



Thermodynamische Untersuchung der Fe-Ecke des Fe-C-Si-Mn Systems

Masterarbeit

eingereicht von

Manuela Romankiewicz

am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie an der Montanuniversität Leoben
zur Erlangung des akademischen Grades

Diplomingenieurin

in der Studienrichtung Eisen- und Stahlmetallurgie



Frau Manuela ROMANKIEWICZ wird vom Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie folgendes Masterarbeitsthema S706 gestellt:

Thermodynamische Untersuchung der Fe-Ecke des Fe-C-Si-Mn Systems

Inhalte:

Ziel der Masterarbeit ist die gezielte experimentelle Untersuchung der Fe-Ecke des Fe - C - Si - Mn Systems (im Hochtemperaturbereich). Das Verständnis der Wirkung von höheren Anteilen des Ferritbildners Silizium und des Austenitbildners Mangans in Stählen (Fe - C) ist besonders für die Beschreibung von Dualphasen-, TRIP- und Mn-legierte TWIP Stähle essentiell. Eine wichtige Basis dafür sind die Untersysteme Fe - Si und Fe - Si - Mn.

Ein besonderer Fokus dieser Arbeit ist die Untersuchung des Fe - 3% Si - hoch Mn Diagrammes um den gesamten peritektische Bereich darzustellen, siehe **Abbildung 1**, sowie auch die Messung der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung der bereits existierenden Modelllegierungen.

Alle gewonnenen experimentellen Ergebnisse sollen sowohl mit Daten von der Literatur als auch mit kommerziellen thermodynamischen Datenbanken kritisch verglichen werden. Weiters sollen alle experimentellen Daten für die zukünftige FactSage-OptiSage Implementierung aufgearbeitet werden.

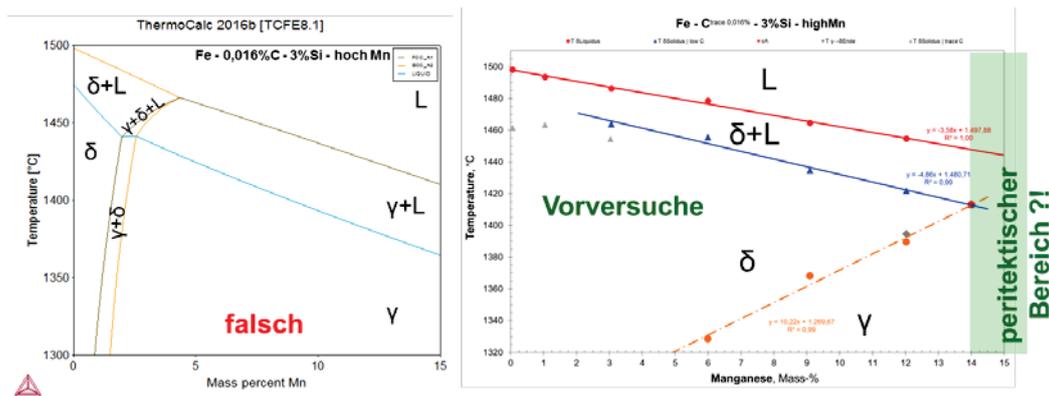


Abbildung 1: Vorversuche und ThermoCalc Berechnung des Fe - 3 % Si - hoch Mn Systems.

Kandidatin: Manuela Romankiewicz / manuela.romankiewicz@stud.unileoben.ac.at

Beginn: April 2016

Leoben, im März 2016

ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Christian Bernhard

Kurzfassung

Hoch-manganhaltige Stähle gewinnen aufgrund ihrer ausgezeichneten Eigenschaften bezüglich Festigkeit und Crashesicherheit im KFZ-Leichtbau immer mehr an Bedeutung. Die industrielle Massenproduktion dieser Stähle erfolgt mittels des Stranggussverfahrens. Für eine entsprechende Auslegung dieses Prozesses und ein fehlerfreies Vergießen sind genaue Daten und das Wissen über das Phasenumwandlungsverhalten im Hochtemperaturbereich von großer Bedeutung. Aktuelle Studien [1] belegen jedoch, dass die in derzeitigen thermodynamischen Datenbanken verwendeten Messwerte für diese Stahlsorten veraltet bzw. nicht ausreichend genau beschrieben sind.

In der vorliegenden Arbeit wurden daher einerseits das binäre Fe - Si System bis 12,5 Gew.-% Siliziumanteil, sowie ein Schnitt des ternären Fe - Si - Mn Systems bei 3 Gew.-% Silizium und Mangangehalten von bis zu 30 Gew.-% experimentell untersucht. Ein weiterer Fokus lag auf der Bestimmung der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung verschiedener Fe - C - Mn - Si Legierungen. Die untersuchten Legierungen wurden dabei unter Argon-Atmosphäre erschmolzen und die Phasenumwandlungstemperaturen mit Hilfe der Differenz-Thermoanalyse (DTA) oder der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmt.

Ein Vergleich der in dieser Arbeit neu gewonnenen Daten mit Literaturwerten und aktuell verwendeten thermodynamischen Datenbanken zeigt signifikante Unterschiede. Im Falle des binären Systems Fe - Si betragen die Abweichungen von der Solidustemperatur bis zu +10 °C und die der Liquidustemperatur bis zu +18 °C. Im ternären Fe - 3 % Si - hoch Mn System sind die Abweichungen noch ausgeprägter, denn die tatsächlichen Solidus- und Liquidustemperaturen liegen dabei um bis zu 85 °C bzw. 37 °C höher als bisher angegeben. Zusätzlich ist der Stabilitätsbereich der Ferritphase im Hochtemperaturbereich deutlich größer und der peritektische Bereich liegt bei höheren Mn-Gehalten.

Abstract

High-manganese steels gain more and more importance in lightweight automotive constructions because of their excellent strength properties and crash safety. These steels are industrial manufactured by the continuous casting process. For a precise configuration of this process and an accurate casting, exact thermodynamic data and the knowledge of the phase transformation in the high temperature range is of great importance. A recent study [1] has shown, that the present thermodynamic databases are using outdated or unreliable values for these steel grades.

In this thesis, the binary system Fe - Si up to 12,5 wt.-% Si as well as a section of the ternary system Fe - Si - Mn with 3 wt.-% Si and manganese contents up to 30 wt.-% Mn were investigated experimentally. Additional emphasis was put on the determination of the $\alpha \rightarrow \gamma$ transformation of different Fe - C - Mn - Si alloys. The investigated alloys were melted under argon atmosphere and the phase transformation temperatures were measured using differential thermal analysis (DTA) or differential scanning calorimetry (DSC).

A comparison of the experimental data from this thesis with values from the literature and latest thermodynamic databases shows significant differences. In case of the binary system Fe - Si, the differences of the solidus and liquidus temperatures amount up to +10 °C and +18 °C, respectively. In the ternary system Fe - 3 % Si - high Mn, the deviations are even higher, because the actual solidus and liquidus temperatures are up to 85 °C and 37 °C higher than the previously reported. Furthermore, the stability area of the ferrite phase in the high temperature area is much bigger and the peritectic range is located at higher Mn amounts.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Masterarbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den verwendeten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

.....
Datum

.....
Romankiewicz Manuela

Danksagung

Zuerst möchte ich mich herzlich bei Herrn Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Christian Bernhard für die sachlichen Diskussionen und die jahrelange Möglichkeit, am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie zu arbeiten, bedanken.

Großer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. Dr. mont. Peter Presoly, für die Betreuung und Unterstützung sowohl als studentische Mitarbeiterin als auch während der Masterarbeit. Herr Dr. mont. Presoly konnte mir immer mit seinem Wissen und seiner Erfahrung weiterhelfen.

Weiters möchte ich mich bei allen Kollegen vom Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie bedanken. Für die tatkräftige Unterstützung bei der Probenfertigung möchte ich vor allem den Mitarbeitern aus dem Technikum Michael Jäger, Michael Lammer, Ewald Suchadolnik und Gerhard Winkler, sowie dem Metallographen Herrn Bernd Lederhaas danken.

Dank gebührt ebenfalls Dr. Andreas Pissenberger und seinen Mitarbeitern von TSP 3 Prozessanalytik Metallurgie der voestalpine Stahl Linz für die chemischen Analysen der Legierungen.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Freunden und Studienkollegen, die ständige Wegbegleiter während meiner Zeit in Leoben waren und es in Zukunft auch bleiben werden.

Vom ganzen Herzen möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die immer für mich da ist und mich zu jedem Zeitpunkt unterstützt. Besonderen Dank geht an meine Eltern, die es mir ermöglicht haben mein Studium im Leoben zu absolvieren. An dieser Stelle möchte ich auch meinen Geschwistern für unsere gemeinsamen Abenteuer danken.

Abschließend wird der österreichischen Bundesregierung (insbesondere dem Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie und dem Bundesministerium für

Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft) vertreten durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG), und den Ländern Steiermark und Tirol, vertreten durch die Steirische Wirtschaftsförderungsgesellschaft mbH (SFG) sowie die Standortagentur Tirol, für die Förderung im Rahmen des COMET Förderprogramms herzlich gedankt.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract.....	II
Eidesstattliche Erklärung	III
Danksagung.....	IV
Inhaltsverzeichnis	VI
Akronyme.....	IX
Abbildungsverzeichnis	X
Tabellenverzeichnis	XVI
1 Einleitung und Motivation	1
2 Theoretischer Teil.....	2
2.1 Wirkung und Anwendung von Silizium und Mangan in Stählen.....	2
2.1.1 Legierungselement Silizium in Stählen	2
2.1.2 Legierungselement Mangan in Stählen	6
2.1.3 Legierungselemente Silizium und Mangan in Stählen	10
2.2 Bereits untersuchte Phasendiagramme	11
2.2.1 Binäres System Si - Mn	12
2.2.2 Binäres System Fe - Si.....	13
2.2.3 Ternäres System Fe - C - Si.....	17
2.2.4 Ternäres System Fe - Si - Mn	19
2.2.5 Systeme C - Si - Mn und Fe - C - Si - Mn.....	21
2.2.6 CALPHAD-Methode	22

2.3	Typische Methoden zur Bestimmung von Phasendiagrammen im Hochtemperaturbereich	24
2.3.1	Differenz-Thermoanalyse (DTA).....	24
2.3.2	Dynamische Wärmestrom-Differenzkalorimetrie (DSC).....	25
2.3.3	Methodik zur Bestimmung der Gleichgewichtstemperaturen.....	26
2.3.4	Abdampfproblematik von Mangan in Laborversuchen	28
3	Experimenteller Teil.....	32
3.1	Einsatzmaterial der Laborlegierungen.....	34
3.2	Schmelzen von Laborproben mit PlatiCast-600-Vac	35
3.3	DTA- und DSC-Probenentnahme	37
3.4	Chemische Analyse der Legierungen	38
3.5	Dynamische Differenzkalorimetrie Messungen (DSC)	39
3.5.1	DSC-Messung von wärmebehandelten Proben	40
3.5.2	DSC-Messung der Legierungen des binären Systems Fe - Si	41
3.6	DTA-Messungen von hoch-manganhaltigen Stählen	44
4	Ergebnisse und Diskussion.....	48
4.1	Einfluss einer Wärmebehandlung auf die Alpha-Gamma Umwandlung in Fe - C - Si - Mn Stählen	48
4.1.1	Legierungen des Systems Fe - C - 1 %Si - 2 % Mn (System A).....	50
4.1.2	Legierungen des Systems Fe - C - 2 %Si - 1 % Mn (System B).....	51
4.1.3	Legierungen des Systems Fe - C - 2 %Si - 2 % Mn (System C).....	53
4.1.4	Legierungen des Systems Fe - C - Si - Mn (System D)	54
4.1.5	Zusammenfassende Betrachtungen über die DSC-Messung der Alpha-Gamma Umwandlung und den Einfluss einer Wärmebehandlung	55
4.2	Messergebnisse und Diskussion des binären Systems Fe - Si	57
4.2.1	Vergleich der Messdaten des Systems Fe - Si mit Literaturwerten	59
4.2.2	Vergleich der Messdaten des Systems Fe - Si mit thermodynamischen Datenbanken von FactSage und ThermoCalc.....	61
4.3	Messergebnisse des ternären Systems Fe - 3 %Si - hoch Mn	64
4.3.1	Vergleich der Messdaten des Systems Fe - 3 % Si - hoch Mn mit Literaturwerten ..	66
4.3.2	Vergleich der Messdaten des Systems Fe - 3 % Si - hoch Mn mit den thermodynamischen Datenbanken von FactSage und ThermoCalc.....	67
4.3.3	Vergleich der Messdaten des Systems Fe - 3 % Si - hoch Mn mit Literaturwerten und thermodynamischen Datenbanken von FactSage und ThermoCalc.....	68
4.4	Diskussion der Messungenauigkeit.....	70
4.4.1	Messungenauigkeit der chemischen Analyse	70

4.4.2	Fehlerquellen bei Bestimmung der Phasenumwandlungstemperatur.....	72
4.4.3	Bestimmung der GGW-Liquidustemperatur: Tau-R Methode versus Heizratenvariation.....	72
4.5	Vorgehensweise für die thermodynamische Datenoptimierung am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie	75
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	77
6	Literaturverzeichnis.....	80
A	Chemische Analyse der Modelllegierungen.....	1
A.1	Chemische Analysen des Systems A, Fe - C - 1 % Si - 2 %Mn	1
A.2	Chemische Analysen des Systems B, Fe - C - 2 % Si - 1 %Mn	2
A.3	Chemische Analysen des Systems C, Fe - C - 2 % Si - 2 %Mn	2
A.4	Chemische Analysen des Systems D, Fe - C - Si - Mn	3
A.5	Chemische Analysen des Systems S, Fe - Si	3
A.6	Chemische Analysen des Systems P, Fe - 3% Si - hoch Mn	4
B	Messergebnisse der Modelllegierungen.....	5
B.1	Messdaten und berechnete Werte des Systems Fe – Si.....	5
B.2	Messdaten und berechnete Werte des Systems Fe - 3% Si - hoch Mn.....	7

Akronyme

At.-%	Atomprozent
CALPHAD	Calculation of Phase Diagrams
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (Differential scanning calorimetry)
DTA	Differenz-Thermoanalyse (Differential thermal analysis)
ESM	Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie
Gew.-%	Gewichtsprozent
LECO	LECO Verbrennungsanalyse
MO	Modellierung
OES	Funkenemissionsspektroskopie
PlatiCast	PlatiCast-600-Vac, Hochfrequenz Umschmelzanlage der Firma Linn High Term GmbH
STA	Simultane thermische Analyse
TA	thermische Analyse
TG	Thermogravimetrie
WBH	Wärmebehandlung
WDFRA	wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Einfluss von Silizium auf das Anlassverhalten eines CrNiMo legierten Vergütungsstahls mit ca. 0,3 % C (a) Verschiebung der Blauversprödung zu höheren Temperaturen sowie Erhöhung der Bruchzähigkeit K_{IC} , (b) Steigerung der Festigkeit R_m und Verringerung der Restaustenitanteils RA. [6]..... 3

Abbildung 2-2: (a) Dehnung und (b) Vickers Härte von hoch-Siliziumlegierten Stählen bei verschieden Si-Gehalt. Vor der Härte- und Dehnungsmessung wurden die Proben bei 850 °C oder 1000°C angelassen und in Öl oder Eiswasser abgeschreckt. [7]..... 4

Abbildung 2-3: Überstrukturen im Fe - Si Gitter. [9] 4

Abbildung 2-4: (a) Zustandsschaubild Eisen-Silizium und (b) Teilschaubild mit Überstrukturen. [9]..... 5

Abbildung 2-5: Zustandsschaubild Fe - Mn: (a) Gleichgewichtsdiagramm, (b) Realdiagramm, das die bei hohen Legierungsgehalt erschwerte Gleichgewichtseinstellung berücksichtigt. [9] 6

Abbildung 2-6: Ermittlung des auftretenden Gefüges mit Hilfe des Schaeffler-Diagramms. [9]..... 7

Abbildung 2-7: Bruchdehnung und Zugfestigkeit verschiedener Stahlgüten im Automobilbereich. [11]..... 8

Abbildung 2-8: Schematische Darstellung des Kristallgitters bei Auftreten des TWIP-Effekts. [2]..... 9

Abbildung 2-9: schematischer Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Verlauf eines DP-Stahls HCT780XD[2].....	11
Abbildung 2-10: Phasendiagramm Si - Mn, Stoffmengenanteil x_{Si} geht von 0,0 bis 0,3. [15].	12
Abbildung 2-11: Eisen-Silizium Diagramm. [27].....	14
Abbildung 2-12: Ausschnitt des Zustandsdiagramms des Systems Eisen-Silizium mit Messwerten verschiedener Forscher. [28].....	15
Abbildung 2-13: Berechnetes Phasendiagramm des Systems Fe - Si mit Messdaten. [32] ...	16
Abbildung 2-14: Vergleich der experimentellen Daten der Liquidus und Solidus Temperaturen von Mecco et la [26] mit Lacaze und Sundman. [30]	16
Abbildung 2-15: Berechneter Bereich des Fe - C - Si Systems bei (a) 3,5 Gew.-% Si und Datenpunkte von Hilliard [35] (b) 6,12 Gew.-% Si und Datenpunkte von Patterson [33]. Diagramm aus [34], wobei ref.1 = [30].....	17
Abbildung 2-16: Projektion der Zusammensetzung der Flüssigphase im stabilen Fe - C - Si Diagramm, angelehnt an Pattterson [33]. Punkte B und C sind der peritektische bzw. eutektische Punkt des Systems Fe – C, E ₁ und U sind ternäre eutektische Punkte. [30].....	18
Abbildung 2-17: System Fe - Mn - Si mit (a) ~30 % Mn, (b) ~8 % Mn Gew.-%. [36]	19
Abbildung 2-18: Berechnetes Dreiphasendiagramm Fe - Si - Mn in At.-% und bei 700 C. [37].....	20
Abbildung 2-19: Berechnete Phasendiagramme mit ansteigendem Siliziumgehalt und einem Verhältniss Mangan zu Eisen von (a) $w_{Mn}/w_{Fe}=0,439$ (~30 Gew.-% Mn) und (b) $w_{Mn}/w_{Fe}=0,0873$ (~8 Gew.-% Mn). [20], Vogel[78] ist [36].....	20
Abbildung 2-20: Berechnete Liquidusprojektion des ternären Systems C - Si - Mn [21].....	21
Abbildung 2-21: Überblick der CALPHAD Methode. [41]	23
Abbildung 2-22: Funktionsprinzip einer Differenz-Thermoanalyse (DTA). [42].....	25
Abbildung 2-23: Funktionsprinzip einer Dynamischen Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie (DSC). [45], [42]	25
Abbildung 2-24: Vergleich von Umwandlungstemperaturen im Hochtemperaturbereich von experimentellen Daten (wellig) zu berechneten Kurven (glatt) bei verschiedenen Heizraten. [46].....	26

Abbildung 2-25: Einfluss der Heizrate auf die Umwandlungstemperaturen einer Nickelbasissuperlegierung (CMSX4). Durch Extrapolation erlangt man die GGW-Temperaturen bei einer Heizrate von 0 K/min. [49].....	27
Abbildung 2-26: Vergleich von Probenziegel mit Referenzziegel nach mehrmaliger Messung der 9 Gew.-% Mn-haltigen Probe E-6(A).	28
Abbildung 2-27: Abhängigkeit des Manganverlust im mg von der Temperatur und der Zeit in s. [58]	28
Abbildung 2-28: Abhängigkeit der Mn-Verlusttiefe von der Temperatur bei einer Glühdauer von 60 min. [58].....	29
Abbildung 2-29: Phasendiagramm Mn-Pt, durch Verbindung von Pt mit Mn wird der Schmelzpunkt gesenkt. [50]	29
Abbildung 2-30: Ausfall von DTA-Thermoelementen durch Kondensation von Mangan an Platindraht, (a) gebräuchlicher DTA-Probenräger mit freiem Thermoelement, (b) gekapselter „protected“ DTA-Probenräger.	30
Abbildung 2-31: Richardson-Ellington-Diagramm mit Tantal. [54]	31
Abbildung 3-1: Schematischer Überblick der experimentellen Vorgehensweise.	32
Abbildung 3-2: Aufbau PlaiCast: (1) Schleuderkammer, (2) Al ₂ O ₃ -Tiegel mit Einsatzmaterial, (3) Gießnase (nicht sichtbar), (4) Kupferkokille, (5) Schleuderarm und (6) Metallkeile.	33
Abbildung 3-3: Al ₂ O ₃ Tiegel und Einsatzmaterial einer Fe - Si Legierung.....	35
Abbildung 3-4: Schmelzvorgang der Legierung Fe – 3 % Si - 30 %Mn, P-9(A).....	36
Abbildung 3-5: Abdampfung der Proben (a) Fe - 3 % Si - 17,1 % Mn (P-5(A)) und (b) Fe - 12,4 %Si.....	37
Abbildung 3-6: Markierungen für Trennung einer PlatiCast-Probe.	37
Abbildung 3-7: Fertigung von DTA- und DSC-Proben aus PlatiCast-Legierungen.	38
Abbildung 3-8: Anordnung von Probenräger, Tiegeln und Zirkongetter einer DSC-Messung.	40
Abbildung 3-9: DSC-Temperaturzyklus einer wärmebehandelten Probe zur Bestimmung der α→γ Umwandlung.	41
Abbildung 3-10: DSC-Temperaturzyklus einer langsamen und einer schnellen Messung am Beispiel der Legierung S-3 bei einer Messheizrate von 10 K/min.	42

Abbildung 3-11: Messkurven der Legierung Fe - 3 % - Si (S-1) im Hochtemperaturbereich.	43
Abbildung 3-12: Bestimmung der T_{Liquid} Gleichgewichtstemperatur am Beispiel der Legierung S-1.....	44
Abbildung 3-13: Tantalkappe und Quadrat mit Seitenlänge von 2 cm.....	45
Abbildung 3-14: DTA-Probenträger mit Al_2O_3 -Tiegeln und Tantalkappe für hochmanganhaltige Proben (a) Schrägansicht, (b) Draufsicht.....	45
Abbildung 3-15: DTA-Temperaturzyklus zur Untersuchung der T_{Solid} und T_{Liquid} von hochmanganhaltigen Proben des Systems Fe – 3 %Si - Mn bei einer Messheizrate von 10 K/min und 15 K/min.	46
Abbildung 3-16: Schmelztemperatur von Kobalt in Abhängigkeit der Anzahl der Messungen eines neuen DTA-Probenträgers.	47
Abbildung 4-1: Deutliches Messsignal der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung am Beispiel der Legierung D-4.	49
Abbildung 4-2: Schwaches Messsignal der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung am Beispiel der Legierung B-6.	49
Abbildung 4-3: Vergleich der Deutlichkeit des Messsignals vor und nach der Wärmebehandlung der Legierung A-3 (Fe - 0,086 % C - 1 %Si - 2 % Mn).	50
Abbildung 4-4: $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung des Systems Fe - C - 1 %Si - 2 % Mn (System A).....	51
Abbildung 4-5: Vergleich der Deutlichkeit des Messsignals vor und nach der Wärmebehandlung der Legierung B-6 (Fe - 0,3 % C - 2 %Si - 1 % Mn).	51
Abbildung 4-6: $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung des Systems Fe - C - 2 %Si - 1 % Mn (System B).....	52
Abbildung 4-7: Vergleich der Deutlichkeit des Messsignals vor und nach der Wärmebehandlung der Legierung C-5 (Fe - 0,23 % C - 2 %Si - 2 % Mn).	53
Abbildung 4-8: $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung des Systems Fe - C - 2 %Si - 2 % Mn (System C).	54
Abbildung 4-9: Vergleich der Deutlichkeit des Messsignals vor und nach der Wärmebehandlung der Legierung D-4 (Fe - 0,3 % C - 3 % Si - 1 % Mn).	54
Abbildung 4-10: Das Signal vom Endes der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung ist umso deutlicher, desto höher der Kohlenstoffanteil der Legierung ist. Veranschaulicht an wärmebehandelten Proben.	55

Abbildung 4-11: Das Signal vom Endes der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung ist umso deutlicher, desto höher der Mangengehalt der Legierung ist. Veranschaulicht an „ROHEN“, also unbehandelten Proben.56

Abbildung 4-12: System Fe - Si: DSC-Umwandlungstemperaturen über Siliziumgehalt der chemischen Analyse.58

Abbildung 4-13: verschiedene DSC Messungen der Probe S-3(A) mit 9 Gew.-%Si mit Heizraten von 10 K/min.59

Abbildung 4-14: System Fe - Si, Vergleich DSC-Messdaten mit Messdaten der Literaturstellen Meco (2005) [26], Schürmann (1980) [28] und Köster (1974) [27].60

Abbildung 4-15: Detail des Systems Fe - Si, Vergleich DSC-Messdaten mit Messdaten der Literaturstellen Meco (2005) [26], Schürmann (1980) [28] und Köster (1974) [27].61

Abbildung 4-16: System Fe - Si, Vergleich DSC-Messdaten mit derzeit verwendeten thermodynamischen Datenbanken von FactSage (SG17 = SGTE + Schwefel [22] und FSstel [56]) und ThermoCalc (TCFE8 [23]).62

Abbildung 4-17: System Fe - 3 % Si - hoch Mn: DTA-Umwandlungstemperaturen über Mangengehalt der chemischen Analyse.64

Abbildung 4-18: DTA-Messkurven verschiedener Legierungen des Systems Fe - 3 % Si - hoch Mn.65

Abbildung 4-19: System Fe - 3 % Si - hoch Mn, Vergleich DTA-Messdaten mit Optimierungsdaten aus den Literaturstellen Zheng (2015) [20] und Paek (2014) [21].66

Abbildung 4-20: System Fe - 0,012 % C - 3 Gew.-%Si - hoch Mn, Vergleich DTA-Messdaten mit aktuellen thermodynamische Datenbanken von FactSage (SG17 = SGTE2014 + Schwefel [22] und FSstel [56]) und ThermoCalc (TCFE8 [23]).68

Abbildung 4-21: System Fe - 0,012 % C - 3 Gew.-%Si - hoch Mn, Vergleich von vier verschiedene thermodynamischen Datenbanken: FactSage (SG17 = SGTE2014 + Schwefel [22] und FSstel [56]), ThermoCalc (TCFE8 [23]), Zheng (2015) [20] und Paek (2014) [21]. ...69

Abbildung 4-22: Vergleich der eingewogenen Mangengehalte mit der chemischen Analyse. Die chemische Analyse wurde mit Funkenemissionsspektroskopie (OES) bzw. mit wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (WDRFA) durchgeführt.70

Abbildung 4-23: Differenz der eingewogen Mn-Gehalte mit den chemischen Analysen mittels WDRFA.71

Abbildung 4-24: Bestimmung der Liquidustemperatur im Gleichgewicht über die (volle Linien) Heizratenmethode und die (strichlierte Linie) Tau-R Methode.....73

Abbildung 4-25: Vergleich von T_{Liquid} der Heizratenmethode und Tau-R Methode74

Abbildung 4-26: Anwendung der CALPHAD Methode am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie, Aufbau des Überblicks aus [41].....76

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-I: Kritische Abkühlgeschwindigkeiten bei steigendem Mangengehalt. [3]	9
Tabelle 2-II: Messdaten (TA), thermodynamische Modellierungen (MO) und Datenbanken (DB) des Systems Mn - Si.	13
Tabelle 2-III: Messdaten (TA/DTA), thermodynamische Modellierungen (MO) und Datenbanken (DB) des Systems Fe - Si.	14
Tabelle 2-IV: Messdaten (TA/DTA), thermodynamische Modellierungen (MO) und Datenbanken (DB) des Systems Fe - C - Si.	18
Tabelle 2-V: Messdaten (TA), thermodynamische Modellierungen (MO) und Datenbanken (DB) des Systems Fe - Si - Mn.	19
Tabelle 2-VI: Thermodynamische Modellierungen (MO) und Datenbanken (DB) der Systeme C - Si - Mn und Fe - C - Si - Mn	21
Tabelle 4-I: System Fe - C - 1 %Si - 2 % Mn (System A): Temperaturen der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung von Legierungen im rohen und wärmebehandelten Zustand. Anteile in Gew.-%, Temperaturen in °C.	50
Tabelle 4-II: System Fe - C - 2 %Si - 1 % Mn (System B): Temperatur der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung von Legierungen im rohen und wärmebehandelten Zustand. Anteile in Gew.-%, Temperaturen in °C.	52

Tabelle 4-III: System Fe - C - 2 %Si - 2 % Mn (System C): Temperatur der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung von Legierungen im rohen und wärmebehandelten Zustand. Anteile in Gew.-%, Temperaturen in °C.53

Tabelle 4-IV: Systems Fe - C - Si - Mn (System D): Temperatur der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung von Legierungen im rohen und wärmebehandelten Zustand. Anteile in Gew.-%, Temperaturen in °C.55

1 Einleitung und Motivation

Die Einsparung von Gewicht und Kosten ist ein vorrangiges Ziel in vielen Industriezweigen. Insbesondere im Automobilbau wird der Fokus auf die Steigerung der Festigkeit gelegt, und zusätzlich wird eine hohe Crashesicherheit angestrebt. Eine der neuesten Entwicklungen um diese Ziele zu erreichen sind hoch-manganhaltige Stähle. [2]

Zu den hoch-manganhaltigen Stählen zählen TRIP, TWIP und TRIPLEX Stähle. Vergleiche von DTA- und DSC-Messergebnissen mit aktuellen thermodynamischen Datenbanken haben gezeigt, dass diese hoch-manganhaltigen Stähle nicht ausreichend genau thermodynamisch beschrieben sind. Es liegt die Vermutung nahe, dass die Ungenauigkeit dieser Berechnungen sich auf unzureichende Messdaten des Systems Fe - C - Si - Mn und deren binären und ternären Untersystemen zurückführen lassen, sowie auf eine derzeit falsche thermodynamische Beschreibung dieser. [1]

Deshalb liegt der Schwerpunkt dieser Arbeit auf Herstellung von neuen Messergebnissen des binären Systems Fe - Si und des ternären Systems Fe - 3 % Si - hoch Mn. Das System Fe - 3 % Si - hoch Mn ist angelehnt an die chemische Analyse von TWIP-Stählen. In Vorversuchen wurden bereits experimentelle Untersuchungen von ausgewählten Schnitten der Systeme Fe - C - Si, Fe - C - Mn und Fe - C - Si - Mn durchgeführt. Die chemische Zusammensetzung der Legierungen der Fe - C - Si - Mn Systeme mit Kohlenstoffvariation orientieren sich gezielt an den Silizium- und Mangan-Gehalt von Dualphasenstählen.

2 Theoretischer Teil

Im ersten Kapitel wird die Wirkungsweise der Legierungselemente Silizium und Mangan in Stahl beschrieben. Der zweite Teil beinhaltet Literatur über verfügbare Messdaten und deren daraus resultierenden Phasendiagramme der binären Systeme Fe - Si und Fe - Mn und der ternären Systeme Fe - C - Si, Fe - C - Mn und Fe - Si - Mn. Danach wird auf Silizium und Mangan in Dualphasenstählen eingegangen. Das letzte Kapitel beschäftigt sich mit den Labormethoden der DTA (Differenz-Thermoanalyse) und DSC (Dynamische Differenzkalorimetrie) zur Bestimmung von Phasendiagrammen im Hochtemperaturbereich.

2.1 Wirkung und Anwendung von Silizium und Mangan in Stählen

Silizium und Mangan sind häufig eingesetzte Legierungselemente in Stahl. Deren Wirkung als Legierungselement ist nachfolgend genauer beschrieben.

2.1.1 Legierungselement Silizium in Stählen

Reines Silizium (Si) besitzt einen Schmelzpunkt von 1414 °C, eine geringe Dichte von 2,33 kg/dm³ und ist ein starker Ferritbildner in Stahl. [3] Ein hoher Anteil an Silizium bewirkt somit die Erhöhung der A₃ Temperatur, siehe dazu das Zustandsschaubild Fe - Si in **Abbildung 2-4**. [4]

Silizium ist aufgrund seiner hohen Sauerstoffaffinität neben Mangan und Aluminium eines der wichtigsten Desoxidationsmittel. Durch das Desoxidieren mit Silizium weisen

siliziumberuhigte Stähle einen typischen Massenanteil von mindestens 0,2 Gew.- % Si auf. [5]

In höchstfesten Stählen, wie zum Beispiel CrNiMo Stählen, verschieben Siliziumgehalte von ca. 2 % die Blauversprödung, die üblicherweise bei ca. 350°C auftritt, zu höheren Temperaturen. Dies ist ersichtlich in **Abbildung 2-1** (a). Dadurch können z.B. bei Federstählen höhere Zugfestigkeiten erzielt werden, wie in **Abbildung 2-1** (b) zu erkennen ist. Weiters zeigt die Abbildung, dass durch Silizium die Bruchzähigkeit K_{IC} erhöht und der Restaustenitanteil RA erniedrigt wird. [6] Zusätzlich hat ein Legieren mit Silizium eine Erhöhung der Streckgrenze zur Folge, ohne dabei die Duktilität wesentlich zu verringern. Ein weiterer Einfluss von Silizium ist die Erhöhung der Anlassbeständigkeit durch feine Karbidausscheidungen und eine damit verbundene Steigerung der Festigkeit R_m . [6], [5]

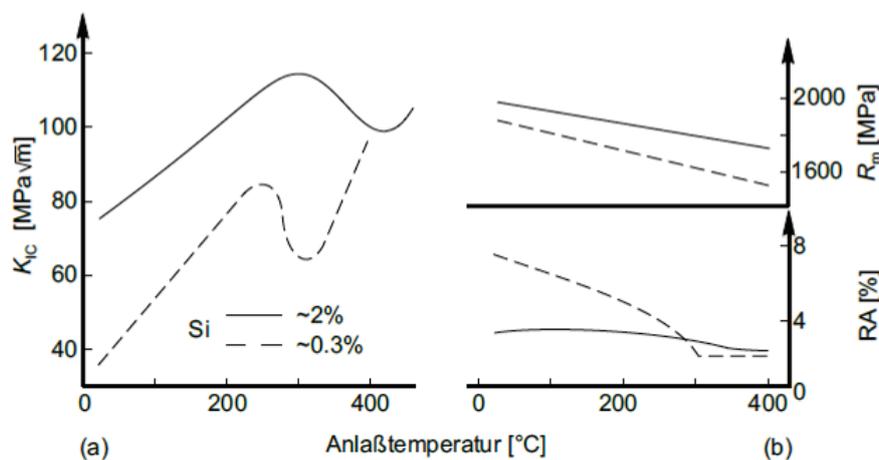


Abbildung 2-1: Einfluss von Silizium auf das Anlassverhalten eines CrNiMo legierten Vergütungsstahls mit ca. 0,3 % C (a) Verschiebung der Blauversprödung zu höheren Temperaturen sowie Erhöhung der Bruchzähigkeit K_{IC} , (b) Steigerung der Festigkeit R_m und Verringerung des Restaustenitanteils RA. [6]

Durch weitere Erhöhung des Si-Anteils über 2 % steigt die Härte und die Sprödigkeit von Stahl stark an, dargestellt in **Abbildung 2-2**. Die beiden Diagramme zeigen die Dehnung und die Härte nach Vickers von einem Fe - Si Stahl, der bei verschiedenen Temperaturen angelassen und in unterschiedlichen Medien abgeschreckt worden ist. Durch den Anstieg von Härte und Sprödigkeit wird die Umformbarkeit erschwert. Dies beschränkt den möglichen Siliziumanteil im Stahl. [7] Ab einem Siliziumgehalt von ungefähr 3 % ist Stahl nur noch schlecht kaltumformbar, ab 7 % Si nur noch schwer warmumformbar. [6], [5] Die Sprödigkeit von hoch-siliziumlegierten Stählen ist abhängig von den Ordnungsphasen, der Korngröße und Verunreinigungen. [8] Für gute Umformeigenschaften, zum Beispiel von Tiefziehgüten, sind erhöhte Siliziumgehalte unerwünscht. [5]

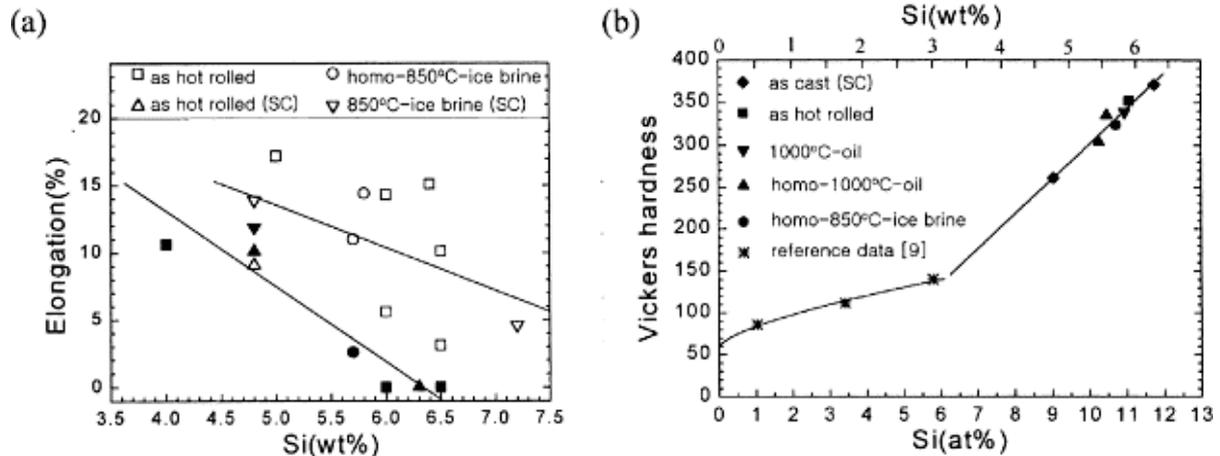


Abbildung 2-2: (a) Dehnung und (b) Vickers Härte von hoch-Siliziumlegierten Stählen bei verschiedenem Si-Gehalt. Vor der Härte- und Dehnungsmessung wurden die Proben bei 850 °C oder 1000°C angelassen und in Öl oder Eiswasser abgeschreckt. [7]

Bei niedrigen Siliziumgehalten bis zu 5,3 % Si besitzt Stahl ein kubisch raumzentriertes (krz) Gitter, die sogenannte A2 Struktur. [9] Im Legierungsbereich von 5,3 bis 11 % Silizium kommt es zur Bildung von zwei verschiedenen Überstrukturen, D0₃ und B2. [8] Der Übergang von D0₃ in die B2 Struktur sowie die Anordnung der Fe und Si Atome ist in **Abbildung 2-3** dargestellt. [9]

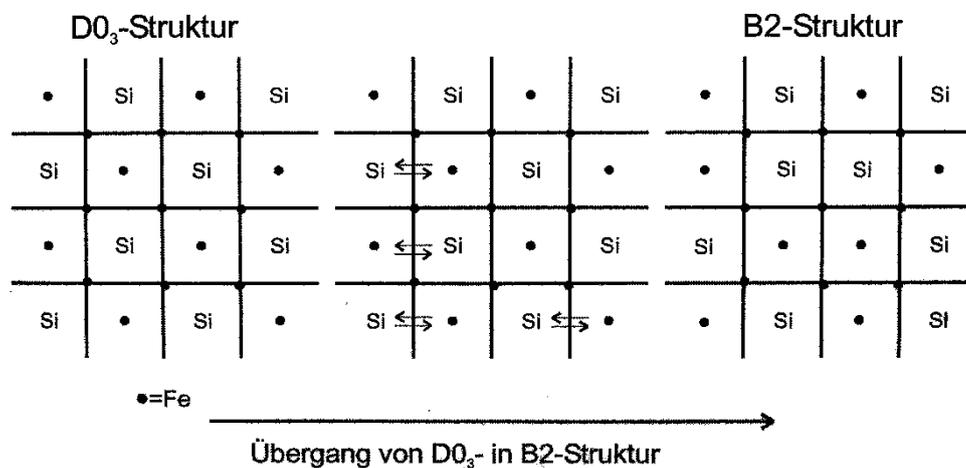


Abbildung 2-3: Überstrukturen im Fe - Si Gitter. [9]

Die erste Überstruktur ist vom Typ D0₃ und der Form Fe₃Si und hat die höchstmögliche Anzahl von Fe - Si Paaren als nächste und zweitnächste Nachbarn. Die Struktur D0₃ tritt bei Temperaturen von unter 700°C auf, siehe dazu **Abbildung 2-4**. Bei der Struktur B2 verringert sich der Ordnungsgrad, das heißt die Anzahl der Fe - Si Paare in zweitnächster Nachbarschaft ist geringer. [9]

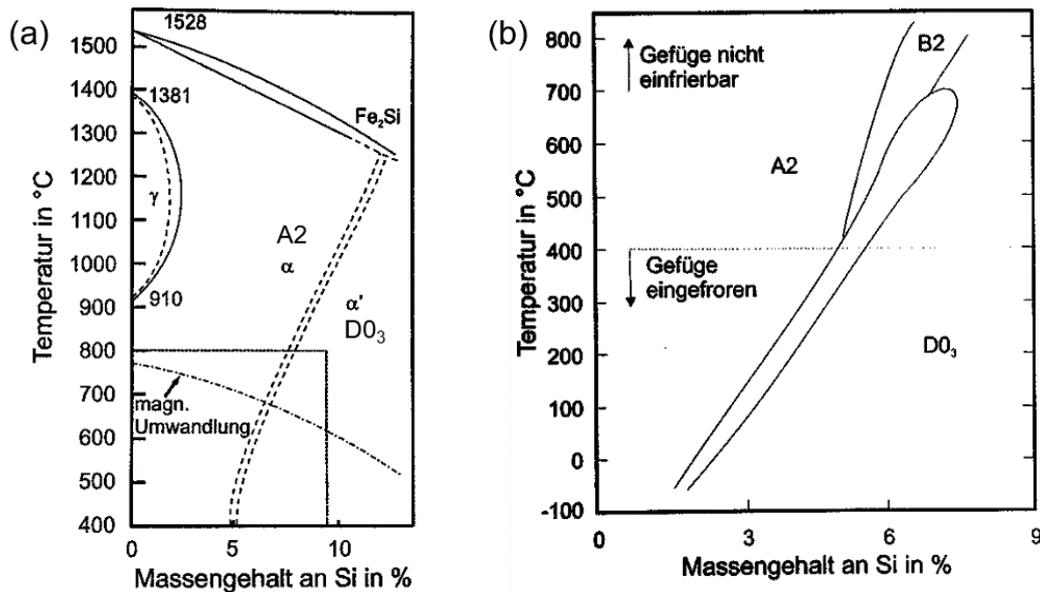


Abbildung 2-4: (a) Zustandsschaubild Eisen-Silizium und (b) Teilschaubild mit Überstrukturen. [9]

