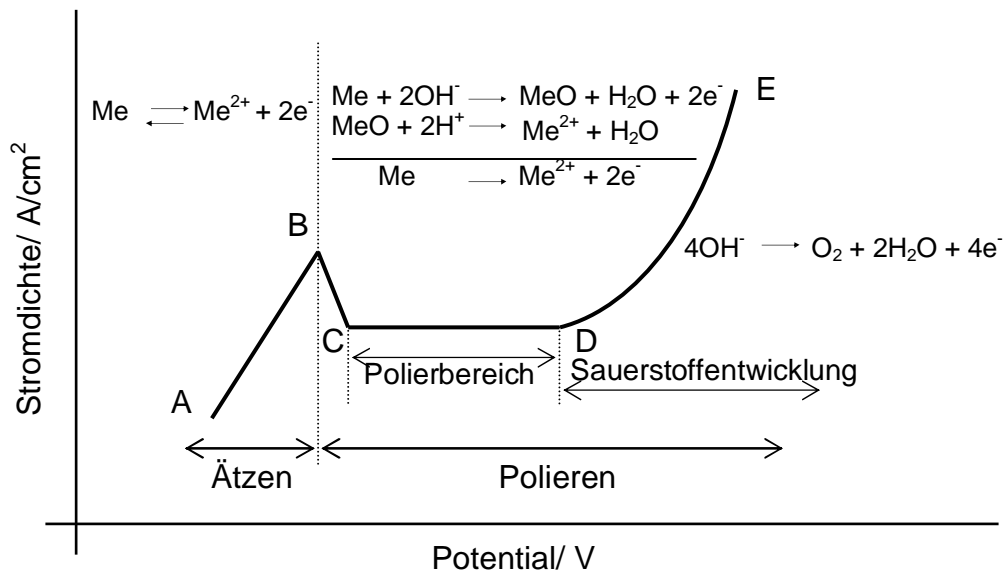


Abb. 36: Stromdichte-Potentialkurve beim elektrolytischen Polieren [109]

Die Stromdichte nimmt im Bereich *AB* zu und das Metall löst sich auf entsprechend der Reaktionsgleichung (für ein zweiwertiges Metall):

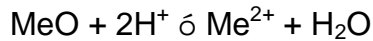


Dieser Bereich ist für das anodische Ätzen interessant. Um ein reproduzierbares anodisches Ätzen (elektrolytisches Ätzen) zu erreichen, wird das Potential mit Hilfe eines Potentiostaten konstant gehalten.

Im Kurvenbereich *BC* bildet sich eine flüssige Schicht, die eine höhere Viskosität hat als der Elektrolyt und die für den Abtrag der Rauigkeitsspitzen sorgt. Die aus der Probe abgelösten Metallionen und die Hydroxidionen des Elektrolytes bilden eine Oxidschicht, die auf der Oberfläche haftet, was zu einer Abnahme der Stromdichte bis zu einem konstanten Wert führt. Dabei tritt die folgende Reaktion auf:

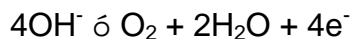


Im Bereich *CD* wird die im Bereich *BC* gebildete Schicht abgebaut und man erreicht daher einen konstanten Wert für die Stromdichte. Bei einer Erhöhung der Spannung wird die Passivschicht vom Elektrolyt abgetragen:



Infolge der Bildung und Auflösung der Passivschicht wird ein Gleichgewicht erreicht (siehe Abb. 36). In diesem Bereich wird das elektrolytische Polieren durchgeführt.

Ab dem Punkt *D* wird das Potential erreicht an dem Sauerstoffentwicklung auftritt infolge der Reaktion:



Der Poliervorgang wird durch die Bildung so genannter Grübchen, die durch die Sauerstoffbildung entstehen, gestört.

Beim elektrolytischen Polieren werden die vom mechanischen Polieren übrig gebliebenen Bearbeitungsschichten entfernt.

Parameter wie Spannung, Polierzeit, Elektrolyttyp, Elektrolytkonzentration, Elektrodenabstand und Temperatur müssen berücksichtigt werden. Durch eine zusätzliche eingeführte mechanische Feinpolierung kann die Elektropolierzeit verkürzt werden. Der Elektrolyt muss auf den jeweiligen Werkstoff abgestimmt sein. Er wird mit einer Mischung aus Säuren (z.B. Perchlor-, Schwefelsäure etc) und ionischen Lösungsmitteln wie Alkohol oder Wasser hergestellt. Oft werden Substanzen zugesetzt, die die Viskosität erhöhen.

Das elektrolytische Polieren ist sehr geeignet für Werkstoffe mit homogenem Gefüge sowie für solche, bei denen die elektrochemischen Ablösepotentiale untereinander sehr ähnlich sind. Beim potentiostatischen Ätzen liefert ein Gefüge mit unterschiedlichen Ablösepotentialen für die einzelnen Phasen einen besseren Kontrast. Grobkörniges Material und nichtmetallische Einschlüsse werden schlecht elektropoliert.

4.3 *Chemisches Polieren*

Beim chemischen Polieren wird keine externe elektrische Spannung angelegt, sondern die Ströme entstehen durch räumlich und zeitlich veränderliche Lokalelemente. Der Abtragsmechanismus ist ähnlich wie beim elektrolytischen Polieren, das Ergebnis ist jedoch nicht so gut.

Die Probe wird in einer spezifischen Lösung eingetaucht und es bildet sich eine flüssige Schicht mit hoher Viskosität auf der Oberfläche. Bei leichter Bewegung der Probe bleibt diese Schicht unverändert in den Vertiefungen, während an den Spitzen ständig unverbrauchtes Lösungsmittel ankommt, was zu einem bevorzugten Abtrag der Rauheitsspitzen führt.

Wichtige Parameter beim chemischen Polieren sind die Zusammensetzung der Polierlösung, die Polierzeit, die Bewegung der Probe und die Temperatur der Lösung. Die Polierlösungen bestehen normalerweise aus einem Oxidationsmittel, wie z.B. Wasserstoffperoxyd oder Salpetersäure und aus einer starken Säure, wie Flusssäure oder Salzsäure. Durch die Einwirkung des Oxidationsmittels soll eine Passivierungsschicht gebildet werden, die einen weiteren Abtrag verhindert [102]. Die starken Säuren haben den gegenteiligen Effekt und bewirken also einen Abbau der Passivierungsschicht.

Die Vorteile dieses Verfahrens liegen in der einfachen Handhabung und der kompletten Entfernung der durch das mechanische Polieren verursachten Bearbeitungsschicht. Ein weiterer Vorteil gegenüber dem elektrolytischen Polieren, liegt in der Möglichkeit, auch nichtleitende Proben zu präparieren. Nachteilig ist die bevorzugte Abtragung von Kanten und Rissen, die abgerundet werden. Wie beim elektrolytischen Polieren, können grobkörnige Materialien und nichtmetallische Einschlüsse nicht einfach behandelt werden. Die Giftigkeit einiger Lösungen, wie z. B. Flusssäure, ist ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens [106].

Trotz der einfachen Handhabung hat sich das chemische Polieren in der metallographischen Probenvorbereitung kaum durchgesetzt.

4.4 Kontrastieren

Mit Hilfe des Lichtmikroskopes können Risse, Poren, Einschlüsse und andere Veränderungen der Oberfläche betrachtet werden. Für eine Gefügebetrachtung reicht hingegen der unangeätzte Zustand nicht aus, da das senkrecht auffallende Licht des Mikroskopes gleichmäßig reflektiert wird [111]. In Abb. 37 werden die verschiedenen einsetzbaren Kontrastierungsmethoden wiedergegeben.

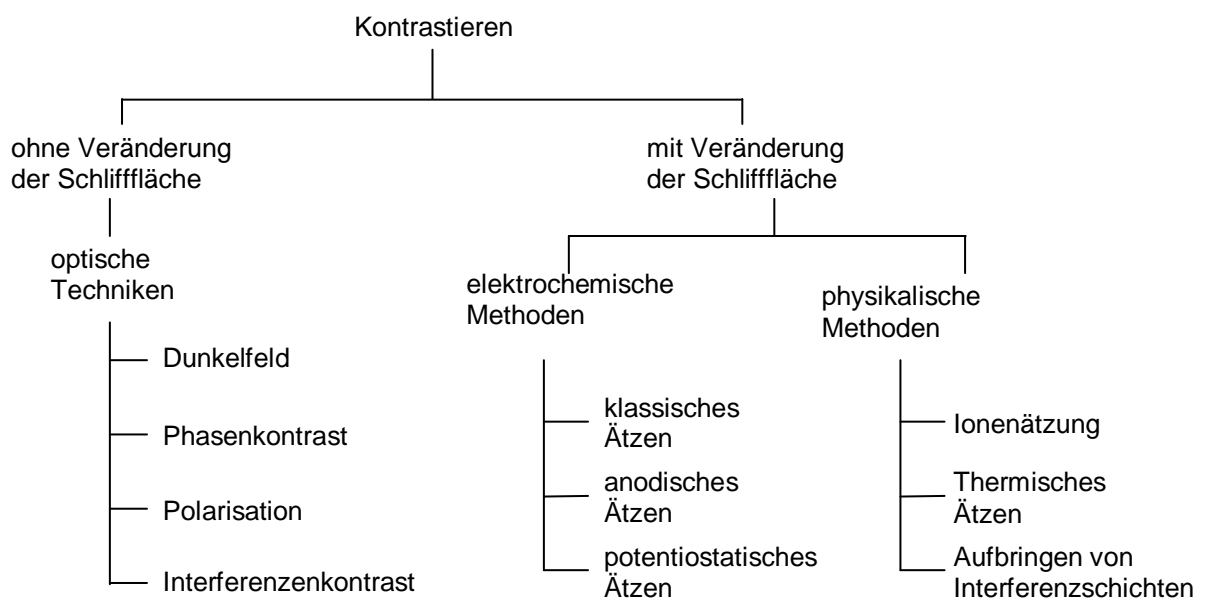
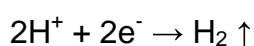


Abb. 37: Kontrastierungsmethoden, nach Petzow [109]

Beim elektrochemischen Kontrastieren wird das Gefüge selektiv abgetragen. Es dient nicht nur der Darstellung des Gefüges, sondern auch der totalen oder partiellen Entfernung der durch die Vorstufen entstandenen Bearbeitungsschicht.

Die Reaktionen die hier stattfinden, sind normalerweise Redoxreaktionen bei denen das Metall durch Wasserstoffentwicklung in Lösung geht:



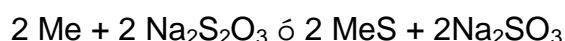
Bei gleichzeitiger Anwesenheit verschiedener Metalle, werden erst die Metalle mit dem niedrigeren Potential angeätzt. Das gleiche kann man an Phasen extrapolieren, Phasen mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung haben unterschiedliche Potentiale und weisen verschiedenen Ätzangriffe auf [112]. So lässt sich α -Fe (Ferrit) wesentlich besser anätzen als γ -Fe (Austenit). Auch in Folge der kristallographischen Orientierung können Unterschiede im Ätzprozess auftreten. So wird die (111)- Fläche bei Eisen doppelt so schnell angeätzt, wie die (100)- Fläche bei Angriff mit Nital (alkoholische Salpetersäure) [111].

Die älteste Schliffkontrastierung, ist das klassische chemische Ätzen, bei dem der Materialabtrag durch Eintauchen der Probe in einer Ätzlösung stattfindet. Wichtige Parameter beim chemischen (klassischen) Ätzen sind die Konzentration des Ätzmittels, die Dauer und die Ätztemperatur. Durch Bewegung der Probe wird eine Haftung von Gasbläschen auf der Oberfläche vermieden. Eine weitere Folge der Bewegung ist der plane Abtrag, da es nicht zu Konzentrationsunterschieden kommt.

Die Anzahl von Ätzverfahren ist enorm, detaillierte Ätzverfahren je nach Werkstoffgruppe oder Metal wurden z. B. durch Petzow [109] beschrieben.

Als übliche Ätzmittel beim chemischen Ätzen wird für den Werkstoff Stahl unter anderen alkoholische Salpetersäure (Nital) verwendet, die bei Raumtemperatur selektiv Korngrenzen und bei höheren Temperaturen Kornflächen anätzt. Unterschiede zwischen beiden Ätzverfahren sind die Tiefenausdehnungen, die bei der Kornflächenätzung größer sind. Weniger benutzt wird alkoholische Pikrinsäure (Pikral).

Für die Darstellung der Phasen werden auch Farbätzungen eingesetzt. Es handelt sich dabei um Kornflächenätzungen, wobei sich auf der Schlifffläche eine dünne Niederschlagschicht bildet. Bei der Klemmätzung wird Natriumthiosulfat verwendet und die Reaktion ist:



Die Schlifffläche überzieht sich dabei mit einem Sulfidniederschlag, je nach der Affinität des Metalls oder der Phase zum Schwefel [111].

5 Experimenteller Teil

Die Lichtmikroskopie (LM), die Rasterelektronenmikroskopie (REM) und in geringerem Maße die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) finden in der Stahlindustrie üblicherweise Anwendung für die Gefügecharakterisierung. In dieser Arbeit soll die Rasterkraftmikroskopie als ergänzende mikroskopische Methode für die Charakterisierung von Stahlgefügen untersucht werden. Die immer höheren Ansprüche an den Werkstoff Stahl und der Einsatz alternativer Werkstoffe im Automobil-Leichtbau führen in der Stahlindustrie zur Entwicklung neuer Stahlqualitäten, deren Charakterisierung hohe Anforderungen stellt. Stahl hat im Vergleich zu anderen Werkstoffen ein größeres Entwicklungspotential, was in den letzten Jahren zum Ersatz der konventionellen Stähle durch höherfeste Stähle geführt hat. Die Qualitätssicherung dieser Stähle, die eine feinkörnigere und mehrphasige Struktur haben, erfordert eine hochauflösende Gefügebeschreibung.

Die Rasterkraftmikroskopie wurde mit drei unterschiedlichen Sonden (Spitzen) eingesetzt:

- eine Siliziumspitze zur topografischen Darstellung,
- eine mit Co/Cr beschichtete Siliziumspitze zur Darstellung magnetischer Domänen,
- eine Diamantspitze für die Bestimmung relativer Härtewerte

Als Vergleichsmethoden werden die mikroskopischen Methoden REM (gekoppelt mit EBSD) und die Lichtmikroskopie sowie die massenspektrometrische Methode TOF-SIMS und die Röntgendiffraktometrie (XRD) verwendet.

Die Lichtmikroskopie ist eine gängige Methode für die Gefügecharakterisierung in der Stahlindustrie. Sie kann aber auflösungsbedingt

nur bis zu einem gewissen Grad für feinkörnige Gefüge (Mehrphasenstähle) eingesetzt werden.

Durch die Kopplung von REM und EBSD kann eine Phasen- sowie Orientierungszuordnung von einzelnen Gefügebestandteilen durchgeführt werden. Diese Methode wurde zum Vergleich für die Magnetmessungen (magnetische Kraftmikroskopie, MFM) eingesetzt.

Die XRD wird als Routinemethode für die Bestimmung des Restaustenitsanteils in Stahlgefügen eingesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die mit MFM erhaltenen Ergebnisse mit denen der bisher eingesetzten Methoden verglichen.

Mittels TOF-SIMS und ESMA kann eine lokale Verteilung der Legierungselemente bestimmt werden. Es konnten somit die Anreicherung von Elementen an bestimmten Phasen festgestellt werden.

Die XPS wird zur Untersuchung chemischer Veränderungen der Proben vor und nach einer thermischen Behandlung eingesetzt.

5.1 Topografische Darstellung

Die Messungen zur topografischen Darstellung von Gefügen wurden mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops Dimension 3100 (Digital Instruments, Santa Barbara, CA) durchgeführt. Hierfür wurden Siliziumspitzen (Typ NCH-W) der Firma Nanosensors eingesetzt. Diese Spitzen haben eine Resonanzfrequenz zwischen 327 und 379 kHz und ihre Federkonstante liegt zwischen 34 und 54 N/m. Es wurde im „tapping“ Modus gemessen.

5.1.1 Untersuchungsmaterial

Es wurden DP-(Dualphasen), MS-(Martensitphasen), CP-(Complexphasen) und TRIP-oder RA-(Transformation Induced Plasticity oder Restaustenit) Stähle nach dem Warmwalzen untersucht.

Die chemische Zusammensetzung der untersuchten Stähle wird in Tab. 4 aufgelistet. Geringe Mengen von Cu, Mo, Ni, Ti und V werden in diesen Stählen gezielt zulegiert. Die Blechdicke der untersuchten Stähle lag zwischen 1,65 und 2 mm.

Tab. 4: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Stähle (in Gew.-%)

Güte	C	Si	Mn	Al	Cr	Nb
DP-W 600	0,066	0,05	0,98	0,03	0,51	—
RA-W 700	0,170	0,71	1,60	1,41	0,05	0,042
CP-W 800	0,096	0,60	1,68	0,04	0,29	—
MS-W 1200	0,140	0,06	1,85	0,02	0,50	—

5.1.2 Probenvorbereitung

Die Proben wurden längs zur Walzrichtung präpariert und warm eingebettet (180°C, 20 min). Für die topographische Darstellung des Gefüges wurde keine spezielle Probenpräparation für Rasterkraftmikroskopie eingesetzt. Die Probenvorbereitung entsprach der Routinepräparation bei der Lichtmikroskopie und beim REM. In Tab. 5 sind die für Mehrphasen Stähle üblicherweise angewendete Parameter zu Probenvorbereitung wiedergegeben. Diese Präparation wurde mit dem Vollautomaten MAPS (Fa. Struers) durchgeführt.

Tab. 5: Präparationsparameter

Vorgang	Kraft/N (max)	Körnung/ μm Diamantsuspension	Zeit
Schleifen	400		2 min
Polieren	200	15	10 min
Feinstpolieren	400	3	12 min
Polierätzung			4 s
Feinstpolieren	400	1	4 min

Zur Sichtbarmachung des Gefüges wurden die Proben nach dem mechanischen Schleifen und Polieren mit Nital (3% HNO_3 in Ethanol) angeätzt. Für die erwähnten Proben wurden Ätzzeiten von ca. 5 s verwendet.

5.1.3 Aufnahmen

Bei den Aufnahmen mittels AFM wurden jeweils zwei unterschiedliche Abbildungsarten der Oberfläche dargestellt. Die erste Abbildung ist eine Höhenaufnahme, wobei die hellen Bereiche höher als die dunkleren liegen. Diese Art der Aufnahme gibt eine dreidimensionale Information der Oberfläche in die Tiefe. Im „off-line“ Modus (Messungen am gespeicherten Bild) können Höhenunterschiede, Rauheiten und Korngrößen gemessen werden. Die zweite Abbildungsart entspricht der einer REM-Aufnahme. Sie gibt die Amplitudenänderung der schwingenden Spitze wieder. Die Schwingungsamplitude der Spitze ist bei gleichen Höhen konstant. Ändert sich die Höhe z.B. an einer Korngrenze, so ändert sich die Amplitude auch kurzzeitig, bis die Regelung sie wieder zum ursprünglichen Wert regelt. Obwohl die erste Abbildung die topografische Information liefert, ist die zweite Abbildung für die optische Darstellung von Korngrenzen hilfreich.

5.1.3.1 Aufnahme eines Dualphasen-Stahls

Das Gefüge dieses Stahls besteht aus Ferrit und ca. 20 % Martensit. Es können auch kleine Mengen von Restaustenit vorhanden sein. In der

Höhenaufnahme wurden die hellen Bereiche als Martensit identifiziert und die dunklen als Ferrit. Bei der Ätzung mit Nital wird Ferrit bevorzugt angegriffen was dazu führt, dass er tiefer als der Martensit liegt (siehe Abb. 38). Von entscheidender Bedeutung für den erreichbaren Festigkeitsanstieg von Dualphasen-Stählen ist die Menge und die Verteilung der im Gefüge enthaltenen Martensitinseln.

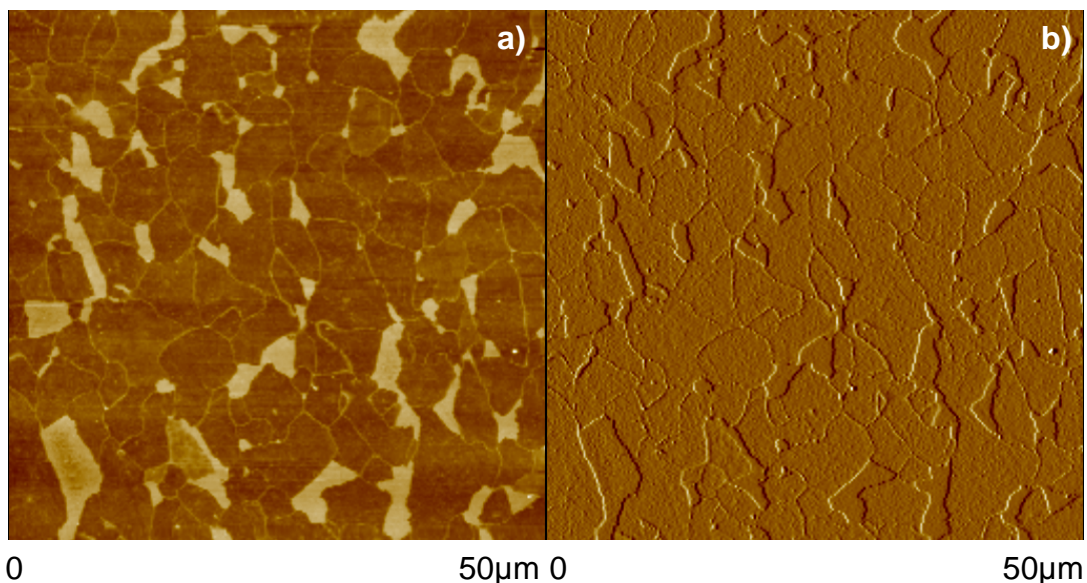


Abb. 38: Topografische Darstellung eines Dualphasen-Stahls nach Ätzangriff mit Nital. Höhenaufnahme (a) und Darstellung der Amplitudenänderung (b)

Bei einer Verlängerung der Ätzzeiten (auf ca. 8 s) können Unterschiede in der Orientierung des Ferrits festgestellt werden (siehe Kapitel 4.4). Aufgrund der Kornorientierung ist der chemische Angriff bei der Nital-Ätzung nicht für alle Ferritkörner gleich, so dass eine unterschiedliche Einfärbung bei den Höhenaufnahmen entsteht. In Abb. 39 ist eine dreidimensionale Darstellung der Probenoberfläche und ein Querschnitt durch dieselbe wiedergegeben. Die Höhenunterschiede im Falle der unterschiedlichen Ferritorientierungen können größer sein als die Unterschiede bei den Ferrit- und Martensitinseln.

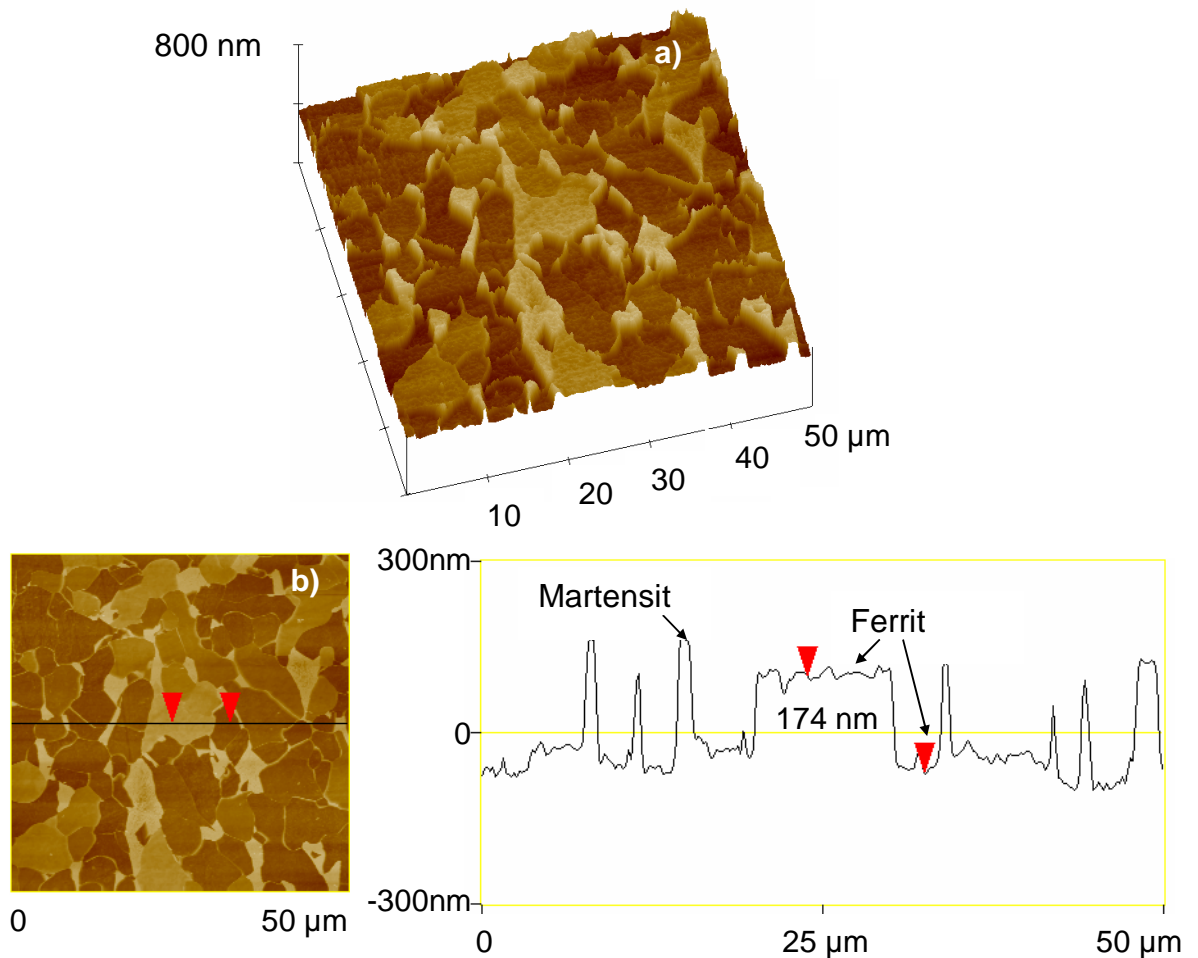
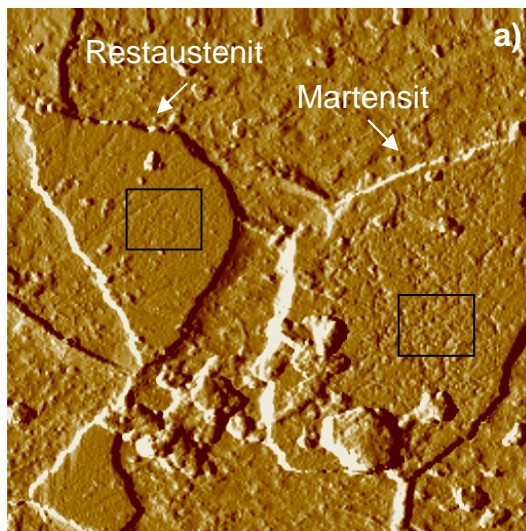


Abb. 39: Dreidimensionale Darstellung eines angeätzten Dualphasen-Stahls (a) und Höhenunterschied im Fall von zwei Ferritkörnern (b)

Der Restaustenitgehalt in diesen Proben wurde mittels XRD bestimmt und liegt bei 1,5 %. Der Restaustenit kann nicht aufgrund der Höhenunterschiede allein identifiziert werden, da er in der gleichen Höhe wie der Martensit liegt. Bei der Nital-Ätzung wird Martensit angegriffen während der Restaustenit nicht angegriffen wird. Bei dem Ätzangriff ist eine Zuordnung aufgrund von Rauheiten möglich. Auf der Oberfläche der Restaustenitkörner sind noch Spuren der Probenvorbereitung (Schleifkratzer) sichtbar (siehe Abb. 40). Infolge von unterschiedlichen elektrochemischen Potentialen wird Martensit durch Ätzung eher angegriffen als Restaustenit.



