

**Andreas Karl**

**Laserauftragschweißen hochlegierter Duplexstähle**

# Werkstofftechnik Aktuell

Schriftenreihe aus dem Fakultätsübergreifenden Institut für  
Werkstofftechnik (IWT) an der TU Ilmenau

Herausgegeben von Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Peter Schaaf  
und Univ.-Prof. Dr.-Ing. Edda Rädlein

## Band 10

Die vorliegende Schriftenreihe "Werkstofftechnik Aktuell" berichtet über aktuelle Forschungsergebnisse aus dem Institut für Werkstofftechnik (IWT) der TU Ilmenau. Die ausgewählten Texte spiegeln die breit gefächerten materialwissenschaftlichen und werkstofftechnischen Themen, die am IWT bearbeitet werden, wieder. Für weitere Informationen und Rückfragen können Sie sich gerne an das Institut ([www.tu-ilmenau.de/wt](http://www.tu-ilmenau.de/wt)) wenden oder das Institut persönlich besuchen. Über Ihre Anregungen, konstruktive Kritik und Ihre Kontaktaufnahme würden wir uns sehr freuen. Das IWT steht wissenschaftlichen Zusammenarbeiten stets aufgeschlossen gegenüber.

# Laserauftragschweißen hochlegierter Duplexstähle

Andreas Karl



Universitätsverlag Ilmenau  
2014

# Impressum

## **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Angaben sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Diese Arbeit hat der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik der Technischen Universität Ilmenau als Dissertation vorgelegen.

Tag der Einreichung: 18. September 2013

1. Gutachter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Schaaf  
(Technische Universität Ilmenau)

2. Gutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Jean-Pierre Bergmann  
(Technische Universität Ilmenau)

3. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Anja Dwars  
(Technische Hochschule Nürnberg)

Tag der Verteidigung: 16. Dezember 2013

Technische Universität Ilmenau/Universitätsbibliothek

### **Universitätsverlag Ilmenau**

Postfach 10 05 65

98684 Ilmenau

[www.tu-ilmenau.de/universitaetsverlag](http://www.tu-ilmenau.de/universitaetsverlag)

### **Herstellung und Auslieferung**

Verlagshaus Monsenstein und Vannerdat OHG

Am Hawerkamp 31

48155 Münster

[www.mv-verlag.de](http://www.mv-verlag.de)

ISSN 1868-6532 (Druckausgabe)

ISBN 978-3-86360-089-1 (Druckausgabe)

URN [urn:nbn:de:gbv:ilm1-2013000627](http://nbn-resolving.org:urn:nbn:de:gbv:ilm1-2013000627)

## Inhalt

|  |    |
|--|----|
| Kurzfassung  | 7  |
| Abstract   | 9  |
| Abkürzungen und Formelzeichen                              | 11 |
| 1 Einleitung   | 17 |
| 2 Stand der Technik  | 19 |
| 2.1 Laserbasierte Oberflächenbeschichtungsverfahren        | 19 |
| 2.1.1 Verfahrensmöglichkeiten Laserstrahlbeschichten       | 20 |
| 2.1.2 Prozesseinflüsse                                     | 25 |
| 2.1.3 Simulation und Berechnung des Beschichtungsprozesses | 32 |
| 2.2 Korrosionsbeständige Stähle                            | 41 |
| 2.2.1 Das ternäre System Fe-Cr-Ni                          | 42 |
| 2.2.2 Schaeffler Diagramm                                  | 45 |
| 2.2.3 Erstarrungsvorgänge im Schweißbad                    | 47 |
| 2.3 Duplexstahl  | 54 |
| 2.3.1 Arten korrosionsbeständiger Duplexstähle             | 55 |
| 2.3.2 Wirkung wichtiger Legierungselemente                 | 59 |
| 2.3.3 Wirkung des Stickstoffes                             | 61 |
| 2.3.4 Ausscheidungsverhalten                               | 63 |
| 2.3.5 Korrosionsverhalten                                  | 69 |
| 2.3.6 Mechanische Eigenschaften                            | 72 |
| 2.3.7 Schweißverhalten der Duplexstähle                    | 73 |
| 3 Zielstellung   | 77 |
| 4 Experimentelle Vorgehensweise                            | 79 |
| 4.1 Werkstoffe   | 79 |
| 4.1.1 Substratwerkstoff                                    | 79 |
| 4.1.2 Auftragswerkstoffe                                   | 79 |
| 4.2 Verwendete Laseranlagen                                | 80 |
| 4.3 Werkstofftechnische Charakterisierung                  | 84 |
| 4.3.1 Mikroskopie  | 84 |
| 4.3.2 Analytik   | 84 |

## Inhalt

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 4.3.3 | Mechanische Kennwerte                          | 86  |
| 4.3.4 | Korrosionsprüfung                              | 86  |
| 4.3.5 | Tribologische Systeme                          | 88  |
| 5     | Ergebnisse und Diskussion                      | 89  |
| 5.1   | Pulvermetallurgie                              | 89  |
| 5.2   | Thermische Analyse der Schweißpulver           | 93  |
| 5.3   | Laserstrahlbeschichten                         | 97  |
| 5.3.1 | Prozessparameter                               | 98  |
| 5.3.2 | Mikrostruktur der Auftragsschichten            | 113 |
| 5.3.3 | Einfluss der Legierungselemente                | 121 |
| 5.3.4 | Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit             | 127 |
| 5.3.5 | Chemische Zusammensetzung der Mikrostruktur    | 135 |
| 5.3.6 | Übergang Substrat-Schicht                      | 140 |
| 5.4   | Mechanische Kennwerte                          | 143 |
| 5.4.1 | Zugfestigkeit und Dehngrenze                   | 143 |
| 5.4.2 | Kerbschlagzähigkeit                            | 149 |
| 5.5   | Korrosionsuntersuchungen                       | 153 |
| 5.5.1 | Einfluss der chemischen Zusammensetzung        | 154 |
| 5.5.2 | Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit         | 158 |
| 5.5.3 | Einfluss der Wärmebehandlung                   | 161 |
| 5.5.4 | Spannungsrisskorrosion                         | 163 |
| 5.6   | Tribologisches Verhalten der Auftragsschichten | 166 |
| 5.6.1 | Reibkennwerte                                  | 166 |
| 5.6.2 | Abrasionsverhalten                             | 168 |
| 5.7   | Möglichkeit zur Steigerung der Auftragsrate    | 170 |
| 6     | Zusammenfassung mit Ausblick                   | 179 |
| 7     | Literaturverzeichnis                           | 185 |
| 8     | Abbildungsverzeichnis                          | 203 |
| 9     | Tabellenverzeichnis                            | 212 |
| 10    | Anhang   | 215 |

## Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung korrosionsbeständiger Beschichtungen auf dem niedrig legierten Druckbehälterstahl P265GH beschrieben. Die Funktionsschichten aus Duplexstahl werden über den Prozess des Laserauftragschweißens aufmischungsarm erzeugt. Abhängig von den Prozessparametern entstehen 1 bis 2 mm dicke, nahezu defektfreie, Schichten mit einer Porosität von unter 1 %. Über eine hohe Energiedichte und dem daraus resultierenden lokal eng begrenzten Schmelzbad auf der Substratoberfläche ist es möglich, einen Aufschmelzgrad von unter 3 % ohne Anbindefehler zu erzielen.

Die Parameter des laserbasierten Beschichtungsprozesses wurden aus numerischen Berechnungen abgeschätzt und auf die vorhandene Anlage übertragen. Haupteinflüsse sind neben der Laserleistung und dem Vorschub der zugeführte Pulvermassenstrom. Für den Spur- bzw. Schichtaufbau besitzt außerdem die geometrische Ausrichtung der Komponenten zueinander einen großen Einfluss.

Für den Schweißprozess kommen pulvermetallurgisch erzeugte Eisen-Basiswerkstoffe mit einem Cr/Ni-Äquivalent zwischen 1,5 und 3,4 zum Einsatz. Daraus resultieren im rasch erstarrten Gefüge Austenitanteile zwischen 100 und 20 %. Hierbei ist zu beachten dass das Gefüge in mehrere Zonen unterteilt ist, welche abhängig von der jeweiligen lokalen Wärmezufuhr innerhalb der aufgetragenen Schicht unterschiedliche Phasenverhältnisse und Morphologien aufweisen. Speziell Stickstoff besitzt dabei einen wichtigen Einfluss auf die Phasenbildung der Duplexstähle. Eine ortsaufgelöste Analyse der Stickstoffverteilung im Schweißgefüge zeigt, dass sich Stickstoff im Gegensatz zu den substituierenden Legierungselementen Chrom, Nickel und Molybdän trotz der raschen Abkühlung fast vollständig im Austenit anreichert. Jedoch bilden sich innerhalb großer Ferritkörner bei Abkühlung aus der Schmelze Chromnitride. Gründe hierfür sind eine geringe Löslichkeit von Stickstoff im kubisch raumzentrierten Gitter sowie kurze Diffusionslängen.

Ein weiteres Arbeitspaket behandelt die technologische Charakterisierung des Schichtverbundes und speziell der Auftragsschichten. Vor allem die Korrosionsbeständigkeit der Auftragsschichten im Vergleich zu lösungsgeglühten Knetlegierungen spielt eine entscheidende Rolle. Hierbei kommen verschiedene Nachbehandlungen der auftragsgeschweißten Oberfläche wie spanendes Abtragen, Elektropolieren und Laserkonditionieren zum Einsatz, welche den Widerstand gegenüber Lochkorrosion teilweise erheblich erhöhen.

Außerdem erweisen sich im Test in angesäuerter kochender 25 %iger NaCl-Lösung alle zweiphasigen Legierungen beständig gegenüber Chlorid-induzierter Spannungsrisskorrosion.

Weiter zeigt die Untersuchung mechanischer Kennwerte ein- bzw. mehrlagiger Beschichtungen mittels angepasster Prüfung an Kleinproben die sehr guten Festigkeitswerte der Beschichtungen. Jedoch liegt die Kerbschlagzähigkeit unterhalb derer lösungsgeglühter Duplexstahl-Knetlegierungen. Der Widerstand gegenüber hydrodynamischem Strahlverschleiß liegt im Bereich lösungsgeglühter Knetlegierungen.

Abschließend wird mit der Entwicklung eines Scannerbasierten Schweißprozesses aufgezeigt, wie die Auftragsrate deutlich gesteigert werden kann. Hieraus ergeben sich Potentiale eines laserbasierten Beschichtungsprozesses im Hinblick auf Kostenersparnis und Ressourcenschonung.



## Abstract

The thesis describes the development of corrosion resistant layers on low-alloyed pressure vessel steel P265GH. The functional layers are produced by a low dilution laser cladding process. Depending on process parameters nearly defect free clads with a thickness of 1 to 2 mm and a porosity of less than 1 % are created. With a high energy density and a narrow melt pool on the surface of the substrate it is possible to reduce dilution to below 3 % without any misconnection.

The parameters of the laser cladding process are based on numerical calculations and were transferred to the available laser system. Laser power, process speed and powder feed rate are the main influencing factors. Besides that the geometrical alignment of the components is crucial for the shape of single tracks and layers.

For the build-up welding process, powder-metallurgical iron-based stainless steels with Cr/Ni-equivalents between 1,5 and 3,4 are used, resulting in microstructures with austenite fractions between 100 and 20 %. The rapidly solidified microstructure is divided in zones of different heat treatment. Dependent on local heat input, different phase ratios and morphologies form. Nitrogen has a particular influence on the phase evolution of the duplex stainless steels. A spatially resolved analysis of the welding microstructure shows that nitrogen, in contrast to the substitutional elements chrome, nickel and molybdenum, is strongly enriched in the austenitic phase. However, with the formation of large ferritic grains in the rapidly solidified zone, chromium nitrides precipitate. Reasons for that are the low solubility of nitrogen in the cubic body-centered lattice and short diffusion lengths due to rapid solidification.

In a further section, the technological properties of the layers are examined. A focus lies on the corrosion resistance of the clad layers in comparison to wrought alloys with the same chemical composition. Different kinds of post weld treatments such as milling, electro-polishing and laser conditioning were used. The resistance of the clad layers to localized corrosion was enhanced significantly. Besides that, all duplex stainless steel alloys are resistant to stress corrosion cracking in acidified boiling 25 % sodium chloride solution.

The analysis of the mechanical properties of single- or multi-layer claddings by using adapted test procedures for miniature specimen shows high proof strength and tensile strength. The toughness behaviour of the claddings is below that of solution annealed wrought duplex stainless steels. Apart from that, the claddings show similar resistance to hydrodynamic loading as solution annealed duplex stainless steels.

The development of a scanner-based cladding process shows how to enhance the deposition rate. This demonstrates the potential of a laser cladding process with regard to cost savings and preservation of resources.

## Abkürzungen und Formelzeichen

| <b>Abkürzungen</b>   | <b>Bezeichnung</b>  |
|----------------------|---|
| 3D                   | dreidimensional   |
| Ag/AgCl              | Silber/ Silberchlorid-Referenzelektrode                             |
| At.-%                | Atomprozentanteil   |
| Beraha II            | Ätzmittel   |
| Cr <sub>Aq</sub>     | Chrom-Äquivalent  |
| DSC                  | Differential Scanning Calorimetry                                   |
| DSS                  | Duplexstahl, duplex stainless steel                                 |
| EPMA                 | electron probe micro analysis, Mikrosonde                           |
| ESR                  | electron spin resonance   |
| Gew.-%               | Gewichtsprozentanteil   |
| HV                   | Härtewert nach Vickers  |
| IK                   | Interkristalline Korrosion  |
| LG                   | Lösungsgeglüht  |
| Lichtenegger & Blöch | Ätzmittel   |
| NaCl                 | Natriumchlorid  |
| Nd:YAG               | Neodym: Yttrium-Aluminium-Granat (Laser)                            |
| NHE                  | Normal-Wasserstoffelektrode   |
| Ni <sub>Aq</sub>     | Nickel-Äquivalent   |
| OES                  | Optical emissions spectroscopy                                      |
| PRE                  | pitting resistance equivalent                                       |
| PRE <sub>N</sub>     | pitting resistance equivalent unter Berücksichtigung von Stickstoff |
| PTFE                 | Polytetrafluorethylen, Teflon                                       |
| REM                  | Rasterelektronenmikroskop   |
| SG                   | Schweißgefüge   |
| SG                   | Schutzgas   |
| SiC 320              | Siliciumkarbid Schleifpapier, Körnung 320                           |
| SRD                  | atomic short range decomposition                                    |
| SRO                  | atomic short range ordering   |
| SSdP                 | Summen-Stromdichte-Potentialkurve                                   |
| TEM                  | Transmissionselektronenmikroskop                                    |
| V2A-Beize            | Ätzmittel   |
| Vol.-%               | Volumenprozentanteil  |
| WEZ                  | Wärmeinflusszone  |
| Wobble               | kreisende Relativbewegung zur Schweißspur                           |
| ZIGZAG               | gerade Relativbewegung lotrecht zur Schweißspur                     |
| Zone [A]             | rasch abgekühlte Gefügezone mit CrN Ausscheidungen                  |
| Zone [B]             | durch Wärmebehandlung austenitisch/ferritische Gefügezone           |
| ZTU                  | Zeit-Temperatur-Umwandlungs Diagramm                                |
| $\sigma_{\lambda q}$ | Sigma-Phasen Äquivalent   |

| Symbol                | Bezeichnung   | Einheit            |
|-----------------------|---|--------------------|
| $\mu$                 | Reibkoeffizient   | -                  |
| $1.E_i$               | erste Ionisierungsenergie                                     | eV                 |
| $2R_L$                | Laserstrahldurchmesser  | mm                 |
| $A$                   | Absortionskoeffizient   | -                  |
| $A_p$                 | Absortionskoeffizient Pulverpartikel                          | -                  |
| $\overline{A_p}(R_p)$ | durchschnittliche Querschnittsfläche eines Pulverpartikels    | mm <sup>2</sup>    |
| $A_v$                 | Kerbschlagarbeit  | J                  |
| $b$                   | Breite Schmelzbad   | mm                 |
| $c_N$                 | Konzentration der Stickstoffatome                             | At-%               |
| $c_p$                 | spezifische Wärmekapazität der Pulverpartikel                 | J/g K              |
| $D$                   | Diffusionskoeffizient   | mm <sup>2</sup> /s |
| $d$                   | mittlerer Korndurchmesser                                     | mm                 |
| $d$                   | Dicke der Platte  | mm                 |
| $d_y$                 | Spurversatz   | mm                 |
| $d_x$                 | Höhenversatz zwischen Schweißlagen                            | mm                 |
| $e_{Fl}$              | Flächenenergie  | J/mm <sup>2</sup>  |
| $E_{kin}$             | Kinetische Energie Feststoffe                                 | J                  |
| $e_s$                 | Streckenergie   | J/mm               |
| $\vec{e}_z$           | Richtungsvektor der Koordinate $z$ entlang der Strahlrichtung | 1                  |
| $f$                   | Frequenz  | Hz                 |
| $f_0$                 | Wechselwirkungsparameter von Fehlstellen                      | -                  |
| $F_g$                 | plastische Fließkraft   | kN                 |
| $F_m$                 | Maximalkraft  | kN                 |
| $f_p(\vec{r})$        | lokaler Volumenanteil der Pulverpartikel                      | %                  |
| $G$                   | Schubmodul  | GPa                |
| $g$                   | Erdbeschleunigung   | m/s <sup>2</sup>   |
| $G_R(\vec{r})$        | Rosenthal Gleichung   | K/W                |
| $h_{eff}$             | effektive Höhe Schweißspur                                    | mm                 |
| $h_p(t, R_p)$         | spezifische Enthalpie eines Partikels                         | J/g                |
| $i_{pas}$             | Passivierungsstromdichte                                      | mA/cm <sup>2</sup> |

|                        |  |                     |
|------------------------|--|---------------------|
| $J$                    | Gesamtmassenstrom  | g/s                 |
| $j_E^0(x, y)$          | ursprüngliche Energiedichte des Laserstrahls             | W/mm <sup>2</sup>   |
| $\vec{j}_E^L(\vec{r})$ | abgeschwächte Energiedichte des Laserstrahls             | W/mm <sup>2</sup>   |
| $\vec{j}_M(\vec{r})$   | Dichte des Massenstroms                                  | g/mm <sup>3</sup> s |
| $\vec{j}_E^P(\vec{r})$ | Energiestromdichte des Pulverstrahls                     | W/mm <sup>2</sup>   |
| $k$                    | Einflussfaktor von Randbedingungen an Plattenoberflächen | -                   |
| $L_m$                  | latente Schmelzwärme                                     | J/g                 |
| $m$                    | Exponent für die Streuung                                | -                   |
| $Ma$                   | Marangoni-Zahl   | -                   |
| $\dot{m}_p$            | Massenstrom Pulverpartikel                               | g/min               |
| $n_p$                  | Anzahl der Pulverpartikel                                | -                   |
| $\vec{P}_D$            | Raumvektor Pulverstrahl/Substrat                         | mm                  |
| $\vec{P}_{D0}$         | Raumvektor Verbindungslinie von Düsenmittelpunkt         | mm                  |
| $p_{Fl}$               | Flächenleistung  | m <sup>2</sup> /h   |
| $P_L$                  | Laserleistung  | W                   |
| $\vec{P}_L$            | Raumvektor Laserstrahl/Substrat                          | mm                  |
| $p_{LD}$               | Schutzgas-Vordruck Laserdüse                             | bar                 |
| $p_{PD}$               | Schutzgas-Vordruck Pulverdüse                            | bar                 |
| $p_{PF}$               | Schutzgas-Vordruck Pulverförderer                        | bar                 |
| $Pr$                   | Prandtl-Zahl   | -                   |
| $q$                    | Charakteristischer Wert der Marangoni-Strömung           | -                   |
| $q_3$                  | 3D-Energiedichte-Verteilung                              | W/mm <sup>3</sup>   |
| $r$                    | charakteristische Länge des Schmelzbades                 | mm                  |
| $\vec{r}_0$            | Raumvektor Auftreffpunkt Werkstückoberfläche             | mm                  |
| $R_s; R_{y0,2}$        | Dehngrenze   | MPa                 |
| $R_m$                  | Zugfestigkeit  | MPa                 |
| $\vec{r}_N$            | Raumvektor Düsenmittelpunkt                              | mm                  |
| $r_p$                  | Radius Pulverpartikel                                    | mm                  |
| $\vec{r}(t)$           | Richtungsvektor Partikel                                 | mm                  |
| $S_p(R_p)$             | Oberfläche eines Pulverpartikels                         | mm <sup>2</sup>     |
| $t$                    | Zeit   | s                   |

|                    |   |                     |
|--------------------|---|---------------------|
| $t_{12/8}$         | Abkühldauer zwischen 1200°C und 800°C                 | s                   |
| $T_P^i$            | Anfangstemperatur des Partikels                       | °C                  |
| $T_m$              | Schmelztemperatur                                     | °C                  |
| $T_P$              | Temperatur Pulverpartikel                             | °C                  |
| $T_U$              | Umgebungstemperatur                                   | °C                  |
| $T_v$              | Vorwärmtemperatur                                     | °C                  |
| $U_D$              | Durchbruchpotential                                   | mV                  |
| $v$                | Vorschub  | mm/s                |
| $V_E$              | energiebezogene Verschleißrate                        | mm <sup>3</sup> /kJ |
| $\dot{V}_{LD}$     | Schutzgas-Volumenstrom Laserdüse                      | NL/min              |
| $v_m$              | Geschwindigkeit der Marangoni-Strömung                | m/s                 |
| $v_p$              | Pulverpartikelgeschwindigkeit                         | m/s                 |
| $\overline{V}_P$   | durchschnittliches Volumen der Pulverpartikel         | mm <sup>3</sup>     |
| $w_i$              | Verteilungskoeffizient                                | -                   |
| $W(R_P)$           | Weibull-Verteilung der Partikelgrößen                 | 1/mm                |
| $x$                | Koordinate entlang der Schweißspur                    | mm                  |
| $x_l$              | Diffusionslänge                                       | mm                  |
| $y$                | Koordinate quer zur Schweißspur, parallel zu Substrat | mm                  |
| $z$                | Koordinate lotrecht zu Schweißspur und Substrat       | mm                  |
| $z_0$              | Koordinate z bei Werkstückoberfläche                  | mm                  |
| $a$                | Wärmeübergangskoeffizient                             | W/m <sup>2</sup> K  |
| $\Delta f$         | Defokussierung  | mm                  |
| $\delta_G$         | Dichte Schutzgas bei Normbedingungen                  | kg/m <sup>3</sup>   |
| $\Delta m$         | Massenverlust   | g                   |
| $\Delta_m$         | Eindringtiefe der Marangoni-Strömung                  | mm                  |
| $\Delta\sigma$     | Unterschied der Oberflächenspannung                   | g/s <sup>2</sup>    |
| $\varepsilon_{ib}$ | Emissionsgrad der Partikeloberfläche                  | -                   |
| $\eta_L$           | Laserwirkungsgrad                                     | -                   |
| $\eta_P$           | Pulvernutzungsgrad                                    | %                   |
| $\Theta$           | Heaviside Funktion                                    | -                   |
| $\vartheta$        | Streuwinkel   | rad                 |
| $\kappa$           | Temperaturleitzahl                                    | mm <sup>2</sup> /s  |

|               |   |                                  |
|---------------|---|----------------------------------|
| $\lambda$     | Wärmeleitfähigkeit                        | W/m K                            |
| $\lambda_L$   | Laserwellenlänge                          | nm                               |
| $\rho_p$      | Dichte Pulverpartikel                     | g/cm <sup>3</sup>                |
| $\sigma_{sb}$ | Stefan-Boltzmann-Konstante                | W/mm <sup>2</sup> K <sup>4</sup> |
| $\chi$        | kinematische Viskosität                   | mm <sup>2</sup> /s               |
| $\kappa$      | Paramter Vergleich Werkstoffkombinationen | -                                |

| <b>Phasen</b> | <b>Bezeichnung</b>                                  |
|---------------|---|
| $Cr_2N$       | hexagonales Chromnitrid                             |
| $CrN$         | kubisch raumzentriertes Chromnitrid                 |
| $M_{23}C_6$   | Mischkarbid   |
| $a$           | kubisch raumzentrierte alpha-Phase                  |
| $a'$          | chromreiche kubisch raumzentrierte alpha-Phase      |
| $\gamma$      | kubisch flächenzentrierte gamma-Phase               |
| $\gamma_2$    | sekundäre kubisch flächenzentrierte gamma-Phase     |
| $\gamma_3$    | tertiäre kubisch flächenzentrierte gamma-Phase      |
| $\delta$      | kubisch raumzentrierte alpha-Phase, primär erstarrt |
| $\varepsilon$ | kupferreiche Epsilon-Phase                          |
| $\sigma$      | intermetallische Sigma-Phase                        |
| $\chi$        | intermetallische Chi-Phase                          |





## 1 Einleitung

Themen der Ressourceneffizienz korrelieren heute zunehmend mit der Fragestellung bezüglich kostengünstiger Rohstoffe. Im Fall der korrosionsbeständigen Stähle hat dies zur Verbreitung von Duplexstählen („duplex stainless steels“, DSS) geführt. Ein großer Vorteil dieser Werkstoffgruppe ist der im Vergleich zu den austenitischen korrosionsbeständigen Stählen geringe Gehalt an Nickel. In den Jahren 2006 bis 2007 bewegte sich der Nickel-Preis zwischen 15.000 US\$/t und 53.000 US\$/t und befindet sich derzeit bei ca. 18.000 US\$/t (Stand 12/2012) [1]. Hierdurch erlangten Duplexstähle mit ihrem vergleichsweise geringen Nickelgehalt von 1,5 bis 9 Gew.-% einen Kostenvorteil. Diese Kostenvorteile führten kombiniert mit den sehr guten mechanischen Eigenschaften und einer Korrosionsbeständigkeit im Bereich vergleichbar hoch legierter Austenite zur Verbreitung der Duplexstähle mit zweistelligen Wachstumsraten. Vor allem ihre Beständigkeit gegenüber Chlorid-induzierter Spannungsrisskorrosion stellt einen entscheidenden Vorteil dieser Stahlgruppe gegenüber rein austenitischen korrosionsbeständigen Stählen dar. Die Gefahr von intermetallischen Ausscheidungen bei unsachgemäßer Wärmebehandlung und Problemen bei Schweißvorgängen ein akzeptables Phasenverhältnis zu erzielen, stellt häufig noch ein Hindernis für den Einsatz der Duplexstähle dar.

Neben Bauteilen aus korrosionsbeständigem Guss- und Schmiedematerial bekommen beschichtete Komponenten eine immer größere Bedeutung. Der Begriff der funktionellen Oberflächen vereint eine Vielzahl von Verfahren und Werkstoffverbunden, die technologische Eigenschaften auf metallischen Bauteilen gezielt nur auf der Oberfläche zur Verfügung stellen. Zusätzlich zu rein technischen Gründen können funktionelle Oberflächen, und hier im Besonderen Korrosionsschutzschichten, auch auf der Kostenseite sinnvoll sein.

Chemische und physikalische Verfahren liefern typischerweise bei sehr guter Qualität eher dünne Schichten im Bereich zwischen 1 und 100  $\mu\text{m}$ . Spritzverfahren bieten hohe Auftragsraten und Schichtdicken, jedoch geht dies häufig einher mit erhöhter Porosität. Vor allem entsteht bei diesen Verfahren keine durchgehende metallische Bindung zwischen Substrat und Schicht. Schweißverfahren hingegen erzeugen eine stoffschlüssige Verbindung. Jedoch entsteht bei konventionellen Verfahren eine starke Durchmischung von Auftrags- und Substratwerkstoff. Für eine qualitativ hochwertige, dichte und

aufmischungsarme Funktionsschicht steht das Laserauftragschweißen mit mittleren Auftragsraten und Schichtdicken zur Verfügung.

Auf der Leit-Messe „Laser- World of Photonics“ bieten nahezu alle namhaften Hersteller und Dienstleister der Lasermaterialbearbeitung Lösungen zum Thema Laserauftragschweißen an. Heute können komplexe 3D-Bauteile mit dem Laser beschichtet und in einer Aufspannung mechanisch nachbearbeitet werden [2]. Mit immer höheren verfügbaren Laserleistungen und steigenden Auftragsraten setzt sich dieses Verfahren zunehmend am Markt durch. Vor allem Nickel-Basis-Werkstoffe kommen hierfür zum Einsatz. Es existiert lediglich eine Veröffentlichung zum Laserauftragschweißen von Duplexstählen (1.4462). Diese Arbeit aus dem Jahr 1999 behandelt das Schweißgefüge und die Korrosionsbeständigkeit der erzeugten Auftragsschichten [3]. Welche chemische Zusammensetzung für einen Laser-basierten Beschichtungsprozess sinnvoll ist, und welche Verfahrensparameter geeignet sind, um einen effizienten Auftragsprozess zu realisieren soll in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden.

## 2 Stand der Technik

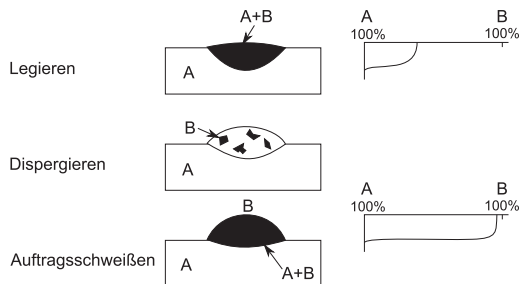
### 2.1 Laserbasierte Oberflächenbeschichtungsverfahren

Laserbasierte Oberflächenbeschichtungsverfahren können in drei Verfahrensvarianten untergliedert werden [4]. Eine Abgrenzung des vorgestellten Beschichtungsprozesses erfolgt hauptsächlich durch das Verhältnis von zugeführtem Beschichtungsmaterial zu aufgeschmolzenem Substratvolumen.

#### Dispergieren

Das feine, gleichmäßige Verteilen eines Stoffes A in einem Stoff B wird als Dispergieren verstanden (Abbildung 1). Beim Laserdispergieren wird der oberflächennahe Bereich eines Substrats aufgeschmolzen und ein meist pulverförmiger Zusatzwerkstoff in die Schmelze eingebracht. Durch die rasche Abkühlung und Erstarrung der Schmelze infolge der lokalen und damit relativ geringen Wärmebringung entsteht ein Bereich mit Partikeln die in eine metallische Bindematrix eingelagert sind. Je nach Art der Partikel, des Substratmaterials und der Energiezufuhr werden die Partikel unterschiedlich stark angeschmolzen. Grundsätzlich muss der Schmelzpunkt der eingebrachten Partikel höher als der des Grundwerkstoffes.

Beispielsweise wird bei der Titanlegierung Ti-6Al-4V durch Dispergieren mit Diboriden der Einsatz in verschleißgefährdeten Medien mit geringer Reduktion der Korrosionsbeständigkeit ermöglicht. Wichtige Einflussfaktoren für eine optimale Randschicht sind die Größe der Pulverpartikel sowie die Streckenenergie, also das Verhältnis von Laserleistung zu Vorschubgeschwindigkeit [5].



**Abbildung 1: Schichtaufbau und chemische Zusammensetzung beim Laserlegieren, -dispergieren und -auftragsschweißen nach Toyserkani et al. [6]**

## Legieren

Beim Laser-Legieren kommt es zu einer fast vollständigen Auflösung des Auftragswerkstoffs und einem Vermischen mit dem Substratwerkstoff (Abbildung 1). Die Zielsetzung ist eine Änderung der chemischen Zusammensetzung der bereits vorhandenen Randschicht [7].

Häufig werden beim Laserlegieren gasförmige Zusatzwerkstoffe wie  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  oder  $\text{NO}_2$  verwendet. Dabei reagieren die gasförmigen Zusätze direkt mit dem Grundwerkstoff. Typische Anwendungsfälle für das Laserlegieren sind das partielle Auflegieren oberflächennaher Bauteilbereiche zur Erhöhung der Beständigkeit gegenüber abrasivem Verschleiß und/oder Korrosion. Beispielsweise kann durch das Laserlegieren von Titan mit Stickstoff (Lasergaslegieren) die Härte und Verschleißbeständigkeit der Randschicht durch die Bildung von TiN deutlich erhöht werden [8]. Detaillierte Ausführungen und eine Übersicht über die Möglichkeiten zum Modifizieren von Bauteiloberflächen aus Titanlegierungen gibt Kolbe [5].

## Auftragsschweißen

Im Gegensatz zum Dispergieren und Legieren wird beim Auftragsschweißen die oberflächennahe Randschicht eines Substrates mittels Laserstrahl aufgeschmolzen und Zusatzwerkstoff in Form von Draht oder Pulver zugeführt. Ziel ist eine möglichst geringe Aufmischung mit dem Grundwerkstoff. Nach heutigem Stand der Technik liegt der erzielte Aufmischungsgrad zwischen 5 % und 20 %, wobei durch optimierte Parameter ein Aufmischungsgrad  $< 5$  % prozesssicher hergestellt werden kann [7]. Dies stellt einen Vorteil gegenüber konventionellen Auftragsschweißverfahren dar, welche typische Aufmischungsgrade von  $\geq 5$  % beim Plasma-Pulver-Auftragsschweißen oder sogar 30-50 % beim Metall-Aktivgas-Schweißen aufweisen [9]. Das laserbasierte Auftragsschweißen wird im Folgenden näher beschrieben und charakterisiert.

### 2.1.1 Verfahrensmöglichkeiten Laserstrahlbeschichten

Das Laserauftragsschweißen ist eine interdisziplinäre Technologie, die Lasertechnologie, computergestützte Planungssysteme und Herstellungsmethoden, die Robotik, Sensortechnik und werkstoffkundliche Aspekte wie die Pulvermetallurgie umfasst. Über eine laserbasierte Wärmequelle wird eine dünne Schicht mit speziellen Eigenschaften auf ein Substrat aufgebracht. Hierbei kann die aufgebrachte Schichtdicke zwischen 0,05 und 2 mm liegen [6].

Neben dem einfachen Schichtaufbau mit einer Höhe von maximal 2 mm kann das Verfahren durch mehrere übereinander liegende Schichten auch Bereiche des Rapid Prototyping abdecken. Dies eröffnet die Möglichkeit, komplexe Bauteile durch kontinuierlichen schichtweisen Auftrag herzustellen. Heutige Anwendungen des Laserstrahlauftragsschweißens finden sich v.a. in drei Bereichen. Dem Beschichten, dem Rapid Prototyping (schnelle Prototypenfertigung) und der Reparatur von beschädigten Bauteilen. Die vielfältigen Einsatzgebiete haben dazu geführt, dass für den Prozess des Laserauftragsschweißens mehrere Bezeichnungen verwendet werden. Für die Herstellung einer Randschicht existieren neben „laser cladding“ beispielsweise die Begriffe „laser coating“ [10], „laser powder deposition“ [11] oder „laser surfacing“ [12]. Für Rapid Prototyping Anwendungen existieren die Begriffe „selective laser sintering of metals“ [13] oder „direct laser metal sintering“ [14]. Von Toyserkani et al. wurde eine Übersicht über die verwendeten Begriffe erstellt [6].

### **Reparaturschweißen**

Laserauftragsschweißen wird für die Reparatur von hochwertigen Bauteilen wie Werkzeugen oder Turbinenschaufeln genutzt. Speziell bei teuren Druckgrusswerkzeugen macht bei der Endbearbeitung zu viel abgetragenes Material das gesamte Werkzeug unbrauchbar. Nachträglicher Materialauftrag und entsprechende Nacharbeit ermöglichen für solche Bauteile eine Wiederverwendung. Hier können andere Schweißverfahren oft nicht angewendet werden, da ein zu hoher Energieeintrag Verformungen im Werkzeug hervorrufen. Die hohen Kosten des Laserauftragsschweißens liegen bei solch teuren Komponenten deutlich unter den Kosten eines Werkzeugneubaus. Ein anderer Bereich, in dem Laserauftragsschweißen eine wichtige Rolle spielt, ist die Reparatur von Turbinenschaufeln. Diese sind sehr hohen thermischen und mechanischen Belastungen in oftmals aggressiven Medien ausgesetzt und somit einer Reihe von Schädigungsmechanismen unterworfen. Daraus folgende Wartungs- und Reparaturmaßnahmen können im Bereich mehrerer hunderttausend Euro liegen. Hier bietet eine Reparatur mittels Laserauftragsschweißen entsprechender Nickel- oder Titanbasislegierungen und anschließender Endbearbeitung eine wettbewerbsfähige Alternative [15].

### **Rapid Prototyping**

Neben der Reparatur von Bauteilen stellt das Rapid Prototyping (RP) und das Rapid Tooling (RT) ein weiteres wichtiges Anwendungsfeld des Laserauftragsschweißens dar. Ziel ist die flexible und schnelle Herstellung von meist komplexen Geometrien. Die Einzelteilfertigung von z.B. Formen, Gesenken

oder Entwicklungsprototypen wird v.a. von hochspezialisierten Formen- und Werkzeugbauern mittels CNC-Bearbeitung und Elektroerodierverfahren ausgeführt. Diese konventionellen Verfahren haben den Nachteil sehr hoher Kosten und vergleichsweise langer Fertigungszeiten. Somit nimmt in den letzten Jahren der Anteil von RP und RT Verfahren kontinuierlich zu. Die Hersteller von Formwerkzeugen und Prototypen können mit geringem Zeit- und Kostenaufwand komplexe und hochwertige Produkte herstellen. Hierbei ist auch die Fertigung eines Bauteils aus unterschiedlichen Werkstoffen möglich [16].