Silizium wird aufgrund seiner Verbesserung von elektromagnetischen Eigenschaften bei Elektroblechen als Legierungselement eingesetzt. Da Silizium den elektrischen Widerstand von Eisen erhöht, senkt es folglich die Wirbelstromverluste im Blech. [5] Typische Siliziumgehalte in Elektroblechen sind zwischen 4 und 6,5 % Si. [7]

Weil Silizium die kritische Abkühlgeschwindigkeit vermindert, wird der Bereich der Einhärtung vergrößert. Dies ist vor allem bei Werkzeugstählen relevant, da diese sich durch eine gute Verschleißfestigkeit und Anlassbeständigkeit auszeichnen. [5] Bei 6,5 % Si legierten Stählen führt ein schnelles Abkühlen nach dem Schmelzen zwar zu einem kleineren Korn, aber zu geringeren Härtewerten. Dieser gegenläufige Hall-patch Effekt basiert auf der Unterdrückung der Umwandlung von der Struktur B2 zu DO_3 . [10]

Silizium als Legierungselement findet auch in Warmarbeitsstählen Verwendung. Silizium ist in Zementit nicht löslich und führt bei einem Anteil von etwa 0,3 % Si zur schnelleren Karbidauflösung beim Austenitisieren sowie zur Verzögerung von Karbidausscheidungen beim Anlassen. [6]

Unlegiertes graues Gusseisen enthält zusätzlich zu 2,5 bis 4 % Kohlenstoff und 0,3 - 1,5 % Mangan 0,5 - 3,5 % Silizium. Typische Siliziumgehalte im Kugelgraphitguss sind etwas höher und betragen 1,7 - 2,8 %. Silizium als Legierungselement im Stahlguß fördert die Graphitisierung, verlangsamt aber die Kohlenstoffdiffusion in Austenit. Durch Impfen der Schmelze beim Abguss mit 0,4 bis 0,7 % FeSi entstehen feinere Graphitausscheidungen und Metall dendriten. Zusätzlich erhöht das Impfen mit Fe - Si die Anzahl von Keimstellen zur

Ausbildung von Kugelgraphit. Aufgrund dieser Gefügefeinerung wird die Kerbschlagzähigkeit angehoben. [6]

Weiters verbessert Silizium die Zunderbeständigkeit der Matrix, die vor allem bei hitzebeständigen Stählen relevant ist. Silizium bildet das Eisensilikat Fayalit an der Metalloberfläche. Mit steigendem Si-Gehalt wachsen diese Fayalit Bereiche zu einem dichten, undurchlässigen Oxidsaum zusammen. [6]

Die Steigerung der Beständigkeit gegen hochkonzentrierte Salpetersäuren durch Silizium ist ebenfalls erwähnenswert. [6] Die Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit basiert auf der Ausbildung einer SiO_2 Schutzschicht. [5]

2.1.2 Legierungselement Mangan in Stählen

Reines Mangan (Mn) weist einen Schmelzpunkt von 1246 °C bei einer Dichte von $7,4\text{ kg/dm}^3$ auf und zeigt dabei eine sehr schlechte elektrische und thermische Wärmeleitfähigkeit. [3]

Mangan ist wie Silizium ein wirksames Desoxidationsmittel bei der Stahlerzeugung und ist herstellungsbedingt in geringen Mengen in fast allen Stählen zu finden. [5] Mangan wirkt in Stahl wie Nickel, Kobalt und Stickstoff austenitstabilisierend und kann als günstige Alternative für das teure Nickel eingesetzt werden. Austenitbildner weiten das γ -Phasenfeld auf und senken die A_3 und A_1 Temperatur, siehe dazu **Abbildung 2-5**. [3]

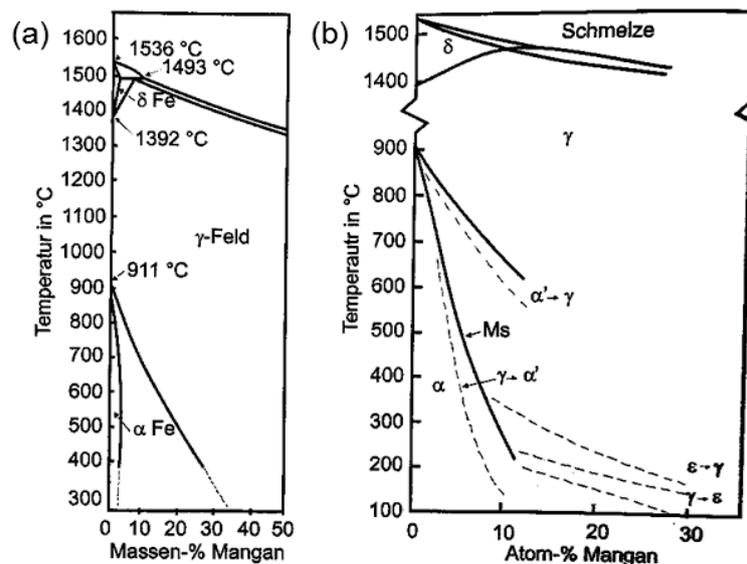


Abbildung 2-5: Zustandsschaubild Fe - Mn: (a) Gleichgewichtsdiagramm, (b) Realdiagramm, das die bei hohen Legierungsgehalt erschwerte Gleichgewichtseinstellung berücksichtigt. [9]

Bei hohen Gehalten von austenitbildenden Legierungselementen ist der γ -Mischkristall auch bei Raumtemperatur stabil. [3] Je höher dieser Gehalt von Austenitbildnern ist, desto höher der Anteil an austenitischen Gefüge. Für rostfreie Stähle ist das Schaeffler-Diagramm ein Hilfsmittel, um bei gegebener Legierungszusammensetzung die resultierenden Gefügeanteile abzulesen. Dabei werden die Legierungselemente in sogenannten Chrom- und Nickel-Äquivalenten zusammengefasst und an den Achsen aufgetragen, siehe **Abbildung 2-6**. In die Gleichung des Ni-Äquivalent fließt Mangan mit der halben Wirkung von Nickel ein. Die Äquivalente werden nach folgenden Gleichungen berechnet: [9]

$$Ni - \text{Äquivalent} = \% Ni + 30 \times (\% C) + 0,5 \times (\% Mn) \quad (1-1)$$

$$Cr - \text{Äquivalent} = \% Cr + \% Mo + 1,5 \times (\% Si) + 0,5 \times (\% Nb) + 2 \times (\% Ti) \quad (1-2)$$

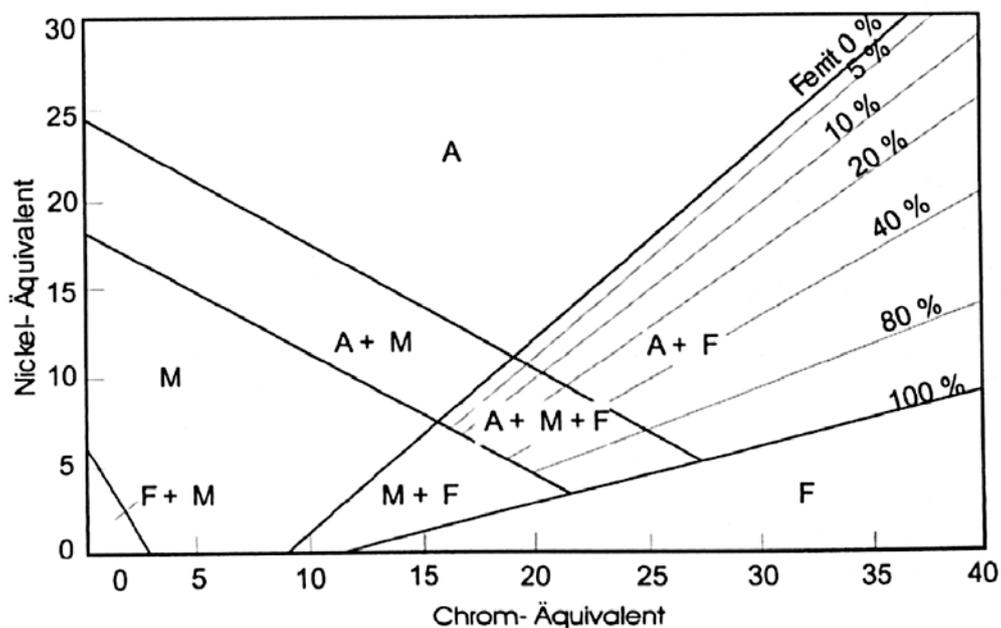


Abbildung 2-6: Ermittlung des auftretenden Gefüges mit Hilfe des Schaeffler-Diagramms. [9]

Austenitische Stähle zeichnen sich durch niedrige Streckgrenze, hohe Umformbarkeit und hohe Zähigkeit bei tiefen Temperaturen aus. Zusätzlich sind rein-austenitische Stähle aufgrund des kfz-Gitters unmagnetisch und umwandlungsfrei, sodass kein Härten oder Vergüten möglich ist. [3]

Die neueren Entwicklungen von hochfesten Stählen für den Fahrzeugbau sind hochmanganlegierte Stähle. Zu diesen Stählen zählen TRIP (Transformation Induced Plasticity) und TWIP (TWinning Induced Plasticity) Stähle. Diese zeichnen sich durch hohe Festigkeit und hohe Duktilität aus [3] und erfüllen daher die Forderungen nach Leichtbau und Crashesicherheit. [2] In **Abbildung 2-7** sind Stahlgüten der Automobilindustrie nach ihrer Bruchdehnung und Zugfestigkeit eingezeichnet.

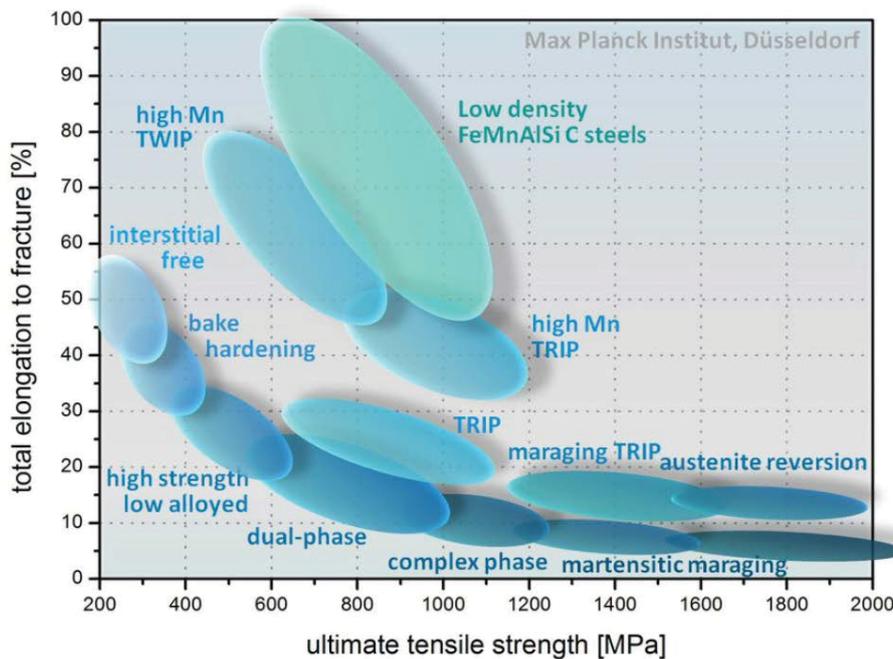


Abbildung 2-7: Bruchdehnung und Zugfestigkeit verschiedener Stahlgüten im Automobilbereich. [11]

Diese hoch-manganhaltigen TRIP und TWIP Stähle besitzen bei Raumtemperatur ein metastabiles, austenitisches Gefüge. Weitere Legierungselemente neben Mangan sind Silizium, Aluminium und Kohlenstoff. Diese Legierungselemente beeinflussen die Gitterstruktur und folglich die Stapelfehlerenergie im Material. Abhängig von der Stapelfehlerenergie variiert der auftretende Verformungsmechanismus im Falle eines Crashes. Bei niedriger Stapelfehlerenergie ist die verformungsinduzierte Phasenumwandlung von Austenit in Martensit bevorzugt, den sogenannten TRIP-Effekt, (TRAsformation Induced Plasticity), bei höherer Stapelfehlerenergie die Bildung von Verformungszwillingen im Austenit (TWinning Induced Plasticity). Der TWIP-Effekt ist in **Abbildung 2-8** schematisch dargestellt. [2]

Der TRIP-Effekt wird auch in Formgedächtnislegierungen angewendet. Bei Verformung klappt Austenit in Martensit um. Bei Erwärmung des Materials geht das Gefüge wieder in seinen ursprünglichen austenitischen Zustand zurück und dadurch wird die Verformung rückgängig gemacht. [12]

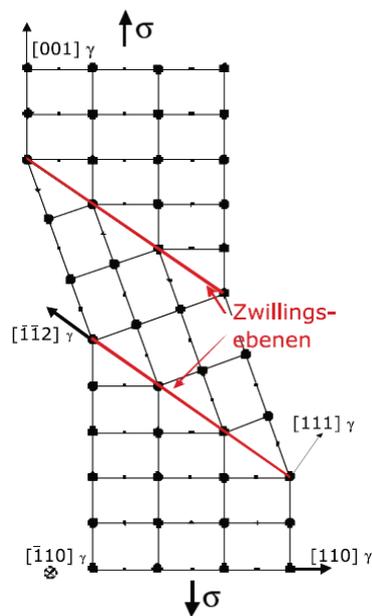


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung des Kristallgitters bei Auftreten des TWIP-Effekts. [2]

Mangan spielt auch eine wichtige Rolle bei der Einhärtbarkeit und Durchhärtbarkeit von Vergütungsstählen. Ziel ist es, ein martensitisches Gefüge zu erhalten, um die Festigkeit zu steigern. Dabei muss die Perlitbildung vollständig unterdrückt werden. Durch Abkühlung mit bzw. über der kritischen Abkühlgeschwindigkeit v_{krit} ist dies gewährleistet. v_{krit} ist eine von der chemischen Zusammensetzung abhängige Werkstoffgröße. [3] Fast alle Legierungselemente behindern die Kohlenstoffdiffusion von Austenit in Perlit und verschieben die Umwandlung zu längeren Zeiten. Deshalb haben legierte Stähle niedrigere v_{krit} als unlegierte. [2] Vor allem Mangan senkt die kritische Abkühlgeschwindigkeit v_{krit} stark, siehe dazu **Tabelle 2-I**. Dadurch ermöglicht Mangan eine größere Einhärtbarkeit sowie eine verbesserte Durchhärtung. Weiters können bei geringeren v_{krit} milderere Abschreckmittel wie zum Beispiel Gase oder Metallschmelzen verwendet werden. [3] In hochfesten Vergütungsstählen werden Mangangehalte bis zu 1,7 % eingesetzt. Chrom steigert auch stark die Härtbarkeit, ist aber teurer als Mangan. Maximal 2,2 % Cr sind in Vergütungsstählen üblich. [2]

Tabelle 2-I: Kritische Abkühlgeschwindigkeiten bei steigendem Mangangehalt. [3]

C %	Mn %	v_{krit} in K/s = °C/s
0,6	–	1800
0,6	0,3	750
0,9	1,1	200
0,8	1,5	80

Eine weitere hervorzuhebende Eigenschaft von Mangan ist die höhere Affinität zu Schwefel als Eisen. [9] Daher ist Mangan ein starker Sulfidbildner und bildet bevorzugt Mangansulfide (MnS) mit einem Schmelzpunkt von 1610 °C. [13] MnS ist das häufigste Sulfid im Stahl und verringert die Rotbruchgefahr. Als Rotbruch wird das Aufreißen von niedrig schmelzenden, flüssigen Phasen an den Korngrenzen während der Warmumformung bezeichnet. Diese bei 940 °C flüssige Phase beruht auf die Bildung eines FeS-FeO Eutektikums. Da Mangan den Schwefel abbindet, kann sich kein FeS bilden. Mangansulfide sind nach dem Warmumformen längsgestreckt. [9] Mangansulfide führen ebenfalls zu einer guten Zerspanbarkeit des Stahls. Deshalb ist Schwefel mit Gehalten von von 0,04 bis 0,08 % in Automatenstählen ein häufiges Legierungselement. [3]

Weiters steigert Mangan die Festigkeit ohne Zähigkeitsabfall. Mangan bildet Eisen-Mischkarbide der Form $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$ und bremst den Zementit zerfall bei Temperaturen über 700 °C. [3]

In Dualphasenstählen (DP) sowie in Komplexphasenstählen (CP) ist Mangan mit ca. 2 % legiert. [3] Auch in presshärtenden Stählen ist Mangan ein wichtiges Legierungselement. [2]

In Weichstählen ist Mangan mit maximal 0,6 % beschränkt. Um die Steigerung der Bruchdehnung A_{80} bei gleichzeitig sinkender Streckgrenze R_e bzw. $R_{p0,2}$ zu erreichen, sind sehr geringe Mn-Gehalte sowie geringe C-, P-, und S-Gehalte erforderlich. [3]

Ein unerwünschter Effekt von Mangan ist die Begünstigung von Kornwachstum bei höheren Temperaturen. [3] Weiters neigt Mangan zur Seigerung und somit zur unregelmäßigen Verteilung im Stahl. [2]

2.1.3 Legierungselemente Silizium und Mangan in Stählen

In Legierungssystemen für Dualphasenstähle findet sowohl Silizium als auch Mangan Verwendung. Übliche Silizium- Mangangehalte sind von 0,5 - 1 % Si bzw. zwischen 2 - 3 % Mn. [14] In Dualphasenstählen wird die Festigkeit des weichen Ferrits durch die härtere Gefügekomponente Martensit angehoben. [2] Silizium stabilisiert den Ferrit. Mangan stellt durch Unterdrückung der Perlit und Bainit-Umwandlung den Austenitanteil und somit den Martensit ein. [3], [9],

Abbildung 2-9 zeigt, dass nach dem Warmwalzen durch eine Glühbehandlung das Einstellen des Gefüges erfolgt. Bei Dualphasenstähle wird zuerst im Bildungsbereich des Ferrits gekühlt bis die Keimbildung von Ferrit einsetzt und die gewünschte Menge Ferrit gebildet ist. Der Martensit wird aus dem Austenit durch Abschrecken unter der Martensit-Finish Temperatur erzielt. [2]

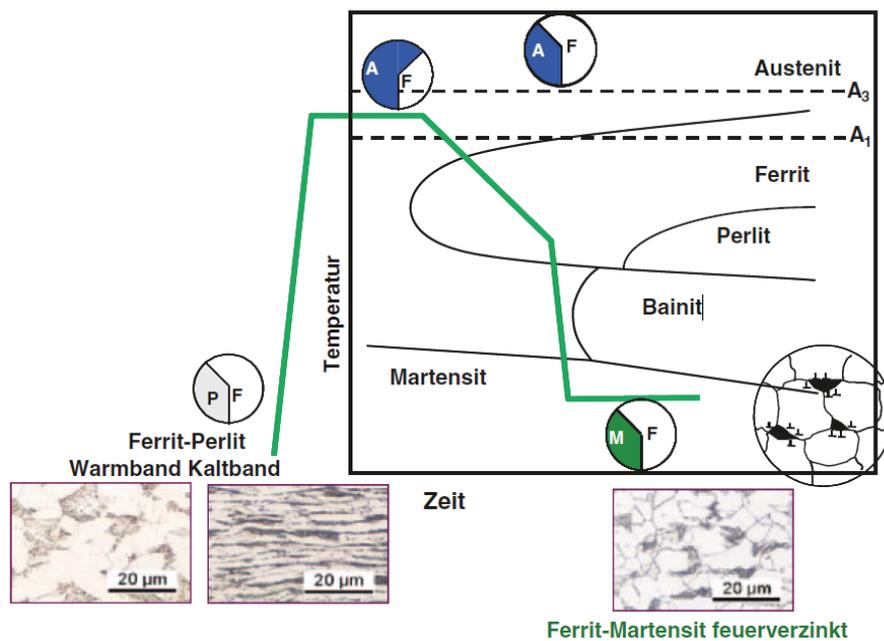


Abbildung 2-9: schematischer Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Verlauf eines DP-Stahls HCT780XD[2]

Dualphasenstähle zeichnen sich durch ihre gute Kaltumformbarkeit, gute Schweißneigung und gutes Verhalten bei Crash aus und werden im Fahrzeug für Bauteile mit crashartiger Belastung eingesetzt. [2], [14]

Die untersuchten Legierungen der Fe - C - Si - Mn Systeme (C-Variation) dieser Masterarbeit orientieren sich gezielt an den Silizium- und Mangan-Gehalt von Dualphasenstählen.

2.2 Bereits untersuchte Phasendiagramme

Reproduzierbare, thermodynamische Messdaten sind der Grundstein zur Erstellung von thermodynamischen Datenbanken. Das Wissen über Phasenumwandlungen im Hochtemperaturbereich wie die Liquidus- und Solidustemperatur sowie Kenntnis der peritektischen Umwandlungstemperaturen sind wichtig, um die Stabilitätsbereiche der Schmelze (LIQUID), Austenit (FCC) und Ferrit (BCC) vorhersagen zu können. Besonders die Phasenumwandlungen des Systems Fe - Si - Mn und dessen Untersysteme sind in thermodynamischen Datenbanken nicht ausreichend genau beschrieben. [1] Diese Kapitel beinhaltet eine Zusammenfassung von Literaturmessdaten und deren resultierenden Phasendiagramme von Fe - C - Si - Mn Systemen. Besonderes Augenmerk wird auf den Hochtemperaturbereich in der Eisenecke gelegt.

2.2.1 Binäres System Si - Mn

In **Abbildung 2-10** ist das derzeitige Phasendiagramm Si - Mn dargestellt. Bei dieser Modellierung von Berche [15] stammen die Messdaten des Hochtemperaturbereiches (TA [28]) von Vogel aus dem Jahr 1934 [16] und Doernickel (TA[27]) aus 1906 [17], siehe dazu **Tabelle 2-II**.

Weitere thermodynamische Modellierungen des Systems Si - Mn sind von Chevalier [18], Shukla [19], Zheng [20] und Paek [21]. Wie auch bei Berche [15] stammen die Daten vom Hochtemperaturbereich der Eisenecke alle von Doernickel (1906) [17] und Vogel (1934) [16]. Da die Datenbank SGTE2014 [22] sich auf Chevalier [18] beruft, bezieht sie ebenfalls die Messdaten von Vogel [16] und Doernickel [17].

Sowohl die Messungen von Vogel [16] als auch von Doernickel [17] wurden mittels einfacher thermischer Analyse (TA) durchgeführt. [15] Da die Untersuchungen dieser Werte sehr alt sind, sind etwaige Ungenauigkeiten hinsichtlich der Umwandlungstemperaturen und der chemischen Analyse zu befürchten. Deshalb sind diese Daten kritisch zu betrachten. Andere experimentelle Daten zum binären Si - Mn System sind jedoch trotz intensiver Literaturrecherche nicht vorhanden.

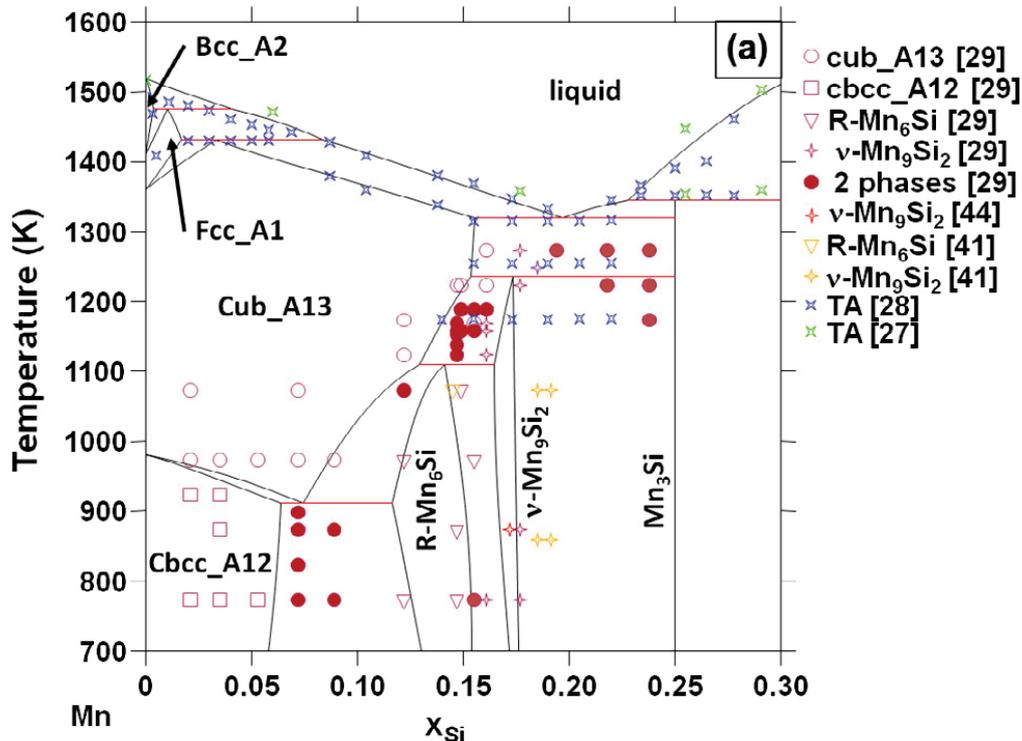


Abbildung 2-10: Phasendiagramm Si - Mn, Stoffmengenanteil x_{Si} geht von 0,0 bis 0,3. [15]

Tabelle 2-II: Messdaten (TA), thermodynamische Modellierungen (MO) und Datenbanken (DB) des Systems Mn - Si.

Jahr	Autor	Art	Quelle
1906	Doernickel	TA	[17]
1934	Vogel	TA	[16]
1995	Chevalier	MO	[18]
2008	Shukla	MO	[19]
2014	Berche	MO	[15]
2014	Paek	MO	[21]
2015	Zheng	MO	[20]
2014	FactSage [SGTE2014] [22]	DB	Chevalier [18], Forsberg [25]
2016	FactSage [FSstel] [56]	DB	Tibballs [24]
2016	ThermoCalc [TCFE8] [23]	DB	Tibballs [24]

2.2.2 Binäres System Fe - Si

Das binäre Phasendiagramm Fe - Si wurde in folgenden Publikationen beschrieben: [26], [27], [28], [29], [30], [31].

Silizium ist ein starker Ferritbildner, führt folglich zur Einfeldung des Austenit Gebiets und verursacht verschiedene α -Ferritphasen. [32] Das α -Ferrit Gebiet wird in mehreren Literaturstellen als geteilt beschrieben. [27], [29], [26] In der Eisenecke des binären Systems Fe - Si existiert Ferrit in geordneter (B2, D0₃) und ungeordneter Struktur (A2). α (A2) hat eine zufällige Verteilung der Eisen- und Siliziumatome. α_2 (B2) ist ein Mischkristall. [29], [30]

Viele CALPHAD (Calculation of PHase Diagrams) Berechnungen beruhen auf einigen wenigen Literaturdaten. [32] In **Tabelle 2-III** sind relevante Quellen von Messdaten aus der Literatur angeführt. Auf diese Messdaten und deren Phasendiagramme wird nachfolgend näher eingegangen, beginnend mit der ältesten Quelle.

Tabelle 2-III: Messdaten (TA/DTA), thermodynamische Modellierungen (MO) und Datenbanken (DB) des Systems Fe - Si.

Jahr	Autor	Art	Quelle
1968	Patterson	DTA	[33]
1974	Köster	DTA	[27]
1980	Schürmann, Hensgen	TA	[28]
2005	Meco	DTA	[26]
1991	Lacaze	MO	[30]
2012	Ohnuma	MO	[32]
2014	Yuan	MO	[31]
2014	FactSage [SGTE2014] [22]	DB	Lacaze [30], Miettinen [34]
2016	FactSage [FSstel] [56]	DB	Lacaze [30], unbekannte nicht zitierte Quelle
2016	ThermoCalc [TCFE8] [23]	DB	Lacaze [30], Miettinen [34]

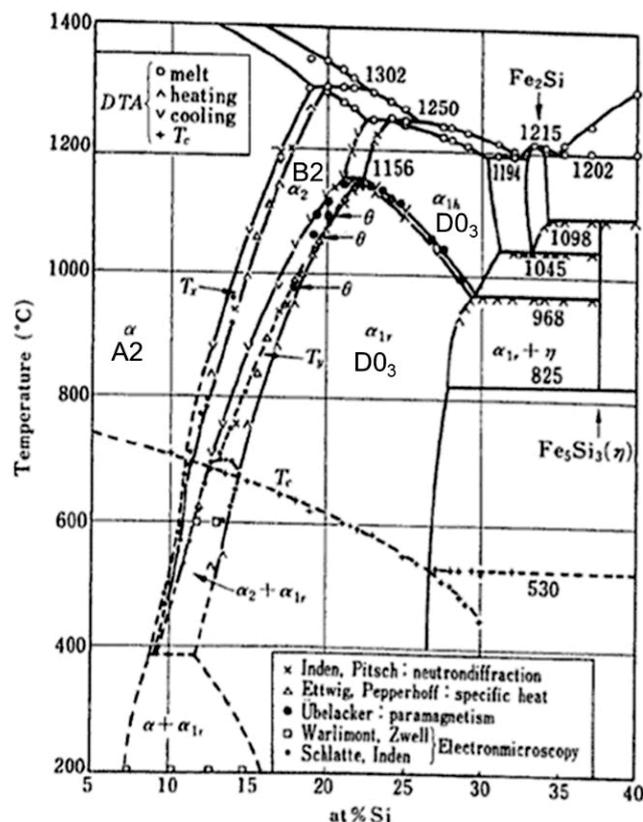


Abbildung 2-11: Eisen-Silizium Diagramm. [27]

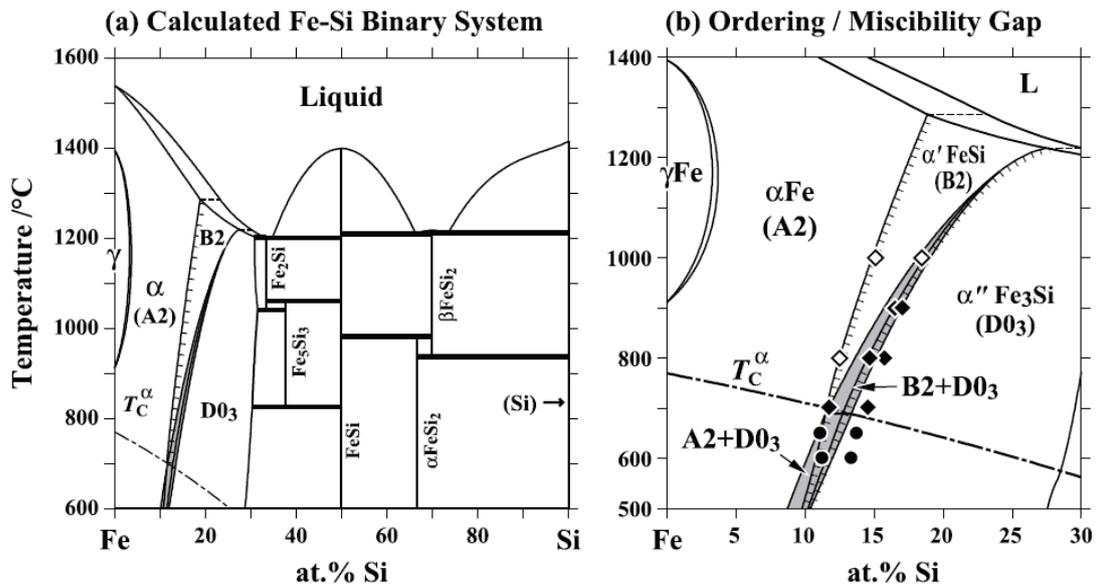


Abbildung 2-13: Berechnetes Phasendiagramm des Systems Fe - Si mit Messdaten. [32]

Die aktuellsten Solidus- und Liquidus-Messungen stammen von Meco et. al. [26] aus dem Jahr 2005. Die Herstellung verschiedener Legierungen mit einem Siliziumgehalt von 5 bis 30 At.- % Si fand mittels Lichtbogenofen statt. Bei den Versuchen von Meco wurde das Material gemahlen und 80 mg des Pulvers mit der DTA gemessen. Die DTA-Messungen wurden in Argon Atmosphäre in Al_2O_3 Tiegeln und mit einem Zirkon Getter durchgeführt. Die in **Abbildung 2-14** dargestellten Werte wurden mit einer Heizrate von 10 K/min bestimmt und mit Hilfe von Formeln korrigiert, um die Gleichgewichtstemperaturen zu bestimmen. Die exakten Gleichungen und Messwerte sind in [26] detailliert beschreiben.

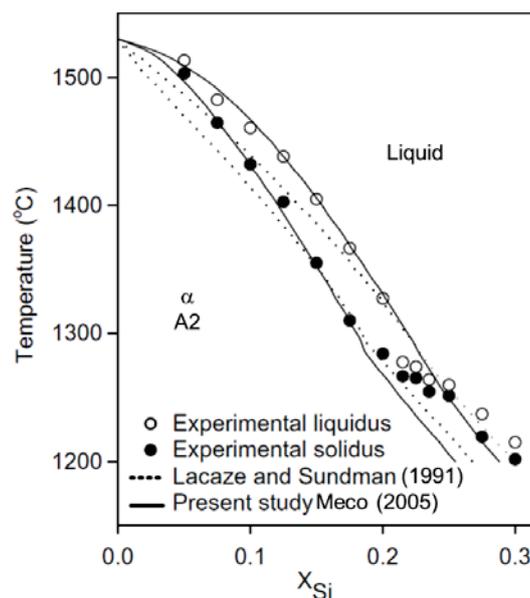


Abbildung 2-14: Vergleich der experimentellen Daten der Liquidus und Solidus Temperaturen von Meco et la [26] mit Lacaze und Sundman. [30]

Die Arbeit von Meco [26] zeigt Unterschiede zu den thermodynamischen Beschreibungen von Lacaze [30] auf. Daher ist es notwendig, selbst Daten herzustellen um die Richtigkeit sowohl von den Messungen als auch von den thermodynamischen Berechnungen zu überprüfen.

Lacaze [30] und Yuan [31] führen keine eigenen Messungen durch und beschäftigen sich ausschließlich mit der thermodynamischen Modellierung. Die von Lacaze verwendeten experimentellen Daten stammen von Schürmann [28] und Patterson [33]. Die Datenbank SGTE2014 von FactSage gibt die beiden Modellierungen Lacaze [30] und Miettinen [34] als Quelle an. Yuans [31] Berechnungen basieren auf Messdaten von Meco. [26]

2.2.3 Ternäres System Fe - C - Si

Abbildung 2-15 zeigt den Einfluss von Silizium auf das binäre Fe - C System. Bei Gegenüberstellung von **Abbildung 2-15** (a) zu (b) ist erkennbar, dass sich mit steigendem Silizium Gehalt sowohl die Liquidus- und Solidustemperatur als auch der peritektische Bereich zu deutlich niedrigeren Temperaturen verschiebt. [34]

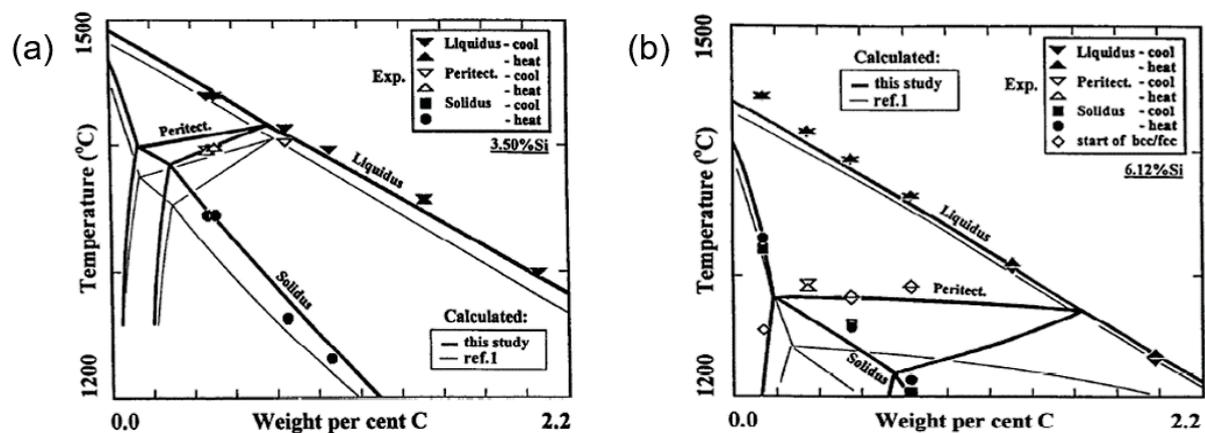


Abbildung 2-15: Berechneter Bereich des Fe - C - Si Systems bei (a) 3,5 Gew.-% Si und Datenpunkte von Hilliard [35] (b) 6,12 Gew.-% Si und Datenpunkte von Patterson [33]. Diagramm aus [34], wobei ref.1 = [30]

Messdaten und thermodynamische Modellierungen des Systems Fe - C - Si sind in **Tabelle 2-IV** aufgelistet. Die Datenbank SGTE2014 [22] von FactSage beruht wie beim System Fe - Si auf den beiden Modellierungen von Lacaze [30] und Miettinen [34].

Tabelle 2-IV: Messdaten (TA/DTA), thermodynamische Modellierungen (MO) und Datenbanken (DB) des Systems Fe - C - Si.

Jahr	Autor	Art	Quelle
1952	Hilliard	TA	[35]
1968	Patterson	DTA	[33]
1991	Lacaze	MO	[30]
1998	Miettinen	MO	[34]
2014	FactSage [SGTE2014] [22]	DB	Lacaze [30], Miettinen [34]
2016	FactSage [FSstel] [56]	DB	Lacaze [30]
2016	ThermoCalc [TCFE8] [23]	DB	Lacaze [30], Miettinen [34]

Wie in **Abbildung 2-16** ersichtlich, begünstigt Silizium ein ferritisches Gefüge (bcc). Kohlenstoff hingegen stabilisiert den Austenit (fcc). Die Zusammensetzungen des Gefüges an der Flüssigphasengrenze ist somit abhängig vom Silizium- und Kohlenstoffanteil.

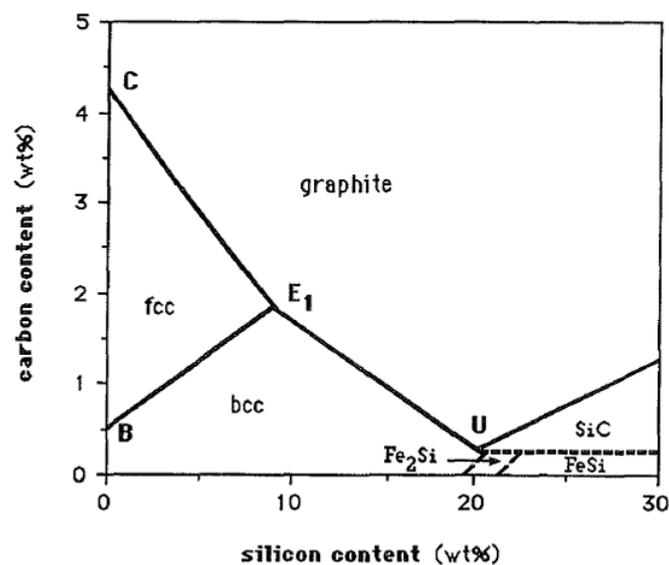


Abbildung 2-16: Projektion der Zusammensetzung der Flüssigphase im stabilen Fe - C - Si Diagramm, angelehnt an Patterson [33]. Punkte B und C sind der peritektische bzw. eutektische Punkt des Systems Fe - C, E₁ und U sind ternäre eutektische Punkte. [30]

2.2.4 Ternäres System Fe - Si - Mn

Tabelle 2-V gibt einen Überblick von Messdaten aus der Literatur und thermodynamischen Modellierungen des Systems Fe - Si - Mn.

Tabelle 2-V: Messdaten (TA), thermodynamische Modellierungen (MO) und Datenbanken (DB) des Systems Fe - Si - Mn.

Jahr	Autor	Art	Quelle
1937	Vogel	TA	[36]
1994	Raghavan	MO	[37]
2015	Zheng	MO	[20]
2014	FactSage [SGTE2014] [22]	DB	Forsberg [25]
2016	FactSage [FSstel] [56]	DB	Forsberg [25]
2016	ThermoCalc [TCFE8] [23]	DB	Forsberg [25]

Vogel (1937) [36] untersucht mit Hilfe der thermischen Analyse verschiedene Schnitte des Systems Fe - Si - Mn. Zwei ausgewählte Schnitte sind in **Abbildung 2-17** dargestellt. Die Diagramme zeigen, dass mit Verminderung des Mangananteils sowohl die Liquidus- und Soliduslinie, als auch der peritektische Bereich zu höheren Temperaturen verschoben werden. Bei den Messungen handelt es sich dabei um Abkühlkurven mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 1 bis 1,5 °C/min. Laut Autor liegt die Abweichung der chemischen Analyse bei ± 2 Gew.-%-Punkte, [36] daher ist mit Ungenauigkeiten zu rechnen.