Ra (Martensit) = 4 nm
Ra (Restaustenit) = 2 nm

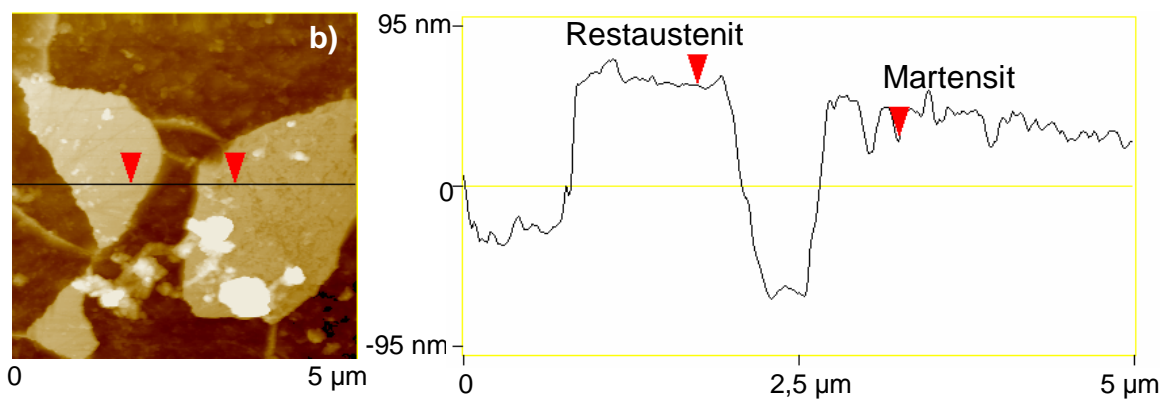


Abb. 40: Aufnahme eines Dualphasen-Stahls, Amplituden Aufnahme und Rauheitswerte Ra für die markierten Flächen (a), Höhenaufnahme und Querschnitt durch beide Körner (b)

Am Querschnitt durch die beiden Körnern (Abb. 40b) wird eine höhere Rauheit des Martensits deutlich erkennbar.

Vergleich der Ergebnisse mit denen der Lichtmikroskopie

In Abb. 41 wird eine lichtmikroskopische Aufnahme eines mit Nital angeätzten Dualphasen-Stahls wiedergegeben. Die hellen Bereiche können dem Ferrit zugeordnet werden und die dunkleren dem Martensit. Eine Zuordnung zum Restaustenit ist bei den mit Nital angeätzten Proben nicht möglich.

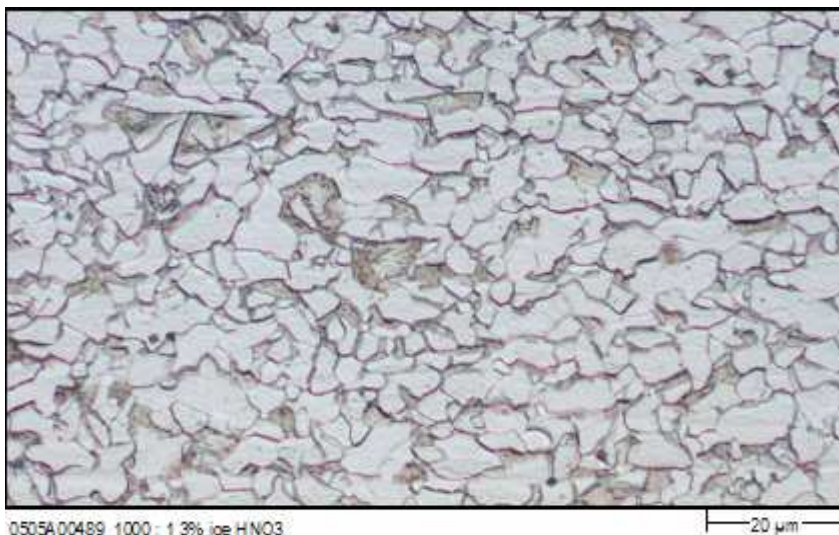


Abb. 41: Lichtmikroskopische Aufnahme eines mit Nital angeätzten Dualphasen-Stahls

Die Klemm-Niederschlagsätzung kann eingesetzt werden, um den Restaustenit sichtbar zu machen. Dieses Ätzmittel enthält Natriumthiosulfat, das die Schliifffläche je nach der Affinität der Phasen zu Schwefel mit einem Sulfidniederschlag überzieht [111]. Durch die Sulfidbildung färbt sich der Ferrit blau, der Martensit braun und der Restaustenit bleibt weiß, da er nicht mit dem Natriumthiosulfat reagiert (siehe Abb. 42). Wie bereits erwähnt, hat dieser Stahl anhand der XRD-Untersuchungen 1,5 % Restaustenit. Dieses stimmt nicht mit der Menge an Restaustenit überein, die nach der Klemm-Ätzung im Schliiffbild als weißer Bereich erscheint. Dieses kann mit der Anwesenheit von fälschlicherweise bei Dualphasen-Stählen als Restaustenit identifiziertem, strukturschwachem Martensit erklärt werden [113].

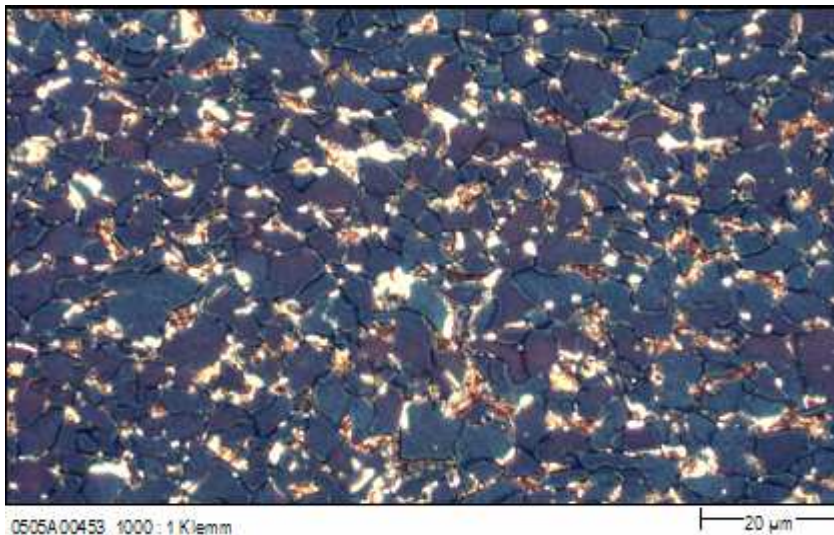


Abb. 42: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Dualphasen-Stahls nach Klemm-Ätzung

5.1.3.2 Aufnahme eines Martensitphasen Stahls

Martensitphasen-Stähle haben ein überwiegend nadelförmiges martensitisches Gefüge (siehe Abb. 43) mit z.T. geringen Mengen an voreutektoidem Ferrit. Um die gewünschten mechanischen Eigenschaften zu erreichen, muss der Ferritanteil im Gefüge dieser Stähle möglichst gering gehalten werden. In Abb. 44 wird eine dreidimensionale Darstellung der Martensitnadeln wiedergegeben.

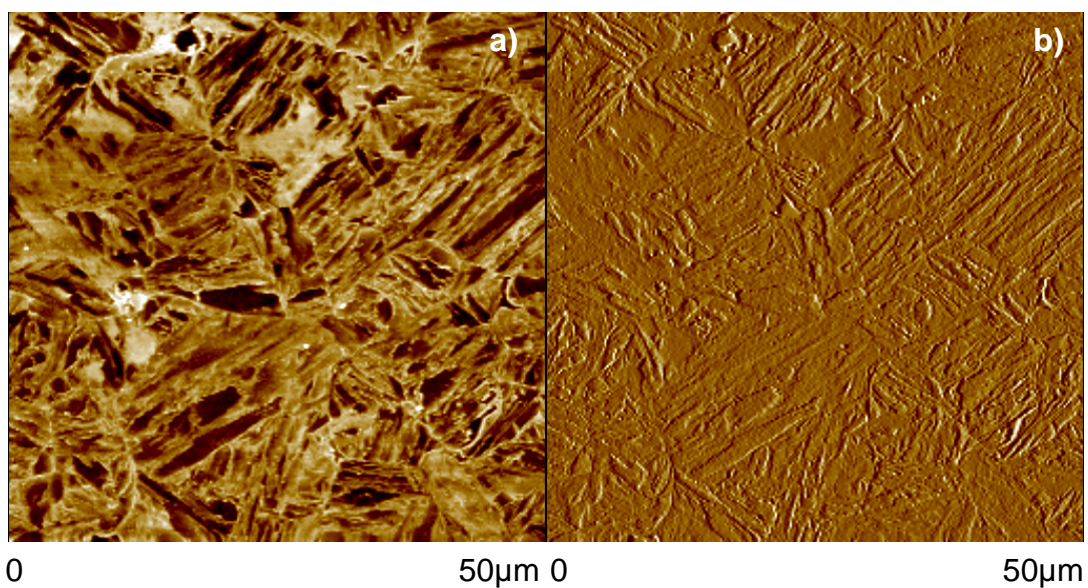


Abb. 43: Topografische Darstellung eines Martensitphasen-Stahls nach Angriff mit Nital. Höhenaufnahme (a) und Amplitudenaufnahme (b)

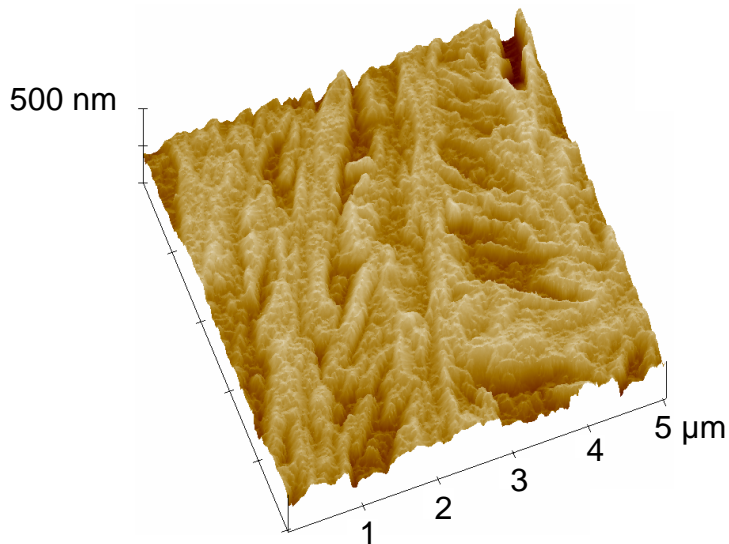


Abb. 44: Dreidimensionelles Bild von Martensitnadeln in einem Martensitphasen-Stahl

Vergleich der Ergebnisse mit denen der Lichtmikroskopie

In Abb. 45 ist eine lichtmikroskopische Aufnahme eines Martensitphasen Stahls wiedergegeben.



Abb. 45: Lichtmikroskopische Aufnahme eines mit Nital angeätzten Martensitphasen-Stahls

5.1.3.3 Aufnahme eines TRIP-Stahls

TRIP-Stähle enthalten globularen Ferrit und die kohlenstoffreichen Phasen Restaustenit und Martensit, die auch als TRIP-Bainit bezeichnet werden. Hier ist, wie in Abb. 46 dargestellt, eine Zuordnung der einzelnen Phasen aufgrund

von Höhenunterschieden allein nicht mehr möglich. Der in Abb. 46 abgebildete Längsschliff zeigt die typische Zeilenstruktur des Restaustenits. Die hellen Bereiche sind dem Restaustenit und/oder dem Martensit zuzuordnen. Der Ferrit wird bei der Ätzung mit Nital stärker angegriffen und liegt dementsprechend tiefer.

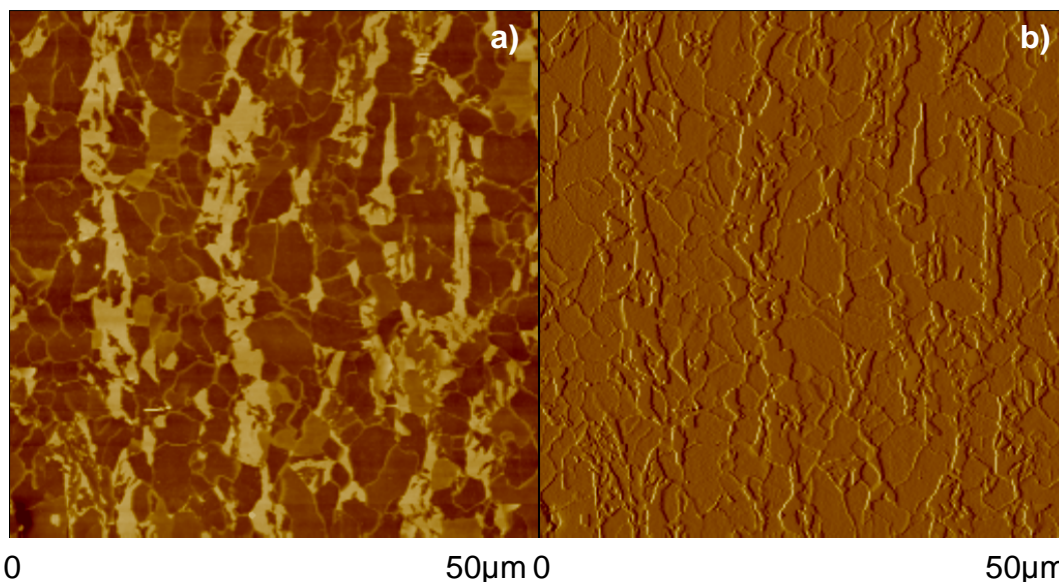


Abb. 46: Topografische Darstellung eines TRIP-Stahls nach Ätzung mit Nital. Höhenaufnahme (a) und Amplitudenaufnahme (b) (Längsschliff)

Der Restaustenit liegt nicht immer in Form einzelner Körner vor, sondern kann auch als so genannter TRIP-Bainit, bestehend aus Restaustenit und Ferrit, auftreten. Infolge einer nicht vollständigen Umwandlung eines Restaustenitkorns kann dieses Korn sowohl die nicht umgewandelte Restaustenitphase als auch die umgewandelte Martensitphase enthalten. In Abb. 47 wird eine Amplitudenaufnahme für ein Korn (markierter Bereich), das zwei Phasen enthält, wiedergegeben. Für Restaustenit erhält man eine glattere Struktur als für Martensit.

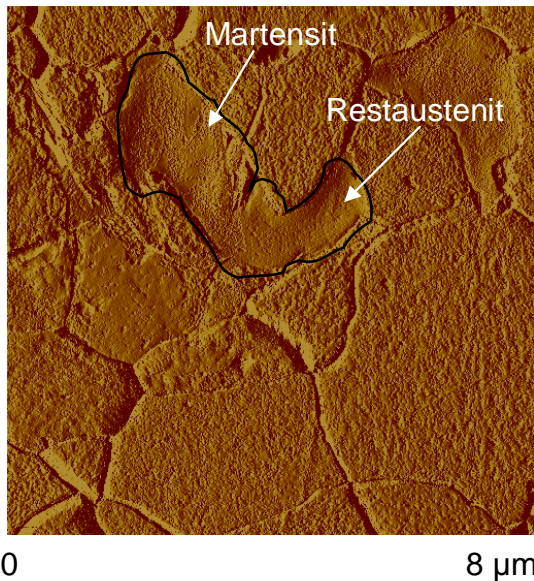


Abb. 47: Amplitudenaufnahme eines Kornes mit zwei Phasen. Elektropolierter TRIP-Stahl (Flächenschliff)

Vergleich der Ergebnisse mit denen der Lichtmikroskopie

In Abb. 48 wird ein mittels Lichtmikroskopie aufgenommenes Bild eines mit Nital angeätzten TRIP-Stahls nach senkrechtem Anschliff wiedergegeben. Nach der Nitalätzung weist der Martensit eine braune Färbung auf und der Ferrit ist weiß. Der Restaustenit kann auf Grund der Eigenfärbung nur sehr schwierig von Ferrit unterschieden werden. Um den Restaustenit besser identifizieren zu können, wird, wie bereits erläutert, eine „Klemm“-Niederschlagsätzung angewendet (siehe Abb. 49). Hiermit wird Ferrit blau, Martensit braun und Restaustenit weiß gefärbt, da der letztere nicht mit dem Natriumthiosulfat reagiert. Wie bei den Dualphasen-Stählen besteht auch bei TRIP-Stählen die Gefahr, dass strukturschwaches Martensits als Restaustenit identifiziert wird, was bei der Bestimmung von Restaustenit mittels Lichtmikroskopie zu höheren Werten von Restaustenit führen kann.

Ein weiterer Nachteil der Bestimmung von Restaustenit mittels Lichtmikroskopie liegt in der Größe mancher Restaustenitkörner. Sehr feine Körner, deren Abmessungen unterhalb der Auflösungsgrenze liegen, sind mittels Lichtmikroskopie nicht nachweisbar.



Abb. 48: Lichtmikroskopische Aufnahme eines mit Nital angeätzten TRIP-Stahls

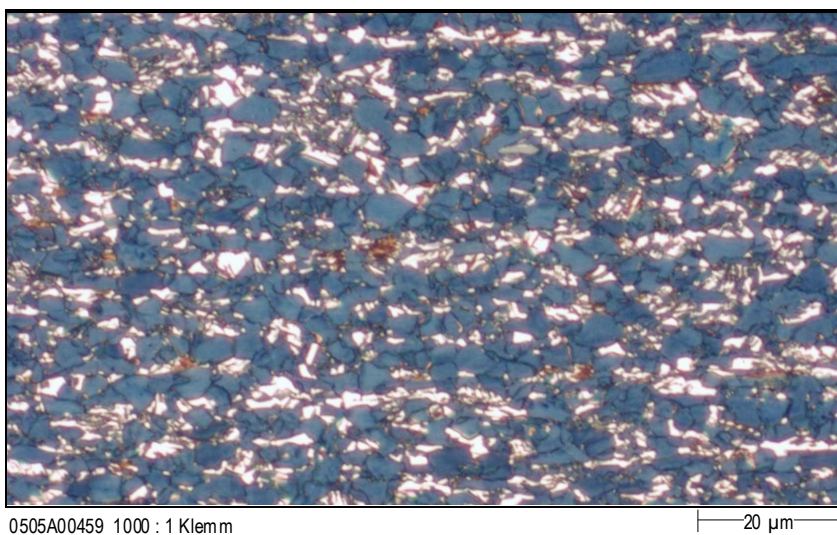


Abb. 49: Lichtmikroskopische Aufnahme eines TRIP-Stahls nach einer Klemm-Ätzung

5.1.3.4 Aufnahme eines Complexphasen-Stahls

Feinkörnige Complexphasen-Stähle bestehen im Wesentlichen aus Bainit und Martensit, wobei geringe Mengen von kohlenstoffarmen Ferrit, Karbid- und Nitridausscheidungen vorhanden sind. Elektronenoptische Methoden und die Rasterkraftmikroskopie (siehe Abb. 50) können zur Gefügecharakterisierung eingesetzt werden. Für eine genaue Gefügedarstellung ist die Lichtmikroskopie nicht geeignet (siehe Abb. 51), da diese Stähle eine sehr feinkörnige Struktur haben.

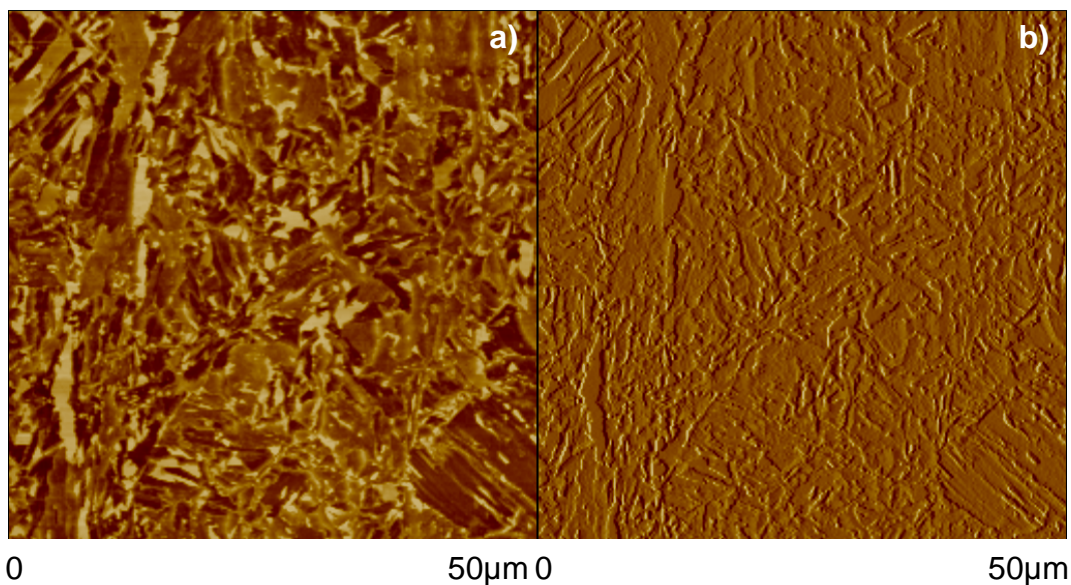


Abb. 50: Topografische Darstellung eines Complexphasen-Stahls nach Ätzung mit Nital. Höhenaufnahme (a) und Amplitudenaufnahme (b)

Vergleich der Ergebnisse mit denen der Lichtmikroskopie

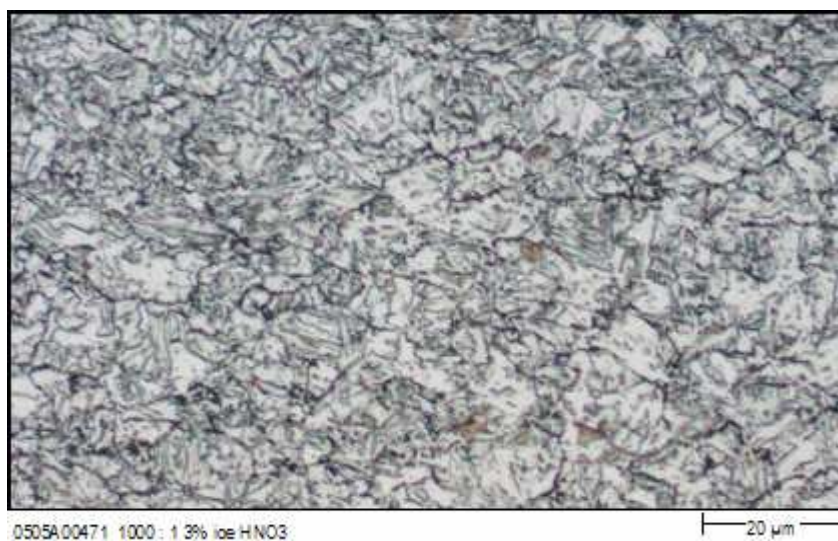


Abb. 51: Lichtmikroskopische Aufnahme eines mit Nital angeätzten Complexphasen-Stahls

5.1.4 Zusammenfassung

Eine genaue Gefügecharakterisierung ist für die Erklärung der Materialeigenschaften von Stählen von sehr großer Bedeutung. Durch die topographische Darstellung mittels Rasterkraftmikroskopie kann nicht nur eine Phasenidentifizierung durchgeführt werden, sondern es ist auch eine quantitative Aussage möglich. Durch die Bestimmung der Rauheit und die

Messung von Höhenunterschieden mit einer Auflösung von ca. 0,1 nm, die Quantifizierung des Oberflächenanteils einer Phase und die Bestimmung der Korngrößen, kann eine präzise Charakterisierung erfolgen. So ist wegen der einfachen Probenvorbereitung und der hohen lateralen und vertikalen Auflösung bei Umgebungsbedingungen die Rasterkraftmikroskopie eine interessante Methode zur Gefügecharakterisierung.

Für die Charakterisierung von TRIP-Stählen reicht die topografische Darstellung allerdings nicht aus um sie genau zu charakterisieren und der Einsatz anderer Messmodi der Rasterkraftmikroskopie ist erforderlich.

Die Grenzen der Lichtmikroskopie liegen oberhalb von 1 μm , bei feinkörnigem Gefüge ist somit eine Zuordnung der einzelnen Phasen nicht immer eindeutig.