Eine Spezialanwendung dieser Technik ist das „Micro-Cladding“. Durch den Energieeintrag über kurze Laserpulse im ns-Bereich können extrem kleine Geometrien ( $<100\ \mu\text{m}$ ) mit einem Aspektverhältnis von bis zu 1:20 und einer lateralen Auflösung von  $20\ \mu\text{m}$  generiert werden [17].

### **Erzeugung einer Randschicht**

Der dritte wichtige Einsatzbereich des Laserauftragschweißens ist das Beschichten eines Substratwerkstoffes mit einer im Verhältnis dünnen Auftragschicht. Diese Schicht verändert die Oberflächeneigenschaften des Bauteils. Es entsteht eine dichte und meist porenfreie Schicht die eine feste metallische Bindung zum Grundmaterial besitzt. So werden die Oberflächeneigenschaften des Substrats durch die des Auftragswerkstoffes ersetzt. Dies ermöglicht Materialverbunde die z.B. Eigenschaften wie hohe Festigkeit mit exzellenter Korrosionsbeständigkeit kombinieren. Andererseits können Kosten eingespart werden, da ein günstiger Substratwerkstoff mit einer Auftragschicht veredelt werden kann. Die Hauptanwendungsbereiche liegen in der Automobilindustrie, der Luftfahrtbranche und im Medizinbereich. Dort werden v.a. Nickel-Basis-Superlegierungen und Kobalt-Basislegierungen aufgeschweißt [18] [19]. Auch werden häufig Schweißpulver aus gebundenen Hartstoffen wie WC-Co eingesetzt, die eine deutliche Steigerung der Verschleißbeständigkeit bewirken [20]. Als Verbindung von hoher Korrosions- und Verschleißbeständigkeit stehen auftragsgeschweißte Schichten aus Triplex-Stählen [21].

Neben den verschiedenen Einsatzbereichen lässt sich die Erzeugung einer Randschicht in zwei Herstellmethoden, dem ein- bzw. zweistufigen Prozess, untergliedern.

Beim zweistufigen Prozess wird zunächst Auftragsmaterial in Pulver- oder Pastenform auf das Substrat aufgebracht. In einem zweiten Prozessschritt schmilzt ein Laserstrahl das Auftragsmaterial auf. Im einstufigen Prozess laufen diese beiden Schritte gleichzeitig ab. Das Material wird direkt in das Schmelzbad

eingbracht, das der Laserstrahl erzeugt. Das Auftragsmaterial liegt hierbei seltener als Paste, häufiger als Draht, Band oder Pulver vor [22]. In einer vergleichenden Studie zwischen Draht- und Pulverzuführung werden als Vorteile der Drahtzuführung eine höhere Auftragsrate und ein besserer Material-Nutzungsgrad genannt [23]. Zur Gewährleistung eines stabilen Prozesses ist eine sehr präzise Positionierung des Drahtes zur Substratoberfläche und dem Laserstrahl notwendig [24]. Auch bei Band-förmigem Auftragsmaterial stellt die exakte Zuführung eine Herausforderung dar, wobei in Abhängigkeit von der Laserleistung und den verwendeten Optiken –z.B. Linienfokus- deutlich höhere Auftragsleistungen erzielt werden können. Für draht- oder bandförmige Auftragsmaterialien gibt es jedoch nur eine stark begrenzte Werkstoffauswahl.

### **Koaxialer – lateraler Beschichtungsprozess**

Die Zuführung von Auftragsmaterial in Pulver-Form wird grundsätzlich in koaxiales und laterales Laserauftragschweißen unterteilt. Koaxial bedeutet in diesem Zusammenhang das Einblasen des Zusatzmaterials nahezu entlang der Strahlachse des Lasers. Bei der lateralen Zuführung wird das Pulver seitlich in die Wechselwirkungszone eingebracht. Ein Vorteil beider Verfahren ist die relativ breite Materialpalette. Nicht aufgeschmolzenes Pulver, das die Wechselwirkungszone wieder verlässt, führt zu einem schlechten Nutzungsgrad. Mit gut abgestimmten Parametern werden Pulvernutzungsgrade von bis zu 95 % erzielt [25]. Im Vergleich zu Draht oder Band besitzt das Laser Cladding mit Pulver üblicherweise eine geringere Auftragsrate. Diese kann jedoch durch geeignete Methoden deutlich gesteigert werden. Dazu zählen das Vorwärmen des Substratmaterials oder des Auftragsmaterials sowie eine zusätzliche induktive Wärmequelle. Hiermit können durch die Verringerung der Abkühlgeschwindigkeit und folglich der inneren Spannungen auch rissempfindliche Werkstoffe bearbeitet werden [26]. Eine gesteigerte Auftragsrate und Schweißbahnbreite lässt sich bei der lateralen Pulverzuführung auch durch eine Rechteckdüse mit linienförmigem Laserstrahl erzielen [25].

Für viele Anwendungen des Laserauftragschweißens ist eine hohe Flexibilität erforderlich. So ist bei der Reparatur von dreidimensionalen Werkstücken häufig nicht nur ein richtungsunabhängiger Beschichtungsprozess, sondern auch das Schweißen in Zwangslagen gefragt. Hier ist besonders die koaxiale Pulverzuführung vorteilhaft, da sie richtungsunabhängig und für Zwangslagen geeignet ist. Wird das Pulver lateral zugeführt ist zwar eine Beschichtung in Zwangslage, aber nur in eine Richtung möglich. Für Draht und Band kann es beim Abschmelzen des Materials in Zwangslage durch die Schwerkraft zum Abreißen des Schmelze-

films kommen [27]. Auch ist ein richtungsunabhängiger Auftragsprozess bei Draht nur mit aufwendiger Prozesstechnik, wie z.B. einem Dreistrahl-Optik-System, möglich [25].

Tabelle 1 zeigt eine Übersicht der wichtigsten Arten der Materialzuführung und deren Vor- und Nachteile in Bezug auf die verfügbare Werkstoffpalette, deren Materialnutzungsgrad, maximale Auftragsleistung und Flexibilität. Industriell am häufigsten Verwendung finden aktuell Pulver-basierte Lösungen. Für die koaxiale Pulverzufuhr spricht besonders die hohe Flexibilität, für die laterale Pulverzufuhr der einfache und robuste Aufbau der Systemkomponenten.

Trotz der erwähnten vielfältigen Möglichkeiten, die das Laserauftragschweißen für viele Industriezweige bietet, ist seine Anwendung bisher begrenzt. Dies liegt v.a. an den relativ hohen Kosten und einer geringen Prozessgeschwindigkeit. Durch den Einsatz von immer effizienteren und günstigeren Strahlquellen wie dem Hochleistungsdioden- und Faserlaser wird diese Technik jedoch konkurrenzfähiger. Mit Laserleistungen von bis zu 15 kW und zusätzlicher induktiver Wärmequelle sind in Zukunft Auftragsleistungen von bis zu 30 kg/h, also im Bereich des Plasma-Pulver-Auftragsschweißens möglich [28]. Zu einer steigenden Rentabilität des Prozesses tragen auch die ständig steigenden Rohstoff- bzw. Legierungskosten bei.

**Tabelle 1: Vergleich der Eigenschaften der wichtigsten Arten der Materialzuführung beim Laserauftragschweißen**

|                  | Werkstoffe | Materialnutzung | Auftragsleistung    | Flexibilität        |
|------------------|------------|-----------------|---------------------|---------------------|
| Draht            | -          | +               | +                   | - (+ <sup>1</sup> ) |
| Band             | -          | +               | ++                  | -                   |
| Pulver (koaxial) | +          | -               | - (+ <sup>2</sup> ) | ++                  |
| Pulver (lateral) | +          | -               | - (+ <sup>3</sup> ) | +                   |

<sup>1</sup> Mehrstrahl-Optikkonzept (Laser-Draht-Schweißkopf)

<sup>2</sup> System mit zusätzlicher induktiver Wärmequelle (COAXpowerline) ++ sehr gut + gut - schlecht

<sup>3</sup> linienförmige Strahlquelle und Pulverdüse (vgl. COAX11,square)

Der folgende Abschnitt gibt eine Übersicht über wichtige Prozesseinflüsse und deren Zusammenhänge. Weiter sind Ansätze für einen möglichst effizienten Auftragsprozess dargestellt.



## 2.1.2 Prozesseinflüsse

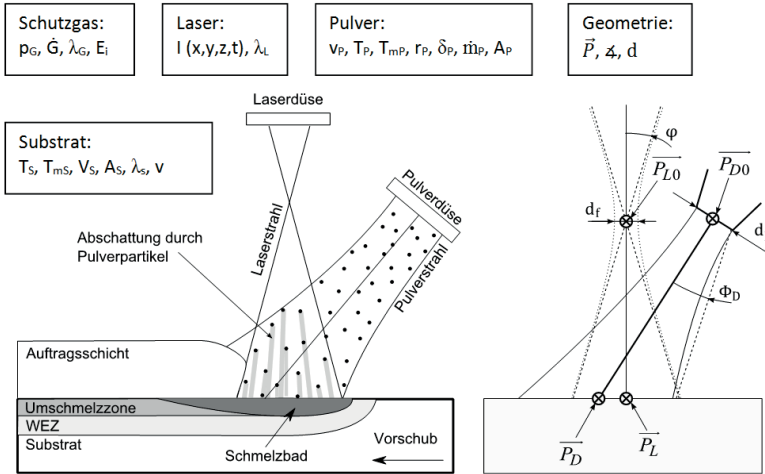
Das Laserauftragschweißen mit lateraler Zufuhr des pulverförmigen Zusatzwerkstoffs ist abhängig von dem verwendeten Substratmaterial, der Laserquelle, dem Pulvermaterial, der Prozessatmosphäre und der geometrischen Ausrichtung aller Komponenten. Zum besseren Verständnis der Auswirkungen einzelner Parameter kann der Prozess folgendermaßen beschrieben werden. Quantitative Zusammenhänge folgen in Abschnitt 2.1.3.

Der Pulverstrahl wird über die Pulverdüse seitlich in Vorschubrichtung auf die Substratoberfläche befördert (Abbildung 2). Sobald Laserstrahlung emittiert wird, tritt diese Strahlung in Wechselwirkung mit dem Pulverwerkstoff und dem Substrat. Einen Teil der Energie absorbieren die Pulverpartikel direkt, was zur Erwärmung oder teilweise Aufschmelzen des Pulverwerkstoffes führt. Ein weiterer Teil der Energie trifft auf das Substratmaterial und erzeugt bei ausreichend großer Energie ein Schmelzbad auf dessen Oberfläche. Sobald nun Pulverpartikel auf dieses Schmelzbad treffen und in dieses eintreten, schmelzen die Partikel auf und bilden nach dem Abkühlen die Auftragschicht. Durch die Bewegung in Vorschubrichtung resultiert somit ein kontinuierlicher Materialauftrag. Ein flächiger Auftrag entsteht durch mehrere nebeneinander angeordnete Schweißspuren die sich zu einem gewissen Grad überlappen. Benötigt man größere Schichtdicken können mehrere Lagen übereinander aufgebracht werden.

### Pulver

Die Beschreibung der Einflüsse des verwendeten Pulverwerkstoffes erfolgt anhand einiger wichtiger Parameter (siehe auch Abbildung 2). Nach Verlassen der Düse durchquert das Auftragspulver den Laserstrahl und trifft nach einer gewissen Wechselwirkungsdauer auf das Substratmaterial. Hierbei wird ein Teil der Laserstrahlung absorbiert. Die Höhe des absorbierten Anteils hängt von der Partikelgeschwindigkeit  $v_p$ , dem Partikelradius  $r_p$  und dem Pulvermassenstrom  $\dot{m}_p$  ab. Durch die Pulverpartikel tritt eine Abschattung einiger Bereiche des Substratwerkstoffes auf (vgl. Abbildung 2, links). Für den Ablauf des Prozesses muss genügend Energie durch den Pulverstrom transmittiert werden um ein Schmelzbad auf dem Substrat zu erzeugen. In Abbildung 3 ist der berechnete Transmissionsgrad der Laserstrahlung in Abhängigkeit des Pulvermassenstroms am Beispiel von Stellite-Pulver, einer Cobalt-Basis-Legierung, dargestellt. Für Stellite-Pulver mit einer Partikelgeschwindigkeit von 2 m/s sinkt der Transmissionsgrad  $T$  für einen Partikeldurchmesser von 20  $\mu\text{m}$  von 0,92 bei einem Pulvermassenstrom  $\dot{m}_p$  von 5 g/min auf 0,54 bei einem Pulvermassen-

strom  $\dot{m}_p$  von 30 g/min [29]. Die Absorption steigt also um fast 40 %. Dieser Effekt schwächt sich mit steigendem Partikeldurchmesser ab. So beträgt der Unterschied bei einem Durchmesser von 100  $\mu\text{m}$  nur noch ca. 10 %.



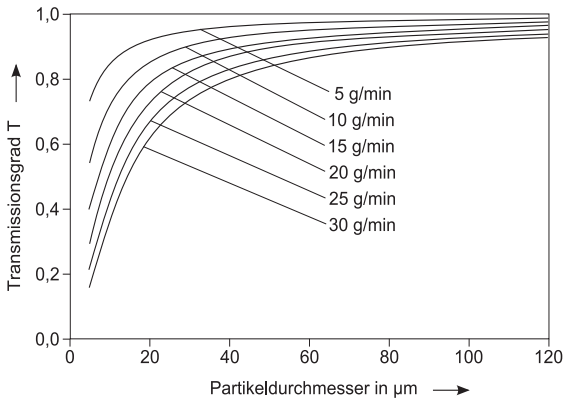
**Abbildung 2: Prinzip des lateralen Laserauftragschweißens und wichtige Einflussparameter (links) und geometrische Punkte (rechts)**

## Laserstrahlquellen

Welchen Anteil der Laserenergie die Pulverpartikel tatsächlich aufnehmen hängt von mehreren Faktoren ab. Der abgeschattete Anteil der Laserenergie kann zum Einen von den Partikeln direkt absorbiert, zum Anderen reflektiert und gestreut werden. Der direkt absorbierte Anteil ist abhängig vom Absorptionskoeffizienten des Pulvers  $A_p$ . Der reflektierte und gestreute Anteil kann über Mehrfachreflexionen wiederum zu einer Erhöhung der Pulvertemperatur  $T_p$  führen.

Mit wenigen Ausnahmen steigt der Absorptionskoeffizient von Metallen mit sinkender Laser-Wellenlänge  $\lambda_L$ . Somit führt eine kürzere Wellenlänge der Laserenergie zu geringeren Verlusten durch Streuung und Reflexion sowohl im Auftragspulver als auch im Substratwerkstoff. Kommerziell erhältliche Laserquellen im multi-kW Bereich bewegen sich zwischen Wellenlängen von 800 bis 950 nm (Diodenlaser), 1064 nm (Nd:YAG), 1070 nm (Yb:YAG Faserlaser) und 10.600 nm ( $\text{CO}_2$ -Laser). Die verschiedenen Laserquellen besitzen sehr unterschiedliche Wirkungsgrade  $\eta_L$ , was sich über den Stromverbrauch auch deutlich auf die Betriebskosten einer Anlage auswirkt. Für  $\eta_L$

erreichen Faser- und Diodenlaser die besten Werte von bis zu 35 %. Hierdurch steigt die Prozesseffizienz im Vergleich zum CO<sub>2</sub>- und Nd:YAG-Laser.



**Abbildung 3: Berechneter Transmissionsgrad von Laserstrahlung an Pulverpartikeln ( $v_p=2$  m/s;  $d_L=6$  mm;  $I_w=3$  mm; Material: Stellite) nach [29]**

Ein weiterer entscheidender Punkt für die Auswahl einer geeigneten Laserquelle ist die maximale Ausgangsleistung  $P_{\max}$ . Je höher diese ist, desto mehr Auftragsleistung kann bei gut eingestellten Prozessen erzeugt werden. Heutige Auftragserschweißanwendungen arbeiten mit einem  $P_{\max}$  von 8 kW [30]. Von Vorteil für den Prozess, v.a. in Bezug auf die Flexibilität durch Roboter-geführte Systeme, ist die Glasfasergängigkeit der Laserstrahlung. Als Einzige der vorgestellten Strahlquellen ist der CO<sub>2</sub>-Laser nicht glasfasergängig. Eine Zusammenfassung von Vor- und Nachteilen der für das Laserauftragserschweißen geeigneten Laserarten zeigt Tabelle 2.

**Tabelle 2: Vor- und Nachteile wichtiger Laserarten mit maximaler Leistung  $P_{\max}$  und Laserwirkungsgrad  $\eta_L$**

|                           | $P_{\max}$ | $\eta_L$ | Vorteile   | Nachteile  |
|---------------------------|------------|----------|--|--|
| CO <sub>2</sub>           | 20 kW      | 10-20 %  | hohe Strahlqualität                                | nicht glasfasergängig<br>wartungsintensiv<br>große Wellenlänge |
| Nd:YAG<br>(lampengepumpt) | 4 kW       | 1-5 %    | glasfasergängig                                    | wartungsintensiv<br>schlechte Strahlqualität                   |
| Faserlaser (FL)           | 30 kW      | 20-35 %  | hohe Strahlqualität<br>glasfasergängig             | kostenintensiv in<br>Anschaffung                               |
| Diodenlaser<br>(HPDL)     | 16 kW      | 25-35 %  | geringer Bauraum<br>wartungsarm<br>glasfasergängig | schlechte Strahlqualität                                       |

## Intensitätsverteilung der Laserstrahlung

Ein weiterer systemtechnisch bedingter Faktor ist die Intensitätsverteilung entlang der Strahlachse, das Strahlprofil  $I(x, y, z, t)$ . Zur Ausbildung eines Schmelzbades ist eine bestimmte Energiemenge nötig. Nur in Bereichen in denen der Laserstrahl hohe Intensitäten bereitstellt kommt es zum Aufschmelzen und nach Einbringen eines Schweißpulvers zu einem Auftrag. Die Strahlprofile hängen von Art und Leistung der Laserstrahlung und den verwendeten optischen Komponenten ab.

Die Abbildung 4 zeigt mögliche Strahlprofile. Vorteilhaft für das Laserauftragschweißen ist ein möglichst homogenes Schweißbad. Während bei einem Gauss-förmigen Strahlprofil ein starkes Energiedichte-Maximum auftritt, was zu einem tiefen schmalen Schmelzbad führt, bietet ein „Top hat“ Profil ein Plateau-artiges Energiedichte-Maximum. Durch geeignete optische Komponenten ist es möglich, diese Verteilungen in einer Achse zu strecken. Dadurch entstehen linienförmige und rechteckige Intensitätsverteilungen. Somit wird es möglich breitere Schmelzbäder zu erzeugen, was zu einer breiteren Auftragsspur führt, wodurch größere Auftragsraten und eine homogenere Schicht realisiert werden können [25].

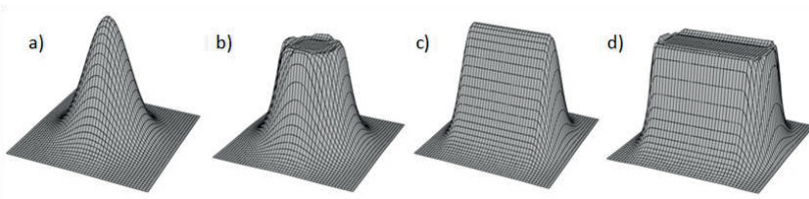


Abbildung 4:mögliche Strahlprofile a) Gauss b) Top head c) Linie d) Rechteck

Eine Möglichkeit solche großflächigen Intensitätsmaxima zu formen ist das Scanner-basierte schnelle „Pendeln“ eines Laserstrahls. Für das Draht-Laserauftragschweißen ermöglicht dies, die Auftragsbreite zwischen 1,5 und 8,5 mm flexibel zu variieren und die Auftragsrate um 30 % zu steigern [31].

## Substratmaterial

Der dritte wichtige Parameter ist das verwendete Substratmaterial. Der Prozess ist stark abhängig von der Schmelztemperatur des Substrats  $T_{mS}$ . Je niedriger diese liegt, desto weniger Energie muss aufgewendet werden. Dies muss jedoch auch in Relation zum verwendeten Auftragswerkstoff gesehen werden, da es bei zu starken Differenzen zwischen der Schmelztemperatur beider Werkstoffe

möglicherweise nur zum Aufschmelzen eines der beiden kommt. Dies würde einen Auftragsschweißprozess unmöglich machen. Weiter hängt die zum Aufschmelzen benötigte Energie von der aktuellen Temperatur des Substrats  $T_s$  ab. Steigt  $T_s$  wird weniger Energie durch den Laser benötigt. Das Arbeiten mit erhöhter Substrattemperatur ermöglicht ein Absenken der benötigten Laserleistung, oder bei konstanter Laserleistung ein Erhöhen der Auftragsrate. Weiter können werkstofftechnische Probleme aufgrund zu rascher Abkühlung vermieden werden. Auf diese Probleme wird in Abschnitt 4.3 näher eingegangen. Die Abkühlbedingungen sind außerdem durch den Wärmeleitkoeffizienten der Substrats  $\lambda_s$  und dessen geometrischer Ausdehnung, beispielsweise dessen Volumen  $V_s$ , beeinflusst.

Neben der bereits erwähnten Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten  $A$  von der Laserwellenlänge  $\lambda_L$  spielt auch die Oberflächenrauigkeit eine Rolle. Ist diese zu gering reflektiert das Bauteil einen Großteil der eingebrachten Energie („back-reflection“), was zur Beschädigung der Anlage führen kann. Daneben spielt der Vorschub  $v$  eine große Rolle für die Homogenität des Auftrages. Das beim Laserschweißen bekannte „humping“ [32], also das Auftreten turbulenter Schmelzbadströmungen bei zu hohen Vorschubgeschwindigkeiten, kann auch bei Laserauftragsschweißen zu einer ungleichmäßigen Spurhöhe führen.

## Schutzgas

Die Verwendung von Schutzgas hat beim Laserauftragsschweißen v.a. den Zweck das Schmelzbad vor dem Zutritt von Luft zu schützen. Die prozesstechnische Realisierung erfolgt im einfachsten Fall durch eine in die laterale Pulverdüse integrierte zusätzliche Schutzgasdüse [33]. Diese erfüllt zusätzlich den Zweck, den Pulverstrahl zu fokussieren. Hierbei darf das Gas jedoch mit nicht zu hohem Druck an den Wechselwirkungsort strömen. Bei zu hoher Geschwindigkeit am Düsenaustritt kommt es zu turbulenten Verwirbelungen. Hierdurch gelangt Umgebungsatmosphäre und dadurch Sauerstoff an die Schmelze. Die Oberfläche oxidiert und die Auftragsschicht ist verunreinigt. Können die beschriebenen Turbulenzen durch Absenken den Druckes nicht vermieden werden oder reicht der erzielte Schutz vor Umgebungsluft nicht aus wird häufig in Prozesskammern mit globaler Schutzgasabschirmung gearbeitet (Prozesskammer beim „Laser-Cusing“ [34]). Zur Vermeidung solcher großvolumiger Kammern kommen größere laterale Schutzgasdüsen, äußere Schutzgasglocken oder -kästen zum Einsatz [15] [35]. Hierdurch wird die Abschirmung des Schmelzbades, des Schmelzbadnachlaufes

und der direkten Umgebung mit Temperaturen oberhalb von 300 °C gewährleistet.

Neben der Bereitstellung des Schutzgases ist auch dessen Zusammensetzung von entscheidender Bedeutung. So besitzt Argon (Ar) eine höhere Gas-Dichte  $\delta_G$  als Luft und sinkt nach unten, kann also beispielsweise in einer Schutzgaswanne den Prozess dauerhaft schützen. Dagegen besitzen Helium (He) und Stickstoff (N<sub>2</sub>) eine geringere Dichte als Luft, steigen also auf. Weiter beeinflusst die Wärmeleitfähigkeit des Gases den Energietransport an der Substratoberfläche. Dies ist jedoch mehr bei Lichtbogen-basierten Schweißprozessen, weniger bei Laser-basierten, zu beachten, da der Energieübertrag bei der Laserstrahlung fast ausschließlich durch Absorption erfolgt. Die Tabelle 3 gibt eine Übersicht wichtiger physikalischer Eigenschaften der Schutzgase Ar, N<sub>2</sub> und He.

**Tabelle 3: Physikalische Eigenschaften von Schutzgasen [36]**

|                | $\delta_G$ in $\frac{kg}{m^3}$ | 1. $E_i$ in eV | $\lambda_L$ in $\frac{W}{m \times K}$ |
|----------------|--------------------------------|----------------|---------------------------------------|
| Ar             | 1,784                          | 15,76          | 0,018                                 |
| N <sub>2</sub> | 1,251                          | 15,58          | 0,026                                 |
| He             | 0,178                          | 24,58          | 0,151                                 |

Auch die Ionisierungsenergie  $E_i$  kann bei Laserprozessen in Verbindung mit einer chemischen Reaktion eine Rolle spielen. So kann Stickstoff im ionisierten Zustand beispielsweise durch austenitische oder ferritisch-austenitische Schmelzen aufgenommen werden, was zu einer veränderten chemischen Zusammensetzung der Schmelze führt. Die einzelnen Aufgaben des Schutzgases können in nachfolgende Punkte zusammengefasst werden:

- Abschirmen des Schweißprozesses gegenüber Umgebungsluft
- Fokussierung des Pulverstrahls
- Schutz optischer Komponenten vor Schweißrauch und zurückprallenden Partikeln
- Chemische Reaktion mit Schweißmaterial (selten)

### **Geometrische Anordnung der Systemkomponenten**

Für einen effizienten und aufmischungsarmen Schweißprozess ist die geometrische Anordnung der Komponenten zueinander entscheidend. Die Intensitätsverteilung entlang der Strahlachse ist charakteristisch für die örtlich eingebrachte Energie durch den Laserstrahl, wobei die Strahlachse durch die

Verbindung der Raumvektoren der Fokusmitte  $\vec{P}_{L0}$  und dem Auftreffpunkt auf der Substratoberfläche  $\vec{P}_L$  beschrieben werden kann (siehe Abbildung 2, rechts). Dieser Abstand wird auch als Defokussierung bezeichnet. Die räumliche Ausbreitung des Strahls ist dabei abhängig von dem Durchmesser im Fokus  $d_f$ , dem Divergenzwinkel  $\varphi$  und den beschriebenen Strahlprofilen. Analog dazu lässt sich die Lage der Pulverstrahlachse über den Mittelpunkt des Austritts der Pulverdüse  $\vec{P}_{D0}$  und den Auftreffpunkt am Substratmaterial  $\vec{P}_D$  beschreiben. Die Aufweitung des Pulverstrahls ist hier abhängig vom Düsendurchmesser  $d_D$  und dem Winkel der Aufweitung des Pulverstrahls  $\Phi_D$ . Die einzelnen Vektoren müssen sich in einer Ebene befinden, um eine symmetrische Auftragsspur zu gewährleisten.

### Prozessüberwachung

Ein gleichmäßiger und prozesssicherer Schweißvorgang erfordert neben einem möglichst genauen Verständnis der physikalischen Zusammenhänge auch exakte Parametereinstellungen. Alle bisher erwähnten Einflussfaktoren unterliegen gewissen Schwankungen. Bei großen Schwankungen einzelner Faktoren oder Zusammentreffen mehrerer kleiner Schwankungen kann der Prozess stark gestört werden. Zu möglichen kritischen Parametern zählen:

- Laserleistung
- Strahlprofil
- Pulvermassenstrom
- Partikelgeschwindigkeit
- Schutzgasdruck und -Volumenstrom
- Abstand von Laser- und Pulverdüse zur Substratoberfläche
- Spurversatz
- Vorschub

Heutige Lasersysteme arbeiten im kW-Bereich mit einer Schwankung von  $\pm 0,5\%$  über den gesamten Leistungsbereich und einem nahezu konstanten Produkt aus Fokusradius  $w_f$  und Divergenzwinkel  $\varphi$ , dem Strahlparameterprodukt (SPP) [37]. Die Systeme werden dabei meist intern geregelt und überwacht. Kommt es jedoch zu einer Verschmutzung der optischen Komponenten wird ein größerer Teil der Leistung im Bearbeitungskopf absorbiert. Neben einer dortigen Erwärmung ändern sich die Leistung und das Strahlprofil an dem Bauteil (siehe auch optischer Shift). Die interne Über-

wachung solcher Effekte wird bereits teilweise durchgeführt, und ist für den Dauerbetrieb einer Anlage sinnvoll [38].

Der Pulvermassenstrom und die Partikelgeschwindigkeit sind bei den meist verwendeten pneumatischen Pulverförderern stark abhängig vom Gasdruck. Über geeignete Druckminderer kann hier eine den Prozess gefährdende Schwankung vermieden werden. Gleiches gilt für den Schutzgasdruck und – Volumenstrom.

Zu Problemen beim Schweißprozess führen vor allem geometrische Größen. Oftmals sind die Bearbeitungsköpfe Roboter-geführt. Diese haben häufig eine Positioniergenauigkeit von  $\pm 0,15$  mm, was bei einem für das Laserauftragschweißen typischen Spurversatz von 2 mm bereits 7,5 % mögliche Abweichung bedeutet [39].

Weiter ändert sich bei ungenügender Werkstückaufspannung die Position der Werkstückoberfläche im Laufe des Prozesses durch Verzug. Lokales Aufschmelzen durch das Laserauftragschweißen bewirkt eine konkave Verformung des Werkstückes. Dieser Effekt kann bereits bei kleineren Verformungen durch eine veränderte geometrische Ausrichtung der Einzelkomponenten den Schweißprozess stark stören. Zur Vermeidung geometrischer Fehlpositionierung wird vor allem auf optische Sensoren gesetzt, welche beispielsweise den Abstand des Schweißkopfes zur Substratoberfläche messen [40] [41]. Die Überwachung der Schmelzbadgeometrie und damit auch der Spurbreite ist durch eine CCD-Kamera im Strahlengang realisierbar [38]. Außerdem besteht häufig die Notwendigkeit einer Temperaturüberwachung für den Prozess. Genutzt werden hierfür Photo-Dioden oder Pyrometer die es auch ermöglichen die Abkühlgeschwindigkeit im Prozess zu steuern [38] [41] [42].

Die geeignete Auslegung von Reglern, welche die Sensorinformationen in Befehle für die einzelnen Komponenten umwandeln, gewährleistet einen sehr konstanten Spuraufbau und minimiert den Einfluss von Randeffekten wie z.B. einem Wärmestau und folglich Spurüberhöhung [43].

### **2.1.3 Simulation und Berechnung des Beschichtungsprozesses**

Bereits 1983 wurde von Weerasinghe und Steen [44] ein 3D finite-Differenzen Modell zur Berechnung des Temperaturfeldes im Prozess entwickelt. In der Folge konnten eine Reihe von weiteren Fortschritten gemacht werden. So befassten sich mehrere Arbeiten mit der analytischen Berechnung des



Gesamtprozesses oder Teilen davon [45] [46] [47] [48]. Daneben wurden einige numerische Modelle entwickelt. Hier entstanden neben stationären, von der Zeit unabhängigen Berechnungen [49] [50] [51] dynamische Modelle, die transientes Materialverhalten mit einbeziehen [52] [53]. Eine Übersicht über Arbeiten zur Modellerstellung und Berechnung des Beschichtungsprozesses wird von Toyserkani et al. [54] gegeben. Neben der Form und Gestalt der Schicht kann auch das thermomechanische Verhalten simuliert werden. So können Eigenspannungen und Verformungen über wichtige Einflussfaktoren errechnet werden:

- Pulvervorwärmung
- Wärmetransport im Substrat
- Strömungen im Schmelzbad
- Einfluss von Phasenübergängen
- Energieverlust durch Reflexion, Konvektion, Wärmestrahlung und Verdampfen

Im Folgenden wird eine semi-analytische Berechnungsmethode nach Lepski und Brückner in Auszügen vorgestellt [55]. Die formulierten Zusammenhänge daraus ermöglichen es wichtige Parametereinflüsse deutlich zu machen.

### **Pulvermassenstrom**

Zunächstes wird die Dichte des Pulvermassenstroms mathematisch dargestellt. Dabei verlassen die Pulverpartikel die Düse mit einer Anfangsgeschwindigkeit  $v_p$ . Die Partikel und deren Geschwindigkeiten streuen um die Verbindungslinie von Düsenmittelpunkt  $\overrightarrow{P_{D0}}$  und Auftreffpunkt an der Werkstückoberfläche  $\overrightarrow{P_D}$ . Hieraus leitet sich die Dichte des Pulvermassenstroms am Düsenaustritt über den Streuwinkel  $\vartheta$  (siehe Abbildung 2, rechts) ab:

$$\begin{aligned} \vec{J}_M(\vec{r}, \vec{P}_{D0}) &= \frac{m+1}{2\pi} J \cos^m \vartheta \frac{\vec{r} - \vec{P}_{D0}}{|\vec{r} - \vec{P}_{D0}|^3}, \\ \vec{J}_M(\vec{r}, \vec{P}_{D0}) &= \rho_P v_P f_P(\vec{r}) \frac{\vec{r} - \vec{P}_{D0}}{|\vec{r} - \vec{P}_{D0}|} \end{aligned} \quad (2.1)$$

Mit:  $\vec{J}_M(\vec{r})$  Dichte des Massenstroms

$\vec{r}(t)$  Richtungsvektor Partikel

$\vec{P}_{D0}$  Raumvektor des Düsenmittelpunktes

$\vec{P}_D$  Raumvektor des Auftreffpunktes an der Werkstückoberfläche

$J$  Gesamtmassenstrom

$m$  Exponent für die Streuung

$\vartheta$  Streuwinkel

$\rho_P$  Dichte der Pulverpartikel

$v_P$  Anfangsgeschwindigkeit Partikel

$f_P(\vec{r})$  lokaler Volumenanteil der Pulverpartikel

Der Exponent für die Streuung  $m$  kann aus der Fläche welche durch den auftreffenden Pulverstrom auf der Werkstückoberfläche entsteht bestimmt werden kann. Die erhaltene Dichte des Massenstroms  $\vec{J}_M(\vec{r})$  ist dabei mit dem lokalen Volumenanteil  $f_P(\vec{r}) = \overline{V}_P N_P / V$  der  $N_P$  Pulverpartikel innerhalb des Volumens  $\overline{V}_P$  verbunden.

$$f_P(\vec{r}) = \frac{J}{\rho_P v_P} \frac{m+1}{2\pi} \frac{\left( \frac{\vec{r} - \vec{r}_N}{|\vec{r} - \vec{r}_N|} \cdot \frac{\vec{r}_0 - \vec{r}_N}{|\vec{r}_0 - \vec{r}_N|} \right)^m}{(\vec{r} - \vec{r}_N)^2} \quad (2.2)$$

Mit:  $N_P$  Anzahl der Pulverpartikel

$\overline{V}_P$  durchschnittliches Volumen der Pulverpartikel

$\vec{r}_0$  Raumvektor Auftreffpunkt Werkstückoberfläche

$\vec{r}_N$  Raumvektor Düsenmittelpunkt

Für die Verteilung und Bewegung der Partikel im Raum spielt ebenso die Erdbeschleunigung  $g$  eine Rolle. Jedoch kann diese in den meisten Fällen vernachlässigt werden. Hierfür muss folgende Voraussetzung gelten.

$$g|\vec{r} - \vec{r}_N| \ll v_P^2 \quad (2.3)$$

Bei der Bewegung der Partikel bis zum Auftreffen auf der Werkstückoberfläche treten diese in Wechselwirkung mit dem einfallenden Laserstrahl. Wie bereits in Abschnitt 2.1.2 erwähnt werden dadurch die Pulverpartikel zum Einen erwärmt und zum Andern wird der Laserstrahl teilweise gestreut und die Erwärmung der Werkstückoberfläche abgeschwächt. Das Werkstück wird sozusagen durch die Partikel vom Laserstrahl abgeschirmt (siehe abgeschattete Bereiche in Abbildung 2, links). Streuungseffekte wie die Mie-Streuung treten jedoch erst ab einem Verhältnis der Partikelgröße zur Laserwellenlänge von zehn auf. Gängige Partikelgrößen von 20 bis 150  $\mu\text{m}$  zeigen diesen Effekt folglich erst bei der Verwendung großer Wellenlängen ( $\text{CO}_2$ -Laser).