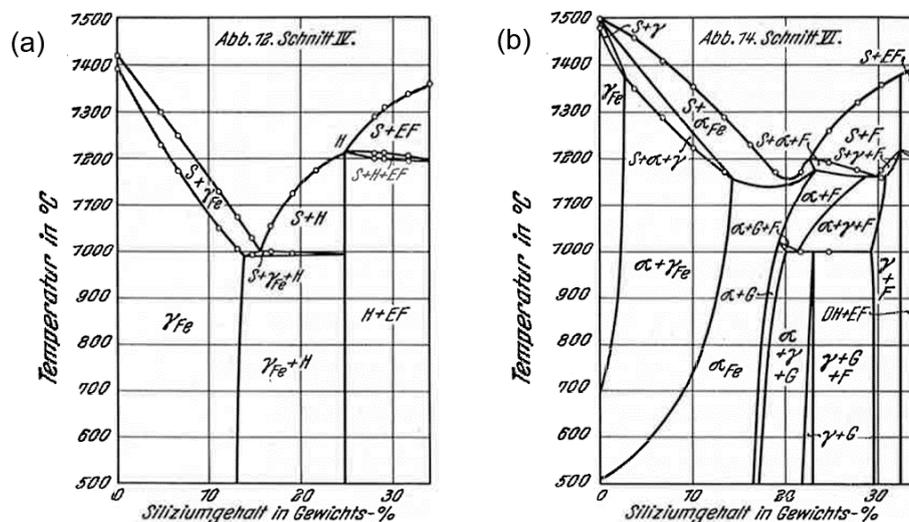


Abbildung 2-17: System Fe - Mn - Si mit (a) ~30 % Mn, (b) ~8 % Mn Gew.-%. [36]

Die Berechnungen in Shin [38] beruhen auf experimentell gemessenen Aktivitätskoeffizienten. Die Wechselwirkungsparameter verschiedener binärer und ternärer Untersysteme wurden ermittelt und für die Berechnung des Systems Fe - C - Si - Mn zusammengefasst. [38]

2.2.6 CALPHAD-Methode

Die Bezeichnung CALPHAD steht für CALculation of PHase Diagrams und die CALPHAD-Methode ist eine wichtige Methode zur numerischen Berechnung von Phasendiagrammen. Die CALPHAD Methode ist unter anderem die Basis von thermodynamischen Programmen wie ThermoCalc, FactSage und JMatPro und ermöglicht die Vorhersage von Phasenzusammensetzungen von komplexen Mehrkomponentensystemen. [39]

Diese Mehrkomponentensysteme basieren auf Extrapolation von bekannten binären, ternären und teilweise auch quaternären Untersystemen. [39] Dabei werden thermodynamische Eigenschaften mit Hilfe der Gibbs'schen freien Enthalpie G beschreiben. Für jede Phase ist die Gibbs Energie als Funktion von Temperatur, Druck und Zusammensetzung angegeben. Das grundsätzlich physikalische Prinzip des thermodynamischen Gleichgewichts ist die Minimierung der Gibbs Energie des Systems. [40] Weiters kann die CALPHAD-Methode durch Miteinbeziehen von kinetischen Daten (Diffusionsdatenbank) genützt werden, um das Verhalten von Materialien im Ungleichgewichtszustand zu berechnen. [39]

Abbildung 2-21 gibt einen Überblick über die Vorgehensweise der CALPHAD Methode zur Erstellung und weiteren Optimierung von thermodynamischen Datenbanken. [41] Die Optimierung und Anpassung der Modellparameter erfolgt durch die kritische Aufarbeitung von verfügbaren experimentellen Daten, die als Grundstein für die Erstellung von Datenbanken eine hohe Bedeutung haben. [40], [41] Danach erfolgt die Phasenmodellierung sowie das Miteinbeziehen von Modellparametern von niedrigkomponentigen Systemen. Nach Auswahl der experimentellen Daten zur Optimierung findet die Ermittlung der Modellparameter durch die Regressionsprozedur statt und die thermodynamischen Berechnungen werden mit den experimentellen Daten verglichen. Schlussendlich werden höherkomponentige Systeme extrapoliert und die Modellparameter in den Datenbanken gespeichert.

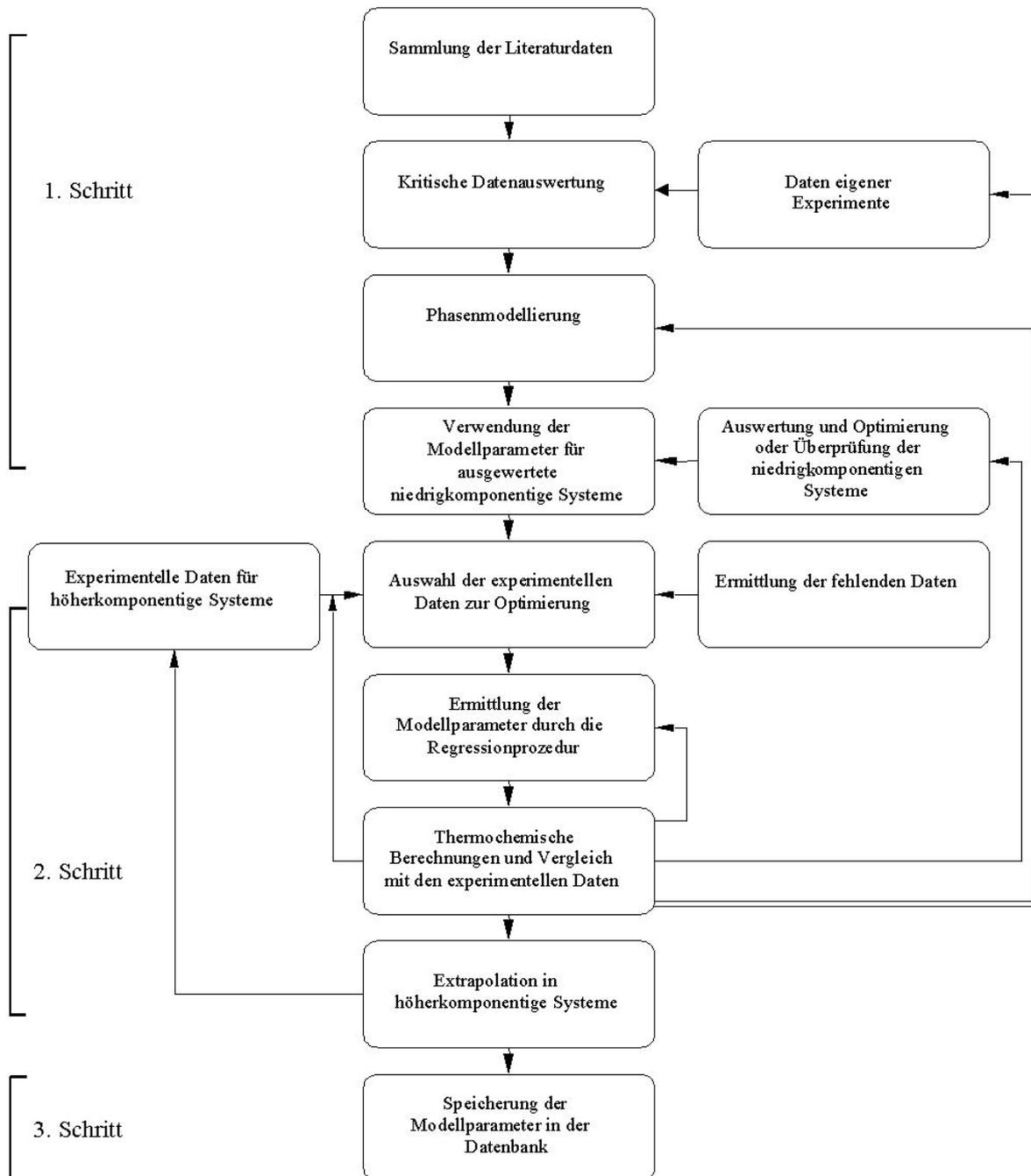


Abbildung 2-21: Überblick der CALPHAD Methode. [41]

2.3 Typische Methoden zur Bestimmung von Phasendiagrammen im Hochtemperaturbereich

Die in **Kapitel 2.2** aufgezeigten Phasendiagramme wurden im Hochtemperaturbereich hauptsächlich mit der Methode der thermischen Analyse (TA) und der Differenz-Thermoanalyse (DTA) untersucht. Die älteren Messdaten stammen von thermischen Analysen. Die neueren Messungen erfolgten mit Hilfe einer Weiterentwicklung der TA, der Differenz-Thermoanalyse (DTA). Die DTA verwendet im Gegensatz zur thermischen Analyse einen Referenztiegel. [42] Bei der DTA wird die Temperaturdifferenz zur qualitativen oder halbquantitativen Anzeige der Wärmestromänderung verwendet. Im Vergleich zur DTA dient bei der Dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimetrie (DSC) die Temperaturdifferenz zur Messung der Wärmestromdifferenz. [42] Die Literatursuche hat gezeigt, dass DTA und DSC die Methoden der Wahl zur Bestimmung von Phasendiagrammen sind.

2.3.1 Differenz-Thermoanalyse (DTA)

Laut der Norm DIN 51005:2005-08 ist die Differenz-Thermoanalyse (DTA) eine thermoanalytische Methode, bei der die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz in Abhängigkeit von der Temperatur erfasst wird. [43]

Probe und Referenz werden dabei mit demselben geregelten Temperaturprogramm erwärmt. Die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz ändert sich, wenn in der Probe durch eine Reaktion Wärme verbraucht oder freigesetzt wird, oder sich die Wärmekapazität ändert. Dadurch zeigt die aufgenommene Temperaturdifferenz-Zeit Kurve eine charakteristische Änderung. [42] Eine schematische Skizze der DTA ist in **Abbildung 2-22** ersichtlich.

Um das Thermoelement möglichst zentrisch zu platzieren, ist der Boden von DTA-Tiegeln gewölbt. Aufgrund des gewölbten Tiegelboden ist die Probe mit dem Boden nicht gut im Kontakt. Daher ist bei jeder Messung ein Vorschmelzzyklus notwendig, um einen guten Kontakt zwischen Probe und Tiegel zu gewährleisten. Dieser Vorschmelzzyklus ergibt jedoch ein ungenaues Signal und kann nicht für die Auswertung herangezogen werden.

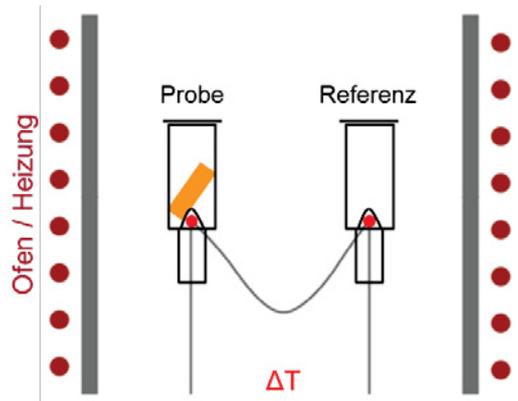


Abbildung 2-22: Funktionsprinzip einer Differenz-Thermoanalyse (DTA). [42]

2.3.2 Dynamische Wärmestrom-Differenzkalorimetrie (DSC)

In der Norm DIN 51007:1994-06 ist die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) als thermoanalytische Methode beschrieben, bei der durch die Messung der Temperaturdifferenz einer definierten Wärmeleitstrecke zwischen Probe und Referenz die Wärmestromdifferenz quantitativ erfasst wird. Probe und Referenz sind thermisch symmetrisch angeordnet und wärmeleitend verbunden. Bei der Wärmeleitstrecke handelt es sich um eine Platin-Wärmebrücke am Probenträger. [44]

Der prinzipielle Aufbau einer Wärmestrom-DSC ist in **Abbildung 2-23** dargestellt. Es werden Probe und Referenz mit identen Temperaturprogrammen gefahren. Bei konstanter Heizrate und gleichem thermischen Verhalten von Probe und Referenz ist die Temperaturdifferenz null. Wird in der Probe Wärme verbraucht oder freigesetzt, ändert sich die Temperatur der Probe und die Differenz ist verschieden zu Null. Die Änderung der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Ofen ist somit ein Maß für die Änderung des Wärmestroms vom Referenz zum Probe. [42]

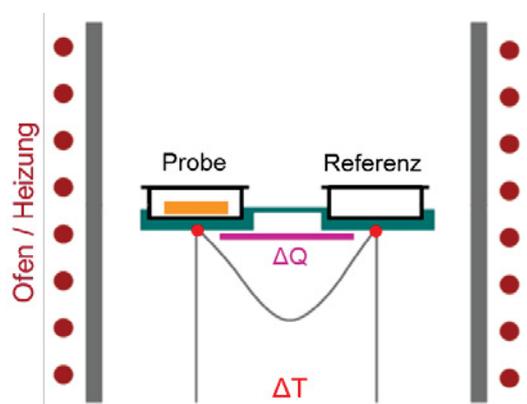


Abbildung 2-23: Funktionsprinzip einer Dynamischen Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie (DSC).

[45], [42]

Mit Hilfe der DSC können alle chemischen oder physikalischen Vorgänge erfasst werden, die mit einem Wärmeeffekt bzw. einer Enthalpieänderung verbunden sind. Gemessen werden sowohl charakteristische Temperaturen als auch kalorische Informationen. [44]

Vorteile der DSC gegenüber der DTA ist der direkte Flächenkontakt einer planen Probe zum Tiegelboden. Dadurch ist kein Vorschmelzzyklus wie bei der DTA notwendig und die Gefahr von Entkohlung und Abdampfen von Legierungselementen wird verringert. Weiters können durch die höhere Messauflösung der DSC-Methode fest-fest-Umwandlungen besser charakterisiert werden, und auch die Messung der spezifischen Wärmekapazität ist möglich.

Wesentliche Nachteile sind die hohen Anschaffungskosten einer DSC-Anlage, und die hohe „Empfindlichkeit“ des Platinmessensors auf mechanisch und thermische Belastung, sowie auf Verunreinigungen, wie zum Beispiel das Abdampfen von Legierungselementen im Hochtemperaturbereich.

2.3.3 Methodik zur Bestimmung der Gleichgewichtstemperaturen

Ziel ist es, die Umwandlungstemperaturen von Legierungen im thermodynamischen Gleichgewicht zu bestimmen. Mehrere Untersuchungen haben gezeigt, dass DTA- und DSC-Messergebnisse stark von Anlageneinstellungen wie Heizrate, Probenmasse, Messsystem, Thermoelement, Ofen und Atmosphäre abhängig sind. Der größte Einfluss auf die Messung kommt dabei von der gewählten Heizrate (K/min). [46], [47], [48] **Abbildung 2-24** stellt dar, dass sich mit höherer Heizrate die Peakspitze des Schmelzpeaks ($=T_{\text{Liquid}}$) aufgrund der Trägheit des Messsystems zu höheren Temperaturen verschiebt.

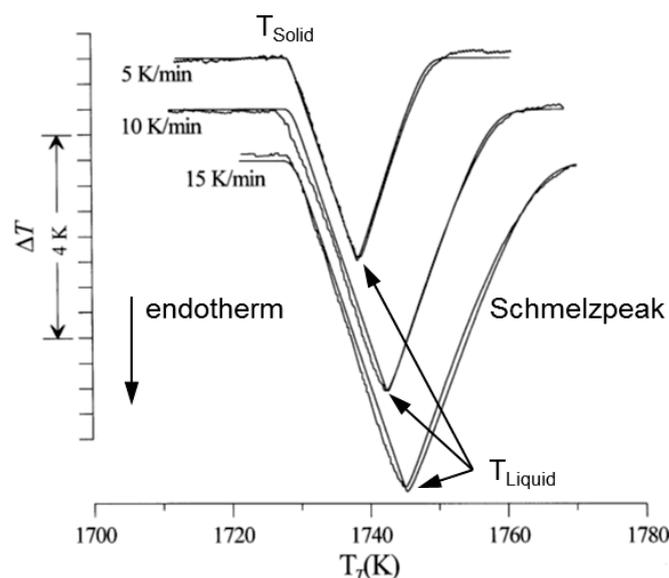


Abbildung 2-24: Vergleich von Umwandlungstemperaturen im Hochtemperaturbereich von experimentellen Daten (wellig) zu berechneten Kurven (glatt) bei verschiedenen Heizraten. [46]

Um heizratenabhängige Messfehler zu vermeiden und T_{Liquid} im Gleichgewicht zu bestimmen, ist es notwendig eine Messung mit verschiedenen Heizraten durchzuführen um den Anlageneinfluss auf die Messung zu korrigieren, siehe dazu **Abbildung 2-25**. Da die Umwandlungstemperaturen, vor allem T_{Liquid} , und die Heizrate im Bereich von 0 bis 30 K/min (abhängig vom Gerät) einem linearen Zusammenhang folgen, erfolgt die Korrektur der Werte durch lineare Interpolation von Messpunkten verschiedener Heizraten [K/min]. Dabei werden die Messpunkte durch eine Regressionsgerade verbunden. Der Schnittpunkt mit der y-Achse bei 0 K/min entspricht der Gleichgewichtstemperatur. [49], [48] Die Solidustemperatur (T_{Solid}) ist bei geringeren Heizraten bis ungefähr 15 K/min heizratenunabhängig. [47], [49]

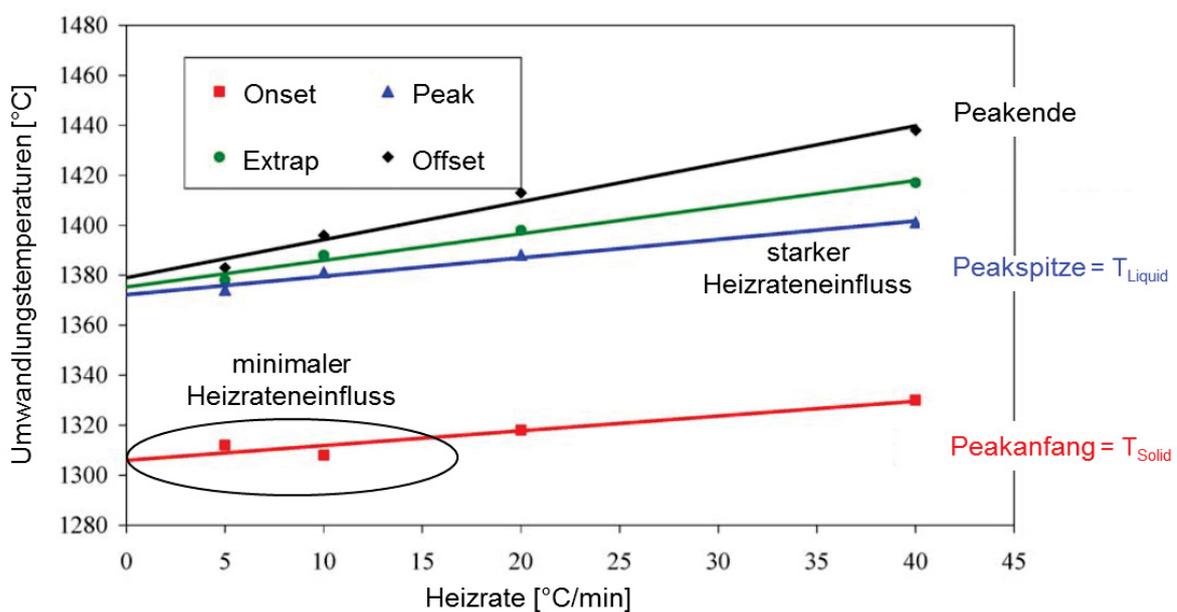


Abbildung 2-25: Einfluss der Heizrate auf die Umwandlungstemperaturen einer Nickelbasissuperlegierung (CMSX4). Durch Extrapolation erlangt man die GGW-Temperaturen bei einer Heizrate von 0 K/min. [49]

Die mit der DTA/DSC gemessenen Temperaturen vom Ende der eutektischen und peritektischen Umwandlung werden ebenfalls von der Heizrate beeinflusst. Deshalb sind eutektische und peritektische Gleichgewichtsumwandlungstemperatur ebenfalls durch eine Heizratenvariation und Korrekturrechnung zu bestimmen. [48], [49]

2.3.4 Abdampfproblematik von Mangan in Laborversuchen

Vorversuche am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie haben gezeigt, dass während DTA-Messungen von hoch-manganhaltigen Proben Mangan abgedampft. Dies lässt sich visuell durch eine gelb und graue Färbung von Deckel und Probetiegel beobachten, siehe dazu **Abbildung 2-26**.

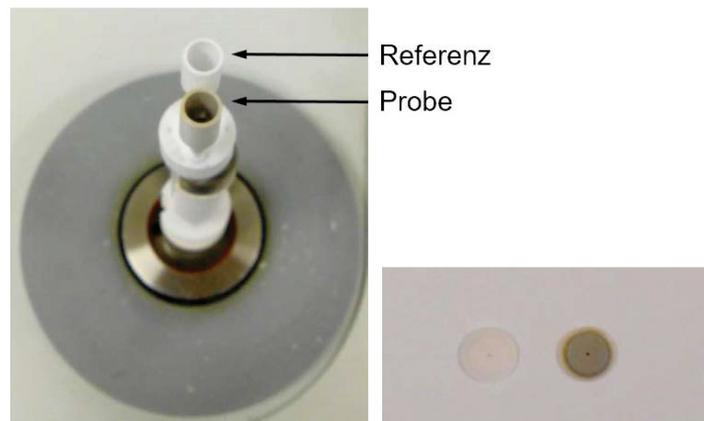


Abbildung 2-26: Vergleich von Probetiegel mit Referenztiegel nach mehrmaliger Messung der 9 Gew.-% Mn-haltigen Probe E-6(A).

Der Manganverlust von Stählen steigt mit höheren Temperaturen und längeren Zeiten. **Abbildung 2-27** zeigt den Gewichtsverlust in mg eines Fe - 20 % Cr - 20 % Mn Stahls bei unterschiedlichen Temperaturen und Wärmebehandlungsdauer. Das abgedampfte Material besteht zu 98 % aus Mangan. [58]

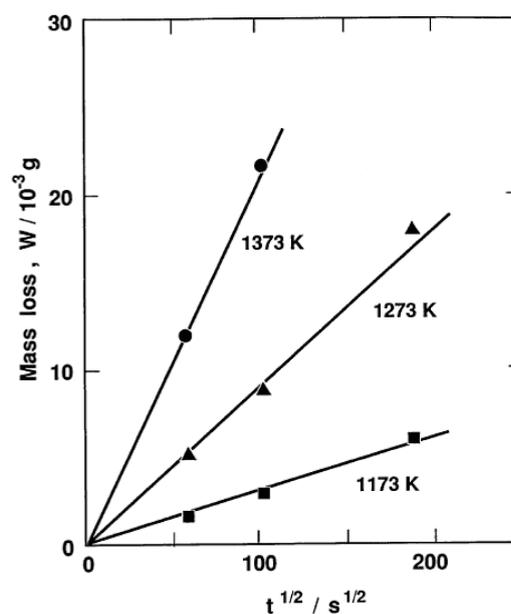


Abbildung 2-27: Abhängigkeit des Manganverlust im mg von der Temperatur und der Zeit in \sqrt{t} . [58]

Die Untersuchung in **Abbildung 2-28** stellt dar, dass mit steigender Temperatur die Tiefe des abgedampften Bereichs steigt. [58]

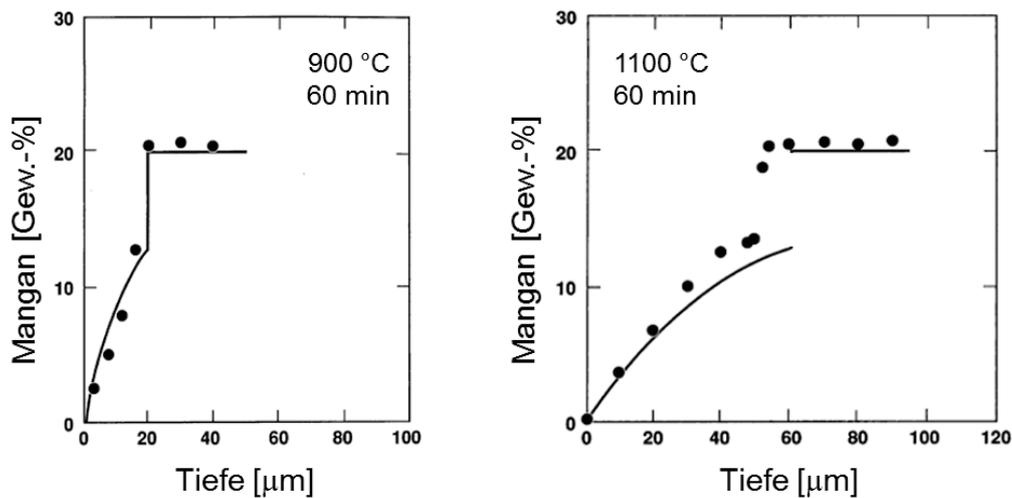


Abbildung 2-28: Abhängigkeit der Mn-Verlusttiefe von der Temperatur bei einer Glühdauer von 60 min. [58]

Die Vermutung liegt nahe, dass bei DTA/DSC-Messung von hoch-manganhaltigen Stählen der Mangandampf am Platin-Thermoelement kondensiert und diesen auflegt. Dadurch wird mit steigendem Mn-Anteil der Schmelzpunkt des Pt-Drahts gesenkt, siehe dazu das Phasendiagramm Pt-Mn in **Abbildung 2-29**.

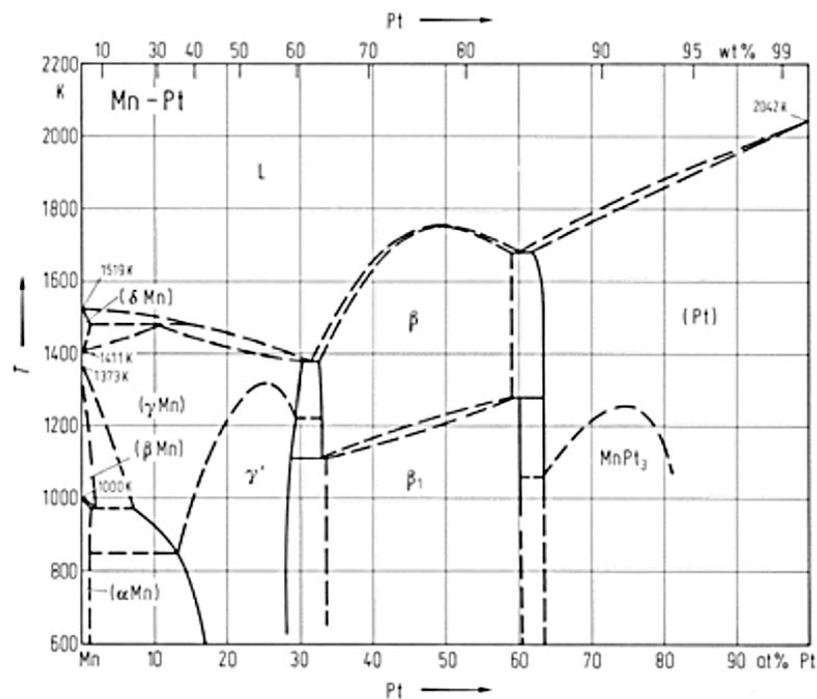


Abbildung 2-29: Phasendiagramm Mn-Pt, durch Verbindung von Pt mit Mn wird der Schmelzpunkt gesenkt. [50]

Die veränderte chemische Zusammensetzung des Thermoelementdrahtes verfälscht das Messsignal. Zusätzlich führt dies zum Aufschmelzen des Platindrahts, wie in **Abbildung 2-30** ersichtlich ist.

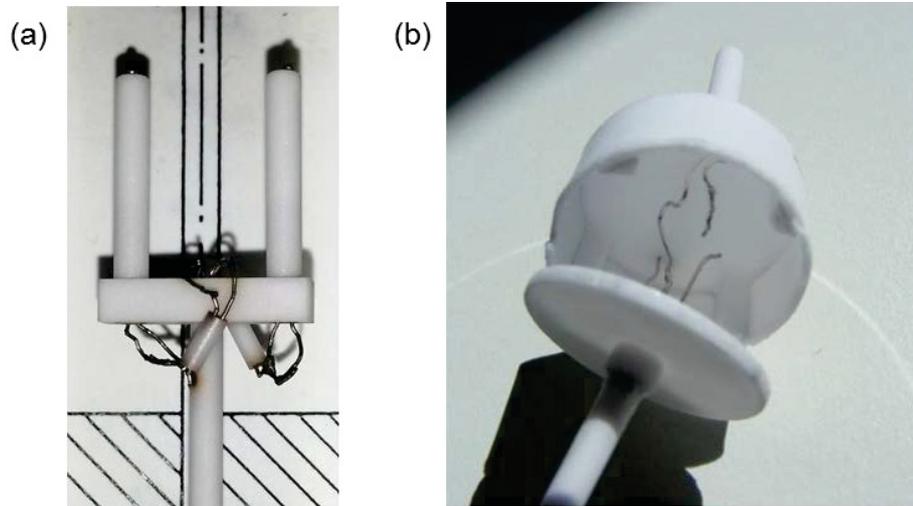


Abbildung 2-30: Ausfall von DTA-Thermoelementen durch Kondensation von Mangan an Platindraht, (a) gebräuchlicher DTA-Probenträger mit freiem Thermoelement, (b) gekapselter „protected“ DTA-Probenträger.

Der linke Teil der Abbildung zeigt einen klassischen DTA-Probenträger bei dem die Drähte frei zugänglich und somit leicht anfällig für Mn-Dampf sind. Um ein Kondensieren und Aufschmelzen zu vermeiden, ist der Einsatz eines sogenannten „protected DTA-Probenträgers“, empfehlenswert, bei dem alle Thermoelemente in einem verklebten Al_2O_3 -Zylinder geschützt platziert sind. Wie man aber im rechten Bildausschnitt von **Abbildung 2-30** erkennt, kann es auch bei einem eingekapselten Thermoelement zum Ausfall durch Aufschmelzen der Pt-Drähte kommen, da anscheinend auch der verklebte Al_2O_3 -Zylinder keinen ausreichenden Schutz bietet, bzw. die Klebestellen im Laufe der Zeit undicht werden.

Dies führt zur Überlegung den DTA-Probenriegel komplett zu verschließen, um so eine Kontamination des Ofenraums mit abgedampften Mangan zu vermeiden. Die Wahl trifft auf dünne Tantalbleche, da diese gut verformbar [51] und kommerziell verfügbar sind. Tantal zählt zu den Refraktär-Metallen und besitzt bei Raumtemperatur eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit. [52], [53] Wie **Abbildung 2-31** zeigt, nimmt mit steigender Temperatur die Affinität von Tantal für Sauerstoff jedoch zu und es führt zur Bildung von Tantal-Oxid an der Oberfläche. Dadurch bindet Tantal den Sauerstoff und wirkt wie ein Getter. [53] Auf die Verwendung von Tantaldeckungen als Schutzkappen und Getter wird in **Kapitel 3.6** genauer eingegangen.

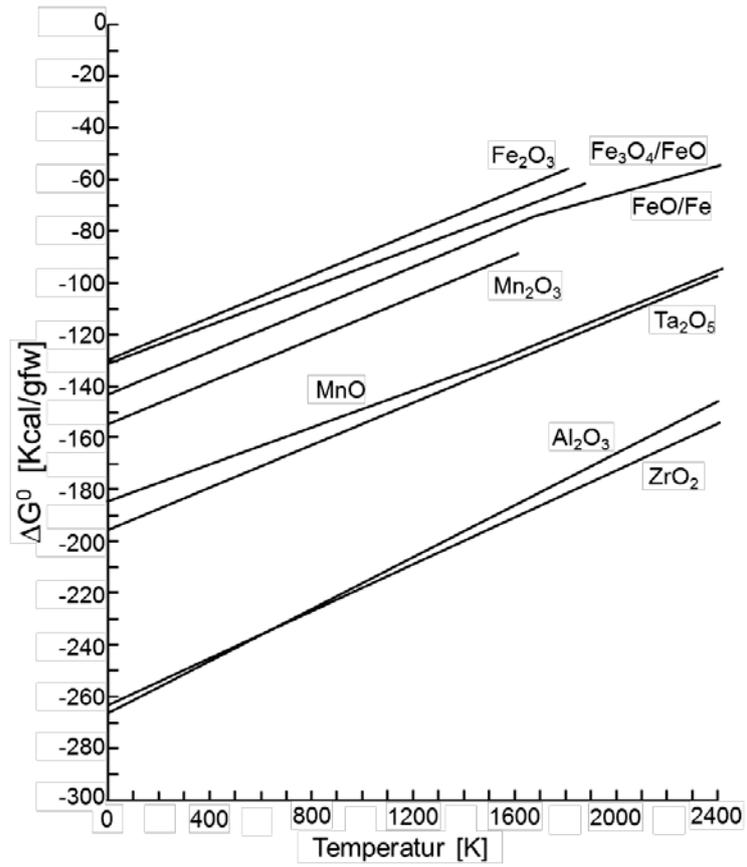


Abbildung 2-31: Richardson-Ellington-Diagramm mit Tantal. [54]

3 Experimenteller Teil

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der experimentellen Erstellung von neuen Phasendiagrammen. **Abbildung 3-1** gibt einen schematischen Überblick der experimentellen Vorgehensweise dieser Masterarbeit.

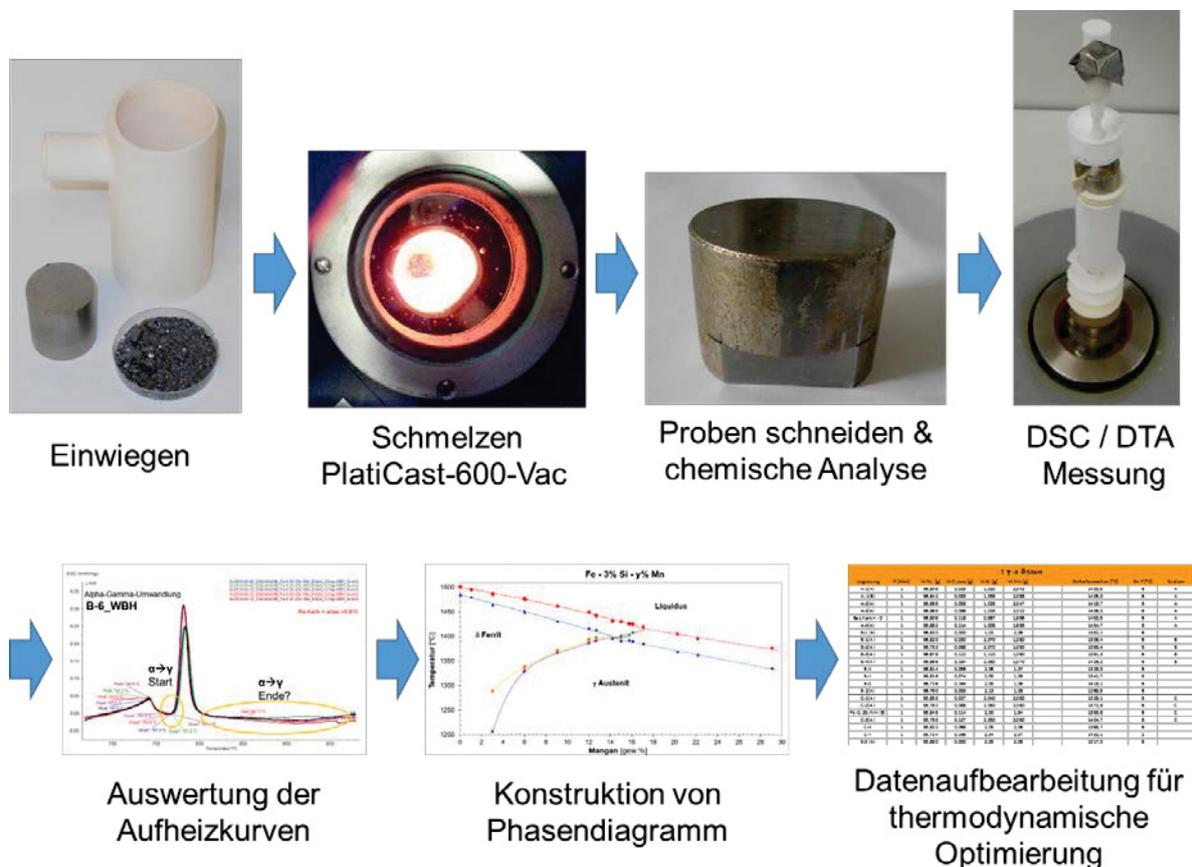


Abbildung 3-1: Schematischer Überblick der experimentellen Vorgehensweise.

Nach dem Einwiegen der zu untersuchenden Legierungszusammensetzung und darauffolgendem Erschmelzen der Legierungen werden Proben für die Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) herausgeschnitten und die Temperatur der Phasenumwandlungen gemessen. Die Auswertung der Messkurven ermöglicht die Erstellung von Phasendiagrammen.

Es werden ausgewählte Schnitte von pseudobinären Phasendiagramme mit variierenden Silizium- und Mangangehalten auf ihr Umwandlungsverhalten untersucht. Das erste zu erstellende Phasendiagramm besteht aus sechs verschiedenen Fe - Si - Legierungen, bei denen der Siliziumanteil zwischen 0 und 12 Gew.-% variiert. Diese Legierungen enthalten kein Mangan und die Benennung dieser Legierungen erfolgt mit einem „S“. Das zweite Phasendiagramm ist pseudobinär. Im Systems Fe - 3 % Si - Mn wird bei konstanten 3 Gew.-% Si Mn zwischen 0 und 30 Gew.-% variiert: Insgesamt werden 19 Legierungen für die Erstellung des zweiten Phasendiagramms untersucht. Diese Legierungen sind im Folgenden mit „P“ bezeichnet. Die genauen chemischen Analysen aller Proben sind im Anhang in **Kapitel A.1** angeführt.

Aufgrund von Legierungsanteilen von bis zu 30 Gew.-% Mn ist eine chemische Analyse mittels Funkenemissionsspektroskopie (OES) nicht möglich. Der hohe Anteil an Legierungselementen befindet sich außerhalb des Messbereichs der OES. Deshalb wird die chemische Analyse mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt. Das RFA-Analysegerät erfordert eine plane Probenfläche mit einem Durchmesser von 35 - 40 mm. Diese Fläche erlangt man durch die Probenfertigung mittels der PlatiCast-600-Vac (PlatiCast) von der Firma Linn High Term GmbH. Der Aufbau der PlatiCast ist in **Abbildung 3-2** ersichtlich.

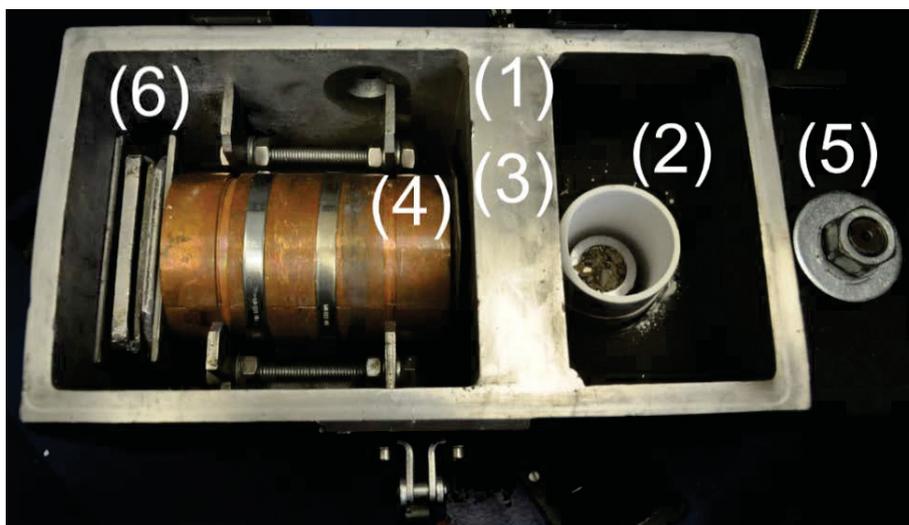


Abbildung 3-2: Aufbau PlatiCast: (1) Schleuderkammer, (2) Al_2O_3 -Tiegel mit Einsatzmaterial, (3) Gießnase (nicht sichtbar), (4) Kupferkokille, (5) Schleuderarm und (6) Metallkeile.

Die PlatiCast ist eine Hochfrequenzumschmelzanlage mit Schleuderguss und ermöglicht eine schnelle Herstellung von Laborlegierungen bei einer Schmelzdauer von ca. 10 min. Die geschlossene Schleuderkammer (1) und eine permanente Argon-Überdruckspülung schützen vor Oxidation. Das Einsatzmaterial befindet sich in einem Al_2O_3 -Tiegel (2). Durch das induktive Schmelzen des Einsatzmaterials entstehen aufgrund wechselnder Magnetfelder Ströme im Schmelzgut, die zu einer guten Vermischung der Schmelze führen. Die Schleuderkammer (1) ist auf einem Schleuderarm (5) gelagert. Nach Abschluss des Schmelzvorganges wird das Schleuderprogramm gestartet, mit dem die Schmelze durch Zentrifugalkraft aus dem Al_2O_3 -Tiegel (2) durch ein Verbindungsstück, die Gießnase (3), in die Kupferkokille (4) geschleudert wird. Die Kupferkokille ist zum Schutz vor Aufschmelzungen nach jeder Schmelze im Inneren mit einer Bornitrid-Schlichte neu zu bestreichen. Das Schleudern in die kalte Kupferkokille führt zur schnellen Erstarrung der Legierung und zu einer homogenen und dichten Probe. Diese Proben können direkt weiterverwendet werden. Beim Schmelzen ist besonders der optimale Sitz der Gießnase (3) auf dem Tiegelausgang zu beachten, da es sonst zu einem Austritt der Schmelze kommen kann. Weiters muss aufgrund der hohen Fliehkräfte beim Schleudern das ganze System ausreichend mit Metallkeilen (6) verspannt sein.

3.1 Einsatzmaterial der Laborlegierungen

Aus Vorversuchen hat sich gezeigt, dass für die PlatiCast ein Einsatzgewicht von insgesamt 460 g günstig ist. Zusätzlich soll sich das Einsatzmaterial im unteren 2/3 des Tiegels befinden. So kann man davon ausgehen, dass das Einsatzmaterial im Einflussbereich der induktiven Spule ist und vollständig aufschmilzt. Ziel ist es, Proben mit ähnlichem Volumen einzuwiegen. Silizium hat aufgrund seiner geringen Dichte von $2,33 \text{ kg/dm}^3$ [4] bei gleichem Gewicht ein höheres Volumen. Um dies zu berücksichtigen und ein konstantes Volumen einzusetzen, ist das Gesamtgewicht von hoch-siliziumlegierten Proben auf 350 g zu reduzieren. Das Einsatzmaterial einer Fe - Si Legierung ist in **Abbildung 3-3** abgebildet.

Für die Herstellung der Legierungen wird technisches Reineisen (Böhler, Ferro35) verwendet. Das Reineisen wird in Form eines Zylinders mit Sackloch eingesetzt. Der Außendurchmesser der Zylinder beträgt 37 mm, das Sackloch hat einen Durchmesser von 26 mm. Die Höhe des Zylinders variiert zwischen 40 und 50 mm, ist abhängig vom Anteil der Legierungselemente und wird für jede Legierung extra berechnet. Je höher der Legierungsgehalt, desto niedriger der benötigte Zylinder, um das Volumen bzw. das Gewicht

konstant zu halten. Die Reineisenzylinder sind dezentrisch im Tiegel ausgerichtet. Dies ermöglicht eine bessere Ankopplung und Erhitzung des Materials.

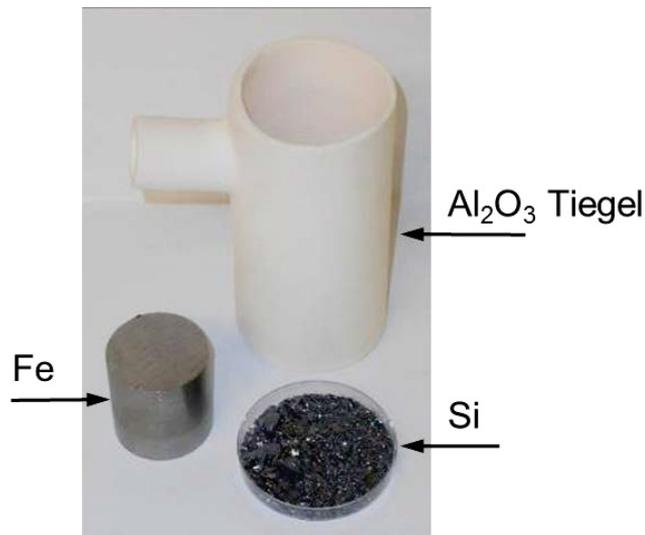


Abbildung 3-3: Al_2O_3 Tiegel und Einsatzmaterial einer Fe - Si Legierung.