5.2 Magnetmessungen

Für die Magnetmessungen wurden beschichtete Siliziumspitzen der Fa. Veeco eingesetzt. Diese Spitzen (Typ MESP) haben eine Co/Cr Beschichtung, wobei die Co-Schichtdicke ca. 50 nm beträgt. Sie haben eine Resonanzfrequenz zwischen 60 und 100 kHz und eine Federkonstante zwischen 1 und 5 N/m. Für die Magnetmessungen wurde ein „lift scan“ Höhenmodus benutzt, bei dem während der Magnetmessung der Abstand zur Probenoberfläche zwischen 30 und 100 nm konstant gehalten wird.

Bei der Magnetmessung entstehen zwei Bilder. Die erste Aufnahme entspricht der Topografie der Probenoberfläche und wird im „tapping“ Modus erhalten. Die zweite ist die MFM-Aufnahme. In dieser Arbeit wurde zur Bestimmung der magnetischen Domäne die Frequenzmodulation eingesetzt (siehe Kapitel 3.3). Die Resonanzfrequenz der Spitze wird unter dem Einfluss von magnetischen Bereichen verschoben. Wenn die Spitze nicht-magnetische Bereiche abscannt bleibt die Resonanzfrequenz unverändert da es keine Interaktion zwischen Probe und Spitze gibt (weiße Bereiche in der MFM-Aufnahme).

5.2.1 Magnetmessungen an Duplex-Stahl

Um die Einsetzbarkeit der magnetischen Kraftmikroskopie für die Charakterisierung von Mehrphasen-Stählen zu prüfen wurden zunächst Untersuchungen am binären System eines Duplex-Stahls durchgeführt.

Der untersuchte Stahl ist ein nichtrostender Duplex-Stahl (Werkstoff 1.4460) dessen chemische Zusammensetzung in Tab. 6 wiedergegeben ist. Diese Stähle enthalten als Gefügebestandteile Ferrit und Austenit in einem Verhältnis 1:1. Wie durch MFM-Analysen festgestellt wurde, hat die in dieser Arbeit untersuchte Probe eine geringere Konzentration an Austenit, wie es bei Gussplatten oder thermisch behandelten Proben vorkommen kann [114].

Tab. 6: Chemische Zusammensetzung des untersuchten Duplex-Stahls (in Gew.-%)

C	0,02
Cr	26,41
Ni	4,77
Mn	1,39
Mo	1,39
Al	0,02
Si	0,95

5.2.1.1 Probenvorbereitung durch elektrolytisches Polieren

Die zur Verfügung stehende Probe war ein eingebetteter und mechanisch polierter Schnitt aus einem Werkzeug. Die Probe wurde mit dem Gerät LectroPol-5 (Fa. Struers) elektroliert. Dazu wurde die Probe 100 s mit dem Elektrolyt A2 (Perchlorsäure, Ethanol und 2-Butoxy-ethanol) (Fa. Struers) bei einer Spannung von 60 V behandelt.

Die elektrolierte Probe wurde mit vier Vickers-Eindrücken markiert, um den Einsatz mehrerer Messmethoden an der gleichen Stelle zu ermöglichen. Die markierte Stelle hatte eine Größe von 100x100 µm.

An der markierten Stelle wurden MFM-Aufnahmen (siehe Abb. 52) gemacht. In Abb. 52a ist die Topografie der Oberfläche zu erkennen, auch sind die durch

das Elektropolieren entstandenen Konturen des Austenits sichtbar. Der Ferrit wird beim Elektropolieren eher angegriffen als der Austenit und liegt daher tiefer. In dieser Aufnahme kann im rechten Bildteil eine der Markierungen (Vickers Eindruck) erkannt werden. Die rechte Aufnahme (Abb. 52b) ist eine Frequenzabbildung, worin die Austenitkörner (weiße Bereiche) ganz deutlich identifiziert werden können.

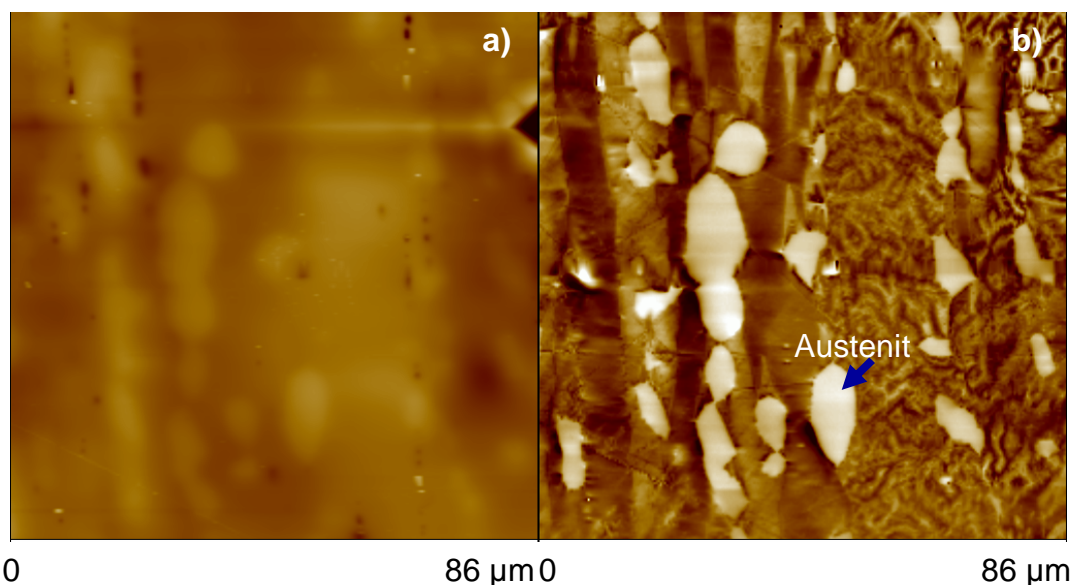


Abb. 52: Topografie (a) und MFM-Aufnahme (b) eines elektropoliertes Duplex-Stahls

Mit Hilfe des MFM-Bildes kann der Austenit-Gehalt durch eine Quantifizierung der Helligkeitsstufen bestimmt werden. Für den Duplex-Stahl wurde ein Austenitanteil von 18 ± 5 % bestimmt. Die hier erhaltene Standardabweichung ist relativ hoch und auf Materialinhomogenitäten zurückzuführen.

Vergleich der Ergebnisse mit denen der EBSD

In Abb. 53 sind die Ergebnisse der EBSD-Messung an der gleichen Stelle wiedergegeben. Die Messungen wurden mit dem Gerät FE-REM Gemini 1530 (Fa. Leo) durchgeführt. Es wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV, einem Arbeitsabstand von 18 mm und einem Kippwinkel von 70° gearbeitet. Das 80×80 µm große Messfeld wurde mit einer Schrittweite von 0,5 µm abgescannt. Für eine Bestimmung von Kristallorientierungen und Phasenzuordnung wurden die Daten mittels des Programms OIM (Orientation

Imaging Microscopy) (Fa. TSL) aufgearbeitet (Datenerfassung mit „Data Collection V 3.5“ und Auswertung mit „Analysis V 3.08“).

In Abb. 53a wird ein Falschfarben-„Mapping“ wiedergegeben, wobei die grünen Bereiche als Austenit und die roten als Ferrit identifiziert wurden. In Abb. 53b wird die Kristallorientierung der Ferritkörner in Blechnormalrichtung aufgezeigt.

Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt, dass mit MFM nicht nur eine Unterscheidung zwischen magnetischen und nicht-magnetischen Bereichen möglich ist, sondern dass auch bei den MFM-Messungen eine Orientierungsabhängigkeit zu erkennen ist. Ein Vergleich der Ergebnisse in Abb. 52b und 53b zeigt, dass für die [111]-Orientierung bei der MFM Aufnahme eine andere Frequenzverschiebung als bei [001]-Orientierung auftritt.

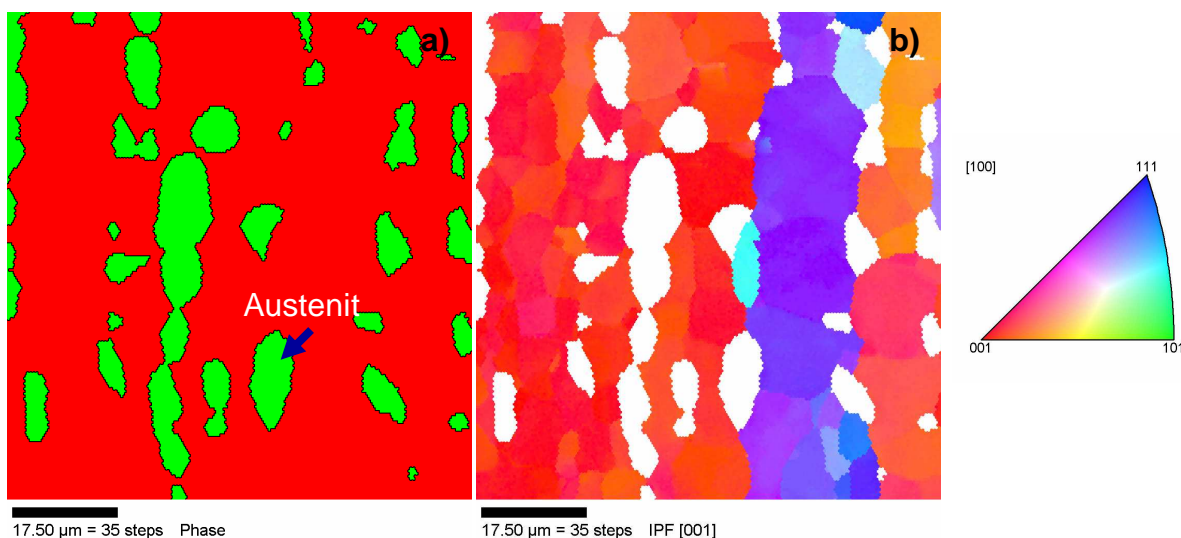


Abb. 53: Phasenabbildung (rot: Ferrit, grün: Austenit) (a) und Kristallorientierung des Ferrits in Blechnormalenrichtung (b) für die in Abb. 52 markierte Stelle

Aus der EBSD-Messung konnte für die untersuchte Probe auf einen Anteil an Austenit von 17 % rückgeschlossen werden.

Vergleich der Ergebnisse mit denen der TOF-SIMS

Die TOF-SIMS Messungen wurden mit einem TOF-SIMS IV (Fa. ION-TOF) bei der Fa. Tascon durchgeführt. Für das Imaging wurde ein Au_1^+ Primärionenstrahl bei einer Spannung von 25 keV und einem Strom von 0,4 pA eingesetzt. Die gemessene Fläche betrug $100 \times 100 \mu\text{m}$.

In Abb. 54 werden die für Cr und Ni erhaltenen Elementverteilungsbilder wiedergegeben. An dem markierten Austenitkorn ist eine Anreicherung an Ni (Ni erweitert das γ -Gebiet) festzustellen. Das Verteilungsbild für Cr zeigt, dass Cr in der untersuchten Probe in der Ferrit Phase angereichert wurde.

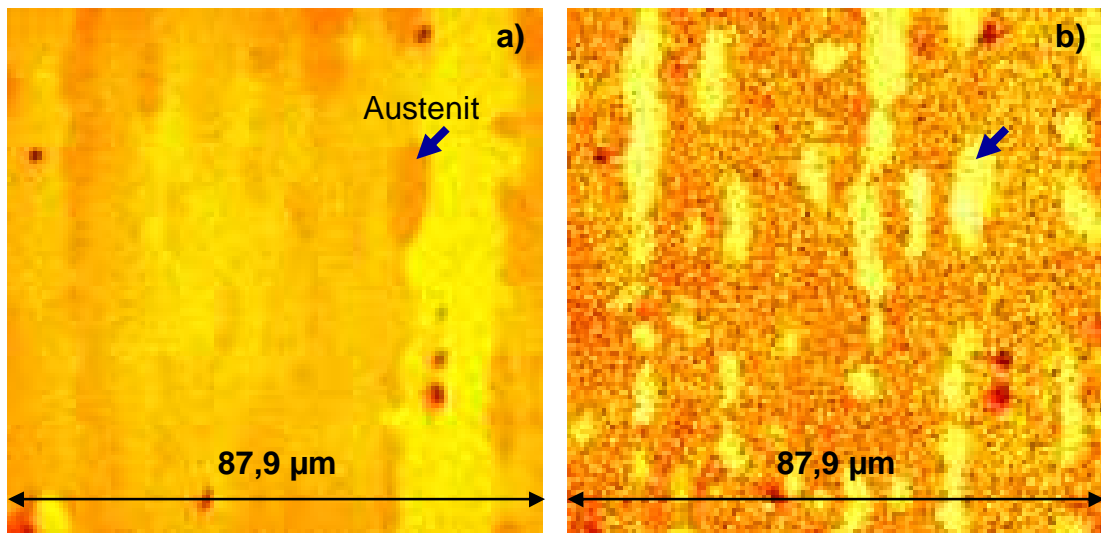


Abb. 54: TOF-SIMS Elementverteilungsbilder für Cr (a) und Ni (b) an der mit MFM gemessenen Stelle des elektrolytierten Duplex-Stahls

Vergleich der Ergebnisse mit denen der ESMA

Die Untersuchungen wurden mit einer Mikrosonde JXA-8200 Superprobe (Fa. JEOL) durchgeführt. Die gemessene Fläche ($104 \times 104 \mu\text{m}$) wurde mit einer Schrittweite von $0,26 \mu\text{m}$ abgerastert. Die Beschleunigungsspannung betrug 15 kV und der Sondenstrom 100 nA .

Wie in Kapitel 2.1 erläutert, wird das γ -Gebiet durch Zunahme der Konzentration der Elemente Cr, Si und Mo eingeengt. Zunehmende Gehalte an Ni und Mn dahingegen erweitern das γ -Gebiet. Die Ergebnisse der ESMA (siehe Abb. 55) zeigten, dass die Elemente Cr, Si, und Mo in Ferrit angereichert wurden, während Ni und Mn sich in den Austenitkörner anreicherten.

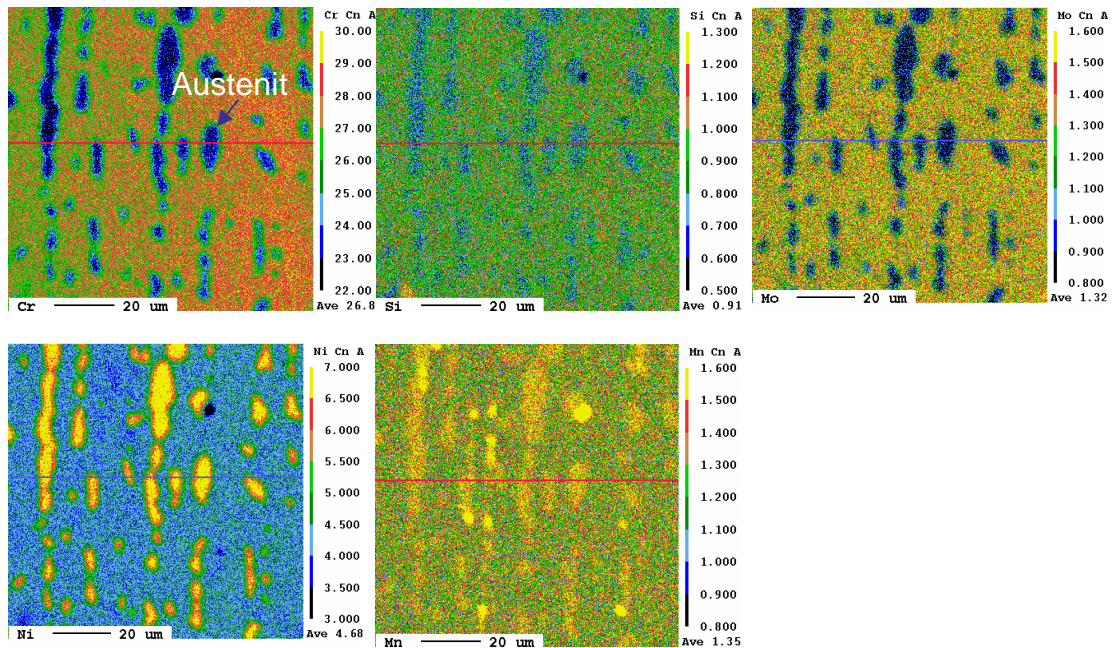


Abb. 55: ESMA „mapping“ an der mit MFM gemessenen Stelle des elektropolierten Duplex-Stahls

5.2.1.2 Probenvorbereitung durch mechanisches Polieren

Um den Einfluss der Probenvorbereitung auf die MFM-Messungen zu untersuchen wurde der Duplex-Stahl nicht nur elektrochemisch sondern auch mechanisch poliert. In Abb. 56 ist eine Aufnahme an einer Stelle des elektropolierten Stahls mittels Rasterkraftmikroskopie im MFM Modus wiedergegeben. In dem Topografie-Bild (Abb. 56a) sind der Markierungseindruck und die daraus resultierenden Auswürfe deutlich zu erkennen. Die Konturen der Austenitkörner, die durch das Elektropolieren nicht so stark angegriffen werden wie der Ferrit, können in dem Topografie-Bild ebenfalls erkannt werden.

Im Vergleich dazu wird in Abb. 57 die MFM-Aufnahme nach einer kurzen mechanischen Polierung (2 s mit 1 μm Diamantpaste unter einem Druck von 30 N) wiedergegeben. Der Markierungseindruck ist zwar noch zu erkennen, aber nicht mehr die Austenitkörner. In der MFM-Aufnahme (Abb. 57b) ist nach einem Abtrag von wenigen Mikrometern eine Identifizierung des Austenits noch möglich, aber dabei tritt eine Änderung der Magnetdomänen des Ferrits auf. Die magnetischen Domänen zeigen jetzt eine komplexe Struktur was vermutlich durch die Verformung beim mechanischen Polieren induziert wurde.

Wie empfindlich die Methode ist wird durch die Ergebnisse in Abb. 58 belegt. Die markierte Stelle in Abb. 56b (weißes Viereck) wurde abgescannt (Bereich 20x20 μm) und die Ergebnisse werden in Abb. 58 wiedergegeben. Die durch die Probevorbereitung entstandenen Kratzer, konnten durch den Elektropolierprozess nicht entfernt werden und zeigen eine andere magnetische Struktur als die restlichen Ferritkörner. Die Breite dieser Kratzer wurde im Topografie-Bild gemessen und sie liegt bei 250 nm, was die hohe Auflösung der MFM dokumentiert.

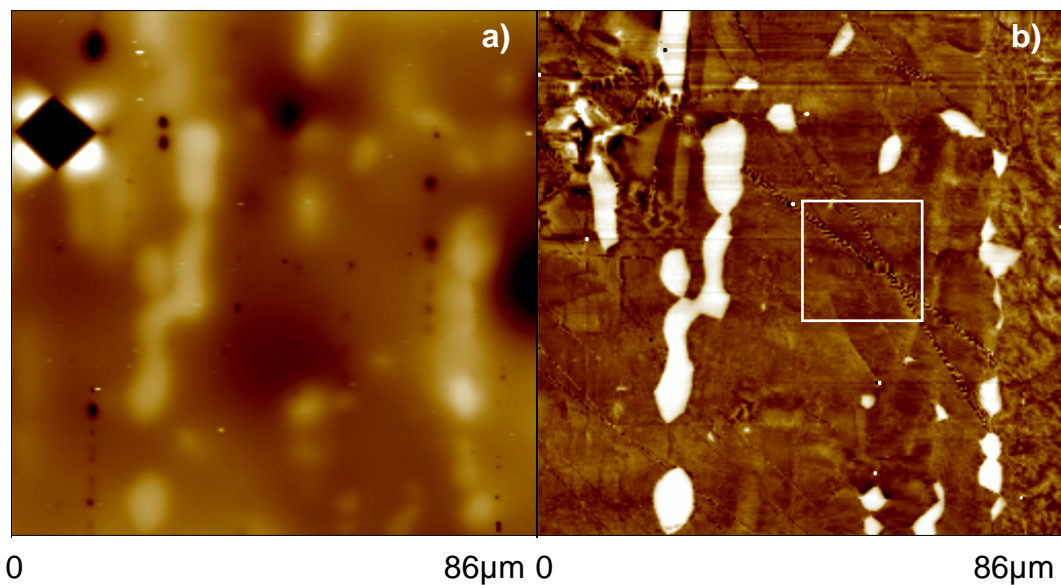


Abb. 56: Topografie (a) und MFM-Aufnahme (b) eines elektropolierten Duplex-Stahls

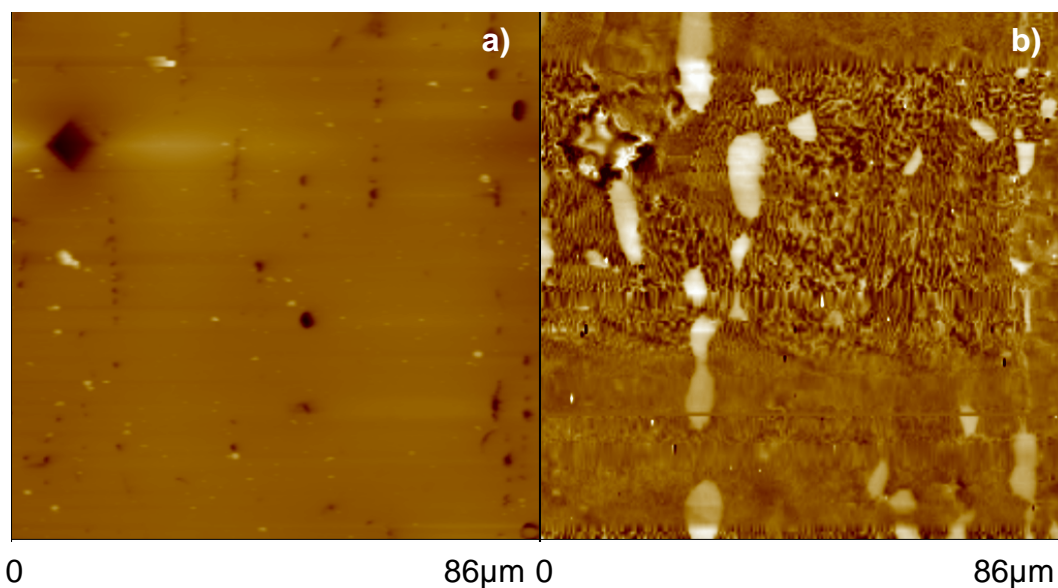


Abb. 57: Topografie (a) und MFM-Aufnahme (b) eines mechanisch polierten Duplex-Stahls. Gleiche Messstelle wie Abb. 56

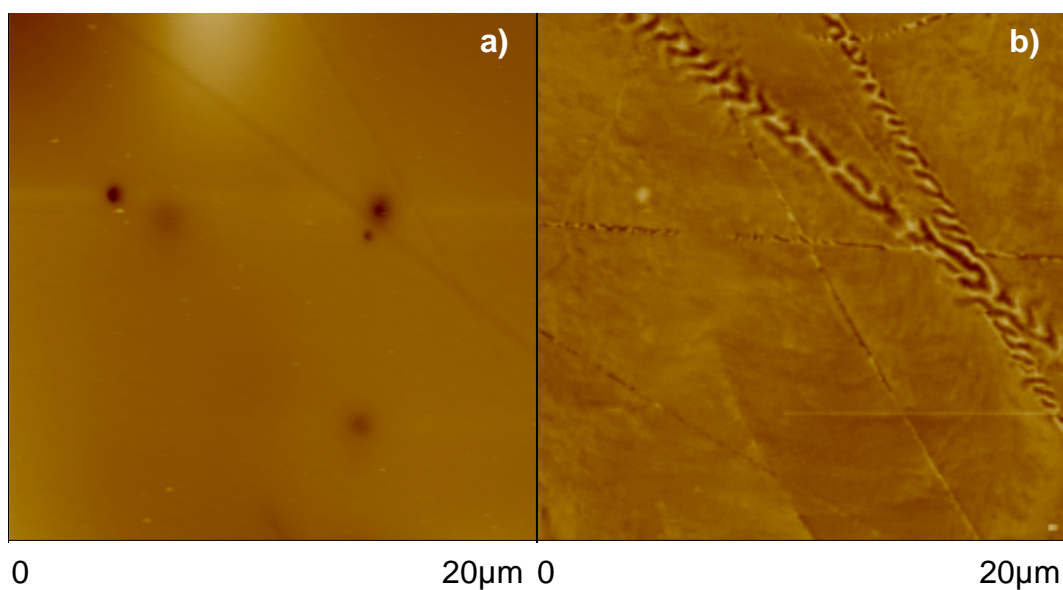


Abb. 58: Topografie (a) und MFM-Aufnahme (b) eines elektropolierten Duplex-Stahls. Vergrößerung der in Abb. 56 markierten Stelle

5.2.2 Magnetmessungen an TRIP-Stahl

Nach dem erfolgreichen Einsatz der MFM für die Austenitbestimmung in Duplex-Stählen, wurde als nächstes ein TRIP-Stahl untersucht. Es wurden dabei drei Präparationsmethoden angewandt und die Ergebnisse miteinander verglichen.

Es wurde der in Kapitel 5.1.1 beschriebene TRIP-Stahl untersucht. Das Gefüge dieses Stahls besteht aus Ferrit, Restaustenit, Bainit und Martensit. Restaustenit ist paramagnetisch, die restlichen Phasen sind ferromagnetisch.

5.2.2.1 Probenvorbereitung durch elektrolytisches Polieren

Die untersuchten Schlitze wurden bei den in Tab. 5 (Kapitel 5.1.2) wiedergegebenen Arbeitsbedingungen vorbereitet. Auch wurde untersucht ob nach dem mechanischen Polieren eine Elektropolierstufe vorgesehen werden muss.

Als Elektropoliergerät wurde das Lectropol (Fa. Struers) eingesetzt. Es wurden drei Elektrolyte (Fa. Struers) für die Probenbearbeitung untersucht.

Die Elektrolyte A2 und A3 bestehen aus Perchlorsäure und organischen Lösungsmitteln (bei A2: Ethanol und 2-Butoxy-ethanol und bei A3: Methanol und 2-Butoxy-ethanol). Der dritte Elektrolyt (E5) enthält Wein- und Essigsäure wie auch Methanol, 2-Butoxy-ethanol, Propan-1-ol, Harnstoff, Cobaltnitrat und Eisen(III)nitrat.