### Abgeschwächte Strahlintensität

Die durch die Pulverpartikel abgeschwächte Strahlintensität berechnet sich gemäß:

$$\begin{aligned} \vec{J}_E^L(\vec{r}) &= j_E^0(x, y) \exp \left[ - \int_{z_0}^z dz' f_P^*(x, y, z') \int_0^\infty dR_P W(R_P) \frac{\overline{A}_P(R_P)}{V_P} \right] \vec{e}_z \quad (2.4) \end{aligned}$$

|                             |  |
|-----------------------------|--|
| Mit: $\vec{J}_E^L(\vec{r})$ | abgeschwächte Energiedichte des Laserstrahls         |
| $j_E^0(x, y)$               | ursprüngliche Energiedichte des Laserstrahls         |
| $z$                         | Koordinate $z$ entlang der Strahlrichtung            |
| $z_0$                       | Koordinate $z$ bei Werkstückoberfläche               |
| $\vec{e}_z$                 | Richtungsvektor der Koordinate $z$ in Strahlrichtung |
| $W(R_P)$                    | Weibull-Verteilung der Partikelgrößen                |
| $\overline{A}_P(R_P)$       | durchschnittliche Querschnittsfläche Pulverpartikel  |
| $R_P$                       | Radius Pulverpartikel                                |

## Strahlkaustik

Hinsichtlich der sich einstellenden Strahlkaustik spielt die ursprüngliche ortsabhängige Energiedichte des Laserstrahls  $j_E^0(x, y)$  eine wichtige Rolle. Wie in Abschnitt 2.1.2 erwähnt kann diese beispielsweise eine Gauss-förmige Verteilung der Intensität besitzen [56]:

$$j_{E,Gauss}^0(x, y) = \frac{P}{2\pi a^2} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{2a^2}\right) \quad (2.5)$$

Weiter lassen sich die „Top-head“-Intensitätsverteilung [56],

$$j_{E,top\ hat}^0(x, y) = \begin{cases} P/\pi a^2 & \sqrt{x^2 + y^2} < a \\ 0 & \sqrt{x^2 + y^2} > a \end{cases} \quad (2.6)$$

und eine rechteckige Intensitätsverteilung beschreiben [56]:

$$\begin{aligned} j_{E,Rechteck}^0(x, y) &= \frac{P}{4AB} \left\{ \operatorname{erf}\left(\frac{A-2x}{2\sqrt{2a}}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{A+2x}{2\sqrt{2a}}\right) \right\} \left\{ \operatorname{erf}\left(\frac{B-2y}{2\sqrt{2a}}\right) \right. \\ &\quad \left. + \operatorname{erf}\left(\frac{B+2y}{2\sqrt{2a}}\right) \right\} \end{aligned} \quad (2.7)$$

## Energiestromdichte der Pulverstrahlung

Durch die Wechselwirkung mit dem Laserstrahl nimmt die Enthalpie und Temperatur der Pulverpartikel zu. Das Wärmegleichgewicht eines Partikels mit dem Radius  $R_P$  entlang einer bestimmten Flugbahn  $\vec{r}(t)$  durch den Laserstrahl liefert Differentialgleichung (2.8). Diese Gleichung berücksichtigt sowohl Konvektions- als auch Strahlungsverluste.

$$\begin{aligned} \rho_P V_P(R_P) \frac{dh_P(t, R_P)}{dt} &= A \overline{A_P}(R_P) \vec{J}_E^L[\vec{r}(t)] - S_P(R_P) \\ &\quad \cdot [\alpha (T_P - T_a) + \varepsilon_{SB} \sigma_{SB} (T_P^4 - T_a^4)] \end{aligned} \quad (2.8)$$

$$h_P(0, R_P) = c_P (T_P^i - T_0), \quad r(t) = \vec{r}_N + \vec{v}_P [\vartheta(\vec{r})] t + \frac{1}{2} \vec{g} t^2, \quad (2.9)$$

$$h_p(t, R_p) = c_p[T_p(t, R_p) - T_0] + L_m\theta[T_p(t, R_p) - T_m] \quad (2.10)$$

|                    |   |
|--------------------|---|
| Mit: $h_p(t, R_p)$ | spezifische Enthalpie eines Partikels         |
| $T_p$              | Partikeltemperatur                            |
| $A$                | Absorptionskoeffizient                        |
| $\varepsilon_{SB}$ | Emissionsgrad der Partikeloberfläche          |
| $\sigma_{SB}$      | Stefan-Boltzmann-Konstante                    |
| $S_p(R_p)$         | Oberfläche eines Pulverpartikels              |
| $\alpha$           | Wärmeübergangskoeffizient                     |
| $T_a$              | Umgebungstemperatur                           |
| $T_p$              | Partikeltemperatur                            |
| $c_p$              | spezifische Wärmekapazität der Pulverpartikel |
| $L_m$              | latente Schmelzwärme                          |
| $\theta$           | Heaviside Funktion                            |
| $T_m$              | Schmelztemperatur                             |
| $T_p^i$            | Anfangstemperatur des Partikels               |

Hieraus ergibt sich nun die Energiestromdichte des Pulverstrahls  $\vec{J}_E^p(\vec{r})$ :

$$\vec{J}_E^p(\vec{r}) = \vec{J}_M^*(\vec{r}) \int_0^\infty dR_p W(R_p) h_p \left[ \sqrt{\frac{2\gamma_P(\vec{r})}{g}}, R_p \right] V_P(R_p) / \bar{V}_P \quad (2.11)$$

Die einfließenden Massen- und Energiestromdichten aus den Gleichungen (2.1)(2.4)(2.11) sind die Einflussparameter auf die Ausbildung des Schmelzbades. Die erwärmten Pulverpartikel treffen bei Erreichen der Werkstückoberfläche auf das durch den Laser erzeugte Schmelzbad. Hierbei werden nur die Partikel vom Schmelzbad aufgenommen, welche deren Oberflächenspannung überwinden. Auch bereits während des Fluges aufgeschmolzene Partikel tragen bei Erreichen der Oberfläche zum Aufbau der Schicht bei. Im Schmelzbad selbst wird die zum Aufschmelzen der noch festen Pulverpartikel benötigte Energie wie bereits in Abschnitt 2.1.2 erwähnt durch Konvektion übertragen.

Die Größe des Schmelzbades ist entscheidend für die Spurgeometrie. Diese wird aufgrund des steigenden Einflusses der Schwerkraft mit steigender Schmelzbadbreite zunehmend flacher. Daraus resultiert auch ein kleinerer Benetzungswinkel, also der Winkel zwischen Grundwerkstoff und der Tangente an die Auftragsspur im Schnittpunkt zur Substratoberfläche [54].

Die dreidimensionale Temperaturverteilung während des Prozesses lässt sich vereinfacht ausdrücken als:

$$T(\vec{r}) = \sum_{j=-\infty}^{\infty} K^j \iint_{\infty} dx' dy' \int_0^d dz' G_R(\vec{r} - \vec{r}') \quad (2.12)$$

$$\times [q_3(x', y', z' - 2jd) + q_3(x', y', -z' - 2jd)]$$

Mit:  $K$  Einflussfaktor von Randbedingungen an Plattenoberflächen

$G_R(\vec{r})$  Rosenthal Gleichung [57]

$d$  Dicke der Platte

$q_3$  3D-Energiedichte-Verteilung

Bei dieser Gleichung werden konstante Werte für die eigentlich temperaturabhängigen Parameter Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität benötigt. Möglich ist eine Mittelung der Werte über den zu durchlaufenden Temperaturbereich. Dies ist beim Schweißen unterschiedlicher Materialien nicht möglich. Hierfür wird die mathematische Betrachtung in Domänen mit variablen Parametern unterteilt [55].

### Schmelzbadströmungen

Größe und Form des Schmelzbades, und damit auch der Auftragsschicht, hängen weiterhin von Schmelzbadströmungen ab. Diese werden auch Marangoni-Strömungen genannt und führen zur Durchmischung des Schmelzbades. Mit der Temperatur- und Konzentrationsverteilung in der Schmelzzone entsteht ein Oberflächenspannungs-Gradient, der zu Scherspannungen an der Oberfläche führt. Laser-Induzierte Schmelzbäder zeigen nach Bayer und Wissenbach [29] für einen positiven Oberflächen-Spannungs-Gradienten einen konvergenten Massenstrom welcher zu einem schmalen und tiefen Schmelzbad führt (vgl. Abbildung 6). Ein negativer Oberflächen-Spannungs-Gradient bewirkt ein flaches und breites Schmelzbad. Mit einer optimalen Temperaturverteilung und sich einstellender divergenter Oberflächenspannung resultiert ein breites flaches

Schmelzbad [58] (siehe Abbildung 5). Dies ist für die Herstellung laser-auftragsgeschweißter Beschichtungen durch den geringen Aufschmelzgrad von Vorteil.

Die Zusammenhänge der sich einstellenden Schmelzbadströmungen lassen sich nach Lepski und Brückner [55] folgendermaßen darstellen:

$$v_M \Delta_M^2 \sim \chi R; \quad \frac{v_M}{\Delta_M} \sim \frac{\Delta\sigma}{\rho\chi R} \Rightarrow v_M \sim Q^{\frac{2}{3}} \frac{\chi}{R}; \quad \Delta_M \sim R Q^{-\frac{1}{3}} \quad (2.13)$$

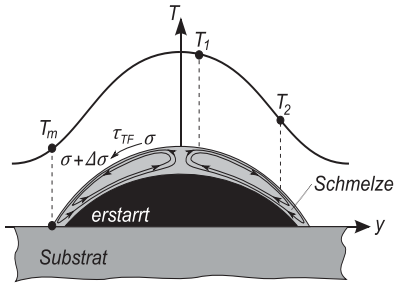
$$Q \equiv \frac{\Delta\sigma R}{\rho \chi^2} = \frac{Ma}{Pr}; \quad Ma \equiv \frac{\Delta\sigma R}{\rho \chi \kappa}; \quad Pr \equiv \frac{\chi}{\kappa} \quad (2.14)$$

|                |  |
|----------------|--|
| Mit: $v_M$     | Geschwindigkeit der Marangoni-Strömung         |
| $\Delta_M$     | Eindringtiefe der Marangoni-Strömung           |
| $\chi$         | kinematische Viskosität                        |
| $R$            | charakteristische Länge des Schmelzbades       |
| $\Delta\sigma$ | Unterschied der Oberflächenspannung            |
| $\rho$         | Dichte der Schmelze                            |
| $Q$            | Charakteristischer Wert der Marangoni-Strömung |
| $Ma$           | Marangoni-Zahl                                 |
| $Pr$           | Prandtl-Zahl                                   |
| $\kappa$       | Temperaturleitfähigkeit                        |

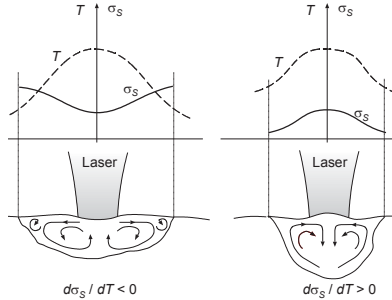
Die hierin beschriebenen Proportionalitäten lassen keine Berechnung von Absolutwerten, sondern lediglich eine Abschätzung der Auswirkungen verschiedener Einflüsse zu. So hat neben der kinematischen Viskosität  $\chi$ , der Dichte der Schmelze  $\rho$  und der Temperaturleitfähigkeit des Werkstoffes  $\kappa$  auch die charakteristische Länge der Schmelzbades einen entscheidenden Einfluss.

Wie bereits erwähnt verläuft die Marangoni-Strömung in Richtung höherer Oberflächenspannung. In den meisten Fällen sinkt die Oberflächenspannung mit steigender Temperatur. Hieraus ergibt sich infolge des negativen Oberflächenspannungs-Temperatur-Gradienten  $d\sigma/dT$  ein divergenter Massenstrom der zu einem breiten flachen Schmelzbad führt (siehe Abbildung 6, links). Jedoch kann sich durch oberflächenaktive Elemente wie Sauerstoff und Schwefel ein positiver Oberflächenspannungs-Temperatur-Gradient aus-

bilden [59]. Diese Elemente senken die Spannung insgesamt und die Oberflächenspannung steigt mit zunehmender Temperatur auf ein Maximum (siehe Abbildung 6, rechts).



**Abbildung 5: Marangoni-Strömung beim Lasercladding nach Lepski und Brückner [55]**



**Abbildung 6: Richtung des Massenstroms in Schmelzbädern mit divergenter (links) und konvergenter (rechts) Strömung nach Beyer und Wissenbach [29]**

Neben der Schmelzbadströmung spielt auch der Impuls auftreffender Pulverpartikel einen Einfluss auf die Schichtgeometrie. Nach Han et al. [60] [61] gilt der Impuls der Pulverpartikel als Grund für Schwankungen der Schmelzbadoberfläche. Diese Schwankungen besitzen einen negativen Einfluss auf die Rauigkeit der Endoberfläche und sollen so gering wie möglich sein.

### Erstarrungsgeschwindigkeit

Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor auf die Eigenschaften der Auftragsschicht ist die Vorschubgeschwindigkeit. Diese bestimmt zu großen Teilen die Erstarrungsgeschwindigkeit der Auftragschweißung. Die Dauer des vollständigen Übergangs vom flüssigen in den festen Zustand spielt für die technischen Eigenschaften der Beschichtung eine große Rolle. Zum Einen werden durch eine rasche Erstarrung Diffusionsprozesse unterdrückt, die mit einer unerwünschten Gefügeausbildung die technologischen Eigenschaften des Schweißgutes stark verschlechtern. Dies gilt insbesondere auch bei korrosionsbeständigen Duplexstählen.

Andererseits führt eine zu rasche Erstarrung zu unerwünschten Eigenspannungen. Während des Beschichtungsvorganges kühlt sowohl das Substrat-



material als auch das Auftragsmaterial nach dem Aufschmelzen rasch ab. Dabei verringert sich das Volumen infolge thermischer Kontraktion. Die daraus resultierenden Spannungen können bei langsamer Abkühlung meist durch plastische Verformung innerhalb des Gefüges ausgeglichen werden. Mit steigender Abkühlgeschwindigkeit können die auftretenden Spannungen oft nicht mehr kompensiert werden. Dies kann zu Rissen oder sogar zu einem Ablösen der Schicht führen. Zur Vermeidung solcher Eigenspannungen können zusätzliche Wärmequellen dienen, die den Temperaturgradienten bei der Abkühlung verringern. Dies wird beispielsweise durch die induktive Vorwärmung des Substrats erzielt [62]. Die Berechnung der beim Laser-auftragschweißen auftretenden Eigenspannungen erfordert neben der genauen Kenntnis der Temperaturverteilung und einiger geometrischer Parameter wie Substratdicke oder Einschmelztiefe auch das Verständnis werkstoffspezifischer Phasenübergänge [55]. Die Phasenübergänge bei rascher Abkühlung und wirkende Mechanismen sind für korrosionsbeständige Stähle im nachfolgenden Abschnitt beschrieben.

Die Berechnungsmethode nach Lepski und Brückner [55], die Grundlage des Softwaretools LAVA ist, ermöglicht neben der Bestimmung der Schmelzbadgeometrie auch die Berechnung der Phasenanteile für eine begrenzte Werkstoffauswahl. Dazu durchgeführte Modellrechnungen sind in Abschnitt 5.3.1 beschrieben.

## 2.2 Korrosionsbeständige Stähle

Die Gruppe der korrosionsbeständigen Stähle beinhaltet neben den austenitischen, ferritischen, martensitischen und ausscheidungshärtenden Stählen auch die Duplexstähle. Verantwortlich für die Korrosionsbeständigkeit ist die Bildung einer dünnen Passivschicht auf der Werkstückoberfläche [63]. Korrosionsbeständige Stähle besitzen einen Mindestgehalt an freiem Chrom, der zwischen 11 und 13 Gew.-% angegeben wird [64]. Chrom ermöglicht die Ausbildung der Passivschicht, die den Stahl je nach Umgebungsbedingungen nahezu komplett vor Korrosion schützt oder den Prozess der Korrosion zumindest stark verlangsamt. So wird bei Abtragsraten von unter 0,1 mm/a von Korrosionsbeständigkeit gesprochen [65]. Die Dicke der Passivschicht auf CrNi-Stählen beträgt beispielsweise in verdünnter Schwefelsäure ca. 1 – 3 nm, was nur wenigen Atomlagen entspricht [66; 67]. Die Schichteigenschaften werden sowohl von dem korrosiven Medium als auch dem angegriffenen Metall beeinflusst und bilden ein dynamisches System, das ständig auf sich ändernde

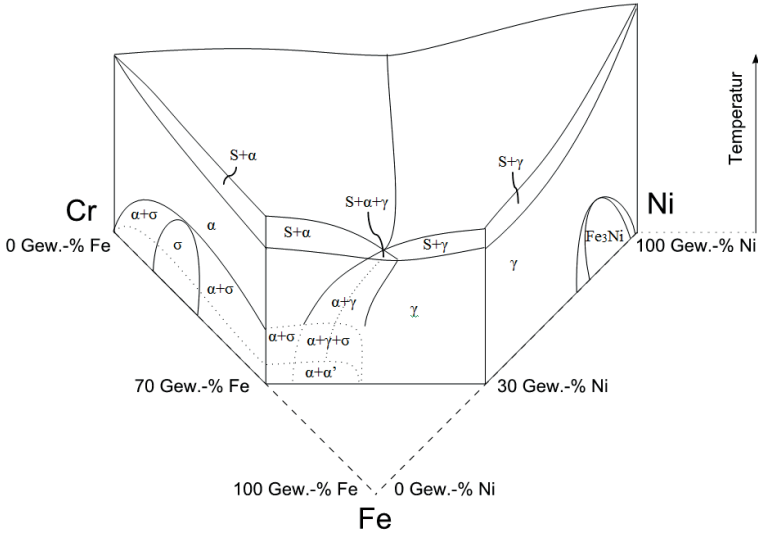
Umgebungsbedingungen reagiert [68]. Einen wesentlichen Teil der korrosionsbeständigen Stähle nehmen Legierungen ein, die in ihrer Grundkonstitution von den Elementen Eisen, Chrom und Nickel geprägt werden [69].

### 2.2.1 Das ternäre System Fe-Cr-Ni

Grundlage der Gefügeausbildung korrosionsbeständiger Stähle ist das ternäre System Fe-Cr-Ni. Dem Verständnis der Umwandlungsvorgänge dienen vor allem Zustandsschaubilder die bei extrem langsamer Abkühlung aufgenommen werden. Das Gefüge befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht. Gleichgewichtsdiagramme berücksichtigen somit nicht die beim Schweißen meist hohen Abkühlgeschwindigkeiten, welche Umwandlungsvorgänge teilweise unterdrücken, sind jedoch für das Grundverständnis der Gefügeumwandlungen von großer Bedeutung. Der Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf die Gefügemorphologie wird in Abschnitt 2.2.3 näher beschrieben.

Das Dreistoffsystems Fe-Cr-Ni basiert auf den binären Systemen Cr-Ni, Fe-Ni und Fe-Cr (Abbildung 7). Im System Fe-Cr schnürt das Element Chrom das Austenit-Gebiet stark ein. Ab einem Chromgehalt von 12 Vol.-% liegt kein  $\gamma$ -Mischkristall mehr vor (nicht in Abbildung 7 dargestellt). Ab diesem Chromgehalt findet somit auch nicht mehr die typische Austenit-Ferrit-Umwandlung ( $\gamma \rightarrow \alpha$ ) statt. Mit steigenden Chromgehalten bildet sich ab einer Temperatur von 820 °C die intermetallische  $\sigma$ -Phase gemäß der Zerfallsreaktion  $\alpha \rightarrow \gamma + \sigma$ . Diese führt neben ihrer verspröden Wirkung aufgrund einer Chromverarmung im Bereich um diese Phase zu einer verminderten Korrosionsbeständigkeit. Unterhalb von 600 °C findet weiter eine spinodale Entmischung des  $\alpha$ -Mischkristalls ( $\alpha$ -MK) in eine chromverarmte  $\alpha$ -Phase und eine chromreiche  $\alpha'$ -Phase statt, was somit dem Gleichgewichtszustand der Legierung entspricht [70].

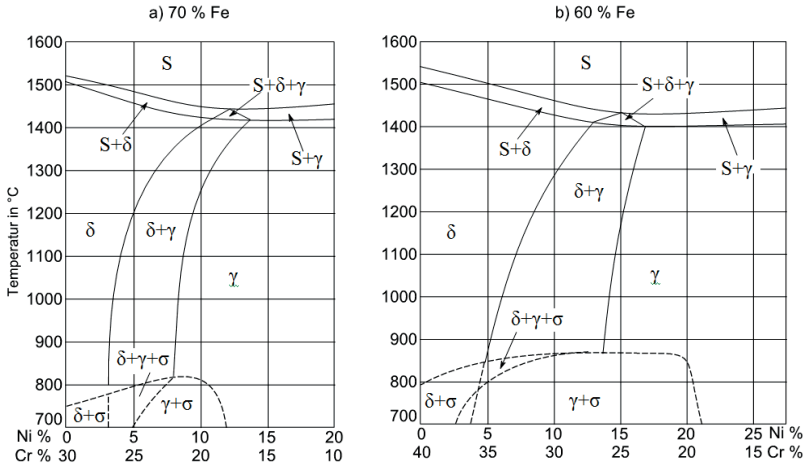
In dem System Fe-Ni ist zu beobachten, dass Nickel stark austenitisierend wirkt. Ab einem Gehalt von 5 Gew.-% Nickel erstarrt die Schmelze nicht mehr ferritisch (kubisch raumzentrierter  $\alpha$ -MK, krz), sondern austenitisch (kubisch flächenzentrierter  $\gamma$ -MK, kfz). Die nachfolgende  $\gamma$ - $\alpha$ -Umwandlung verschiebt sich mit steigendem Nickelgehalt zu tieferen Temperaturen [72]. Das binäre System Cr-Ni weist bei 48 Gew.-% Nickel ein Eutektikum auf. Für Nickelgehalte über 53 Gew.-% erstarrt die Schmelze vollständig austenitisch, für Chromgehalte von mehr als 63 Gew.-% ferritisch [73].



**Abbildung 7: Ternäres System Fe-Cr-Ni mit den Systemen Fe-Cr (linke Seitenfläche) und Fe-Ni (rechte Seitenfläche) und einem quasibinären Schnitt bei 70 Gew.-% Fe (Vorderseite) nach Pohl [71]**

Frühe Untersuchungen des Dreiphasenraumes des Systems Fe-Cr-Ni von Schürmann und Brauckmann [74] legen den Verlauf der Liquidus- und der Solidus-Linien fest. Außerdem können die Bereiche ferritischer und austenitischer Erstarrung aus dem ternären Diagramm entnommen werden. Die Erstarrung beginnt von der Fe-Cr-Seite her ferritisch, von der Fe-Ni-Seite her austenitisch (siehe Abbildung 7: quasibinärer Schnitt bei 70 Gew.-% Fe). Der Übergang von ferritischer zu austenitischer Erstarrung bildet die obere Begrenzung des Dreiphasengebietes  $S+\gamma+\alpha$ . Bei der zweiphasigen Erstarrung beginnt die Schmelze vom System Fe-Ni her peritektisch zu erstarren. Im System Fe-Cr-Ni geht diese peritektische Erstarrung in eine eutektische über, da das binäre System Cr-Ni ein Eutektikum besitzt [69]. Somit wird im ternären System ein ausgedehntes zweiphasiges Gebiet aufgespannt in der eine peritektisch-eutektische Rinne verläuft.

Zur vereinfachten Darstellung des Erstarrungsverhaltens von korrosionsbeständigen Stählen im System Fe-Cr-Ni werden quasibinäre Zustandsdiagramme verwendet. Hier wird bei einem konstanten Anteil von Eisen und einem variierenden Verhältnis von Chrom zu Nickel der Verlauf der Erstarrung abgebildet. In Abbildung 8a und Abbildung 8b sind quasibinäre Schnitte durch das System Fe-Cr-Ni bei 60 bzw. 70 % Eisen dargestellt.



**Abbildung 8: Konzentrationsschnitt im ternären Zustandsschaubild Fe-Cr-Ni bei a) 70 % Eisen und b) 60 % Eisen, nach Schafmeister und Ergang [75] modifiziert von Folkhard [70]**

Abbildung 8a zeigt den Verlauf primärer  $\gamma$ -MK und  $\delta$ -MK (krz) Ausscheidungen sowie den Dreiphasenraum  $S+\delta+\gamma$ . Der Dreiphasenraum befindet sich in Bezug auf die Soliduslinie zwischen ca. 11 und 14 Gew.-% Ni bzw. 16 und 19 Gew.-% Cr und verschiebt sich mit sinkenden Temperaturen zu geringerem Nickelgehalt. Ab Temperaturen von unter 860 °C bildet sich die versprödende  $\sigma$ -Phase. Die Ausscheidung der  $\sigma$ -Phase bewirkt neben dem Herabsetzen der Zähigkeit auch eine Minderung der Korrosionsbeständigkeit (siehe Abschnitt 2.3.4).

Das ternäre Zustandsschaubild Fe-Cr-Ni ist geeignet um Aussagen über das Gefüge und Umwandlungen von CrNi-Stählen zu treffen. Das Umwandlungsverhalten technisch relevanter Stähle unterscheidet sich jedoch von dem des ternären Zustandsdiagramms. Jede Legierung besteht aus einer Vielzahl von weiteren Elementen wie Molybdän, Kupfer, Mangan, Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff oder Stickstoff, die einen teils sehr großen Einfluss auf die Lage der Phasenräume besitzen. Kohlenstoff und Stickstoff können beispielsweise Karbide bzw. Nitride bilden die nicht im System Fe-Cr-Ni auftreten. Insbesondere bei den Duplexstählen haben Karbide und Nitride einen großen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit und die mechanisch-technologischen Eigenschaften. Der Einfluss der wichtigsten Legierungselemente auf das Verhalten korrosionsbeständiger Duplexstähle wird in Abschnitt 2.3.2 beschrieben.

### 2.2.2 Schaeffler Diagramm

Die Gefügeausbildung im technischen Alltag zeigt oftmals starke Unterschiede zu den in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen isothermen Zustandsdiagrammen. Die wichtigsten Verfahren, welche die Gefügeausbildung stark beeinflussen, sind:

- Gießen
- Warmumformung
- Kaltumformung
- Wärmebehandlung
- Schweißen

Für die vorliegende Arbeit ist der Zustand nach dem Schweißen von großer Bedeutung. Die meist schnellen Abkühlgeschwindigkeiten beim Schweißen bewirken im Gegensatz zu den isotherm aufgenommen Zustandsdiagrammen ein Gefüge das außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts erstarrt. Insbesondere beim Laserschweißen treten durch eine präzise und lokal abgegrenzte Energieeinbringung sehr hohe Abkühlraten auf.

Das Erstarrungsverhalten korrosionsbeständiger Stähle wird neben der Abkühlgeschwindigkeit durch die chemische Zusammensetzung des Schmelzbades bestimmt. Das Verhältnis von ferrit- und austenitstabilisierenden Elementen, das Cr/Ni-Äquivalent, wurde bereits 1912 von Maurer und Strauss zur Vorhersage des Gefüges in geschweißten Proben verwendet. Auf diesen Grundlagen konnte von Schaeffler 1948 ein noch heute verwendetes Schaubild erstellt werden. Ein Nachteil des Schaeffler-Diagramms ist, dass der starke Einfluss des Stickstoffes nicht berücksichtigt wird. Durch DeLong wurde dieser Mangel 1956 behoben. Ein weiterer wichtiger Schritt war die Einführung der Ferrit Nummer (FN), welche auf magnetischen Messungen basiert. Später entstand das WRC-1988-Diagramm (WRC: welding research council), welches durch eine sehr breite Messwertbasis deutlich genauer war als die vorherigen Schaubilder, und ab 1992 auch den Einfluss von Kupfer berücksichtigte [76; 77; 78; 79; 80; 81].

Die Abbildung 9 zeigt ein modifiziertes Schaeffler-Diagramm mit den Koeffizienten für das Cr/Ni-Äquivalent nach Brooks und Thompson [82]. Auf der horizontalen Achse ist das Chrom-Äquivalent, welches aus den ferritstabilisierenden Elementen Cr, Mo, Si, Nb und Ti gebildet wird, aufgetragen. Auf der vertikalen Achse ist das Nickeläquivalent abgebildet, welches die austenitstabilisierenden Elemente Ni, Mn, Cu, C und N berücksichtigt. So kann anhand der chemischen Zusammensetzung des Stahls dessen voraussichtliches Schweißgefüge abgeschätzt werden. Von besonderem Interesse ist für die

vorliegende Arbeit der Bereich des Mischgefüges Ferrit/Austenit. Die Phasengrenzen basieren auf zahlreichen empirischen Versuchen, wodurch eine gewisse Streuung der Ergebnisse auftreten kann.

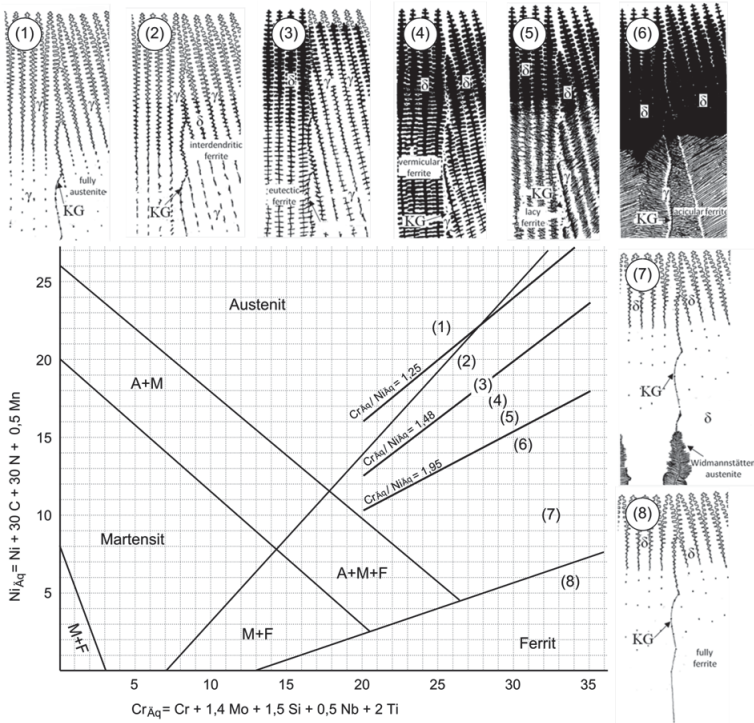


Abbildung 9: Schaeffler-Diagramm nach Brooks und Thompson [82] ergänzt um die Grenzlinien für Legierungszusammensetzungen mit einem  $Cr_{Aq}/Ni_{Aq}$  von 1,25 / 1,48 / 1,95 nach Ferrandi et al. [84]. Weiter sind verschiedene Erstarrungsverläufe nach Katayama et al. [85] eingezeichnet, welche in Abschnitt 2.2.3 beschrieben werden. (1) fully austenite (2) intercellular ferrite (3) eutectic ferrite (4) vermicular ferrite (5) lacy ferrite (6) acicular ferrite (7) Widmannstätten austenite (8) fully ferrite

Deshalb besitzen die nach Schaeffler bestimmten Koeffizienten für die einzelnen Elemente, und damit ihr Einfluss auf das  $Cr_{Aq}$  bzw. das  $Ni_{Aq}$ , nur noch bedingte Gültigkeit. Nach neueren Untersuchungen von Speidel und Uggowitzer [83] für hoch mangan- und stickstoffhaltige Stähle ergibt sich der Einfluss der Legierungselemente auf das  $Cr/Ni$ -Äquivalent zu:

$$Cr_{\bar{A}q} = \% Cr + 1,5 \% (Mo + W) + 0,48 \% Si + 1,75 \% Nb + 2,3 \% V + 2,5 \% Al \quad (2.15)$$

$$Ni_{\bar{A}q} = \% Ni + \% Co + 30 \% C + 0,1 \% Mn - 0,01 (\% Mn)^2 + 18 \% N \quad (2.16)$$

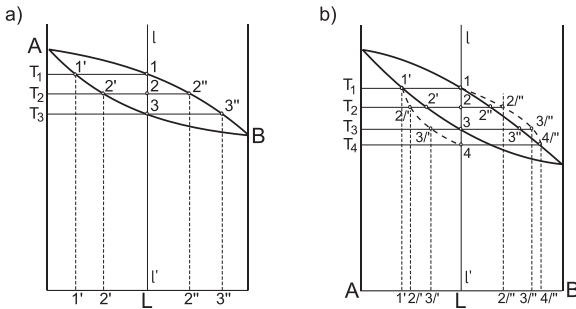
Die Einflussfaktoren der jeweiligen Legierungselemente auf das Cr- bzw. Ni-Äquivalent sind so gewählt, dass das reale  $\alpha/\gamma$ -Verhältnis und dessen Berechnung möglichst genau übereinstimmen.

### 2.2.3 Erstarrungsvorgänge im Schweißbad

Neben dem Ferrit/Austenit-Verhältnis spielt auch die Gefügemorphologie nach der raschen Abkühlung eine wichtige Rolle für die technologischen Eigenschaften des Schweißgefüges.

Der Vorgang des Schweißens besteht aus dem kontinuierlichen Aufschmelzen und nachfolgenden Erstarren eines relativ geringen Metallvolumens. Hierbei erfolgt die Gefügeausprägung durch die Keimbildung eines Kristalls mit anschließendem Kristallwachstum. Der Erstarrungsprozess wird dabei nahezu ausschließlich durch Wärmeableitung in das umgebende feste Metall gesteuert [70]. Mehrstoffsysteme erstarren mit Ausnahme eutektischer Zusammensetzungen in einem bestimmten Temperaturintervall, wobei die Größe dieser Temperaturspanne in Zweistoffsystemen durch die Lage der Liquidus- und Soliduslinien, in Dreistoffsysteme durch die Lage der Liquidus- und Solidusflächen bestimmt wird.

Während der langsamen Abkühlung einer Legierung L im Zweistoffsystem A/B (Abbildung 10a) beginnt die Schmelze bei Erreichen der Liquiduslinie in Punkt 1 mit der Ausscheidung von Kristallen der Zusammensetzung 1'. Bei weiterer Abkühlung scheiden sich entlang der Soliduslinie Kristalle mit der Zusammensetzung 2' aus. Entlang der Liquiduslinie entsteht bei der Abkühlung Restschmelze mit der Zusammensetzung 1 – 2'' – 3''. Diese ist somit mit dem Element B angereichert. Am Schnittpunkt der Linie L mit der Soliduslinie ist die Schmelze vollständig erstarrt. Der Kristallisationsvorgang im Dreistoffsystem erfolgt analog. Jedoch erfolgt die Erstarrung nicht an Liquidus- und Soliduslinien, sondern an Liquidus- und Solidusflächen [70].



**Abbildung 10: Ablauf der Erstarrung eines Zweistoffgemisches a) nach Mitsche und Niesser [86] b) im Ungleichgewicht nach Plöckinger und Straube [87], Entmischung durch behinderten Konzentrationsausgleich**

Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung der Kristalle, die während des Abkühlvorganges entstehen spricht man von Kristallseigerung. Der Grad der Entmischung hängt von mehreren Faktoren ab. So steigert ein großer Abstand zwischen Liquidus- und Soliduslinie aufgrund des großen Erstarrungsintervalles den Grad der Entmischung. Den gleichen Effekt hat ein flacher Verlauf der Liquidus- und Soliduslinien. Der Ausgleich solcher Entmischungen kann durch eine hohe Diffusionsgeschwindigkeit der Legierungselemente schneller erfolgen, wodurch ein homogeneres Gefüge entsteht. Auch spielt die Zeit für diesen Konzentrationsausgleich eine entscheidende Rolle. Bei einer sehr langsamen Abkühlung liegt die Legierung im erstarrten Zustand homogen vor. Homogene Gefüge sind wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben in Zustandsschaubildern dargestellt. Im Umkehrschluss behindert eine schnelle Abkühlung den Diffusionsausgleich, da während eines Schweißprozesses mit sehr schneller Abkühlung nahezu kein Diffusionsausgleich stattfindet.

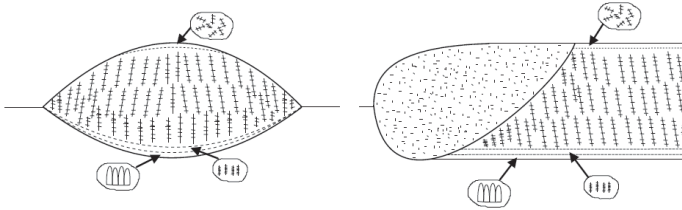
Die während der Erstarrung auftretenden Entmischungen bei unzureichendem Diffusionsausgleich führen zur Verschiebung der Liquidus- und Soliduslinien. Die Abbildung 10b zeigt den Verlauf der Liquidus- und Soliduslinien und deren Verschiebung infolge eines behinderten Konzentrationsausgleiches. Die veränderte Lage der Liquidus- und Soliduslinien ist gestrichelt gekennzeichnet. Ihre Lage beschreibt den Verlauf bei behindertem Konzentrationsausgleich und einer Abkühlung mit technischen Abkühlgeschwindigkeiten. Der Beginn der Erstarrung erfolgt wiederum bei Erreichen der Liquiduslinie und es scheiden sich Mischkristalle der Zusammensetzung  $1'$  aus. Bei weiterer Abkühlung auf Temperatur 2 kommt es durch den behinderten Konzentrationsausgleich zur Ausscheidung von  $2'/$  Mischkristallen, und nicht wie zu erwarten wäre von  $2''$ .