Hochreines metallisches Silizium (Alfa Aesar, Silicon lump, 99,9999 Gew.-%, Größe 0,1 - 2,5 cm) ist in allen hergestellten Legierungen enthalten. Die Siliziumstücke werden im Sackloch und rund um den Eisenzylinder platziert. Silizium verflüssigt aufgrund seines niedrigen Schmelzpunkts schnell und begünstigt so das Aufschmelzen des Reineisens. Zum Manganlegieren wurde metallisches Mangan (Böhler Edelstahl, MNSA41, 99,88 Gew.-% Mn, 0,026 Gew.-% C, 0,006 Gew.-% P, 0,017 Gew.-% S) verwendet.

3.2 Schmelzen von Laborproben mit PlatiCast-600-Vac

In **Abbildung 3-4** ist exemplarisch der Schmelzverlauf von der Probe Fe – 3 % Si - 30 %Mn, P-9(A), veranschaulicht. Leichtes Glühen des Einsatzmaterials ist bereits nach 1 min erkennbar. Nach 3 min beginnt das Material rund um den Eisenzylinder aufzuschmelzen, bis in Minute 4 und 5 das Material durchgehend erwärmt ist und der Eisenzylinder stark glüht. Nach 6 min sieht man, dass das Silizium im Eisenzylinder schmilzt, die Manganstücke darüber aber noch fest sind. Das stark glühende Einsatzmaterial wird durch ein Blauglas fotografiert. Deshalb haben die nachfolgenden Bilder eine blaue Färbung. Bei Minute 7 sackt der Zylinder in sich zusammen und bekommt eine Schräglage. 30 s später taucht der Eisenzylinder in das Schmelzbad ein, um nach 8 min vollständig zu verschwinden. Nach 8,5 min ist der letzte feste Rest verschwunden und Abdampfen von

Mangan ist zu beobachten. Ein kompletter Schmelzvorgang dauert zwischen 9,5 und 10,5 min und wird mit dem Schleudern der Schmelze in die Kupferkokille beendet.

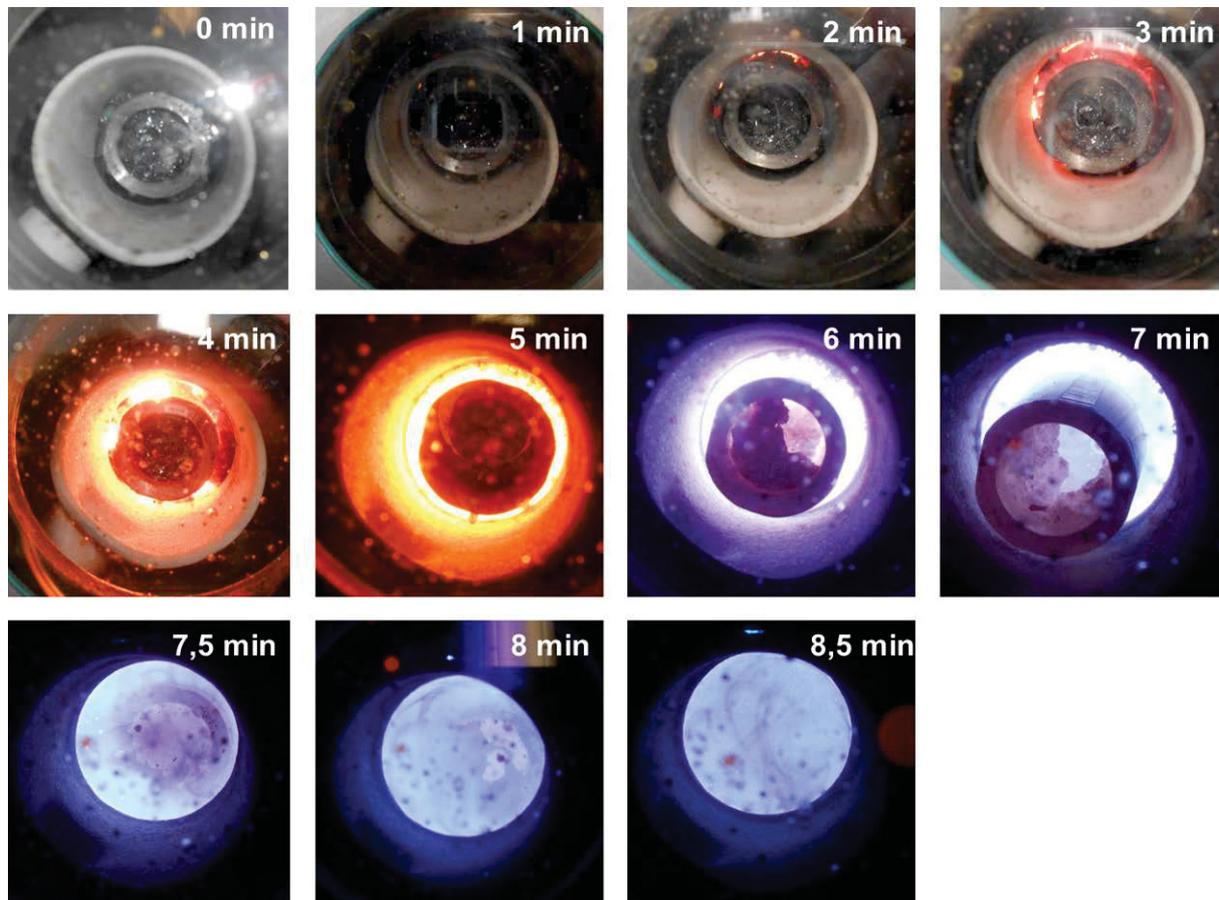


Abbildung 3-4: Schmelzvorgang der Legierung Fe – 3 % Si - 30 %Mn, P-9(A).

Bei allen Mangan legierten Proben kann ein Abdampfen beim Aufschmelzen über dem Schmelzbad beobachtet werden, siehe dazu **Abbildung 3-5** (a). Durch das Abdampfen lagern sich am Sichtglas schwarze Partikel ab. Es liegt nahe, dass Mangan abdampft, denn bei allen mit nur Silizium legierten Proben ist kein Dampf erkennbar, wie **Abbildung 3-5** (b) ersichtlich ist.

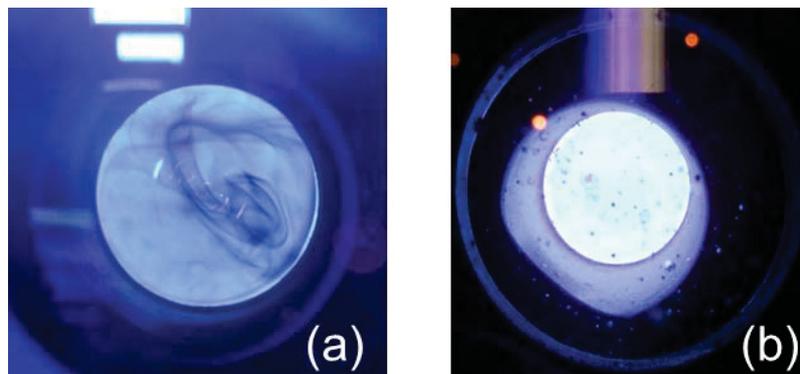


Abbildung 3-5: Abdampfung der Proben (a) Fe - 3 % Si - 17,1 % Mn (P-5(A)) und (b) Fe - 12,4 %Si.

Nach dem Schleudern der Schmelze in die Kupferkokille besitzen die Proben einen Durchmesser von 4,3 cm und eine Höhe von etwa 4 cm, ein Beispiel ist in **Abbildung 3-6** ersichtlich. Der obere Teil ergibt sich durch den Schleudervorgang und ist Abfall.



Abbildung 3-6: Markierungen für Trennung einer PlatiCast-Probe.

3.3 DTA- und DSC-Probenentnahme

Durch Vorversuche hat sich gezeigt, dass es bei hoch-manganhaltigen Legierungen zum Abdampfen von Mangan und zur Beschädigung des Thermoelements kommt. Dadurch werden alle mit „P“ bezeichneten Mangan-Legierungen mit der robusteren Differenz-Thermoanalyse (DTA) mit eingekapseltem Thermoelement auf ihre Umwandlungstemperaturen untersucht. Da kein Abdampfen von Silizium zu befürchten ist, werden die mit „S“ bezeichneten Legierungen ohne Mangan mit der empfindlicheren und genaueren Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) gemessen.

Für die DTA- und DSC-Messungen sind unterschiedliche Probenmassen notwendig. Das ideale Gewicht einer DTA-Probe soll $100 \text{ mg} \pm 10 \text{ mg}$ betragen. Dies macht eine Größe von $3 \text{ mm} \times 2,1 \text{ mm} \times 2,1 \text{ mm}$ aus. Für die DSC-Messungen ist eine Probenmasse von 50 mg erforderlich. Diese entspricht einer Probengröße von $2,1 \text{ mm} \times 2,1 \text{ mm} \times 1,5 \text{ mm}$. Bei der Einstellung der Probenlänge beim Schneiden ist zu beachten, dass ein Verschnitt von $0,45 \text{ mm}$ hinzuzurechnen ist. Die geschnittenen Proben sind bis zur DTA- oder DSC-Messung in KFZ-Frostschutzmittel gelagert, da dieses als Korrosionsschutz dient

Die Herstellung der DTA- und DSC-Proben erfolgt aus dem Unterteil der PlatiCast-Legierungen, siehe dazu **Abbildung 3-7**. Zuerst wird ein Schnitt 15 mm vom Boden entfernt parallel zu diesem getätigt. Die Proben werden nicht vollständig durchgetrennt, da sich vor allem die hoch-manganhaltigen Proben sowie die Proben mit einem Si Gehalt über 3 Gew.-% als schwer schneidbar erweisen und mehrere Trennscheiben der Trennschneidmaschine zerspringen. Als nächstes findet das Schneiden von mehreren 2 - 3 mm dicken Platten in Höhenrichtung statt. Aus diesen Platten werden schlussendlich die DTA- und DSC-Proben gefertigt.

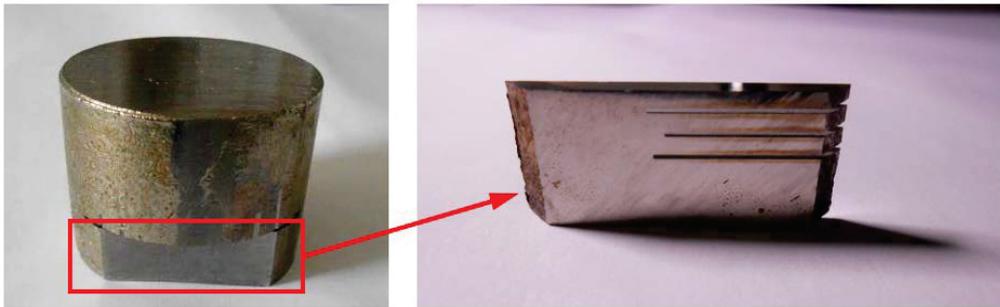


Abbildung 3-7: Fertigung von DTA- und DSC-Proben aus PlatiCast-Legierungen.

Jede PlatiCast-Probe benötigt eine plane Fläche für die chemische Analyse. Dafür wird der obere Teil der Proben mit einer Flächenschleifmaschine abgeschliffen.

3.4 Chemische Analyse der Legierungen

Die chemische Analyse wird in der Abteilung TSP 3 Prozessanalytik Metallurgie, voestalpine Stahl Linz (vasL), unter der Leitung von Dr. Andreas Pissenberger durchgeführt. Im Anhang im **Kapitel A** sind die chemischen Analysen aller Proben genau aufgelistet.

Die Legierungen für die Bestimmung der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung sind vor der Masterarbeit hergestellt und auf ihre chemische Analyse untersucht worden. Diese Legierungen weisen maximale Si- und Mn-Gehalte von 4 Gew.-% auf und wurden mittels Funkenemissionsspektroskopie (OES) von der Prozessanalytik der vasL untersucht.

Das Funkenemissionsspektrometer der Prozessanalytik der vasL ist auf geringere Silizium- und Mangan-Gehalte kalibriert. Hochlegierte Proben besitzen somit eine chemische Analyse außerhalb des Messbereichs des OES. Deshalb erfolgt die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung dieser hochlegierten Legierungen mit Hilfe der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (WDRFA). Die WDRFA erfordert eine plane Auflagefläche mit einem Durchmesser von 30 bis 40 mm und eine maximale Höhe von

40 mm. Diese Maße sind nur durch die Herstellung der Proben in der Schleuder Kokille PlatiCast-600-Vac des Lehrstuhls für ESM zu erreichen.

Die Funktionsweise der Funkenemissionsspektroskopie OES beruht auf der Bildung eines Funkens zwischen Probe und Wolframelektrode. Durch den Lichtbogen werden Atome aus der Probe verdampft und aufgrund der hohen Temperatur dessen Elektronen angeregt, höhere Energiezustände anzunehmen. Bei Rückfall der angeregten Elektronen in den Grundzustand erfolgt die Aussendung von elektromagnetischer Strahlung, die für das betreffende Element eine charakteristische Wellenlänge aufweist. Die daraus resultierenden Spektren werden zerlegt um anschließend die Intensität einzelner Wellenlängen zu bestimmen. Die Intensität ist proportional zum Gehalt des Elements. [3]

Bei der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse findet hochbeschleunigte Röntgenstrahlung für die Anregung der Elektronen Anwendung. Bei Rückfall der Elektronen in ein niedrigeres Energieniveau wird charakteristische Fluoreszenzstrahlung ausgesendet. Die qualitative und quantitative Bestimmung erfolgt wie bei der Funkenspektroskopie. [60]

Die Messung des Kohlenstoff- und Schwefel-Gehalts der Legierungen geschieht mittels LECO Verbrennungsanalyse. Dabei werden 100 bis 500 mg Proben im Sauerstoffstrom bei bis zu 1550 °C verbrannt. Dies führt zur Oxidation des in der Probe enthaltenen Kohlenstoffs und Schwefels zu gasförmigen CO₂ bzw. SO₂ und zur anschließenden Detektion dieser Gase. [55]

3.5 Dynamische Differenzkalorimetrie Messungen (DSC)

Die Messmethodik der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) wird in **Kapitel 2.3.2** beschrieben. Für die DSC-Messungen wird das Gerät DSC 404 F1 Pegasus der Firma NETZSCH Gerätebau GmbH verwendet. Bei allen Messungen ist ein Zirkon Getter mit geschliffener Oberfläche im Einsatz, um den Restsauerstoff im Ofenraum zu binden. Sowohl der Referenztiegel als auch der Probentiegel bestehen aus Al₂O₃. Auf beiden Tiegeln befindet sich ein Al₂O₃-Deckel. Der Probenträger, die Tiegel ohne Deckel und der Zirkon Getter sind in **Abbildung 3-8** ersichtlich.

Vor einer Messung wird je drei Mal abwechselnd evakuiert und wieder mit Argon 6.0 geflutet. Vor Beginn des Heizzyklusses wird 45 min mit 150 ml/min Argon gespült. Während der gesamten Messungen fließt Argon der Reinheit 6.0. In dem Temperatursegment vor und während eines relevanten Messtemperaturbereichs ist der

Argon Durchfluss 70 ml/min. Alle anderen Segmente werden mit 100 ml/min gespült, um eventuelle Abdampfungen von Legierungselementen aus dem Ofenraum zu entfernen.

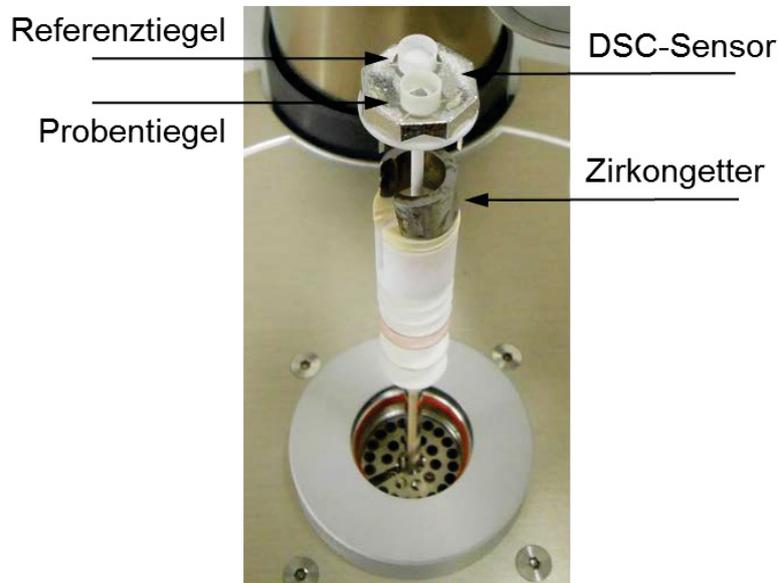


Abbildung 3-8: Anordnung von Probenträger, Tiegeln und Zirkongetter einer DSC-Messung.

Wie bereits erwähnt werden mit der DSC nur Proben mit einem Mangengehalt von unter 3 Gew.-% gemessen. Bei höheren Mangengehalten ist eine Kontamination der Anlage mit Mangan zu befürchten, siehe dazu **Abbildung 2-30**.

3.5.1 DSC-Messung von wärmebehandelten Proben

Ziel ist es, den Einfluss einer Wärmebehandlung auf das DSC-Signal der $\alpha \rightarrow \gamma$ Phasenumwandlung zu bewerten. Erwartet wird durch Homogenisieren von Seigerungen in den Proben ein „eindeutigeres Signal“ bzw. ausgeprägtere Onset's und somit eine exaktere Bestimmung der Umwandlungstemperaturen.

Wärmebehandelt und auf die Alpha-Gamma Umwandlung untersucht werden Legierungen aus den Systemen Fe - C - 1 % Si - 2 % Mn (System A), Fe - C - 2 % Si - 1 % Mn (System B), Fe - C - 2 % Si - 2 % Mn (System C) und Fe - C - Si - Mn (System D). Diese Legierungen sind vor der Diplomarbeit hergestellt worden und die genauen chemischen Zusammensetzungen sind im **Anhang A** angeführt.

Die Wärmebehandlung erfolgt nach der in der Bachelorarbeit von Karen Engel [59] entwickelten Methode. Zum Schutz vor Oxidation und Entkohlung während der Wärmebehandlung ist es notwendig, jede Probe drei Mal in eine Härtefolie der Firma Nabertherm einzuwickeln und die Wärmebehandlung unter Argon-Schutzgas durchzuführen.

Die Wärmebehandlung beginnt mit einem Diffusionsglühen bei 1200 °C für 2 h. Danach erfolgt eine langsame Abkühlung im Ofen. Am Tag darauf findet ein Normalglühen bei 950 °C mit einer Haltezeit von 15 min und eine langsame Ofenabkühlung statt.

Ein typischer DSC-Messzyklus ist in **Abbildung 2-29** dargestellt. Ziel ist es, den Anfang und das Ende der $\alpha \rightarrow \gamma$ Phasenumwandlung zu messen. Dabei soll ein Aufschmelzen der Probe vermieden werden.

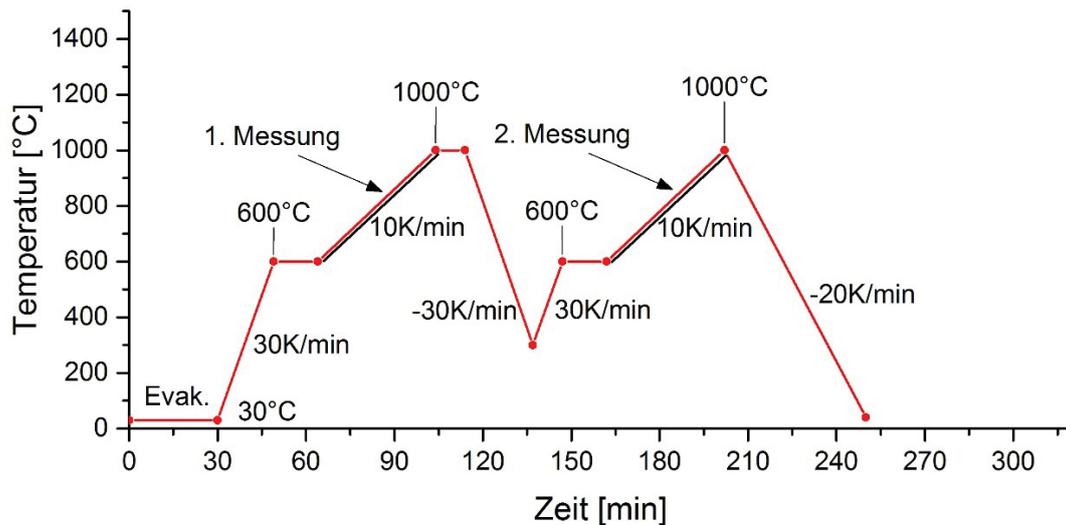


Abbildung 3-9: DSC-Temperaturzyklus einer wärmebehandelten Probe zur Bestimmung der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung.

Das erste Aufheizen auf eine Temperatur unterhalb der Umwandlung, hier 600 °C, erfolgt mit einer Heizrate von 30 K/min. Nach Halten für 15 min schließt sich die für die Auswertung relevante Messheizrate an, die mit 10 K/min durchgeführt wird. Nach Umwandlungsende, in diesem Beispiel bei 1000 °C, wird auf dieser Temperatur für 10 min gehalten und mit einer Kühlrate von 30 K/min auf 300 °C abgekühlt. Danach erfolgt eine Wiederholung des ersten Zyklus, mit folgender Abkühlung auf Raumtemperatur mit 20 K/min. der zweite Aufheizzyklus wird für die Bestimmung der Umwandlung herangezogen.

3.5.2 DSC-Messung der Legierungen des binären Systems Fe - Si

Legierungen des Systems Fe - Si werden auf ihr Umwandlungsverhalten im Hochtemperaturbereich untersucht. Dies beinhaltet die Messung von Solidus- und Liquidustemperatur sowie der peritektischen Phasenumwandlungen.

Da die Proben des Systems Fe - Si kein Mangan enthalten, können diese mit der DSC gemessen werden. Wie in [48] beschrieben, sind die DTA- und DSC-Messsignale der

Liquidustemperatur (T_{Liquid}) von der Heizrate abhängig. Um diesen Heizrateneinfluss herauszurechnen, ist es erforderlich, alle Legierungen mit unterschiedlichen Heizraten zu messen. Somit werden je Legierung ein Messzyklus mit 5 K/min, 10 K/min und 15 K/min durchgeführt. Die am höchsten legierte Probe mit 12,4 Gew.-%Si wird zusätzlich mit 2,5 K/min gemessen.

Bei jeder Messung wird die Probe komplett aufgeschmolzen und dann zweimal mit der gleichen Messheizrate erwärmt. Die maximale Temperatur wird auf etwa 40 °C über dem Schmelzpunkt eingestellt. Es gibt zwei verschiedene Messzyklen, eine schnelle und eine langsame Variante. Am Beispiel der Probe S-3(A) mit 9,2 Gew.-% Si sind in **Abbildung 3-10** beide Varianten dargestellt.

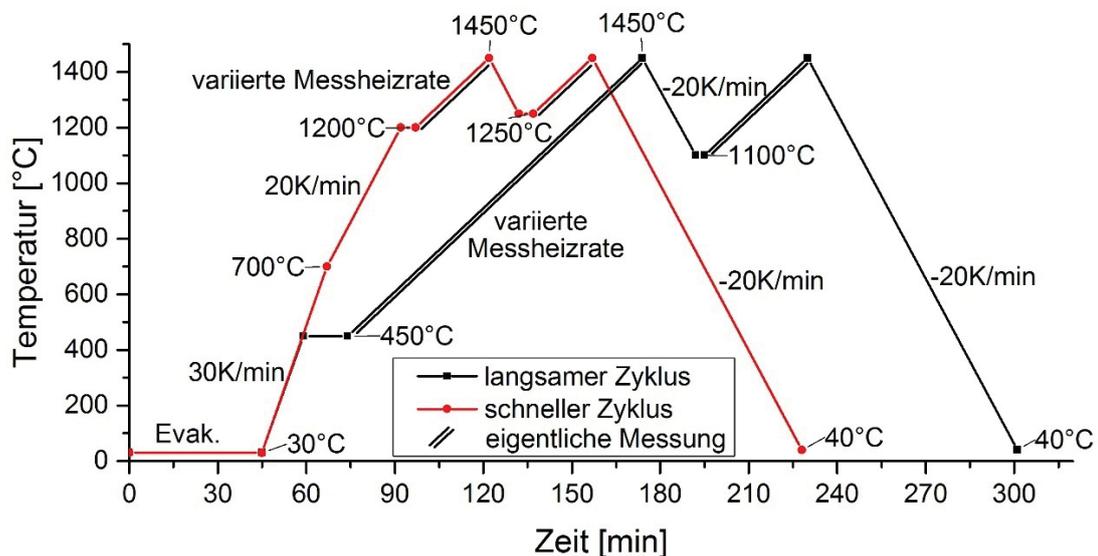


Abbildung 3-10: DSC-Temperaturzyklus einer langsamen und einer schnellen Messung am Beispiel der Legierung S-3 bei einer Messheizrate von 10 K/min.

Der langsame Zyklus wird auf 450 °C aufgeheizt und 15 min gehalten. Danach erfolgt das Aufheizen mit konstanter Mess-Heizrate, hier 10 K/min, auf ca. 30 bis 40 °C über der erwartenden T_{Liquid} . Dies ist im Falle der Legierung S-3 1450 °C. Anschließend wird mit 20 K/min abgekühlt und bei 1100 °C für 5 min gehalten. Es erfolgt ein nochmaliges Aufschmelzen der Probe. Zuletzt wird mit einer Kühlrate von 20 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt.

Im Vergleich zur langsamen Messung erfolgt bei der schnellen Messung ein Erwärmen auf zuerst 700 °C mit 30 K/min und dann auf 1200 °C mit 20 K/min. Nach 15 min Haltezeit wird mit der Messheizrate von 10 K/min über T_{Liquid} erwärmt. Danach erfolgt wie bei der langsamen Messung eine Abkühlung unter T_{Solid} und ein nochmaliges Aufschmelzen. Der letzte Schritt ist das Abkühlen auf Raumtemperatur mit einer Kühlrate von 20 K/min.

Eine schnelle Messung hat aufgrund des kürzeren Zeitraums im Hochtemperaturbereich eine geringere Oxidations- und Entkohlungsgefahr. Bei den langsamen Messungen befindet sich die Probe eher im Gleichgewicht. Wenn die schnelle und die langsame Messung identisch sind, ist die Messung gültig. Das zweite Mal Aufschmelzen dient ebenfalls zur Qualitätskontrolle, wird jedoch nicht für die Auswertung verwendet.

In **Abbildung 3-11** sind die Messkurven der Legierung S-1 bei verschiedenen Heizraten dargestellt. Diese Legierung wird mit Messheizraten von 5 K/min, 10 K/min und 15 K/min gemessen. Da mit einer kleinen Entkohlung zu rechnen ist, wird nur das erste Aufschmelzen zur Bestimmung der Temperaturen herangezogen. Die Peakspitze des Signals stellt T_{Liquid} dar, die mit steigender Heizrate zu höheren Temperaturen wandert. Der Peakanfang (Onset) entspricht T_{Solid} und ist praktisch unabhängig von der Heizrate.

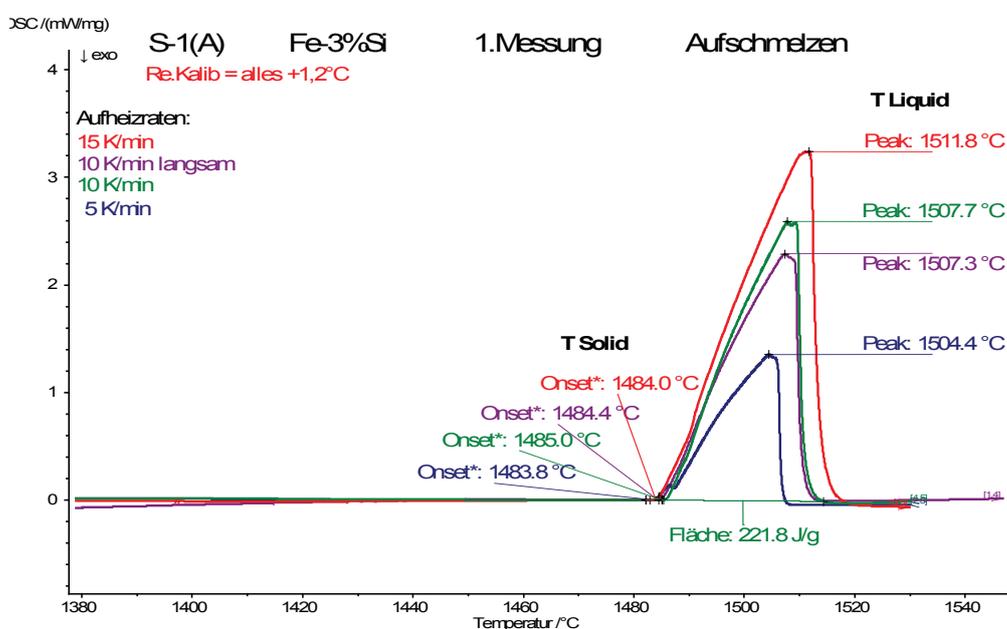


Abbildung 3-11: Messkurven der Legierung Fe - 3 % - Si (S-1) im Hochtemperaturbereich.

In **Abbildung 3-12** ist die rechnerische Bestimmung von T_{Liquid} mittels Regressionsgerade am Beispiel der Legierung Fe - 3 % Si (S-1) ersichtlich. Zur Bestimmung von T_{Liquid} im Gleichgewicht werden alle experimentellen Peaktemperaturen einer Legierung in einer Tabelle zusammengefasst. Danach erfolgt das Erstellen eines Diagramms, bei dem die Temperatur über die Heizraten aufgetragen ist. Diese Werte werden mit Hilfe einer linearen Regressionsgerade verbunden. Jene Temperatur, bei der die Regressionsgerade die y-Achse bei 0 K/min schneidet, entspricht der T_{Liquid} im Gleichgewicht. Wenn alle gemessenen T_{Liquid} auf einer Gerade liegen, kann davon ausgegangen werden, dass die Messungen gültig

sind. Bei höheren Heizraten (>20 K/min) gilt dieser lineare Zusammenhang der Peakspitze mit der Heizrate nicht mehr.

Die Solidustemperatur (T_{Solid}) ist im Bereich bis 15 K/min unabhängig von der Heizrate. [48] Deshalb wird T_{Solid} durch die Bildung des Mittelwerts aller Solidus Messungen ermittelt. Alle Messergebnisse sind in **Anhang B.1** zusammengefasst und in **Abbildung 4-12** dargestellt.

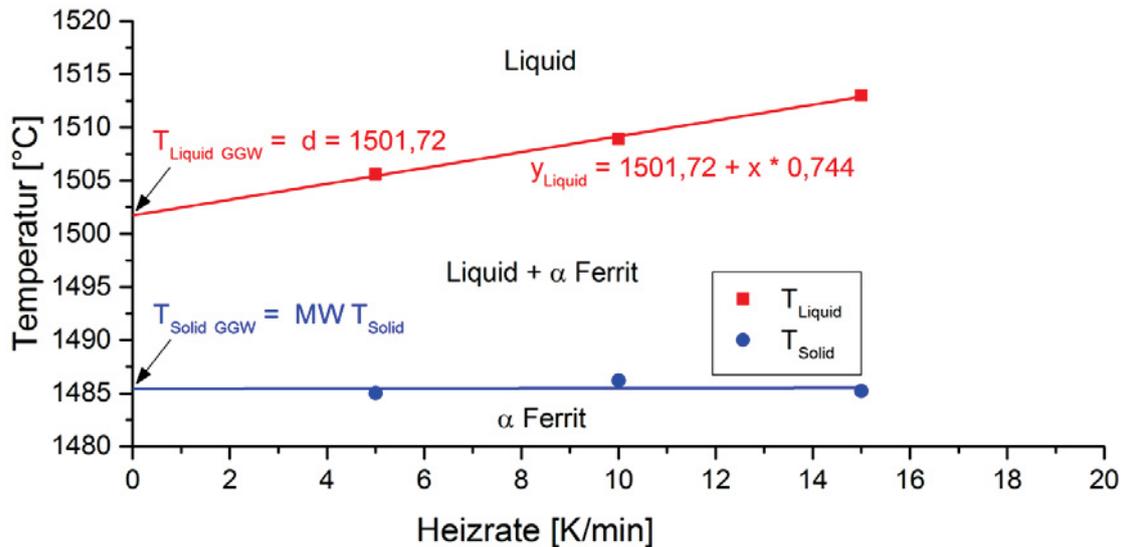


Abbildung 3-12: Bestimmung der T_{Liquid} Gleichgewichtstemperatur am Beispiel der Legierung S-1.

3.6 DTA-Messungen von hoch-manganhaltigen Stählen

Proben mit einem hohen Mangangehalt werden auf Grund der Gefahr des Abdampfens von Mangan in der STA 409 PG Luxx der Firma NETZSCH Gerätebau GmbH untersucht. Das Gerät mit Baujahr 2003 hat einen Temperaturbereich bis 1550°C und eine maximale Heizrate von 50 K/min. Die Abdampfproblematik von Mangan ist im **Kapitel 2.3.4** genauer beschrieben.

Um eine Kontaminierung des Ofenraums mit Mangan gering zu halten und den Mangandampf im Al_2O_3 -Probenziegel zu belassen, finden eigens angefertigte Tantalkappen Verwendung. Da Tantableche zusätzlich zur Wirkung als Getter [53] gut verformbar [51] und leicht zu bekommen sind, werden sie bei dieser Versuchsreihe für die Herstellung der Deckel verwendet. Zur Herstellung der Kappen findet eine Tantalfolie (Tas Folie) der Firma Plansee, Materialnummer 284725, mit einem Reinheitsgehalt von über 99,95 Gew.-% Ta und einer Dicke von 0,05 mm Verwendung. Es werden Quadrate mit einer Seitenlänge von 2 cm

herausgeschnitten und mit Aceton und Ethanol gereinigt um Verunreinigungen zu entfernen. Die Kappen werden händisch in Form gebracht. Dazu werden die Quadrate auf einen gebrauchten Al_2O_3 -Tiegel gelegt und die Kanten nach unten gebogen. Ein Ta-Quadrat und ein Ta-Kappe sind in **Abbildung 3-13** abgebildet.



Abbildung 3-13: Tantal-Kappe und Quadrat mit Seitenlänge von 2 cm.

Bei den Messungen einer Legierung soll die gleiche Tantal-Kappe verwendet werden. Die Kalibrierungsmessungen sind auch mit Kappe durchzuführen. Durch mehrmaliges Verwenden der Tantal-Kappen werden sie spröde und verfärben sich matt gräulich. Deshalb ist nach zwei oder drei Legierungen eine neue blanke Kappe zu verwenden.

Der verwendete DTA-Proben-träger mit Zirkongetter, Al_2O_3 -Tiegeln, Al_2O_3 -Deckeln und einem Tantal-Kappe ist in **Abbildung 3-14** ersichtlich.

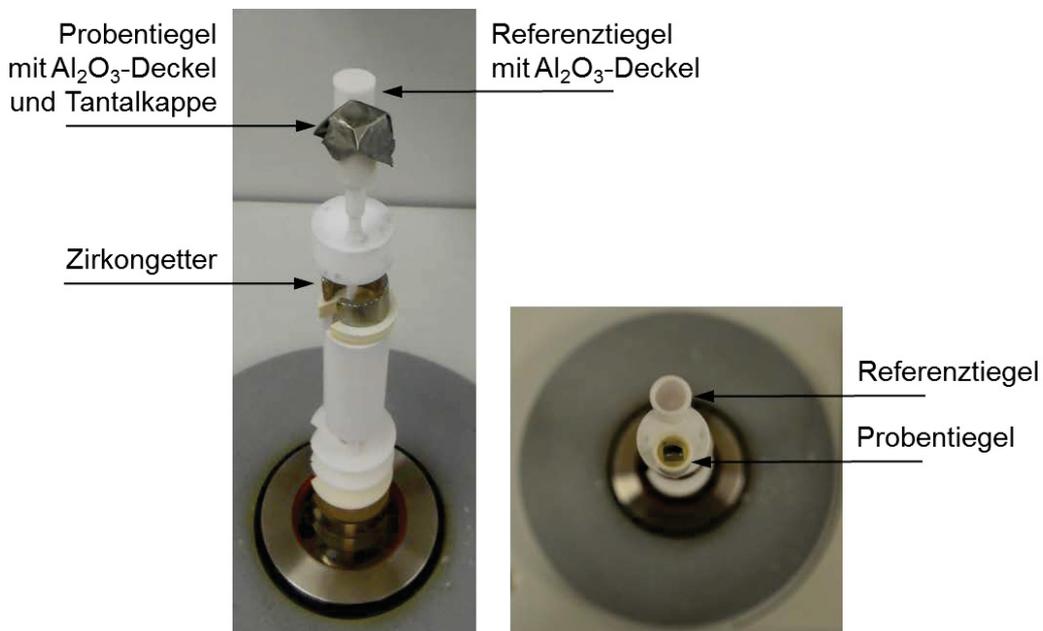


Abbildung 3-14: DTA-Proben-träger mit Al_2O_3 -Tiegeln und Tantal-Kappe für hoch-manganhaltige Proben (a) Schrägansicht, (b) Draufsicht.

Die Tiegel der DTA sind länglich und haben einen gewölbten Boden, siehe dazu **Abbildung 2-22** in **Kapitel 2.3.1**. Um ein gutes Signal zu bekommen, dient das erste

Aufheizen jeder Messung zum Aufschmelzen der Probe, um einen guten Kontakt zwischen Probe und Tiegel herzustellen. Dieses erste Aufschmelzen ist als Vorschmelze zu betrachten und ist nicht für die Bestimmung der Phasenumwandlungen zu verwenden, da noch kein Kontakt besteht und das DTA-Signal noch nicht voll ausgeprägt ist.

Um den Heizrateneffekt auf das Messergebnis herausrechnen zu können, wird nach dem ersten Aufschmelzen jeder Versuch mit zwei verschiedenen Heizraten durchgeführt. Insgesamt sind 3 Messwiederholungen von jeweils neuen Proben der gleichen Legierung für eine optimale Auswertung notwendig. Die erste Messung erfolgt bei einer Heizrate von 5 K/min und 10 K/min, die zweite Messung bei 10 K/min und 15 K/min und die dritte Messung bei 15 K/min und 20 K/min. Zur Verkürzung der Messzeit kann die zweite Messung weggelassen werden. Ein typischer Heizzyklus ist in **Abbildung 3-15** ersichtlich. Zur Auswertung wird nur das zweite Aufschmelzen, also die erste Messung, verwendet. Die Auswertung der DTA-Kurven zur Bestimmung von T_{Liquid} und T_{Solid} erfolgt gleich wie bei den DSC-Messungen des Systems Fe - Si und ist im **Kapitel 3.5.2** erklärt.

Die chemischen Zusammensetzungen aller in dieser Arbeit untersuchten Proben sind im **Anhang A.6** zu finden.

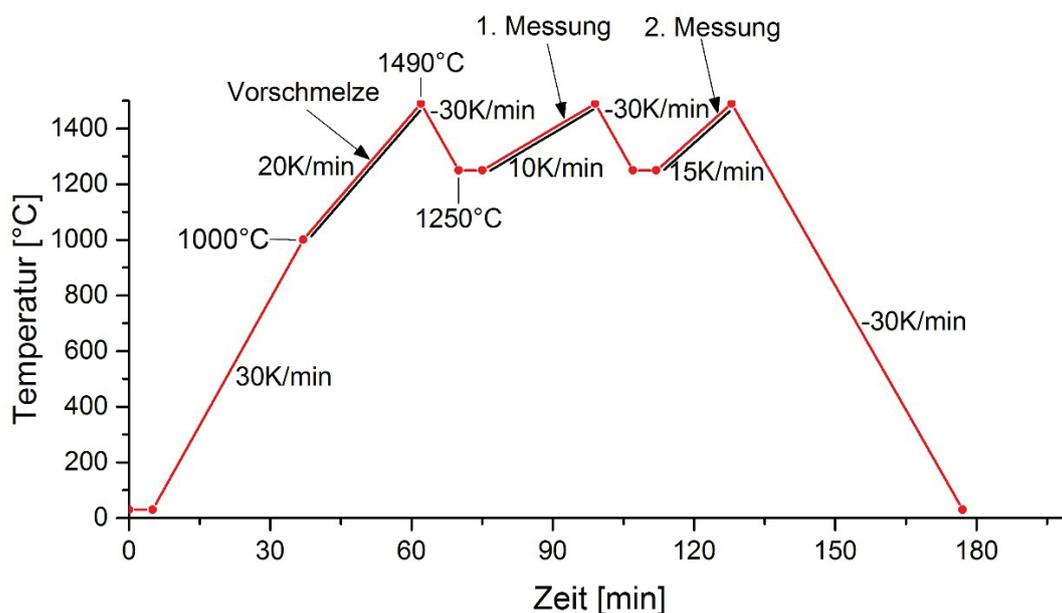


Abbildung 3-15: DTA-Temperaturzyklus zur Untersuchung der T_{Solid} und T_{Liquid} von hochmanganhaltigen Proben des Systems Fe – 3 %Si - Mn bei einer Messheizrate von 10 K/min und 15 K/min.

In regelmäßigen Abständen erfolgte eine Justierungsmessung mit reinem Kobalt. Dies dient der Sicherstellung der Genauigkeit der Temperaturmessung. Die gemessenen Temperaturen werden mit der so ermittelten Abweichung ΔT korrigiert. Die gemessene Co-

Schmelztemperatur des neuen Thermoelements nimmt mit der Anzahl der Messungen ab, um sich bei ungefähr 30 Messungen zu stabilisieren, siehe dazu **Abbildung 3-16**. Die Justierungsmessungen selbst sind in der Anzahl der Messungen nicht eingerechnet. Der Abfall der gemessenen Schmelztemperatur lässt sich durch ein Ausdiffundieren des Platin-Rhodium Thermoelements erklären. Dies führt zum Abfall der Thermospannung und folglich zu einer geringeren gemessenen Temperatur.