Für die drei Elektrolyte wurden die Parameter Zeit, Strom und Spannungstufe variiert was zu unterschiedlichen Werten der Spannung führte. Wie in der Stromdichte-Potential Kurve (Abb. 36, Kapitel 4.2) dargestellt wurde, ist es wichtig, dass beim Elektropolieren weder das Ätzverfahren noch die Grübchenbildung durch Sauerstoffentwicklung auftreten. Um diese beiden Effekte zu vermeiden, soll die Spannung bei diesen Proben im Bereich zwischen 20 und 40 V liegen. Von den untersuchten Parametern haben sich die in Tab. 7 wiedergegeben für die Probenvorbereitung als optimal erwiesen.

Tab. 7: Optimale Parameter für den Elektropoliervorgang

Elektrolyt	Stufe	Strom/ A	Zeit/ s	erreichte Spannung/ V
A2	3	75	5	36
A3	3	100	5	30
E5	4	60	5	29

Um eine Erwärmung der Probe zu vermeiden wurden die Elektropolierzeiten kurz gehalten. Längere Elektropolierzeiten führten meistens auch zu einem Angriff der Probenoberfläche. Durch Weißlichtinterferometrie konnte gezeigt werden, dass die Abtragsrate zwischen 3 und 5 μm liegt. Um die Dicke der Bearbeitungsschicht beim mechanischen Poliervorgang zu minimieren, wurden die Proben nach der Endpolierung zusätzlich mit OPS (Kolloidales Siliziumdioxid mit Korrosionsschutz) poliert.

Alle drei Elektrolyte haben sich für die Probevorbereitung von TRIP-Stählen als geeignet gezeigt. Dies wurde sowohl anhand von lichtmikroskopischen Aufnahmen als auch von MFM Aufnahmen gezeigt. Alle weiteren Proben wurden daraufhin mit dem Elektrolyt A2 behandelt.

Ein elektropoliertes Flächenschliff wurde markiert und mittels MFM untersucht. In Abb. 59 sind die topografischen und magnetischen Aufnahmen für TRIP-Stahl dargestellt. Bei der Topografie Aufnahme (Abb. 59a) ist kein Gefüge erkennbar, es zeigen sich nur die Spuren des Elektropolierprozesses. Bei der MFM-Aufnahme (Abb. 59b) ist im Flächenschliff die typische Neststruktur der TRIP-Stähle zu sehen. Die weißen Bereiche wurden als Restaustenit identifiziert. Die restlichen Phasen, alle magnetisch, konnten nicht differenziert zugeordnet werden.

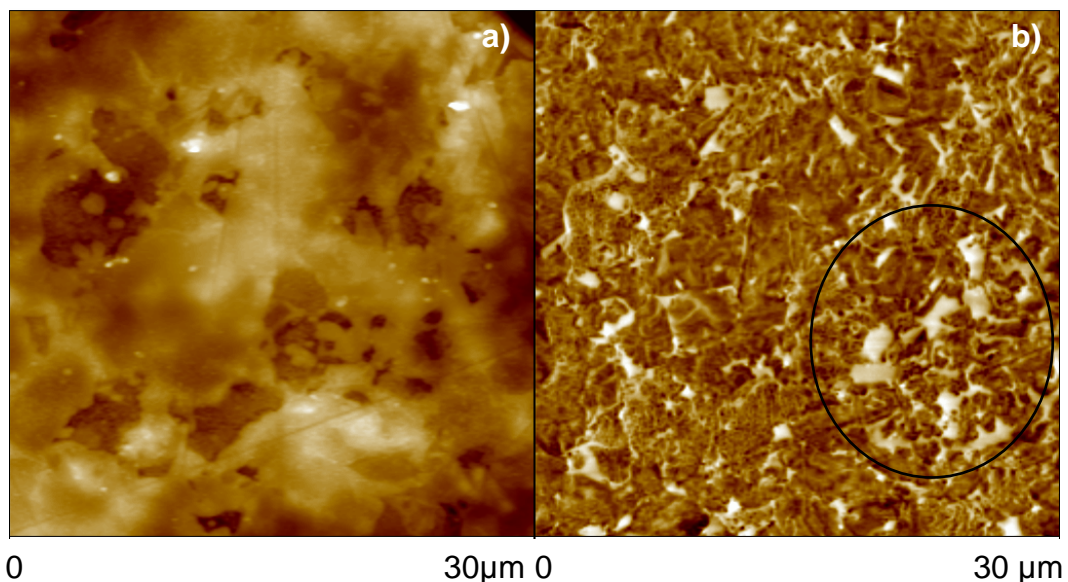


Abb. 59: Topografie (a) und MFM-Aufnahme (b) eines elektropolierten TRIP-Stahls (Flächenschliff)

Vergleich der Ergebnisse mit denen der EBSD

An der markierten Stelle wurden ebenfalls Messungen mit der EBSD durchgeführt. Das 30x30 µm Messfeld wurde mit einer Schrittweite von 0,3 µm abgescannert. In Abb. 60 wird die räumliche Verteilung der gefundenen Phasen wiedergegeben. Die grünen Bereiche werden als Restaustenit identifiziert, die roten als Ferrit und die weißen können nicht zugeordnet werden. Bei den einzelnen Messpunkten, die als Restaustenit indiziert wurden, konnte es sich wegen der schlechten Beugungsmusterqualität auch um Ferrit handeln, der fehlerhaft als Restaustenit indiziert wurde.

Die eingekreiste Stelle (Abb. 59b und 60) zeigt die typische Neststruktur der Flächenschliffe bei TRIP-Stahl.

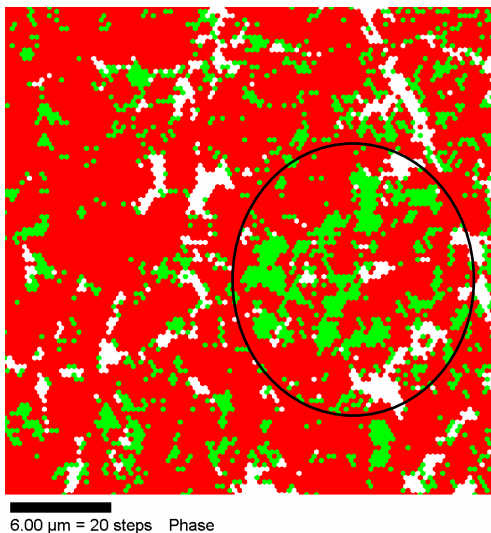


Abb. 60: Phasenabbildung für die in Abb. 59 dargestellte Messstelle beim TRIP-Stahl. Rot: Ferrit, grün: Restaustenit, weiß: nicht zuordbar

Vergleich der Ergebnisse mit denen der Lichtmikroskopie

Eine systematische vergleichende Untersuchung sollte an dem TRIP-Stahl durchgeführt werden. Hierzu sollten Messungen mit EBSD, MFM und Lichtmikroskopie an der selben Stelle vorgenommen werden. Eine systematische ortsgebundene Untersuchung war nicht möglich. Für die lichtmikroskopischen Untersuchungen ist eine Anätzung des Gefüges erforderlich. Eine Messung mittels EBSD an angeätzten Proben ist jedoch aufgrund von Abschattungseffekten und daraus resultierender schlechten

Beugungsmusterqualität nicht möglich. Eine Anätzung der Probe nach der Messung mit EBSD konnte nicht durchgeführt werden, da die gemessene Oberfläche durch die Messung mit C belegt wird, wodurch ein Nitalangriff verhindert wird.

Der Vergleich der Ergebnisse von MFM und Lichtmikroskopie wurde in diesem Fall an einem Längsschliff gemacht. Die Probe wurde elektroliert und mit Nital angeätzt. In Abb. 61a ist die Oberflächentopografie der angeätzten Probe wiedergegeben.

Wie in Kapitel 3.3 erläutert wurde, ist für eine Messung mittels MFM eine Differenzierung zwischen Topografie und Magneteigenschaften erforderlich, wie es im „Lift“ Modus erreicht wird [115]. Bei einem Vergleich von den Ergebnissen in Abb. 61a und b kann ein Einfluss der Topografie bei der Messung mit MFM ausgeschlossen werden. Das markierte Korn, das in dem Topografiebild hoch liegt, wird in der MFM-Aufnahme als magnetischer Bereich identifiziert. Bei einem topografischen Einfluss wäre dieser Bereich als nicht-magnetisch identifiziert worden.

Bei der anschließenden Untersuchung mittels Lichtmikroskopie (siehe Abb. 62) konnte das markierte Korn dem Martensit zugeordnet werden. Martensit erschien nach der Nital-Ätzung im lichtmikroskopischen Bild braun.

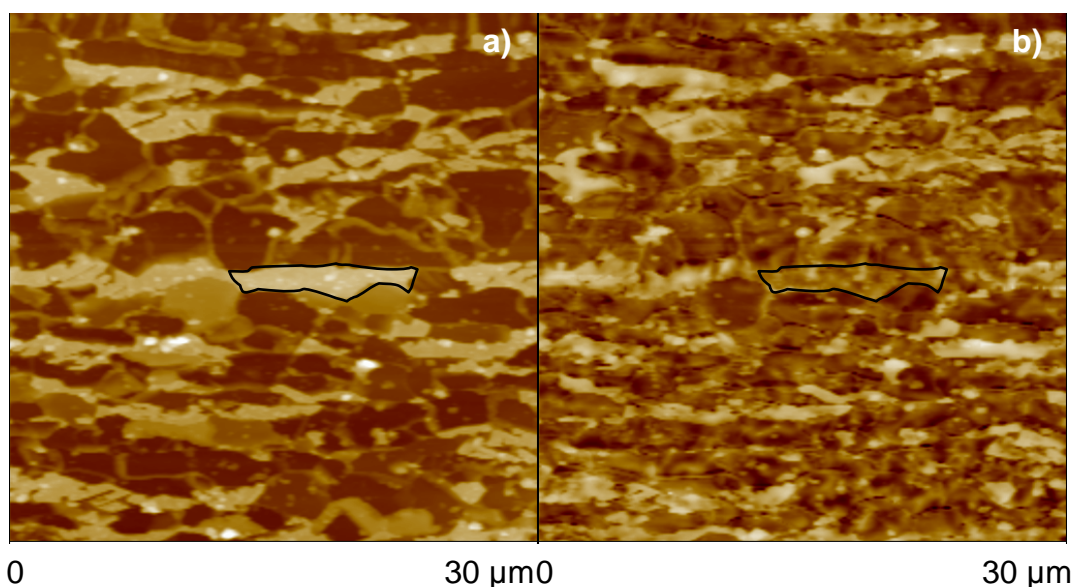


Abb. 61: Topografie (a) und MFM-Aufnahme (b) einer elektrolierten und angeätzten Probe eines TRIP-Stahls (Längsschliff)

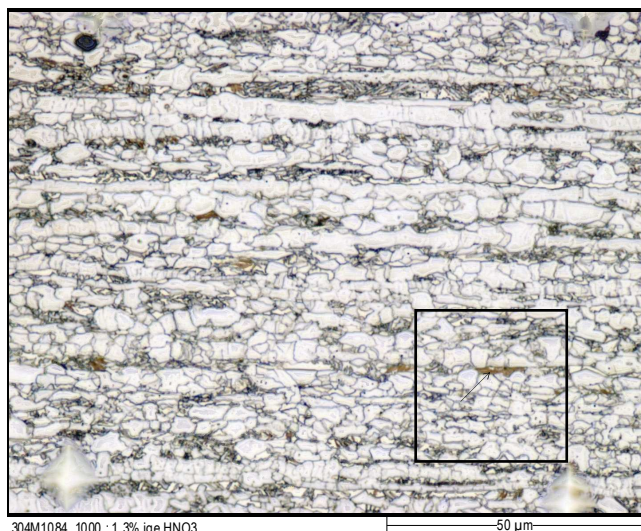


Abb. 62: Lichtmikroskopische Aufnahme des in Abb. 61 dargestellten TRIP-Stahls

Die vergleichenden MFM und EBSD Messungen wurden an unangeätzten Proben gemacht, diese der Lichtmikroskopie an angeätzten Proben. Als nächstes sollte der Einfluss des Ätzvorgangs auf die Ergebnisse von MFM-Messungen untersucht werden. Die Untersuchungen wurden an einem mechanisch polierten Flächenschliff, der anschließend mit dem Elektrolyt A2 elektropoliert wurde (siehe Parameter in Tab. 7), durchgeführt. Dazu wurde eine 100x100 µm große Stelle mit vier Vickers-Eindrücken markiert. Die erhaltenen Topografie- und MFM-Aufnahmen sind in Abb. 63 wiedergegeben. In der topografischen Aufnahme ist der Eindruck im oberen rechten Bildteil zu sehen. Dabei ist nach dem Elektropolieren eine Gefügezuordnung nicht möglich. Bei der MFM Aufnahme dahingegen war eine Restaustenitbestimmung (weiße Bereiche) schon möglich.

Die Probe wurde ca. 7 s mit Nital angeätzt. In Abb. 64 sind die Ergebnisse nach dem Ätzprozess wiedergegeben. In der Aufnahme der Oberflächentopografie (Abb. 64a) ist das Gefüge zu erkennen. Eine Zuordnung des Ferrits ist hier möglich (dunkle Bereiche). Im MFM-Bild (Abb. 64b) konnten die Bereiche, die in Abb. 63b als Restaustenit identifiziert wurden, an den gleichen Stellen wieder gefunden werden. Der Ätzvorgang hatte somit keinen Einfluss auf die MFM-Aufnahme.

Der Vorteil des Ätzprozesses ist, dass gleichzeitig Informationen über die Oberflächentopografie und über die magnetischen Eigenschaften erhalten

werden können. Ein Beispiel ist der in Abb. 64 markierte Bereich. In der topografischen Aufnahme findet man diesen Bereich als ein einziges Korn. In der MFM-Aufnahme entspricht dieses Korn aber zwei Phasen, einer magnetischen und einer nicht-magnetischen (Restaustenit). So kann festgestellt werden, ob der Restaustenit als einzelner Korn vorhanden ist oder als Teil eines Martensit- oder Bainitkorns vorliegt.

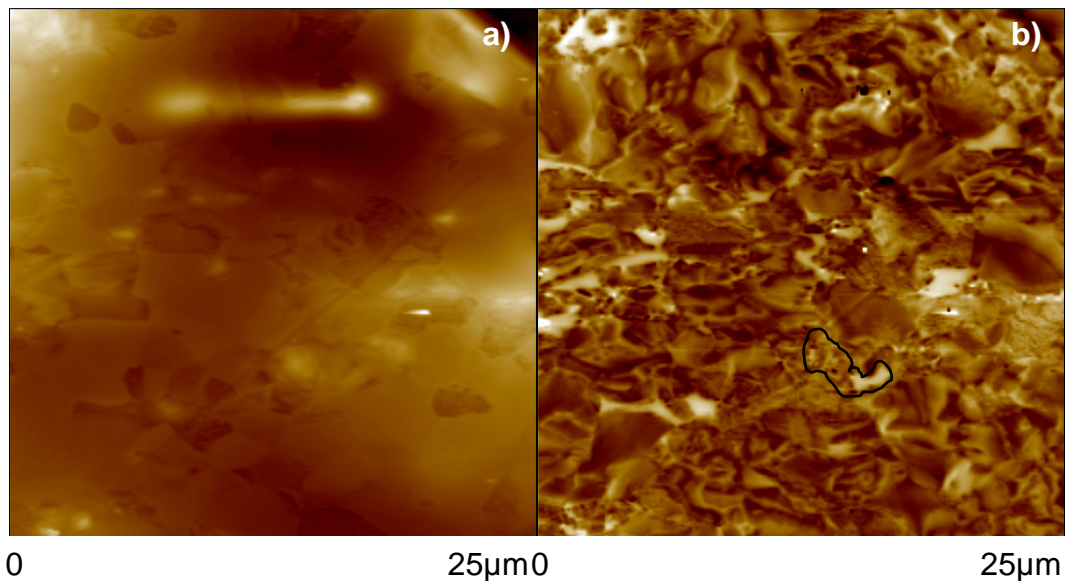


Abb. 63: Topografie (a) und MFM-Aufnahme (b) eines elektrolierten TRIP-Stahls (Flachenschliff)

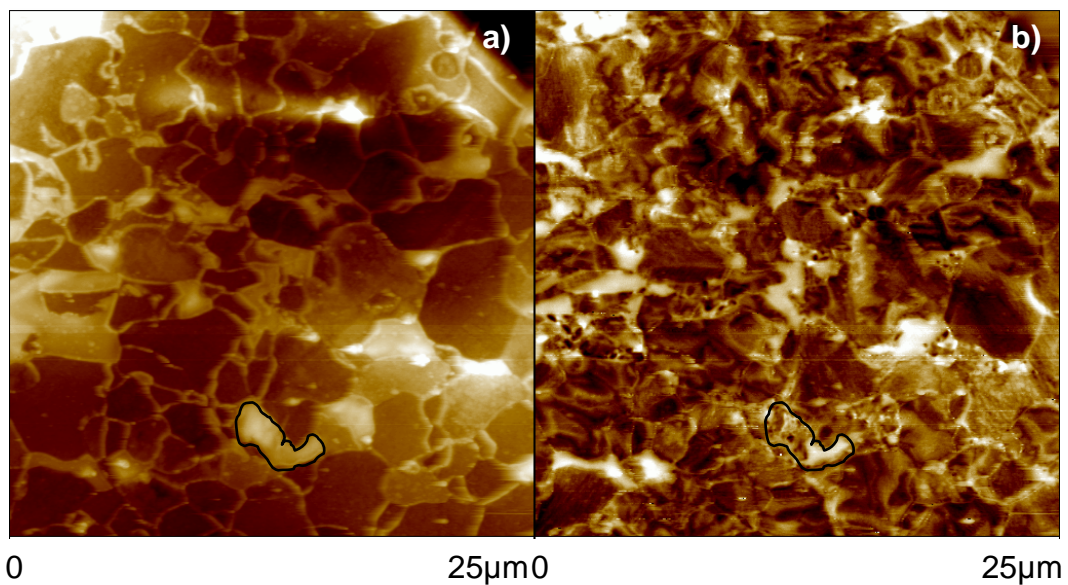


Abb. 64: Topografie (a) und MFM-Aufnahme (b) eines elektrolierten und angeätzten TRIP-Stahls. Gleiche Messstelle wie bei den in Abb. 63 wiedergegebene Ergebnissen

5.2.2.2 Probenvorbereitung durch mechanisches Polieren

Durch mechanisches Polieren findet in der Probenoberfläche eine Erhöhung der Versetzungsdichte statt. Die nach dem Polieren entstandene Schmierschicht besteht aus Teilen des abgetragenen Materials sowie aus Oxidationsprodukten und Suspensionsrückständen. Das sichtbar gemachte Gefüge ist somit nicht das des unbeeinflussten Materials und seine Eigenschaften sind nicht die des Materials unterhalb dieser Bearbeitungsschicht.

Der Einfluss der Bearbeitungsschicht bei Magnetmessungen wurde für den Fall des TRIP-Stahls getestet. Zur Untersuchung der Möglichkeit einer Bestimmung von Restaustenit in mechanisch polierten Proben wurden zwei unterschiedliche Poliergänge durchgeführt. Um die Bearbeitungsschicht zu minimieren oder sogar zu entfernen wurde nach dem Polieren ein Ätzworgang mit Nital durchgeführt. In Abb. 65 werden die Topografie und eine MFM-Aufnahme eines Längsschliffes wiedergegeben, der mit der Routinepräparation (siehe Tab. 5 Kapitel 5.1.2) erhalten wurde. Bei der Aufnahme der Topografie (Abb. 65a) können die dunklen Bereiche dem Ferrit zugeordnet werden und die hellen dem Restaustenit (als Einzelkorn oder als Teil der Bainitkörner) und dem Martensit. In der MFM-Aufnahme (Abb. 65b) sind komplexe Magnetstrukturen zu sehen und eine Restaustenit-Bestimmung ist hier nicht möglich [116].

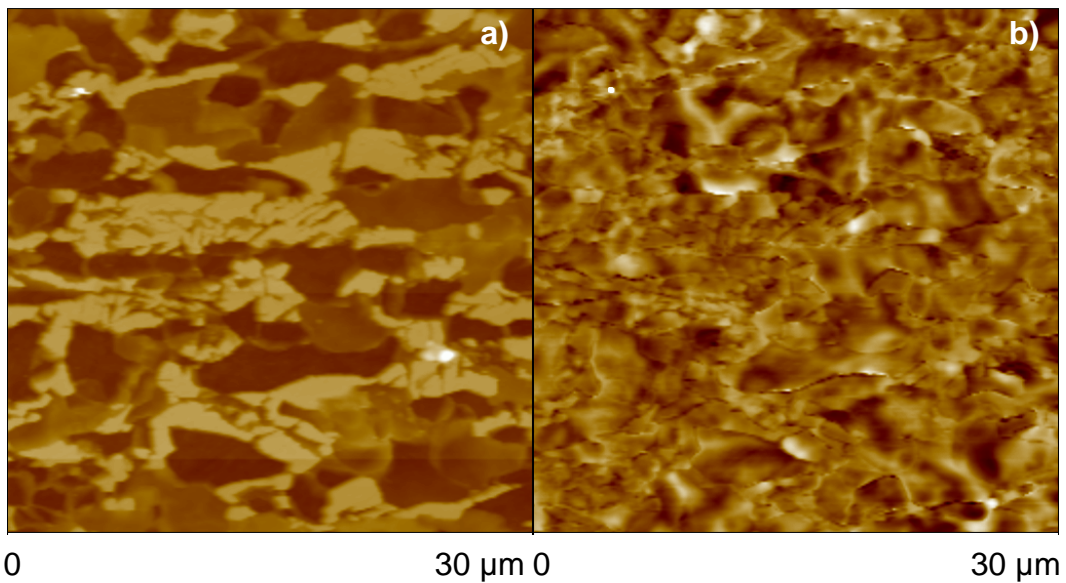


Abb. 65: Topografie (a) und MFM-Aufnahme (b) eines mit 1 µm Diamantpaste mechanisch polierten TRIP-Stahls (Längsschliff)

Der zweite Poliergang wurde wie in Tab. 8 wiedergegeben, durchgeführt. Die Herstellung dieses Schliffes wurde bei der Fa. Buehler (Düsseldorf) vorgenommen.

Der Hauptunterschied zu dem Poliervorgang, der für die Abb. 65 wiedergegebenen Ergebnisse verwendet wurde, lag im Einsatz einer Feinpolierung mit Al_2O_3 . Die Rauheits- und die Deformationszone verringern sich nämlich mit der Körnung des Poliermittels (siehe Kapitel 4.1). Daher ist zu erwarten, dass bei einer Endpolierung mit Al_2O_3 eine geringere Bearbeitungsschicht erhalten wird.

Tab. 8: Präparationsparameter beim mechanischen Polieren

Vorgang	Tuch	Abrasive Typ	Druck/N	Zeit
Planschleifen	SiC Papier	P120	35	1,30 min
	SiC Papier	P320, 600,1000	35	1 min
Zwischenstufe		3 µm Diamantsusp.	35	1,30 min
End-Politur	Veltex Blue	Al_2O_3 (Masterprep)	35	1,20 min
Polierätzung		3% Nital		5 sec
End-Politur	Veltex Blue	Al_2O_3 (Masterprep)	35	1,20 min

In Abb. 66 werden die Topografie und eine MFM-Aufnahme für einen mit Al_2O_3 mechanisch polierten TRIP-Stahl wiedergegeben. Obwohl die MFM-Aufnahme noch immer eine komplizierte Magnetstruktur zeigt, ist ein Restaustenitkorn deutlich zu erkennen (mit einem Pfeil markiert). Topografische Einflüsse bei der Magnetmessung können ausgeschlossen werden, da dieses Korn in der gleichen Höhe wie die restlichen hellen Körner liegt.

Die hier erhaltenen Ergebnisse belegen wiederum die Notwendigkeit eines Elektropolierprozesses für die Bestimmung von Restaustenit in TRIP-Stählen.

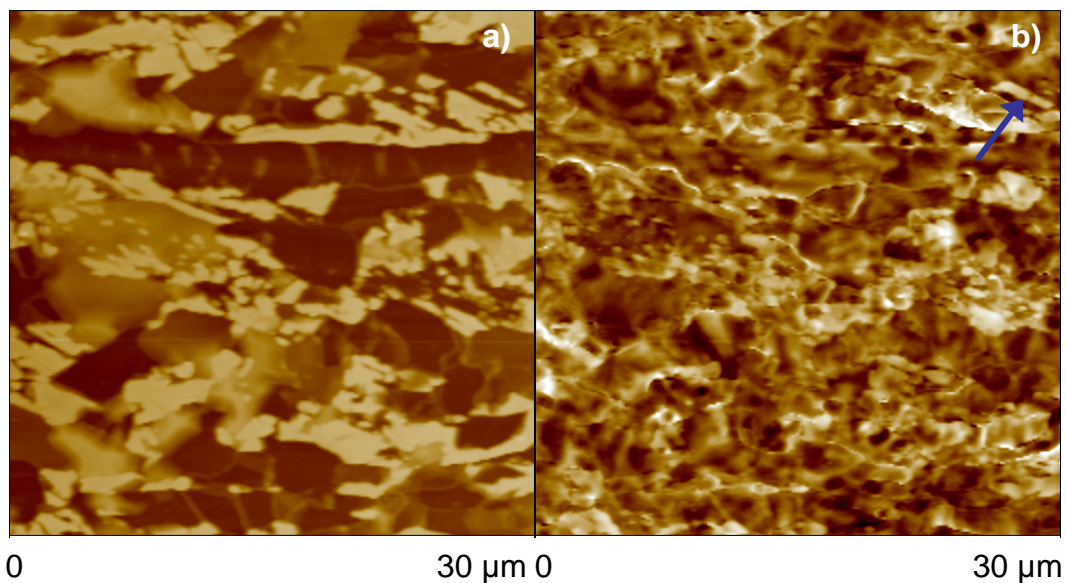


Abb. 66: Topografie (a) und MFM-Aufnahme (b) eines mit Al_2O_3 mechanisch polierten TRIP-Stahls (Längsschliff)

Der Einfluss der Bearbeitungsschicht erwies sich als entscheidend bei Magnetmessungen mittels magnetischer Kraftmikroskopie. Um die Natur dieser Bearbeitungsschicht darzustellen wurde eine Dualphasenstahl-Probe mit Hilfe der „Focused Ion Beam“ (FIB) Technik untersucht [117].