Hierdurch verändert sich auch die chemische Zusammensetzung der Restschmelze. Die Schmelze besitzt nun die Zusammensetzung  $2/4$ . Die weitere Erstarrung erfolgt längs der gestichelten Linie. Erst bei der Temperatur  $T_4$  haben die ausgeschiedenen Kristalle die ursprüngliche Legierungszusammensetzung  $L$ . Die Schmelze folgt der gestrichelten Liquiduslinie und besitzt bei der Temperatur  $T_4$  die Zusammensetzung  $4/4$ . Diese ist nun stark mit dem Element B angereichert. Die Restschmelze erstarrt nun zwischen den Kristallen der Zusammensetzungen  $1' - 2/4 - 3/4 - 4$  und bildet einen Korngrenzenfilm mit der ungefähren Zusammensetzung  $4/4$ . Im Vergleich zur Erstarrung im Gleichgewicht ist die Solidustemperatur häufig deutlich erniedrigt. Dieser Effekt wird durch hohe Erstarrungsgeschwindigkeiten noch verstärkt.

Räumlich gesehen laufen die Kristallisationsvorgänge an der Erstarrungsfront, also an der Grenzfläche zwischen Schmelze und dem erstarrten Metall, ab. Hier herrscht ein deutlicher Konzentrationsunterschied der Legierungselemente. Bei günstigen Diffusionsbedingungen herrscht dieser Konzentrationsunterschied nur entlang der Erstarrungsfront. Wird die Diffusion jedoch durch die beschriebenen Mechanismen unterdrückt bleibt der Konzentrationsunterschied auch im erstarrten Zustand erhalten. Das Wachstum der erstarrten Bereiche bei fortschreitender Abkühlung hängt maßgeblich mit den Temperaturverhältnissen an der Erstarrungsfront zusammen. Hierdurch wird die Ausbildung verschiedener Kristallformen wie Dendriten oder zellenförmiger Kristalle bestimmt.

Die Verschiebung der Liquidus- und Soliduslinien (Abbildung 10) erfolgt wie beschrieben aufgrund der im Vergleich zum Gleichgewichtszustand veränderten Zusammensetzung der ausgeschiedenen Kristalle und der Restschmelze. Dadurch entsteht ein Unterschied zwischen der örtlichen Liquidustemperatur und der Liquidustemperatur im thermodynamischen Gleichgewicht. Diese negative Temperaturspitze wird als konstitutionelle Unterkühlung bezeichnet. Nach Tiller [88] besitzt die konstitutionelle Unterkühlung einen starken Einfluss auf die Kristallisationsform. So fördert eine große Abkühlgeschwindigkeit, also eine starke konstitutionelle Unterkühlung, eine zellenförmige Erstarrung. Sinkt die Abkühlgeschwindigkeit, wird ein eher dendritisches Wachstum gefördert [89]. Weiter besteht die Möglichkeit, dass bei einer sehr großen Abkühlrate eine planare Erstarrung auftritt. Dies wird jedoch meist von einer bevorzugten Kristallisationsrichtung, die durch das Grundmaterial vorgegeben wird, zugunsten einer zellenartigen Erstarrung verhindert.



**Abbildung 11: Kristallisationsformen bei der Erstarrung von austenitischem nichtrostendem Schweißgut nach Folkhard [70]**

Dies bedeutet für das Gefüge einer Schweißraupe aus korrosionsbeständigem austenitischem Stahl an der Unterseite des Schmelzbades eine zellenartige Erstarrung (siehe Abbildung 11), während sich im mittleren Teil der Raupe je nach Abkühlgeschwindigkeit eine feine bis grobe dendritische Erstarrung einstellt. Die primäre Dendritenwachstumsrichtung wird dabei von dem Verlauf der größten Wärmeabfuhr bestimmt. Im oberen Teil der Schweißnaht stellt sich eine ungerichtete dendritische Struktur ein, da die gleichförmige Wärmeabfuhr in drei Richtungen eine Vorzugsrichtung des Dendritenwachstums verhindert.

Neben der Kristallisationsform und -richtung ist auch die Phasenverteilung von großer Bedeutung für die Eigenschaften einer erstarrten Schmelze. Aus dem Zustandsschaubild des Systems Fe-Cr-Ni (Abbildung 7 und Abbildung 8) kann die primäre Erstarrungsform eines korrosionsbeständigen Schweißgutes abgeschätzt werden. So erstarrt das Schweißgut in Abhängigkeit von der Zusammensetzung aus dem schmelzflüssigen Zustand entweder zu primären  $\delta$ -MK oder zu primären  $\gamma$ -MK. Befindet sich die Legierung im Bereich des Dreiphasenraumes  $S+\delta+\gamma$  erstarrt sie zu einem Gemisch von  $\delta$ -Mischkristallen und  $\gamma$ -Mischkristallen. Im Dreiphasenraum rechts der Spitze des dreiphasigen eutektischen Dreiecks erstarrt die Schmelze primär austenitisch und bildet erst bei Erreichen des eutektischen Dreiecks einen ferritischen Anteil. Es bildet sich links der eutektischen Rinne auf der Cr-reichen Seite primär Ferrit. Bei weiterer Abkühlung entsteht eine Mischung aus Ferrit und Austenit [90]. Somit können nach Lippold et al. vier verschiedene Erstarrungsmodi auftreten [91] [92]. Welcher Erstarrungsmodus sich in technisch relevanten Legierungen einstellt, kann anhand des Verhältnisses von Cr-Äquivalent zu Ni-Äquivalent bestimmt werden. Frühe Untersuchungen des Zusammenhanges zwischen chemischer Zusammensetzung und Erstarrungsverhalten von Hammar und Svensson [93] werden durch neuere Arbeiten von Ferrandi et al. [84] und Ma et al. [94] ergänzt. In Tabelle 4 sind die Erstarrungsverläufe in Abhängigkeit des Cr/Ni-Äquivalents dargestellt. Weiter wird die charakteristische Mikrostruktur der

verschiedenen Erstarrungsprozesse bei rascher Abkühlung dargestellt. Diese wird in acht Einzelgruppen unterteilt.

**Tabelle 4: Zusammenhang zwischen Erstarrungsprozess und der daraus resultierenden Mikrostruktur in korrosionsbeständigen Stählen [85], Zusammenhang zu  $Cr_{aq}/Ni_{aq}$  nach Ferrandi et al. [84] mit den Erstarrungsmodi aus Abbildung 9**

| $Cr_{aq}/Ni_{aq}$<br>[84]       | < 1,25  | < 1,48   |  | < 1,95   |  | > 1,95  |  |                          |                    |
|---------------------------------|---|--|--|--|--|---|--|--------------------------|--------------------|
| Erstarrungsprozess              | $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow \gamma$ | $L \rightarrow L + \gamma$<br>$\rightarrow L + \gamma + \delta$<br>$\rightarrow \gamma + \delta$ | $L \rightarrow L + \gamma + \delta$<br>$\rightarrow \gamma + \delta$ | $L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma$ | $L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta$<br>$\rightarrow \delta + \gamma$ | $L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta$<br>$\rightarrow \delta$ | $L \rightarrow L + \delta$<br>$\rightarrow \delta$ |                          |                    |
| Typ                             | (A)   | (AF)   |  | (E)  | (FA)   |   | (F)  |                          |                    |
| Charakteristische Mikrostruktur | Vollst. austenitisch                          | Interzellular (eutektisch) ferritisch  |  | Eutektischer Ferrit  | Vermicularer Ferrit  | Spitzenförmiger Ferrit  | Nadel-förmiger Ferrit                              | Widmann-stätten Austenit | Vollst. ferritisch |
| Erstarrungsmodi aus Abbildung 9 | (1)   | (2)  | (3)  | (4)  | (5)  | (6)   | (7)  | (8)                      |                    |

Für den austenitischen Erstarrungsmodus (A) mit einem Cr/Ni-Äquivalent von kleiner 1,25 liegt während der gesamten Abkühlung bis auf Raumtemperatur eine vollständig austenitische Mikrostruktur vor (Tabelle 4, Erstarrungsmodus 1). Charakteristisch ist, dass sich die Korngrenzen deutlich ausbilden. Dies liegt an der Segregation von Legierungselementen wie Chrom oder Molybdän und Unreinheiten wie Schwefel an den Korngrenzen (siehe Abbildung 9, (1) fully austenite). Durch den relativ geringen Diffusionskoeffizienten dieser Elemente im Austenit und der raschen Erstarrung beim Schweißen bleibt diese Entmischung bis zur vollständigen Erstarrung bestehen.

Der zweite Typ primär austenitischer Erstarrung AF (Austenit-Ferrit) ist dadurch gekennzeichnet, dass durch eine eutektische Reaktion Ferrit gebildet wird. Am Ende der primär austenitischen Erstarrung reichern sich, wie bei der vollständig austenitischen Erstarrung, an den Unterkorngrenzen ferritstabilisierende Elemente an (siehe Abbildung 9, (2) intercellular ferrite). Bei genügend hoher Konzentration von z.B. Cr und Mo an den Korngrenzen bildet sich eine ferritische Gefügestruktur aus. Dieser Erstarrungsmodus tritt bei einem Cr/Ni-Äquivalent zwischen 1,25 und 1,48 auf und wird als interzellularer Ferrit oder „Interdendritic ferrite“ [95] bezeichnet (Erstarrungsmodus 2).

Bei einem Cr/Ni-Äquivalent von 1,48 kommt es zur eutektischen Erstarrung (Tabelle 4, Erstarrungsmodus 3). Aus der Schmelze kristallisieren  $\delta$ - und  $\gamma$ -Mischkristalle aus. Nach der Abkühlung unter die Soliduslinie verschiebt sich das Phasengleichgewicht hin zu Austenit. Bei weiterer Abkühlung wandelt sich ein großer Teil der ferritischen Phase in Austenit um (siehe Abbildung 9, (3)

eutectic ferrite). Dieser Erstarrungsverlauf tritt technisch quasi nicht auf, da die Legierungsgehalte exakt aufeinander abgestimmt sein müssten und technisch nicht zu realisieren ist.

Neben den primär austenitischen Erstarrungsmodi existieren bei weiter ansteigendem Cr/Ni-Äquivalent ( $Cr_{\text{Äq}}/Ni_{\text{Äq}} > 1,48$ ) die primär ferritischen Erstarrungsformen. Der erste primär ferritische Erstarrungsmodus ist der ferritisch/austenitische Erstarrungsmodus (FA). Zunächst wird in der Schmelze Ferrit gebildet. Mit zunehmender Abkühlung wird der Dreiphasenraum erreicht und neben Ferrit auch Austenit gebildet. Der Austenit entsteht durch eine peritektisch-eutektische Reaktion an den Grenzen der Ferrit-Dendriten. Die Bezeichnung „peritektisch-eutektisch“ folgt aus dem Übergang von einer peritektischen Reaktion im System Cr-Ni zu einer eutektischen im System Fe-Cr-Ni. Nach abgeschlossener Erstarrung liegt eine Mikrostruktur mit primären Ferrit-Dendriten und einer interdendritischen austenitischen Schicht vor. Bei fallendem Cr/Ni-Äquivalent steigt die Menge des ausgeschiedenen Austenits. Durch weitere Abkühlung im festen Zustand wird der Ferrit zunehmend instabil. Hierdurch verschiebt sich das Phasengleichgewicht zugunsten des Austenits.

Die genannten Mechanismen führen im Bereich der FA-Erstarrung bei niedrigen Abkühlraten und niedrigem Cr/Ni-Äquivalent zur Ausbildung von vermicularem oder skelettartigem Ferrit (siehe Abbildung 9, (4) vermicular ferrite). Durch die zunehmende Stabilität des Austenits beginnt dieser mit zunehmender Abkühlung den Ferrit aufzuzehren wodurch der Austenitanteil steigt. Hierdurch reichert sich der Ferrit immer mehr an ferritstabilisierenden Elementen an und verarmt an austenitstabilisierenden Elementen. Erst durch diese Anreicherung und immer geringerem Diffusionsausgleich ist der Ferrit auch im unteren Temperaturgebiet stabil. Er liegt dann in skelettartiger Form an den Korngrenzen vor (Erstarrungsmodus 4).

Bei hohen Abkühlraten, also vergleichsweise geringer Energieeinbringung durch den Schweißprozess, und/oder einem Cr/Ni-Äquivalent nahe der Grenze zur vollständig ferritischen Primärerstarrung bildet sich spitzenförmiger Ferrit (siehe Abbildung 9, (5) lacy ferrite). Durch die schnelle Abkühlung und folglich eingeschränkter Diffusion bildet sich anstatt der skelettartigen Form des Ferrits eine spitzenförmige Morphologie (Erstarrungsmodus 5).

Für den Ferrit begünstigen kürzere Diffusionswege infolge schnellerer Abkühlung die Ausbildung von räumlich kleineren Strukturen. Dies führt zu

Ferritstrukturen, die innerhalb der primär erstarrten Dendriten quer zur Wachstumsrichtung entstehen [70; 96].

Ab einem Cr/Ni-Äquivalent von 1,95 erstarrt die Schmelze primär komplett ferritisch (Typ F). Bei weiterer Abkühlung unter die  $\delta$ -Phasengrenzlinie bildet sich Austenit. Dieser entsteht üblicherweise zuerst an den Ferritkorngrenzen. Die Bildung ist wiederum abhängig von dem Verhältnis  $Cr_{\text{äq}}/Ni_{\text{äq}}$  und der Abkühlrate. So wandelt sich bei niedrigem Cr/Ni-Äquivalent und niedriger Abkühlgeschwindigkeit bereits ab hohen Temperaturen ein Großteil des Ferrits in Austenit um. Je höher die Abkühlrate ist, desto stärker wird die Diffusion unterdrückt und desto weniger Ferrit wird in Austenit umgewandelt. Den gleichen Effekt bewirkt die Steigerung des Verhältnisses  $Cr_{\text{äq}}/Ni_{\text{äq}}$ . Die  $\delta$ -Phasengrenzlinie verschiebt sich mit steigendem Cr/Ni-Äquivalent zu niedrigeren Temperaturen und führt durch eine spätere Ferrit/Austenit Umwandlung zu einem höheren Ferrit-Anteil.

Im Gefüge einer vom Typ F erstarrten Schmelze liegt bei niedrigem Cr/Ni-Äquivalent das ferritische Gefüge in einer nadelförmigen Struktur (siehe Abbildung 9, (6) acicular ferrite) vor. An den Korngrenzen bildet sich Austenit. Dies ist darauf zurückzuführen, dass nach der ferritischen Erstarrung die  $\gamma$ -stabilisierenden Elemente überall gleich verteilt in der Matrix zur Verfügung stehen. An den Korngrenzen beginnt nach der Keimbildung und mit der Diffusion der  $\gamma$ -stabilisierenden Elemente das Wachstum des Austenits. Jedoch verlangsamt sich die Erstarrungsfront aufgrund zu langer Diffusionswege bei zu niedriger Temperatur und es bildet sich eine nadelförmige Struktur innerhalb der ehemaligen Ferritdendriten aus (Erstarrungsmodus 6).

Bei weiter steigendem Cr/Ni-Äquivalent liegt nach abgeschlossener Abkühlung eine ferritische Matrix mit Korngrenzen-Austenit und widmannstättenschen Austenitplatten vor (siehe Abbildung 9, (7) Widmannstätten austenite). Diese Platten wachsen von den Korngrenzen aus in den Ferrit hinein. Der Grund dafür, dass Austenit nur an den Korngrenzen und korngrenzennahen Bereichen ausgeschieden wird ist wiederum die weitgehend unterdrückte Diffusion. Im System Fe-Cr-Ni endet der Bereich des reinen Ferrits bei hohen Cr/Ni-Verhältnissen erst bei sehr niedrigen Temperaturen. Die Diffusion die nötig wäre um ein größere Menge Austenit auszuschneiden wird durch die niedrige Temperatur zu sehr langen Zeiten verschoben. Ein weiter steigendes Cr/Ni-Äquivalent führt zu einem rein ferritischen Gefüge (Erstarrungsmodus 8).

## 2.3 Duplexstahl

Die Bezeichnung „Duplex“ steht für ein zweiphasiges Gefüge bestehend aus der ferritischen, kubisch raumzentrierten  $\delta$ -Phase und einer austenitischen, kubisch flächenzentrierten  $\gamma$ -Phase. Charakteristisch für diese Stähle ist, dass beide Phasen jeweils in einer signifikanten Menge vorliegen. Nach Gunn [97] werden solche Stähle als Duplex-Stähle bezeichnet, die zwischen 30 % und 70 % Ferrit und entsprechend 70 % bis 30 % Austenit besitzen.

Gründe für den Einsatz von Duplexstählen (DSS) sind neben hervorragenden Festigkeitseigenschaften und guten Korrosionseigenschaften auch die Legierungskosten. Der hohe Nickelpreis bewirkt, dass austenitische CrNi und CrNiMo-Stähle mit einem relativ hohen Nickelgehalt sich im Vergleich zu den Duplexstählen stärker verteuert haben. Somit kann Duplexstahl nicht nur in Nischenmärkten aufgrund seiner technologischen Eigenschaften eine Alternative zu austenitischen Stählen sein, sondern auch aufgrund von Kostenvorteilen bei den Legierungselementen die bessere Wahl darstellen.

Die Duplexstähle werden seit über zwei Jahrzehnten für Anwendungen eingesetzt, bei denen der Werkstoff hauptsächlich einer Korrosionsbeanspruchung ausgesetzt ist. DSS besitzen aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften und der immer besseren Beherrschung bei der Verarbeitung zweistellige jährliche Zuwachsraten [98].

Das Gefüge von Duplexstählen lässt sich über verschiedene Kennzahlen näher beschreiben. Das zweiphasige Gefüge kann topologisch über die Volumenanteile von Ferrit  $V_V(\alpha)$  und Austenit  $V_V(\gamma)$ , die  $\alpha\alpha$ - und  $\gamma\gamma$ -Korngrenzflächendichte  $s_V^{\alpha\alpha}$  und  $s_V^{\gamma\gamma}$  sowie die  $\alpha\gamma$ -Phasengrenzflächendichte  $s_V^{\alpha\gamma}$  beschrieben werden [99] [100]. Aus diesen Größen lassen sich weitere Kenngrößen bilden:

$$\text{Duplexparameter:} \quad \Delta = \frac{s_V^{\gamma\gamma}}{s_V^{\alpha\alpha}} \quad (2.17)$$

$$\text{Dispersionsparameter:} \quad \delta = \frac{s_V^{\alpha\gamma}}{s_V^{\alpha\alpha}} \quad (2.18)$$

Die Kenngrößen lassen auch Rückschlüsse auf die jeweiligen Phasenanteile zu. Beispielsweise beschreibt ein Duplex-Parameter  $\Delta$  von eins in Kombination mit einem Dispersionsparameter  $\delta$  von eins ein statistisch verteiltes ferritisch-

austenitisches Gefüge mit etwa gleichen Phasenanteilen. Abweichende Werte für  $\Delta$  und  $\delta$  weisen auf eine mögliche Clusterbildung der Körner bzw. ein ungleiches Phasenverhältnis hin. Außerdem können mittels dieser Kenngrößen Rückschlüsse auf Gitterstörungen, beispielsweise die Zahl und Lage von Korngrenzen, abgeleitet werden, welche die technologischen Eigenschaften des Werkstoffes beeinflussen. Weiter werden nach Becker et al. [100] zweiphasige Legierungen in drei Hauptgruppen eingeteilt (vgl. Abbildung 12):

- **Dispersionsgefüge:** Alle Teilchen der  $\gamma$ -Phase liegen in der Grundmatrix der Phase  $\alpha$  völlig getrennt voneinander vor ;  $0 < V_V(\gamma) < 1$ ;  $\Delta = 0$ ;  
 $\delta \rightarrow \infty$
- **Netzgefüge:** In der Grundmasse  $\alpha$  liegt die zweite Phase  $\gamma$  ausschließlich an den Korngrenzen vor  $0 < V_V(\gamma) < 1$ ;  $\Delta = 0$ ;  $\delta \rightarrow \infty$
- **Duplexgefüge:** Die beiden Gefügekomponenten  $\alpha$  und  $\gamma$  liegen als gleichgroße Kristallite statistisch verteilt nebeneinander (Volumenanteil  $V_V(\alpha) \approx V_V(\gamma) \approx 0,5$ );  $\Delta = 1$ ;  $\delta = 1$

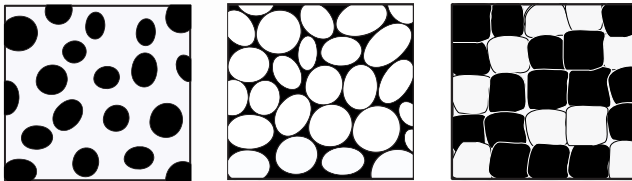


Abbildung 12: Einteilung zweiphasiger Gefüge; links: Dispersionsgefüge; mitte: Netzgefüge; rechts: Duplexgefüge

Der Begriff Duplexgefüge wird jedoch im Sprachgebrauch auch für Gefüge verwendet, deren Topologie eine Mischform aus Dispersions- und Netzgefüge darstellt. Hier spielt nicht die Topologie sondern das Phasenverhältnis die entscheidende Rolle.

### 2.3.1 Arten korrosionsbeständiger Duplexstähle

Die Einteilung der Duplexstähle erfolgt häufig über deren Wirksumme, also der Beständigkeit gegenüber Lochkorrosion (engl. pitting resistance equivalent number, PRE). Diese Kennzahl ermöglicht es, über die chemische Zusammensetzung eine Abschätzung der Korrosionsbeständigkeit eines Werkstoffes vorzunehmen. Lorenz und Medawar [101] stellten als erste fest, dass in Bezug auf

die Lochkorrosionsresistenz 1 Gew.-% Molybdän durch 3,3 Gew.-% Chrom zu ersetzen ist. Hieraus wurde die erste Formel für die Wirksumme entwickelt.

$$PRE = \% Cr + 3,3 \cdot \% Mo \quad (2.19)$$

Spätere Arbeiten zeigten die positive Wirkung von Stickstoff [102] [103]. Der Koeffizient, mit dem Stickstoff in die Gleichung eingeht variiert hierbei zwischen 10 und 32, wobei heute für DSS fast ausschließlich der Faktor 16 verwendet wird.

$$PRE_N = \% Cr + 3,3 \cdot \% Mo + 16 \cdot \% N \quad (2.20)$$

Weitere Untersuchungen befassen sich mit dem Einfluss von Kupfer, Wolfram, Schwefel und Phosphor auf die Wirksumme [104] [105]. Diese Elemente besitzen in erhöhten Konzentrationen großen Einfluss auf das Korrosionsverhalten, spielen jedoch für die am häufigsten verwendeten Duplexstähle eher eine untergeordnete Rolle. Die Unterteilung der Duplexstähle erfolgt daher anhand der Wirksumme  $PRE_N$  in der Regel in vier Gruppen:

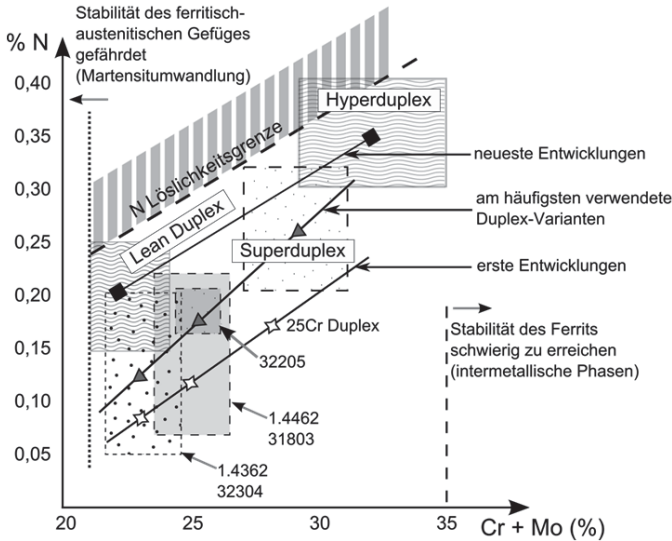
- Lean Duplex: meist ohne Molybdänzusatz und mit einer  $PRE_N$  kleiner 32  
[106] [107]      Bsp.: X2CrNiN23-4 (1.4362)
- Standard Duplex: mit Molybdänzusatz und einer  $PRE_N$  zw. 32 und 40  
[106] [107]      Bsp.: X2CrNiMoN22-5-3 (1.4462)
- Superduplex: mit mind. 24 Gew.-% Cr und einer  $PRE_N$  zw. 40 und 45  
[106] [107]      Bsp.: X2CrNiMoN25-7-4 (1.4410)
- Hyperduplex:  $PRE_N$  größer 45  
[108]              Bsp.: X3CrNiMoN27-7-5 (SAF 2707 HD)

Zusätzlich zu den genannten Legierungen führten weitere Entwicklungen zu hoch manganhaltigen Lean-Duplex Varianten [109] [110] [111] [112]. Mittels Substitution des Austenitbildners Nickel durch Mangan und einen erhöhten Stickstoffgehalt können die Legierungskosten gesenkt werden. Der bekannteste Vertreter dieser Stahlgruppe (1.4162) liegt bei der Korrosionsbeständigkeit im Bereich der Mo-freien 18/10CrNi-Stähle.

Eine noch größere Beständigkeit in chloridhaltigen Medien besitzen die sogenannten Hyperduplex-Stähle. Ihre Wirksumme liegt bei über 45 und der Einsatzbereich beschränkt sich bis heute auf Spezialanwendungen. Beispiel hierfür ist der Werkstoff SAF 2707 HD [108].



Die Entwicklung und der heutige Stand der Duplexstähle hinsichtlich der Legierungselemente Cr, Mo und N sind in Abbildung 13 dargestellt. Horizontal aufgetragen ist die Summe der Gehalte an Cr und Mo im Stahl, vertikal der Stickstoffgehalt. Eingezeichnet ist die Lage der vier Gruppen von Duplexstählen incl. Legierungstoleranz und der zeitliche Ablauf der Legierungsentwicklung.



**Abbildung 13: Lage der Duplexstähle in Bezug auf den Gehalt an Cr und Mo und ihre Stickstofflöslichkeit [107]**

Entlang der horizontalen Achse ist zu erkennen, dass bei Duplexstählen mit einem Cr/Mo-Gehalt von unter 21 Gew.-% die Stabilität des ferritisch-austenitischen Gefüges infolge der Gefahr einer Martensitumwandlung nicht mehr gewährleistet ist. Bei Gehalten über 35 Gew.-% besteht eine erhöhte Gefahr der Bildung von intermetallischen Phasen. Grund hierfür ist, dass für solche Legierungsgehalte die Bildungsgeschwindigkeit und das Temperaturintervall der Entstehung intermetallischer Phasen sehr groß sind.

Weiter limitiert die maximale Löslichkeit von Stickstoff den Legierungsbereich der Duplexstähle. Die Löslichkeit von Stickstoff im Gefüge steigt mit den Gehalten an Chrom und Molybdän kontinuierlich an. Mit zum Eisen verschiedenen Atomradien führen diese Elemente zu größeren Gitterlücken und folglich zur Zunahme der Löslichkeit für interstitielle Elemente wie Stickstoff. Weiter kann der Stickstoffgehalt der Legierung über den Herstellungsprozess

sowie die Zugabe von Elementen wie Chrom und Mangan welche die Stickstofflöslichkeit erhöhen, gesteigert werden. Jedoch führt ein überschreiten der Löslichkeitsgrenze zur Ausscheidung von Nitriden (siehe Abschnitt 2.3.4) welche die Korrosionsbeständigkeit herabsetzen [107].

Neueste Entwicklungen bei den Duplexstählen führen nahe an diese Legierungsgrenzen heran und überschreiten diese teilweise leicht. Durch ein Überschreiten dieser Grenzen werden aufwendigere Herstellmethoden und engere Prozessfenster notwendig. Hierzu gehören eine streng überwachte Temperaturführung [107]. Besonders entscheidend dabei ist, dass der Ausscheidungs-kritische Temperaturbereich zwischen 300 und 1100°C möglichst rasch durchlaufen wird.

Die Abbildung 14 zeigt die Lage kommerzieller Duplexstähle in einem pseudobinären Zustandsdiagramm. Hier ist zu sehen, dass die Duplexstähle bei CrNi- Äquivalenten in einem Bereich zwischen 2,25 und 3,5 angesiedelt sind.

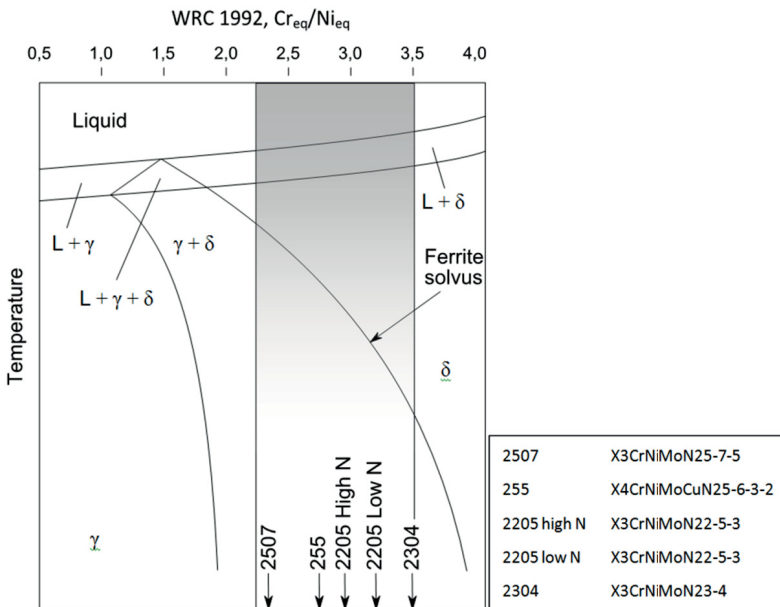


Abbildung 14: Lage ausgewählter kommerzieller Duplexstähle in einem pseudobinären Phasendiagramm nach Lippold und Kotecki [113]

Der Superduplexstahl X2CrNiMoN25-7-5 (SAF 2507) befindet sich mit einem vergleichsweise niedrigen Cr/Ni-Äquivalent von ca. 2,4 im unteren Bereich der Duplexstähle. Dies bedeutet, die Umwandlung von Ferrit in Austenit beginnt bereits bei kurzen Zeiten bzw. höheren Temperaturen. Die Standard-Duplexstähle X2CrNiMoN22-5-3 (2205) mit hohem (high N) bzw. niedrigem Stickstoffgehalt (low N) befinden sich bei einem Cr/Ni-Äquivalent von 2,9 bis 3,2. Der Lean-Duplexstahl X2CrNiN23-4 (2304) liegt mit einem vergleichsweise hohen Cr/Ni-Äquivalent von knapp 3,5 am oberen Ende des Bereichs der Duplexstähle. Hier ist die Umwandlung von Ferrit in Austenit zu längeren Zeiten und niedrigeren Temperaturen verschoben (siehe Abschnitt 2.2.1).

### 2.3.2 Wirkung wichtiger Legierungselemente

Wie bereits in Abschnitt 2.2.1 erläutert besitzen die Legierungselemente Chrom und Nickel den größten Einfluss auf die Gefügeentwicklung der korrosionsbeständigen Stähle, aber auch auf deren Korrosionsresistenz. Im Folgenden werden die für Duplexstähle wichtigsten Legierungselemente und ihre Wirkung kurz beschrieben. Der Einfluss von Stickstoff wird aufgrund seiner besonderen Bedeutung in Bezug auf die Phasenbildung und das Ausscheidungsverhalten in Abschnitt 2.3.3 gesondert betrachtet.

#### **Chrom**

Chrom ist ein starker Ferritbildner. Die korrosionsbeständigen Duplexstähle weisen Chromanteile von 21 (Lean Duplex) bis 27 Gew.-% (Hyperduplex) auf wobei für die Korrosionsbeständigkeit der in Lösung gehaltene freie Chromgehalt entscheidend ist. Dieser kann aufgrund von Ausscheidungen oder Entmischungen im Gefüge variieren und unter den kritischen Wert für die Passivierbarkeit von 12 Gew.-% abfallen [114]. Chrom erhöht ausserdem im festen und flüssigen Zustand die Löslichkeit von Stickstoff [113; 115].

#### **Nickel**

Nickel ist ein starker Austenitbildner. Es verbessert die Beständigkeit in Säuren, indem es die Passivierungsstromdichte herabsetzt. Auch führt ein gut eingestellter Nickelgehalt durch homogene Phasenverteilung zu guter Spaltkorrosionsbeständigkeit und Resistenz gegenüber Lochkorrosion [97]. Auch bewirkt Nickel eine Verbesserung der Zähigkeitseigenschaften insbesondere bei tieferen Temperaturen, was auf den durch Nickel erhöhten Austenit-Anteil zurückzuführen ist.

## **Molybdän**

Molybdän erhöht die Korrosionsbeständigkeit von Stählen gegen Loch- und Spaltkorrosion, besonders in chloridhaltigen Medien. Die Element reichert sich wie Chrom in der Passivschicht an [116]. Jedoch begünstigen hohe Molybdängehalte die Ausscheidung intermetallischer Phasen, welche die Korrosionsbeständigkeit und Zähigkeit deutlich herabsetzen [117].

## **Kohlenstoff**

Kohlenstoff ist ein starker Austenitbildner und erhöht im gelösten Zustand die Ferritisierungstemperatur und begünstigt hierdurch die  $\alpha/\gamma$ -Umwandlung. Weiterhin wird die Ferritbildung und das Wachstum der Ferritkörner gehemmt [118]. Jedoch reagiert der Kohlenstoff mit karbidbildenden Elementen zu Karbiden. Deshalb wird der Kohlenstoffgehalt in gebräuchlichen Duplexstählen unter 0,03 Gew.-% gehalten um die Bildung versprödender  $M_{23}C_6$ -Karbide zu verhindern, die zudem sehr stark die Interkristalline Korrosion (IK) fördern [97].

## **Mangan**

Mangan gilt bei Legierungsgehalten von unter 8 Gew.-% als Austenitstabilisierendes Element, darüber als Ferritstabilisierend [119] [120] [121]. Durch den Einsatz von Mangan als Substituent für Nickel kann eine Kosteneinsparung erreicht werden. Auch die Löslichkeit für Stickstoff steigt mit höheren Mangangehalten. In Kombination fördern die beiden Elemente die Beständigkeit gegenüber lokalem Korrosionsangriff [83]. Jedoch vergrößert sich mit zunehmendem Mn-Gehalt das Temperaturintervall der Ausscheidung intermetallischer Phasen.

## **Kupfer**

Kupfer wirkt Austenitstabilisierend. Weiter wird die Korrosionsbeständigkeit der austenitischen Phase gegenüber reduzierenden Säuren erhöht [122]. Auch kann in Verbindung mit Molybdän die Beständigkeit gegen Spannungsrisskorrosion verbessert werden [123]. Bei Temperaturen zwischen 400 °C und 700 °C kommt es zur Ausscheidung der kupferreichen  $\epsilon$ -Phase welche die Festigkeit signifikant steigert, aber die Zähigkeit herabsetzt [105].

## **Wolfram**

Wolfram erhöht wie Molybdän die Beständigkeit gegen Loch- und Spaltkorrosion, besonders in chloridhaltigen Medien [124]. Die Zugabe von Wolfram kann ebenso die Streckgrenze und die Warmzähigkeit erhöhen [125].

### 2.3.3 Wirkung des Stickstoffes

Neben den bereits beschriebenen Legierungselementen gilt Stickstoff trotz seiner relativ geringen Gehalte zwischen 0,08 und 0,5 Gew.-% als ein wichtiger Legierungsbestandteil der Duplexstähle. Stickstoff ist ein Austenitbildner, erhöht die Ferritisierungstemperatur und beschleunigt die Austenit-Bildung während der Abkühlung [126].

Die Stickstoff-Löslichkeit eines Stahls wird durch die Elemente Cr, Nb, Ta, Mn, Mo, W erhöht, und durch die Elemente C, Si, P, Co, Ni vermindert. Die Löslichkeit für Stickstoff ist in der austenitischen Phase aufgrund der Gitterstruktur deutlich höher als in der ferritischen. Der Stickstoff ist zwar sowohl im Ferrit als auch im Austenit interstitiell gelöst, aber der Radius der Oktaederlücken im Austenit (0,052 nm) ist im Gegensatz zum Ferrit (0,019 nm) deutlich größer.

Der sehr große Einfluss von Stickstoff auf das Erstarrungsverhalten konnte durch Hoffmeister [126] gezeigt werden. Ein Duplexstahl mit 25 Gew.-% Cr, 7 Gew.-% Nickel und 0,2 Gew.-% N weist bei einer Auslagerungstemperatur von 1150 °C und Wasserabkühlung einen Austenitgehalt von 75 Vol.-% auf. Ein Stahl mit der sonst gleichen chemischen Zusammensetzung, aber einem Stickstoffgehalt von 0,002 Gew.-% liefert bei derselben Wärmebehandlung einen Austenit-Anteil von nur noch 24 Vol.-%.