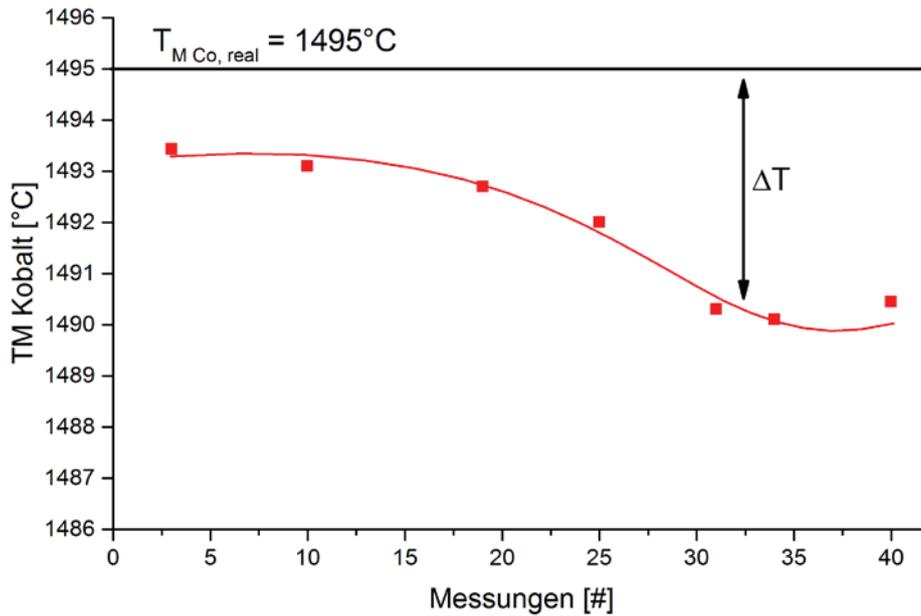


Abbildung 3-16: Schmelztemperatur von Kobalt in Abhängigkeit der Anzahl der Messungen eines neuen DTA-Probensträgers.

4 Ergebnisse und Diskussion

Zuerst wird der Einfluss einer Wärmebehandlung auf das DSC-Messsignal der $\alpha \rightarrow \gamma$ Phasenumwandlung von verschiedenen Legierungen des quaternären Systems Fe - C - Si - Mn behandelt. Als Nächstes wird auf die Messergebnisse des binären Systems Fe - Si genauer eingegangen. Zuletzt findet die Erstellung des pseudobinären Phasendiagramms Fe - 3%Si - hoch Mn statt.

4.1 Einfluss einer Wärmebehandlung auf die Alpha-Gamma Umwandlung in Fe - C - Si - Mn Stählen

Die Untersuchung der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung mittels DSC-Messung ist oft „schwierig“, da die Enthalpie bzw. c_p -Änderung je Temperatureinheit oft nur minimal ist und somit der „messbare Effekt“ nur gering ist. In **Abbildung 4-1** ist ein deutliches DSC-Signal am Beispiel der Probe D-4 dargestellt. Der Peakanfang (Onset) entspricht dem Anfang der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung ($T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Start}}$) und ist im Idealfall scharf ausgeprägt. Das Ende der Umwandlung ($T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Ende}}$) ist durch einen Abfall der zweiten Flanke erkennbar. **Kapitel 3.5.1**

Ein sehr schwaches DSC-Messsignal ist in **Abbildung 4-2** ersichtlich. Der Anfang der Umwandlung von $\alpha \rightarrow \gamma$ ist zwar deutlich ausgeprägt, jedoch ist das Ende der Phasenumwandlung durch die sehr flache Kurve nicht erkennbar. Daher wurde eine Wärmebehandlung, die in der Bachelorarbeit von Karen Engel [59] entwickelt wurde, angewendet, wodurch ein deutlicher erkennbares Signal erhofft wird.

Nachfolgend wird anhand von vier Legierungssystemen (A, B, C, D) der Einfluss einer Homogenisierung auf die Umwandlungstemperaturen und Signalausprägung erläutert. Die genaue chemische Analyse aller Legierungen ist im **Anhang A** tabellarisch aufgelistet.

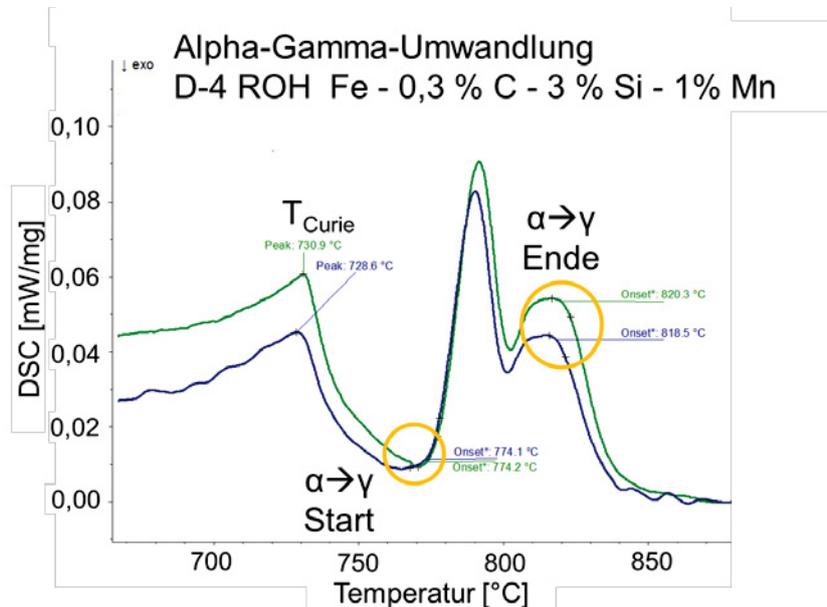


Abbildung 4-1: Deutliches Messsignal der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung am Beispiel der Legierung D-4.

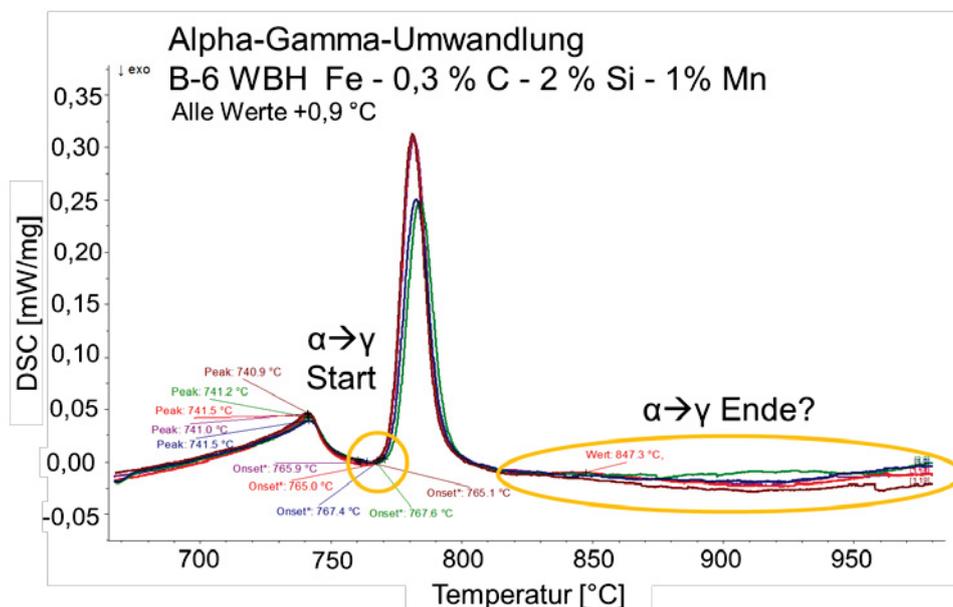


Abbildung 4-2: Schwaches Messsignal der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung am Beispiel der Legierung B-6.

4.1.1 Legierungen des Systems Fe - C - 1 %Si - 2 % Mn (System A)

In der **Tabelle 4-I** sind die Messergebnisse der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung eingetragen. Grün gekennzeichnete Werte sind gut erkennbar, orange Werte mittelmäßig. Die rot markierten Felder stellen nicht messbare Werte dar. Die Wärmebehandlung führt zu einer teilweisen „Verbesserung“ des DSC-Messsignals, da sich das Ende der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung eindeutiger auswerten lässt, siehe dazu **Abbildung 4-3**. **Abbildung 4-4** zeigt die graphische Darstellung der Messwerte. Die wärmebehandelten Proben weisen eine bis zu 30 °C höhere Temperatur bei Beginn der Umwandlung $\alpha + \text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \alpha + \gamma$ ($T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Start}}$) auf und das Ende der Umwandlung $\alpha + \gamma \rightarrow \alpha$ ($T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Ende}}$) ist um ca. 30 °C niedriger.

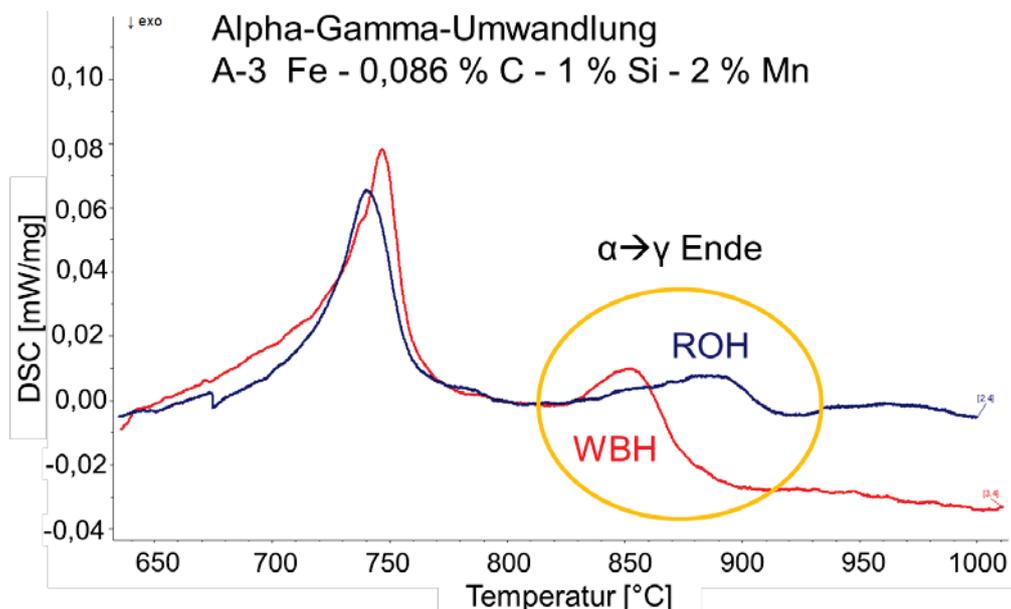


Abbildung 4-3: Vergleich der Deutlichkeit des Messsignals vor und nach der Wärmebehandlung der Legierung A-3 (Fe - 0,086 % C - 1 %Si - 2 % Mn).

Tabelle 4-I: System Fe - C - 1 %Si - 2 % Mn (System A): Temperaturen der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung von Legierungen im rohen und wärmebehandelten Zustand. Anteile in Gew.-%, Temperaturen in °C.

Legierung	E-1	A-1(A)	A-1(B)	A-2(A)	A-3(A)	Bac.D	A-4(A)	A-5(A)	A-6(A)	A-7(A)	A-8(A)	A-9(A)
Kohlenstoff	0,01	0,029	0,033	0,058	0,086	0,118	0,114	0,143	0,185	0,223	0,264	0,300
Silizium	1,02	1,02	1,04	1,03	1,03	0,99	1,01	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03
Mangan	2,06	2,04	2,09	2,05	2,02	1,99	2,00	2,05	2,05	2,04	2,03	2,03
Lage	links von cA	links von cA	links von cA	links von cA	zwischen cA und cB	zwischen cA und cB	zwischen cA und cB	rechts von cB				
$T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Start ROH}}$	879,8	nicht messbar	nicht messbar	711,9	713,0	721,5	720,6	713,1	718,2	724,3	722,8	724,4
$T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Ende ROH}}$	1072,3	880,4	879,7	901,6	893,6	876,4	877,5	863,8	851,0	833,7	823,0	811,1
$T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Start WBH}}$	880,0	nicht messbar			742,1			741,8		743,0		740,6
$T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Ende WBH}}$	1073,4	883,5			852,9			830,2		805,4		791,4

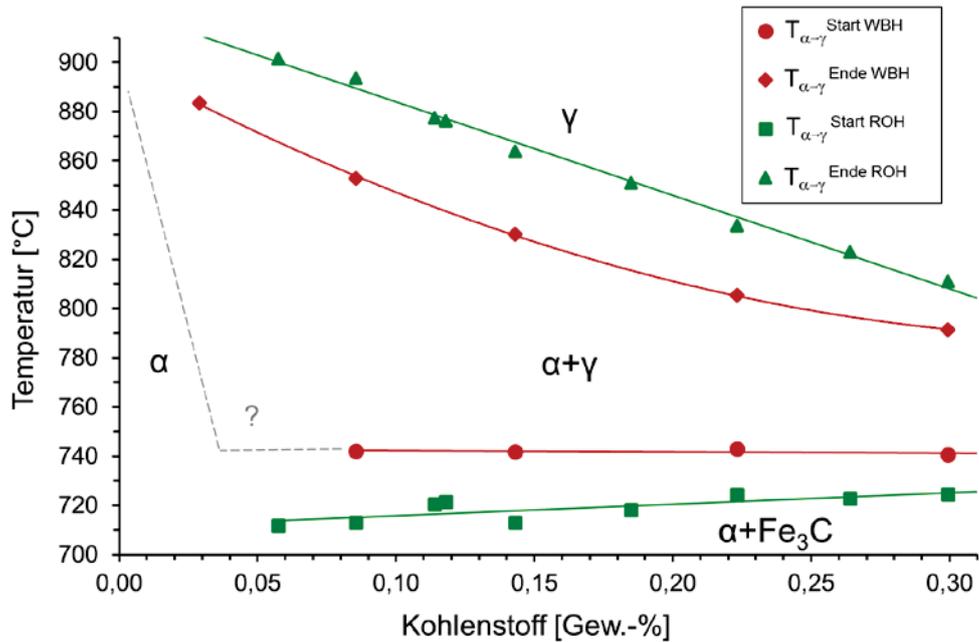


Abbildung 4-4: $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung des Systems Fe - C - 1 %Si - 2 % Mn (System A).

4.1.2 Legierungen des Systems Fe - C - 2 %Si - 1 % Mn (System B)

Bei Legierungen des Systems Fe - C - 2 % Si - 1 % Mn ist im as-casted, unbehandelten Zustand die $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung erkennbar, siehe dazu **Abbildung 4-5** und die Auflistung in **Tabelle 4-II**.

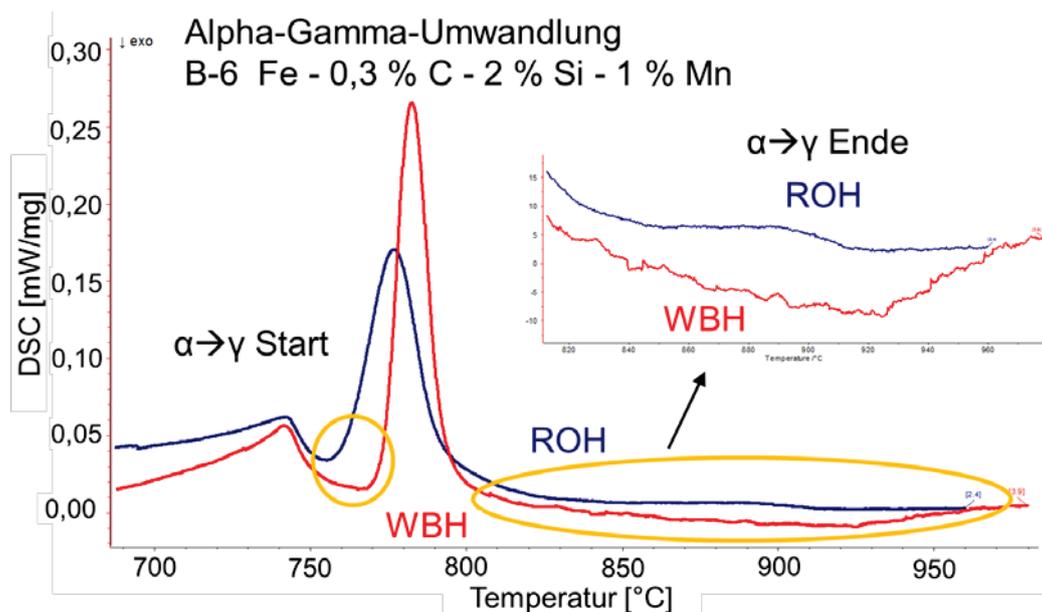


Abbildung 4-5: Vergleich der Deutlichkeit des Messsignals vor und nach der Wärmebehandlung der Legierung B-6 (Fe - 0,3 % C - 2 %Si - 1 % Mn).

Vor allem die hoch-kohlenstoffhaltigen Legierungen weisen ein gut erkennbares Signal auf. Die Wärmebehandlung führt sogar zur augenscheinlichen „Verschlechterung“ des Signals. Bei keiner der diffusionsgeglühten Proben ist das $T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Ende}}$ messbar. Aus diesem Grund wurden nur drei WBH Legierungen gemessen und auf die Messung der restlichen Legierungen verzichtet. In **Abbildung 4-6** sind die Messwerte eingezeichnet.

Tabelle 4-II: System Fe - C - 2 %Si - 1 % Mn (System B): Temperatur der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung von Legierungen im rohen und wärmebehandelten Zustand. Anteile in Gew.-%, Temperaturen in °C.

Legierung	E-2	B-1	B-X	B-Y	B-2	B-3	B-Z	B-4	B-5	B-6
Kohlenstoff	0,01	0,03	0,06	0,07	0,09	0,12	0,16	0,18	0,22	0,30
Silizium	2,13	2,07	2,06	2,05	2,07	2,11	2,05	2,08	2,05	2,07
Mangan	1,08	1,08	1,07	1,06	1,09	1,09	1,06	1,07	1,07	1,07
Lage	links von cA	links von cA	links von cA	links von cA	links von cA	zwischen cA und cB		zwischen cA und cB	rechts von cB	rechts von cB
$T_{\alpha \rightarrow \gamma}$ Start ROH	nicht erkennbar	759,8	762,6	762,5	761,3	761,5	762,3	760,3	758,3	758,1
$T_{\alpha \rightarrow \gamma}$ Ende ROH	nicht erkennbar	nicht erkennbar	899,2	912,3	nicht erkennbar	1005,7	925,5	940,6	930,7	895,7
$T_{\alpha \rightarrow \gamma}$ Start WBH								769,3	769,5	767,6
$T_{\alpha \rightarrow \gamma}$ Ende WBH								nicht erkennbar	nicht erkennbar	nicht erkennbar

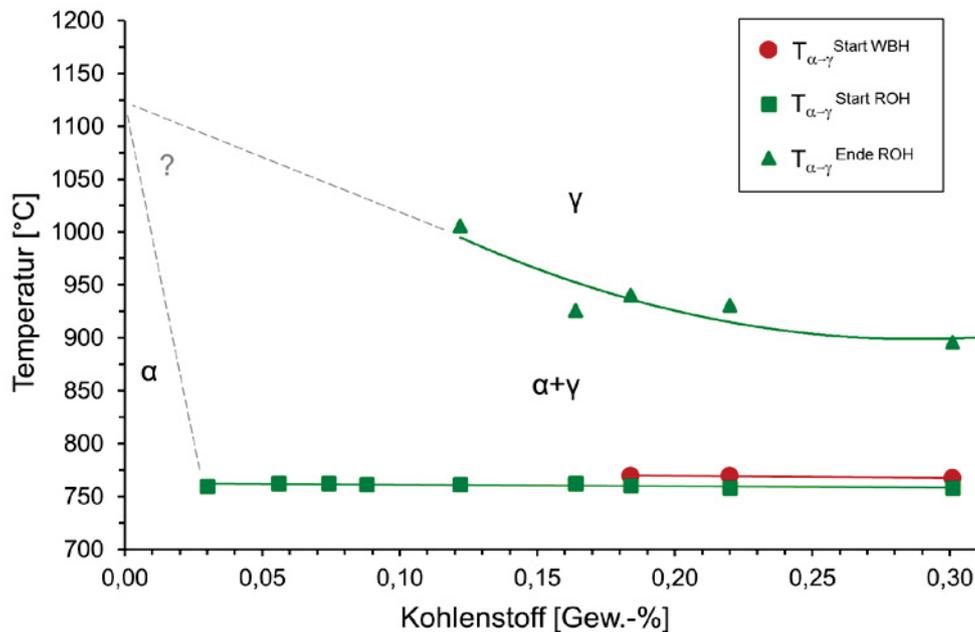


Abbildung 4-6: $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung des Systems Fe - C - 2 %Si - 1 % Mn (System B).

4.1.3 Legierungen des Systems Fe - C - 2 %Si - 2 % Mn (System C)

Bei der Probenreihe C ist sogar bei den Proben ohne Wärmebehandlung eine $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung zu erkennen, ersichtlich in **Abbildung 4-7**. Bei den wärmebehandelten Proben ist der Anfang der Umwandlung $T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Start}}$ bei etwas höheren Temperaturen, das Ende der Umwandlung $T_{\alpha \rightarrow \gamma}^{\text{Ende}}$ tendenziell niedriger, siehe dazu **Tabelle 4-II** und **Abbildung 4-8**. Dies ist das gleiche Phänomen wie sich auch beim System A beobachten lässt.

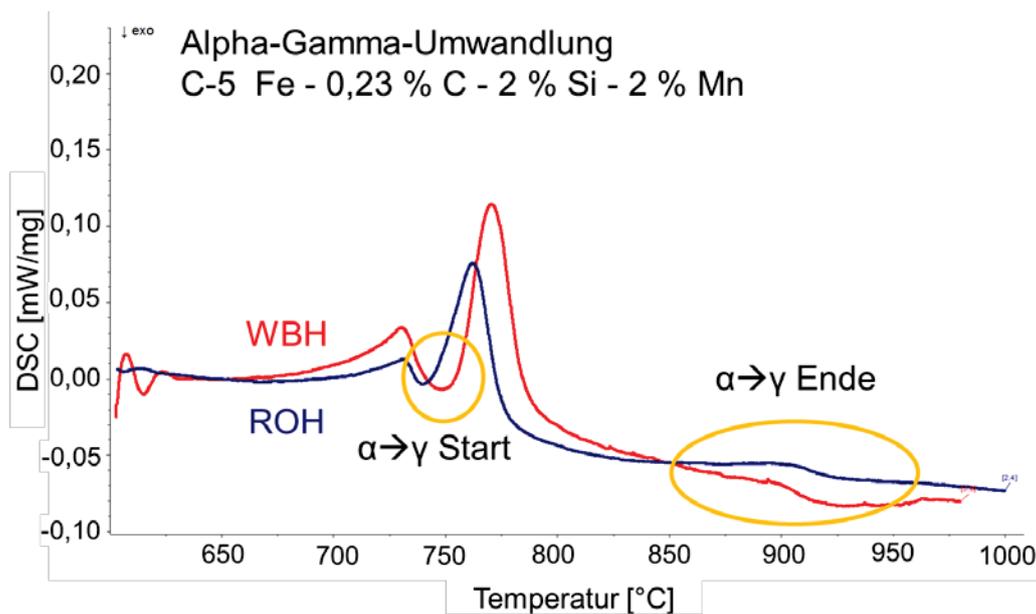


Abbildung 4-7: Vergleich der Deutlichkeit des Messsignals vor und nach der Wärmebehandlung der Legierung C-5 (Fe - 0,23 % C - 2 %Si - 2 % Mn).

Tabelle 4-III: System Fe - C - 2 %Si - 2 % Mn (System C): Temperatur der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung von Legierungen im rohen und wärmebehandelten Zustand. Anteile in Gew.-%, Temperaturen in °C.

	E-3	C-1	C-X	C-2	Fe-C-2Si/Mn	C-3	C-Y	C-4	C-5	C-6
Kohlenstoff	0,01	0,03	0,07	0,09	0,11	0,13	0,17	0,18	0,23	0,31
Silizium	2,05	2,04	2,05	2,05	2,00	2,05	2,04	2,07	2,04	2,06
Mangan	2,06	2,08	2,06	2,08	1,94	2,06	2,04	2,07	2,06	2,05
Lage	links von cA	links von cA	links von cA	zwischen cA und cB	rechts von cB	rechts von cB	rechts von cB			
T$\alpha \rightarrow \gamma$ Start ROH	nicht erkennbar	nicht erkennbar	746,0	744,6	742,0	742,3	741,7	741,3	741,1	742,8
T$\alpha \rightarrow \gamma$ Ende ROH	nicht erkennbar	943,9	919,5	936,9	nicht erkennbar	936,0	914,2	921,4	908,5	880,0
T$\alpha \rightarrow \gamma$ Start WBH		760,3		748,3		746,8		746,0	749,9	750,0
T$\alpha \rightarrow \gamma$ Ende WBH		931,7		910,3		950,0		917,3	901,7	872,6

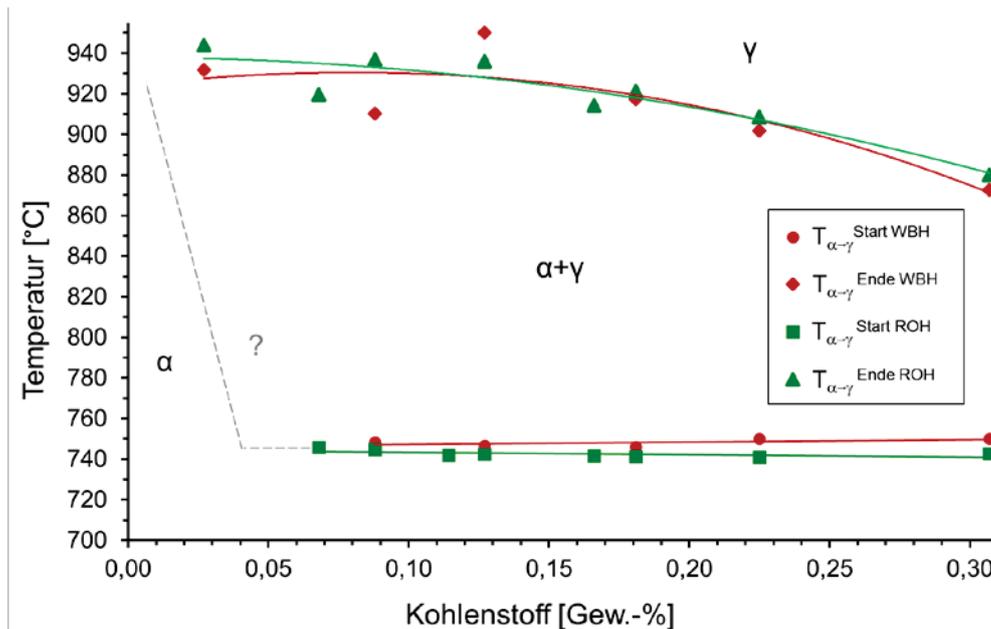


Abbildung 4-8: $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung des Systems Fe - C - 2 %Si - 2 % Mn (System C).

4.1.4 Legierungen des Systems Fe - C - Si - Mn (System D)

In **Tabelle 4-IV** sind die Messergebnisse des Systems D aufgelistet. Bei diesen Legierungen variiert sowohl der C-Gehalt, als auch der Si- und Mn-Anteil. Von acht getesteten Legierungen „verschlechtert“ sich das Signal bei vier Proben durch die Wärmebehandlung, wie exemplarisch in **Abbildung 4-13** dargestellt ist. Bei den übrigen bleibt die Ausprägung unverändert.

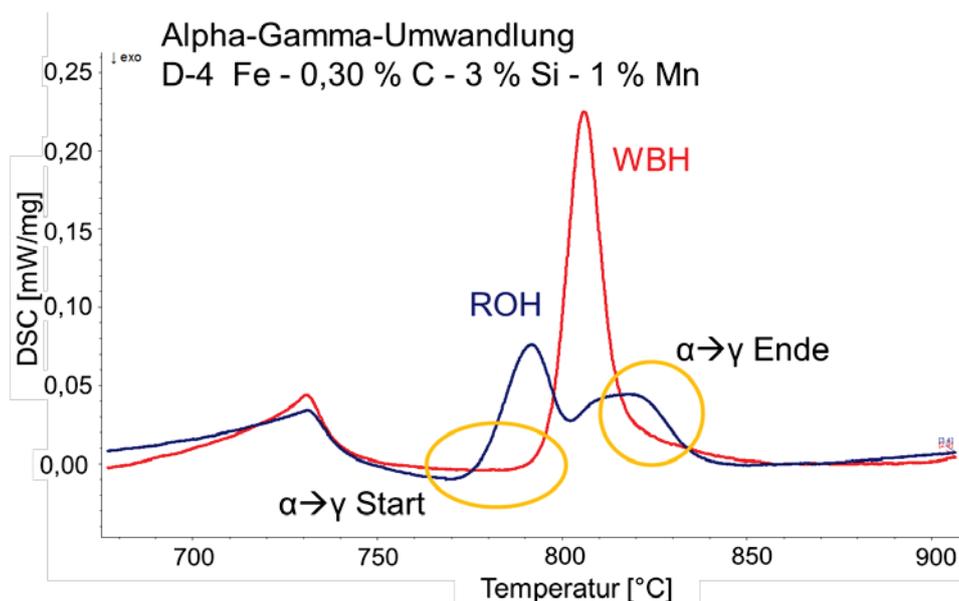


Abbildung 4-9: Vergleich der Deutlichkeit des Messsignals vor und nach der Wärmebehandlung der Legierung D-4 (Fe - 0,3 % C - 3 % Si - 1 % Mn).

Tabelle 4-IV: Systems Fe - C - Si - Mn (System D): Temperatur der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung von Legierungen im rohen und wärmebehandelten Zustand. Anteile in Gew.-%, Temperaturen in °C.

Legierung	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6	D-7	D-8
Kohlenstoff	0,03	0,32	0,03	0,30	0,03	0,31	0,03	0,31
Silizium	3,07	3,07	3,09	3,09	1,02	1,02	4,06	4,12
Mangan	3,04	3,03	1,05	1,04	3,06	3,02	4,05	4,10
Lage	links von cA	rechts von cB	links von cA	rechts von cB	links von cA	rechts von cB	links von cA	rechts von cB
$T_{\alpha \rightarrow \gamma}$ Start ROH	743,4	738,8	x	775,7	x	709,1	x	735,9
$T_{\alpha \rightarrow \gamma}$ Ende ROH	952,8	899,0	x	820,9	892,0	784,9	768,7	784,0
$T_{\alpha \rightarrow \gamma}$ Start WBH	nicht erkennbar	754,9	nicht erkennbar	791,0	845,1	705,3	nicht erkennbar	767,0
$T_{\alpha \rightarrow \gamma}$ Ende WBH	nicht erkennbar	898,6	nicht erkennbar	nicht erkennbar	898,1	794,3	nicht erkennbar	788,3

4.1.5 Zusammenfassende Betrachtungen über die DSC-Messung der Alpha-Gamma Umwandlung und den Einfluss einer Wärmebehandlung

Eine generelle „Verbesserung“ der DSC-Signale durch die gewählte Wärmebehandlung ist nicht eingetreten. In einigen Fällen hat die Wärmebehandlung sogar zu einer „Verschlechterung“ der Auswertbarkeit geführt, wie in **Abbildung 4-5** und **Abbildung 4-9** erkennbar ist. Bei hohen C- und Mn-Gehalten ist die Alpha-Gamma Umwandlung leichter zu bestimmen. Besonders das Ende der Umwandlung ist besser erkennbar, siehe dazu **Abbildung 4-10** und **Abbildung 4-15**.

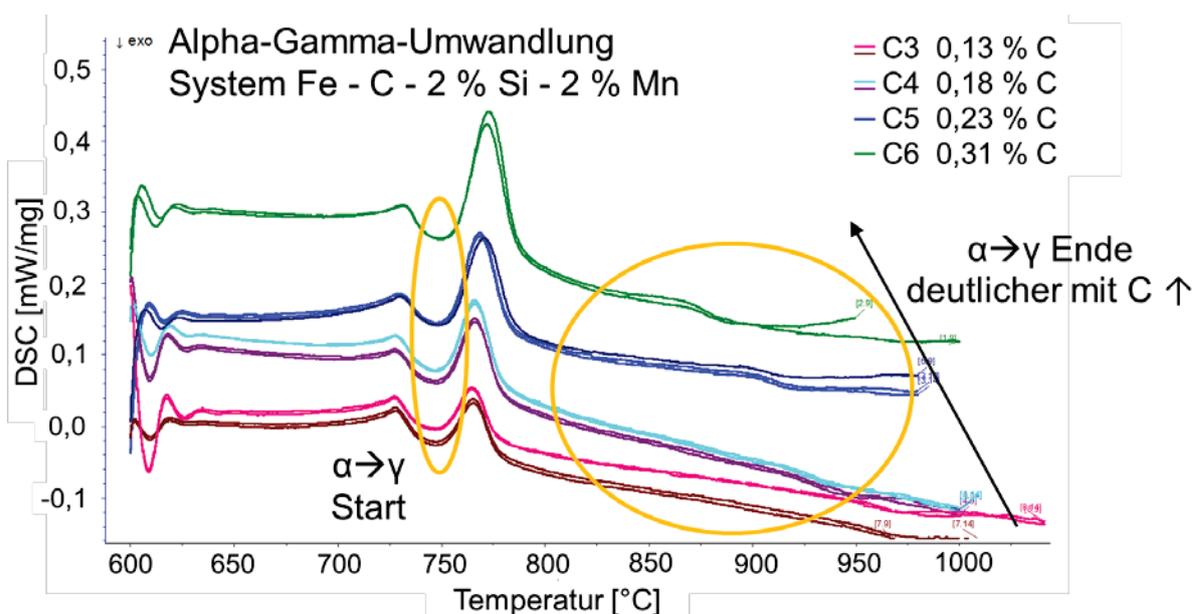


Abbildung 4-10: Das Signal vom Endes der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung ist umso deutlicher, desto höher der Kohlenstoffanteil der Legierung ist. Veranschaulicht an wärmebehandelten Proben.

Sowohl Kohlenstoff als auch Mangan stabilisieren das Austenitgebiet und weiten dieses auf. Dadurch wird das Zweiphasengebiet $\alpha+\gamma$ etwas kleiner und besser messbar.

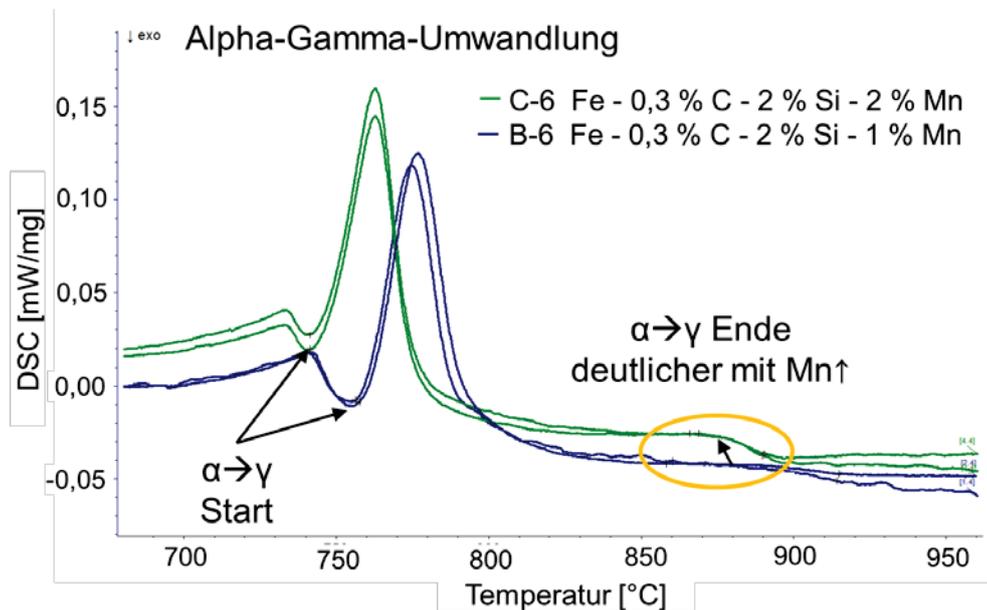


Abbildung 4-11: Das Signal vom Endes der $\alpha\rightarrow\gamma$ Umwandlung ist umso deutlicher, desto höher der Mangangehalt der Legierung ist. Veranschaulicht an „ROHEN“, also unbehandelten Proben.

Bei geringen C-Gehalten und hohen Silizium-Gehalten ab 3 Gew.-% ist die $\alpha\rightarrow\gamma$ Umwandlung sehr schlecht zu bestimmen. Silizium ist ein Ferritbildner [3] und deshalb kann es leicht sein, dass das γ -Gebiet eingeschnürt ist und es einen weiten zweiphasigen Bereich zwischen $T_{\alpha\rightarrow\gamma}^{\text{Start}}$ und $T_{\alpha\rightarrow\gamma}^{\text{Ende}}$ gibt. Umso Größer der Temperaturbereich von Anfang bis Ende der Umwandlung ist, desto geringer ist die Enthalpie bzw. c_p -Änderung je Temperatureinheit und desto undeutlicher werden die Signale. Weiter kann es bei geringen C-Gehalten und hohen Si-Gehalten sein, dass überhaupt keine $\alpha\rightarrow\gamma$ Umwandlung auftritt, weil es zu Ausbildung einer Austenitnase kommt.

Mangan könnte ebenfalls Einfluss auf die Deutlichkeit des DSC-Signals haben, denn es bildet Eisenmischkarbide und bremst den Zementitzerfall bei Temperaturen über 700 °C. [3] Dies führt vielleicht ebenfalls zu einer schwereren Erkennbarkeit des DSC-Signals bei Stählen mit über 2 Gew.-% Mn. Weiters würde es erklären, warum eine Wärmebehandlung nicht zu der erhofften Verbesserung des Signals führt, da eventuell durch die Glühbehandlung der Zementit durch Mn stabilisiert wird und somit beim zweiten Mal Aufheizen während der DSC-Messung zu einer höheren $\alpha\rightarrow\gamma$ -Starttemperatur führt, wie **Abbildung 4-4** in erkennbar ist.

Zusammenfassend haben die Versuche gezeigt, dass ein hoher Anteil an Austenitbildnern, hier Kohlenstoff und Mangan, und ein niedriger Anteil an Ferritbildnern, in diesen Fall Silizium, zu einem deutlicheren DSC-Signal führen.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass die Proben bei der Wärmebehandlung entkohlen. Durch die Entkohlung müsste das Ende der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung zu höheren Temperaturen verschoben werden (= im Fe-C System nach links). Dies ist aber bei keinem der vier untersuchten Systeme der Fall. Beim System A tritt sogar das Gegenteil ein, die WBH Proben haben eine um 30 °C kältere Umwandlungstemperatur bei Ende der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung, siehe dazu **Abbildung 4-4**. Des Weiteren ist nicht garantiert, dass durch die Wärmebehandlung und dadurch die gewählte Heizrate von 10 K/min während der DSC Messung die Proben vollständig homogen und im thermodynamischen Gleichgewicht sind.

Deshalb sind weitere Untersuchungen mit mehr Probenmaterial, unterschiedlichen Wärmebehandlungsstrategien, sowie die Verwendung von weiteren Messmethoden wie zum Beispiel Dilatometrie, anzustreben.

4.2 Messergebnisse und Diskussion des binären Systems Fe - Si

In **Abbildung 4-12** sind die ermittelten Phasengrenzen des Systems Fe - Si in Abhängigkeit des Si-Anteils aufgetragen. Die genauen chemischen Analysen sind im **Anhang A.5** zu finden, die exakten Messwerte sind im **Anhang B.1** aufgelistet. Die chemische Analyse der beiden Legierungen mit 4 und 9,5 Gew.-% Si sind im Gegensatz zu den anderen Legierungen anstelle der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse mittels Funkenemissionsspektroskopie (4 Gew.-% Si) und nasschemischer Untersuchung (9,5 Gew.-% Si) untersucht worden. Dadurch sind eventuelle systematische Abweichungen von der chemischen Analyse nicht auszuschließen.

Die Probe S-4 mit 12,4 Gew.-% Si zeigt eine peritektische Phasenumwandlung, diese lautet $\alpha_2 + L \rightarrow \alpha_2 + \alpha_1 + L$. Es lässt vermuten, dass das dreiphasige Gebiet $\alpha_2 + \alpha_1 + L$ stark verzerrt ist. Um den peritektischen Bereich genauer zu bestimmen, wären weitere Messungen notwendig.

Die orangen Quadrate in **Abbildung 4-12** sind Umwandlungen innerhalb des Ferrits, entweder von α_2 (B2) zu α (A2), oder von α_1 (D0₃) zu α_2 (B2). Die einzelnen Ferritphasen sind in **Kapitel 2.1.1** genauer beschrieben. Aufgrund der wenigen Messwerte lässt sich aber nicht genau sagen, welche Ferritumwandlungen tatsächlich stattfinden.

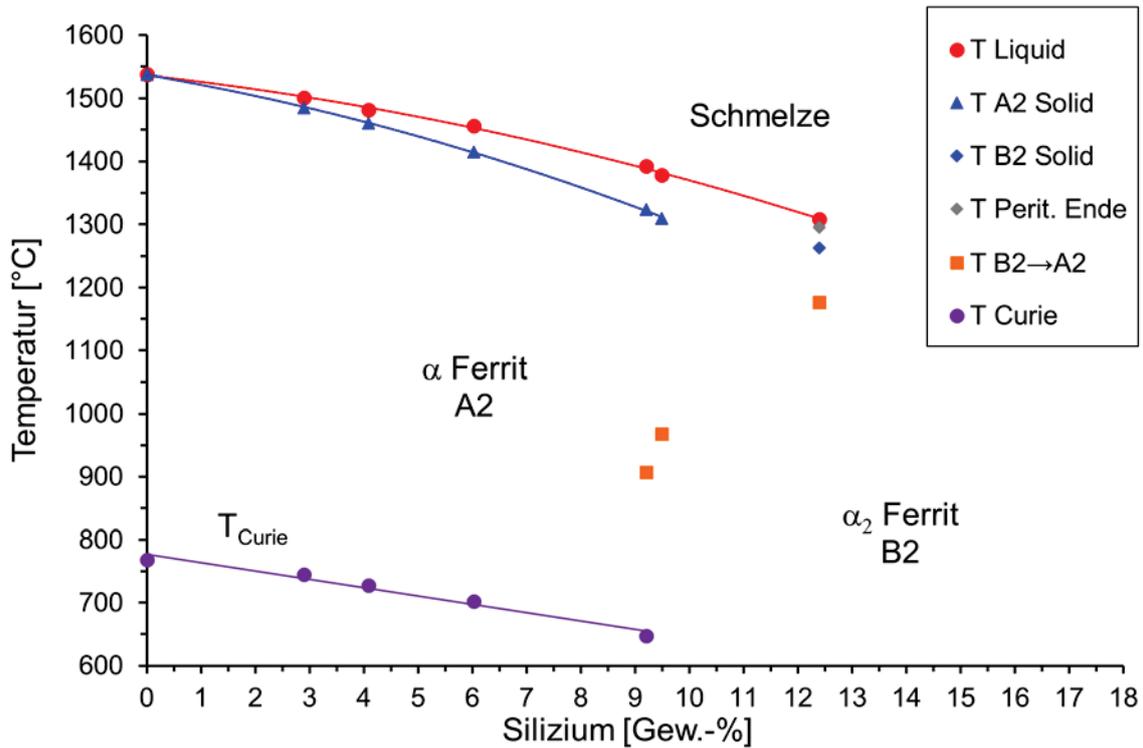


Abbildung 4-12: System Fe - Si: DSC-Umwandlungstemperaturen über Siliziumgehalt der chemischen Analyse.