Die Messungen mit der FIB-Technik wurden bei der Fa. Bosch (Stuttgart) durchgeführt. Die Aufnahmen wurden mit einem FIB200 der Fa. FEI erhalten. Bei den Messungen betrug die Beschleunigungsspannung 30 kV und als Ionenquelle wurde eine Ga^+ -Quelle eingesetzt. Da der Ionenstrahl außer Atomen und Ionen auch Sekundärelektronen erzeugt, kann das FIB nicht nur

zum lokalen Sputtern der Probe (Ionenätzen) eingesetzt werden sondern es kann auch die Oberfläche direkt abgebildet werden.

In Abb. 67 ist die für eine mechanisch polierte Oberfläche erhaltene FIB-Aufnahme wiedergegeben. Eine Vergrößerung aus dem in Abb. 67a wiedergegebenen Bereich (Abb. 67b) zeigt die Existenz einer Bearbeitungsschicht mit einer Dicke zwischen 20 und 40 nm auf. Eine Auflösung der Mikrostruktur dieser Bearbeitungsschicht war nicht möglich.

Bei der FIB-Aufnahme an einer mechanisch polierten und anschließend angeätzten Oberfläche (siehe Abb. 68) konnte keine Bearbeitungsschicht mehr erkannt werden.

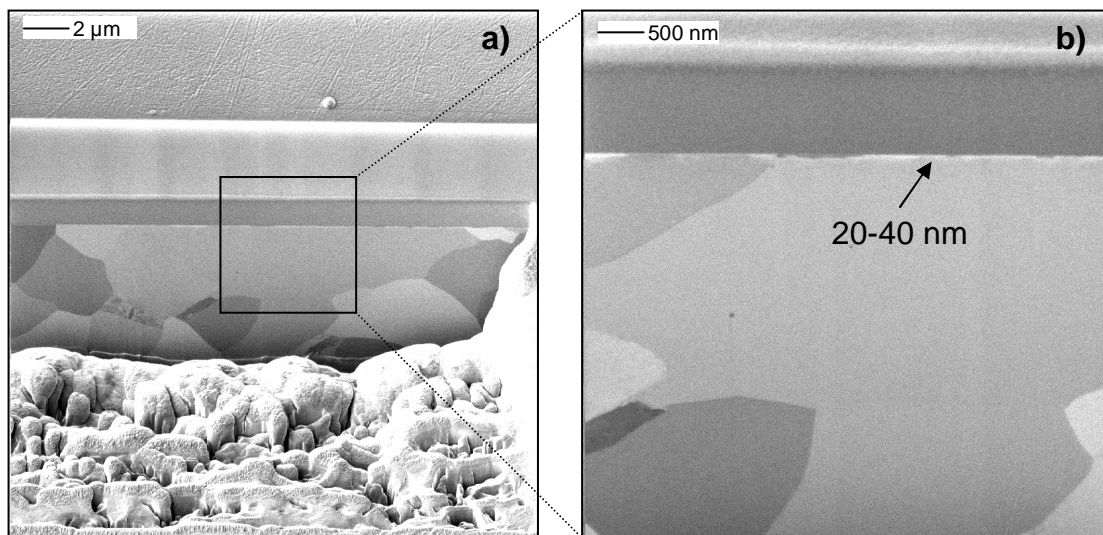


Abb. 67: FIB Analyse eines mechanisch polierten Dualphasen-Stahls. Der µm-Balken muss für die vertikale Richtung mit einem Faktor 1,41 multipliziert werden

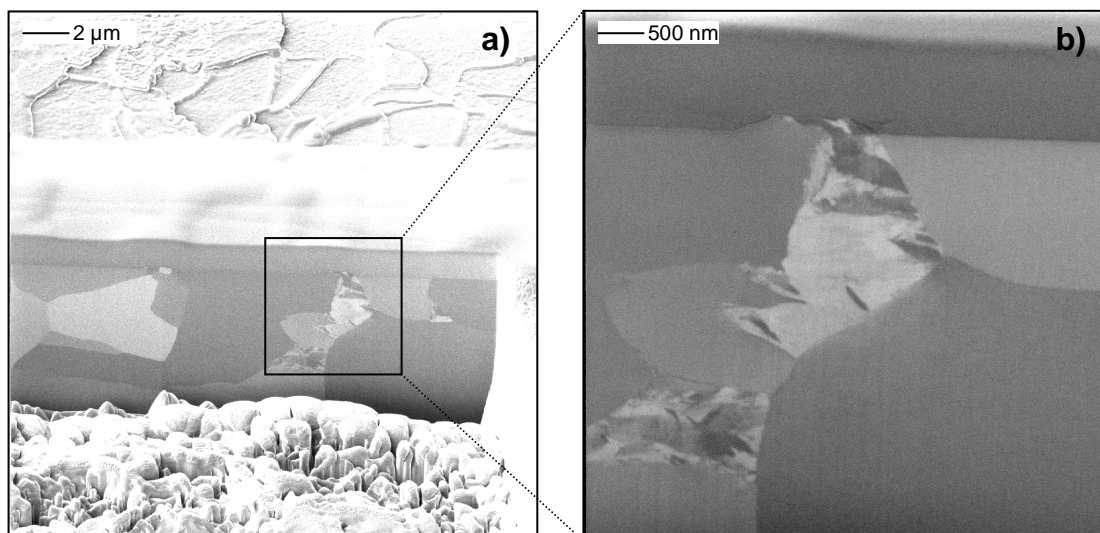


Abb. 68: FIB Analyse eines mechanisch polierten und angeätzten Dualphasen-Stahls. Der µm-Balken muss für die vertikale Richtung mit einem Faktor 1,41 multipliziert werden

5.2.2.3 Probenvorbereitung durch chemisches Glänzen

Als weiteres Probenvorbereitungsverfahren wurde das chemische Glänzen untersucht. Die mechanisch polierte Probe wurde dazu für wenige Sekunden in einer Lösung von HF und H₂O₂ (1:2) eingetaucht. Die so präparierten Proben haben eine wellige Oberfläche und deshalb war dieses Verfahren für unsere Untersuchungen nicht geeignet.

5.2.2.4 Einfluss von Geräteparametern

Wie in Kapitel 3.3 bereits erläutert, wurden die MFM-Messungen im „lift“ Modus durchgeführt. Hierbei wurde während der Messung ein bestimmter, konstanter Abstand zwischen der Spitze und der Probenoberfläche eingehalten. Je größer der Abstand umso kleiner ist der Einfluss der Topografie bei den Magnetmessungen, wobei aber die laterale Auflösung mit zunehmendem Abstand sinkt.

Es ist erforderlich, für jede einzelne Messung den Abstand zwischen Spitze und Probenoberfläche zu optimieren. So sind bei den MFM-Aufnahmen für einen elektropolierten TRIP-Stahl (Flächenschliff) in Abb. 69a und b die Abstände zwischen der Spitze und der Probenoberfläche 50 bzw. 30 nm. Die gleichen Restaustenitkörner konnten bei beiden Aufnahmen gefunden werden.

Die Auflösung in der Aufnahme mit 30 nm Abstand war aber wesentlich besser als bei der Aufnahme mit einem Abstand von 50 nm.

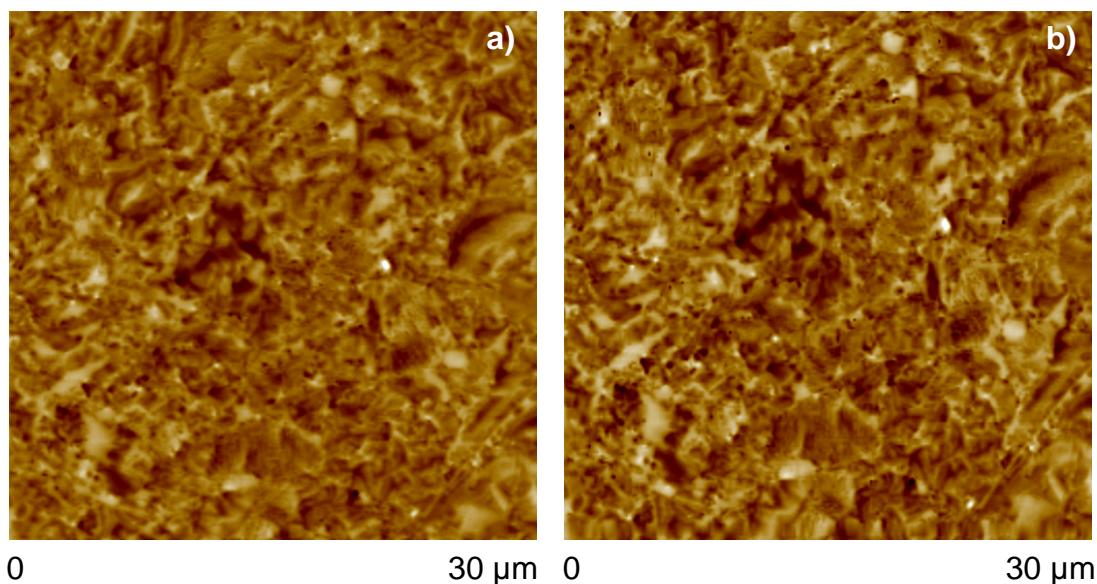


Abb. 69: MFM-Aufnahme (Frequenzbild) für einen TRIP-Stahl (Flächenschliff). „lift scan height“: 50 nm (a), „lift scan height“: 30 nm (b)

5.2.3 Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass die Rasterkraftmikroskopie im magnetischen Modus für die Bestimmung von Austenit in Stahlgefügen eingesetzt werden kann. Durch Einsatz eines Bildbearbeitungsprogramms ist eine Quantifizierung des Austenitsanteils in Gefügen möglich.

Bei der Bestimmung von Austenit in Duplex-Stahl wurde als Vergleichsmethode die EBSD verwendet. Es konnte festgestellt werden, dass die Untersuchungsergebnisse beider Methoden übereinstimmen. Ein deutlicher Vorteil der MFM gegenüber EBSD liegt in der kürzeren Messzeit der MFM.

Um eine Elementverteilung bei den verschiedenen Phasen für den Duplex-Stahl zu bestimmen, wurden Analysen mittels TOF-SIMS und ESMA durchgeführt. Wie in Kapitel 2.1 schon beschrieben, war eine Anreicherung von Ni und Mn im Austenit und von Cr, Si und Mo im Ferrit zu erwarten. Die Körner, die laut dieser Elementanreicherung als Austenit identifiziert wurden, sind auch diejenigen, die mittels MFM als nicht-magnetische Bereiche erscheinen.

Für Duplex-Stähle konnte gezeigt werden, dass zur Bestimmung des Austenit-Anteils eine elektrolytische Polierung nicht erforderlich ist. Der in Duplex-Stählen enthaltene Austenit wird durch Legierungselemente stabilisiert. Um zusätzlich eine Information über die Orientierung der Ferritkörner zu erhalten, war aber eine Elektropolierung erforderlich.

Die ersten Untersuchungen an elektropolierten TRIP-Stählen zeigten, dass die Rasterkraftmikroskopie im MFM-Modus für die Identifizierung von Restaustenit geeignet ist. Eine Zuordnung der einzelnen Phasen ist nicht möglich, da sich die vorhandenen magnetischen Phasen nicht voneinander unterscheiden lassen. Da aber für die Eigenschaften der TRIP-Stähle die Menge und die Verteilung von Restaustenit entscheidend sind, ist diese Methode für deren Charakterisierung geeignet.

Es wurden auch Untersuchungen an mechanisch polierten Proben durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass für die Bestimmung von Restaustenit in TRIP-Stählen eine mechanische Polierung (Endpolierung mit 1 μm Diamantpaste) nicht geeignet ist. Eine Endpolierung mit Al_2O_3 nach der Polierung mit Diamantpaste führt zwar zu besseren Ergebnissen, ist aber praktisch nicht einsetzbar. Die Ergebnisse der MFM Messungen an mechanisch polierten TRIP-Stählen führten zu der Vermutung, dass die gemessene Oberfläche nicht verformungsfrei war. Um die Bearbeitungsschicht zu charakterisieren, wurden FIB-Untersuchungen an einer mechanisch polierten Probe durchgeführt. Es zeigte sich deutlich, dass eine feine Bearbeitungsschicht vorlag. Die gleichen Analysen wurden an einer mechanisch polierten und anschließend mit Nital angeätzten Probe durchgeführt. Hier konnte keine Bearbeitungsschicht mehr nachgewiesen werden, allerdings stimmten dann die Ergebnisse nicht mehr mit denen der MFM-Messungen überein. Eine mögliche Erklärung liegt in einer Verformung der Oberfläche beim mechanischen Polieren, die zu einer Umwandlung der metastabilen Restaustenitkörner führt.

Da bei der EBSD die Elektronen, die an der Entstehung der Beugungsmuster beteiligt sind, aus einer Tiefe von ca. 100 nm stammen, können mittels dieser Methode nur Messungen an versetzungsfreien Oberflächen durchgeführt werden. Das bedeutet, dass auch für die EBSD ein Elektropoliervorgang erforderlich ist.

Der Abstand zwischen der Spitze und der Probenoberfläche erwies sich ebenfalls als kritisch für MFM-Messungen. Dieser Parameter muss für jede Messung optimiert werden. Obwohl kleine Abstände prinzipiell zu einer besseren Auflösung führen, kann der Abstand nur bis zu ca. 30 nm herabgesetzt werden um nur Einfluss von Magnetkräften zu haben [118].

5.3 Nanoindentierung

Zur Prüfung der Eigenschaften eines Werkstoffes werden in Qualitätskontrollen vielfach Härteprüfungen eingesetzt. Bei den klassischen Härteprüfern (Brinell, Vickers, Rockwell) wird von relativ großen Eindringkörpern und hohen Prüfkräften Gebrauch gemacht [119]. Bei Mikrohärtprüfern wird das Härteprüfgerät mit einem Mikroskop kombiniert und es können hier kleine Prüfkräfte bis 0,01 N verwendet werden. Diese Methoden können bei grobkörnigem Gefüge und Schichten in μm -Bereich verwendet werden, aber für dünnere Schichten und feinkörniges Gefüge werden ihre Ergebnisse durch das Grundmaterial beeinflusst. Die Nanoindentierung bietet die Möglichkeit, lokale Härtemessungen in Nanometerbereich durchzuführen. So können dünne Schichten ohne Einfluss des Grundmaterials problemlos untersucht werden. Auch bei feinkörnigem Gefüge können einzelne Körner indentiert werden. Bei den Härte- und Mikrohärtprüfern wird der von dem Eindringkörper hinterlassene Eindruck ausgemessen und die Härte durch den Quotient der Prüfkraft und der Größe des Eindrucks errechnet. Wie in Kap. 3.2 schon beschrieben wurde, ist beim in dieser Arbeit eingesetzten System eine Härteberechnung nicht möglich. Es können hier nur die Eindrucktiefen gemessen werden und durch Vergleich der Eindrucktiefen wird eine relative Aussage über Härteunterschiede erreicht. Wie in Abb. 70 schematisch dargestellt, ist im Makrobereich eine Eindringtiefe von maximal 1/10 der Schichtdicke erforderlich um keinen Einfluss des Grundmaterials zu haben [120].

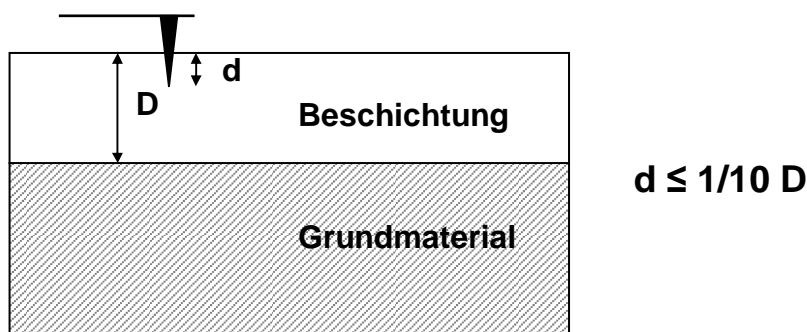


Abb. 70: Maximale Eindringtiefe bei der Makroindenterung

5.3.1 Einsetzbarkeit der Nanoindentierung

Um die Forderungen im Nanobereich zu testen wurden Eindrücke in einen mit Ag beschichteten Si-Wafer durchgeführt.

5.3.1.1 Probenherstellung

Die Beschichtungen mit Ag wurden mittels einer Bedampfungsanlage VERA II (Fa. Inovap) im „Dortmunder OberflächenCentrum“ hergestellt. Als Grundmaterial wurde Si-Wafer eingesetzt. Der Prozess wurde bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-3}$ Pa durchgeführt. Die Abscheiderate betrug 4 nm/s und die erhaltenen Schichtdicken variierten zwischen 20 und 200 nm.

5.3.1.2 Einfluss der Schichtdicke auf die Eindringtiefe

Für diese Untersuchungen wurde das Rasterkraftmikroskop mit einer dreiseitigen, pyramidalen Diamantspitze eingesetzt. Die Federkonstante der Spitze betrug 375 N/m und die Indents wurden mit einer Auslenkung von 1 V (ca. 100 μ N) durchgeführt. Es wurde jeweils eine topografische Aufnahme vor der Indentierung gemacht um Oberflächenfehler, z.B. in Folge von Rauheitsunterschieden, Verschmutzungen usw., auszuschließen. In Bereichen von $3 \times 3 \mu\text{m}$ wurden mit einem Abstand von 1 μm , jeweils vier Indents gemacht. Die Tiefe der Eindrücke wurde im „Off-line“ Modus gemessen. In Abb. 71 werden die Eindrücke und die Tiefenvermessung für die 200 nm dicke Beschichtung wiedergegeben.

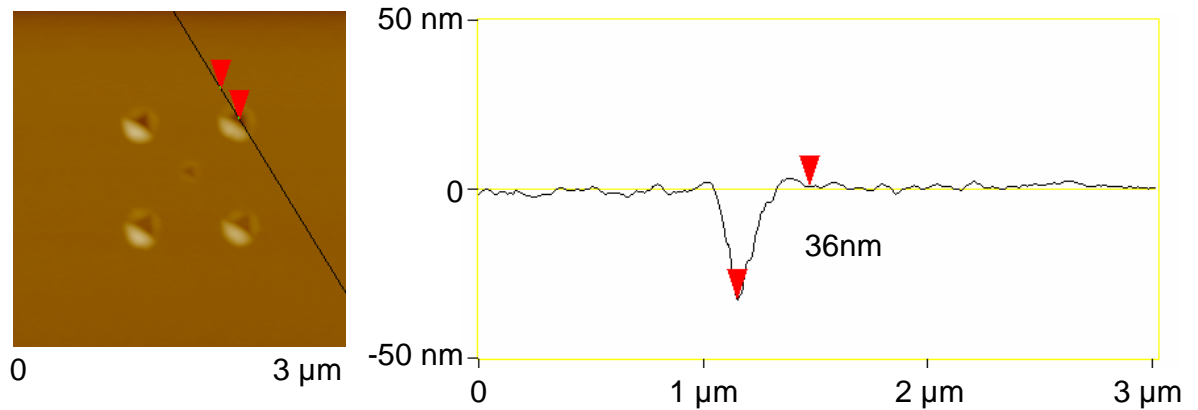


Abb. 71: Topografische Darstellung und Profil von Indents bei einer 200 nm dicken Ag-Schicht auf Si-Wafer

Es wurde in Schichten mit Dicken zwischen 20 und 200 nm indentiert und als Referenz wurden Indents in Si-Wafer und in reinem Ag (99,99 %) durchgeführt. In dem Wafer werden bei einer Auslenkung von 1 V maximal Eindringtiefen von 2 nm erreicht. Bei reinem Ag lag die Eindringtiefe bei 40 nm. Der Einfluss des Grundmaterials (Si-Wafer) bei der Indentierung in Ag wird in Abb. 72 dargestellt. Bei den dünneren Schichten hat das Grundmaterial einen großen Einfluss, der aber mit zunehmender Schichtdicke abnimmt.

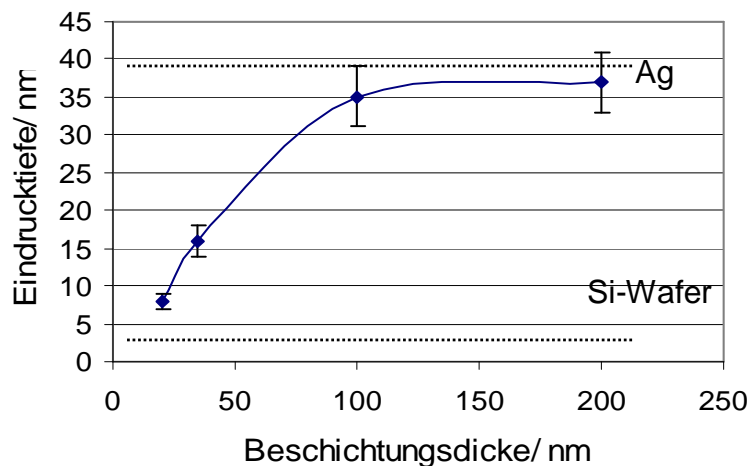


Abb. 72: Einfluss des Grundmaterialies (Si-Wafer) bei der Indentierung im Falle von Ag-Beschichtungen mit verschiedenen Dicken

In Abb. 73 werden die Kraftkurven für Si-Wafer und Si-Wafer mit Ag-Beschichtungen (Dicken zwischen 40 und 200 nm) wiedergegeben. Sie geben die Auslenkung der Spitze gegenüber der vertikalen Bewegung des Scanners wieder. In den Kraftkurven wird die plastische Deformation des Materials durch die Indentierung wiedergegeben. Bei hartem Material (Si-Wafer) stimmen die Belastungs- und Entlastungskurven überein. Bei zunehmender Schichtdicke des weicherer Materials unterscheiden sich beide Kurven zunehmend. Anhand der Belastungs- und Entlastungskurven kann der Einfluss des Grundmaterials beurteilt werden. Die Distanz zwischen der Belastungs- und der Entlastungskurve zeigt, dass ein Teil des Materials beim Indentieren plastisch verschoben wurde.

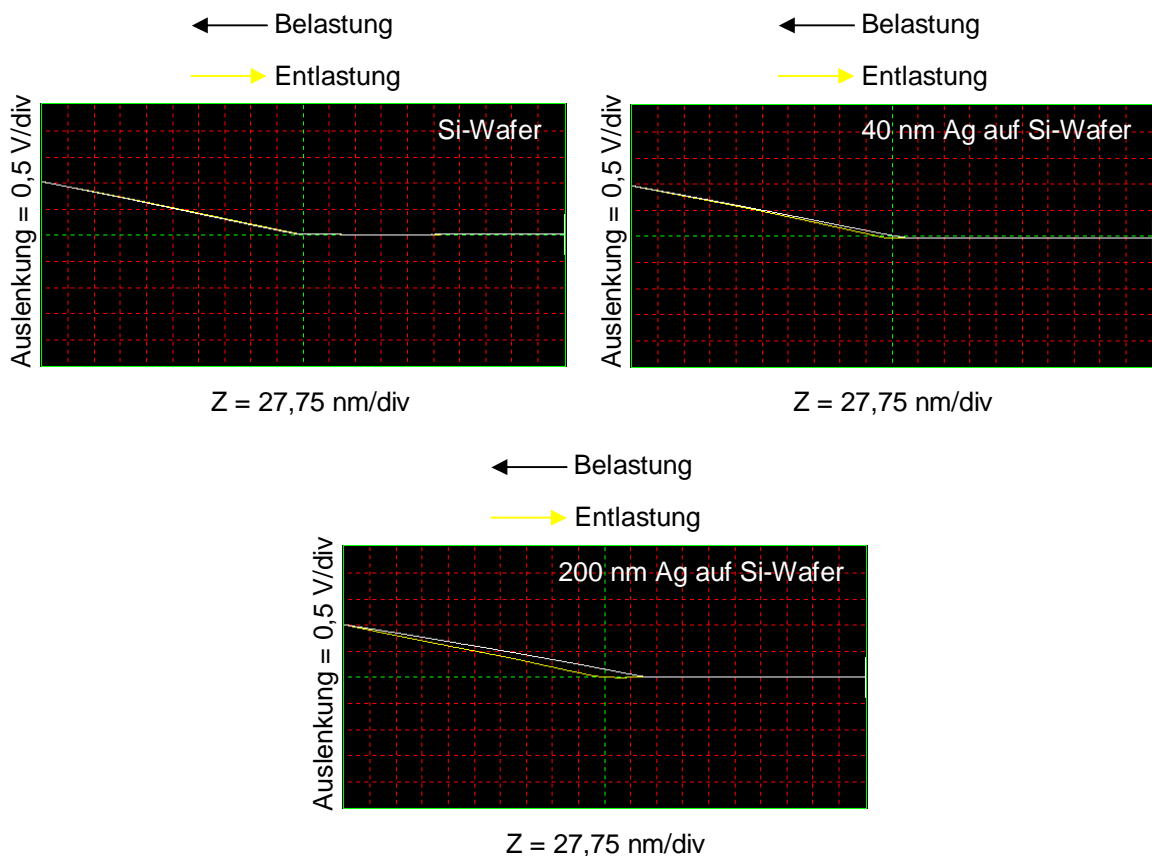


Abb. 73: Kraftkurven von Indents für Si-Wafer und für Si-Wafer mit Ag-Beschichtungen von 40 und 200 nm Dicke

Die gleichen Untersuchungen wurden an einem weichen Material wie Al mit einer harten Beschichtung aus Diamor (tetraedrische vernetzte amorphe Kohlenstoffschicht) durchgeführt. Die Proben wurden im „Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik“ (Dresden) hergestellt.

Die Indents konnten aufgrund der limitierten Kraft des Gerätes bis in eine maximale Schichtdicke von 70 nm durchgeführt werden. In Abb. 74 sind die Indents und deren Profil für eine Schichtdicke von 20 nm Diamor auf Al dargestellt. Die typische „pile-up“ oder Auswürfe von weichem Material auf hartem Grundmaterial sind hier nicht mehr zu sehen. In Abb. 75 sind die Kraftkurven für Beschichtungen zwischen 20 und 70 nm wiedergegeben. Bei dickeren Schichten des harten Materials ist der Einfluss vom weichen Grundmaterial geringer als bei den dünneren Beschichtungen.