Weiter besitzt Stickstoff einen großen Einfluss auf die Festigkeitseigenschaften. Bei den DSS ist hier aufgrund der deutlich höheren Löslichkeit fast ausschließlich der Austenit betroffen. Die verbesserten Festigkeitseigenschaften werden durch Mischkristall- und Korngrenzenverfestigung erreicht [127]. Interstitiell gelöst führt Stickstoff zu Gitterverzerrungen und behindert dadurch Versetzungsbewegungen. Diese Mischkristallverfestigung wird über Konzepte, welche auf der klassischen Fleischer-Theorie beruhen, folgendermaßen beschrieben [128] [129]:

$$R_e = 1,77 \cdot G \cdot \sqrt{c} \cdot f_0^{3/2} \quad (2.21)$$

Wobei  $R_e$  die Streckgrenze,  $G$  das Schubmodul,  $c$  die Konzentration der gelösten Stickstoffatome in At.-% und  $f_0$  ein Parameter zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen den Fehlstellen und Mischkristallen ist [130]. Der Faktor  $f_0$  beschreibt die Summe der Gitterverzerrungen und der Schubmoduländerung bei sich ändernder Konzentration (siehe [131]). Hieraus ergibt

sich für die Widerstandskraft, die Stickstoff einer Gleitbewegung entgegensetzt, ein um den Faktor 10 höherer Wert, als für Substitutionsatome. Außerdem bewirkt Stickstoff eine höhere Verfestigung als Kohlenstoff [115].

Weiter wird von Gavrilyuk eine verbesserte Duktilität und Zähigkeit für Stickstoff-legierten Austenit durch den Elektronenaustausch in metallischen Gittern begründet [132]. Die Kristallstruktur und die Bindungen von Metallen werden zum Einen durch Atomkerne und geschlossene Elektronenschalen um diese, und zum Anderen durch freie Elektronen bestimmt. Für die Wechselwirkung zwischen einzelnen Atomen sind die delokalisierten freien Elektronen und Wechselwirkungen einzelner Atome über deren nicht ganz gefüllte d-Schalen verantwortlich. Hier konnte durch magnetische Messungen (electron spin resonance, ESR) bewiesen werden, dass Stickstoff die Anzahl der freien Elektronen deutlich erhöht, was möglicherweise auf die  $[\text{He}] 2s^2 2p^3$  Elektronenkonfiguration zurückzuführen ist [115]. Diese erhöhte Anzahl an freien Elektronen bewirkt aus werkstofftechnischer Sicht eine verbesserte metallische Bindung und somit eine verbesserte Duktilität und Zähigkeit [131].

Ein anderer Effekt, der die guten Festigkeitseigenschaften von hoch stickstoffhaltigen Stählen erklärt, nennt sich „atomic short range ordering“ (SRO) [115], welches eine gleichmäßige Nahordnung der Atome beschreibt. Gelöste Substitutions-Atome üben in Fe-Legierungen im Gegensatz zu idealen Lösungssystemen häufig gegenseitige Wechselwirkungen aus. So ist die Bindung zwischen Cr-Cr stärker als die zwischen Fe-Cr. Grund hierfür ist eine lediglich einfach besetzte 4s-Schale für Chrom. Durch eine kovalente Bindung mit einem weiteren Cr-Atom und somit dem Auffüllen der 4s-Schale entsteht ein energetisch günstiger Zustand. Dies bewirkt eine Art Clusterbildung des Chroms in seiner Nahordnung („atomic short range decomposition“, SRD) was zu einer Verringerung der Duktilität führt.

Bei FeNi-Legierungen hingegen ist die Fe-Ni Bindung gegenüber Fe-Fe oder Ni-Ni bevorzugt. Dadurch entsteht eine homogenere und clusterfreie Legierung. Dieser Effekt wird als „short range atomic ordering“ (SRO) bezeichnet. Es gilt, dass Legierungselemente im Periodensystem rechts des Eisens (Co, Ni, Cu) eher „short range atomic ordering“, Elemente links des Eisens (Cr, Mn, Mo) eher „short range decomposition“ unterstützen. Dies wird mit Wechselwirkungen nicht nur der freien Elektronen der s-Schale, sondern magnetischer Wechselwirkungen der isolierten d-Schale. Die Elemente links des Eisens besitzen hierbei jeweils weniger 4d bzw 5d Elektronen. Dabei zeigt sich der positive Einfluss des Stickstoffes. Aufgrund der Tatsache, dass N für die

metallische Bindung freie Elektronen bereitstellt welche die Auswirkungen der magnetischen Wechselwirkung der d-Schalen verringern, wird der Effekt des SRO unterstützt und somit durch eine homogene Nahordnung die Zähigkeit des Werkstoffes verbessert [115].

Für Duplexstähle gilt, dass Stickstoff fast ausschließlich im Austenit gelöst ist. Während der Erstarrung diffundiert Stickstoff vom Ferrit in den Austenit. Die benötigte Zeit  $t$  hierfür lässt sich beispielsweise über das zweite Fick'sche Gesetz bestimmen. So ergibt sich die Diffusionslänge  $x_l$ , also der Weg den ein Atom in einer gewissen Zeit zum Konzentrationsausgleich zurücklegt, nach:

$$x_l = \sqrt{2D \cdot t} \quad (2.22)$$

Hierbei spielt der Diffusionskoeffizient  $D$  eine wichtige Rolle. Austenitische bzw. austenitisch-ferritische Stähle besitzen im Bereich zwischen 1050 °C und 1200 °C Diffusionskoeffizienten für Stickstoff zwischen  $8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  und  $6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Für rein ferritische oder martensitisch-ferritische Stähle liegt  $D$  im Mittel um den Faktor 2 bis 3 darüber, was bedeutet, dass Stickstoff im Ferrit höhere Diffusionslängen erreicht. In Verbindung mit der Tatsache dass die N-Löslichkeit im Austenit deutlich höher als im Ferrit ist, lässt sich für Duplexstähle folgern, dass der Stickstoff bereits nach kurzen Zeiten fast vollständig im Austenit vorliegt.

Neben der hier erläuterten Wirkungsweise und Verteilung des Stickstoffes ist in den Kapiteln 2.3.5 - 2.3.7 dessen Einfluss auf die Gebrauchseigenschaften und das Schweißverhalten der Duplexstähle näher beschrieben.

### 2.3.4 Ausscheidungsverhalten

Durch den zweiphasigen Gefügeaufbau der Duplexstähle kommt es bereits während ihrer Erstarrung zu Seigerungen im Austenit und im Ferrit. Die austenit-stabilisierenden Elemente C, N, Ni, Mn und Cu reichern sich im Austenit, die ferrit-stabilisierenden Elemente Cr, Mo, Si und W im Ferrit an. Die Ungleichverteilung der Legierungselemente kann durch den Verteilungskoeffizienten  $w_i$

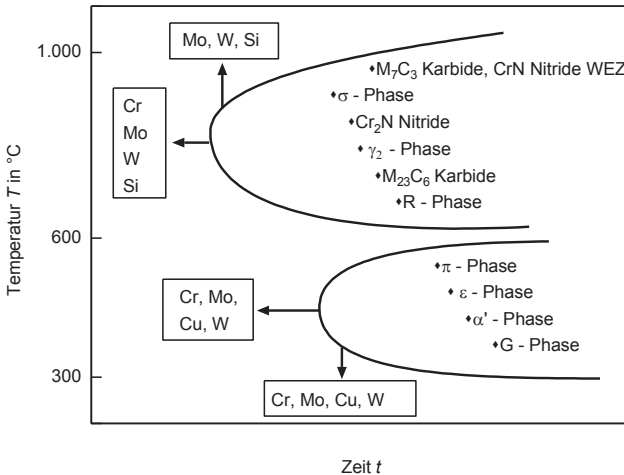
$$w_i = \frac{x_i^\alpha}{x_i^\gamma} \quad (2.23)$$

mit  $x_i^\alpha$ : Konzentration des Elements  $i$  im Ferrit

$x_i^\gamma$ : Konzentration des Elements  $i$  im Austenit

beschrieben werden. Die Verteilungskoeffizienten der  $\alpha$ -stabilisierenden Elemente steigen in der Reihenfolge  $\text{Si}$ ,  $\text{Cr} < \text{Mo} < \text{W}$ , die Koeffizienten der  $\gamma$ -stabilisierenden Elemente sinken in der Reihung  $\text{Mn} > \text{Cu} > \text{Ni} \gg \text{N}$ . Hierbei ist der Verteilungskoeffizient für die interstitiellen Elemente  $\text{C}$  und  $\text{N}$  besonders niedrig. Das bedeutet, dass im Ferrit relativ wenig Stickstoff und Kohlenstoff gelöst ist. Wie bereits in Punkt 2.3.2 erwähnt sind die kleineren Oktaeder- und Tetraederlücken des Ferrits ein Hauptgrund dafür [133] [134].

Aufgrund der großen Anzahl und Menge an Legierungselementen besitzen Duplexstähle ein komplexes Umwandlungs- und Ausscheidungsverhalten. Die Ausscheidungen bilden sich bevorzugt im Ferrit oder an den Korngrenzen. Die Abbildung 15 gibt eine Übersicht über mögliche Ausscheidungen in Duplexstählen.



**Abbildung 15:** Schematische Darstellung des ZTU-Diagramms von Duplexstählen nach Charles [133]

Im Temperaturgebiet zwischen 280 und 650  $^\circ\text{C}$  werden die  $\pi$ -Phase,  $\varepsilon$ -Phase,  $\alpha'$ -Phase und die G-Phase gebildet. Die Legierungselemente  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Cu}$  und  $\text{W}$  verschieben das Ausscheidungsgebiet dieser Phasen hin zu kürzeren Zeiten und niedrigeren Temperaturen. Im oberen Temperaturgebiet zwischen 550 und 1000  $^\circ\text{C}$  werden neben Karbiden ( $\text{M}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{M}_7\text{C}_3$ ) und Nitriden ( $\text{CrN}$ ,  $\text{Cr}_2\text{N}$ ) auch die  $\sigma$ -Phase, die  $\chi$ -Phase und die R-Phase sowie sekundärer Austenit ( $\gamma_2$ ) ausgeschieden. Eine Übersicht über die möglichen Ausscheidungen, deren



Aufbau und Existenzgebiet gibt Wischnowski [134]. Aktuelle Forschungsergebnisse zu diesen Ausscheidungen in korrosionsbeständigen Stählen liefern Lo et al. [135]. Im Folgenden sollen lediglich die für diese Arbeit wichtigsten Ausscheidungen kurz erläutert werden.

### Sekundärer Austenit $\gamma_2$

Die Bezeichnung sekundärer Austenit wird in der Literatur für die austenitische Phase gewählt, die sich durch eine eutektoide Umwandlung von Ferrit in Austenit und Sigma-Phase bildet (siehe Tabelle 5). Die als Austenit bezeichnete  $\gamma$ -Phase entsteht dagegen aus einer Festkörperumwandlung von Ferrit in Austenit ( $\delta \rightarrow \delta + \gamma$ ). Diese Art der Bezeichnung ist problematisch da sie darauf hindeutet dass diese austenitische Phase primär, also direkt aus der Schmelze, entsteht. Jedoch bildet sich Austenit in Duplexstählen immer erst im festen Zustand. Korrekt wäre somit die Bezeichnung nach Pohl et al. [71]. Hier wird Austenit, der direkt aus der Schmelze entsteht ( $S \rightarrow \delta + \gamma_1$ ), als primärer Austenit  $\gamma_1$  bezeichnet. Bildet sich die Phase durch eine Festkörperumwandlung ( $\delta \rightarrow \delta + \gamma_2$ ) entsteht sekundärer Austenit  $\gamma_2$ . Durch die Ausscheidung intermetallischer Phasen gemäß  $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_3$  bildet sich tertiärer Austenit  $\gamma_3$ .

In Tabelle 5 sind die unterschiedlichen Bezeichnungen der verschiedenen Austenit-Arten dargestellt. Im Folgenden soll lediglich die Unterscheidung zwischen  $\gamma$  und  $\gamma_2$  verwendet werden, da dies die gängigere Art der Bezeichnung ist.

**Tabelle 5: Bezeichnung der verschiedenen Austenit-Typen in DSS**

| Bildungsmechanismus                  | Versch. Autoren [136] [97] [113] | Nach Pohl et al. [71] [137] |
|--------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| $S \rightarrow \delta + \gamma$      | $\gamma$                         | $\gamma_1$                  |
| $\delta \rightarrow \delta + \gamma$ |                                  | $\gamma_2$                  |
| $\delta \rightarrow \sigma + \gamma$ | $\gamma_2$                       | $\gamma_3$                  |

Wie in Abbildung 15 dargestellt kann sich im Temperaturintervall zwischen 500 °C und 1000 °C sekundärer Austenit ausscheiden. Eine Möglichkeit der Bildung von sekundärem Austenit ist die kontinuierliche Umwandlung. Beim raschen Abkühlen von 1000 °C auf 500 °C und anschließendem Halten auf dieser Temperatur bildet sich in Duplexstählen aus einem Teil des Ferrits infolge einer unterdrückten kontinuierlichen Phasen-Umwandlung sekundärer Austenit mit Widmannstättencher Gefügestruktur [134].

Die andere Möglichkeit der Bildung von sekundärem Austenit ist die eutektoide Umwandlung. Bei Temperaturen zwischen 550 und 1000 °C können sich abhängig von den Legierungsgehalten bereits nach wenigen Minuten die Gleichgewichtsphasen  $M_{23}C_6$  und  $\sigma$ -Phase gemäß den Gleichungen:



ausscheiden.  $M_{23}C_6$  und die  $\sigma$ -Phase bestehen zum großen Teil aus den ferritstabilisierenden Elementen Chrom und Molybdän. Durch das Fehlen dieser Elemente im Ferrit wird dieser destabilisiert und wandelt sich in sekundären Austenit um.

### Karbid ( $M_{23}C_6$ )

Duplexstähle enthalten einen Kohlenstoffanteil von weniger als 0,05 Gew.-%. Häufig liegt der maximal zulässige Gehalt sowohl für Knet- als auch für Gusslegierungen bei 0,03 Gew.-%. Dies kann zur Ausscheidung von maximal 0,5 Vol.-% des Mischkarbides  $M_{23}C_6$  führen [107]. Durch die hohe Diffusionsgeschwindigkeit von Kohlenstoff entstehen Karbide bereits nach kurzen Wärmebehandlungszeiten, noch bevor sich andere Phasen ausscheiden [138]. Die Ausscheidung erfolgt bei kurzen Wärmebehandlungsdauern ( $\leq 0,5$  h) vornehmlich im Temperaturgebiet zwischen 700 °C und 900 °C. Für Temperaturen zwischen 550 °C und 700 °C ist die Ausscheidung zu längeren Zeiten verschoben.

Karbid entstehen hauptsächlich an der Ferrit/Austenit-Phasengrenze nach einer eutektoiden Festkörperumwandlung (siehe Formel (2.24)) und führen zu einer Verschiebung der Phasengrenze in Richtung des Ferrits. Der sich bildende sekundäre Austenit ist an Chrom verarmt und weist somit eine geringere Korrosionsresistenz aus [139].

### Nitride ( $Cr_2N$ , CrN)

Wie bereits in Abschnitt 2.3.5 erläutert ist Stickstoff eines der wichtigsten Legierungselemente der Duplexstähle. Legierungsgehalte von bis zu 0,5 Gew.-%

erweitern das zweiphasige Gebiet ( $\delta+\gamma$ ) im pseudobinären Phasendiagramm der Duplexstähle (siehe Abbildung 14). Jedoch wirken sich die positiven Eigenschaften nur bei vollständiger Lösung in der Matrix auf den Werkstoff aus. Bei überschreiten der Löslichkeitsgrenze kommt es zur Ausscheidung von Nitriden.

Hier muss zwischen zwei Typen, CrN und Cr<sub>2</sub>N, unterschieden werden. Im ZTU-Diagramm für DSS (Abbildung 15) ist zu erkennen, dass sich Nitride des Typs Cr<sub>2</sub>N bei ähnlichen Zeiten und Temperaturen wie M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>-Karbide bilden. Der Stickstoffgehalt dieser Nitride beträgt zwischen 9 und 12 Gew.-%. Durch langsame Abkühlung oder isotherme Wärmebehandlung im Temperaturgebiet zwischen 550 und 1000 °C wird die Löslichkeitsgrenze von Stickstoff im Ferrit überschritten. Die Bildung von Cr<sub>2</sub>N findet häufig an den Ferrit/Ferrit- bzw. Ferrit/Austenit-Korngrenzen statt, was nach Schwaab [140] durch eine fehlende Kohärenz des hexagonalen Gitters des Cr<sub>2</sub>N und des kubisch-raumzentrierten Gitters des Ferrits zu begründen ist. Cr<sub>2</sub>N-Nitride besitzen eine stabförmige Struktur, wohingegen CrN eine plattenförmige Konfiguration ausweist.

Vor allem beim Schweißen ist die Ausscheidung von Nitriden des Typs CrN von Bedeutung. Infolge hoher Abkühlraten bei Schweißprozessen ist der primär gebildete Ferrit mit Stickstoff übersättigt. In den Arbeiten von Ramirez et al. [136] [141] [142] wird gezeigt, dass das Gefüge rasch abgekühlter DSS aus großen Ferritkörnern mit intragranularen Nitriden und einem kleinen Anteil an allotriomorphen und Widmannstätten'schem Austenit besteht. Grund hierfür ist, dass sich bei schneller Abkühlung zu wenig Austenit im Gefüge bildet der den Stickstoff lösen kann. Außerdem ist die Diffusionslänge von Stickstoff durch die schnelle Abkühlung zu gering für eine vollständige Lösung im Austenit. Der Grund für die bevorzugte Bildung von CrN ist die Kristallstruktur. CrN besitzt ebenso wie der Ferrit ein kubisch raumzentriertes Gitter. Dadurch liegt die Aktivierungsenergie für die Keimbildung der CrN-Nitride im Gitter deutlich niedriger als für die Bildung von Cr<sub>2</sub>N [134].

### **$\chi$ -Phase und $\sigma$ -Phase**

Die Chi-Phase ( $\chi$ ) bildet sich in Duplexstählen in einem Temperaturintervall von 700°C bis 900 °C [143]. Sie entsteht bevorzugt an Ferrit/Austenit-Phasengrenzen, bei längeren Glühzeiten auch innerhalb der Ferritkörner [144]. Die Einheitszelle der Chi-Phase wird von 58 Einzelatomen gebildet, deren ideale stöchiometrische Verteilung Fe<sub>36</sub>Cr<sub>12</sub>Mo<sub>10</sub> ist [143]. Neben einer versprödhenden Wirkung [145] verschlechtern sich auch die Korrosionseigen-

schaften. Nach Storz steigt die Korrosionsrate infolge  $\chi$ -Phasen-Bildung beim Huey-Test stark an, da der Matrix Cr und Mo entzogen wird, was die Passivierbarkeit der Oberfläche vermindert [146].

Bei längeren Glühzeiten kommt es zur Bildung der versprödenden  $\sigma$ -Phase. Sie wird bevorzugt an den Korngrenzen der ferritischen Gefügebestandteile ausgeschieden. Ihre Gitterstruktur ist tetragonal raumzentriert und die Elementarzelle besitzt 32 Atome [147]. Die Neigung eines Werkstoffes zur Bildung der versprödenden  $\sigma$ -Phase kann nach Norström et al. [148] über seine chemische Zusammensetzung mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\sigma_{\text{äq}} = X_{Cr}^{\alpha} + (4 - 5) \times X_{Mo}^{\alpha} + (1 - 2) \times X_{Si}^{\alpha} + \dots \quad (2.26)$$

Mit:  $\sigma_{\text{äq}}$             Sigma-Phasen-Äquivalent  
 $X_E^{\alpha}$                 Gehalt des Elements E im Ferrit

Je höher das Sigma-Phasen-Äquivalent ist, desto höher die Neigung des Werkstoffes zur Bildung der  $\sigma$ -Phase. Diese kann abhängig von der Legierung in einem Temperaturbereich von 550 - 1000 °C gebildet werden. Je nach Temperaturgebiet entsteht die  $\sigma$ -Phase häufig bereits nach wenigen Minuten und führt zu einem deutlichen Herabsetzen der Zähigkeit des Werkstoffes. Außerdem nimmt die Korrosionsbeständigkeit infolge einer Verarmung an Cr und Mo in den an die  $\sigma$ -Phase angrenzenden Gefügebereichen stark ab [146] [134] [148]. Durch die chemische Zusammensetzung steigt  $\sigma_{\text{äq}}$  in der Reihung Lean-Duplex < Standard-Duplex < Superduplex < Hyperduplexstähle. Somit gelten Super- bzw. Hyperduplexstähle als besonders gefährdet in Bezug auf die  $\sigma$ -Phasen-Versprödung.

### $\alpha'$ -Phase

Aufgrund einer Mischungslücke im System Fe-Cr kommt es bei Temperaturen zwischen 300 und 525 °C bei Cr-Gehalten von über 12 Gew.-% zur Entmischung des Ferrits. Es bildet sich eine Cr-reiche  $\alpha'$ -Phase und eine an Cr verarmte  $\alpha$ -Phase gemäß der Reaktionsgleichung:  $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha'$ . Als Bildungsmechanismus wird von Williams und Paxton [149] eine spinodale Entmischung für Cr-Gehalte zwischen ca. 30 und 80 At.-% und im Bereich

unter ca. 30 At.-%, jedoch innerhalb der Mischungslücke, der Mechanismus von Keimbildung und Wachstum angenommen [150].

Die Größe der  $\alpha'$ -Ausscheidungen liegt abhängig von der Dauer der Wärmebehandlung und der chemischen Zusammensetzung bei ca. 200 Å. Dadurch sind die Partikel nur mittels TEM nachweisbar [151]. Jedoch ist mit der Bildung dieser Phase eine messbare Aufhärtung verbunden. Die entstandene chromreiche Phase behindert Versetzungsbewegungen und vermindert damit auch die Kerbschlagzähigkeit. Der Effekt ist bei 475 °C besonders ausgeprägt [151] [152].

### 2.3.5 Korrosionsverhalten

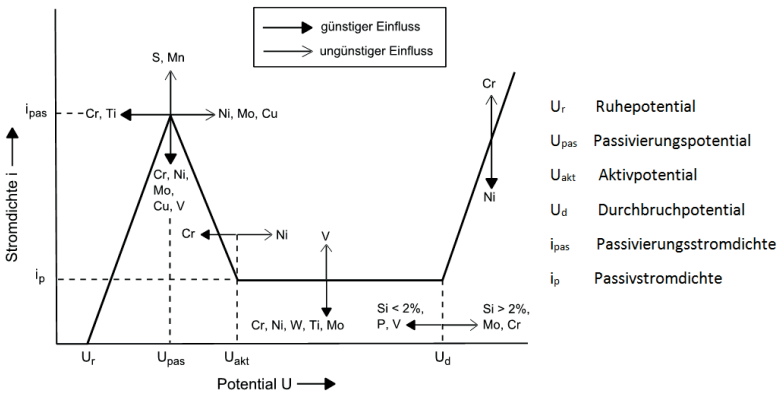
Die in Bezug auf Duplexstähle wichtigsten Korrosionsarten sind die Loch-, Spalt- und Spannungsrisskorrosion. Die Beständigkeit gegenüber Lochkorrosion wird häufig durch die Aufnahme von Summenstromdichte-Potentialkurven (SSdP) bestimmt. Einflussfaktoren auf den Kurvenverlauf und damit die Bewertung der Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffes für das Standard-Prüfverfahren sind Medium, Medienkonzentration, Temperatur, Oberflächenbeschaffenheit und chemische Zusammensetzung des Werkstoffes. Allgemeiner lassen sich die Einflussfaktoren auf die Korrosion in die Bereiche Werkstoff, Medium und Belastung untergliedern.

Bereits die Einteilung der Duplexstähle orientiert sich an deren Korrosionsbeständigkeit. So erfolgt diese über die in Abschnitt 2.3.1 beschriebene Wirksumme gegenüber Lochkorrosion  $PRE_N$ . Die Wirksumme gibt eine Aussage über den Anteil an den Elementen Cr, Mo und N welche die Korrosionsbeständigkeit neben der Mikrostruktur maßgeblich beeinflussen. Der Einfluss weiterer Elemente auf den Verlauf der SSdP ist in Abbildung 16 dargestellt. So reduzieren nach Kunze beispielsweise die Elemente Cr, Ni, Cu, V und Mo die Passivierungsstromdichte  $i_{pas}$  wohingegen S und Mn diese erhöhen [153].

Generell besitzen Duplexstähle eine mit austenitischen CrNi-Stählen gleicher Wirksumme eine vergleichbare Korrosionsbeständigkeit gegenüber Loch- und Spaltkorrosion in chloridhaltigen Medien.

Chlorid-induzierte Lochkorrosion tritt häufig dann auf, wenn durch Fehlstellen, Störstellen oder Poren an der Oberfläche die Passivschicht geschwächt und ein selektiver Korrosionsangriff ermöglicht wird. Je homogener die Werkstückoberfläche sowohl von ihrer Mikrostruktur als auch von ihrer

Korrosionsresistenz infolge der chemischen Zusammensetzung ist, desto größer ist ihr Widerstand gegenüber Lochkorrosion. Im Falle der Duplexstähle kommt es, wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, zu einer ungleichen Verteilung der chemischen Elemente in den Phasen Ferrit und Austenit. Jedoch kann eine günstig abgestimmte chemische Zusammensetzung dazu führen, dass beide Phasen im betreffenden Medium eine nahezu gleiche Resistenz gegenüber Lochkorrosion besitzen.



**Abbildung 16: Wirkung verschiedener Legierungselemente auf das Passivierungsverhalten korrosionsbeständiger Stähle nach Kunze [153]**

Das Beispiel des geschweißten Hyperduplexstahles X2CrNiMoWN27-7-3-3 mit der Wirksumme 51 zeigt, dass Duplexstahl gegenüber dem Superausteniten SR-50A mit gleicher Wirksumme in hoch chloridhaltigen Medien sogar einen höheren Widerstand gegenüber Lochkorrosion besitzen kann. Dies ist möglicherweise auf einen noch stärkeren Einfluss von Stickstoff auf die Korrosionsresistenz zurückzuführen, als dies in der Formel für die  $PRE_N$  mit dem Faktor 16 angezeigt ist. Das untersuchte Schweißmaterial wurde im Anschluss an den Schweißprozess jeweils einer Lösungsglühung unterzogen [154]. Grund für die anschließende Wärmebehandlung war eine ungleichmäßige Gefügeausbildung im Schweißmaterial, welche die Korrosionsresistenz stark vermindert hätte. Die Gefügeausbildung im Schweißmaterial wird in Punkt 2.3.7 näher erläutert.

Die Beständigkeit der Duplexstähle gegenüber Chlorid-induzierter Spannungsrisskorrosion ( $S_pRK$ ) liegt deutlich über der der austenitischen korrosionsbeständigen Stähle [97]. Diese Korrosionsart tritt gleichzeitiger Einwirkung

eines spezifischen Korrosionsmediums und einer mechanischen Zugspannung auf. Gründe für Zugspannungen an der Werkstückoberfläche können neben Umformprozessen wie Biegen, Walzen oder Tiefziehen auch Schleif- oder Schweißprozesse sein. Eine Unterteilung der Mechanismen welche aus chemischer Sicht zum Werkstoffversagen führen erfolgt in die anodische und kathodische Spannungsrisskorrosion. Die kathodische SpRK tritt beispielsweise in Schwefelwasserstoff oder Ammoniak auf, wo durch die Bildung von atomarem Wasserstoff der Werkstoff versprödet wird.

Häufiger als die kathodische Spannungsrisskorrosion tritt die anodische Spannungsrisskorrosion auf. Ausgehend von einem Riss an der Werkstückoberfläche, welcher sich meist an einer Schwachstelle wie einer Gleitstufe oder Korngrenze bildet, kann es ähnlich zur Lochkorrosion in Chlorid-haltigen Medien, am häufigsten in Meerwasser, zu einer Anreicherung an Chlorid-Ionen kommen. Dadurch sinkt auch der pH-Wert in diesem Bereich. Die weitere Reaktion der oberflächennahen Metallionen führt zur Schwächung der Passivschicht und weiterer Ausbreitung des Risses. Die Riss-Spitze dient hierbei als Anode. Der Riss kann sich entweder aufgrund der Kerbwirkung schlagartig ausbreiten, oder an einer Grenzfläche gestoppt werden. Solche Grenzflächen können beispielsweise kohärente Ausscheidungen oder Phasengrenzen sein. Im Fall der Duplexstähle verhindert die zwei-phasige Gefügestruktur ein rasches Ausbreiten des Risses. Die schlechte Beständigkeit der austenitischen Korrosionsbeständigen Stähle gegen diese Form der Korrosion, begründet v.a. durch die Einphasigkeit, stellt einen begrenzenden Faktor für deren Einsatz in Chlorid-haltigen Medien und unter Einwirkung von Spannungen dar.

Bei der Wahl eines korrosionsbeständigen Stahls für eine vorliegende Schweiß-Applikation müssen alle Faktoren, die einen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit haben, berücksichtigt werden. Neben Einsatzumgebung, Konzentration des Korrosionsmediums, pH-Wert, Verunreinigungen und Einsatztemperatur spielen auch Schweißdefekte, oberflächliche oder innenliegende Oxide, Verunreinigungen der Oberfläche mit Fremdpartikeln, mikrobielle Verunreinigung oder das Vorliegen von Spalten eine Rolle. Das Verhalten verschiedener Stähle beim Einsatz in unterschiedlichen Medien kann teilweise aus Übersichtswerken oder Datenblättern der Stahlhersteller entnommen werden [65] [155] [156].

### 2.3.6 Mechanische Eigenschaften

Die Streckgrenze lösungsgeglühter Duplexstähle liegt zwischen 400 und 650 N/mm<sup>2</sup> und ist damit nahezu doppelt so hoch wie die von austenitischen Stählen. Weiter haben Duplexstähle eine Zugfestigkeit zwischen 600 und 1050 N/mm<sup>2</sup> bei einer Bruchdehnung von ca. 25 % [157]. Mit Kerbschlagwerten bis zu 200 J haben Duplexstähle eine nahezu ebenso gute Zähigkeit wie Austenite. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass bei tiefen Temperaturen im Gegensatz zu den rein austenitischen Stählen ein Steilabfall der Kerbschlagzähigkeit auftritt (ductile to brittle transition), der das Einsatzgebiet der Duplexstähle häufig auf Bereiche über -25 °C begrenzt.

Die guten Festigkeitseigenschaften der Duplexstähle resultieren aus der zweiphasigen Gefügestruktur. Hier spielt neben der Korngröße der Anteil an interstitiell eingelagertem Stickstoff eine große Rolle. Nach Pohl besitzt ein hoch stickstoffhaltiger Duplexstahl mit sonst gleicher Legierungszusammensetzung eine um 15 bis 17 % höhere Streckgrenze [158]. Dies ist zurückzuführen auf eine Mischkristallhärtung durch den interstitiell im Austenit eingelagerten Stickstoff [112], welche in Abschnitt 2.3.3 näher beschrieben ist. Durch Nordberg [159] wird der Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung, Korngröße, Ferritanteil und der Dehngrenze bzw. Zugfestigkeit beschrieben:

$$\begin{aligned}
 R_{p0,2} = & 120 + 210 (N + 0,02)^{0,5} + 2 (Mn + Cr) + 14 Mo \\
 & + 10 Cu + (6,15 - 0,054 \delta) \delta \\
 & + (7 + 35(N + 0,02)) d^{-0,5}
 \end{aligned} \tag{2.27}$$

$$R_m = 470 + 600 (N + 0,02) + 14 Mo + 1,5 \delta + 8d^{-0,5} \tag{2.28}$$

Mit N, Mn, Cr, Mo, Cu: Gew.-% der Legierungselemente,  $\delta$ : Ferritgehalt in Vol.-%, d: mittlerer Korndurchmesser. Sowohl Dehngrenze als auch Zugfestigkeit steigen mit sinkender Korngröße und steigendem Ferritgehalt. Die Legierungselemente Cu, Mn, Cr, Mo und N erhöhen die Dehngrenze, wobei nur die Elemente Mo und N die Zugfestigkeit steigern. Hier zeigt sich wiederum der positive Einfluss des Stickstoffes.



### 2.3.7 Schweißverhalten der Duplexstähle

Die wichtigste Füge-technologie korrosionsbeständiger Stähle ist das Schmelzschweißen. Hier wird das Material durch Aufschmelzen, wenn nötig unter Zugabe eines Schweißzusatzwerkstoffs, miteinander verbunden. Abhängig vom Schweißverfahren wird das Schmelzbad entweder durch Vakuum oder Schutzgas vor Oxidation geschützt. Die Auswahl des Verfahrens richtet sich nach Materialdicke, Stoßart, Einsatzbereich und wirtschaftlichen Aspekten [97].

Zur Herstellung gleichmäßiger und qualitativ hochwertiger Nähte mit guten Kerbschlagwerten und hoher Dauerfestigkeit wird häufig das Wolfram-Inertgas-Schweißen (WIG) eingesetzt. Mit der Verwendung von reinem Argon als Schutzgas ist bei Duplexstählen eine Abnahme des Stickstoffanteils zu beobachten [160]. Dies kann durch einen Stickstoffanteil im Schutzgas, der abhängig von der Legierungszusammensetzung ist, ausgeglichen werden [161]. Zusätzlich kann durch einen geringen Helium-Anteil die Prozessgeschwindigkeit durch eine bessere Wärmeleitfähigkeit erhöht werden [162], wobei bei erhöhter Prozessgeschwindigkeit darauf zu achten, dass mit steigender Abkühlrate der Ferritgehalt steigt. Durch eine höhere Abkühlgeschwindigkeit kommt es wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben teilweise zu einer Unterdrückung der Festkörperumwandlung  $\delta \rightarrow \delta + \gamma$  und dadurch zu einem geringeren Austenitanteil.

Die unterdrückte Festkörperumwandlung ist der Grund dafür, warum Schweißzusatzwerkstoffe häufig mit 2-5 Gew.-% Nickel „überlegiert“ sind, um ein akzeptables Phasengleichgewicht zwischen 30 und 70 % Austenit einzustellen. Das Einstellen des Phasengleichgewichts kann bei Verwendung eines Artgleichen Zusatzwerkstoffes auch durch eine dem Schweißprozess nachfolgende Wärmebehandlung erfolgen. Jedoch ist diese Möglichkeit nur bei vergleichsweise geringen Bauteilgrößen realisierbar bzw. wirtschaftlich. Die entscheidende Rolle der Abkühlzeit zeigt sich auch in Bezug auf die Gefahr der Bildung versprödender Phasen bei zu langsamer Abkühlung von höher legierten Qualitäten (siehe Abschnitt 2.3.4). Dadurch ist eine mögliche Vorwärmung des Gesamtbauteils nur für Temperaturen bis ca. 200 °C sinnvoll.

Das Gefüge von Duplex-Schweißgefügen weist bei zu rascher Abkühlung einen erhöhten Ferritanteil auf. Somit muss für den Schweißprozess die Abkühlgeschwindigkeit in einem bestimmten Bereich liegen. Dazu wird für die Abkühlgeschwindigkeit bzw. -dauer im relevanten Temperaturbereich häufig als  $t_{12/8}$ , also die Dauer der Abkühlung von 1200 °C auf 800 °C, angegeben [97]. Die Abkühlgeschwindigkeit ist dabei abhängig von der Bauteilgeometrie, Werkstoff-

zusammensetzung, Energieeinbringung, Vorwärmung und Zwischenlagentemperatur.

Das Elektronenstrahl-Schweißen eignet sich besonders zum Schweißen dicker Wandstärken. Aufgrund der sehr hohen Strahlqualität kombiniert mit einer hohen Energiedichte und folglich geringer benötigter Streckenenergie kühlt die Schmelze sehr schnell ab. Die dabei entstehenden hohen Abkühlraten führen bei Duplexstählen zu einem sehr hohen Ferritanteil im Schweißgefüge. Beispielsweise kann es bei dem Stahl X3Cr22Ni6Mo3N0,13 zu einem Gefüge mit 86 % Ferritanteil kommen. In diesem Fall ist für ein ausgeglichenes  $\delta/\gamma$ -Verhältnis eine Wärmebehandlung des Gesamtbauteils nötig. Der Ferritanteil kann jedoch auch über ein vorher mittels WIG-Schweißen aufgetragenes Zusatzmaterial mit einem auf 8 Gew.-% erhöhten Nickelanteil auf 61 % Ferrit verringert werden. Alternativ entsteht bei einer Schweißung mit Stickstofflegiertem Schweißgut ein Ferritgehalt von 41 Gew.-% [163]. Von Nachteil ist, dass bis auf wenige Ausnahmen für das Verfahren Vakuum und somit eine abgeschlossene Prozesskammer benötigt wird.

Laserstrahl-Schweißen ist aufgrund seines konzentrierten Energieeintrags ebenfalls durch hohe Abkühlraten charakterisiert, die etwas niedriger liegen als die des Elektronenstrahlschweißens. Durch die Verwendung von Hochleistungs-Faserlasern ist es möglich, dass aufgrund der hohen Abkühlraten für den Stahl X2CrNiMoN22-5-3 (1.4462) der Ferritanteil über 95 % liegt [164]. Der hohe Ferritanteil kann wie beim Elektronenstrahlschweißen sowohl über einen Anlassprozess, als auch über das Legieren von Zusatzmaterial mit erhöhten Gehalten an Ni und N, gesenkt werden [163]. Eine nachträgliche Wärmebehandlung kann hierbei auch über den Laserstrahl selbst erfolgen, was für den Stahl X2CrNiMoN25-7-4 (1.4410) zu einem Ferritanteil von 40 % [165], für den Stahl X2CrNiMoN22-5-3 (1.4462) zu einem Ferritanteil von 58 % [166] führt.