Bei allen Proben der Serie S ist die Solidustemperatur (T_{Solid}) beim zweiten Aufschmelzen um 4 bis 5 °C höher als beim ersten Mal. **Abbildung 4-13** stellt beispielhaft die DSC-Signale von drei Messungen der Probe S-3 (9 Gew.-% Si) mit jeweils einer Aufheizrate von 10 K/min dar. Die Erhöhung der Solidustemperatur beim zweimaligen Aufschmelzen lässt sich eventuell durch eine Entkohlung während des ersten Aufschmelzyklus erklären. Bei einer Entkohlung würde das Zweiphasengebiet α - Liquid schmaler und die Solidustemperatur (T_{Solid}) sowie die Liquidustemperatur (T_{Liquid}) würden zu höheren Werten verschoben. Da die chemische Zusammensetzung nach der DSC-Messung aufgrund des geringen Probenmaterials nicht mehr zu bestimmen ist, bleibt dies eine Spekulation.

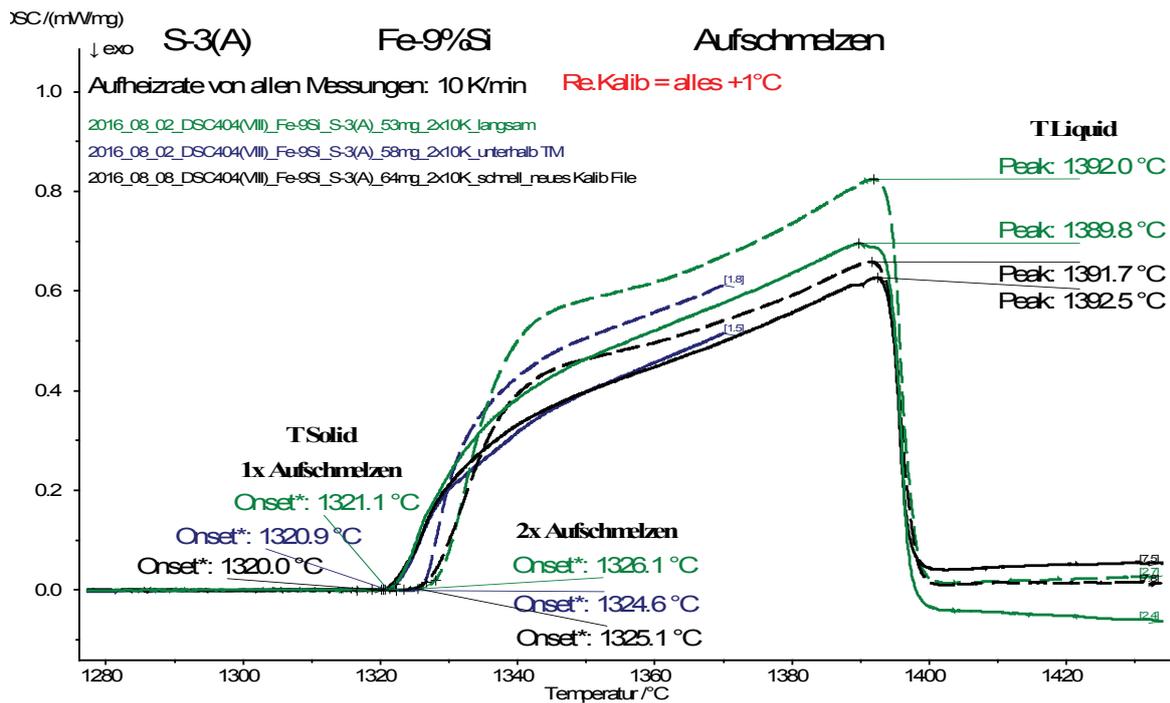


Abbildung 4-13: verschiedene DSC Messungen der Probe S-3(A) mit 9 Gew.-%Si mit Heizraten von 10 K/min.

4.2.1 Vergleich der Messdaten des Systems Fe - Si mit Literaturwerten

In **Abbildung 4-14** werden die Messdaten mit Werten aus verschiedenen Literaturquellen verglichen. Der Hochtemperaturbereich ist in **Abbildung 4-15** vergrößert dargestellt.

Meco (2005) [26] hat das System Fe - Si von 0 bis 18 Gew.-% Si mit Hilfe der DTA untersucht. Meco beschreibt, dass die Solidustemperatur bei seiner Untersuchung mit steigender Heizrate ansteigt. Mehrere Literaturstellen und die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen zeigen aber, dass die Solidustemperatur bei geringen Heizraten heizratenunabhängig ist. [47], [48] Zusätzlich sind die Messdaten von Meco mit komplexen Formeln korrigiert worden und die genaue chemische Analyse ist nicht angeführt, wodurch Verunreinigungen nicht ausgeschlossen werden können. [26] Deshalb sind die Messdaten von Meco zu hinterfragen.

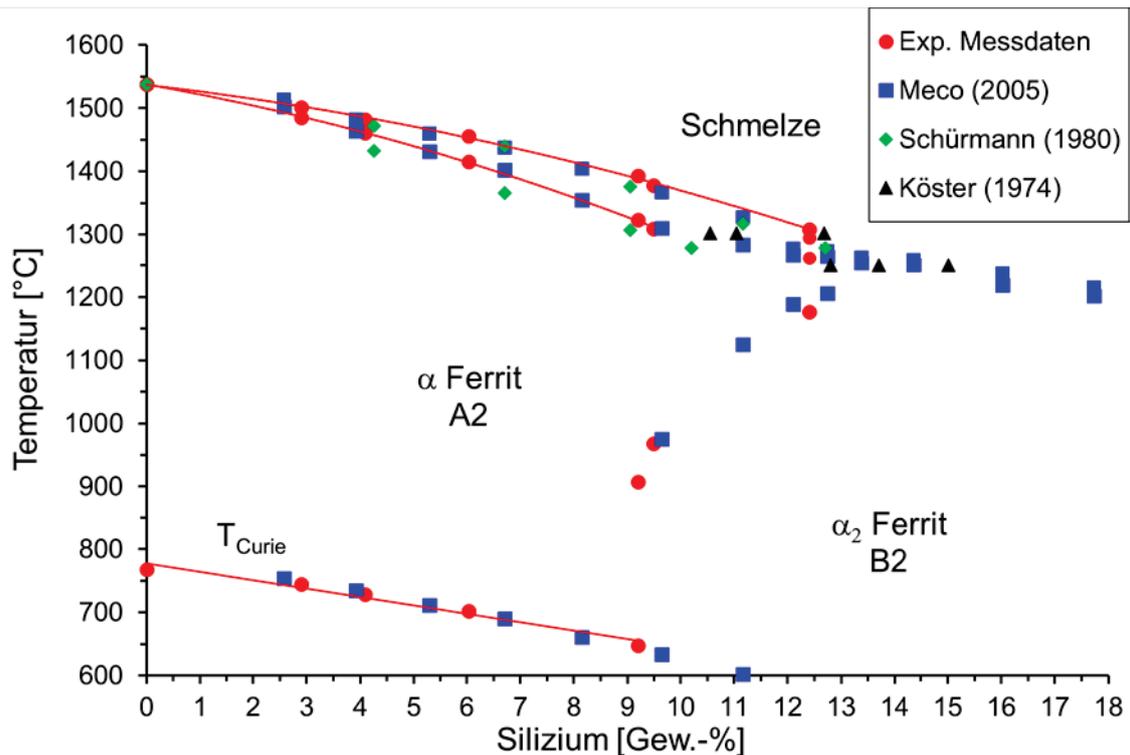


Abbildung 4-14: System Fe - Si, Vergleich DSC-Messdaten mit Messdaten der Literaturstellen Meco (2005) [26], Schürmann (1980) [28] und Köster (1974) [27].

Köster verwendete DTA-Messungen mit einer Abkühlrate von 10 °C/min zur Erstellung des Phasendiagramms. [27] Es hat einen Einfluss auf die Messergebnisse, ob die Abkühl- oder Aufheizkurven für die Bestimmung von Solidus- und Liquidustemperatur hergenommen werden. Bei Verwendung von Abkühlkurven zur Bestimmung der Phasenübergänge ist, aufgrund der Unterkühlung der Schmelze, mit einer ungenauen Liquidustemperatur zu rechnen. In den meisten Untersuchungen wird die Liquidustemperatur während des Heizens gemessen. [48] Köster gibt an, dass es zwei peritektische Reaktionen gibt. Einerseits findet die Reaktion $L + \alpha \rightarrow \alpha_2$ statt, andererseits bei höheren Konzentrationen und niedrigeren Temperaturen, die Reaktion $L + \alpha_2 \rightarrow \alpha_1$. [27] Diese Argumentation kann mit den zur Verfügung stehenden Messwerten weder bestätigt noch widersprochen werden.

Die Legierungen von Schürmann beinhalten im Mittel 0,019 At.-% Mangan, 0,09 At.-% Phosphor, 0,18 At.-% Kohlenstoff, und 0,006 At.-% Schwefel. Die Proben wurden mit einer Aufheiz- und Abkühlrate von 10 °C/min mithilfe der thermischen Analyse (TA) untersucht. [28] Das Paper von Schürmann und Hensgen wurde eingescannt, die Messpunkte herausgemessen und in Gew.-% umgerechnet. Dies kann zu einer Ungenauigkeit der Werte führen.

Da die experimentellen Messdaten nicht den gleichen Si-Gehalt wie die Daten aus der Literatur aufweisen, ist es nicht möglich die Abweichungen von den experimentellen Messdaten zu den Literaturmessdaten in Zahlen zu erfassen.

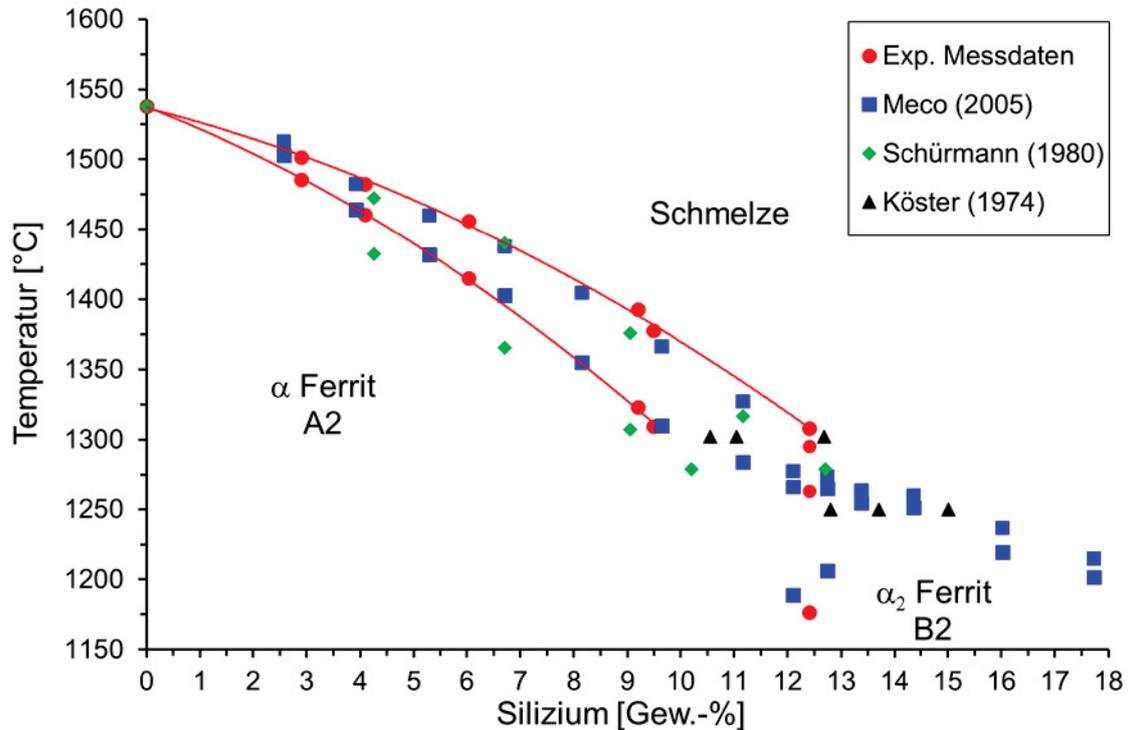


Abbildung 4-15: Detail des Systems Fe - Si, Vergleich DSC-Messdaten mit Messdaten der Literaturstellen Meco (2005) [26], Schürmann (1980) [28] und Köster (1974) [27].

Zusammenfassend zeigt die neueste Literaturstelle von Meco [26] die größte Übereinstimmung mit den Messdaten dieser Arbeit. Aufgrund der fehlenden chemischen Zusammensetzung sowie der undurchsichtigen Korrektur der Messdaten von Meco sind diese mit Vorsicht zu genießen. Schürmann [28] und Köster [27] zeigen größere Abweichungen.

4.2.2 Vergleich der Messdaten des Systems Fe - Si mit thermodynamischen Datenbanken von FactSage und ThermoCalc

In **Abbildung 4-16** sind die Messdaten mit Datenbanken von FactSage und ThermoCalc dargestellt. Bei allen Berechnungen ist der mittlere Kohlenstoffgehalt der experimentellen Messungen von 0,01 Gew.-% C mit einbezogen. Für die Berechnung mit FactSage werden die Datenbank SG17 (=SGTE2014 + Schwefel) und FSstel [56] verwendet. Berechnungen mit ThermoCalc finden mit der derzeit aktuellen Datenbank TCFE8 [23] statt.

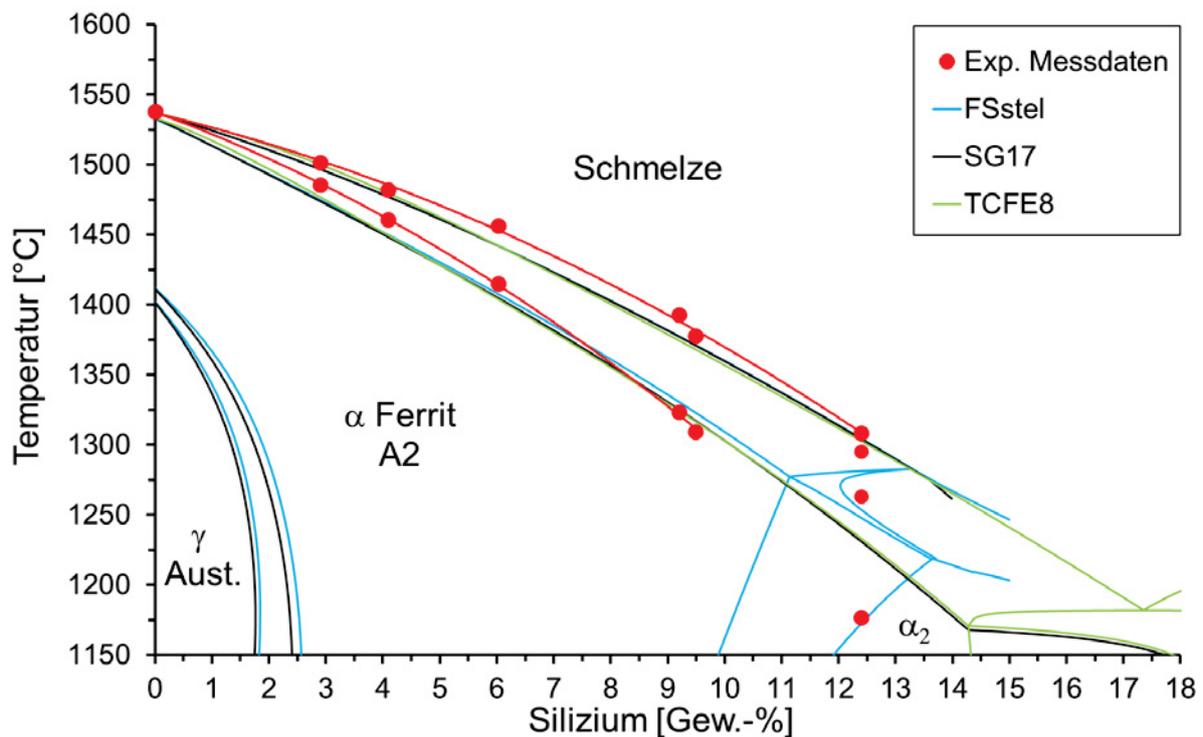


Abbildung 4-16: System Fe - Si, Vergleich DSC-Messdaten mit derzeit verwendeten thermodynamischen Datenbanken von FactSage (SG17 = SGTE + Schwefel [22] und FSstel [56]) und ThermoCalc (TCFE8 [23]).

Alle Berechnungsergebnisse sowie die Mittelwerte, Standardabweichungen und Fehlerquadratsummen (F) der Abweichungen zu den experimentellen Messdaten sind im **Anhang B.1** aufgelistet. Die Fehlerquadratsumme wird nach **Gleichung (4-1)** berechnet.

$$F = \sum \Delta T^2 \quad (4-1)$$

Da die chemische Analyse der beiden Legierungen 4 und 9,5 Gew.-% Si im Gegensatz zu den anderen Legierungen nicht mit wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse gemessen worden ist, (siehe dazu **Kapitel 4.2** und **Anhang A.5**), sind die beiden Legierungen in der nachfolgenden Betrachtung nicht miteinbezogen.

Die Abweichungen aller drei thermodynamischen Datenbanken verhalten sich sehr ähnlich, siehe dazu **Anhang B.1**. Im reinen α -ferritischen Bereich (A2) (S-1 bis S-3, 3 bis 9 Gew.-%Si) erhöhten sich die mittleren Abweichungen von allen drei Datenbanken zur Liquidustemperatur (T_{Liquid}) mit steigendem Siliziumgehalt. Die mittlere Abweichung von T_{Liquid} beträgt bei 3 Gew.-% Si 5 °C und steigert sich auf 17 °C bei 9 Gew.-% Si. Die Abweichungen von der Solidustemperatur betragen maximal 10 °C. Eine Legierung (S-4, 12,4 Gew.-% Si) befindet sich im peritektischen Bereich und die Abweichung der Liquidustemperatur zu den drei untersuchten Datenbanken beträgt um die 4°C.

Bei den Datenbanken TCFE8 und SG17 beträgt der Abweichungsmittelwert für T_{Solid} 6 °C und für T_{Liquid} 10 °C. Beide Datenbanken geben den peritektischen Bereich bei niedrigeren Temperaturen und höheren Siliziumgehalten an und beschreiben somit das System nicht ausreichend genau.

Nur die Datenbank FSstel [56] zeigt wie die Messdaten, und im Gegensatz zu den beiden anderen untersuchten Datenbanken, ein peritektisches System zwischen α , α_2 und Schmelze. Weiters weist FSstel für T_{Solid} den geringsten Mittelwert der Abweichungen von 3 °C auf. Die mittlere Abweichung von T_{Liquid} ist mit 10 °C etwas höher. Da die Messwerte gut mit der Datenbank FSstel übereinstimmen, bietet FSstel die derzeit beste verfügbare thermodynamische Beschreibung.

Aufgrund der geringen Anzahl der Messungen lässt sich aber keine genaue Aussage über den exakten peritektischen Bereich im Fe - Si System treffen. Deshalb sind in diesem System für eine genauere Untersuchung des peritektischen Bereichs weitere Messungen anzustreben.

4.3 Messergebnisse des ternären Systems Fe - 3 %Si - hoch Mn

Wie in **Kapitel 3** beschreiben, sind für die Erstellung des Phasendiagramms Fe - 3 Gew.-% Si - hoch Mn 18 Legierungen hergestellt und mit der DTA gemessen worden. Die gemessenen Umwandlungstemperaturen sind in **Abbildung 4-17** über den tatsächlichen Mangangehalt aufgetragen. Die im Diagramm eingetragenen peritektischen Punkte c_A , c_B und c_C sind geometrisch konstruiert und somit nur abgeschätzt. Die Messdaten zeigen, dass sich zwischen 1400 und 1450 °C bei ungefähr 14 bis 18 Gew.-% Mn ein Peritektikum befindet.

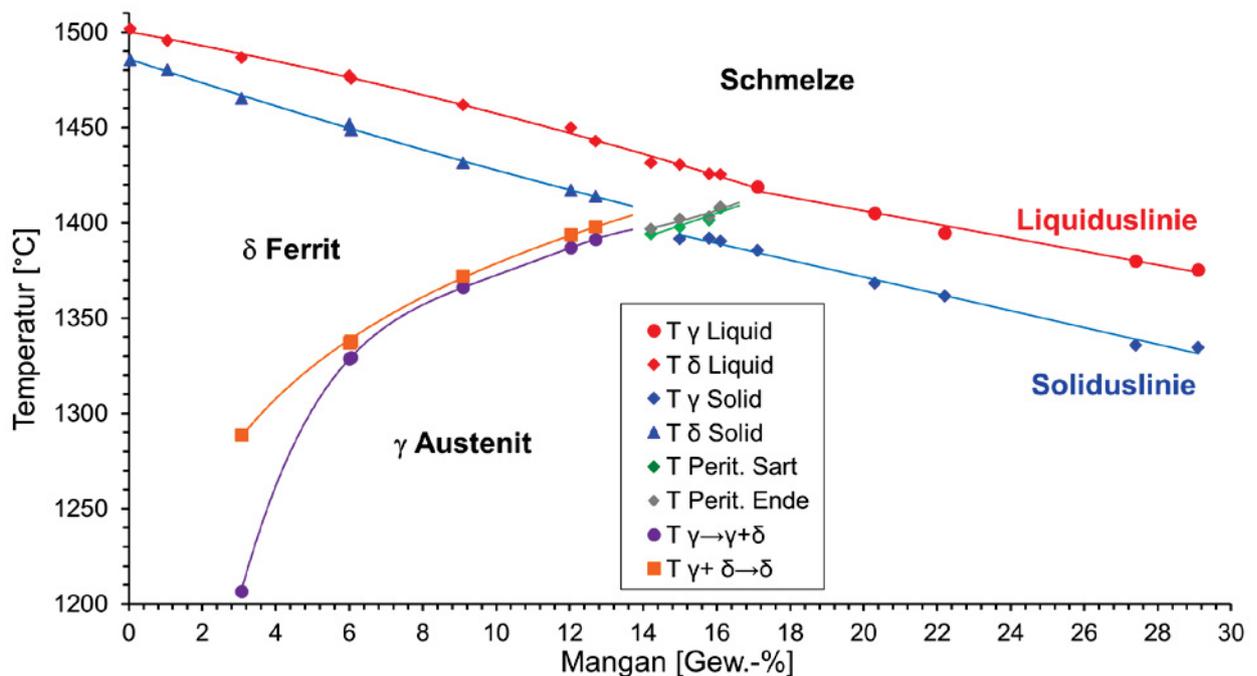


Abbildung 4-17: System Fe - 3 % Si - hoch Mn: DTA-Umwandlungstemperaturen über Mangangehalt der chemischen Analyse.

Dieser peritektische Bereich lässt sich aus den DTA-Kurven ablesen, siehe dazu **Abbildung 4-18** (a). Ist die Legierung links vom peritektischen Punkt c_A , sind wie in Bildausschnitt (b) beide Peaks voneinander getrennt. Bei Legierungen zwischen den peritektischen Punkten c_A und c_B wachsen die beiden Peaks zusammen, ersichtlich in (c) und (d).

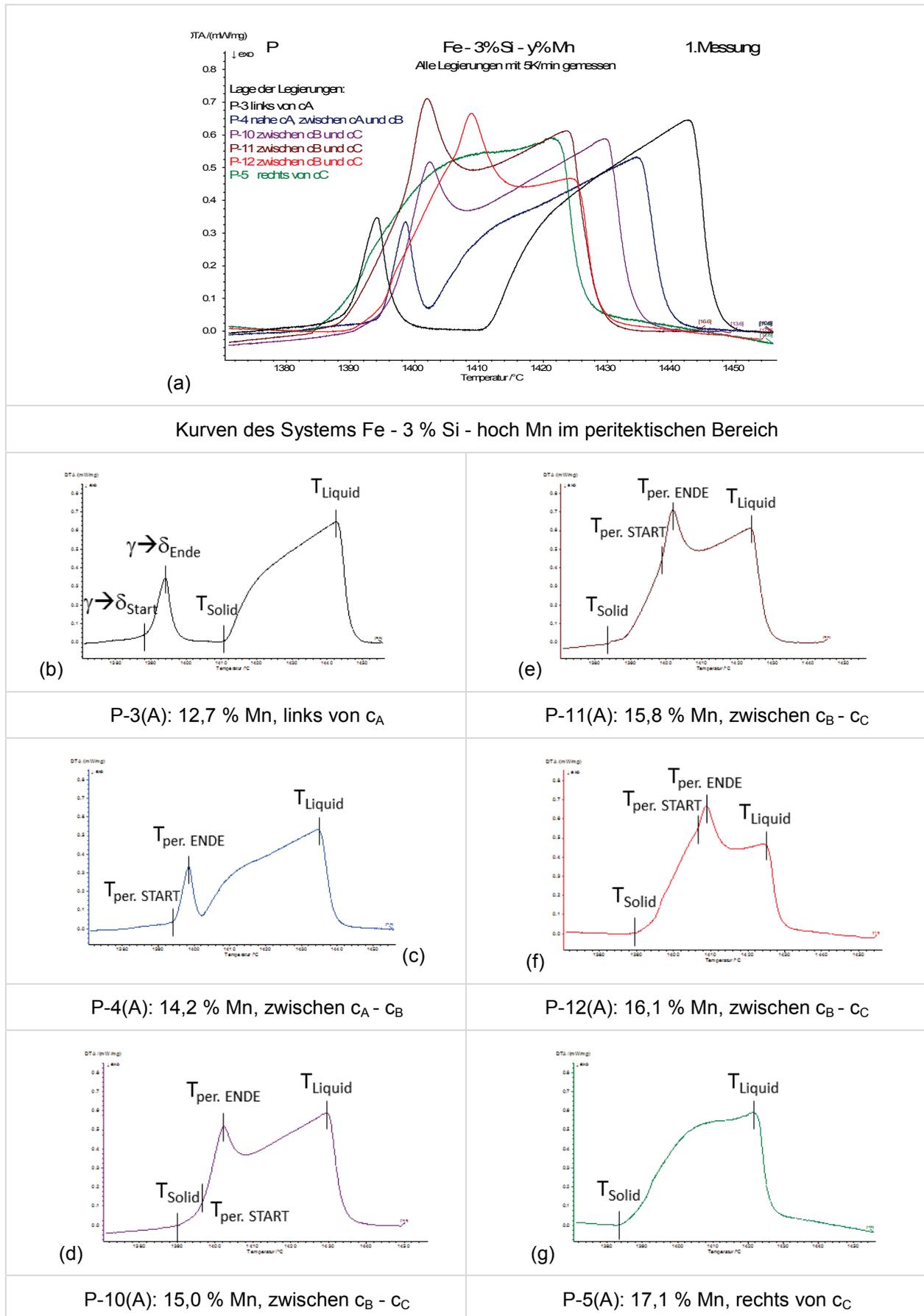


Abbildung 4-18: DTA-Messkurven verschiedener Legierungen des Systems Fe - 3 % Si - hoch Mn.

Mit steigendem Mangengehalt verschiebt sich das Signal wie in (e) und (f) und die Legierungen sind zwischen den Punkten c_B und c_C . Dabei wird der zweite Peak größer und die beiden Peaks wachsen zusammen, bis nur noch ein Peak erkennbar ist, siehe dazu (g). Dann befindet sich die Legierung rechts von c_C , also außerhalb des peritektischen Bereichs, und es findet keine $\gamma \rightarrow \delta$ Umwandlung mehr statt.

4.3.1 Vergleich der Messdaten des Systems Fe - 3 % Si - hoch Mn mit Literaturwerten

Über Jahrzehnte hinweg gab es keine neuen Publikationen zum ternären System Fe - Si - Mn, jedoch publizierten Zheng (2015) [20] und Paek (2014) [21] in den letzten Jahren neue thermodynamische Modellierungen.

Es stellt sich die Frage, ob diese thermodynamischen Datenbanken eine bessere Darstellung des peritektischen Bereichs im System Fe - Si - Mn bewirken. Es zeigt sich, dass weder die thermodynamische Beschreibung von Zheng noch jene von Paek zu einem besseren Berechnungsergebnis führt. Die berechneten Phasendiagramme von Zheng (2015) und Paek (2014) sind in **Abbildung 4-19** eingetragen.

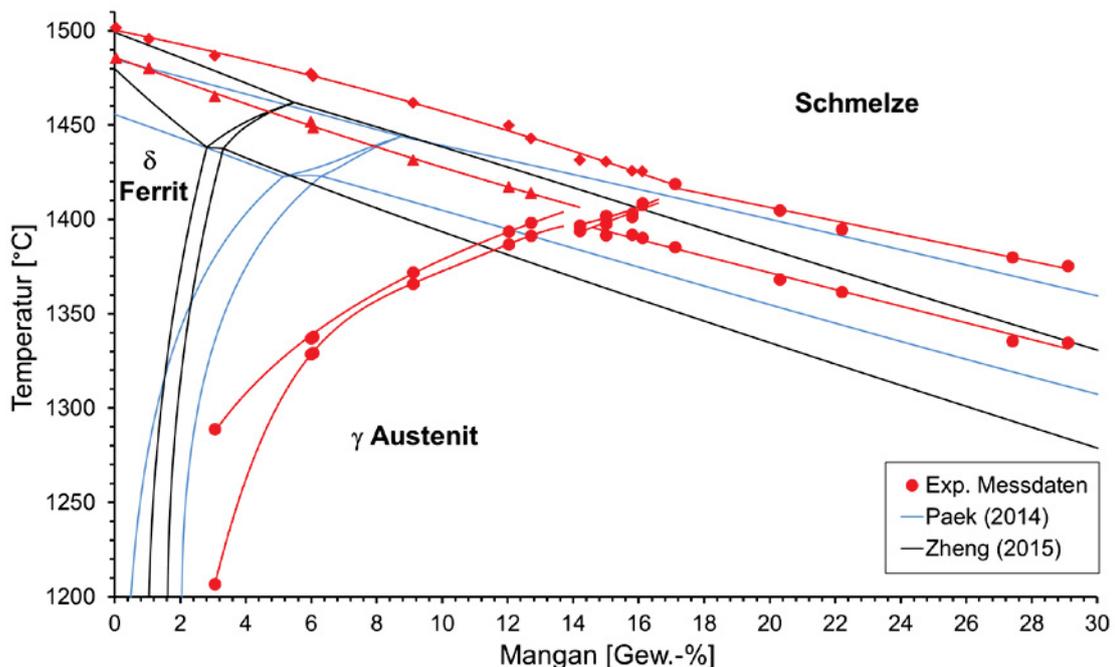


Abbildung 4-19: System Fe - 3 % Si - hoch Mn, Vergleich DTA-Messdaten mit Optimierungsdaten aus den Literaturstellen Zheng (2015) [20] und Paek (2014) [21].

Das Diagramm vom Paek ist mit 3 Gew.-% Si und einem Kohlenstoffgehalt von 0,012 Gew.-% C berechnet. 0,012 Gew.-% C entspricht dem mittleren C-Gehalt der

verwendeten Modelllegierungen. Bei Zheng ist der Kohlenstoffgehalt nicht miteinbezogen, da dieser in seiner thermodynamischen Datenbank nicht mehr verfügbar ist.

Der peritektische Bereich wird im Vergleich zu den Messdaten bei den Optimierungen bei zu hohen Temperaturen und zu niedrigeren Mangangehalten angegeben. Beide Papers beruhen auf der Verwendung von alten, mit Fehlern behafteten Messdaten, die die Ursache für diese starken Abweichungen sind.

4.3.2 Vergleich der Messdaten des Systems Fe - 3 % Si - hoch Mn mit den thermodynamischen Datenbanken von FactSage und ThermoCalc

Für den Vergleich der experimentellen Messdaten mit berechneten Phasendiagrammen von FactSage (SG17 = SGTE2014 + Schwefel [22], FSstel [56]) und ThermoCalc (TCFE8 [23]) wird der mittlere Kohlenstoffgehalt der chemischen Analyse der verwendeten Modelllegierungen von 0,012 Gew.-%C miteinbezogen. Weiters sind bei den thermodynamischen Berechnungen mittels FactSage alle FCC und BCC Phasen sowie Liquid ausgewählt, jedoch bei der Auswahl „Solid Solution“ die Phasen „Diamond“ und „Graphit“ nicht berücksichtigt. Die Gegenüberstellung in **Abbildung 4-20** veranschaulicht, dass die thermodynamischen Berechnungen sehr stark von den Messergebnissen abweichen.

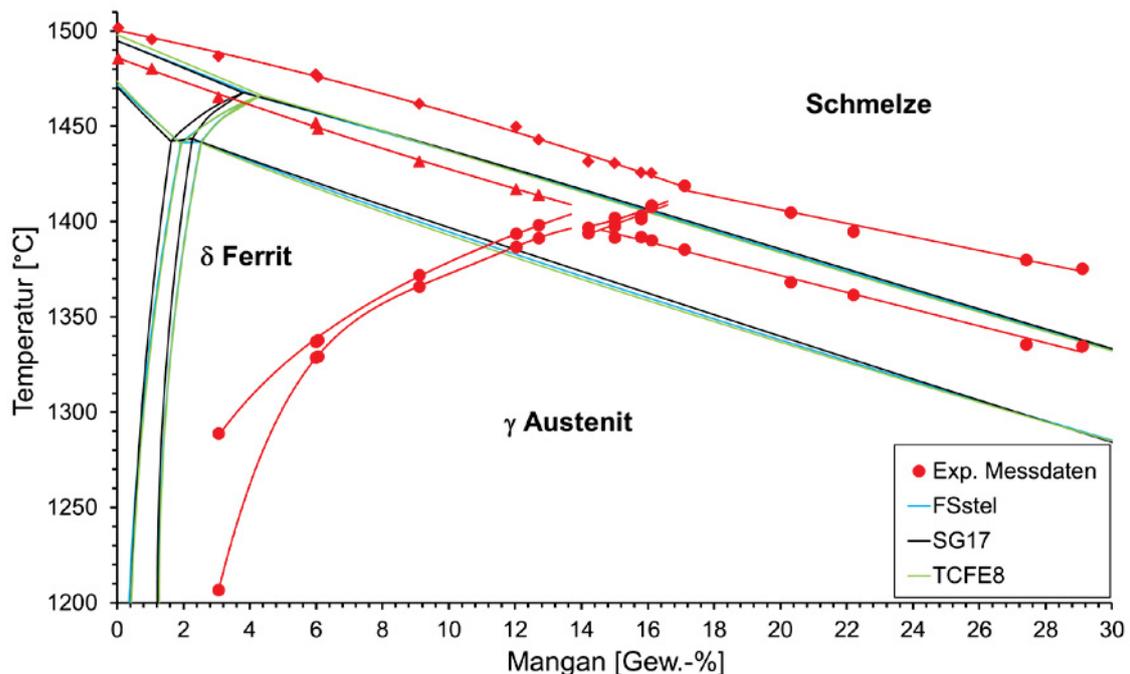


Abbildung 4-20: System Fe - 0,012 % C - 3 Gew.-%Si - hoch Mn, Vergleich DTA-Messdaten mit aktuellen thermodynamische Datenbanken von FactSage (SG17 = SGTE2014 + Schwefel [22] und FSstel [56]) und ThermoCalc (TCFE8 [23]).

Die exakten experimentellen Ergebnisse sowie die berechneten Umwandlungstemperaturen der oben angeführten Datenbanken, deren Abweichungen und Fehlerquadratsummen, sind im **Anhang B.2** aufgelistet. Der tatsächliche experimentell bestimmte peritektische Bereich befindet sich bei höheren Mangangehalten und niedrigeren Temperaturen. Zusätzlich zeigen die experimentellen Daten deutlich höhere Liquidus- und Solidustemperaturen und einen viel größeren Stabilitätsbereich des δ -Ferrits.

Die Abweichung von allen drei Datenbanken zu den experimentellen Messwerten steigt mit steigendem Mangangehalt. Bei der Solidustemperatur erhöht sich die Abweichung von anfänglich 7 °C bei 0 Gew.-% Mn auf durchschnittliche 85 °C bei ca. 30 Gew.-% Mn. Bei der Liquidustemperatur fällt der Unterschied geringer aus. Bei 0 Gew.-% Mn mit einer Differenz von 4 °C erhöht sich die Abweichung auf durchschnittlich 37 °C bei etwa 30 Gew.-% Mn.

Die beiden Datenbanken von FactSage beschreiben das System ähnlich. Die Mittelwerte der Abweichungen von T_{Solid} und T_{Liquid} liegen bei 24 °C (SG17) und 25 °C (FSstel) sowie bei 12 °C (SG17 + FSstel).

Die Datenbank TCFE8 von ThermoCalc weist sowohl für T_{Solid} als auch für T_{Liquid} die höchsten Abweichungsmittelwerte von 34 °C und 21 °C auf.

Die experimentelle Untersuchung des Fe - 3 % Si - hoch Mn Systems zeigt somit sehr deutlich, dass sich der von Presoly [1] vermutete Fehler in der thermodynamischen Beschreibung der ternären Fe - Si - Mn Systems befindet. Die thermodynamischen Datenbanken von ThermoCalc und FactSage weisen somit einen Optimierungsbedarf auf.

4.3.3 Vergleich der Messdaten des Systems Fe - 3 % Si - hoch Mn mit Literaturwerten und thermodynamischen Datenbanken von FactSage und ThermoCalc

In **Abbildung 4-21** sind alle untersuchten thermodynamischen Datenbanken zum System Fe - Mn - Si zusammengefasst. Es ist ersichtlich, dass die optimierten thermodynamischen Datenbanken von Zheng (2015) [20] und Peak (2014) [21] nicht mit den Datenbanken von FactSage und ThermoCalc übereinstimmen. Die Datenbanken von Zheng (2015) [20] und Peak (2014) [21] zeigen zwar das Peritektikum bei niedrigeren Temperaturen und höheren Mn-Gehalten, stimmen aber trotzdem nicht mit den experimentellen Daten überein, siehe

dazu **Kapitel 4.3.1**. In dem **Kapitel 4.3.2** wird auf die thermodynamischen Datenbanken von FactSage [22], [56] und ThermoCalc [23] genauer eingegangen.

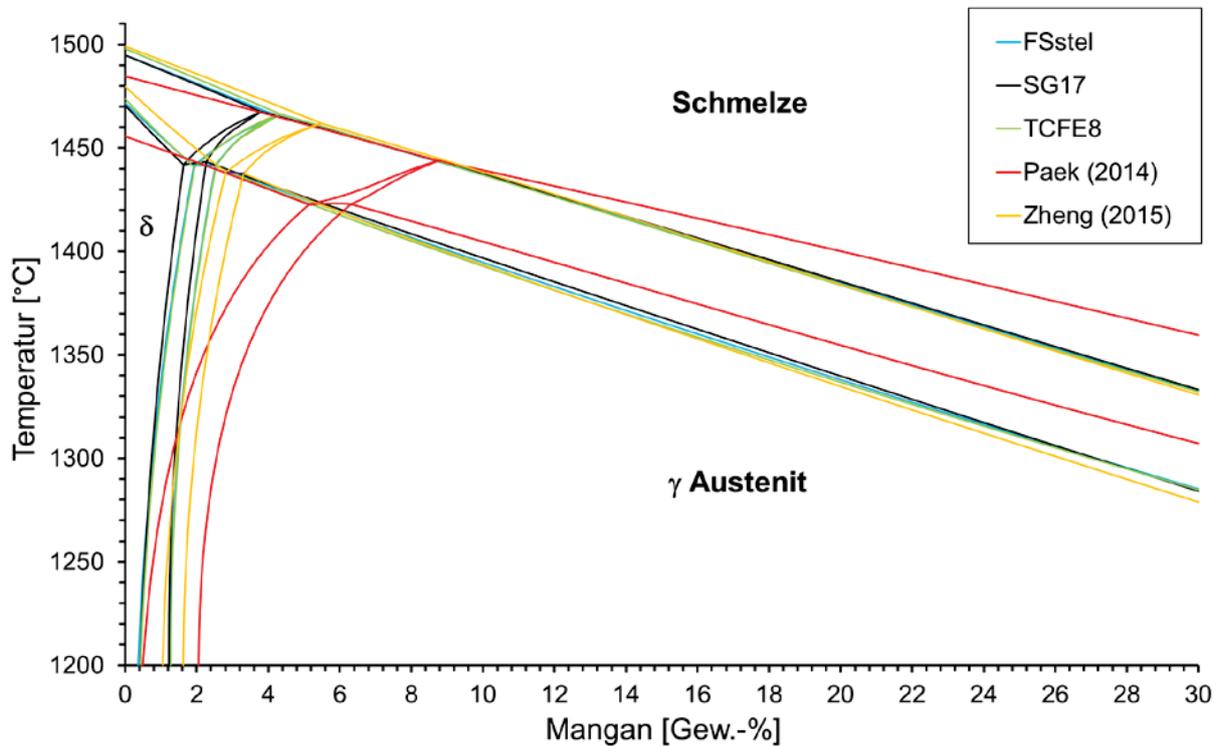


Abbildung 4-21: System Fe - 0,012 % C - 3 Gew.-%Si - hoch Mn, Vergleich von vier verschiedene thermodynamischen Datenbanken: FactSage (SG17 = SGTE2014 + Schwefel [22] und FSstel [56]), ThermoCalc (TCFE8 [23]), Zheng (2015) [20] und Paek (2014) [21].

4.4 Diskussion der Messungsgenauigkeit

Die Genauigkeit der mit dieser Methode erstellten Phasendiagramme hängt einerseits von der Genauigkeit der chemischen Analyse des Probenmaterials, andererseits von der Temperaturmessung mittels DSC- oder DTA-Methode und derer Auswertung ab. Auf die Messungsgenauigkeit des Systems Fe - 3 % Si - hoch Mn wird nachfolgend genauer eingegangen.

4.4.1 Messungsgenauigkeit der chemischen Analyse

In **Abbildung 4-22** ist der Mangananteil der chemischen Analyse über den eingewogenen Mangananteil aufgetragen. Die Werte der chemischen Analysen liegen tendenziell leicht unterhalb der Einwaagen.