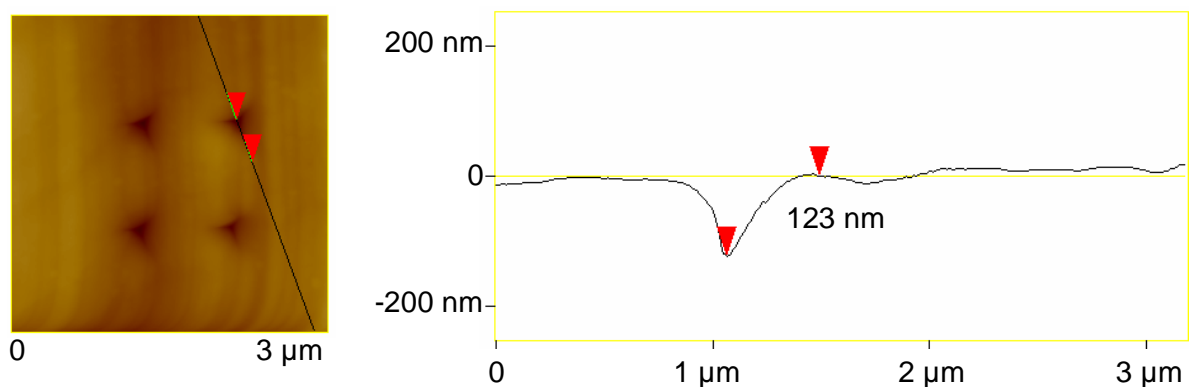


Abb. 74: Topografische Darstellung und Profil von Indents bei einer 20 nm dicken Diamor-Schicht auf Al

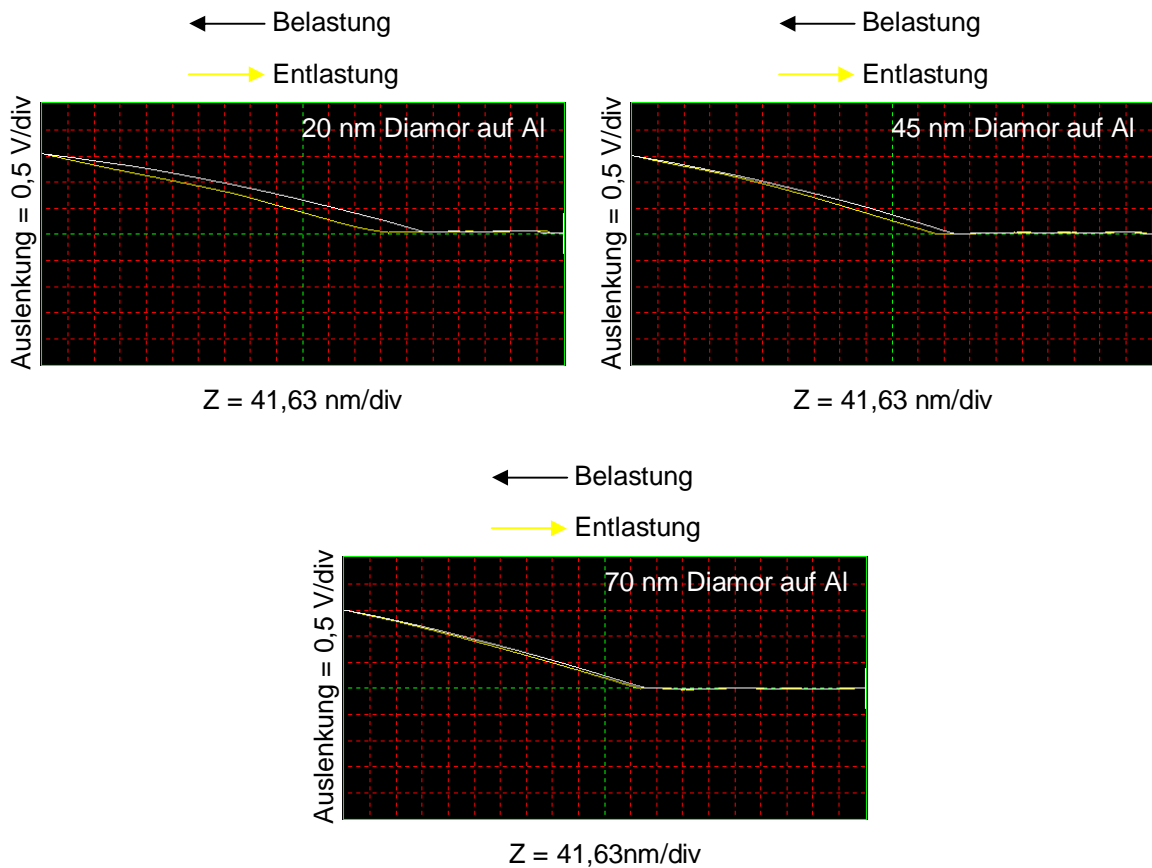


Abb. 75: Kraftkurven für Indents bei Beschichtungen von 20, 45 und 70 nm Diamor auf Al

5.3.2 Reproduzierbarkeit

Um die Reproduzierbarkeit dieses Verfahrens zu untersuchen, wurden mehrere Eindrücke in die Zinkschicht eines feuerverzinkten Stahls durchgeführt. Um einen Einfluss des Grundmaterials ausschließen zu können wurde in Querschliffen indentiert. Bei den Untersuchungen der Reproduzierbarkeit wurde eine weiche Zn-Schicht ausgewählt, um eine Verrundung der Spitze zu vermeiden. In vier Proben wurden Serien von jeweils vier Eindrücken gemacht und ihre Tiefe wurde gemessen. In Abb. 76 wird die erhaltene Reproduzierbarkeit der Eindrücke wiedergegeben.

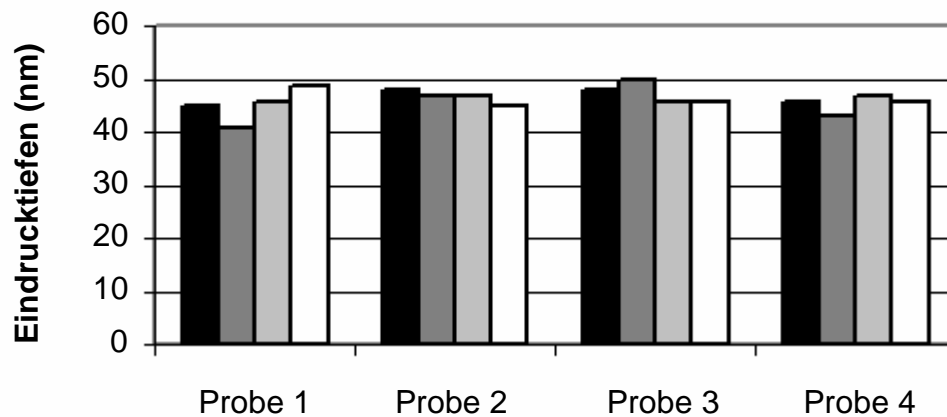


Abb. 76: Reproduzierbarkeit der Indentierung bei einer Zn-Schicht eines feuerverzinkten Stahls

5.3.3 Indentierung in Duplex Stahl

Bei Indents in den unterschiedlichen Orientierungen im Gefüge wurde anhand von MFM-Aufnahmen und Bilder der Kristallorientierung die Abhängigkeit der Härte von der Orientierung untersucht.

Die Indents wurden mit einem Nanoindenter (Fa. Hysitron Inc.) am „Max-Planck-Institut für Eisenforschung“ (Düsseldorf) durchgeführt. Für die Untersuchungen wurde eine konische Spitze eingesetzt und die Indents wurden mit einer Kraft von 2000 μN durchgeführt. In Abb. 77 ist die MFM-Aufnahme mit der genauen Positionierung der Indents und dessen Abbildung mit einer Si-Spitze wiedergegeben. Obwohl mit dem Nanoindenter auch eine Abbildung des Indents möglich ist, konnte mit einer Si-Spitze eine wesentlich bessere Auflösung erreicht werden.

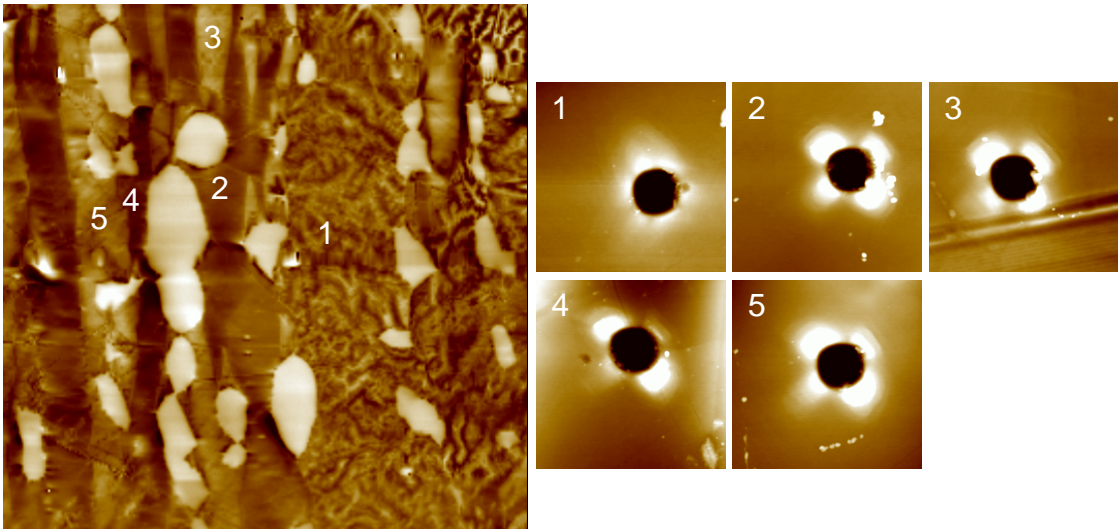


Abb. 77: MFM-Aufnahme eines Duplex Stahls und topografische Aufnahmen der Indents.

Es wurden auch mit dem AFM Diamantcantilever Indents an drei Stellen durchgeführt.

In Tab. 9 sind die mit dem Hysitron Nanoindenter erhaltenen Ergebnisse und die mit dem AFM Diamantcantilever erhaltene Daten wiedergegeben. Es konnte eine Unabhängigkeit der Härte von den untersuchten Orientierungen festgestellt werden, wie es z.B. schon für Nickelbasislegierungen durch Schöberl beschrieben wurde [121]. Obwohl die Härtewerte sehr ähnlich sind, konnten Unterschiede jenach Orientierung klar an den „pile-up“ erkannt werden (siehe Abb. 77). Einen Einfluss der Spitzengeometrie konnte bei konischen Spitzen ausgeschlossen werden und das „pile-up“-Verhalten ist nur von der Orientierung abhängig [122]. Dieses starke anisotrope Auswurfverhalten ist typisch für metallische Legierungen [123].

Tab. 9: Ergebnisse der Härtemessung bei einem Duplex Stahl

Messpunkt	Härte/GPa (Nanoindenter Hysitron)	Eindringtiefe/nm AFM Cantilever
1	5,2	21±2
2	5,0	20±1
3	5,1	
4	5,0	19±1
5	5,1	
Austenit	5,6	

Für die austenitische Phase wurde ein Härtewert von 5,6 GPa gemessen. Es sollte für Austenit eine wesentlich höhere Härte als für Ferrit erwartet werden. Eine mögliche Erklärung der gefundenen Ergebnisse könnte in der Anreicherung bestimmter Elemente im Gefüge liegen. Ni und Mn reichern sich nämlich in den Austenitkörnern an, während Cr, Mo und Si sich in dem Ferrit anreichern. Dabei verringern Ni und Mn die Härte offensichtlich während Cr, Mo und Si sie erhöhen (siehe Tab. 2, Kapitel 2.1). Diese Anreicherungen konnten mittels TOF-SIMS und ESMA nachgewiesen werden (Abb. 54 und 55, Kapitel 5.2.1.2).

5.3.4 Indentierung in TRIP-Stahl

Mit Hilfe der MFM konnte festgestellt werden, dass ein Korn zwei Phasen enthalten kann (siehe Kapitel 5.2.2.1). Als nächstes sollte in die beiden Phasen indentiert werden, um zu sehen ob ein Härteunterschied zwischen Martensit und Restaustenit festgestellt werden kann (siehe Abb. 78). Es wurde mit dem AFM Diamantcantilever bei einer Kraft von ca. 100 μN indentiert.

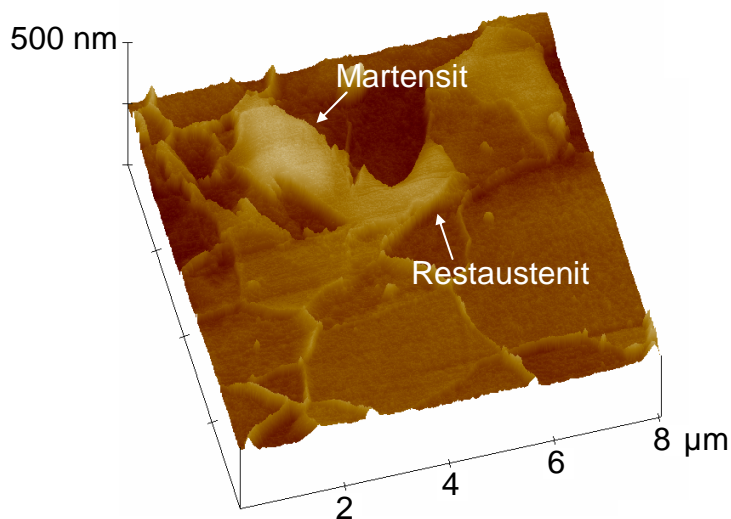


Abb. 78: Dreidimensionale Aufnahme eines elektropolierten TRIP-Stahls. Das markierte Korn enthält zwei Phasen

Es konnte aber die Eindringtiefe in Restaustenit nicht bestimmt werden, da durch das Aufbringen der Indentierungskraft eine Umwandlung von Restaustenit in Martensit und somit eine Umformung erfolgte. Die Umwandlung von

Restaustenit in Martensit während der Indentierung führt nämlich zu einer Volumenzunahme, wodurch eine Messung der Eindringtiefe unmöglich wird. Furnemont et al [124] beschrieben diesen Effekt anhand von Aufnahmen von Last-Eindringtiefe Kurven. Die Nähe von Martensit und Restaustenit reduziert den TRIP-Effekt, da Martensit Druck auf Restaustenit ausübt und dieses zu einer Beschleunigung der Umwandlung führt [125,126]. In Abb. 79 ist die Restaustenitphase vor und nach der Indentierung in einer dreidimensionalen Aufnahme dargestellt. Die Probenoberfläche wurde mit der gleichen Diamantspitze abgescant, die auch für die Indentierung eingesetzt wurde. Die Rauheit hat durch die Indentierung deutlich zugenommen, was mit der Volumenzunahme infolge der Umwandlung von Restaustenit in Martensit zusammenhängen könnte.

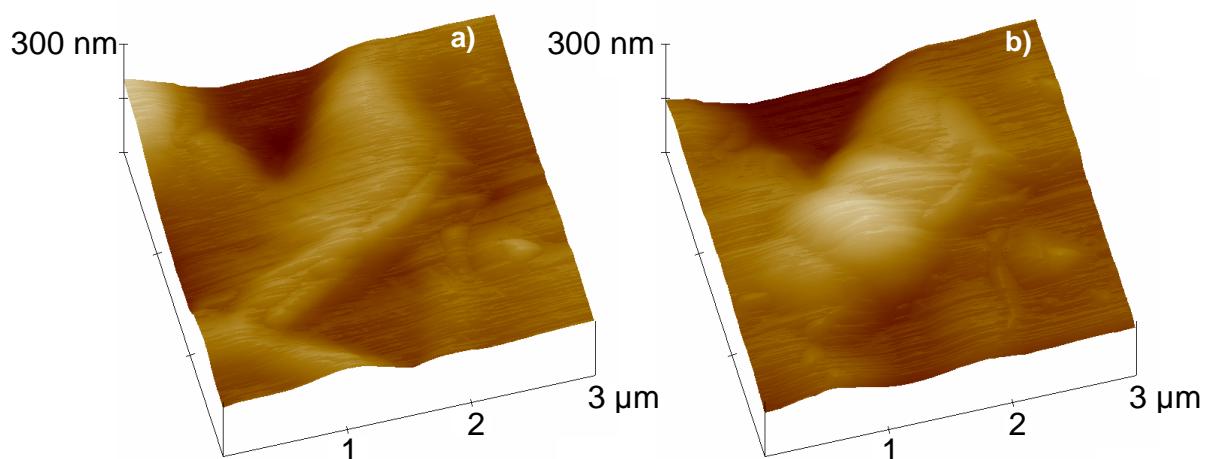


Abb. 79: Dreidimensionale Aufnahme der in Abb. 78 als Restaustenit markierte Stelle vor der Indentierung (a) und nach der Indentierung (b)

Das Auftreten einer Phasenumwandlung konnte mit Hilfe von MFM-Messungen an der gleichen Stelle bewiesen werden (siehe Abb. 80). Die Phase, die in Kapitel 5.2.2.1 (Abb. 64) als Restaustenit (nicht magnetisch) identifiziert wurde, ist nämlich jetzt teilweise magnetisch (Martensit) geworden.

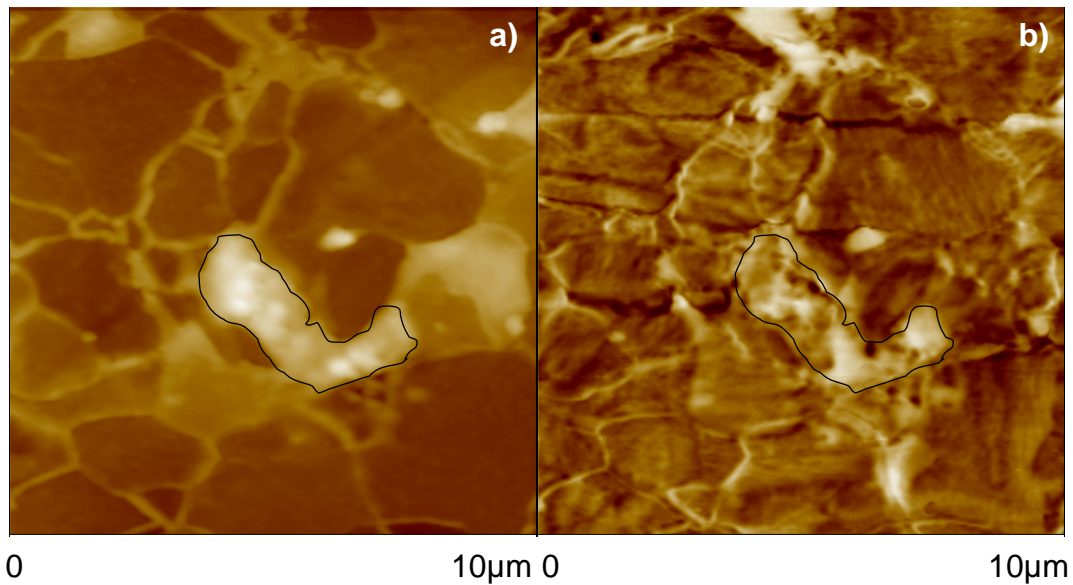


Abb. 80: Topografie (a) und MFM-Aufnahme (b) des untersuchten Korns nach der Indentierung

5.3.5 Zusammenfassung

Durch die Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass bei der Nanoindentierung das Grundmaterial bei dünnen Schichten einen Einfluss hat. Dies gilt sowohl für weiche als auch für harte Beschichtungen. Durst et al [127] entwickelten eine „Finite Elemente“ Simulation um den Einfluss vom Grundmaterial (sowohl harte als auch weiche Matrix) bei Härtemessungen von weichen und harten Partikeln oder Schichten zu messen. Bei weichen Schichten auf einem harten Grundmaterial ist oft um den Eindruck ein ringförmiger „pile-up“ zu sehen. Da mit extrem kleinen Kräften indentiert werden kann, bietet die Nanoindentierung mittels eines Diamantcantilevers die Möglichkeit auch sehr dünne Schichten zu untersuchen, ohne dass ein Einfluss des Grundmaterials auftritt. Dieses leidet aber unter dem Nachteil, dass eine Berechnung der Härte nicht möglich ist.

Bei direkt aufeinander folgenden Messungen kann eine gute Reproduzierbarkeit erreicht werden. Nur dann kann von einem konstanten Spitzenradius, einer konstanten Federkonstante und einer reproduzierbaren Laserpositionierung ausgegangen werden.

Ein Vergleich der Indentierung mit einem Diamantcantilever mit anderen Indentierungsmethoden zeigte, dass in allen Fällen ähnliche Ergebnisse ermittelt werden. So zeigte sich die Indentierung mittels Diamantcantilever als geeignet, um qualitative Härteunterschiede zwischen Gefügeteilen oder Beschichtungen festzustellen. Sollten allerdings quantitative Messungen erforderlich sein, wäre der Einsatz eines Nanoindenters erforderlich.

Die Nanoindentierung bei einzelnen Körnern bietet ebenfalls die Möglichkeit lokale Effekte im Mikrobereich zu erklären.

5.4 Anwendung

5.4.1 Thermische Behandlung von TRIP-Stählen

Die Stabilität des Restaustenits bei einer thermisch behandelten Probe wurde untersucht. Es wurde ein Längsschliff von einer TRIP-Stahlprobe (siehe Tab. 4 Kapitel 5.1.1) mit mechanischer Polierung und anschließender Elektropolierung behandelt (siehe Kapitel 5.2.2.1). Die Probe wurde anschließend mit 3 % Nital ca. 7 s geätzt. Eine Stelle von 100x100 µm wurde markiert, um die MFM-Untersuchungen an der gleichen Stelle vor und nach der Behandlung durchführen zu können. Die Ergebnisse der MFM-Messung sollten mit denen der XRD verglichen werden.

Die XRD-Analysen wurden mit einem D8 Discover (Fa. BrukerAXS) gemacht. Es wurde eine Co-Röhre verwendet mit einem Röhrenstrom von 30 mA und einer Hochspannung von 35 kV. Der erfasste 2-Theta-Bereich lag zwischen 33°-117° und es wurde eine Blende mit 100 µm Durchmesser eingesetzt. Die Bestimmung des Restaustenitsanteiles wurde nach der Rietveld Methode durchgeführt [128].

In Abb. 81 sind die Topografie- und MFM-Aufnahmen für die elektropolierte Probe des TRIP-Stahls vor der thermischen Behandlung wiedergegeben.

Vor der Behandlung wurde mittels MFM und XRD ein Restaustenitanteil von 13 % (MFM) bzw. 14 % (XRD) gemessen.

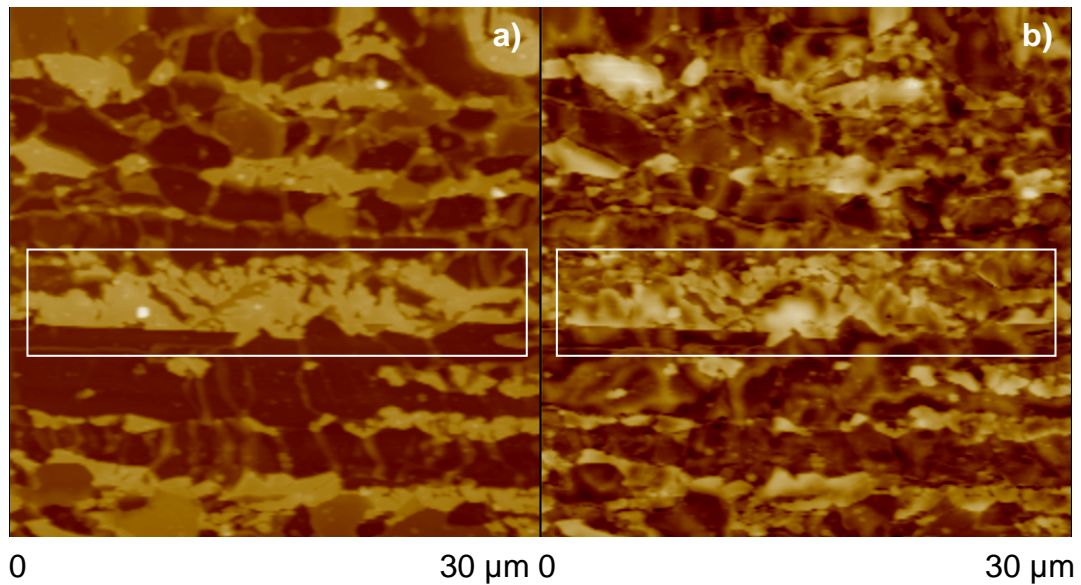


Abb. 81: Topografie (a) und MFM- Aufnahme (b) eines elektropolierten TRIP-Stahls (Längsschliff). Aufnahme vor der thermischen Behandlung

Um durch die thermische Behandlung verursachte Änderungen der Elementenverteilung an der Oberfläche festzustellen, wurden Analysen mittels XPS vor und nach der Wärmebehandlung durchgeführt. Die Analysen wurden mit dem Gerät Quantum 2000 (Fa. Physical Electronics) durchgeführt. Die Hochspannung betrug 15 kV und der Strahldurchmesser war 100 µm. Die Messungen wurden in einem Winkel von 45° durchgeführt. In Abb. 82 ist das mittels XPS erhaltene Tiefenprofil für die Probe vor der thermischen Behandlung wiedergegeben.

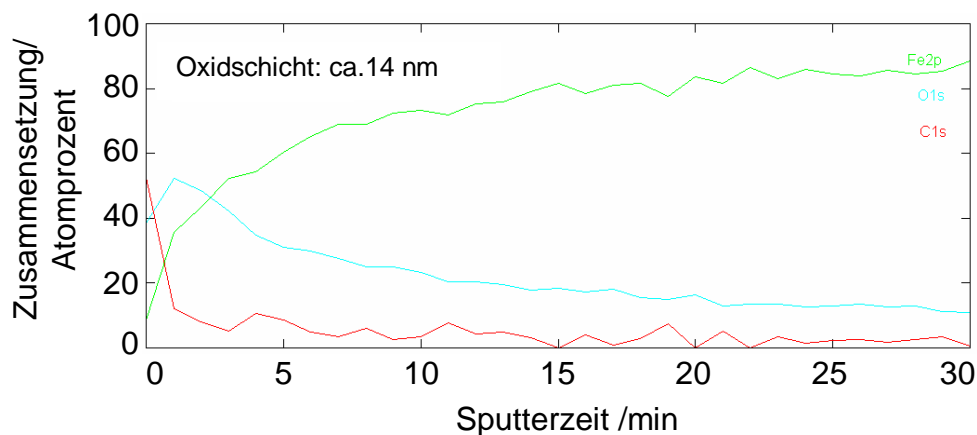


Abb. 82: Mittels XPS gemessenes Tiefenprofil vor der thermischen Behandlung der TRIP-Stahlprobe

In Abb. 83a wird der zeitliche Temperaturverlauf des Wärmebehandlungsprozesses wiedergegeben. Die thermische Behandlung wurde unter H_2 -Atmosphäre durchgeführt, um eine Oxidation der Probe zu vermeiden. In Abb. 83b sind die bei den unterschiedlichen Anlasstemperaturen stattfindenden Prozesse zusammengefasst. Die einzelnen Temperaturbereiche sind von den Legierungselementen und der Erwärmungsgeschwindigkeit abhängig [22].