Die Kombination aus Laser-Schweißen und einem Lichtbogenschweißverfahren (WIG/MIG/MAG) wird als Laser-Hybrid-Schweißen bezeichnet. Neben hohen Schweißgeschwindigkeiten können bei diesem Verfahren auch relativ breite Spalte bei geringem Verzug realisiert werden. In Bezug auf Duplexstähle führt der höhere Energieeintrag und die Möglichkeit Zusatzmaterial einzubringen zu einem verbesserten Phasenverhältnis. Die langsame Abkühlung infolge des höheren Energieeintrags fördert die Bildung von Austenit [167]. Eine weitere Prozessvariante ist das Laserstrahl-Plasma-Hybridschweißen. Hierbei wird der Lichtbogen durch ein zusätzliches Plasmagas stark konzentriert und führt

dadurch zu einer höheren Leistungsdichte am Werkstück [168]. Vorteil dieses Verfahrens ist eine hohe Oberflächengüte im Kombination mit hohen Schweißgeschwindigkeiten [169] [170] [171]. Durch Einbringen von Stickstoff in das Plasmagas kann dieser ionisiert werden. Im ionisierten Zustand kann Stickstoff durch austenitische oder ferritisch-austenitische Schmelzen aufgenommen werden. Dieser dann erhöhte Stickstoffanteil führt zu einem veränderten Umwandlungsverhalten während der Abkühlung. Im speziellen Fall der Duplexstähle kommt es zu einem erhöhten Austenitgehalt im erstarrten Gefüge. Dies führt bei Laser-Plasma-Hybrid-Prozessen zu deutlich verbesserten Korrosionseigenschaften und mechanischen Werten [172] [173]. Die Zusammensetzung der für Duplexstähle verwendeten Schutzgase beträgt hier 98 % Ar und 2 %N<sub>2</sub>. Zusammenfassend existieren mehrere Möglichkeiten zum Erreichen einer optimalen Mikrostruktur in der Schweißnaht und einem Gefüge, das frei von Ausscheidungen ist.

- Ein um 2 - 5 Gew.-% erhöhter Ni-Gehalt im Schweißgut
- Wärmebehandlung des gesamten Bauteils
- Optimierter Wärmeeintrag: möglichst hoch für ausreichend Austenit im Gefüge, niedrig genug zur Vermeidung intermetallischer Phasen
- Lasergestützte Oberflächennachbehandlung für optimales Phasenverhältnis
- Vorwärmung des Gesambauteils oder der Oberfläche: nicht größer als 200 °C zur Vermeidung intermetallischer Phasen
- Bei Plasma-basierten Prozessen Stickstoffanteil im Schutzgas



### 3 Zielstellung

Duplexstähle dringen aufgrund ihrer hervorragenden technologischen Eigenschaften in immer mehr Technologiefelder vor. Neben der Kombination aus hoher Festigkeit und Zähigkeit spielt die gute Korrosionsbeständigkeit dabei eine entscheidende Rolle. Vor allem die Beständigkeit gegenüber Chlorid-induzierter Korrosion stellt einen entscheidenden Vorteil dieser Stahlgruppe gegenüber rein austenitischen korrosionsbeständigen Stählen dar. Auch die allgemeine Korrosionsbeständigkeit der Duplexstähle liegt über der der austenitischen 18-10 CrNi-Stähle. Besonders in Bezug auf lasergeschweißte Korrosionsschutzschichten liegen nur wenige Kenntnisse zur Herstellung und den Eigenschaften solcher Duplexstahl-Beschichtungen vor.

Ziel der Arbeit ist die Entwicklung korrosionsbeständiger Beschichtungen aus Duplexstahl auf dem niedrig legierten Druckbehälterstahl P265GH. Die Funktionsschichten werden über den Prozess des lateralen Laserauftragschweißens erzeugt. Die Funktion des Korrosionsschutzes, auch bei geringen Verschleißanteilen, erfordert hierfür eine mittlere Schichtdicke im Bereich zwischen 0,5 und 2 mm. Neben minimaler Porosität und gleichmäßiger Höhe liegt ein besonderes Augenmerk auf der Maximierung der Auftragsrate bzw. Flächenleistung.

Pulver mit der erforderlichen Legierungszusammensetzung im Bereich der zweiphasigen Stähle sind kommerziell nur sehr begrenzt verfügbar. Pulver mit einem für diese Arbeit relevanten Legierungsbereich mit Cr/Ni-Äquivalenten zwischen 2 und 3,5 werden am Markt nicht angeboten. Daher wird das Beschichtungspulver eigens mittels Stickstoffverdüsung hergestellt. Im Legierungssystem der Duplexstähle werden die Gehalte an Cr, Ni, Mo und N variiert.

Auf werkstofftechnischer Seite soll vor allem auf das Verhalten der Duplexstähle bei rascher Erstarrung und den Einfluss auf die Mikrostruktur eingegangen werden. Speziell die Verteilung der Legierungselemente ist von besonderer Bedeutung. Hier spielt neben der chemischen Zusammensetzung der Auftragswerkstoffe besonders die Wärmeführung eine entscheidende Rolle.

Um eine hoch korrosionsbeständige und ausscheidungsfreie Schicht auf niedrig legiertem Druckbehälterstahl zu erzeugen muss über den Prozess des Laserauftragschweißens eine möglichst aufmischungsarme Randschicht erzeugt werden. Hierdurch wird eine homogene chemische Zusammensetzung ohne

einen erhöhten Gehalt an Kohlenstoff, der die Korrosionsbeständigkeit herabsetzen und die mechanischen Eigenschaften des Schichtverbundes verschlechtern würde, gewährleistet. Die Parameter für einen aufmischungs-armen Prozess werden dabei aus semi-analytischen Berechnungen abgeleitet. Bei der Übertragung der Berechnungsergebnisse auf die vorliegende Arbeit spielen physikalische Eigenschaften der Zusatzwerkstoffe eine besondere Bedeutung, da in dem verwendeten Berechnungsprogramm keine Werte für Duplexstähle implementiert sind.

Die technologische Charakterisierung der Beschichtungen erfolgt anhand ihrer mechanischen Kennwerte, der Korrosionsbeständigkeit sowie deren tribologischer Eigenschaften. Zur Bestimmung der mechanischen Kennwerte kommen Kleinproben zum Einsatz, wodurch der Schichtcharakter für die Betrachtungen erhalten wird. Die Korrosionsbeständigkeit der Beschichtungen im Vergleich zu Knetlegierungen wird durch elektrochemische Messungen sowie Auslagerungsversuche unter mechanischer Belastung untersucht. Hierbei ist auch auf den Einfluss der chemischen Zusammensetzung und der Beschaffenheit der Endoberfläche einzugehen.

Eine schematische Darstellung der Vorgehensweise zur Herstellung einer korrosionsbeständigen Randschicht aus Duplexstahl zeigt Abbildung 17. Zur Steigerung der Auftragsrate und damit der Wirtschaftlichkeit des Prozesses wird abschließend das Potential eines Scanner-basierten Beschichtungsprozesses mit linienförmigem Schmelzbad betrachtet.

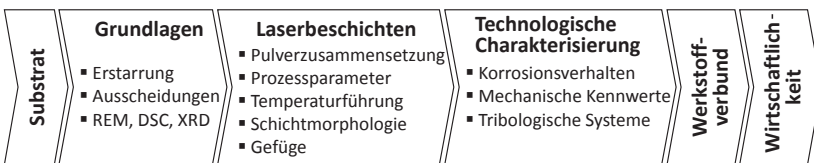


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Vorgehensweise

## 4 Experimentelle Vorgehensweise

### 4.1 Werkstoffe

#### 4.1.1 Substratwerkstoff

Auf Basis der Zielstellung dient der kostengünstige Werkstoff P265GH (1.0425) als Substrat für die Beschichtungsversuche. Der niedrig legierte Druckbehälter-Stahl besitzt eine Zugfestigkeit von  $476 \text{ N/mm}^2$  bei einer Bruchdehnung von 31 %. Die chemische Zusammensetzung des gelieferten 15mm dicken Grobbleches beträgt für den C-Gehalt 0,11 Gew.-% und den Mn-Gehalt 1,14 Gew.-%. Für die Beschichtungsversuche dienten Platten mit einer Breite von 100 mm und einer Länge von 150 mm. Die Ausgangsoberfläche befindet sich jeweils im gefrästen Zustand.

#### 4.1.2 Auftragswerkstoffe

Neben einem kommerziell verfügbaren austenitischen Referenz-Auftragswerkstoff X2CrNiMo16 13 2 der Fa. UTP Schweißmaterial (Handelsname „UTP PTA 3-68 MoLC.10“) wurden pulverförmige Auftragswerkstoffe durch das Zentrum für Funktionswerkstoffe (ZfW) erzeugt. Die Schweißpulverherstellung erfolgt mittels Inertgaszerstäubung. In einer VIGA 5S8 Verdüsungsanlage der Firma ALD Vacuum Technologies GmbH werden die Vorwerkstoffe unter Argon mit einer Maximaltemperatur von  $1700 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgeschmolzen. Die Verdüsung selbst läuft mittels Stickstoffzuführung bei einer Durchflussmenge von ca.  $18 \text{ Nm}^3/\text{min}$  bei 20 bar Druck und einem Spaltmaß an der Ringspaltdüse von 0,6 mm ab [174]. Neben der chemischen Zusammensetzung der hieraus entstandenen Versuchs-Pulver, LD (X2CrNiMoN22 5 1,5), ND (X2CrNiMoN22 5 3), HiNi (X2CrNiMoN22 9 3) und HiCr (X2CrNiMoN24 6 3) sind in Tabelle 6 auch die Analysewerte des erwähnten kommerziell verfügbaren Referenzwerkstoffes dargestellt. Für die Legierung X2CrNiMo16 13 2 liegt die Korngröße zwischen 50 und  $150 \mu\text{m}$  (D50-Wert von  $82 \mu\text{m}$ ,  $\sigma_x$   $18 \mu\text{m}$ ). Bei den Versuchslegierungen erfolgt die Klassierung mittels Sieben und anschließender Partikelgrößenanalyse. Daraus ergibt sich für diese Pulver ein D50-Wert von  $72 \mu\text{m}$  mit einem maximalen Partikeldurchmesser von  $180 \mu\text{m}$  und einer Standardabweichung  $\sigma_x$  von  $25 \mu\text{m}$ .

**Tabelle 6: Bezeichnung und chemische Zusammensetzung der verwendeten Pulverwerkstoffe in Gew.-%**

| Bez.              | Pulver-Werkstoff  | C     | N     | Cr   | Ni   | Mo  | Cu   | Si  | Mn  |
|-------------------|-------------------|-------|-------|------|------|-----|------|-----|-----|
| V2A <sup>1</sup>  | X2CrNiMo16 13 2   | 0,02  | n.a.  | 16,4 | 12,9 | 2,3 | n.a. | 0,7 | 0,2 |
| LD <sup>2</sup>   | X2CrNiMoN22 5 1,5 | 0,015 | 0,084 | 21,5 | 5,2  | 1,5 | 0,3  | 0,4 | 1,5 |
| ND <sup>2</sup>   | X2CrNiMoN22 5 3   | 0,02  | 0,13  | 22,3 | 5,3  | 3,2 | 0,2  | 0,5 | 0,9 |
| HiNi <sup>2</sup> | X2CrNiMoN22 9 3   | 0,02  | 0,14  | 21,8 | 8,9  | 3,1 | 0,2  | 0,4 | 1,0 |
| HiCr <sup>2</sup> | X2CrNiMoN24 6 3   | 0,023 | 0,16  | 24,2 | 6,0  | 3,2 | 0,4  | 0,4 | 0,6 |

<sup>1</sup>Hersteller UTP Schweißtechnik (Handelsname „UTP PTA 3-68 MoLC.10<sup>6</sup>)

<sup>2</sup>Hersteller Zentrum für Funktionswerkstoffe GmbH

Aus der chemischen Zusammensetzung der Pulver ergibt sich gemäß Formel 2.9 der  $PRE_N$ -Wert. Weiter zeigt Tabelle 7 die berechneten Werte für das Cr- und Ni-Äquivalent und deren Verhältnis nach den Koeffizienten von Hammar und Svensson [93] sowie das Sigmaphasen-Äquivalent mit Koeffizienten nach Norström et al. [148].

**Tabelle 7: Aus der chemischen Zusammensetzung berechnete Werte für  $PRE_N$ ,  $Cr_{\bar{A}q}$ ,  $Ni_{\bar{A}q}$  und  $\sigma_{\bar{A}q}$**

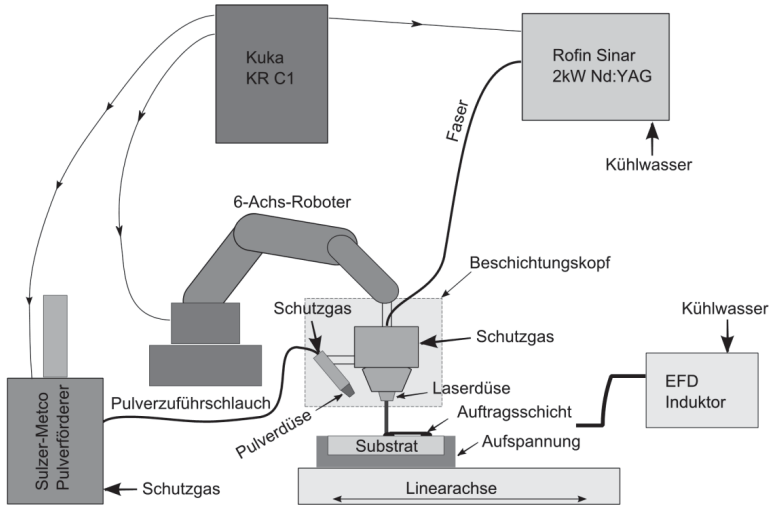
|                   | $PRE_N$ | $Cr_{\bar{A}q}$ | $Ni_{\bar{A}q}$ | $Cr_{\bar{A}q} / Ni_{\bar{A}q}$ | $\sigma_{\bar{A}q}$ |
|-------------------|---------|-----------------|-----------------|---------------------------------|---------------------|
| X2CrNiMo16 13 2   | 24,0    | 20,6            | 13,4            | 1,5                             | 27,8                |
| X2CrNiMoN22 5 1,5 | 27,8    | 24,3            | 7,5             | 3,2                             | 29,0                |
| X2CrNiMoN22 5 3   | 34,8    | 27,5            | 8,0             | 3,4                             | 37,6                |
| X2CrNiMoN22 9 3   | 34,3    | 26,7            | 11,9            | 2,3                             | 36,4                |
| X2CrNiMoN24 6 3   | 37,3    | 29,2            | 9,4             | 3,1                             | 39,3                |

## 4.2 Verwendete Laseranlagen

### Laserauftragschweißen: Rofin CW020

Der Beschichtungskopf besteht aus den Komponenten zur Laserstrahlführung- und Formung und den Komponenten zur Pulverstrahlführung und -formung. Als Strahlquelle für die Beschichtungsversuche dient ein 2 kW Nd:YAG cw. Laser von der Fa. Rofin (Typ CW020). Der Strahl gelangt über eine 600  $\mu$ m Stufenindexfaser in den Beschichtungskopf. Dort wird er nach einem Faserkoppler mit anschließendem Kollimator zur Fokussierlinse und von dort über die Laserdüse zum Prozessort geleitet. Durch die Laserdüse gelangt auch Schutz- bzw. Prozessgas an den Wechselwirkungsort.





**Abbildung 18: Schematischer Aufbau der verwendeten 2 kW-Beschichtungsanlage**

In Abbildung 18 ist der schematische Aufbau der Beschichtungsanlage dargestellt. Der Beschichtungskopf wird über einen 6-Achs-Roboter (KUKA KR30) über das Substrat bewegt. Eine Linearachse ermöglicht die einachsige Bewegung der Werkstückaufspannung. Die Aufspannung ist wassergekühlt und gewährleistet bei einer Laserleistung von 2 kW die Begrenzung der Substrattemperatur auf 50 °C. Die Linearachse dient dem Transport des Substratwerkstoffes hin zur Induktoreinheit der Fa. EFD. Der verwendete Induktor besitzt eine Leistungsabgabe von max. 12kW und wird zum Vorwärmen des Substratwerkstoffes verwendet.

Das Beschichtungspulver wird über einen pneumatischen Pulverförderer der Fa. Sulzer-Metco durch einen Pulverzuführschlauch und unter Schutzgasatmosphäre zur Pulverdüse gefördert. Bevor das Auftragspulver an den Wechselwirkungsort gelangt, fokussiert ein weiterer Schutzgasstrom den Pulverstrahl am Düsenaustritt. Die Komponenten werden zueinander mechanisch von Hand justiert. Die Steuerung der Laseranlage, des Pulverförderers, des Roboters sowie der Schutzgaszuführung erfolgt zentral über eine KUKA KRC1 Steuerung.

Ein entscheidender Einflussfaktor auf den Beschichtungsprozess ist die Strahlcharakteristik des Lasers. So bestimmt die Intensitätsverteilung quer zur Strahlachse mit der Größe und Form des Schmelzbades auch entscheidend die

Gestalt der Auftragsschicht. Abbildung 19 zeigt die Strahlkaustik der Laseranlage bei einer Leistung von 1000 W nach Durchlaufen des gesamten Strahlenganges. Links im Bild ist der Verlauf des Strahls entlang der Strahlachse dargestellt. Im Fokus, hier bei 62 mm Messdistanz, beträgt der Strahlradius 0,304 mm. Rechts im Bild ist die Intensitätsverteilung im Fokus quer zur Strahlachse dargestellt. Diese wird als „top-hat“-Kauistik bezeichnet. Dies bedeutet, dass die maximale Intensität ein flächiges Plateau besitzt, wobei die Intensität an dessen Grenzen stark abfällt (siehe auch Abschnitt 2.1.2). Aus der gemessenen Intensitätsverteilung ergibt sich ein Strahldurchmesser von 0,608 mm, ein Divergenzwinkel von 139,5 mrad und daraus ein Strahlparameterprodukt (SPP) von 42,5 mm\*mrad.

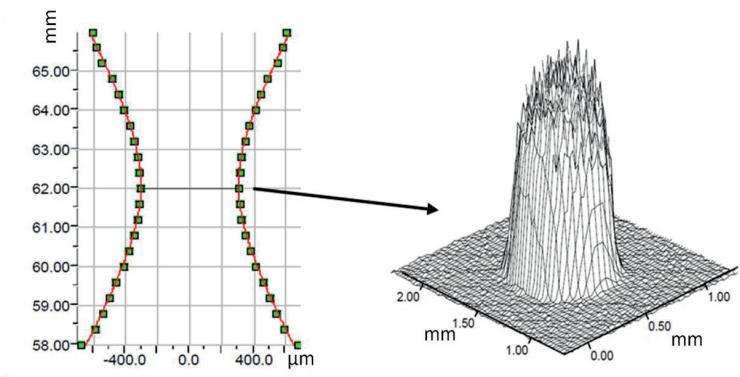


Abbildung 19: Strahlkaustik der eingesetzten 2 kW-Laseranlage. links: entlang der Strahlachse; rechts: Intensität quer zur Strahlachse (im Fokus)

### Laserauftragschweißen IPG YLS-6000

Für die Erhöhung der Flächenleistung steht eine Beschichtungsanlage zur Verfügung die mit einem Faserlaser YLS-6000 der Fa. IPG mit 6 kW maximaler Ausgangsleistung ausgestattet ist. Der Bearbeitungskopf ist an einen 6-Achs Industrieroboter KUKA KR60 HA in Deckenlage montiert. Der Strahl gelangt mittels Lichtleitfaser in den Bearbeitungskopf. Dort kann er durch einen FIBER-ELEPHANT Laserscanner der Fa. ARGES dreidimensional abgelenkt und fokussiert werden. Zum Schutz der Optiken vor Schweißrauch oder Spritzern ist der Laserscanner mit einem Crossjet ausgestattet.

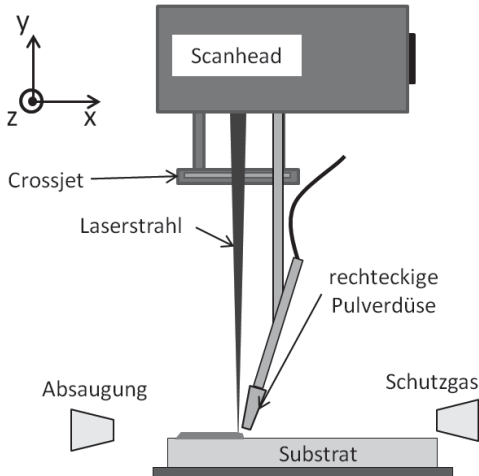


Abbildung 20: Schematischer Aufbau realisierter Bearbeitungskopf

Das Beschichtungsmaterial wird über einen gravimetrischen Pulverförderer mit rechteckiger Pulverdüse an den Wechselwirkungsort gebracht. In der schematischen Darstellung der Versuchsanlage ist auch eine zusätzliche Schutzgasdüse und Absaugung mit eingezeichnet (Abbildung 20). Diese verbessern die Abschirmung der Schweißung vor Umgebungsluft und die Abgabe von Schweißrauch an die Umgebung.

### Oberflächenmodifikation SPI SP-400C

Neben der Beschichtung von Bauteilen wird auch zur Modifikation der Oberfläche ein Laser eingesetzt. Über einen 400W Faserlaser SP-400C der Fa. SPI wurde die Oberfläche der Auftragsschicht bearbeitet und der Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit untersucht. Die Ergebnisse und Parameter der Bearbeitung sind in Abschnitt 5.5.2 zusammengefasst.

## 4.3 Werkstofftechnische Charakterisierung

### 4.3.1 Mikroskopie

Die Charakterisierung der Gefüge von Grundwerkstoff und Auftragsschichten erfolgte mittels Lichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie (REM).

#### Lichtmikroskopie

Zur qualitativen und quantitativen Gefügeauswertung kam ein Lichtmikroskop der Fa. Zeiss (Axio Imager M1m) zum Einsatz. Über die Software AxioVision (Version 4.8) konnten qualitative und quantitative Phasenanalysen sowie Korngrößenanalysen automatisiert durchgeführt werden.

#### Ätzmittel

Die Gefügekontrastierung erfolgte mittels verschiedener Ätzmittel. Zur Entwicklung der Makrostruktur besonders beim Übergang Substrat-Auftragsschicht diente V2A-Beize (Fe m13). Zur Kontrastierung der Mikrostruktur kamen die beiden Farbätmittel Beraha II (Fe m16) bzw. Lichtenegger & Blöch II (Fe m15) zum Einsatz. Die Bezeichnung, chemische Zusammensetzung und die Ätzparameter sind, falls in der Arbeit nicht anders beschrieben, von Petzow [175] übernommen.

#### REM

Zur Untersuchung der Gefügestruktur stand ein Rasterelektronenmikroskop Jeol ISA - 25 S III zur Verfügung. Abhängig von der untersuchten Probe erfolgte eine Ätzung mit angepassten Parametern. Kerbschlagproben und Zugproben wurden im ungeätzten Zustand untersucht.

### 4.3.2 Analytik

#### DSC-Analysen

Die Bestimmung des Umwandlungsverhaltens der pulverförmigen Zusatzwerkstoffe erfolgte mittels thermischer Analysen. Das verwendete Differenzkalorimeter der Fa. Netzsch (DSC 404 Phönix F3) ist mit einem Rhodium Heizelement ausgestattet, was eine Maximaltemperatur von 1650 °C erlaubt. Die Heizraten lagen jeweils zwischen 5 und 20 K/min. Als Probenträger dienen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel. Der Heiz- bzw. Kühlzyklus erfolgte unter dynamischer Argon-Atmosphäre mit einer Durchflussrate von 40 ml/min. Für eine möglichst sauerstoffarme Atmosphäre wurde der Probenraum vorher evakuiert.

## **Röntgenfeinstruktur**

Die Bestimmung der Kristallstruktur sowohl der Schweißpulver als auch der erschmolzenen Schichten erfolgten mittels Röntgenfeinstrukturanalyse in einem Diffraktometer der Fa. Siemens (D500) an der HAW-Amberg-Weiden. Als Strahlquelle dient eine Cu-Röhre. Die Auswertung erfolgte mit der Software Diffrac EVA der Firma Bruker Axs. Bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV und einem Kathodenstrom von 30 mA wurden 2 $\theta$ -Winkel zwischen 40 und 120 ° bei einer Auflösung von 0,05 ° und 8 s Messzeit aufgenommen.

## **Funkenspektrometrie**

Um die chemische Zusammensetzung des Auftragsschichten zu bestimmen kam ein Optisches Emissions-Spektrometer (OES) Quantis der Fa. ARL zum Einsatz. Die Auswertung der Spektrogramme erfolgte durch die Software WinOE. Als Referenz dienten die Werkstoffe 1.4462 und 1.4408.

## **Energiedispersive Röntgenanalyse**

In dem zur Verfügung stehenden REM konnte mittels energiedispersiver Röntgenanalyse die chemische Zusammensetzung des Schichtübergangs qualitativ vermessen werden. Die Steuerung der Analyseeinheit der Fa. Röntec, Typ Quantax, erfolgt über die Software EdWin.

## **EPMA (Mikrosonde)**

Die quantitative flächige Elementverteilung von Cr, Ni, Mo, Mn, Si und N wurde über wellenlängen-dispersive Röntgenspektrometrie vermessen. Die verwendete EPMA-Anlage (Electron Probe Micro Analysis) besitzt speziell angepasste Analysator-Kristalle, die auch leichte Elemente wie Stickstoff sehr gut auflösen können [176] [177]. Mit sechs wellenlängen-dispersiven Röntgenspektrometern in einem Rasterelektronenmikroskop ARL-SEMQ bei einem Probenstrom von 6  $\mu$ A wird eine minimale örtliche Auflösung von 0,5 x 0,5  $\mu$ m<sup>2</sup> bei hochgenauer Messung geringster Elementgehalte erreicht. Die Messung erfolgte an geschliffenen und polierten Proben bei der Fa. CorrControl in Avesta, Schweden.

## **Magnetinduktive Ferritgehaltmessung**

Für die Bestimmung des Ferritgehaltes stand ein Feritescope der Fa. Fischer zur Verfügung. Die Kalibrierung der Messsonde erfolgte über Standardproben mit Ferritgehalten von 0,74 , 3,18 , 10,8 , 33,8 und 57,9. Bei der Messung von dünnen Auftragsschichten kamen Ausgleichskurven des Herstellers zum

Einsatz. In diesem Fall wurden Werte mit metallografisch bestimmten Werten verglichen.

### **Kleinlast- und Mikrohärtmessung**

Die Kleinlast- sowie Mikrohärtmessungen erfolgten nach dem Vickers Härteprüfverfahren gemäß DIN EN ISO 6507-1. Es standen ein Bühler Kleinlast-Härteprüfer sowie ein Leco M-400-H für die Mikrohärtmessungen zur Verfügung.

## **4.3.3 Mechanische Kennwerte**

### **Zugversuch**

Die Aufnahme von Dehngrenze  $R_{p0,2}$  und Zugfestigkeit  $R_m$  erfolgte an der GSO Hochschule Nürnberg in einer elektromechanischen Zugprüfmaschine der Fa. Zwick-Roell. Die Maximalkraft der mit einem Anlegetensiometer ausgestatteten Maschine beträgt 5 kN. Verwendet werden Flachzugproben nach DIN 50125 [178] mit den Abmessungen  $1 \times 6 \times 80 \text{ mm}^3$  und einer Prüf-Querschnittsfläche von  $5 \text{ mm}^2$ . Alle Proben wurden aus einlagigen Beschichtungen herausgearbeitet. Die Schweißrichtung entspricht der Prüfrichtung. Für die Versuche kommt eine Dehngeschwindigkeit von  $10 \text{ MPa/s}$  zum Einsatz.

### **Kerbschlagprüfung**

Zur Prüfung der Kerbschlagzähigkeit der auftragsgeschweißten Schichten stand ein eigens entwickelter instrumentierter Kerbschlagbiegeversuch nach DIN EN ISO 14556 [179] zur Verfügung. Die zeitabhängige Aufnahme der Bruchkraft erfolgt mittels eines piezoelektrischen Kraftsensors und ist in [180] näher beschrieben. Als Probengeometrie dienen Kleinproben aus dreilagigen Auftragschichten mit den Abmessungen  $3 \times 4 \times 27 \text{ mm}^3$  bei einer Kerbtiefe von 1mm. Die Schlagrichtung ist lotrecht zur Schweißrichtung (siehe dazu auch Abschnitt 5.4.2).

## **4.3.4 Korrosionsprüfung**

### **Avesta Zelle**

Potentiodynamische Summen Stromdichte-Potentialkurven (SSdP) gemäß DIN EN ISO 50918 wurden zur Charakterisierung des elektrochemischen Verhaltens der Auftragschichten verwendet. Die Messvorrichtung besteht aus einer Avesta Zelle der Firma Bank Elektronik-Intelligent Controls. Zum Polarisieren der Elektroden diente ein Potentiostat PGU 10V-1A-IMP-S des Ingenieurbüros

Peter Schrems und zur Temperierung der Zellen ein Kälte-Wärme Badthermostat K6s-cc-NR der Firma Huber Kältemaschinenbau GmbH mit externem Platin-Temperaturfühler. Der Versuchsaufbau entspricht der üblichen 3-Elektroden-Anordnung aus Arbeits-, Bezugs- und Gegenelektrode. Als Bezugs- und Gegenelektrode diente eine Ag/AgCl-Elektrode (+207 mV gegen Normalwasserstoffelektrode NHE), als Gegenelektrode eine Platinelektrode. Der Probenraum wird jeweils 30 min mit Stickstoff gespült. Als Medium kommen jeweils 250 ml einer 3m NaCl-Lösung zum Einsatz. Zur Ansteuerung und Messwert-Aufnahme kam die Software EcmWin zur Anwendung. Die Probenoberfläche wurde sofern nicht anders beschrieben mit SiC-Papier der Körnung 320 geschliffen, mit Ethanol gereinigt und getrocknet. Beginnend bei einem Potential von -400 mV vs. NHE erfolgte die Polarisation mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,08 mV/s. Als stabiles Lochkorrosionspotential wurde eine Stromdichte von 0,1 mA/cm<sup>2</sup> definiert und ein Abschaltkriterium von 0,5 mA/cm<sup>2</sup> festgelegt.

### **Spannungsrissskorrosion**

Die Messung der Beständigkeit der Auftragschweißungen gegenüber Chlorid-induzierter Spannungsrissskorrosion erfolgte analog der ASTM Norm G123. Als Medium dient bei 107 °C kochende 25%ige Natriumchlorid-Lösung welche mit Phosphorsäure auf einen pH-Wert von 1,5 ein gestellt wurde. Zur Verhinderung einer Aufkonzentration der Prüflösung durch das Verdampfen von Wasser wird diese durch einen Gegenstromkühler geleitet. Aus drei-lagigen Beschichtungen konnten Proben der Größe 60 x 20 x 2 mm<sup>3</sup> aus reinem Auftragsmaterial entnommen werden. Die Oberflächen wurden mit SiC Papier der Körnung 320 geschliffen. In einer Biegematrize wurde auf die dann U-förmigen Proben mit Rundungsradius von 7,5 mm eine konstante Dehnung aufgebracht. Anschließend werden die Proben in einer Teflon-Einspannung fixiert. Als Versagenskriterium dient das Erkennen eines Risses im Lichtmikroskop unter 25facher Vergrößerung. Nach einer Auslagerungsdauer von sechs Wochen wird angenommen dass der Werkstoff unter diesen Bedingungen dauerhaft beständig ist.

### 4.3.5 Tribologische Systeme

#### Stift-Scheibe-Versuch

Über einen Stift-Scheibe-Versuch („pin-on-disk“) wurde an der HAW Amberg-Weiden der Reibkoeffizient verschiedener Beschichtungen bestimmt. Mit einem Stempelgewicht von 1,144 kg und einer Kugel aus dem Werkstoff 100Cr6 (1.3505) erfolgte die Belastung. Die Oberfläche der Auftragschweißungen wurde bis auf eine Schichtdicke von 1 mm abgefräst und anschließend mit SiC-Schleifpapier der Körnung 600 geschliffen. Alle Versuche erfolgten im Trockenlauf bei einem Durchmesser der Prüfspur von 40 mm, einer Drehzahl von 100 U/min mit insgesamt 200 Zyklen. Dies entspricht einem Weg von ca. 25 m.

#### Hydroabrasive Verschleißmessung

Der Widerstand der Beschichtungen gegenüber hydroabrasiver Beanspruchung wurde über eine Strahlverschleißapparatur bei der Fa. KSB in Pegnitz ermittelt. Als Abrasivstoff kam Quarzsand mit einer mittleren Korngröße von 80  $\mu\text{m}$  zum Einsatz. Dieser trifft unter einem Winkel von 90  $^\circ$  und einer Geschwindigkeit von 25 m/s auf eine rotierende Scheibe. Die beschichteten Oberflächen waren jeweils abgefräst und geschliffen. Bei einer Versuchsdauer von 41 min kann über den Volumendurchsatz von 2941 l und die berechnete Feststoffkonzentration von 30 g/l die kinetische Energie der Feststoffe  $E_{kin}$  mit 31,25 kJ bestimmt werden. Die Berechnung der energiebezogenen Verschleißrate  $V_E$  erfolgt über den Gewichtsverlust der Probe  $\Delta m$  gemäß Formel 4.1:

$$V_E = \frac{\Delta m}{\rho \cdot E_{kin}} \cdot 10^3 \quad (4.1)$$

mit:  $V_E$  energiebezogene Abtragsrate in  $\text{mm}^3/\text{kJ}$

$\Delta m$  Gewichtsverlust in g

$\rho$  Dichte in  $\text{g}/\text{cm}^3$

$E_{kin}$  kinetische Energie der Feststoffe in J



## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Pulvermetallurgie

Der Einfluss der chemischen Zusammensetzung und der Abkühlgeschwindigkeit auf die Gefügeausbildung korrosionsbeständiger Stähle, insbesondere die der Duplexstähle, ist in Abschnitt 2.3 erläutert. Die für das Laserauftragschweißen verwendeten Pulverwerkstoffe besitzen nach Tabelle 7 (S. 80) Cr/Ni-Äquivalente zwischen 1,5 und 3,4 und decken damit nahezu den gesamten Bereich zwischen rein austenitischer und rein ferritischer Primärerstarrung ab. In dem vereinfachten quasibinären Zustandsschaubild für Duplexstähle ist zu erkennen, dass sich der kommerziell verfügbare Pulverwerkstoff X2CrNiMo16-13-2 mit einem Cr-Ni/Äquivalent von 1,54 bereits im Bereich der ferritischen Primärerstarrung befindet (Abbildung 21).

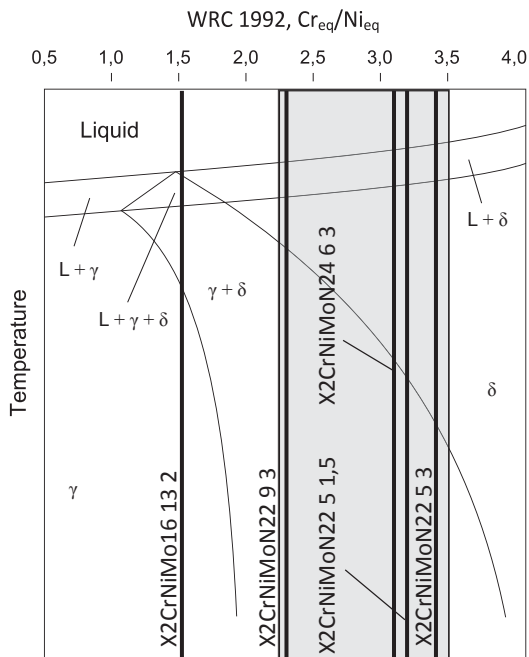
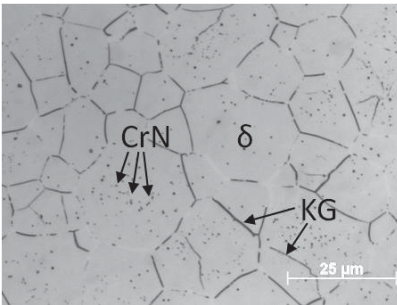


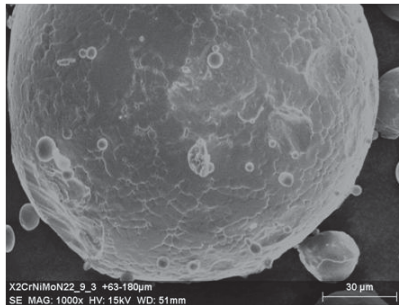
Abbildung 21: Lage der verwendeten Duplexstahl-Schweißpulver in einem pseudobinären Phasendiagramm nach Lippold und Kotecki [113] berechnet aus der chemischen Zusammensetzung

Aufgrund der vereinfachenden Darstellung ist jedoch unter Einbezug weiterer Zustandsschaubilder von Schafmeister und Ergang [75] oder Eckstein [69] von einer autenitischen Primärerstarrung auszugehen. Alle anderen Schweißpulver liegen deutlich im Bereich ferritischer Primärerstarrung, wobei der Übergang in das zweiphasige Gebiet mit steigenden Cr/Ni-Äquivalenten zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist.