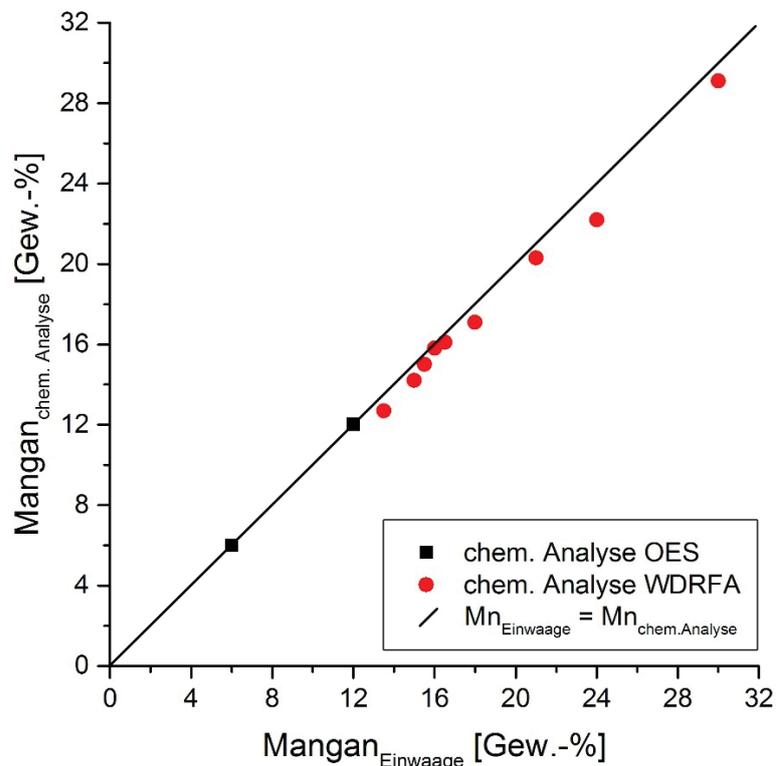


Abbildung 4-22: Vergleich der eingewogenen Mangangehalte mit der chemischen Analyse. Die chemische Analyse wurde mit Funkenemissionsspektroskopie (OES) bzw. mit wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (WDRFA) durchgeführt.

Die mit Funkenemissionsspektroskopie (OES) gemessenen Proben weisen eine geringe Abweichung von maximal 0,03 Gew.-% Mn auf. Jene Proben, deren chemische Analyse mit WDRFA bestimmt wurden, besitzen eine größere Abweichung. Zur besseren Untersuchung der mit WDRFA gemessenen Legierungen sind deren Abweichungen in **Abbildung 4-23** aufgetragen.

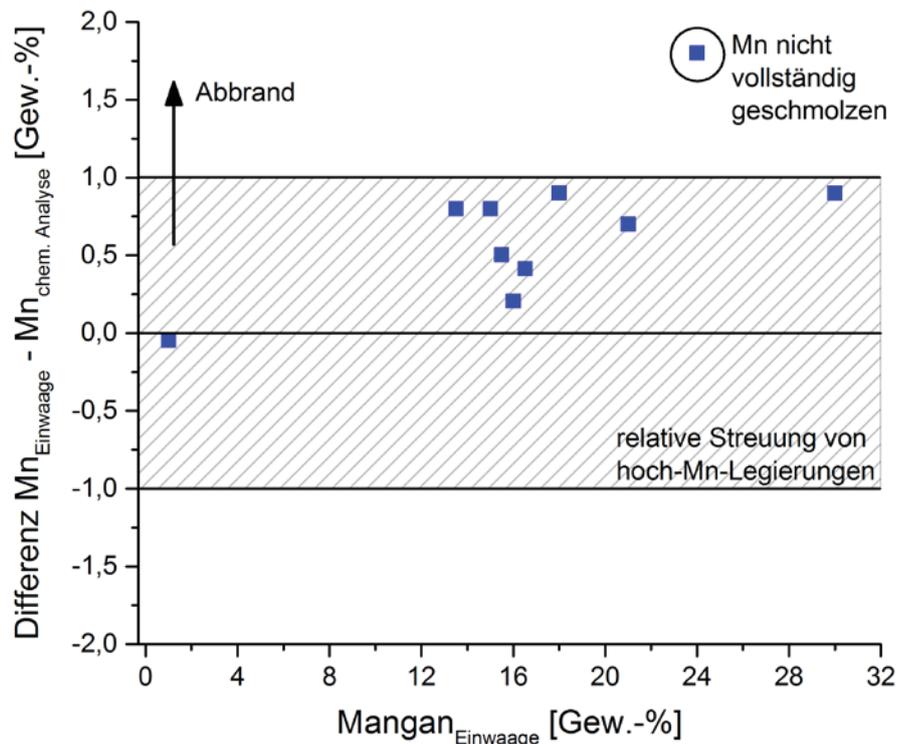


Abbildung 4-23: Differenz der eingewogenen Mn-Gehalte mit den chemischen Analysen mittels WDRFA.

Laut Prozessanalytik Metallurgie der voestalpine Stahl Linz nimmt bei WDRFA-Messungen mit steigendem Mn-Gehalt die relative Streuung zu. Bei Legierungen mit höheren Mangangehalten ist mit einer relativen Streuung von ungefähr ± 1 Gew.-% Mn zu rechnen. Die Mangandifferenz zwischen Sollwert entsprechend der Einsatzrechnung und chemischer Analyse liegt innerhalb dieser Bandbreite, mit Ausnahme der Legierung P-7(A) (Fe - 3 % Si - 22 % Mn). Bei dieser Legierung mit Mn_{Einwaage} von 24 Gew.-% sind beim Schmelzen Manganstücke nicht vollständig aufgeschmolzen, somit nicht in Lösung gegangen und führen zu dieser starken Abweichung.

Eine weitere Erklärung für die gemessenen Mangan-Abweichungen ist das Abdampfen von Mn während der Legierungsherstellung beim Schmelzen in der PlatiCast. Dies ist beim Schmelzen optisch durch ein Beschlagen des Sichtglases der Schmelz- und

Schleuderkammer erkennbar, siehe dazu **Abbildung 3-5**. Die genaue Zusammensetzung und Menge des abgedampften Material lässt sich aber nicht bestimmen.

Zusätzlich könnten die Homogenität und Probenqualität sowie die Probenpräparierung und die Analytik einen Einfluss auf die chemische Analyse haben.

4.4.2 Fehlerquellen bei Bestimmung der Phasenumwandlungstemperatur

Die gesamte experimentelle Vorgehensweise hat einen Einfluss auf die Richtigkeit der Phasenumwandlung. Abweichungen können durch folgende Punkte hervorgerufen werden.

1. Inhomogene Probe durch die Legierungsherstellung (Seigerungen, unvollständiges Aufschmelzen des Einsatzmaterials, Oxidation und Entkohlung der Schmelze, etc...)
2. Ungeeignete DTA- oder DSC-Einstellungen (Probenmasse, Heizrate, Tiegelset, Atmosphäre, ...)
3. Ungenauigkeit der Temperaturmessung (Kondensieren vom z.B. Mn am Thermoelement, Alterung des Thermoelements, unterschiedliche Lage der Proben im Tiegel, fehlerhafte Temperaturkalibrierung, ...)
4. Manuelle, subjektive Auswertung der Messsignale (Ausrichtung der 0-Horizontale, Zoomgrad, ...)

4.4.3 Bestimmung der GGW-Liquidustemperatur: Tau-R Methode versus Heizratenvariation

Um Umwandlungstemperaturen im Gleichgewicht zu Messen, müsste man sehr lange Versuchszeiten in Kauf nehmen. Dadurch würde jedoch das DSC-Signal (Wärmeänderung pro Zeiteinheit = Temperaturschritt) so schwach ausfallen, das aufgrund der minimalen Signaländerungen kaum Phasenumwandlungen erkennbar wären. Es ist daher notwendig mit einer gewissen Heizrate (K/min) die DSC-Messungen durchzuführen, um eine entsprechende Signalstärke zu bekommen.

Zwei gebräuchliche Varianten um die Diskrepanz zwischen langsamer Heizrate (= GGW nahe, jedoch ein sehr schwaches Signal) und einer höheren Heizrate (= starkes DSC-Signal, jedoch auch ein starker Geräte- bzw. Trägheitseinfluss auf die Messung) zu umgehen, sind die Heizratenvariation sowie die Tau-R-Methode. Diese beiden Möglichkeiten werden nachfolgend kurz verglichen.

Bei der ersten Art, der Heizratenvariation erfolgt die Bestimmung der Liquidustemperaturen bei verschiedenen Heizraten, aus denen nachfolgend mithilfe einer Regressionsgerade die Gleichgewichts-Liquidustemperatur extrapoliert werden kann, siehe dazu **Abbildung 3-12**. Die Heizratenvariation wird im Detail in **Kapitel 2.3.3** beschrieben. In **Abbildung 4-24** sind beispielhaft die einzelnen Messkurven der Legierung S-1 als volle Linien eingezeichnet, dies entspricht der Darstellung in **Abbildung 3-11**. Die mit der Heizratenvariation ermittelte GGW-Liquidustemperatur der Legierung S-1 beträgt 1501,7 °C.

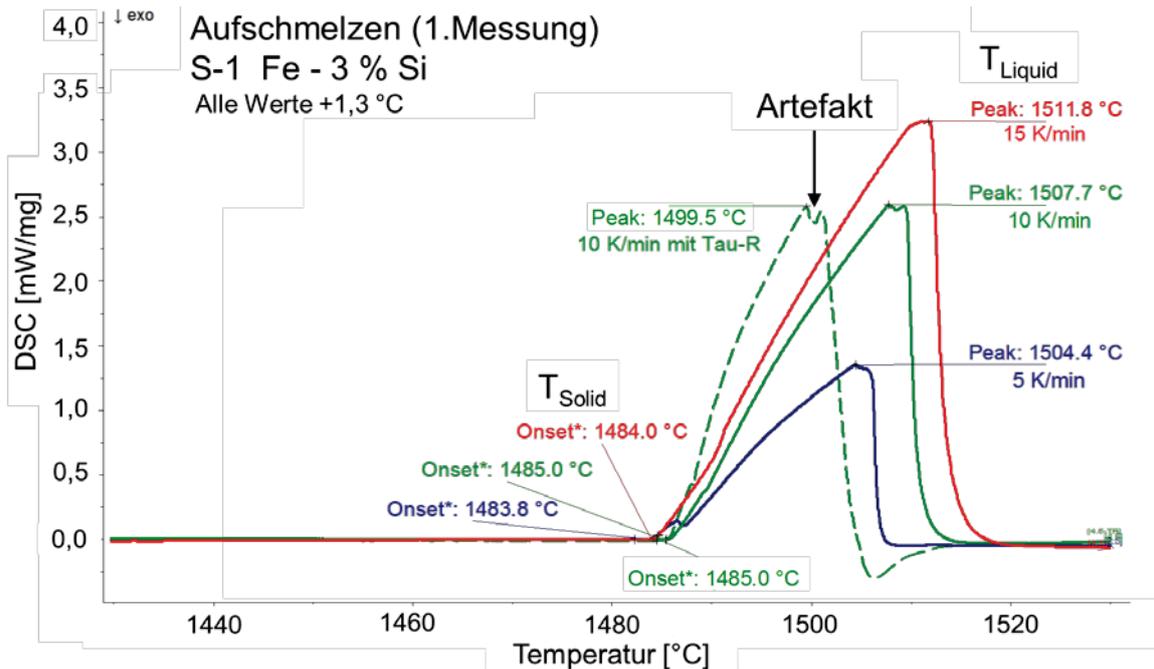


Abbildung 4-24: Bestimmung der Liquidustemperatur im Gleichgewicht über die (volle Linien) Heizratenmethode und die (strichlierte Linie) Tau-R Methode

Eine zweite Möglichkeit zur Bestimmung der Liquidustemperatur im GGW ist die Tau-R Methode der Firma Netzsch (Proteus Version 6.0, März 2012). Die Tau-R Berechnung ist ein mathematisches Modell und dient zur Korrektur des DSC-Signals. Dabei werden gerätespezifische Einflüsse der Messung aus dem DSC-Signal herausgerechnet. Zuvor ist die Tau-R Software mittels Kalibrierungsmessungen aufwendig an das verwendete Gerätesetup "anzulernen", wobei ein interner Algorithmus des Programmes die Geräteparameter berechnet. Bei Phasenumwandlungen, welche bei niedrigeren Temperaturen als jene des Kalibrierungsbereiches stattfinden, ist jedoch die Gültigkeit des verwendeten Tau-R Algorithmus zu hinterfragen. Für diese Arbeit ist die Tau-R Methode für Phasenumwandlungen bei 1495 °C (Schmelzpunkt von Kobalt) für einer Heizrate von 10 K/min kalibriert. Die strichlierte Kurve in **Abbildung 4-24** veranschaulicht die mit Tau-R korrigierte Messkurve der Legierung S-1 bei einer Heizrate von 10 K/min. Diese ergibt eine

Liquidustemperatur von 1500,8 °C, welche somit 0,9 °C unter dem mit der Heizratenvariation bestimmten Wert liegt.

Diese Gegenüberstellung von Heizratenvariation und Tau-R Methode in **Abbildung 4-25** zeigt, dass im reinen Ferrit Bereich mit steigendem Siliziumgehalt die Abweichung der Tau-R Methode ansteigt. Die Tau-R Methode funktioniert gut bei hohen Temperaturen und starken Wärmeänderungen, die typischerweise bei niedrig legierten Systemen auftreten.

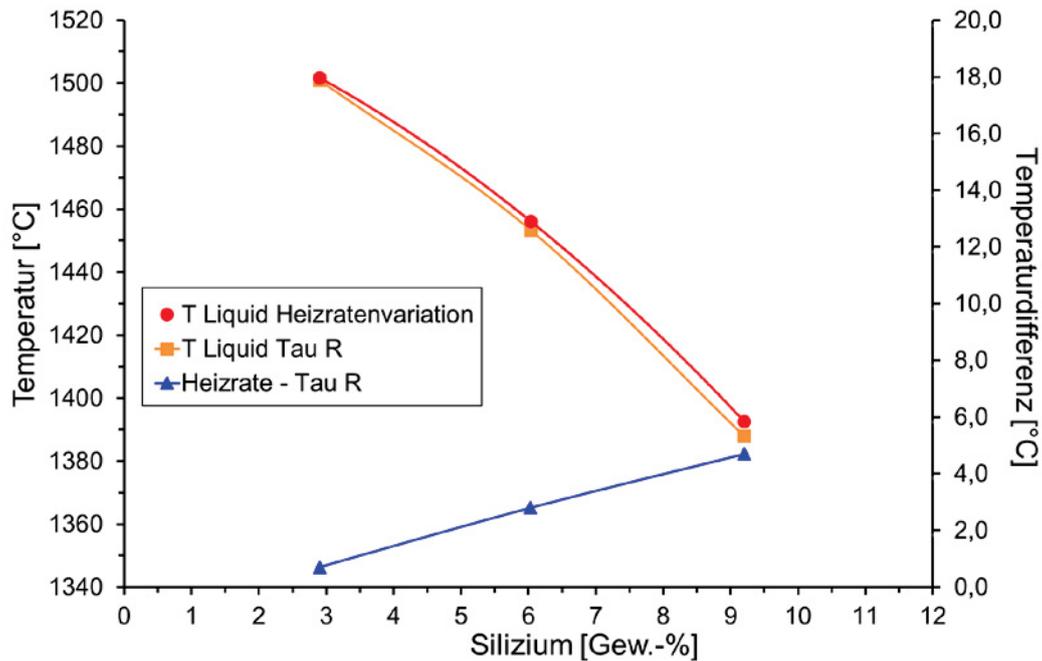


Abbildung 4-25: Vergleich von T_{Liquid} der Heizratenmethode und Tau-R Methode

Die Tau-R Methode ist aufgrund des deutlich geringeren experimentellen Aufwands (1 Messung versus 3-4 Messungen für die Heizratenvariation) vom Vorteil und ist eine Besonderheit der DSC-Methode. Bei der (ungenaueren) DTA-Methode gibt es keine Tau-R Berechnung, da sich der Geräteeinfluss bei der DTA-Methode schlechter mathematisch beschreiben lässt. Daher wurde für die DTA-Messung der Fe - 3%Si - hoch Mn Serie die Heizratenvariation angewandt.

4.5 Vorgehensweise für die thermodynamische Datenoptimierung am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie

Abbildung 4-26 gibt einen Überblick über die Vorgehensweise der thermodynamischen Datenoptimierung am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie.

Der erste Schritt der Datenoptimierung beinhaltet eine detaillierte Literaturstudie zu Messdaten und aktuellen thermodynamischen Optimierungen. Es stellt sich die Frage, ob das untersuchte System und dessen Untersysteme genau beschrieben sind oder auf fehlerhaften Daten beruhen. Um dies festzustellen, kann man in Rahmen von Vorversuchen eine geringe Anzahl von Modelllegierungen herstellen, um diese Messdaten mit den thermodynamischen Optimierungen zu vergleichen. Stimmen die Werte nicht überein, und zeigen sich somit Unterschiede zwischen den Messergebnissen und den thermodynamischen Berechnungen, ist es sinnvoll eine größere Versuchsreihe mit weiteren Legierungszusammensetzungen durchzuführen. Die Legierungen können mit Hilfe der Hochfrequenzumschmelzanlagen PlatiCast-600-Vac oder Lifumat-Met.-3.3 hergestellt werden. Begonnen wird mit Legierungen von binären bzw. ternären Untersystemen. Nach Abgleich mit den thermodynamischen Daten kann die Legierungsvariation auf Mehrkomponentensysteme erweitert werden.

Alle Legierungen werden auf ihre chemische Analyse untersucht. Zur Bestimmung der Phasenumwandlungen finden je nach Legierungselementen und -anteil die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) oder die Differenz-Thermoanalyse (DTA) Verwendung. Alle Messungen werden mindestens zwei Mal durchgeführt und dann systematisch ausgewertet. Durch die graphische Darstellung der Messwerte können vollständige Phasendiagramme konstruiert werden.

Zuletzt werden ausgewählte Messdaten in OptiSage eingelesen und eine gezielte Parameteroptimierung kann durchgeführt werden. Dabei kommt der Auswahl der Parameter für die Beschreibung der Wechselwirkungen der Legierungssysteme für die unterschiedlichen Phasen eine entscheidende Bedeutung zu.

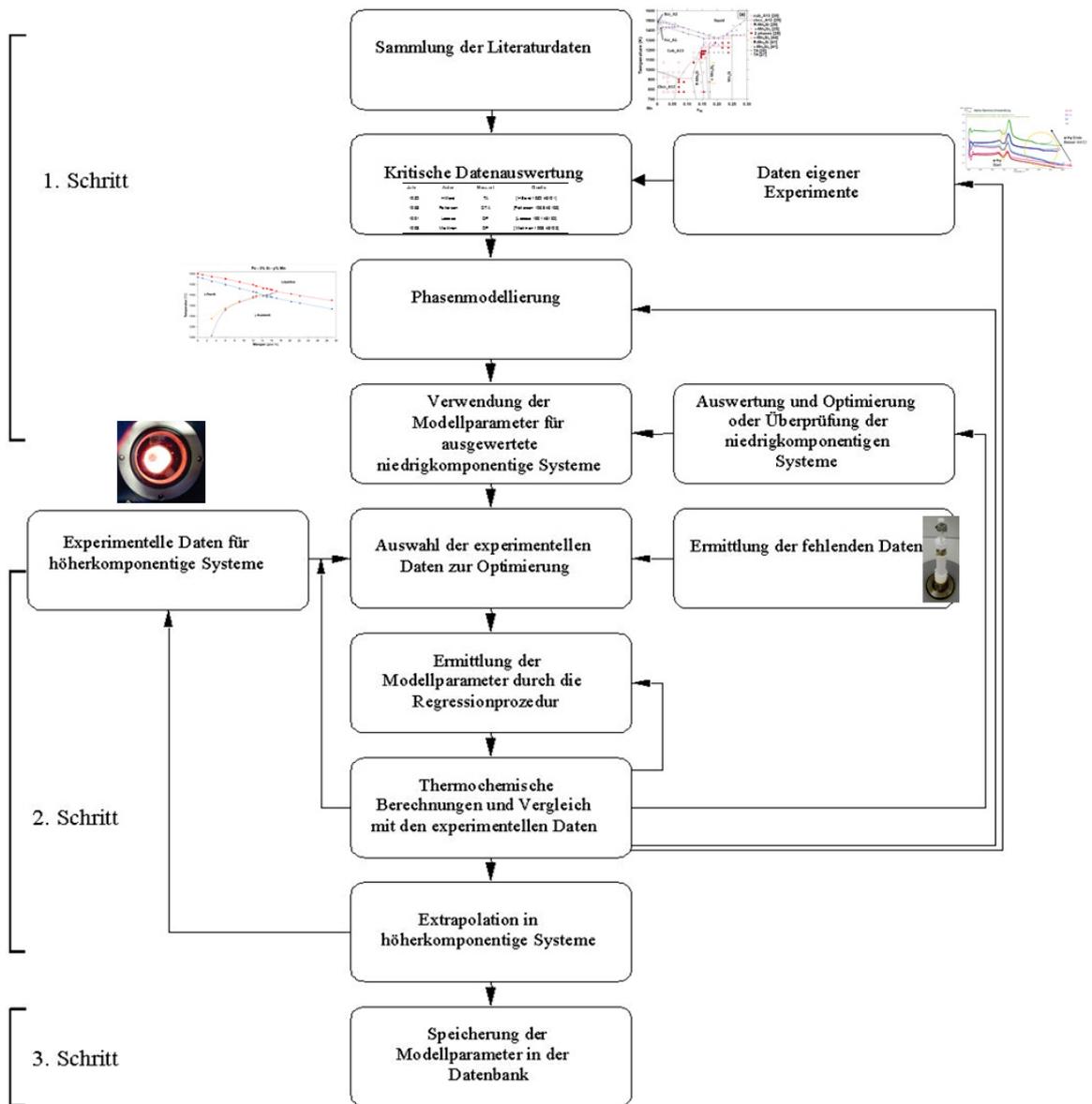


Abbildung 4-26: Anwendung der CALPHAD Methode am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie, Aufbau des Überblicks aus [41].

5 Zusammenfassung und Ausblick

Hoch-manganhaltige Stähle sind eine der neueren Entwicklungen in der Automobilindustrie um den Anforderungen nach Leichtbau und Crashesicherheit gerecht zu werden. Um ein fehlerfreies Vergießen dieser Stähle im Stranggussprozess zu gewährleisten, ist das Wissen über das Phasenumwandlungsverhalten im Hochtemperaturbereich von großer Bedeutung. Die Literaturrecherche zeigte, dass das Mehrkomponentensystem Fe - C - Si - Mn und dessen Untersysteme, bis auf das Fe - C - Mn System, nicht ausreichend gut beschrieben sind. Die Messdaten, auf denen die thermodynamische Beschreibung dieser Systeme beruht, sind alle sehr alt, und kritisch zu betrachten. In den letzten Jahrzehnten wurden keine neuen Untersuchungen dieser für viele Stahlsorten (DP, TRIP, TWIP, ...) sehr wichtigen Untersysteme durchgeführt. Deshalb beschäftigte sich diese Masterarbeit mit der Erstellung von exakten Messdaten von Phasenumwandlungen des Mehrkomponentensystems Fe - C - Si - Mn und dessen Untersystemen.

Die experimentelle Arbeit ist in zwei Bereiche gegliedert. Der erste Teil beschäftigte sich mit der DSC-Messung der $\alpha \rightarrow \gamma$ Umwandlung von den Systemen Fe - C - 1 % Si - 2 % Mn, Fe - C - 2 % Si - 1 % Mn, Fe - C - 2 % Si - 1 % Mn und Fe - C - Si - Mn bei Legierungskombinationen von bis zu 0,32 Gew.-% Kohlenstoff. Es galt herauszufinden, ob eine Wärmebehandlung (Diffusionsglühen) zur Verbesserung des Signals der Dynamischen Differenzkalorimetrie führt. Festgestellt wurde, dass das DSC-Messsignal bei einem niedrigen Anteil an Ferritbildnern, wie Silizium, und einen höheren Gehalt an Austenitbildner, wie Kohlenstoff und Mangan, deutlicher ausgeprägt ist. Ein klarer Zusammenhang zwischen DSC-Signalstärke und Wärmebehandlung konnte jedoch noch nicht bewiesen werden.

Diesbezüglich sind weitere Untersuchungen mit z.B. einem Dilatometer oder anderen Wärmebehandlungen notwendig.

Der Fokus des zweiten experimentellen Teils lag auf der Untersuchung des Hochtemperaturbereichs der Systeme Fe - Si und Fe - 3 % Si - Mn. Von diesen beiden Systemen wurden Laborlegierungen mit der Hochfrequenzumschmelzanlage PlatiCast-600 hergestellt. Die Bestimmung der Phasenumwandlungen erfolgte je nach Legierung mit der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) und für Legierungen mit höheren Mn-Gehalten mit der Differenz-Thermoanalyse (DTA). Die heizratenabhängigen DTA- und DSC-Messkurven wurden so ausgewertet, dass von allen Phasenumwandlungen im Hochtemperaturbereich die Gleichgewichtstemperaturen bestimmt wurden. Die experimentellen Messergebnisse der Gleichgewichtsdaten wurden sowohl mit Messdaten aus der Literatur, als auch mit den thermodynamischen Datenbanken FSstel, [56], SG17 (=SGTE2014 +Schwefel [22]) von FactSage und TCFE8 [23] von ThermoCalc verglichen. Die Gegenüberstellung mit den Messdaten aus der Literatur [26], [28], [27] zeigte, dass im System Fe - Si der peritektische Bereich ($\alpha_2+L \rightarrow \alpha_2+\alpha_1+L$) nicht ausreichend genau beschrieben wird. Bei den thermodynamischen Datenbanken sind die Solidus- und Liquidus-Temperatur niedriger angegeben als bei den Messergebnissen dieser Arbeit und nur die Datenbank FSstel [56] von FactSage gibt ein Peritektikum mit den Ordnungsphasen α_1 und α_2 an, und bietet somit die zurzeit beste verfügbare thermodynamische Beschreibung des Fe - Si Systems.

Bei allen untersuchten Datenbanken steigt die Abweichung zur tatsächlichen gemessenen Liquidustemperatur im reinen α -ferritischen Bereich (A2) (S-1 bis S-3, bis 9 Gew.-%Si) mit zunehmenden Si-Gehalt von durchschnittlich 5 °C auf 17 °C. Weiters zeigt sich, dass die Abweichungen von der Solidustemperatur maximal 10 °C betragen. Eine Legierung (S-4, 12,4 Gew.-% Si) befindet sich im peritektischen Bereich und die Abweichungen zur Liquidustemperatur betragen um die 4°C. Aufgrund der geringen Anzahl der Messungen lässt sich aber keine genaue Aussage über den exakten peritektischen Bereich im Fe - Si System treffen. Deshalb sind in diesem System für eine genauere Untersuchung des peritektischen Bereichs weitere Messungen anzustreben.

Auch im System Fe - 3 % Si - Mn ist das Peritektikum ($L+\delta \rightarrow L+\delta+\gamma$) unzureichend untersucht. Sowohl die experimentellen Daten aus der Literatur, als auch die Datenbanken von FactSage und ThermoCalc zeigen das Peritektikum bei höheren Temperaturen und geringeren Mangangehalten an. Zusätzlich liegen die gemessenen Solidus- und Liquidus-Temperaturen über den Werten der Literatur und den Datenbanken. Mit steigendem Mangangehalt erhöht sich die Abweichung der Solidustemperatur von anfänglich 7 °C (TCFE8 [23]) und 9 °C (FSstel [56] und SG17 [22]) bei 0 Gew.-% Mn auf bis zu 85 °C (FSstel

[56], SG17 [22] und TCFE8 [23]) bei etwa 30 Gew.-% Mn. Die Liquidustemperatur zeigt geringere Unterschiede auf, von minimalen 2 °C (TCFE8 [23]) bzw. 4 °C (FSstel [56] und SG17 [22]) bei 0 Gew.-% Mn und bis zu 37 °C (FSstel [56] und SG17 [22]) und 39 °C (TCFE8 [23]) bei etwa 30 Gew.-% Mn. Diese experimentelle Untersuchung zeigt somit, dass das δ -Ferrit Gebiet stabiler ist als in den thermodynamischen Datenbanken beschrieben und ein grundlegender Fehler in der thermodynamischen Beschreibung des Systems Fe - Si - Mn liegt.

Eine thermodynamische Optimierung des Systems Fe - (C) - Si - Mn wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt, aufgrund der noch vorhandenen Unsicherheiten im binären System Fe - Si. In der am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie verfügbaren, frei parametrisierbaren und somit optimierbaren SGTE2014-Datenbank, sind derzeit die Ordnungsphasen α_1 und α_2 des binären Systems Fe - Si nicht korrekt beschreiben. Solange das binäre Fe - Si System nicht ausreichend abgesichert ist, ist es nicht zielführend, höhere ternäre und quaternäre Systeme thermodynamisch neu zu optimieren.

Die in dieser Arbeit neu gewonnen Messwerte stellen eine hochqualitative Datenbasis für eine eigene Datenbankvalidierung und zukünftige Optimierung dar. Besonders für die thermodynamische Beschreibung von DP, TRIP und TWIP Stählen stehen somit neue Möglichkeiten zur Verfügung.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Presoly, P., Bernhard, C., On the importance of thermodynamic investigations for the re-assessment of selected ternary Fe-base systems, 1–8.
- [2] Friedrich, H. E., Leichtbau in der Fahrzeugtechnik, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2013.
- [3] Weißbach, W., Dahms, M., Werkstoffkunde: Strukturen, Eigenschaften, Prüfung, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2012.
- [4] Wang, J., Lu, S., Rong, L., Li, D., Effect of silicon contents on the microstructures and mechanical properties of heat affected zones for 9Cr2WVTa steels, Journal of Nuclear Materials 470 (2016), 1–12.
- [5] Reinert, U., Schubert, R., Einfluß von Legierungselementen auf die Eigenschaften von Eisenwerkstoffen, Hochschule Bremen.
- [6] Berns H., Theisen, W., Eisenwerkstoffe - Stahl und Gusseisen, Berlin, 2013.
- [7] Shin, J. S., Lee Z., Lee T., Lavernia E.J., The effect of casting method and heat treating condition on cold workability of high-Si electrical steel, Scripta Materialia 45 (2001), 6, 725–731.
- [8] Shin, J. S., Bae, J. S., Kim, H. J., Lee, H. M., Lee, T. D., Lavernia, E. J., Lee, Z. H., Ordering–disordering phenomena and micro-hardness characteristics of 5B26 phase in Fe–(5–6.5%)Si alloys, Materials Science and Engineering: A 407 (2005), 1–2, 282–290.
- [9] Bleck, W., Werkstoffkunde Stahl für Studium und Praxis, Mainz, Aachen, 2010.
- [10] Liang, Y. F., Lin, J. P., Ye, F., Li, Y. J., Wang, Y. L., Chen, G. L., Microstructure and mechanical properties of rapidly quenched Fe–6.5wt.% Si alloy, Journal of Alloys and Compounds 504 (2010), 476–479.
- [11] D. Raabe, Steels: The strongest ductile bulk materials available, <http://www.dierk-raabe.com/steels-science/>, abgerufen am 29.12.2016.
- [12] Sawaguchi, T., Nikulin, I., Ogawa, K., Sekido, K., Takamori, S., Maruyama, Designing Fe-Mn-Si alloys with improved low-cycle fatigue lives, Scripta Materialia 99 (2015), 49–52.
- [13] Dilner, D., Mao, H., Selleby, M., Thermodynamic assessment of the Mn–S and Fe–Mn–S systems, Calphad 48 (2015), 95–105.

-
- [14] voestalpine Steel Division, Dualphasen-Stähle Datenblatt (2016), 1–3.
- [15] Berche, A., Ruiz-Théron, E., Tedenac, J.-C., Ayrat, R.-M., Rouessac, F., Jund, P., Thermodynamic description of the Mn–Si system, *Journal of Alloys and Compounds* 615 (2014), 693–702.
- [16] Vogel, R., Bedarff, H., Das Zustandschaubild Mangan-Silizium, *Arch. Eisenhüttenwesen* 7 (1934), 423–425.
- [17] Doerinckel, F., Über die Verbindungen des Mangans mit Silicium, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 50 (1906), 117–132.
- [18] Chevalier, P.-Y., Fischer, E., Rivet, A., A thermodynamic evaluation of the Mn–Si system, *Calphad* 19 (1995), 1, 57–68.
- [19] Shukla, A., Kang, Y.-B., Pelton, A. D., Thermodynamic assessment of the Si–Zn, Mn–Si, Mg–Si–Zn and Mg–Mn–Si systems, *Calphad* 32 (2008), 3, 470–477.
- [20] Zheng, W., Lu, X.-G., He, Y., Cui, Y., Li, L., Thermodynamic assessment of the Fe–Mn–Si system and atomic mobility of its fcc phase, *Journal of Alloys and Compounds* 632 (2015), 661–675.
- [21] Paek, M.-K., Pak, J.-J., Kang, Y.-B., Phase equilibria and thermodynamics of Mn–C, Mn–Si, Si–C binary systems and Mn–Si–C ternary system by critical evaluation, combined with experiment and thermodynamic modelling, *Calphad* 46 (2014), 92–102.
- [22] FactSage, Version 7.0, Datenbank SGTE2014, Thermfact and GTT-Technologies (2014).
- [23] ThermoCalc, Version 6.1.9357, Datenbank TCFE 8, Thermo-Calc Software AB (2016).
- [24] Tibballs, J., Mn–Si, SI Norway Rep. 890221-5 (1991).
- [25] Forsberg, A., Ågren, J., Thermodynamic evaluation of the Fe–Mn–Si system and the gamma epsilon martensitic transformation, *Journal of Phase Equilibria* 14 (1993), 3, 354–363.
- [26] Meco, H., Napolitano, R. E., Liquidus and solidus boundaries in the vicinity of order–disorder transitions in the Fe–Si system, *Scripta Materialia* 52 (2005), 3, 221–226.
- [27] Köster, W., Micro- and Crystal-structure of Iron-Silicon Alloys Containing up to 40at%Si, *Transactions ISIJ* (1974), 14, 387–394.
- [28] Schürmann, E., Hensgen, U., Untersuchungen über die Schmelzgleichgewichte im System Eisen-Silicium, *Arch. Eisenhüttenwesen* 51 (1980), 1, 1–4.
- [29] Kubaschewski, O., *Iron-binary phase diagrams*, Springer-Verlag; Verlag Stahleisen, Berlin, New York, Düsseldorf, 1982.
- [30] Lacaze, J., Sundman, B., An Assessment of the Fe–C–Si System, *Metallurgical Transactions A* 22A (1991), 10, 2211–2223.
- [31] Yuan, Y., Pan, F., Li, D., Watson, A., The re-assessment of the Mg–Zn and Fe–Si systems and their incorporation in thermodynamic descriptions of the Al–Mg–Zn and Fe–Si–Zn systems, *Calphad* 44 (2014), 54–61.
- [32] Ohnuma, I., Abe, S., Shimenouchi, S., Omori, T., Kainuma, R., Ishida, K., Experimental and Thermodynamic Studies of the Fe–Si Binary SystemI, *SIJ International* 52 (2012), 4, 540–548.
- [33] Patterson, W., Hülsenbeck, G., Madi, H. A. S., Beitrag zu den Erstarrungsgleichgewichten in der Eisenecke des stabilen Systems Eisen-Kohlenstoff-Silicium, *Giessereiforschung* 20 (1968), 2, 49–65.
- [34] Miettinen, J., Reassessed thermodynamic solution phase data for ternary Fe–Si–C system, *Calphad* 22 (1998), 2, 231–256.

-
- [35] Hilliard, J. E., Owen, W. S., Eng, M., A Thermal and Microscopic Study of the Iron-Carbon-Silicon-System, *Journal of the Iron and Steel Institute* (1952), 268–282.
- [36] Vogel, R., Bedarff, H., Das System Eisen-Mangan-Silizium, *Arch. Eisenhüttenwesen* 10 (1937), 12, 581–586.
- [37] Raghavan, V., Fe-Mn-Si (Iron-Manganese-Silicon), *Journal of Phase Equilibria* 15 (1994), 6, 619–620.
- [38] Shin, J. Pil, Lee, Y. E., Assessment of Mn-Fe-Si-C Melt in Unified Interaction Parameter Formalism, *Metallurgical and Materials Transactions B* 47 (2015), 1, 216–227.
- [39] Saunders, N., Miodownik, A. P., CALPHAD: calculation of phase diagrams; a comprehensive guide, Pergamon, Oxford, 1998.
- [40] Bigdeli, S., Mao, H., Selleby, M., On the third-generation Calphad databases: An updated description of Mn, *Phys. Status Solidi B* 252 (2015), 10, 2199–2208.
- [41] Balitchev, E., Thermodynamische und kinetische Modellierung zur Legierungsauswahl mehrphasiger Systeme für das Thixoforming und zur Optimierung ihrer Formgebungsprozesse, Dissertation, Technischen Hochschule Aachen, 2004.
- [42] Hemminger, W. F., Cammenga, H. Karl, *Methoden der thermischen Analyse*, Springer, Berlin, 1989.
- [43] DIN 51005:2005-08, *Thermische Analyse (TA) – Begriffe* (2005).
- [44] DIN 51007:1994-06, *Thermische Analyse (TA); Differenzthermoanalyse (DTA); Grundlagen* (1994).
- [45] NETZSCH, Funktionsprinzip einer Wärmestrom-DSC, <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/de/landing-pages/funktionsprinzip-einer-waermestrom-dsc.html>, abgerufen am 20.09.2016.
- [46] Boettinger, W. J., Kattner, U. R., On differential thermal analyser curves for the melting and freezing of alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A* 33 (2002), 6, 1779–1794.
- [47] Zhuang, C.-I., Liu, J.-h., Bernhard, C., Presoly, P., Analysis of solidification of high manganese steels using improved differential thermal analysis method, *Journal of Iron and Steel Research, International* 22 (2015), 8, 709–714.
- [48] Wu, R. I., Perepezko, J. H., Liquidus temperature determination in multicomponent alloys by thermal analysis, *Metallurgical and Materials Transactions A* 31 (2000), 2, 497–501.
- [49] Chapman, L. A., Application of high temperature DSC technique to nickel based superalloys, *Journal of Materials Science* 39 (2004), 24, 7229–7236.
- [50] Madelung, O., *Li-Mg – Nd-Zr*, Springer, Berlin/Heidelberg, 1997.
- [51] Pawlek, F., *Metallhüttenkunde*, Walter de Gruyter, Berlin, Germany, New York, 1983.
- [52] Angelici Avincola, V., Janek, M., Stegmaier, U., Steinbrück, M., Seifert, H. J., Tantalum Oxidation in Steam Atmosphere, *Oxidation of Metals* 85 (2016), 5, 459–487.
- [53] Kieffer, R., Braun, H., *Vanadin, Niob, Tantal: die Metallurgie der reinen Metalle und ihrer Legierungen*, Springer-Verlag, Berlin, 1963.
- [54] Howard, S., *Ellingham Diagrams*, SD School of Mines and Technology (2006), 1–31.
- [55] LECO Instrumente GmbH, Schwefel und Kohlenstoffanalyse, <http://de.leco-europe.com/product/832-series-sulfur-carbon/>, abgerufen am 17.09.2016.
- [56] FactSage, Version 7.0, Datenbank FSstel, Thermfact and GTT-Technologies (2016).

- [57] Presoly, P., Xia, G., Reisinger, P., Bernhard, C., Continuous Casting of Hypo-peritectic Steels, BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 159 (2014), 11, 430–437.
- [58] Tada, K., Hiatsune, Y.; Fujiwara, T.; Yamamoto, M., Vaporization of Mn from Surface of Fe-Cr-Mn Alloy, J. Japan Inst. Metals 56 (1992), 2, 168-174.
- [59] Engel K., Bewertung und Optimierung der HFU-Probenqualität für die thermische Analyse, Bachelorarbeit, Montanuniversität Leoben, 2013.
- [60] Bargel, H.; Schulze; G.;Werkstoffkunde, Springer-Verlag, Berlin, 2008.

A Chemische Analyse der Modelllegierungen

Die chemischen Analysen sind bei allen Legierungen im rohen, also im „as-casted“ Zustand, bestimmt worden. Die Bestimmung von Kohlenstoff und Stickstoff findet bei allen Legierungen mittels LECO Verbrennungsanalyse statt. Die übrigen Legierungselemente wurden bei jenen Legierungen, die vor Beginn der Masterarbeit auf die chemische Analyse untersucht wurden, mittels Funkenemissionsspektroskopie (OES) gemessen. Dies sind alle die Legierungen der System A, B, C und D sowie einzelne Proben der Systeme S und P. Da beim Systemen S und P die Bestimmung der chemischen Analyse auf verschiedenen Arten erfolgte, wird in **Kapitel A.5** und **Kapitel A.6** genauer auf diese beiden Systemne eingegangen.