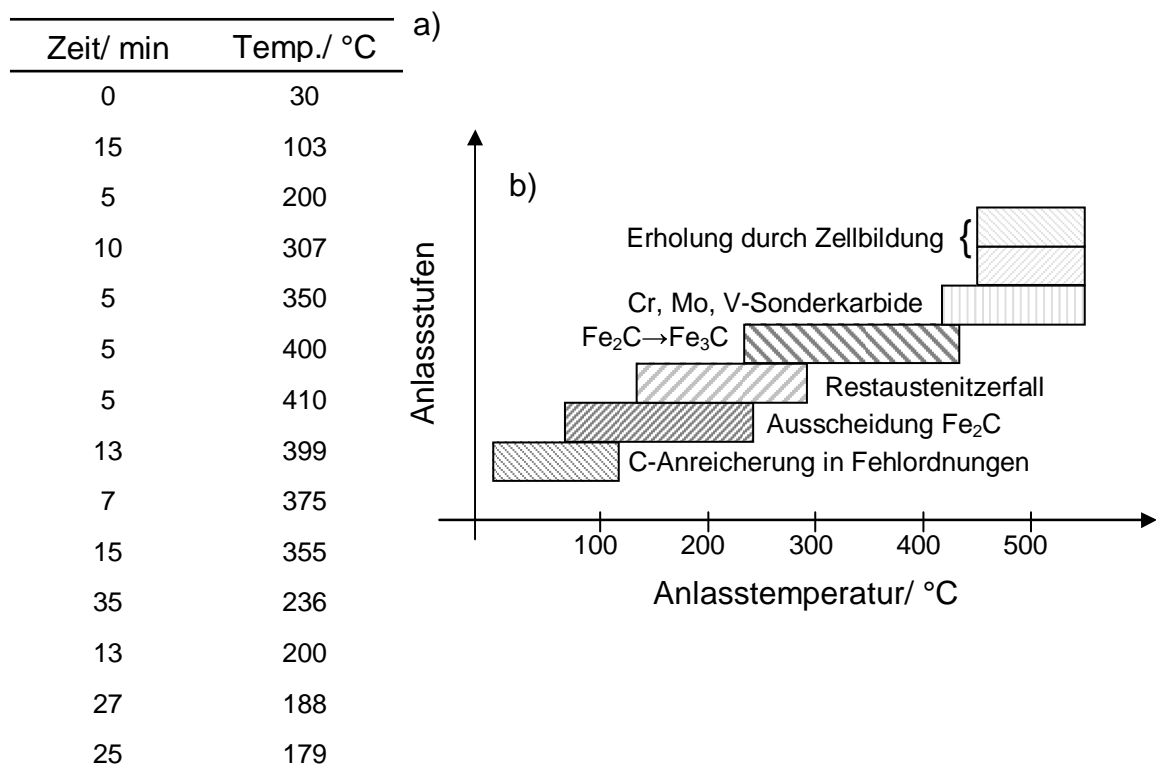


Abb. 83: Zeitlicher Temperaturverlauf der untersuchten Probe (a) und Änderung des Gefüges (b)

Nach der thermischen Behandlung wurden erneut MFM- und XRD-Messungen durchgeführt, um die Änderung des Restaustenitanteils zu untersuchen. Die MFM-Messung zeigt, dass nach dem thermischen Prozess kein Restaustenit mehr vorhanden ist (Abb. 84b). Die topografischen Bilder vor (Abb. 81a) und nach (Abb. 84a) der Behandlung zeigen zwar keine prinzipielle Änderung in der Struktur. Innerhalb des Restaustenits aber scheiden sich Karbide aus, was zu

einer Gefügeänderung führt. Das so entstandene Gefüge kann dem Bainit oder dem Ferrit zugeordnet werden.

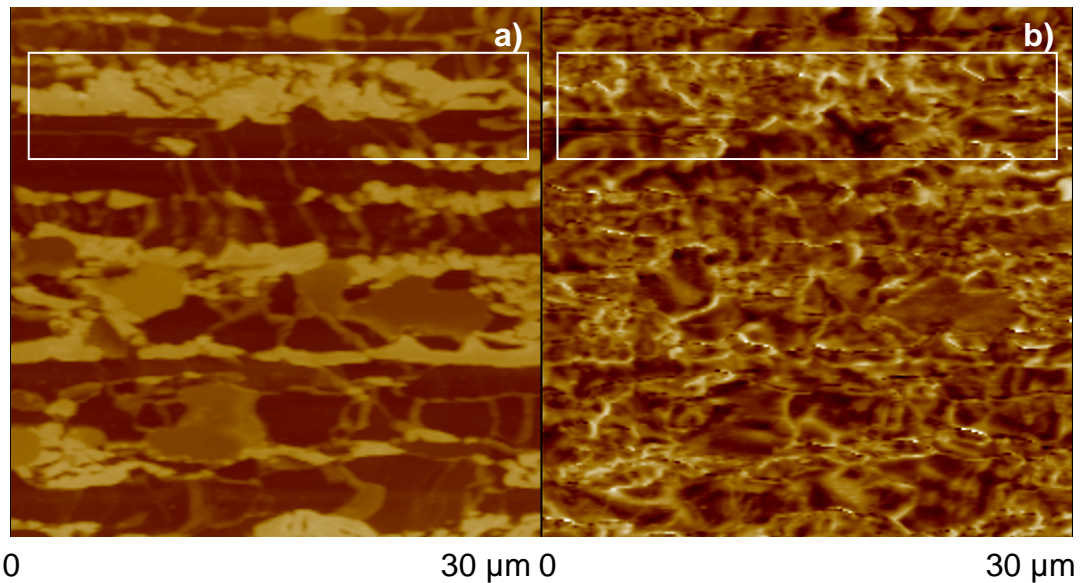


Abb. 84: Topografie (a) und MFM- Aufnahme (b) eines elektropolierten TRIP-Stahls (Längsschliff). Aufnahme nach der thermischen Behandlung

Nach den XRD-Analysen war nach der thermischen Behandlung ein Restaustenitanteil von 10,5 % vorhanden, was mit dem Ergebnissen der MFM nicht übereinstimmte.

Obwohl die thermische Behandlung unter H_2 -Atmosphäre durchgeführt wurde, sollte untersucht werden, ob nicht doch eine Bildung von Oxidschicht an der Oberfläche stattgefunden hat. Um festzustellen, ob sich während der thermischen Behandlung eine Oxidschicht bildete, wurden erneut XPS-Analysen an der behandelten Probe durchgeführt. In Abb. 85 ist das mittels XPS ermittelte Tiefenprofil der Probe nach der thermischen Behandlung dargestellt. Zwischen den Tiefenprofilen vor und nach der Behandlung konnte ein geringer Unterschied festgestellt werden (vergleiche Abb. 82 und Abb.85).

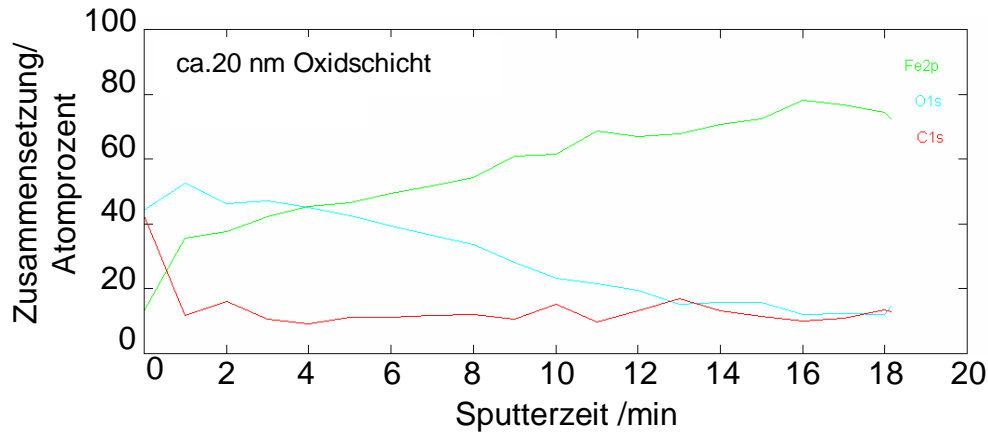


Abb. 85: Mittels XPS gemessenes Tiefenprofil nach der thermischen Behandlung der TRIP-Stahlprobe

Nachdem aufgrund der Ergebnisse der XPS eine Änderung der Elementverteilung an der Probenoberfläche ausgeschlossen werden konnte, gab es die Vermutung, dass sich der Restaustenit an der Oberfläche eher umwandelte als der in der Matrix. Hierzu wurde die Probe erneut mechanisch poliert und anschließenden einer Elektropolierung unterworfen. Die MFM-Untersuchungen ergaben dann einen Wert von 9 % an Restaustenit, was mit den Ergebnissen der XRD (10,5 %) in etwa übereinstimmt.

5.4.2 Zugversuche an TRIP-Stählen

Mit den Zugversuchen sollte untersucht werden ob eine Abnahme des Restaustenits mit dem Verformungsgrad auftritt. Dazu wurden aus einem TRIP-Warmband neun Längsschliffe mit einer Größe von 110 x 20 mm angefertigt. Die Probennahme erfolgte durch verformungsarme Erodierung. Nach dem mechanischen und elektrolytischen Polieren und anschließendem Ätzen wurden topografische und magnetische Aufnahmen an einer markierten Stelle durchgeführt. An den Proben wurde auch eine Bestimmung von Restaustenit mittels XRD vorgenommen.

Die Zugversuche wurden mit dem Gerät Z100 (Fa. Zwick) durchgeführt und die erzeugten Dehnungen sind in Tab. 10 wiedergegeben.

Tab. 10: Zugversuche an TRIP-Stahl

Probe	% Dehnung
1	12
2	10
3	8,5
4	7
5	5,5
6	4
7	2,5
8	1
9	0

In Abb. 86 sind die Ergebnisse von Topografie- und MFM-Aufnahmen (für Probe 1) vor dem Zugversuch, dargestellt. Weiße Bereiche in dem MFM-Bild (Abb. 86b) sind dem Restaustenit zuzuordnen. Aus den MFM-Messungen wurde auf einen Gehalt von 13 % an Restaustenit rückgeschlossen. Die XRD-Analyse ergab einen Wert von 13,5 %.

Im Topografiebild (Abb. 86a) können die Rauheiten der einzelnen Körner gemessen werden. Die markierten Körner wurden als Ferrit (Korn 1 und 3) identifiziert, Korn Nr. 2 wurde aufgrund der MFM-Messungen dem Restaustenit zugeordnet. Die für die drei Körner erhaltenen Rauheiten waren vergleichbar.

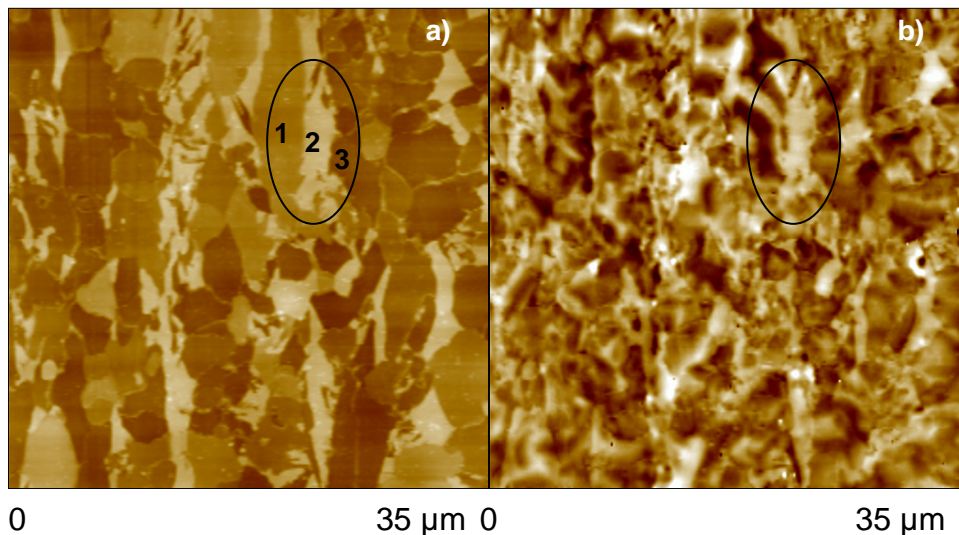


Abb. 86: Topografie (a) und MFM-Aufnahme (b) für eine elektropolierte Probe (Probe 1) von TRIP-Stahl (Längsschliff). Aufnahme vor dem Zugversuch. 1: Ferrit (Ra: 4 nm), 2: Restaustenit (Ra: 5 nm), 3: Ferrit (Ra: 5 nm)

Nach den Zugversuchen wurden erneut MFM- und XRD-Messungen an den Proben durchgeführt. Die mit MFM bestimmten Gehalte an Restaustenit lagen deutlich niedriger als die mittels XRD bestimmten Werte.

Bei Probe Nr. 1 (Dehnung 12 %) konnte mittels MFM nach dem Zugversuch kein Restaustenit mehr nachgewiesen werden. Dieses stimmte nicht mit dem Ergebnis der XRD, wobei 6 % an Restaustenit gefunden wurde, überein. Die Topografie- und MFM-Aufnahmen sind in Abb. 87 wiedergegeben. Bei der MFM-Aufnahme konnte kein Restaustenit (weiße Bereiche) mehr festgestellt werden und bei der Topografie trat eine deutliche Änderung des Rauheitswertes von Korn Nr. 2 auf. Sie stieg nämlich von 5 nm auf 18 nm an (siehe Tab. 11). Die Zunahme der Rauheit dürfte durch eine Umwandlung von Restaustenit in Martensit induziert worden sein. Martensit hat ein größeres Volumen als Restaustenit was zu einer Zunahme der Rauheit führt. Die Volumenzunahme ist abhängig von dem C-Gehalt der zu bildenden martensitischen Phase [129].

Tab. 11: Rauheit der unterschiedlichen Phasen vor und nach einem Zugversuch

	Korn	Phase	Rauheit/ nm
Vor Zugversuch	1	Ferrit	4
	2	Restaustenit	5
	3	Ferrit	5
Nach Zugversuch	1	Ferrit	6
	2	Martensit	18
	3	Ferrit	7

Die schlechte Übereinstimmung der Ergebnisse von MFM und XRD konnte nach erneutem Polieren der Proben und weiteren MFM-Messungen erklärt werden. Die Erklärung lag darin, dass bei dem Zugversuch der Restaustenit von der Schliifoberfläche eher umwandelt als der in der Probenmitte. Der Restaustenit an der Oberfläche hat nämlich keine räumliche Begrenzung und kann schneller umwandeln als der in der Probenmitte, der von anderen Körnern umgeben ist. Die Ergebnisse der XRD werden durch diesen Effekt nicht beeinflusst, da die Informationstiefe etwa 20 μm beträgt. Nachdem die Proben erneut poliert und präpariert wurden, konnten für beide Methoden gut übereinstimmende Ergebnisse erhalten werden (siehe Abb. 88).

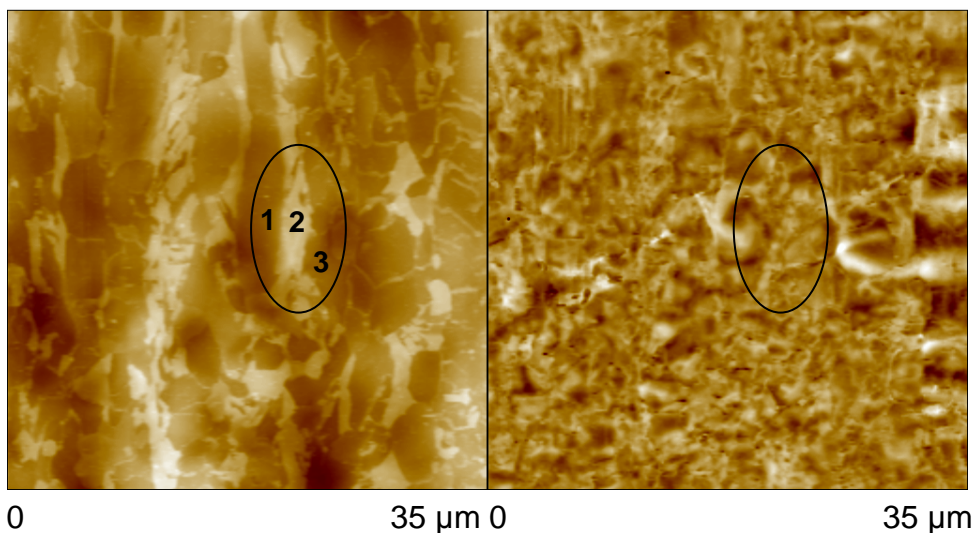


Abb. 87: Topografie (a) und MFM-Aufnahme (b) für eine elektropolierte Probe (Probe 1) von TRIP-Stahl (Längsschliff). Aufnahme nach dem Zugversuch. **1:** Ferrit (Ra: 6 nm), **2:** Martensit (Ra: 18 nm), **3:** Ferrit (Ra: 7 nm)

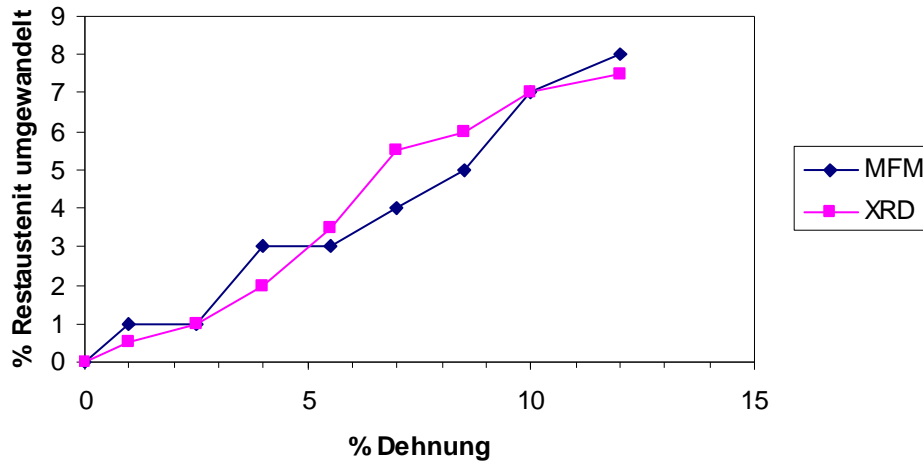


Abb. 88: Einfluss der Dehnung bei Zugversuchen auf den Restaustenitgehalt

5.4.3 Nanoindentierung in angelassenem Martensit

Es soll mittels Nanoindentierung der Einfluss der Wärmebehandlung (5h bei 200°C und 2h bei 300°C) auf die Werkstoffeigenschaften untersucht werden. Hierbei war die Änderung der Härte der martensitischen Phase von besonderer Bedeutung. Deswegen wurde eine Probe im Ausgangszustand und zwei weitere nach unterschiedlicher Wärmebehandlung untersucht.

Als Material wurde ein kaltgewalzter Dualphasen-Stahl gewählt der eingebettet und mechanisch poliert wurde. Die Proben wurden kurz mit Nital angeätzt, um eine Oberflächenausbildung zu erreichen.

Für die Untersuchungen wurde eine Reihe von Indents mit einer Diamantspitze (Federkonstante 375 N/m) in der Martensitphase vorgenommen. Die Indents wurden mit einer Auslenkung von 2,5 V durchgeführt, was einer Kraft von ca. 150 µN entspricht.

Die erhaltenen Eindringtiefen werden für die drei untersuchten Proben in Abb. 89 dargestellt. Es lässt sich feststellen, dass die Eindringtiefe mit der thermischen Behandlung zunahm.

Die Zunahme der Eindringtiefe, was einer Abnahme der Härte entspricht, wird durch die C-Diffusion verursacht, die zu einer Entspannung des Martensitgitters führt [130].

Die an dem untersuchten Material durchgeführten Zugversuche lassen auf eine Zunahme der Dehngrenze mit der thermischen Behandlung rückschliessen. Diese Ergebnisse stimmen somit mit denen der Nanoindentierung überein.

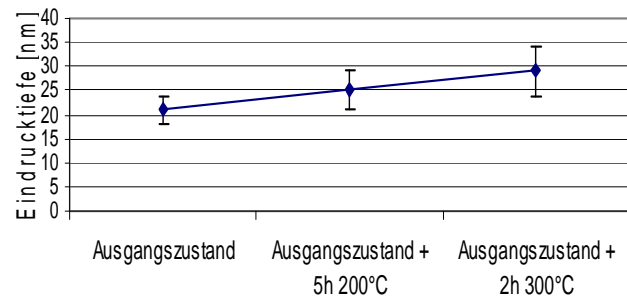
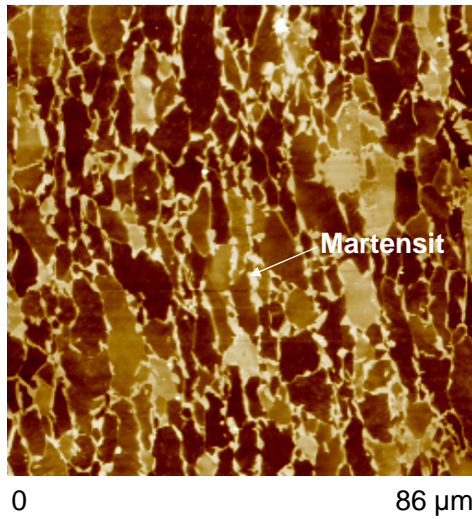


Abb. 89: Topografische Darstellung eines kaltgewalzten Dualphasen-Stahls und die Eindrücktiefen der analysierten Proben

6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Möglichkeiten der Rasterkraftmikroskopie in der Stahlindustrie und ihre Ergebnisse mit diesen von herkömmlichen Methoden wie die Lichtmikroskopie, die Rasterelektronen Mikroskopie und die Röntgenbeugung verglichen.

Es kann aus den Ergebnissen rückgeschlossen werden, dass für die topografische Darstellung von feinkörnigem Gefüge sowie für die Bestimmung von Schichtdicken für dünne Coatings die Rasterkraftmikroskopie sehr gute Möglichkeiten bietet. Mit dieser Methode ist eine dreidimensionale Darstellung der Probenoberflächenschicht, mit einer lateralen Auflösung zwischen 1 und 10 nm und einer vertikalen Auflösung von 0,1 nm unter atmosphärischen Bedingungen möglich. Unter Vakuum kann sogar atomare Auflösung erreicht werden. Im „off-line“ Modus können Schichtdicken, Korngrößen, Rauheit usw. bestimmt werden.

Durch den Einsatz von magnetischen Nadeln ist die Bestimmung von Restaustenit in TRIP-Stählen möglich. Diese paramagnetische Phase zeigt gegenüber den restlichen ferromagnetischen Phasen keine Interaktion mit der Nadel, was diese Bereiche gut identifizieren lässt.

Die Untersuchungen, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, zeigen, dass eine Bestimmung von Restaustenit in TRIP-Stählen aber nur an elektrolytisch polierten Proben möglich ist. Bei dieser Art der Probenvorbereitung wird die Probenoberfläche abgelöst, ohne die Probe thermisch oder mechanisch zu belasten.

Lokale Messungen der mechanischen Eigenschaften wie z.B. die Härte können mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie ebenfalls durchgeführt werden. Allerdings können mit dem Diamantcantilever nur vergleichende Untersuchungen gemacht werden. Es können nämlich kleine Körner oder dünne Schichten problemlos untersucht werden. Bei der konventionellen

Mikrohärtemessung allerdings ist die verwendete Kraft zu hoch, um dem Einfluss des Grundmaterials oder der Nachbarkörner auszuschließen. Bei der Nanoindentierung können Eindrücke mit sehr geringen Kräften gemacht werden, was zu Eindringtiefen von wenigen nm führt und es gestattet auch noch sehr dünne Schichten zu analysieren. Das gute Auflösungsvermögen der Rasterkraftmikroskopie erlaubt die Bestimmung von kleinen Eindrücken. Bei Untersuchungen an TRIP-Stahl konnten Phasenumwandlungen des Restaustenits in Martensit während der Indentierung nachgewiesen werden. Die Ergebnisse wurden mit Magnetmessungen bestätigt, wobei ebenfalls eine Umwandlung des Restaustenits (paramagnetisch) in Martensit (ferromagnetisch) gefunden wurde.

Zugversuche und Wärmebehandlungen an TRIP-Stählen zeigten die Empfindlichkeit des Restaustenits gegenüber mechanische und thermische Belastung auf. Es konnte auch festgestellt werden, dass der Restaustenit an der Probenoberfläche eher umwandelt wird als der innerhalb der Probe.

Somit kann rückgeschlossen werden, dass die Rasterkraftmikroskopie, welche ursprünglich hauptsächlich in der Halbleiterindustrie und für die Abbildung biologischer Proben eingesetzt wurde, durch die Entwicklung neuer Sonden einen vielfältigen Anwendungsbereich auch bei metallografischen Fragenstellungen erreicht hat.