Aufgrund der Herstellung der Schweißpulver ist zu erwarten, dass Ausscheidungs- und Umwandlungsprozesse stark unterdrückt sind. Mittels Stickstoff-Verdüsung erzeugte Stahlpulver erfahren für die verwendeten Pulverfraktionen von 50 bis 180  $\mu\text{m}$  Abkühlgeschwindigkeiten zwischen  $10^4$  und  $10^6$  K/s [181]. Metallographische Gefügeuntersuchungen bestätigen den starken Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf die Ausscheidung von Austenit in Stählen mit ferritischer Primärerstarrung. Die Abbildung 22 zeigt das Gefüge eines Pulverpartikels (X2CrNiMoN22-5-3) mit einem Cr/Ni-Äquivalent von 3,4. Zu erkennen ist ein nahezu rein ferritisches Gefüge mit einer mittleren Korngröße von 13  $\mu\text{m}$  und einigen kleinen intragranularen Ausscheidungen. Ferrit besitzt für Stickstoff, hier 0,12 Gew.-%, nahezu keine Löslichkeit und scheidet aufgrund der starken Übersättigung Chromnitride aus (siehe Abschnitt 2.3.4). An einigen Korngrenzen sind teilweise etwas hellere Bereiche erkennbar welche auf die Ausscheidung von Korngrenzenaustenit hindeuten. Der schwache Farbunterschied erlaubt jedoch keine eindeutige Zuordnung.



**Abbildung 22:** Gefüge eines  $\text{N}_2$ -verdünsten Pulvers X2CrNiMoN22-5-3; ferritische Matrix mit einigen Ausscheidungen



**Abbildung 23:** REM-Aufnahme; Pulver X2CrNiMoN22-9-3; agglomerierte Kleinstpartikel an Korn mit Durchmesser 170  $\mu\text{m}$

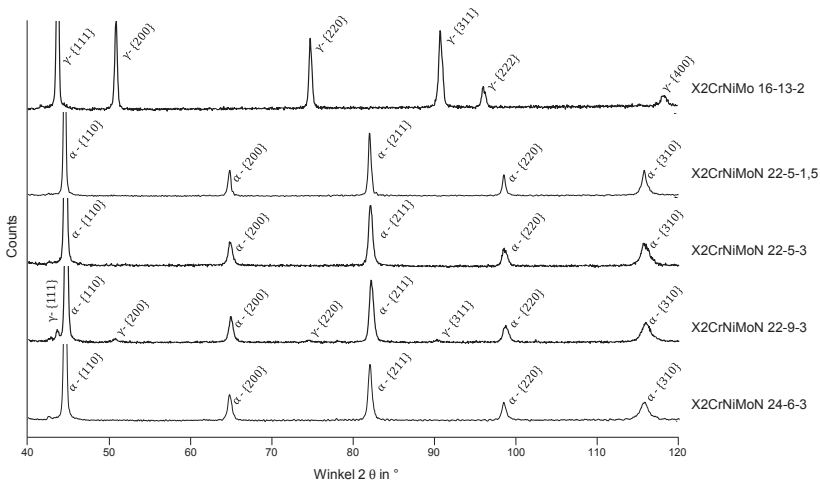
Die hellen Korngrenzenanteile besitzen einen Flächenanteil von unter 5 %. Ähnliches Verhalten zeigt sich für alle verdünsten Pulver mit Cr/Ni-Äquivalenten größer 3. Lediglich das höher Ni-legierte Pulver X2CrNiMoN22-9-3 lässt mit einem Cr/Ni-Äquivalent von 2,3 einen signifikanten Austenitanteil im

Gefüge erwarten, jedoch konnte dieser mit den zur Verfügung stehenden Ätzmitteln nicht metallographisch nachgewiesen werden. Der Referenzwerkstoff X2CrNiMo16-13-2 erstarrt rein austenitisch und zeigt im Gefüge lediglich austenitische Körner mit einer mittleren Korngröße zwischen 7 und 14  $\mu\text{m}$ , abhängig von der Partikelgröße.

Verfahrenstypisch weisen die Partikel eine sphärische Form auf, die für einen Großteil der Pulverpartikel als nahezu perfekt globular zu beschreiben ist. Jedoch kommt es während der Erstarrung zu Kollisionen welche dazu führen dass einige Pulverkörner konglomerieren. Hierbei haften meist nur kleinere Partikel  $<30\ \mu\text{m}$  an größeren Partikeln dauerhaft an. Größere Anhaftungen lösen sich teilweise auch während des anschließenden Siebprozesses.

Die metallographischen Gefüge- und Phasenbestimmung lassen sich durch Diffraktogramme der verwendeten Pulverfraktionen bestätigen. Im untersuchten Winkelbereich zwischen 40 und 120  $^{\circ}2\theta$  ergeben sich für die Cu- $K_{\alpha}$ -Strahlung laut Abbildung 24 sechs Reflexe der kubisch flächenzentrierten (kfz)  $\gamma$ -Phase und fünf Reflexe der kubisch raumzentrierten (krz)  $\alpha$ -Phase bzw.  $\delta$ -Phase (primär gebildet). Danach zeigt der Referenz-Werkstoff analog zu den metallographischen Untersuchungen ausschließlich Reflexe eines rein austenitischen Gitters. Die über den Reflex an der  $\{200\}$ -Ebene berechnete Gitterkonstante  $a$  für die Legierung X2CrNiMo16-13-2 beträgt 0,3577 nm. Hierzu ist aus dem Signal die  $K_{\beta}$ -Strahlung entfernt und eine Glättung durchgeführt worden. Zur Einordnung der Ergebnisse kann die Gitterkonstante eines X2CrNi18-12-Stahls mit 0,3591 nm herangezogen werden [182].

Alle primär ferritisch erstarrenden Schweißpulver zeigen im Diffraktogramm die für diesen Winkelbereich zu erwartenden krz-Reflexe  $\{110\}$ ,  $\{200\}$ ,  $\{211\}$ ,  $\{220\}$  und  $\{310\}$ . Die berechneten Gitterparameter für den  $\{200\}$ -Reflex des Ferrits betragen für die Versuchspulver X2CrNiMoN22-5-1,5 0,2870 nm und für X2CrNiMoN22-5-3 0,2872 nm. Auch die Gitterkonstanten der höher legierten Qualitäten X2CrNiMoN22-9-3 und X2CrNiMoN24-6-3 liegen mit 0,2868 nm bzw. 0,2874 nm in demselben Bereich. In der Literatur sind vergleichbare Werte für die ferritische Phase der Duplexstähle angegeben [134] [183]. Im Fall des Werkstoffes X2CrNiMoN22-9-3 treten jedoch noch weitere Reflexe auf. Diese können der austenitischen Gitterstruktur zugeordnet werden. Über die „Direkte-Vergleichs-Methode“ [184] wird der jeweilige Phasenanteil aus dem Verhältniss der Peak-Intensitäten bestimmt. Unter Verwendung der Haupt-Peaks  $\gamma$   $\{111\}$  und  $\alpha$   $\{110\}$  ergibt sich daraus ein Austenitgehalt von 1,5 Vol.-%.



**Abbildung 24: Diffraktogramme der verwendeten Schweißpulver, Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung**

In der Übersicht der bestimmten Phasenverhältnisse ist die Abhängigkeit der Phasenverteilung von dem Cr/Ni-Äquivalent zu erkennen (Tabelle 19). Die rasche Abkühlung bei der Herstellung der Partikel führt zu einer sehr starken Abhängigkeit der Phasenverhältnisse von der chemischen Zusammensetzung. Das zweiphasige Gebiet wird bei den Pulvern X2CrNiMoN24-6-3, X2CrNiMoN22-5-1,5 und X2CrNiMoN22-5-3 nicht erreicht.

**Tabelle 8: Ergebnisse der quantitativen Röntgendiffraktometrie an den verwendeten Schweißpulvern. Berechnung gemäß der direkten Vergleichsmethode**

| Auftragswerkstoff | Cr/Ni-Äquivalent | Phasenverhältnis $\delta/\gamma$ in % |
|-------------------|------------------|---------------------------------------|
| X2CrNiMo16 13 2   | 1,5              | 0/100                                 |
| X2CrNiMoN22 9 3   | 2,3              | 1,5/98,5                              |
| X2CrNiMoN24 6 3   | 3,1              | 100/0                                 |
| X2CrNiMoN22 5 1,5 | 3,2              | 100/0                                 |
| X2CrNiMoN22 5 3   | 3,4              | 100/0                                 |

Die Bestimmung des Austenitgehalts zweiphasiger Werkstoffe aus Peaklagen und –Intensitäten von Diffraktogrammen der quantitativen Röntgendiffraktometrie liefert verglichen mit anderen Verfahren wie Wirbelstrom-

messung oder magnetinduktiven Messungen gute qualitative Ergebnisse [185]. Jedoch ist die Aufnahme der Diffraktogramme mit den zur Verfügung stehenden Mitteln sehr aufwendig. Deshalb kommen nachfolgend zur Quantifizierung der Austenitgehalte auftragsgeschweißter Schichten die Verfahren magnetinduktive Ferritgehaltmessung sowie quantitative Metallographie zum Einsatz.

## 5.2 Thermische Analyse der Schweißpulver

Die Bestimmung des komplexen Ausscheidungsverhaltens von Duplexstählen erfolgt häufig mittels isothermer Auslagerungsversuche und anschließender metallographischer Analyse der Gefüge. Daneben besteht auch die Möglichkeit der dynamischen Messung von Phasenräumen. Mit der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC; differential scanning calorimetry) können Phasenräume sowie Bildungs- und Auflösungsenthalpien bestimmt werden.

In Abbildung 25 sind DSC-Kurven zylinderförmiger Proben aus induktiv erschmolzenem und anschließend rasch abgekühltem Pulvermaterial bei der erstmaligen Aufheizung dargestellt. Die Aufheizgeschwindigkeit beträgt 5 K/min. Mit Hilfe des kalibrierten DSC-Signals lassen sich Bildungs- und Auflösungsenthalpien bestimmen. Eine Übersicht aller auftretenden Reaktionen befindet sich im Anhang (Tabelle 18).

### X2CrNiMo16-13-2

Im Fall des erschmolzenen austenitischen Pulverwerkstoffes X2CrNiMo16-13-2 ist bei einer Peaktemperatur von 1020°C (Abbildung 25a) Peak 1) ein stark endothermer Effekt zu beobachten. Dieser ist nach Steiner Petrovic et al. [186] der Auflösung von Ausscheidungen wie Nitriden, Karbiden oder der intermetallischen  $\sigma$ -Phase zuzuordnen. Jedoch wird aufgrund der hohen Enthalpie von 143 J/g angenommen, dass hier weitere Effekte wie der Abbau von Grenzflächen durch Kornvergrößerung überlagert sein müssen. Eine endotherme Reaktion bei 1243 °C (Peak 2) deutet auf die Festkörperumwandlung  $\gamma \rightarrow \gamma + \delta$  hin. Durch das Cr/Ni-Äquivalent des Werkstoffes von 1,5 sind im hohen Temperaturbereich beide Phasen stabil. Die Reaktionsenthalpie beträgt 31 J/g. Weiter von Interesse ist der Schmelzvorgang des Werkstoffes. Wie in Abbildung 25a) mit Peak 3 dargestellt besitzt die Schmelzenthalpie den höchsten Wert aller Umwandlungsvorgänge. Im Fall des Werkstoffes X2CrNiMoN1613-2 liegt die gemessene Schmelzenthalpie für eine Heizrate von 5 K/min bei 266,7 J/g.

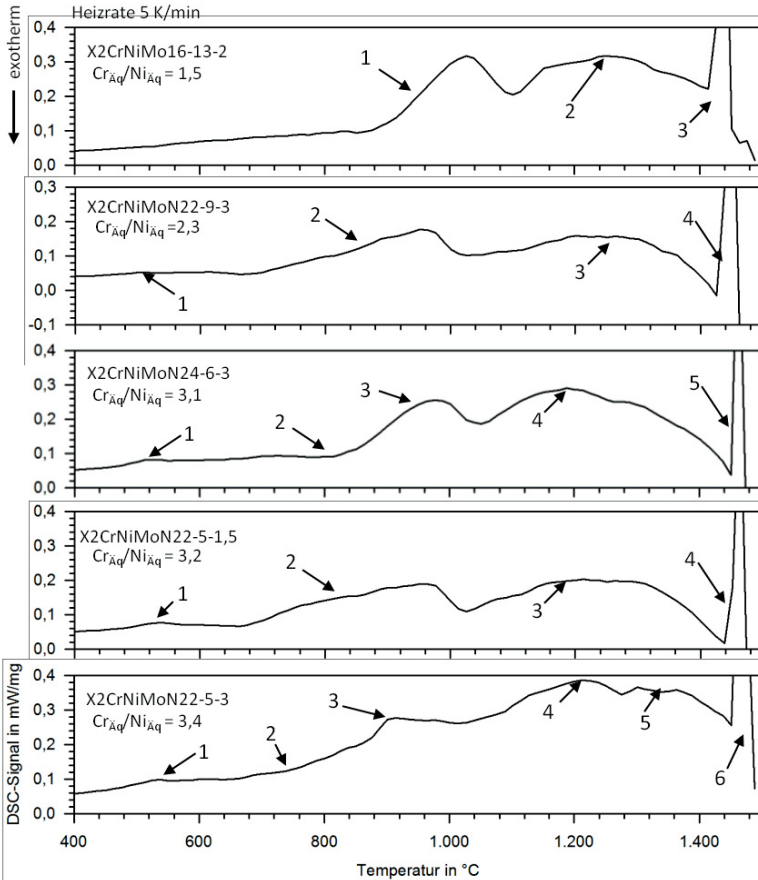


Abbildung 25: DSC Umwandlungsschaubilder verschiedener Pulverwerkstoffe; korrigierte Basislinie

### X2CrNiMoN22-9-3

Der Werkstoff X2CrNiMoN22-9-3 liefert mit dem höchsten Nickelgehalt der verwendeten Duplex-Pulver eine schwach endotherme Wärmetönung bei 509 °C (Abbildung 25b) Peak 1) mit einer Enthalpie von 1,4 J/g. Diese Peaklage an sich deutet auf die Bildung oder Auflösung einer Phase hin und wird von Lecomte-Beckers et al. [187] mit der Bildung von Austenit in Verbindung gebracht. Nach Eckstein [69] kann es jedoch erst in einem höheren Temperaturbereich zur Umwandlung von instabilem Ferrit in Austenit kommen. Eine

andere Erklärung der endothermen Reaktion liefern Steiner Petrovic et al. [188]. Eine Entmischung des Ferrits und die Bildung der Cr-reichen  $\alpha'$ -Phase, die 475°C-Versprödung, wird als Ursache für den Kurvenverlauf gesehen. Diese Deutung wird zum Einen durch die Bildungstemperatur um 500°C gestützt, zum Anderen würde die Umwandlung von instabilem Ferrit auch zur Bildung weiterer Phasen wie der  $\sigma$ -Phase führen [69], welche in den Untersuchungen in diesem Temperaturgebiet nicht nachgewiesen wurden. Zwischen 693 °C und 1028 °C erfolgt eine Festphasenumwandlung von Ferrit in Ferrit und Austenit aufgrund des Ungleichgewichts bei der raschen Erstarrung. Vermutlich überlagern sich weitere Phasenräume mit der Bildung von Nitriden oder intermetallischen Phasen welche aus dem Kurvenverlauf nicht zu separieren sind. Die Auflösung dieser Phasen sowie die kontinuierliche Umwandlung von Austenit in Ferrit findet zwischen 1203 und 1350 °C statt (Peak 3). Die Schmelzenthalpie des Werkstoffes beträgt 242,1 J/g (Peak 4).

### **X2CrNiMoN24-6-3**

Der höher mit Cr und N legierte aber Ni-ärmere Werkstoff X2CrNiMoN24-6-3 besitzt ebenfalls ein schwach endothermes Signal zwischen 461 °C und 552 °C mit einer Enthalpie von 8,6 J/g (Peak 1). Ursache für die vergleichsweise hohe Enthalpie der Entmischung des Ferrits in  $\alpha$  und  $\alpha'$  ist vermutlich der höhere Cr-Gehalt. Bei steigenden Temperaturen ist ein exothermes Signal zwischen 703 °C und 820 °C zu beobachten welches auf die Ausscheidung intermetallischer Phasen wie der Sigma-Phase hindeutet (Peak 2). Diese Reaktion wird jedoch überlagert durch eine endotherme Reaktion zwischen 692 °C und 1034 °C (Peak 3). Infolge der raschen Abkühlung der Probe kommt es aufgrund der Übersättigung des Ferrits mit austenitstabilisierenden Elementen zur Umwandlung von Ferrit in Ferrit und Austenit. Nach Abzug der überlagerten exothermen Reaktion beträgt die Reaktionsenthalpie 84,2 J/g. Peak 4 repräsentiert wie für den vorhergehenden Werkstoffe die Auflösung dieser Phasen und die Umwandlung in Ferrit, wobei diese Reaktion bei 1265 °C, also deutlich früher als für den Werkstoff X2CrNiMoN22-9-3, abgeschlossen ist. Das Aufschmelzen des Werkstoffes (Peak 5) läuft in einem vergleichsweise schmalen Intervall von 1455,8 bis 1474,6 °C ab.

### **X2CrNiMoN22-5-1,5**

Für den Duplex-Werkstoff X2CrNiMoN22-5-1,5 zeigt sich zwischen 489 °C und 566 °C ebenfalls ein schwach endothermes Signal mit einer Enthalpie von 7,5 J/g (Peak 1). Im Temperaturregime zwischen 654 und 1021 °C erfolgt ähnlich der Legierung X2CrNiMoN22-9-3 eine endotherme Festphasen-

umwandlung von Ferrit in Ferrit und Austenit. Grund für die Umwandlung ist das thermisch induzierte Ungleichgewicht infolge der raschen Erstarrung. Auch hier sind vermutlich exotherme Reaktionen wie die Bildung der intermetallischen  $\sigma$ -Phase überlagert welche aus dem Signalverlauf nicht zu separieren sind. Die Auflösung dieser Phasen sowie die kontinuierliche Umwandlung von Austenit in Ferrit findet zwischen 1124 und 1273 °C mit einer Enthalpie von 58,6 J/g statt (Peak 3). Die Schmelzenthalpie beträgt 231,3 J/g (Peak 4).

### **X2CrNiMoN22-5-3**

Der Werkstoff X2CrNiMoN22-5-3 zeigt wie alle untersuchten Duplex-Werkstoffe bei einer Peaktemperatur von 533,9 °C einen schwach endothermen Verlauf mit einer Enthalpie von 5,9 J/g. Auch hier wird als Grund die beginnende Entmischung des Ferrits angenommen. Bei Temperaturen zwischen 686 °C und 827 °C ist die Ausscheidung von Nitriden sowie von intermetallischen Phasen wie der Sigma-Phase für diesen Werkstoff mit einer Enthalpie von -17,6 J/g ähnlich stark ausgeprägt wie für den Werkstoff X2CrNiMoN24-6-3 (Peak 2). Die überlagerte Festphasenumwandlung zwischen 692 °C und 1034 °C (Peak 3) von Ferrit in Ferrit und Austenit ist jedoch mit einer Umwandlungsenthalpie von 23,4 J/g weniger intensiv. Die Auflösung der Ausscheidungen und die Umwandlung von Austenit in Ferrit finden im Intervall von 1084 °C bis 1279 °C statt (Peak 4). Bei Temperaturen zwischen 1349 und 1395 °C (Peak 5) ist eine leicht exotherme Reaktion zu beobachten welche möglicherweise mit der verzögerten Umwandlung hochschmelzender Ausscheidungen zu erklären ist. Die Schmelzenthalpie des Werkstoffes beträgt 232,2 J/g (Peak 6).

In Tabelle 9 ist eine Übersicht über die Ergebnisse aller Liquidus- und Solidustemperatur sowie der Schmelzenthalpien für alle untersuchten Auftragswerkstoffe gegeben. Alle Ergebnisse sind für den ersten Heizzyklus dargestellt. Die Solidustemperatur steigt in der Reihung X2CrNiMo16-13-2 < X2CrNiMoN22-9-3 < X2CrNiMoN22-5-1,5 < X2CrNiMoN22-5-3 < X2CrNiMoN24-6-3. Für die Liquidustemperaturen ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten, wobei lediglich die Werkstoffe X2CrNiMoN22-5-3 und X2CrNiMoN24-6-3 in der Reihung vertauscht sind. Hier überlagern sich zwei Effekte. Zum Einen erniedrigt sich die Schmelztemperatur, je näher die Legierung am Dreiphasenraum liegt. Dies wird aus dem ternären Zustandschaubild nach Schafmeister und Ergang [75] (vgl. Abbildung 8, S.44) deutlich. Zu Anderen verursacht ein höherer Anteil an den substituierenden Legierungs-



elementen Cr und Ni, also ein höherer Legierungsanteil, das Absinken der Schmelztemperatur für die betrachteten Legierungen.

**Tabelle 9: DSC-Auswertung verschiedener Auftragswerkstoffe bei einer Heizrate von 5 K/min**

| Werkstoff         | T <sub>Solidus</sub> in °C | T <sub>Liquidus</sub> in °C | Intervall in °C | h <sub>s</sub> in J/g |
|-------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------|-----------------------|
| X2CrNiMo16 13 2   | 1426,2                     | 1449,1                      | 22,9            | 266,7                 |
| X2CrNiMoN22 5 1,5 | 1448,9                     | 1473,6                      | 24,7            | 231,3                 |
| X2CrNiMoN22 5 3   | 1455,1                     | 1476,3                      | 21,2            | 232,2                 |
| X2CrNiMoN22 9 3   | 1435,3                     | 1459,7                      | 24,4            | 242,1                 |
| X2CrNiMoN24 6 3   | 1455,8                     | 1474,6                      | 18,8            | 239,6                 |

Hinsichtlich der Schmelzenthalpien ergibt sich für die Versuchswerkstoffe die Reihung X2CrNiMoN22-9-3 < X2CrNiMoN22-5-1,5 < X2CrNiMoN22-5-3 < X2CrNiMoN24-6-3 < X2CrNiMo16-13-2. Auffallend hierbei ist, dass die Duplexstähle trotz deutlicher Legierungsunterschiede ähnliche Werte zwischen 231,3 und 242,1 J/g liefern. Die Legierung X2CrNiMoN22-9-3 besitzt mit einem Wert von 242,1 J/g die höchste Schmelzenthalpie der Duplexpulver. Hauptgrund hierfür ist der mit 9 Gew.-% deutlich erhöhte Nickelgehalt. Nickel als Reinstoff besitzt verglichen mit den weiteren Haupt-Elementen der Legierungen (Fe, Cr, Mo) die höchste spezifische Schmelzwärme von 303 J/g. Dies wirkt sich auf das Mehrstoffsystem mit einer höheren Schmelzwärme aus. Der austenitische Referenzwerkstoff besitzt mit 266,7 J/g die höchste Schmelzenthalpie.

### 5.3 Laserstrahlbeschichten

Ziel des Laserbeschichtens ist die Erzeugung einer korrosionsbeständigen Oberfläche auf einem nicht korrosionsbeständigen Substratwerkstoff. Neben einer möglichst geringen Aufmischung der Legierungselemente und damit einem niedrigen Aufschmelzgrad muss die Schichtgeometrie möglichst konstant sein. Die Dicke der Beschichtung soll im einlagigen Aufbau zwischen 1 mm und 2 mm betragen. Nachfolgend werden die Berechnung des Beschichtungsprozesses sowie die Übertragung der Ergebnisse auf die eingesetzte Beschichtungsanlage beschrieben.

### 5.3.1 Prozessparameter

Zielgrößen für die Wahl geeigneter Prozessparameter sind ein optimales Verhältnis aus Spurbhöhe und Spurbreite sowie ein möglichst geringer Aufschmelzgrad. Bei großflächigen mehrspurigen Beschichtungen ist die erzeugte Oberfläche prozessbedingt wellig und rau. Um eine möglichst große effektiv nutzbare Dicke des Auftrags zu erreichen müssen durch geeignete Wahl der Schweißparameter sowohl Welligkeit als auch Rauheit der Oberfläche minimiert werden. Durch die Notwendigkeit eines großflächigen Auftrags als Korrosionsschutzschicht stellt daher eine möglichst große Spurbreite zur Steigerung der Auftragsrate eine wichtige Zielgröße dar.

Der möglichst geringe Aufschmelzgrad ist eine technologische Forderung welche durch den erhöhten Kohlenstoffgehalt im Substratmaterial bedingt ist. So würde eine starke Durchmischung von Substrat und Auftragswerkstoff die Korrosionseigenschaften der Schicht deutlich verschlechtern (siehe Abschnitt 2.3.2). Auch besteht bei dünnen Schichten die Gefahr, dass durch eine zu hohe Aufmischung die Konzentrationsprofile der weiteren Legierungselemente negativ beeinflusst werden. Weitere negative Merkmale wie Porosität, Einschlüsse, Ausscheidungen sind häufig die Folge mangelnder Abschirmung gegenüber der Atmosphäre bzw. einer unpassenden Temperaturführung während des Prozesses. Letztere nimmt weiter einen großen Einfluss auf das Erstarrungsverhalten sowohl der Auftragsschicht als auch des Substratmaterials.

Wie bereits in Abschnitt 2.1.2, Seite 25 ff. beschrieben, nehmen eine Vielzahl von Faktoren Einfluss auf den Prozess des lateralen Laser-Auftragsschweißens. Neben Laseranlage, Handhabung, Prozessgasen und Pulverzuführung spielt die geometrische Ausrichtung der Komponenten zueinander eine wichtige Rolle. Zur Abschätzung der Parameterbereiche für einen möglichst aufmischungsarmen Auftrag werden numerische Berechnungen gemäß der in Abschnitt 2.1.3 Methode nach Lepski und Brückner durchgeführt [55].

#### Berechnungen

Im vorliegenden Fall ist das Prozessfenster durch die zur Verfügung stehende Anlage mit Leistungen zwischen 1,3 und 1,5 kW begrenzt. Für die Berechnungen wird der maximale Wert der Laserleistung verwendet, da sich hier die geringsten Verluste durch Wärmeableitung ergeben.

Nach Versuchen von Fouquet et al. [3] liegt die Vorschubgeschwindigkeit im Bereich von 5 mm/s. Eine weitere Forderung für die Berechnungen ergibt sich aus einer möglichst großen Spurbreite welche die Flächenleitung erhöht.

Deshalb beträgt der Laserstrahldurchmesser auf der Substratoberfläche mindestens 3 mm, da dieser verantwortlich für die Größe des Schmelzbades auf der Substratoberfläche ist.

Die selbstkonsistente Berechnung der Raupengeometrie sowie des Temperaturfeldes für eine Einzelraupe erfolgt mit dem Softwaretool LAVA [189]. Dabei werden bei maximaler Laserleistung die Laserstrahlbreite und Vorschubgeschwindigkeit variiert. Ausgehend von einem abgeschätzten Startwert, wird der Pulvermassenstrom so bestimmt, dass die Substratoberfläche im Bereich der Raupe vollständig angeschmolzen, die Aufmischung aber minimal wird. Hierdurch werden typischerweise Aufschmelzgrade von  $5 \pm 2$  % erreicht.

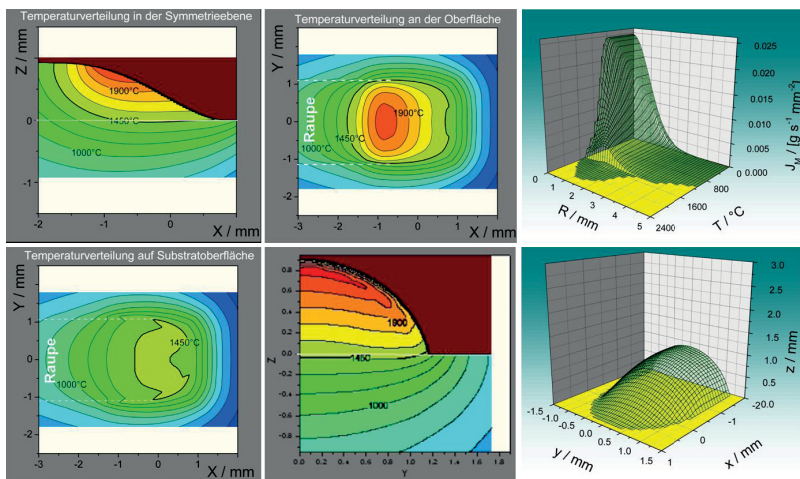
Die nachfolgende Tabelle listet die wichtigsten verwendeten Modell- und Prozessparameter sowie die wichtigsten Werkstoffeigenschaften auf. Für die Berechnungen kommen aufgrund einer eingeschränkten Werkstoffdatenbank als Substrat der Stahl C45 (1.0503) und als Auftragspulver der Werkstoff Stellite 21 (2.4979) zu Einsatz. Deren physikalische Eigenschaften unterscheiden sich von den für die Arbeit relevanten Werkstoffkombinationen, bieten jedoch einen guten Anhaltspunkt für reale Beschichtungsversuche.

**Tabelle 10: Parameter der Berechnungen von Einzelraupen mit der Software LAVA [189]**

|                             |                      |                             |              |
|-----------------------------|----------------------|-----------------------------|--------------|
| Laserleistung $P_L$         | 1500 W               | Schutzgas Pulverdüse        | Ar           |
| Strahlkaustik               | tophat               | Volumenstrom $\dot{V}_{PD}$ | 20 NL/min    |
| Laserstrahldurchmesser      | 3-4 mm               | Vorschub $v_s$              | 5 - 10 mm/s  |
| Schweißrichtung             | schleppend           | <b>Werkstoffparameter</b>   |              |
| Winkel Pulverdüse           | 45°                  | Schmelzenthalpie            | 272 J/g      |
| Pulvermassenstrom $\dot{m}$ | 5-9 g/min            | Schmelztemperatur           | 1450 °C      |
| Partikelgeschwindigkeit     | 1 m/s                | Absorptionsgrad             | 0,4          |
| Teilchendurchmesser         | 25-100 $\mu\text{m}$ | Wärmeleitfähigkeit          | 0,035 W/mm K |
| Pulverstromdurchmesser      | 4 mm                 | Oberflächenspannung         | 1,8 N/m      |

Eine optimierte Temperaturverteilung kann durch Anwendung des Parametersatzes  $2 R_L = 3$  mm,  $v_s = 6$  mm/s,  $P = 1,5$  kW,  $\dot{m} = 9$  g/min erzielt werden (Abbildung 26). Das quasi-stationäre Temperaturfeld in dem mit dem Prozesskopf mitbewegten Bezugssystem zeigt die Temperaturverteilung in der Symmetrieebene der Raupe (Abbildung 26, oben links). An der Substratoberfläche wird deren Schmelztemperatur geringfügig überschritten, was auch in der Draufsicht auf die Substratoberfläche gut zu erkennen ist (Abbildung 26,

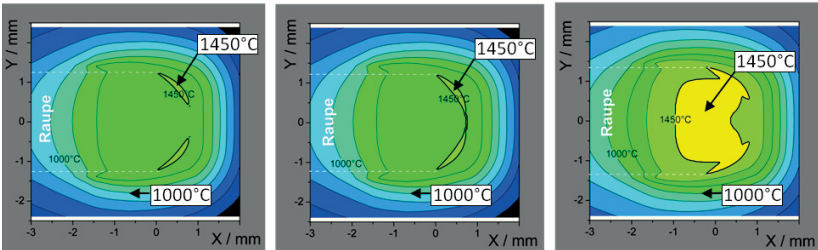
unten links). Die 1450°C-Isotherme schließt den angeschmolzenen Bereich ein. Man erkennt für das eingesetzte top-hat Strahlprofil im Raupenzentrum die verstärkte Abschirmung der Laserstrahlung durch den zugeführten Pulverstrom. Die über den Raupenquerschnitt erreichten lokalen Maximaltemperaturen zeigen, dass die Raupe bis zur Substratoberfläche vollständig durchgeschmolzen wird (Abbildung 26, unten mitte). Der aufgeschmolzene Substratanteil ist mit 5 % minimal. Im Bild oben mittig ist die Temperaturverteilung auf der Raupenoberfläche dargestellt. Aufgrund des langsamen Vorschubes von 6 mm/s kommt es zu einem Vorwärmeeffekt von 1000 °C bis 2mm vor der Spur. Die Normalverteilungen derjenigen Teilchen im Pulverstrom deren Temperatur den Schmelzpunkt von 1450 °C überschreitet zeigt, dass nur ein geringer Teil der Partikel an- bzw. aufgeschmolzen wird (Abbildung 26, oben rechts). Darunter ist die berechnete resultierende Raupengeometrie im Bereich der Prozesszone zu sehen, welche im quasi-stationären Bereich eine Breite von 2,4 mm und eine Höhe von 0,85 mm besitzt.



**Abbildung 26:** Temperaturfelder einer mit dem Softwaretool LAVA berechneten Beschichtungsspur [189]; X,Y,Z: Raumkoordinaten; R: Abstand zur Pulverstrahlachse; T: Temperatur;  $J_M$ : durch Partikel aufgenommene Energie

Den Einfluss des zugeführten Pulvermassenstroms zeigt Abbildung 27. Ein Vergleich der Temperaturverteilungen für drei verschiedene Pulverraten zeigt bei einem Pulvermassenstrom von 7 g/min, dass in der Raupenmitte ein Bereich entsteht der nicht angeschmolzen wird. Dort kommt es zu Anbindungsfehlern zwischen Auftragsschicht und Substratmaterial (Abbildung

27, links). In der Mitte ist das Temperaturfeld der Berechnungen bei einem Pulvermassenstrom von 6 g/min dargestellt. Dort tritt der Grenzfall auf, in dem die Schmelztemperatur des Substrats in der Raupenmitte gerade erreicht wird, was zu einem sehr niedrigen Aufschmelzgrad von 1,8 % führt. In der Raupenmitte wird das Substrat dabei ca. 50  $\mu\text{m}$  tief angeschmolzen. Mit sinkendem Pulvermassenstrom kommt es durch eine weniger starke Abschirmung der Laserstrahlung bereits zu einem Aufschmelzgrad von 6,2 %, der sich bei einer weiteren Verringerung der Pulverrate vergrößern würde.



**Abbildung 27: Einfluss des Pulvermassenstroms auf das Temperaturfeld quasi-stationärer Berechnungen mit a) 7 g/min, b) 6 g/min, c) 5 g/min (jeweils  $2R_L = 4 \text{ mm}$ ,  $v = 4 \text{ mm/s}$ ,  $P = 1,5 \text{ kW}$ ) [189]**

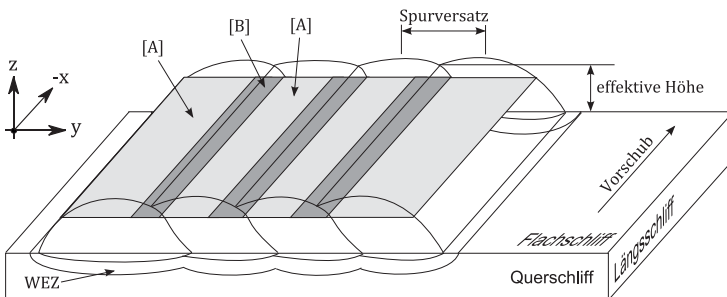
Die tatsächlich benötigten Beschichtungsparameter, insbesondere die Laserleistung  $P_L$ , hängen sehr stark von den Werkstoffeigenschaften ab. Dazu zählt der Absorptionskoeffizient  $A$ , die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  sowie die Schmelztemperatur  $T_m$  sowohl des Substrats als auch der Auftragspulver. Für den Vergleich ähnlicher Werkstoffe bzw. Werkstoffkombinationen kann nach Lepski [189] in grober Näherung davon ausgegangen werden, dass sich für gleiche Werte des Parameters  $\kappa$  ähnliche Beschichtungsergebnisse einstellen.

$$\kappa \equiv \frac{A \cdot P_L}{2R_L \int_{T_U}^{T_m} dT \cdot \lambda(T^*)} \quad (5.1)$$

- Mit:  $P_L$  Laserleistung  
 $A$  Absorptionskoeffizient  
 $2R_L$  Laserstrahldurchmesser  
 $T_m$  Schmelztemperatur  
 $T_U$  Umgebungstemperatur  
 $\lambda$  Wärmeleitfähigkeit

## Parameter der durchgeführten Versuche

Eine schematische Darstellung der räumlichen Struktur der Auftragschweißungen und die Definition von Koordinatenrichtungen gibt Abbildung 28. Weiterhin sind metallographische Schlifflagen und Bereiche dargestellt. Als Vorschubrichtung ist die negative x-Achse gewählt. Der Spurversatz erfolgt in positiver y-Richtung und der Höhenversatz bei mehrlagigen Schweißungen entlang der positiven z-Achse. Neben einlagigen Beschichtungen zur Prüfung der Korrosionsbeständigkeit, dem Widerstand gegenüber abrasivem Verschleiß sowie des Reibkoeffizienten werden auch mehrlagige Beschichtungen benötigt. Diese dienen der Herstellung von Proben zur Messung der mechanischen Festigkeit und Zähigkeit sowie der Spannungsrissskorrosions-Beständigkeit.