A.1 Chemische Analysen des Systems A, Fe - C - 1 % Si - 2 %Mn

System A: Fe - C - 1%Si - 2%Mn				Spuren												
Probe:	C _{LECO}	Si _{Spektro}	Mn _{Spektro}	P	S _{Spektro}	Al	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Nb	Ti	Sn	Zr	N
A - 1 (A)	0,029	1,020	2,04	0,003	0,002	0,002	0,011	0,005	0,003	0,008	0,001	0,001	0,000	0,004	0,002	0,003
A - 1 (B)	0,033	1,038	2,09	0,004	0,005	0,014	0,009	0,014	0,002	0,008	0,002	0,001	0,000	0,004	0,002	0,003
A - 2 (A)	0,058	1,026	2,05	0,002	0,002	0,002	0,011	0,005	0,003	0,008	0,001	0,001	0,000	0,004	0,001	0,004
A - 3 (A)	0,086	1,028	2,02	0,002	0,002	0,002	0,011	0,006	0,003	0,008	0,001	0,001	0,000	0,004	0,001	0,003
A - 4 (A)	0,114	1,008	2,00	0,002	0,002	0,002	0,011	0,005	0,003	0,008	0,001	0,001	0,000	0,004	0,001	0,003
A - 5 (A)	0,143	1,031	2,05	0,003	0,003	0,002	0,010	0,006	0,002	0,008	0,001	0,001	0,000	0,004	0,001	0,003
A - 6 (A)	0,185	1,031	2,05	0,003	0,004	0,014	0,009	0,013	0,002	0,007	0,002	0,001	0,000	0,004	0,001	0,003
A - 7 (A)	0,223	1,031	2,04	0,003	0,003	0,002	0,012	0,006	0,003	0,008	0,002	0,001	0,000	0,004	0,001	0,003
A - 8 (A)	0,264	1,034	2,03	0,003	0,002	0,002	0,011	0,006	0,002	0,008	0,001	0,001	0,000	0,005	0,001	0,003
A - 9 (A)	0,300	1,034	2,03	0,003	0,002	0,002	0,010	0,005	0,002	0,008	0,001	0,001	0,000	0,003	0,001	0,003

A.2 Chemische Analysen des Systems B, Fe - C - 2 % Si - 1 %Mn

System B: Fe - C - 2%Si - 1%Mn				Spuren												
Probe:	C _{LECO}	Si _{Spektro}	Mn _{Spektro}	P	S _{LECO}	S _{Spektro}	Al	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Nb	Ti	Sn	N
B - 1 (A)	0,030	2,070	1,08	0,004	0,000	0,005	0,005	0,009	0,012	0,002	0,008	0,001	0,002	<,001	0,003	0,003
B - X (A)	0,056	2,060	1,07	0,003	0,000	0,005	0,005	0,008	0,011	<,001	0,008	0,001	0,002	<,001	<,002	0,003
B - Y (A)	0,074	2,050	1,06	0,003	0,000	0,005	0,006	0,008	0,011	<,001	0,008	0,001	<,002	<,001	<,002	0,003
B - 2 (A)	0,088	2,070	1,09	0,004	0,005	0,005	0,005	0,009	0,012	<,001	0,008	0,002	0,002	<,001	0,002	0,004
B - 3 (A)	0,122	2,110	1,09	0,003	0,004	0,005	0,006	0,009	0,011	<,001	0,008	0,002	0,002	<,001	0,004	0,002
B - Z (A)	0,164	2,050	1,06	0,003	0,000	0,005	0,004	0,008	0,011	<,001	0,008	0,001	<,002	<,001	<,002	0,003
B - 4 (A)	0,184	2,080	1,07	0,004	0,005	0,005	0,005	0,009	0,012	<,001	0,008	0,001	0,002	<,001	0,003	0,002
B - 5 (A)	0,220	2,050	1,07	0,003	0,005	0,005	0,005	0,008	0,012	<,001	0,008	0,001	<,002	<,001	0,003	0,002
B - 6 (A)	0,301	2,070	1,07	0,004	0,005	0,005	0,004	0,008	0,012	<,001	0,008	0,001	<,002	<,001	0,003	0,002

A.3 Chemische Analysen des Systems C, Fe - C - 2 % Si - 2 %Mn

System C: Fe - C - 2%Si - 2%Mn				Spuren												
Probe:	C _{LECO}	Si _{Spektro}	Mn _{Spektro}	P	S _{LECO}	S _{Spektro}	Al	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Nb	Ti	Sn	N
C - 1 (A)	0,027	2,040	2,08	0,004	0,004	0,005	0,006	0,009	0,012	0,002	0,008	0,002	0,002	<,001	0,005	0,003
C - X (A)	0,068	2,050	2,06	0,003	0,000	0,005	0,006	0,009	0,011	0,002	0,008	0,002	0,002	<,001	<,002	0,004
C - 2 (A)	0,088	2,050	2,08	0,004	0,004	0,005	0,006	0,009	0,012	0,002	0,008	0,001	0,002	<,001	0,003	0,003
Fe-C-2Si	0,114	2,003	1,94	0,003	-	0,002	0,004	0,011	0,004	0,002	0,007	0,001	0,001	0,000	0,003	0,003
C - 3 (A)	0,127	2,050	2,06	0,004	0,005	0,004	0,006	0,009	0,012	0,001	0,008	0,001	0,002	<,001	0,004	0,003
C - Y (A)	0,166	2,040	2,04	0,003	0,000	0,005	0,006	0,008	0,011	0,001	0,008	0,001	0,002	<,001	<,002	0,003
C - 4 (A)	0,181	2,070	2,07	0,004	0,004	0,005	0,006	0,009	0,012	0,001	0,008	0,002	0,002	<,001	0,003	0,003
C - 5 (A)	0,225	2,040	2,06	0,004	0,004	0,005	0,006	0,009	0,012	0,001	0,008	0,002	0,002	<,001	0,004	0,003
C - 6 (A)	0,307	2,060	2,05	0,004	0,004	0,005	0,017	0,008	0,013	0,001	0,007	0,001	<,002	<,001	0,003	0,003

A.4 Chemische Analysen des Systems D, Fe - C - Si - Mn

System D: Fe - C - Si - Mn				Spuren												
Probe:	C _{LECO}	Si _{Spektro}	Mn _{Spektro}	P	S _{LECO}	S _{Spektro}	Al	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Nb	Ti	Sn	N
D - 1 (A)	0,028	3,070	3,04	0,003	0,002	0,002	0,008	0,011	0,006	0,004	0,008	0,002	<,002	<,001	0,004	0,005
D - 2 (A)	0,315	3,070	3,03	0,004	0,004	0,004	0,017	0,008	0,013	0,002	0,007	0,002	<,002	<,001	0,005	0,003
D - 3 (A)	0,031	3,090	1,05	0,003	0,004	0,005	0,015	0,008	0,012	<,001	0,007	0,001	<,002	<,001	0,003	0,004
D - 4 (A)	0,301	3,090	1,04	0,003	0,005	0,005	0,017	0,008	0,012	<,001	0,006	0,001	<,002	<,001	<,002	0,002
D - 5 (A)	0,029	1,020	3,06	0,004	0,005	0,004	0,019	0,009	0,014	0,002	0,007	0,002	<,002	<,001	0,004	0,003
D - 6 (A)	0,306	1,020	3,02	0,003	0,002	0,002	0,006	0,010	0,006	0,003	0,008	0,001	<,002	<,001	0,004	0,003
D - 7 (A)	0,029	4,060	4,05	0,005	0,004	0,004	0,011	0,009	0,012	0,004	0,008	0,002	0,003	<,001	0,004	0,005
D - 8 (A)	0,305	4,120	4,10	0,005	0,005	0,004	0,007	0,009	0,012	0,004	0,008	0,002	0,003	<,001	0,005	0,004

A.5 Chemische Analysen des Systems S, Fe - Si

Die Legierungen S-1, S-2, S-3 und S-4 sind mittels wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (WDFR) untersucht worden. Die Bestimmung der Zusammensetzung der Legierung Fe – 4 % Si erfolgte mittels Funkenemissionsspektroskopie (OES). Von Legierung Fe - 11,2 % Si wurde nur der Siliziumgehalt gemessen, der mit nasschemischer Untersuchung bestimmt wurde.

System S: Fe-Si			Spuren										
Probe:	C _{LECO}	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Nb	Ti
S - 1 (A)	0,007	2,90	0,033	0,003	0,0037	0,1300	0,003	0,021	0,001	0,010	0,0010	<,002	0,0010
Fe - 4%Si _{OES}	0,004	4,09	0,019	0,004	0,0043	<,001	0,006	0,022	<,001	0,006	<,001	<,002	<,001
S - 2 (A)	0,008	6,03	0,030	0,003	0,0035	0,0010	0,003	0,022	0,001	0,011	0,0010	<,002	0,0010
S - 3 (A)	0,012	9,20	0,027	0,002	0,0033	0,0010	0,002	0,020	0,002	0,011	0,0020	0,0020	0,0010
Fe - 11,2%Si _{n.chem.}	-	9,49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S - 4 (A)	0,010	12,40	0,024	0,002	0,0029	0,0010	0,002	0,023	0,002	0,013	0,0030	0,0020	0,0010

A.6 Chemische Analysen des Systems P, Fe - 3% Si - hoch Mn

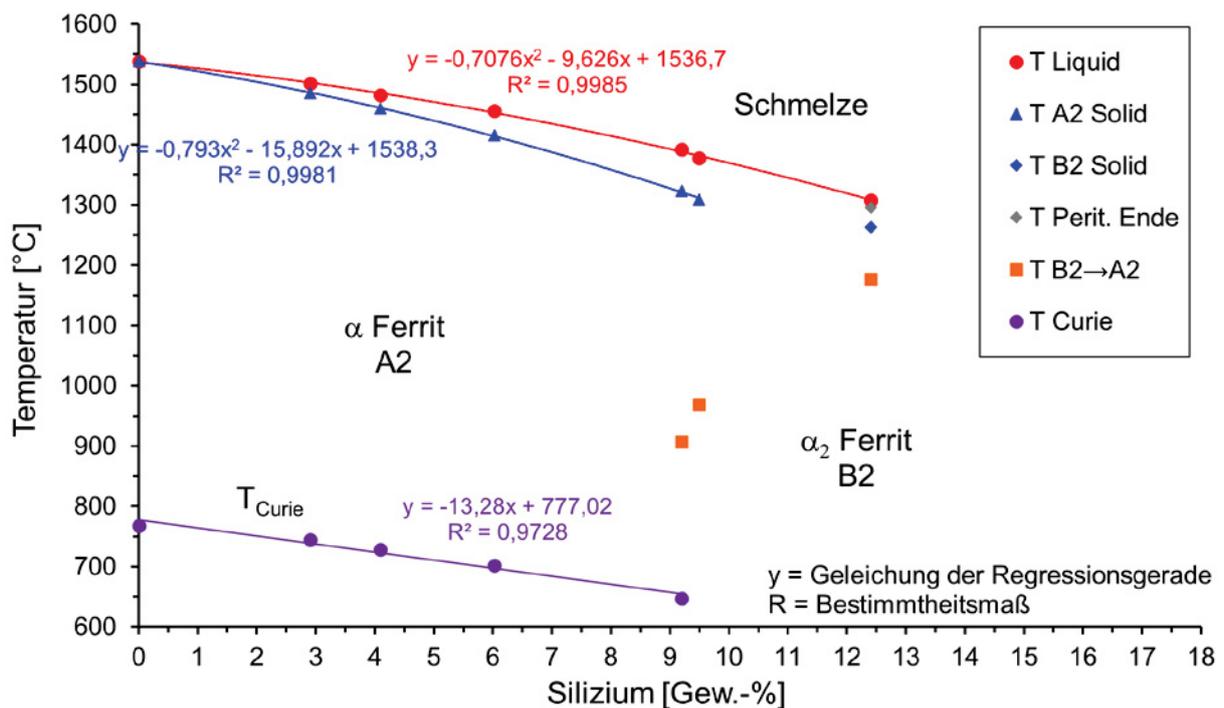
Bei den Legierungen P-1, P-2, E-4, E-5 und E-6 ist die chemische Analyse mit Hilfe der Funkenemissionsspektroskopie (OES) bestimmt worden. Alle anderen Legierungen wurden mit der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (WDFR) untersucht.

System C: Fe - 3%Si - hoch Mn				Spuren									
Probe	C _{LECO}	Si	Mn	P	S _{LECO}	Al	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Nb	Ti
S - 1(A)	0,007	2,90	0,03	0,003	0,004	0,130	0,003	0,021	0,001	0,010	0,001	<,002	0,001
P - 0 (A) _{OES}	0,007	3,07	1,05	0,003	0,004	0,001	0,003	0,023	0,001	0,011	0,001	<,002	0,001
E - 4 (A) _{OES}	0,014	3,09	3,06	0,004	0,004	0,007	0,009	0,011	0,003	0,008	0,002	0,003	<,001
P - 1(A) _{OES}	0,016	2,92	6,00	0,004	0,004	0,010	0,010	0,005	0,007	0,007	0,002	0,002	-0,002
E - 5 (A) _{OES}	0,016	2,95	6,05	0,005	0,004	0,011	0,010	0,014	0,007	0,008	0,002	0,004	<,001
E - 6 (A) _{OES}	0,016	2,89	9,10	0,005	0,003	0,015	0,010	0,015	0,011	0,009	0,003	0,004	<,001
P - 2(A) _{OES}	0,018	2,85	12,03	0,005	0,005	0,015	0,011	0,008	0,015	0,007	0,003	0,004	-0,006
P - 3 (A)	0,012	2,92	12,70	0,003	0,006	0,001	0,008	0,007	0,001	0,011	0,001	<,002	0,002
P - 4 (A)	0,011	2,95	14,20	0,003	0,008	0,001	0,010	0,006	0,001	0,011	0,001	<,002	0,004
P - 10 (A)	0,014	2,97	15,00	0,003	0,004	0,001	0,011	0,009	0,001	0,011	0,001	<,002	0,005
P - 11 (A)	0,011	3,00	15,80	0,003	0,004	0,001	0,012	0,006	0,001	0,012	0,001	<,002	0,006
P - 12 (A)	0,013	2,99	16,10	0,003	0,004	0,001	0,012	0,009	0,001	0,012	0,001	<,002	0,007
P - 5 (A)	0,011	2,98	17,10	0,002	0,008	0,001	0,012	0,008	0,001	0,012	0,001	<,002	0,006
P - 6 (A)	0,013	3,07	20,30	0,003	0,009	0,001	0,013	0,007	0,001	0,012	0,001	<,002	0,006
P - 7 (A)	0,012	3,02	22,20	0,002	0,008	0,013	0,012	0,005	0,001	0,012	0,001	<,002	0,007
P - 8 (A)	0,012	3,06	27,40	0,003	0,010	0,001	0,013	0,005	0,001	0,012	0,001	<,002	0,007
P - 8 (B)	0,010	3,02	29,10	0,004	0,007	0,001	0,013	0,004	0,001	0,013	0,001	<,002	0,007
P - 9 (A)	0,010	6,08	11,70	0,003	0,004	0,001	0,005	0,015	0,002	0,010	0,001	<,002	0,001

B Messergebnisse der Modelllegierungen

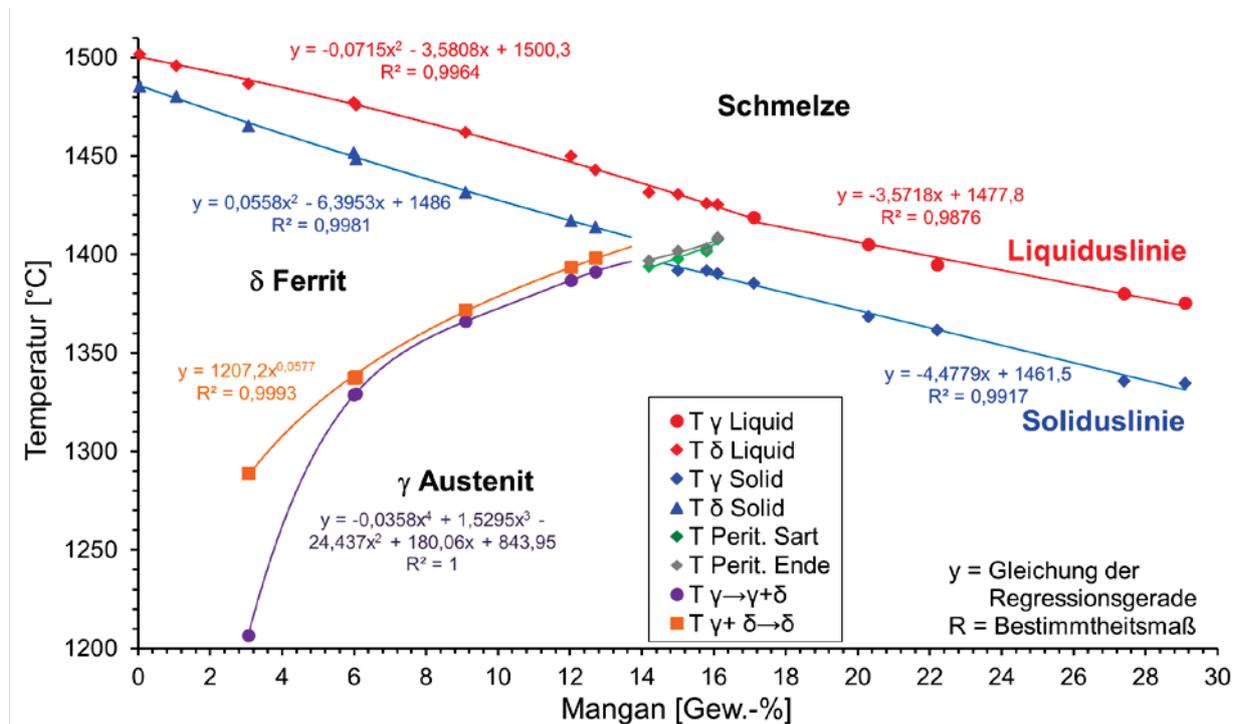
Nachfolgend sind die experimentell bestimmten Umwandlungstemperaturen der Systeme Fe - Si und Fe - 3 % Si - hoch Mn graphisch dargestellt. Zusätzlich sind in Tabellen sowohl die experimentellen Messdaten sowie die berechneten Umwandlungstemperaturen von FactSage und ThermoCalc und deren Abweichungen zu den Messdaten angegeben.

B.1 Messdaten und berechnete Werte des Systems Fe – Si



Abweichungen	Legierung	S-1(A)	S-2(A)	S-3(A)	S-4(A)	Mittelwert	Stand. Abweich.	Feherquadratsumme
	Kohlenstoff	0,01	0,01	0,01	0,01			
	Silizium	2,90	6,03	9,20	12,40			
Lage	links von cA	links von cA	links von cA	peritektisch zwischen cA und cB				
T _{D03→B2} St.	ΔT DSC - TCFE8	-	-	xxx	-	-	-	-
	ΔT DSC - SG17	-	-	xxx	-	-	-	-
	ΔT DSC - FSstel	-	-	xxx	xxx	-	-	-
T _{Solidus}	ΔT DSC - TCFE8	6,9	10,2	0,0	-	5,7	5,2	152,5
	ΔT DSC - SG17	9,7	9,1	-0,5	xxx	6,1	5,7	178,3
	ΔT DSC - FSstel	9,2	6,9	-7,0	xxx	3,0	8,8	182,2
T _{Perit.} Start	ΔT DSC - TCFE8	-	-	-	xxx	-	-	-
	ΔT DSC - SG17	-	-	-	xxx	-	-	-
	ΔT DSC - FSstel	-	-	-	15,1	-	-	-
T _{Liquidus}	ΔT DSC - TCFE8	1,5	14,1	18,3	5,5	9,9	7,7	568,0
	ΔT DSC - SG17	4,8	14,1	18,3	3,9	10,3	7,1	573,9
	ΔT DSC - FSstel	4,8	14,2	15,5	3,8	9,6	6,1	477,5

B.2 Messdaten und berechnete Werte des Systems Fe - 3% Si - hoch Mn



kurz Bezeichnung	C Gew.-%	Si Gew.-%	Mn Gew.-%	Daten	Typ	T Curie	T Gam Delta		T Solid	T Solid	T Solid	T Perit	T Perit	T Perit	T Liquid	T Liquid				
							Start	End									Start	End	$\delta \rightarrow L+\alpha$	$\gamma \rightarrow L+\beta$
S-1(A)	0,007	2,90	0,03	links / rechts von c_A / c_B			$\gamma \rightarrow \delta, \gamma$	$\delta, \gamma \rightarrow \delta$	$\alpha \rightarrow L+\alpha$	$\delta \rightarrow L+\alpha$	$\gamma \rightarrow L+\beta$	$\beta, \gamma \rightarrow L+\delta$	$L+\delta, \gamma \rightarrow L+\delta$	$L+\alpha \rightarrow L$	$L+\beta \rightarrow L$	$L+\gamma \rightarrow L$				
				DSC Heizrate korrigiert	links von c_A	744,8	-	-	-	-	1485,5	-	-	-	-	-	1501,7	-	-	
				ThermoCalc [TCFE8]	links von c_A	-	-	-	-	-	-	1478,6	-	-	-	-	-	1500,2	-	-
				FactSage [SG17]	links von c_A	-	-	-	-	-	-	1475,8	-	-	-	-	-	1496,9	-	-
				FactSage [FSstiel]	links von c_A	-	-	-	-	-	-	1476,3	-	-	-	-	-	1496,9	-	-
				Abweichung	AT DSC - TC [TCFE8]	Lage gleich ✓	-	-	-	-	-	6,9	-	-	-	-	-	1,5	-	-
				Abweichung	AT DSC - FS [SG17]	Lage gleich ✓	-	-	-	-	-	9,7	-	-	-	-	-	4,8	-	-
				Abweichung	AT DSC - FS [FSstiel]	Lage gleich ✓	-	-	-	-	-	9,2	-	-	-	-	-	4,8	-	-
				DTA Heizrate korrigiert	links von c_A	-	-	-	-	-	-	-	1480,3	-	-	-	-	-	1495,7	-
				ThermoCalc [TCFE8]	links von c_A	-	-	-	-	-	-	-	1456	-	-	-	-	-	1489,8	-
FactSage [SG17]	links von c_A	-	-	-	-	-	-	-	1459,0	-	-	-	-	-	1488,5	-				
FactSage [FSstiel]	links von c_A	-	-	-	-	-	-	-	1480,5	-	-	-	-	-	1488,8	-				
Abweichung	AT DSC - TC [TCFE8]	Lage gleich ✓	-	-	-	-	-	8,4	-	-	-	-	-	24,3	-	-				
Abweichung	AT DSC - FS [SG17]	Lage gleich ✓	-	-	-	-	-	35,2	-	-	-	-	-	21,2	-	-				
Abweichung	AT DSC - FS [FSstiel]	Lage gleich ✓	-	-	-	-	-	63,8	-	-	-	-	-	19,7	-	-				
E-4(A)	0,014	3,09	3,06	links / rechts von c_A			$\gamma \rightarrow \delta, \gamma$	$\delta, \gamma \rightarrow \delta$	$\alpha \rightarrow L+\alpha$	$\delta \rightarrow L+\alpha$	$\gamma \rightarrow L+\beta$	$\beta, \gamma \rightarrow L+\delta$	$L+\delta, \gamma \rightarrow L+\delta$	$L+\alpha \rightarrow L$	$L+\beta \rightarrow L$	$L+\gamma \rightarrow L$				
				DTA Heizrate korrigiert	links von c_A	701,9	1206,8	1288,9	-	-	-	1465,3	-	-	-	-	-	1486,7	-	
				ThermoCalc [TCFE8]	links von c_A	-	-	-	-	-	-	1466,0	-	-	-	-	-	1490,0	-	
				FactSage [SG17]	peritisch zwischen cC und cA	-	-	-	-	-	-	-	1442,1	-	1458,7	1461,1	-	1474,5	-	
				FactSage [FSstiel]	links von c_A	-	-	-	-	-	-	-	1441,1	-	1450,6	1454,9	-	1475,4	-	
				Abweichung	AT DSC - TC [TCFE8]	Lage gleich ✓	-	-	-	-	-	9,3	-	-	-	-	-	-3,3	-	
				Abweichung	AT DSC - FS [SG17]	Lage anders	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12,2	-	
				Abweichung	AT DSC - FS [FSstiel]	Lage anders	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,3	-	
				DTA Heizrate korrigiert	links von c_A	-	-	-	-	-	-	-	1451,9	-	-	-	-	-	1477,3	-
				ThermoCalc [TCFE8]	rechts von cC	-	-	-	-	-	-	-	-	1419,0	-	-	-	-	1459,0	
FactSage [SG17]	rechts von cC	-	-	-	-	-	-	-	-	1452,0	-	-	-	-	1479,5					
FactSage [FSstiel]	peritisch zwischen cC und cA	-	-	-	-	-	-	-	-	1450,7	-	1477,1	1477,2	-	1480,0					
Abweichung	AT DSC - TC [TCFE8]	Lage anders	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
Abweichung	AT DSC - FS [SG17]	Lage anders	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
Abweichung	AT DSC - FS [FSstiel]	Lage anders	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
P-1(A)	0,016	2,92	6,00	links / rechts von c_A			$\gamma \rightarrow \delta, \gamma$	$\delta, \gamma \rightarrow \delta$	$\alpha \rightarrow L+\alpha$	$\delta \rightarrow L+\alpha$	$\gamma \rightarrow L+\beta$	$\beta, \gamma \rightarrow L+\delta$	$L+\delta, \gamma \rightarrow L+\delta$	$L+\alpha \rightarrow L$	$L+\beta \rightarrow L$	$L+\gamma \rightarrow L$				
				DTA Heizrate korrigiert	links von c_A	-	1328,7	1337,2	-	-	-	1451,9	-	-	-	-	-	1477,3	-	
				ThermoCalc [TCFE8]	rechts von cC	-	-	-	-	-	-	-	-	1419,0	-	-	-	-	1459,0	
				FactSage [SG17]	rechts von cC	-	-	-	-	-	-	-	-	1452,0	-	-	-	-	1479,5	
				FactSage [FSstiel]	peritisch zwischen cC und cA	-	-	-	-	-	-	-	-	1450,7	-	1477,1	1477,2	-	1480,0	
				Abweichung	AT DSC - TC [TCFE8]	Lage anders	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
				Abweichung	AT DSC - FS [SG17]	Lage anders	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
				Abweichung	AT DSC - FS [FSstiel]	Lage anders	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
				DTA Heizrate korrigiert	links von c_A	-	1329,4	1338,0	-	-	-	-	1448,7	-	-	-	-	-	1475,8	-
				ThermoCalc [TCFE8]	rechts von cC	-	-	-	-	-	-	-	-	1418,8	-	-	-	-	1458,2	
FactSage [SG17]	rechts von cC	-	-	-	-	-	-	-	-	1445,7	-	-	-	-	1475,0					
FactSage [FSstiel]	rechts von cC	-	-	-	-	-	-	-	-	1444,1	-	-	-	-	1474,9					
Abweichung	AT DSC - TC [TCFE8]	Lage anders	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
Abweichung	AT DSC - FS [SG17]	Lage anders	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
Abweichung	AT DSC - FS [FSstiel]	Lage anders	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
E-5(A)	0,016	2,95	6,05	links / rechts von c_A			$\gamma \rightarrow \delta, \gamma$	$\delta, \gamma \rightarrow \delta$	$\alpha \rightarrow L+\alpha$	$\delta \rightarrow L+\alpha$	$\gamma \rightarrow L+\beta$	$\beta, \gamma \rightarrow L+\delta$	$L+\delta, \gamma \rightarrow L+\delta$	$L+\alpha \rightarrow L$	$L+\beta \rightarrow L$	$L+\gamma \rightarrow L$				
				DTA Heizrate korrigiert	links von c_A	-	1329,4	1338,0	-	-	-	1448,7	-	-	-	-	-	1475,8	-	
				ThermoCalc [TCFE8]	rechts von cC	-	-	-	-	-	-	-	-	1418,8	-	-	-	-	1458,2	
				FactSage [SG17]	rechts von cC	-	-	-	-	-	-	-	-	1445,7	-	-	-	-	1475,0	
				FactSage [FSstiel]	rechts von cC	-	-	-	-	-	-	-	-	1444,1	-	-	-	-	1474,9	
				Abweichung	AT DSC - TC [TCFE8]	Lage anders	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
				Abweichung	AT DSC - FS [SG17]	Lage anders	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
				Abweichung	AT DSC - FS [FSstiel]	Lage anders	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
				DTA Heizrate korrigiert	links von c_A	-	1329,4	1338,0	-	-	-	-	1448,7	-	-	-	-	-	1475,8	-
				ThermoCalc [TCFE8]	rechts von cC	-	-	-	-	-	-	-	-	1418,8	-	-	-	-	1458,2	
FactSage [SG17]	rechts von cC	-	-	-	-	-	-	-	-	1445,7	-	-	-	-	1475,0					
FactSage [FSstiel]	rechts von cC	-	-	-	-	-	-	-	-	1444,1	-	-	-	-	1474,9					
Abweichung	AT DSC - TC [TCFE8]	Lage anders	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
Abweichung	AT DSC - FS [SG17]	Lage anders	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
Abweichung	AT DSC - FS [FSstiel]	Lage anders	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					

kurz Bezeichnung	C Gew.-%	Si Gew.-%	Mn Gew.-%	Daten	Typ	T Curie	T _{Gam} Delta Start	T _{Gam} Delta End	T _{Gam} Delta	T _{Solid}	T _{Solid}	T _{Solid}	T _{Solid}	T _{Perit} Start	T _{Perit} Ende	T _{Liquid}	T _{Liquid}				
				links / rechts von c _A / c _B			$\gamma \rightarrow \delta$ / $\delta \rightarrow \gamma$	$\delta \rightarrow \gamma$ / $\gamma \rightarrow \delta$	$\alpha \rightarrow L+\alpha$ / $L+\alpha \rightarrow \alpha$	$\delta \rightarrow L+\delta$ / $L+\delta \rightarrow \delta$	$\gamma \rightarrow L+\gamma$ / $L+\gamma \rightarrow \gamma$	$L+\delta \rightarrow L$ / $L \rightarrow L+\delta$	$L+\alpha \rightarrow L$ / $L \rightarrow L+\alpha$	$L+\delta \rightarrow L$ / $L \rightarrow L+\delta$	$L+\alpha \rightarrow L$ / $L \rightarrow L+\alpha$	$L+\delta \rightarrow L$ / $L \rightarrow L+\delta$	$L+\alpha \rightarrow L$ / $L \rightarrow L+\alpha$				
E-6(A)	0,016	2,89	9,10	DTA Heizrate korrigiert	links von c _A	-	1366,1	1372,1	-	1431,5	-	-	-	-	-	-	1461,9	-			
				ThermoCalc [TCFE8]	rechts von cC	-	-	-	688,0	-	1400,3	-	-	-	-	-	-	-	-	1443,6	
				FactSage [SG17]	rechts von cC	-	-	-	-	-	1427,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1461,2
				FactSage [FSsleil]	rechts von cC	-	-	-	-	-	1425,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1461,0
				Abweichung	AT DSC - TC [TCFE8]	Lage anders	-	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
				Abweichung	AT DSC - FS [SG17]	Lage anders	-	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
Abweichung	AT DSC - FS [FSsleil]	Lage anders	-	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx				
P-2(A)	0,02	2,85	12,03	DTA Heizrate korrigiert	links von c _A	-	1386,9	1393,8	-	1417,1	-	-	-	-	-	-	1449,9	-			
				ThermoCalc [TCFE8]	rechts von cC	-	-	-	623,2	-	1383,5	-	-	-	-	-	-	-	-	1429,0	
				FactSage [SG17]	rechts von cC	-	-	-	-	-	1409,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1447,0
				FactSage [FSsleil]	rechts von cC	-	-	-	-	-	1407,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1446,7
				Abweichung	AT DSC - TC [TCFE8]	Lage anders	-	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
				Abweichung	AT DSC - FS [SG17]	Lage anders	-	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
Abweichung	AT DSC - FS [FSsleil]	Lage anders	-	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx				
P-3(A)	0,01	2,92	12,70	DTA Heizrate korrigiert	links von c _A	-	1391,4	1398,2	-	1414,0	-	-	-	-	-	-	1442,9	-			
				ThermoCalc [TCFE8]	rechts von cC	-	-	-	611,5	-	1379,3	-	-	-	-	-	-	-	-	1424,3	
				FactSage [SG17]	rechts von cC	-	-	-	-	-	1409,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1447,0
				FactSage [FSsleil]	rechts von cC	-	-	-	-	-	1407,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1446,7
				Abweichung	AT DSC - TC [TCFE8]	Lage anders	-	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
				Abweichung	AT DSC - FS [SG17]	Lage anders	-	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
Abweichung	AT DSC - FS [FSsleil]	Lage anders	-	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx				
P-4(A)	0,01	2,95	14,20	DTA Heizrate korrigiert	perfektitisch zwischen c _A und c _B	-	1380,8	-	-	-	-	-	-	1394,0	-	1396,9	-	1431,5			
				ThermoCalc [TCFE8]	rechts von cC	-	-	-	585,3	-	1370,3	-	-	-	-	-	-	-	-	1415,7	
				FactSage [SG17]	rechts von cC	-	-	-	-	-	1398,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1437,3
				FactSage [FSsleil]	rechts von cC	-	-	-	-	-	1396,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1437,0
				Abweichung	AT DSC - TC [TCFE8]	Lage anders	-	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
				Abweichung	AT DSC - FS [SG17]	Lage anders	-	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
Abweichung	AT DSC - FS [FSsleil]	Lage anders	-	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx				
P-10(A)	0,01	2,97	15,00	DTA Heizrate korrigiert	perfektitisch zwischen c _A und c _B	-	-	-	-	-	-	-	-	1397,8	1402,0	-	1430,6	-			
				ThermoCalc [TCFE8]	rechts von cC	-	-	-	571,9	-	1364,7	-	-	-	-	-	-	-	-	1410,8	
				FactSage [SG17]	rechts von cC	-	-	-	568,2	-	1393,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1432,4
				FactSage [FSsleil]	rechts von cC	-	-	-	570,4	-	1390,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1432,1
				Abweichung	AT DSC - TC [TCFE8]	Lage anders	-	-	-	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
				Abweichung	AT DSC - FS [SG17]	Lage anders	-	-	-	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
Abweichung	AT DSC - FS [FSsleil]	Lage anders	-	-	-	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx				

kurz Bezeichnung	C Gew.-%	Si Gew.-%	Mn Gew.-%	Daten	Typ	T Curte	T _{Gam Delta Start} $\gamma \rightarrow \delta + \gamma$	T _{Gam Delta End} $\delta + \gamma \rightarrow \delta$	T _{Gam Delta} $\delta + \gamma \rightarrow \gamma$	T _{Solid} $\alpha \rightarrow L + \alpha$	T _{Solid} $\delta \rightarrow L + \delta$	T _{Solid} $\gamma \rightarrow L + \gamma$	T _{Perit Start} $\delta + \gamma \rightarrow L + \delta + \gamma$	T _{Perit Ende} $L + \delta + \gamma \rightarrow L + \delta$	T _{Liquid} $L + \delta \rightarrow L$	T _{Liquid} $L + \gamma \rightarrow L$					
P-1(A)	0,01	3,00	15,80	DTA Heizrte korrigiert	perfektlisch zwischen c_{α} und c_{β}	-	-	-	-	-	-	1392,0	1401,5	1403,2	-	1425,8	-				
				ThermoCalc [TCFE8]	rechts von c_{α}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
				FactSage [SG17]	rechts von c_{α}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
				FactSage [FSstel]	rechts von c_{α}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
				AT DSC - TC [TCFE8]	Lage anders	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
				Abweichung	AT DSC - FS [SG17]	Lage anders	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Abweichung	AT DSC - FS [FSstel]	Lage anders	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
P-12(A)	0,01	2,99	16,10	DTA Heizrte korrigiert	perfektlisch zwischen c_{α} und c_{β}	-	-	-	-	-	-	1390,3	1407,7	1408,5	-	1425,4	-				
				ThermoCalc [TCFE8]	rechts von c_{α}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
				FactSage [SG17]	rechts von c_{α}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
				FactSage [FSstel]	rechts von c_{α}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
				AT DSC - TC [TCFE8]	Lage anders	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
				Abweichung	AT DSC - FS [SG17]	Lage anders	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Abweichung	AT DSC - FS [FSstel]	Lage anders	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
P-5(A)	0,01	2,98	17,10	DTA Heizrte korrigiert	rechts von c_{α}	-	-	-	-	-	-	1385,5	-	-	-	-	1418,9				
				ThermoCalc [TCFE8]	rechts von c_{α}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
				FactSage [SG17]	rechts von c_{α}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
				FactSage [FSstel]	rechts von c_{α}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
				AT DSC - TC [TCFE8]	Lage gleich ✓	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
				Abweichung	AT DSC - FS [SG17]	Lage gleich ✓	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Abweichung	AT DSC - FS [FSstel]	Lage gleich ✓	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
P-6(A)	0,01	3,07	20,30	DTA Heizrte korrigiert	rechts von c_{α}	-	-	-	-	-	-	1368,4	-	-	-	-	1405,0				
				ThermoCalc [TCFE8]	rechts von c_{α}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
				FactSage [SG17]	rechts von c_{α}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
				FactSage [FSstel]	rechts von c_{α}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
				AT DSC - TC [TCFE8]	Lage gleich ✓	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
				Abweichung	AT DSC - FS [SG17]	Lage gleich ✓	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Abweichung	AT DSC - FS [FSstel]	Lage gleich ✓	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
P-7(A)	0,01	3,02	22,20	DTA Heizrte korrigiert	rechts von c_{α}	-	-	-	-	-	-	1361,7	-	-	-	-	1394,8				
				ThermoCalc [TCFE8]	rechts von c_{α}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
				FactSage [SG17]	rechts von c_{α}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
				FactSage [FSstel]	rechts von c_{α}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
				AT DSC - TC [TCFE8]	Lage gleich ✓	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
				Abweichung	AT DSC - FS [SG17]	Lage gleich ✓	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Abweichung	AT DSC - FS [FSstel]	Lage gleich ✓	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				

kurz- Bezeich- nung	C Gew.- %	Si Gew.- %	Mn Gew.- %	Daten	Typ	T Curie	T _{Gam Delta} Start $\gamma \rightarrow \delta + \gamma$	T _{Gam Delta} End $\delta + \gamma \rightarrow \gamma$	T _{Solid} $\alpha \rightarrow L + \alpha$	T _{Solid} $\delta \rightarrow L + \delta$	T _{Solid} $\gamma \rightarrow L + \gamma$	T _{Perit} Start $L + \delta + \gamma \rightarrow L + \delta + \gamma$	T _{Perit} End $L + \delta + \gamma \rightarrow L + \delta$	T _{Liquid} $L + \alpha \rightarrow L$	T _{Liquid} $L + \delta \rightarrow L$	T _{Liquid} $L + \gamma \rightarrow L$			
																	links / rechts von c _A / c _B		
P-8(A)	0,01	3,06	27,40	DTA Heizrate korrigiert	rechts von c _c	-	-	-	-	-	1335,7	-	-	-	-	1380,0			
				ThermoCalc [TCFE8]	rechts von c _c	-	-	-	-	-	-	-	1296,6	-	-	-	-	1343,9	
				FactSage [SG17]	rechts von c _c	-	-	-	-	-	-	-	1302,3	-	-	-	-	1349,7	
				FactSage [F Ssteil]	rechts von c _c	-	-	-	-	-	-	-	1301,8	-	-	-	-	1349,1	
				Abweichung															
				AT DSC - TC [TCFE8]	Lage gleich ✓									39,1					36,1
				AT DSC - FS [SG17]	Lage gleich ✓								33,4						30,3
AT DSC - FS [F Ssteil]	Lage gleich ✓									33,9					31,0				
P-8(B)	0,01	3,02	29,10	DTA Heizrate korrigiert	rechts von c _c	-	-	-	-	-	1375,5	-	-	-	-	1375,5			
				ThermoCalc [TCFE8]	rechts von c _c	-	-	-	-	-	-	-	1289,2	-	-	-	1336,4		
				FactSage [SG17]	rechts von c _c	-	-	-	-	-	-	-	1291,2	-	-	-	1339,3		
				FactSage [F Ssteil]	rechts von c _c	-	-	-	-	-	-	-	1291,4	-	-	-	-	1338,8	
				Abweichung															
				AT DSC - TC [TCFE8]	Lage gleich ✓									86,3				39,1	
				AT DSC - FS [SG17]	Lage gleich ✓								84,3					36,2	
AT DSC - FS [F Ssteil]	Lage gleich ✓									84,1				36,7					
P-9(A)	0,01	6,08	11,70	DTA Heizrate korrigiert	links von c _A	-	-	-	-	1343,7	-	-	-	-	1399,7	-			
				ThermoCalc [TCFE8]	rechts von c _c	-	-	-	-	-	-	-	1302,5	-	-	-	1357,2		
				FactSage [SG17]	rechts von c _c	-	-	-	-	-	-	-	1316,9	-	-	-	1368,1		
				FactSage [F Ssteil]	rechts von c _c	-	-	-	-	-	-	-	1311,5	-	-	-	1366,3		
				Abweichung															
				AT DSC - TC [TCFE8]	Lage anders									41,2				42,5	
				AT DSC - FS [SG17]	Lage anders								26,8					31,6	
AT DSC - FS [F Ssteil]	Lage anders									32,1				33,4					

Legierung	S-1(A)	P-0(A)	E-4(A)	P-1(A)	E-5(A)	E-6(A)	P-2(A)	P-3(A)	P-4(A)	P-10(A)	P-11(A)	P-12(A)	P-5(A)	P-6(A)	P-7(A)	P-8(A)	P-8(B)	P-9(A)
	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Kohlenstoff	2,90	3,07	3,09	2,92	2,95	2,89	2,85	2,92	2,95	2,97	3,00	2,99	2,98	3,07	3,02	3,06	3,02	6,08
Silizium	0,03	1,05	3,06	6,00	6,05	9,10	12,03	12,70	14,20	15,00	15,80	16,10	17,10	20,30	22,20	27,40	29,10	11,70
Mangan																		
Lage	links von cA	perilettisch zwischen cA und cB	perilettisch zwischen cA und cC	perilettisch zwischen cB und cC	perilettisch zwischen cB und cC	rechts von cC	links von cA											
$T_{\gamma \rightarrow \delta}^{Start}$	-	xxx	-	-	-	-	-	-	-	-	-							
$T_{\gamma \rightarrow \delta}^{Ende}$	-	xxx	-	-	-	-	-	-	-	-	-							
T_{Solidus}	6,9	24,3	9,3	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	27,1	32,0	32,0	32,2	34,9	37,0	39,1	86,3	41,2
T_{Perit}	9,7	21,2	xxx	-1,2	21,4	2,8	3,5	26,5	31,2	33,4	84,3	26,8						
T_{Liquidus}	9,2	19,7	xxx	1,0	24,5	4,9	5,6	28,9	33,2	33,9	84,1	32,1						
	-	-	xxx	xxx	xxx	xxx	-	-	-	-	-	-						
	-	-	xxx	xxx	xxx	xxx	-	-	-	-	-	-						
	1,5	5,9	-3,3	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	19,3	24,5	23,1	36,1	39,1	42,5
	4,8	7,2	12,2	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	13,2	-2,1	-3,8	18,6	18,9	30,3	36,2	31,6
	4,8	6,9	11,3	-2,7	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	13,9	-1,8	-3,3	19,5	19,8	31,0	36,7	33,4

	Mittelwert	Stand. Abweich.	Fehlerquadratsumme
$T_{\gamma \rightarrow \delta}^{Start}$	-	-	-
$T_{\gamma \rightarrow \delta}^{Ende}$	-	-	-
T_{Solidus}	33,5	19,8	17798,4
T_{Perit}	23,6	23,5	11638,2
T_{Liquidus}	25,2	23,1	12321,4
	-	-	-
	-	-	-
	20,8	15,0	7013,3
	15,2	13,5	4347,9
	14,1	14,2	4602,7

MANUELA ROMANKIEWICZ

Matthäus Krenauer-Straße 16, 8700 Leoben



PERSÖNLICHE ANGABEN

Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	Österreich
Geburtsdatum	20.03.1991
Geburtsort	Vöcklabruck

AUSBILDUNG

1997–2001	Volksschule Alt-Lenzing
2001–2009	Bundesrealgymnasium Vöcklabruck
2009–2017	Studium Metallurgie an der Montanuniversität Leoben