7 Abkürzungen

AFM	„Atomic Force Microscopy“/ Rasterkraftmikroskopie
EBS	„Electron Backscattered Diffraction“/ Rückstreuelektronenbeugung
EFM	„Electrostatic Force Microscopy“/ Elektrostatische Kraftmikroskopie
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
FE-REM	Feldemission-Rasterelektronenmikroskopie
FIB	„Focused Ion Beam“/ Fokussierter Ionenstrahl
MFM	„Magnetic Force Microscopy“/ Magnetische Kraftmikroskopie
OIM	„Orientation Image Microscopy“/ Orientierungsmikroskopie
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RMA	Röntgenmikrobereichsanalyse
STM	„Scanning Tunneling Microscopy“/ Rastertunnelmikroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TOF-SIMS	„Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry/ Flugzeit- Sekundärionen-Massenspektrometrie
XPS	„X-Ray Photoelectron Spectroscopy“/ Röntgen- Photoelektronenspektroskopie
XRD	„X-Ray Diffraction/ Röntgendiffraktometrie

8 Literatur

- [1] www.europa.eu.int/comm/research/news-centre/de/ene/02-10-ene01c.html
- [2] D. Ameling, „Stahlindustrie im Aufschwung“, Stahl und Eisen, 124 (5), 74-81 (2004).
- [3] www.stahl-online.de/wirtschafts_und_Politik/stahl_in_zahlen/inhalt_bsptab2004.pdf
- [4] K. U. Köhler, „Hochfeste Stähle für crashrelevante Bauteile“, Stahl und Eisen, 121 (7), 33-38 (2001).
- [5] T. W. Schaumann, T. Heller und H. Palkowski, „Anwendungspotenzial warm- und kaltgewalzter Mehrphasenstähle“, Sonderdruck aus UTF science, Heft III. Quartal (2001).
- [6] „Automotive (R)evolution in steel“, Stahl-Informations-Zentrum, 1. Auflage, Düsseldorf (2002).
- [7] D. Rosenthal und P. Sudau, „Neue Technologien für die Herstellung hochfester dünner Warm- und Kaltbänder“, Stahl und Eisen, 124 (10), 23-32 (2004).
- [8] www.thyssenkrupp-stahl.de/upload/binarydata_tkscs/2150/fqp_d.pdf
- [9] H. Harnisch, R. Steiner und K. Winnacker, „Chemische Technologie“, Band 4, Carl Hanser Verlag, 4. Auflage, München (1986).
- [10] A. F. Holleman und E. Wiberg, „Lehrbuch der anorganischen Chemie“, Walter de Gruyter Verlag, 101. Auflage, Berlin (1995).
- [11] W. Dahl, „Eigenschaften und Anwendungen von Stählen“, Band 2, Verlag der Augustinus Buchhandlung, 1. Auflage, Aachen (1993).
- [12] W. Bergmann, „Werkstofftechnik 1“, Hanser Verlag, 4. Auflage, München (2002).
- [13] „Stahlschlüssel“, Verlag Stahlschlüssel Wegst, 19. Auflage, Marbach (2001).
- [14] M. Riehle und E. Simmchen, „Grundlagen der Werkstofftechnik“, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 2. Auflage, Stuttgart (2000).
- [15] J. Ohlert, „Einfluss von chemischer Zusammensetzung und Herstellungsverlauf auf Mikrostruktur und mechanische Eigenschaften von

TRIP-Stählen”, Bericht aus dem Institut für Eisenhüttenkunde, Shaker Verlag, Band 13 (2003).

- [16] T. Heller and A. Nuss, “Effect of alloying elements on the microstructure and the mechanical properties of hot-rolled multiphase steels”, 2nd Int. Conf. on Thermomechanical Processing of Steels, 85-92, Liege (2004).
- [17] J. Apraiz Barreiro, „Tratamientos térmicos de los aceros“, 9.Edición, CIE-DOSSAT 2000 (1997).
- [18] W. Weißbach, “Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung”, Vieweg Verlag, 14. Auflage, Wiesbaden (2001).
- [19] B. Elvers, S. Hawkins and W. Russey, „Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry“, VCH Verlag, A25, 5. Auflage, Weinheim (1994).
- [20] S. Winand Kranz, “Mechanische-Technologische Eigenschaften metastabiler austenitischer Edelstähle und deren Beeinflussung durch den TRIP-Effekt“, Bericht aus dem Institut für Eisenhüttenkunde, Bd. 99/6, Aachen (1999).
- [21] J. A. Pero-Sanz Elorz, „Materiales metálicos“, Editorial Dossat, Madrid (1988).
- [22] W. Dahl, „Eigenschaften und Anwendungen von Stählen“, Band 1, Verlag der Augustinus Buchhandlung, 1. Auflage, Aachen (1993).
- [23] B. C. De Cooman, L. Barbe, J. Mahieu, D. Krizan, L. Samek and M. De Meyer, “Mechanical properties of low alloy intercritically annealed cold rolled TRIP sheet steel containing retained austenite”, Can. Metall. Quarterly, 43 (1), 13-24 (2004).
- [24] B. Ehrhardt, T. Gerber and T. W. Schaumann, „Approaches to microstructural design of TRIP and TRIP aided cold rolled high strength stees”, Int. Conf. on Advanced High Strength Sheet Steels for Automotive Applications Proceedings, 39-50, Winter Park (2004).
- [25] H. Regle, N. Maruyama and N. Yoshinaga, “Texture of multiphase steel sheets”, Int. Conf. on Advanced High Strength Sheet Steels for Automotive Applications Proceedings, 239-246, Winter Park (2004).
- [26] K. Sugimoto, M. Misu, M. Kobayashi and H. Shirasawa, “Effects of second phase morphology on retained austenite and tensile properties of a high strength TRIP-aided Dual-phase steel”, ISIJ Int., 33 (7), 775-782 (1993).

- [27] Y. Chen, X. Chen, Z. X. Yuan, B. F. Xu, A. M. Guo, P. H. Li and S. K. Pu, "Effects of carbon content and rolling processing on retained austenite for hot rolled TRIP steels", *Acta Metall. Sinica*, 15 (5), 439-447 (2002).
- [28] Q. Furnemont, P. J. Jacques, T. Pardoën, F. Lani, S. Godet, P. Harlet, K. Conlon and F. Delannay, "The macro- and micromechanics of TRIP-assisted multiphase steels, experiments and modelling", *Int. Conf. on TRIP-Aided High Strength Ferrous Alloys*, 39-44, Gent (2002).
- [29] F. Nosrati, A. Zarei-Hanzaki and M. Baderestani, "The effect of straining before and during austenite to ferrite transformation on the final characteristics of Si-Mn TRIP steels", *Asia Steel Int. Conf.*, 3, 1-5 (2003).
- [30] S. Godet, F. Platteau, A. Belhadj, Ph. Harlet and P. J. Jaques, "On the grain refinement of TRIP-assisted multiphase steels through strain-induced phase transformation", *2nd Int. Conf. on Thermomechanical Processing of Steels*, 364-371, Liege (2004).
- [31] W. Bleck, E. Kechagias, J. Ohlert, J. L. Christen, A. Moulin, N. Haidemenopoulos, A. N. Vsilakos, A. Katsamas, G. Papatriantafyllou, N. Aaravas, H. Hofmann and T. W. Schaumann, "Optimisation of microstructure in multiphase steels containing retained austenite", *Final report EUR21131* (2004).
- [32] G. Reisner, W. Horvath, E. Werner und A. Pichler, „Wärmebehandlung zur Erzielung eines optimalen TRIP-Effektes in niedrig legierten Stählen“, *Prakt. Met. Sonderbd.*, 26, 309-317 (1995).
- [33] A. Perlade, O. Bouaziz and Q. Furnemont, "A physically based model for TRIP-aided carbon steels behaviour", *Mat. Sci. and Eng.*, A356, 145-152 (2003).
- [34] O. Matsumura, Y. Sakuma, Y. Ishii and J. Zhao, "Effect of retained austenite on formability of high strength sheet steels", *ISIJ Int.* 32, 1110-1116 (1992).
- [35] K. Sugimoto, M. Kobayashi and S. Hashimoto, "Ductility and strain-induced transformation in a high strength TRIP-aided Dual-phase steel", *Metall. Trans.*, 23A, 3085-3091 (1992).
- [36] Ch. G. Lee, S. J. Kim, T. H. Lee and Ch. S. Oh, "Effects of tramp elements on formability of low-carbon TRIP-aided multiphase cold-rolled steel sheets", *ISIJ Int.* 44 (4), 737-743 (2004).

- [37] B. V. N. Rao and M. S. Rashid, "Direct observation of deformation-induced retained austenite transformation in a vanadium-containing Dual-phase steel", *Metallography*, 16, 19-37 (1983).
- [38] S. Traint, A. Pichler, M. Blaimschein, B. Röhler, C. Kremaszky and E. Werner, "Alloy design, processing and properties of TRIP steels: a critical comparison", *Int. Conf. on Advanced High Strength Sheet Steels for Automotive Applications Proceedings*, 79-98, Winter Park (2004).
- [39] G. Haidemenopoulos and K. Papadimitriou, "Retained austenite and mechanical properties in bainite transformed low alloy steels", *Steel research*, 66 (10), 433-438 (1995).
- [40] A. Itami, M. Takahashi and K. Ushioda, "Plastic stability of retained austenite in the cold-rolled 0,14 % C-1,9 % Si -1,7 % Mn sheet steel", *ISIJ Int.*, 35 (9), 1121-1127 (1995).
- [41] R. G. Davies, "On the ductility of Dual phase steels", *Formable HSLA and Dual-phase steels*, A. T. Davenport, The Metallurgical Society of AIME, 25-39, Warrendale (1979).
- [42] G. Thomas and J. Y. Koo, „Developments in strong, ductile duplex ferritic –martensitic steels“, *Structure and properties of Dual-phase steels*, R. A. Kot, J. W. Morris, The Metallurgical Society of AIME, 183-201, Warrendale (1979).
- [43] D. K. Matlock, G. Krauss, L. F. Ramos and G. S. Huppi, „A correlation of processing variables with deformation behaviour of Dual-phase steels“, *Structure and properties of Dual-phase steels*, R. A. Kot, J. W. Morris, The Metallurgical Society of AIME, 62-90, Warrendale (1979).
- [44] K. Nakaoka, K. Araki and K. Kurihara, „Strength, ductility and aging properties of continuously-annealed Dual-phase high-strength sheet steels“, *Formable HSLA and Dual-phase steels*, A. T. Davenport, The Metallurgical Society of AIME, 126-141, Warrendale (1979).
- [45] H. Berndsen, F. Friedel, U. Etzold, E. Zimmermann und T. W. Schaumann, „Metallkundliche Gefügebeschreibung von Mehrphasenstählen“, *Prakt. Met. Sonderbd.*, 34, 211-219 (2003).
- [46] F. Schreiber, "Untersuchung zum Korrosions- und Verschleißschutz durch Auftragschweißen mit CrNiMoN-legierten Duplex-Werkstoffen", Technische Universität Clausthal, Dissertation (1996).

- [47] S. Bugat, J. Besson and A. Pineau, "Micromechanical modeling of the behaviour of duplex stainless steels", *Comput. Mater. Sci.*, 16, 158-166 (1999).
- [48] K. Forch, Ch. Gillessen, I. von Hagen und W. Weßling, „Nichtrostende ferritisch-austenitische Stähle: eine Werkstoffgruppe mit großem Entwicklungspotential“, *Stahl und Eisen*, 112(4), 53-62 (1992).
- [49] T. M. Devine and B. H. Drummond, "Use of accelerated intergranular corrosion tests and pitting corrosion tests to detect sensitization and susceptibility of Duplex 308 stainless steel to intergranular stress-corrosion cracking in high-temperature water", *Corrosion*, 37, 104-115 (1981).
- [50] E. Werner und H. P. Stüwe, „Interstitielle Mischkristalle in einem austenitischen Stahl“, *Z. Metallkd.*, 73, 754-758 (1982).
- [51] D. Hernandez Silva, „Strukturelle Superplastizität ultrahoch Kohlenstoff- und Aluminiumlegierte Stähle und hochlegierter Duplex-Stähle“, Technische Universität Clausthal, Dissertation (1995).
- [52] www.stainless-steel-world.net/duplex/fabweld.asp
- [53] G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber, "Atomic Force Microscope", *Phys. Rev. Lett.*, 56 (9), 930-933 (1986).
- [54] D. Rugar and P. Hansma, "Atomic Force Microscopy", *Phys. Today*, 43, 23-30 (1990).
- [55] N. M. Amer and G. Meyer, „A simple method for a remote sensing of stylus deflection in AFM“, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 33, 319-321 (1988).
- [56] J. Hennig, Beitrag in „Das Rasterkraftmikroskop“, Hrg. M. D. Weitze, GNT- Verlag, München (2003).
- [57] F. Ohnesorge and G. Binnig, „True atomic resolution by AFM through repulsive and attractive forces“, *Science*, 260, 1451-1456 (1993).
- [58] M. D. Weitze, „Das Rasterkraftmikroskop“, GNT- Verlag, München (2003).
- [59] www.wissensnetz.de/lexikon/wiki,index,goto,Lennard-Jones-Potenzial.html
- [60] NanoScope® Command Reference Manual DI, Fa. Veeco (1997).
- [61] M. Göken, "Nanostruktur, Grenzflächen und locale mechanische Eigenschaften moderner metallischer Werkstoffe", Der andere Verlag, Osnabrück (2002).

-
- [62] A. Mendez- Vilas, M. J. Nuevo, M. L. Gonzalez- Martin and L. Labajos- Broncano, "Quantitative surface roughness determination of materials by AFM: some limitations", *Mater. Sci. Forum*, 408/412, 239-244 (2002).
- [63] D.L. Sedin and L. L. Rowlen, "Influence of tip size on AFM roughness measurements", *Appl. Surf. Sci.*, 182, 40-48 (2001).
- [64] G. Friedbacher and H. Fuchs, "Classification of scanning probe microscopies", *Pure Appl. Chem.*, 71 (7), 1337-1357 (1999).
- [65] www.chembio.uoguelph.ca/educmat/chm729/afm/details.htm
- [66] J. R. Smith, S. Breakspear and S. A. Campbell, "AFM in surface finishing. Part I. An introduction", *Tans. IMF*, 81 (2), 26-29 (2003).
- [67] S. N. Magonov and D. H. Reneker, "Characterization of polymer surfaces with Atomic Force Microscopy", *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 27, 175-222 (1997).
- [68] S. Morita, R. Wiesendanger and E. Meyer, „Noncontact Atomic Force Microscopy“, Springer Verlag, Berlin (2002).
- [69] B. Bhushan, "Handbook of Micro/Nano Tribology", second edition, CRC Press, Boca Raton (1999).
- [70] B. Bhushan and V. N. Koinkar, "Nanoindentation hardness measurements using atomic force microscopy", *Appl. Phys. Lett.*, 64, 1653-1655 (1994).
- [71] P. M. Nagy, "Characterization of layered materials by combined nanoindentation and AFM", *Microscopy and Analysis*, 18 (6), 13-15 (2004).
- [72] Support Note Nr.225, Rev. F, DI, Fa. Veeco (1998).
- [73] N. X. Randall, R. Christoph, S. Droz and C. Julia-Schmutz, "Localised micro-hardness measurements with a combined scanning force microscope/nanoindentation system", *Thin Solid Films*, 290/291, 348-354 (1996).
- [74] C. J. Lu, D. Bogy and R. Kaneko, "Nanoindentation hardness tests using point contact microscopy", *J. of Tribology*, 116, 175-180 (1994).
- [75] M. S. Bischel, M. R. Vanlandingham, R. F. Eduljee, J. W. Gillespie and J. M. Schultz, "On the use of nanoscale indentation with the AFM in the identification of phases in blends of linear low density polyethylene and high density polyethylene", *J. Mater. Sci.*, 35 (1), 221-228 (2000).
- [76] www.veeco.com/appnotes/AN13_NanoIndent_081804_RevA1.pdf

- [77] M. R. VanLandingham, J. S. Villarrubia and G. F. Meyers, "Nanoindentation of polymers: overview", *Polymer Preprints*, 41 (2), 1412-1413 (2000).
- [78] N. M. Jennett and J. Meneve, "Depth sensing indentation of thin hard films: a study of modulus measurement sensitivity to indentation parameters", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 522, 239-244 (1998).
- [79] M. R. VanLandingham, "The effect of instrumental uncertainties on AFM indentation measurements", *Microsc. Today*, 97 (10), 12-15 (1997).
- [80] Y. Martin and H. K. Wickramasinghe, "Magnetic imaging by force microscopy with 1000 Å resolution", *Appl. Phys. Lett.*, 50 (20), 1455-1457 (1987).
- [81] D. Rugar, H. J. Mamin, P. Guethner, S. E. Lambert, J. E. Stern, I. McFadyen and T. Yogi, "Magnetic force microscopy: general principles and application to longitudinal recording media", *J. Appl. Phys.*, 68, 1169-1183 (1990).
- [82] www.ntmdt.ru
- [83] K. Babcock, M. Dugas, S. Manalis and V. Elings, "Magnetic force microscopy: recent advances and applications", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 355, 311-322 (1995).
- [84] L. Folks, R. C. Woodward, K. L. Babcock, D. L. Brandbury, K. Humphrey and R. Street, "Permanent magnet domain structures from magnetic force microscopy", *J. Magnetism and Mag. Mat.*, 159, 109-118 (1996).
- [85] Y. Martin, D. Rugar and H. K. Wickramasinghe, "High resolution magnetic imaging of domains in TbFe by force microscopy", *Appl. Phys. Lett.*, 52 (3), 244-246 (1988).
- [86] A. Carl, J. Lohau, S. Kirsch and E. F. Wassermann, "Magnetization reversal and coercivity of magnetic force microscopy tips", *J. Appl. Phys.*, 89 (11), 6098-6104 (2001).
- [87] Support Note No. 229, Rev. B, DI, Fa. Veeco (1996).
- [88] K. Babcock, M. Dugas, V. Elings and S. Loper, "Optimization of thin film tips for magnetic force microscopy", *IEEE Trans. Mag.*, 30 (6), 4503-4505 (1994).
- [89] P. Rice, S. E. Russek and B. Haines, "Magnetic imaging reference sample", *IEEE Trans. Mag.*, 32 (5), 4133-4137 (1996).

- [90] H. J. Mamin, D. Rugar, J. E. Stern, R. E. Fontana and P. Kam, „Magnetic force microscopy of thin Permalloy films“, Appl. Phys. Lett., 55, 318-320 (1989).
- [91] H. Joisten, S. Lagnier, M. H. Vaudaine, L. Vieux-Rochaz and J. L. Porteseil, „A magnetic force microscopy and Kerr effect study of magnetic domains and cross-tie walls in magnetoresistive NiFe shapes“, J. Magnetism and Mag. Mat., 233 (3), 230-235 (2001).
- [92] R. B. Proksch, S. Foss and E. D. Dahlberg, „High resolution magnetic force microscopy of domain wall fine structures“, IEEE Trans. Mag., 30, 4467-4472 (1994).
- [93] P. Grütter, Th. Jung, H. Heinzelmann, A. Wadas, E. Meyer, H. R. Hidber and H. J. Güntherodt, „10 nm resolution by magnetic force microscopy on FeNdB“, J. Appl. Phys., 67, 1437-1441 (1990).
- [94] O. C. Wells, „Scanning Electron Microscopy“, McGraw-Hill, New York (1974).
- [95] S. L. Flegler, „Scanning and Transmission Electron Microscopy: An introduction“, Oxford University Press, New York (1993).
- [96] H. Jaksch, „Neues Konzept für ein hochauflösendes Niederspannungsschottky-FE-SEM“, Sonderdruck aus CLB, 47 (10) (1996).
- [97] F. Friedel, „Beiträge zur Einzelkornorientierungsbestimmung und ortsaufgelösten Phasenanalyse in mikrokristallinen Gefügebereichen“, Technische Universität Dresden, Dissertation (1998).
- [98] ifp.uni-muenster.de/~stephan/References/Habil.pdf
- [99] K. Miethe und C. E. Richter, „Werkstoffanalytische Verfahren- Eine Auswahl“ Hrg. H. J. Hunger, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1 Auflage, Leipzig (1995).
- [100] H. J. Hunger und S. Baumgartl, „Werkstoffanalytische Verfahren-Eine Auswahl“ Hrg. H. J. Hunger, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1 Auflage, Leipzig (1995).
- [101] www.iw.uni-hannover.de/wk/wk-a/esma.html
- [102] H. Schumann, „Metallographie“, DVG, 13. Auflage, Stuttgart (1990).
- [103] B. Kämpfe und H. J. Hunger, „Werkstoffanalytische Verfahren- Eine Auswahl“ Hrg. H. J. Hunger, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1 Auflage, Leipzig (1995).

- [104] W. Borchardt-Ott, „Kristallographie“, Springer Verlag, 6. Auflage, Berlin (2002).
- [105] H. Vettters und H. J. Hunger, „Werkstoffanalytische Verfahren- Eine Auswahl“ Hrg. H. J. Hunger, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1 Auflage, Leipzig (1995).
- [106] H. Waschull, „Präparative Metallographie“, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 2. Auflage, Leipzig (1993).
- [107] H. Bubert and H. Jenett, „Surface and Thin Film Analysis, Wiley-VCH, Weinheim (2002).
- [108] J. F. Watts and J. Wolstenholme, „Surface Analysis by XPS and AES“, Wiley, Chichester (2003).
- [109] G. Petzow, „Metallographisches, Keramographisches, Plastographisches Ätzen“, 6. Auflage, Gebrüder Borntraeger, Berlin (1994).
- [110] D. Leander and A. Östberg, „Potentiostatic methods in sample preparation and etching“, Prakt. Met. Sonderbd. 34, 143-151 (2003).
- [111] M. Beckert und H. Klemm, „Handbuch der metallographischen Ätzverfahren“, 3. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1976).
- [112] W. Schatt und H. Worch, „Werkstoffwissenschaft“, Wiley-VCH, Weinheim (2002).
- [113] H. Berndsen, F. Friedel, E. Haeussler und R. Petzold, „Beschreibung des Gefüges von Mehrphasenstählen am Beispiel des TRIP-Stahls“, TKS-Interner Bericht FQP-MK 99/00 424 (2002).
- [114] S. S. M. Tavares, P. D. S. Pedrosa, J. R. Teodosio, M. R. da Silva, J. M. Neto and S. Pairis, “Magnetic properties of the UNS S39205 duplex stainless steel”, J. Alloys and Comp., 351 (1), 283-288 (2003).
- [115] R. Wiesendanger, M. Bode, M. Getzlaff, A. Wades, M. Dreyer, M. Kleiber, M. Löhndorf und Ch. Zarnitz, „Nanostrukturierung und Charakterisierung von magnetischen Materialien“, Forschungsbericht, Institut für Angewandte Physik, Universität Hamburg (1999).
- [116] T. Ros-Yañez, Y. Houbaert, R. Petrov and A. Mertens, “Characterization of TRIP-assisted steel by atomic force microscopy and OIM”, International Conference on TRIP-Aided High Strength Ferrous Alloys, 85-89, Gent (2002).

- [117] K. Dobler, J. Schöfer, K. Meyer und G. Dornhöfer, „Hohe Lebensdauer, niedriger Verschleiß“, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, 34 (10/11), 924-933 (2003).
- [118] A. Miller, Y. Estrin and X. Z. Hu, „Magnetic force microscopy of fatigue crack tip region in a 316L austenitic stainless steel“, *Script. Mat.*, 47, 441-446 (2002).
- [119] G. E. Dieter, „Mechanical Metallurgy“, McGraw-Hill, 3. Edition, New York (1986).
- [120] H. Blumenauer, „Werkstoffprüfung“, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 6. Auflage, Leipzig (1994).
- [121] T. Schöberl, „Metallographische Präparationsmethoden für die Rasterkraftmikroskopie- Rasterkraftmikroskopie für die Materialographie“, *Prak. Met. Sonderbd.* 34, 151-158 (2003).
- [122] M. Kempf, M. Göken and H. Vehoff, “The mechanical properties of different lamellae and domains in PST-TiAl investigated with nanoindentations and atomic force microscopy”, *Mater. Sci. and Eng.*, A329-331, 184-189 (2002).
- [123] M. Göken, “Nanoindentierungen im Rasterkraftmikroskop-Grundlagen und Anwendungsbeispiele“, *DVM-Bericht* 519, 101-108 (2000).
- [124] Q. Furnemont, M. Kempf, P. J. Jacques, M. Göken and F. Delannay, “On the measurement of the nanohardness of the constitutive phases of TRIP-assisted multiphase steels”, *Mater. Sci. and Eng.*, A328, 26-32 (2002).
- [125] I. B. Timokhina, P. D. Hodgson and E. V. Pereloma, “Effect of microstructure on the stability of retained austenite in transformation-induced-plasticity steels”, *Metallurg. and Mater. Trans. A*, 35A, 2331-2341 (2004).
- [126] M. Takahashi, A. Uenishi and Y. Kuriyama, “Development of high strength steels for automobiles”, *Automotive Body Materials, IBEC'97*, 26-32 (1997).
- [127] K. Durst, F. Pyczak, H. Biermann, M. Göken, H. Mughrabi and H. Vehoff, “Microstructural and micromechanical characterization of nickel-base superalloys by CBED and nanoindentation investigations”, *Proceedings Materialsweek, Paper 328, München* (2002).
- [128] F. H. Chung and D. K. Smith, „Industrial Applications of X-Ray Diffraction“, Marcel Dekker, New York (1999).
- [129] T. Burakowski and T. Wierzchon, „Surface Engineering of Metals: Principles, Equipment, Technologies“, CRC Press, Boca Raton (1998).

[130] J. Angeli und A. C. Kneissl, „Charakterisierung von Dual-Phasen- und TRIP-Stählen mittels Nanohärte und Röntgendiffraktometrie“, Z. Metallkd., 95 (7), 601-606 (2004).

Lebenslauf

Name: Aloisia Saiz Zens
geboren: am 17.10.1968 in Prellenkirchen (Österreich)
Staatsangehörigkeit: spanisch

Studium:

1999 Diplom Chemie an der Universität Oviedo (Spanien)
Fach Analytische Chemie

Auslandsaufenthalt:

1993/1994 Erasmus Stipendium an der Universität Dortmund.
„Bestimmung von Arsen mittels MIP“

1997/1998 Leonardo Stipendium bei der Thyssen Stahl
AG in Dortmund-Hörde. „Bestimmung von
Ferrosilizium mittels RFA“

2001-2003 Marie Curie Stipendium bei der Thyssen Stahl AG
in Dortmund. Promotion

Eidesstattliche Erklärung:

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Doktorarbeit selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quelle und Hilfsmittel benutzt habe und dass ich zurzeit keine weiteren Dissertationen an anderen Universitäten erstelle.

Dortmund, den 26. September 2005

.....
Aloisia Saiz Zens