**Abbildung 28: Schematische Darstellung der Schlifflagen, Lage der Koordinatenachsen sowie Einteilung in Wärmebehandlungsbereiche [A] und [B]**

Im Vorgriff auf Abschnitt 5.3.2 beschreibt Abbildung 28 auch Wärmebehandlungsbereiche im Flachschiiff. Die Betrachtung der Mikrostruktur und des Gefügebauaufbaus ist jedoch nicht Gegenstand der Findung der Schweißparameter sondern erfolgt erst bei deren Optimierung hinsichtlich Erstarrung und Morphologie erfolgen (Kapitel 5.3.2, 5.3.3, 5.3.4).

Nach Formel (5.1) kann in grober Näherung davon ausgegangen werden, dass sich für gleiche Werte des Parameters  $\kappa$  ähnliche Beschichtungsergebnisse einstellen. Im Gegensatz zu den Berechnungen von Lepski und Brückner [189] wird bei den vorliegenden Versuchen der Werkstoff P265GH (1.0425) verwendet. Beide Substratwerkstoffe besitzen eine ähnliche chemische Zusammensetzung, und es wird davon ausgegangen, dass die Unterschiede von

Schmelztemperatur, Absorptionsgrad und Wärmeleitfähigkeit nur gering sind und keinen großen Einfluss auf die Beschichtungsergebnisse hinsichtlich Spurgeometrie und Aufschmelzgrad besitzen. Jedoch existieren nahezu keine Erfahrungen mit dem zugeführten Pulvermaterial aus Duplexstahl. Deshalb erfolgt die Ermittlung geeigneter Werte für die Beschichtung mit Duplexstahl in einem größeren Parameterbereich.

Die Parameterbereiche der Beschichtungsversuche sind in Tabelle 11 aufgeführt. Einige davon können nicht aus den auf Seite 99 verwendeten Berechnungsparametern abgeleitet werden, da im Softwaretool LAVA nicht alle anlagenspezifischen Parameter beschrieben werden können. Diese basieren auf empirischen Ergebnissen. Sofern für einzelne Versuche nicht explizit andere Werte angegeben sind, liegen die verwendeten Parameter der Versuche in der Mitte des jeweiligen Parameterbereichs. Als Zusatzwerkstoffe dienen die in Abschnitt 4.1.2 und 5.1 beschriebenen Schweißpulver. Außerdem lassen sich aus den verwendeten Parametern abgeleitete spezifische Größen bestimmen, welche häufig zum Vergleich von Schweißprozessen Verwendung finden. So betragen die Streckenenergie der Schweißprozesse zwischen 0,18 und 0,37 kJ/mm sowie der spezifische Pulvermassenstrom zwischen 33 und 54 g/m.

Speziell der Pulvermassenstrom wurde in den Berechnungen mit 5, 6 und 7 g/min angegeben (S.101). Jedoch wird dabei von einem Pulverstrahl ausgegangen, bei dem alle Partikel den Laserstrahl durchqueren. In der verwendeten Anlage konnte jedoch der Pulverstrahlradius nicht stark genug begrenzt werden um alle Partikel in Wechselwirkung mit dem Laserstrahl zu bringen. Somit sind höhere Werte des Pulvermassenstroms notwendig, um eine ausreichend große Menge an Partikeln für den Spuraufbau bereitzustellen.

**Tabelle 11: Parameterbereiche der Beschichtungsversuche zur Ermittlung optimaler Parameter**

|                           |                |                             |                |
|---------------------------|----------------|-----------------------------|----------------|
| Laserleistung $P_L$       | 1300 - 1500 W  | Schutzgas Laserdüse         | Ar             |
| Vorschub $v_s$            | 3 - 7 mm/s     | Vordruck $p_{LD}$           | 4 bar          |
| Defokussierung $\Delta f$ | -12 bis -14 mm | Volumenstrom $\dot{V}_{LD}$ | 10 NL/min      |
| Spurversatz $d_y$         | 1,5-3 mm       | Schutzgas Pulverdüse        | Ar             |
| Höhenversatz $d_z$        | 1-2 mm         | Vordruck $p_{PD}$           | 4 bar          |
| Winkel Pulverdüse*        | 52°            | Volumenstrom $\dot{V}_{PD}$ | 5 NL/min       |
| Winkel Laserdüse*         | 3°             | Schutzgas Pulverförderer    | N <sub>2</sub> |
| Achsversatz **            | 0,6 – 1,2 mm   | Vordruck $p_{PF}$           | 2 bar          |
| Schweißrichtung           | schleppend     | Pulvermassenstrom $\dot{m}$ | 8-15 g/min     |

\* zur Werkstückoberfläche      \*\* siehe geometrische Ausrichtung (Abbildung 2)

Nachfolgend wird der Einfluss von Defokussierung, Vorschub, Pulvermassenstrom, Laserleistung und geometrischer Ausrichtung auf Spur- bzw. Schichtgeometrie für die vorliegende Schweißanwendung beschrieben.

### **Einfluss der Defokussierung**

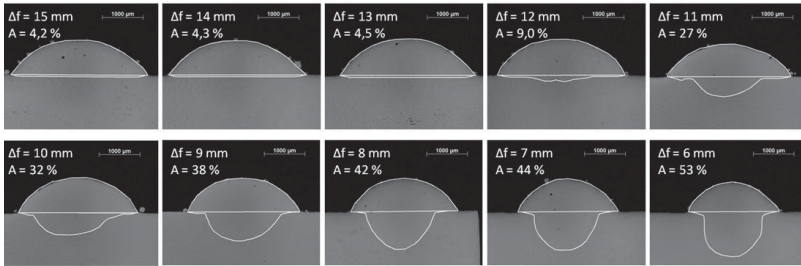
Über die Defokussierung lässt sich die Leistungsdichte der Laserstrahlung am Werkstück variieren. Im Fall des Laserauftragschweißens ändert sich zudem der Energieeintrag in das Schweißpulver vor dem Auftreffen auf dem Substrat. Im vorliegenden Fall erfolgt die Defokussierung entlang der negativen z-Achse, also in Strahlrichtung nach dem Fokus. Mit dem verwendeten „top hat“ Strahlprofil (siehe Abbildung 19) ergibt sich für den Raum, den die Pulverpartikel queren und in dem sie durch die Strahlung erwärmt werden eine Art Kegelstumpf. Bei der Bewegung der Strahlquelle ergibt sich für die ortsspezifische Gesamtenergie ein Maximum in der Mittelachse der Laserstrahlung. Das heißt, dass bei symmetrischer Ausrichtung der Beschichtungskomponenten auch in der Mitte der Auftragsspur die höchste Flächenenergie ( $\text{J}/\text{mm}^2$ ) zur Verfügung steht.

Ziel der Versuche ist die Ermittlung von Werten für die Defokussierung  $\Delta f$  welche einen möglichst geringen Aufschmelzgrad A verursachen. Der Aufschmelzgrad muss jedoch abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit zur Gewährleistung einer durchgängigen metallischen Bindung zwischen Substrat und Schicht Werte größer als ca. 1 % besitzen. Außerdem soll das Produkt aus Schichthöhe und -breite maximal sein.

Wie in Abbildung 29 gezeigt ändert sich der Aufschmelzgrad einer Beschichtungsspur erst bei Unterschreiten einer Defokussierung von 13 mm signifikant. In diesem Fall verdoppelt sich der Aufschmelzgrad zwischen 13 und 12 mm Defokussierung. Eine weitere Annäherung an den Fokus führt für die verwendeten Parameter zu einem Anstieg des Aufschmelzgrades auf 53 % (bei  $\Delta f=6\text{mm}$ ). Hieraus wird geschlossen, dass ab einer Defokussierung von 12 mm und damit einer mittleren Leistungsdichte von  $1,1 \times 10^5 \text{ W}/\text{cm}^2$  die Überhitzung der Schmelze im Substrat zu konvergenten Schmelzbadströmungen führt.

Als Auswirkung der verringerten Defokussierung erhöht sich neben dem Aufschmelzgrad auch der Benetzungswinkel von  $52^\circ$  bei maximaler Defokussierung auf  $77^\circ$  bei minimaler Defokussierung (siehe Abbildung 37).

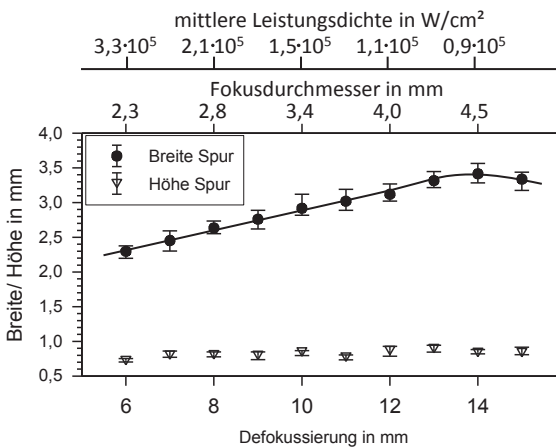




**Abbildung 29:** Einfluss der Defokussierung  $\Delta f$  auf den Aufschmelzgrad  $A$ ;  
 Parameter:  $P_L$ :1400 W;  $v$ : 5 mm/s;  $\dot{m}$ : 11 g/min; Substrat: P265GH;  
 Auftragspulver X2CrNiMoN22-5-1,5

Dieser ist im Querschnitt definiert als Winkel zwischen Substratoberfläche und Tangente an die Auftragschicht am äußersten Rand der Spur. Je größer der Benetzungswinkel ist, desto kritischer ist bei mehrspurigen Schweißungen das Auftreten von Anbindungsfehlern. Grund hierfür sind Abschattungseffekte für Laserstrahlung und Pulverzuführung.

Weiter wirkt sich die Defokussierung und damit die Erhöhung des Strahldurchmessers auf der Oberfläche auf Spurbreite und -höhe aus. So vergrößert sich mit steigendem Strahldurchmesser die Spurbreite bis zu einem Maximum von 3,41 mm bei  $\Delta f$  14 mm (siehe Abbildung 30).



**Abbildung 30:** Einfluss der Defokussierung auf die Schichtgeometrie; Parameter gemäß Abbildung 29

Ein weiter steigender Fokaldurchmesser führt durch eine sinkende Leistungsdichte dazu, dass zu wenig Energie zum Aufschmelzen der Substrats sowie der Pulverpartikel zu Verfügung steht und die Spurbreite wieder abnimmt. Die Spurhöhe hingegen bleibt nahezu konstant, was auf die Limitierung durch den Pulvermassenstrom zurückzuführen ist.

## Vorschub

Ein weiterer Haupteinflussfaktor auf den Beschichtungsprozess ist der Vorschub  $v_s$ . Bei gleichbleibendem Parametersatz verringert sich durch steigenden Vorschub sowohl die Streckenenergie (J/m) als auch die spezifische Pulverzufuhr (g/mm). Die spezifische Pulverzufuhr gibt an welche Menge an Schweißpulver im Prozess pro Wegabschnitt zur Verfügung steht und nimmt damit direkten Einfluss auf die mögliche Schichthöhe und Breite.

So verringert sich nach Abbildung 31 bei gleichbleibendem Pulvermassenstrom mit steigendem Vorschub von 4,5 auf 6 mm/s die Schichthöhe von 1,2 mm auf 0,85 mm. Die Messung der Geometrie erfolgte an sechsspürigen Auftragsschichten mit einem Spurversatz von 2 mm. Die Verringerung der Höhe zeigt im betrachteten Bereich einen nahezu linearen Verlauf. Es ist jedoch aufgrund von Literaturwerten [19] [54] zu erwarten, dass der Kurvenverlauf mit weiter steigendem Vorschub flacher wird.

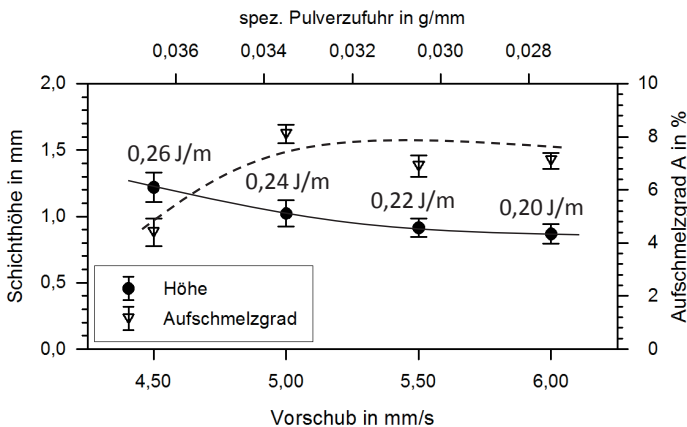


Abbildung 31: Einfluss des Vorschubs auf Schichtgeometrie und Aufschmelzgrad; Parameter:  $P_L$ :1200 W;  $\dot{m}$ : 11 g/min;  $\Delta f$ : 12mm; Substrat: P265GH; Auftragspulver X2CrNiMoN22-5-3

Der ermittelte Aufschmelzgrad weist bei 5 mm/s Vorschub ein Maximum von 8,2 % auf. Bei langsamerem Vorschub kommt es durch eine erhöhte Absorption der Laserenergie im Pulver und an der entstehenden Auftragsschicht zu einer Art Abschirmung des Substratwerkstoffes. Dieser Effekt führt zum Absinken des Aufschmelzgrades. Bei weiter sinkendem Vorschub besteht die Gefahr von massiven Anbindungsfehlern zwischen Substrat und Auftrag. Eine Erhöhung des Vorschubes bewirkt für die betrachteten Parameter keinen signifikanten Effekt, lässt jedoch ebenso ein Absinken des Aufschmelzgrades erwarten was auf die sinkende Streckenenergie zurückzuführen ist. Erst wenn der Schichtaufbau durch eine hohe Prozessgeschwindigkeit gestört ist und kaum noch Pulverpartikel aufgeschmolzen werden kommt es zu einer Erhöhung des Aufschmelzgrades.

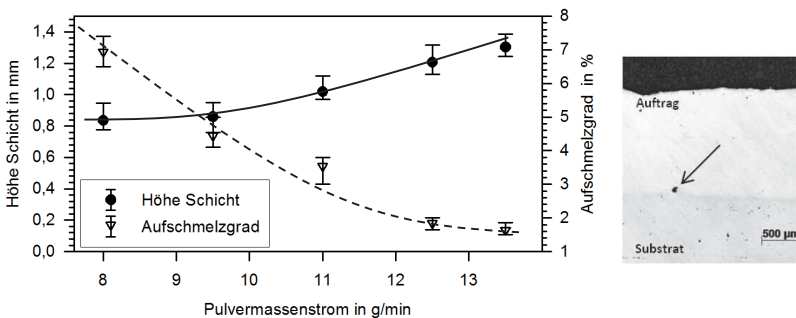
### **Pulvermassenstrom**

Für die verwendete Schweißanlage kann der Pulvermassenstrom der verwendeten Kornfraktionen in einem Bereich zwischen ca. 2 und 60 g/min variiert werden. Ein Problem bei der Bereitstellung höherer Massenströme ist, dass sich der benötigte höhere Vordruck ab ca. 2,5 bar im Prozess negativ auswirkt. So sind für Massenströme von 20 g/min mindestens 3 bar Vordruck nötig. Dieser Vordruck jedoch führt zu einer erhöhten Partikelgeschwindigkeit welche im Prozess das Eintreten in das Schmelzbad erschweren und teilweise verhindern. Weiter verursacht die hohe Geschwindigkeit ein unruhiges Schmelzbad, was im Extremfall zum Ausblasen der Schmelze führen kann.

Aus diesen Gründen und der Begrenzung durch die maximal zur Verfügung stehende Laserleistung erfolgt die Variation des Pulvermassenstroms lediglich zwischen 8 und 15 g/min. Abbildung 32 zeigt den Anstieg der Schichthöhe von 0,82 mm auf 1,28 mm und den gleichzeitig stark fallenden Verlauf des Aufschmelzgrades mit steigendem Pulvermassenstrom. Eine zu geringe Pulverzufuhr bewirkt, dass bei gegebenem Vorschub zu wenig Zusatzmaterial für den Schichtaufbau zur Verfügung steht und ein Großteil der Laserstrahlung ausschließlich zum Aufschmelzen des Substratmaterials beiträgt. Erst eine Erhöhung der Pulverrate führt zu guten Werten für den Aufschmelzgrad wobei zu beachten ist, dass es bei einem Pulvermassenstrom von über 12,5 g/min zu Anbindungsfehlern zwischen Substrat und Auftragsschicht kommt (siehe Abbildung 32, rechts). Solche Anbindungsfehler sind unbedingt zu vermeiden da diese bei mechanischer Beanspruchung als Kerbe wirken können welche zu einem Bauteilversagen führen können. Insbesondere bei zyklisch beanspruchten

Konstruktionen kann die Kerbstelle zu einem Riss durch die Schicht führen und somit die Funktion der Schicht zerstören.

Auch die Agglomeration von nicht vollständig aufgeschmolzenen Pulverpartikeln auf der Schichtoberfläche nimmt mit steigendem Massenstrom zu. Dies zeigt, dass die zur Verfügung stehende Laserleistung nicht ausreicht um einen Großteil des Pulvers in der Schicht zu binden. Insbesondere das Temperaturfeld ist dabei zu deutlich niedrigeren Temperaturen verschoben (vgl. Abbildung 26, S. 100).



**Abbildung 32: Einfluss Pulvermassenstrom auf Schichthöhe und Aufschmelzgrad; Parameter:  $P_L$ :1400 W;  $d_j$ : 2mm;  $v$ : 5 mm/s;  $\Delta f$ : 12mm; Substrat: P265GH; Auftragspulver X2CrNiMoN22-5-3; rechts: Querschliff Auftragschicht bei  $\dot{m}$ : 13,5 g/min; Anbindungsfehler am Übergang Schicht/Substrat; V2A-Beize/RT/20s**

## Geometrische Ausrichtung

Die Ausrichtung der Systemkomponenten zueinander stellt einen entscheidenden Einfluss auf die Schichtgeometrie und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse dar. Im vorliegenden Fall ist eine symmetrische Ausrichtung von Laserstrahl und Pulverzuführung zur Vorschubrichtung (Abbildung 33, links) für die Symmetrie der Schweißnaht ausschlaggebend. Es zeigt sich dass eine außermittige Ausrichtung des Pulverstrahls um 0,5 mm den Querschnitt deutlich verzerrt. Weniger Schweißpulver quert den Laserstrahl und vergrößert die ankommende Leistung auf dem Substrat, was zu einer tieferen Aufschmelzung führt.

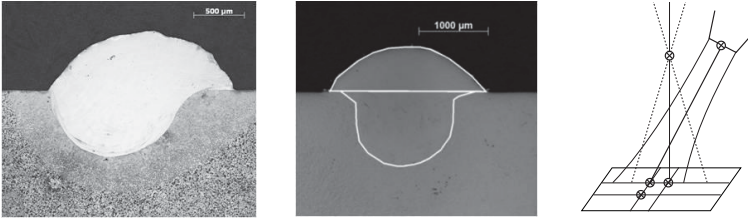
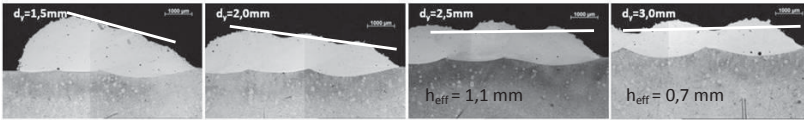


Abbildung 33: Verschiedene geometrische Ausrichtungsfehler, links: Pulverdüse und Laserstrahl unsymmetrisch zur Vorschubrichtung ( $y$ -Versatz) von  $\vec{P}_L - \vec{P}_D = 0,6 \text{ mm}$ ; mitte: Pulverachse trifft in  $x$ -Richtung erst bei  $\vec{P}_L - \vec{P}_D = 1,4 \text{ mm}$  auf das Substrat; rechts: schematische Darstellung der Ausrichtungsfehler

Auch eine Verschiebung der Differenz der Auftreffpunkte von Laserachse und Pulverachse (siehe Abbildung 2, rechts) bewirkt eine Verringerung der Interaktion von Pulver und Laser. Dies führt neben einem geringeren Pulvernutzungsgrad zu geringer Auftragshöhe und hohem Aufschmelzgrad (Abbildung 33, mitte).

Neben der Spurgeometrie müssen auch Spurversatz und Lagenabstand optimiert werden. In Abbildung 34 ist die Schichtgeometrie in Abhängigkeit des Spurabstandes für einen dreispurigen Auftrag dargestellt. Ein zu geringer Spurabstand bewirkt eine stetige Höhenzunahme mit gleichzeitigem Absinken des Aufschmelzgrades. Dies führt bei einem Spurversatz von 1,5 mm (Abbildung 34, linkes Bild) auch zu Anbindungsfehlern. Es ist zu erkennen, dass sich die zweite und dritte Spur jeweils fast bis zur Mitte der vorherigen Spur ausdehnen. Der Dickenzuwachs bewirkt eine Abschirmung des Substratmaterials vor der Laserstrahlung. Ab einer bestimmten Spuranzahl bleibt die Schichtdicke konstant, im speziellen Fall ab der fünften Spur. Bei Erreichen der maximalen Dicke bleibt auch die effektive Höhe bei konstanten Werten. Ebenso ist die Differenz zwischen maximaler Höhe und effektiver Höhe minimal.

Mit steigendem Spurversatz  $d_y$  nimmt die maximale Schichtdicke ab. Sowohl der Aufschmelzgrad, als auch das Verhältnis von Spurhöhe zu Spurbreite besitzt für den vorliegenden Parametersatz bei  $d_y$  von 2,3 mm optimale Werte. Die effektive Höhe liegt zwar für 2,3 mm Spurversatz mit  $h_{\text{eff}}=1,2 \text{ mm}$  (gemessen an der zweiten Spur) deutlich unter der Höhe für 1,5 mm Spurversatz ( $h_{\text{eff}}=1,5 \text{ mm}$ ), jedoch ist diese nahezu konstant und besitzt ab der vierten Spur eine effektive Höhe von 1,4 mm. Bei weiter steigendem Spurversatz sinken sowohl die effektive als auch die maximale Höhe ab. Durch das entstehende Wellenprofil wäre zur Herstellung einer ebenen Oberfläche ein starker Materialabtrag notwendig.



**Abbildung 34: Schichtgeometrie in Abhängigkeit des Spurbstandes  $d_y$ ;  
Querschleiff; Parameter:  $P_1$ :1400 W;  $\dot{m}$ : 11 g/min;  $v$ : 5 mm/s;  $\Delta f$ : 12mm; Substrat:  
P265GH; Auftragspulver X2CrNiMoN22-5-3**

### **Einfluss der Substrattemperatur**

Wie in Abschnitt 2.1.2 erläutert werden induktive Wärmequellen verwendet um zum Einen die Auftragsrate zu erhöhen und zum Anderen das Abkühlverhalten zu steuern. Zur Bestimmung des Einflusses der Vorwärmtemperatur  $T_V$  auf die Spurgeometrie wurde das Substratmaterial induktiv auf 450°C, 500°C, 600°C sowie 650°C erwärmt. Die Messung der Substrattemperatur erfolgt hierbei induktiv (Abbildung 35, rechts unten). Es zeigt sich, dass sich bis zu einer Vorwärmtemperatur  $T_V$  von 600°C ein nur leicht ansteigender Aufschmelzgrad einstellt. Dieser erhöht sich jedoch bei einer Vorwärmtemperatur von 650°C deutlich auf 25% (siehe Abbildung 35, rechts oben). Mit begrenzter Wärmeableitung erzeugt der Laserstrahl auf der Substratoberfläche ein größeres Schmelzbad welches sich mit dem Auftragswerkstoff durchmischt.

Im betrachteten Parameterfeld steigt die Spurhöhe bei maximaler Vorwärmtemperatur um 23%, die Breite um 26%. Über die Wärmeabfuhr der Laserstrahlung vergrößert sich die Wärmeeinflusszone WEZ deutlich, wobei die Tiefe der WEZ auf das Vierfache und die Breite auf den doppelten Wert ansteigt. Ein weiterer Effekt der Vorwärmung ist eine verlangsamte Abkühlung der Auftragsspur.

Welchen Einfluss die Abkühldauer  $t_{12/8}$  auf die Phasenbildung der Duplexstähle besitzt ist in Abschnitt 5.3.4 an einem Beispiel erläutert. Zusätzlich fällt eine Vorwärmtemperatur von über 280°C bereits in das Ausscheidungsgebiet der Duplexstähle. Dies führt bei länger andauernden, beispielsweise großflächigen, Beschichtungen zur Bildung unerwünschter Phasen welche die mechanischen Eigenschaften bzw. die Korrosionsbeständigkeit negativ beeinflussen können, und ist deshalb zu vermeiden (siehe Kapitel 2.3.4, S.63). Im Temperaturgebiet bis ca. 550°C kommt es beispielsweise zur Entmischung der ferritischen Phase, was bei maximaler Ausscheidungsgeschwindigkeit zwischen 450 und 500°C bereits nach wenigen Stunden die Kerbschlagzähigkeit auf unter 50% des Ausgangswertes herabsetzen kann [151].

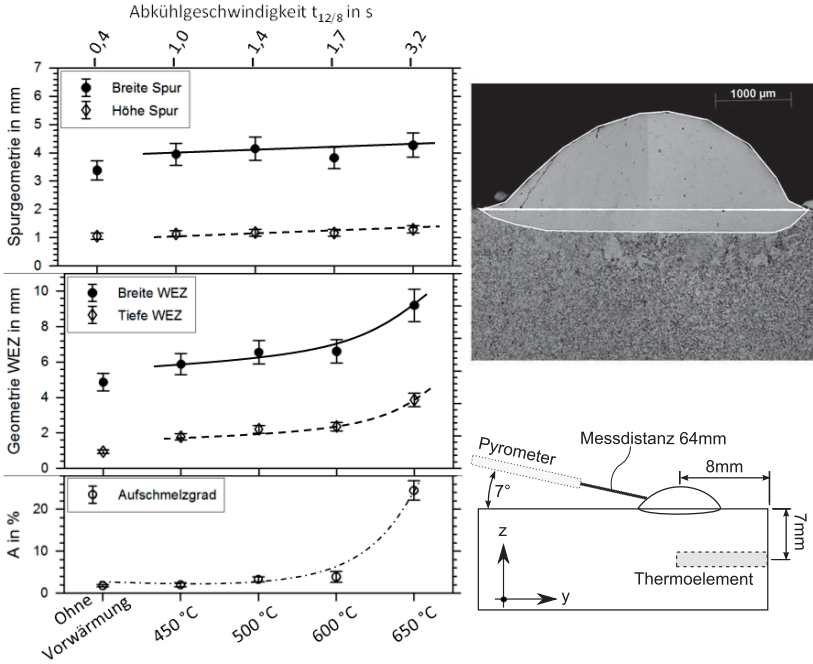


Abbildung 35: Einfluss induktiver Vorwärmung, links: Spurgeometrie und Aufschmelzgrad in Abhängigkeit der Vorwärmtemperatur bzw. der Abkühlgeschwindigkeit; rechts oben: Querschliff Auftragsspur bei einer Substrattemperatur von 650°C; hoher Aufschmelzgrad; rechts unten: Schematische Darstellung der Temperaturmessung

## Realisierte großflächige Beschichtungen

Die Erzeugung großflächiger Beschichtungen erfolgt mit einem Parametersatz, der Laserleistung, Vorschub, Defokussierung und geometrischer Ausrichtung in ein optimales Verhältnis bezüglich Spurhöhe, Spurbreite, Aufschmelzgrad und Welligkeit setzt. Hier ist zu beachten, dass alle großflächigen Beschichtungen mit denselben Parametern, wie in Tabelle 12 aufgeführt, erzeugt werden. Im Hinblick auf die breite Werkstoffpalette der Schweißpulver stellt dies eine Vereinfachung dar, da beispielsweise der Pulverwerkstoff X2CrNiMo16-13-2 eine niedrigere Schmelztemperatur besitzt (siehe Tabelle 9). Gemäß Formel (5.1) wäre hierdurch beispielsweise eine niedrigere Laserleistung notwendig. Jedoch konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgrund des erheblichen Versuchsaufwandes für fünf Pulverwerkstoffe die dafür notwendigen Versuchsreihen nicht durchgeführt werden.

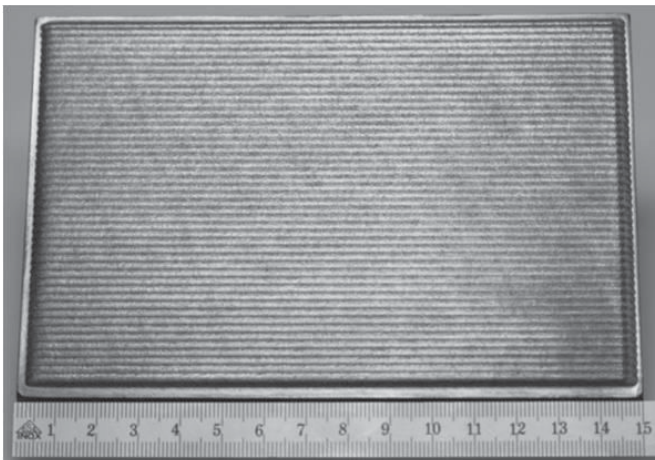
**Tabelle 12: Beschichtungsparameter großflächiger Beschichtungen**

|  |            |                             |                |
|--|------------|-----------------------------|----------------|
| Laserleistung $P_L$                    | 1400 W     | Schutzgas Laserdüse         | Ar             |
| Vorschub $v_s$                         | 5 mm/s     | Vordruck $p_{LD}$           | 4 bar          |
| Defokussierung $\Delta f$              | -13 mm     | Volumenstrom $\dot{V}_{LD}$ | 10 NL/min      |
| Spurversatz $d_y$                      | 2,3 mm     | Schutzgas Pulverdüse        | Ar             |
| Höhenversatz $d_z$                     | 1,5 mm     | Vordruck $p_{PD}$           | 4 bar          |
| Winkel Pulverdüse*                     | 52°        | Volumenstrom $\dot{V}_{PD}$ | 5 NL/min       |
| Winkel Laserdüse*                      | 3°         | Schutzgas Pulverförderer    | N <sub>2</sub> |
| Achsversatz $\vec{P}_L - \vec{P}_D$ ** | 0,9 mm     | Vordruck $p_{PF}$           | 2 bar          |
| Schweißrichtung                        | schleppend | Pulvermassenstrom $\dot{m}$ | 12 g/min       |

\* zur Werkstückoberfläche

\*\* siehe geometrische Ausrichtung (Abbildung 2, rechts)

Die metallographischen Untersuchungen erfolgen an mehrspurigen und mehrlagigen Schichten. Neben 6-spurigen Beschichtungen (z.B. in den Abschnitten 5.3.2, 5.3.4 und 5.3.6) kommen vor allem für die Bewertung der technologischen Eigenschaften großflächige Beschichtungen zum Einsatz (siehe Abbildung 36).



**Abbildung 36: Einlagig beschichtete Platte (Oberfläche 15000 mm<sup>2</sup>); Substrat: P265GH; Auftragspulver X2CrNiMoN22-5-3; 48 Spuren mit je 145 mm Länge, Spurversatz 2mm**



Durch das vergleichsweise kleine Verhältnis von Beschichtungsfläche zu Substratvolumen und folglich relativ hohem Energieeintrag würde sich das Gesamtbauteil stark erwärmen. Abhängig von der Anzahl der erzeugten Spuren und Lagen wurden Substrattemperaturen bis zu 300 °C gemessen. Durch eine wassergekühlte Aufspanvorrichtung wird diese Erwärmung auf ca. 50 °C begrenzt.

### 5.3.2 Mikrostruktur der Auftragsschichten

Mittels Laser erzeugte Auftragschweißungen besitzen bei gut eingestellten Prozessen eine optische Dichte von über 99 %. Die optische Dichte anhand metallographischer Gefügeaufnahmen aus dem Verhältnis von gesamter Schichtfläche zur Fläche von Poren und Lunkern. Eine hohe optische Dichte wird häufig nur bei Prozessen erzielt die vergleichsweise geringe Auftragsraten und Schichtdicken besitzen. So reicht bei Rapid-Prototyping-Bauteile die optische Dichte bis über 99,9 % [190].

In der vorliegenden Arbeit stehen jedoch eine möglichst große Schichtdicke bei einer maximalen Flächenleistung und einem geringem Aufschmelzgrad im Vordergrund. Dies wirkt sich auch auf das Auftreten von Poren und Lunkern und damit die optische Dichte des Bauteils aus. Mit den verwendeten Parametern wird für die untersuchten Pulverwerkstoffe eine optische Schichtdicke zwischen 98 und 99,5 % erzielt. In Tabelle 22 sind Werte für die optische Dichte der Auftragsschichten gegeben. Abbildung 37 zeigt den Querschliff einer Auftragschweißung mit einigen inneren Fehlern wie Poren und einem Anbindefehler zum Substrat. Der Anbindefehler resultiert mit großer Wahrscheinlichkeit aus einem zu großen Benetzungswinkel (vgl. Abschnitt 5.3.1).

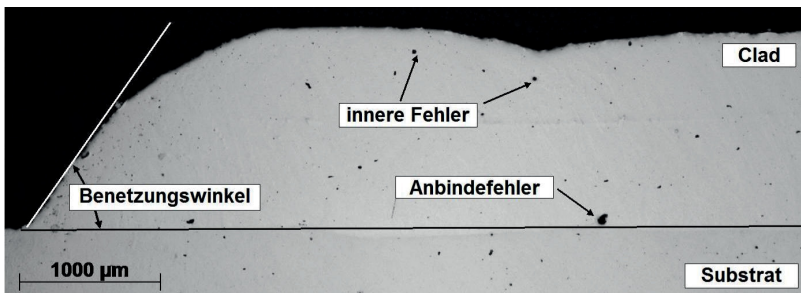


Abbildung 37: Schichtfehler und Benetzungswinkel einer Auftragschweißung

## Wärmebehandlungszonen [A] und [B]

Neben Poren, Lunkern und Einschlüssen ist besonders die Phasenverteilung in der Auftragsschicht von Interesse. Wie bereits in einer frühen Arbeit von Fouquet et al. [3] beschrieben sind im Flachschliff von Laserauftragsschweißungen aus Duplexstahl mehrere Bereiche erkennbar. Diese Bereiche können mit den einzelnen Auftragsspuren räumlich verknüpft werden (siehe Bereich [A] und [B] in Abbildung 28). Der Bereich [A] befindet sich in der ersten Spur welcher durch keine weitere Spur einer signifikanten Wärmebehandlung unterzogen wurde. Nicht signifikant bedeutet in diesem Fall, dass die Temperaturerhöhung infolge des Schweißvorganges der zweiten Spur zu keiner Gefügeänderung geführt hat. Dahingegen wird der Bereich [B] durch den Schweißvorgang der zweiten Spur einer signifikanten Wärmebehandlung in Temperaturbereichen unterhalb der Schmelztemperatur unterzogen. Der darauffolgende Bereich [A] in der zweiten Spur stellt wiederum eine Zone rascher Abkühlung ohne anschließende signifikante Wärmebehandlung durch die nachfolgende Spur dar. Der Einfluss der Wärmebehandlungen auf die Mikrostruktur kann bei der Betrachtung des Querschliffes mehrspuriger Auftragsschweißungen erfolgen.

Die Abbildung 38 gibt einen Überblick über Gefügebereiche von Duplexstahl-Auftragsschweißungen des Werkstoffes X2CrNiMoN22-5-3 im Querschliff. Im Übergang von Spur 1 zu Spur 2 zeigt das Gefüge über die gesamte Schichtdicke insgesamt sechs Bereiche, beginnend mit der **Wärmeeinflusszone (WEZ)** des Substratmaterials. Hier ist die eigentlich ferritisch-perlitische Gefügestruktur aufgrund einer raschen Abkühlung aus der Schmelze einer Aufhärtung unterworfen. Mit dem C-Gehalt des Substratmaterials von 0,11% und einer raschen Abkühlung kommt es zu einer Aufhärtung der WEZ von 180 HV0,01 auf bis zu 280 HV0,01. Die Struktur der WEZ besteht abhängig von den Schweißparametern hauptsächlich aus Zwischenstufengefüge und Martensit. Die Aufhärtung ist dabei auch abhängig vom Energieeintrag durch den Laserstrahl, welcher sich auf die Abkühlgeschwindigkeit in der WEZ auswirkt.

Vor allem im **Übergang Substrat/Schicht** spielt die Aufmischung eine große Rolle. Abschnitt 5.3.6 behandelt diesen Übergang zwischen der Auftragsschicht und dem Substratmaterial und zeigt die Auswirkung des Aufschmelzgrades auf die Härte. Die Gefügestruktur des Schichtübergangs ist sehr feinkörnig und kann metallographisch nicht aufgelöst werden.

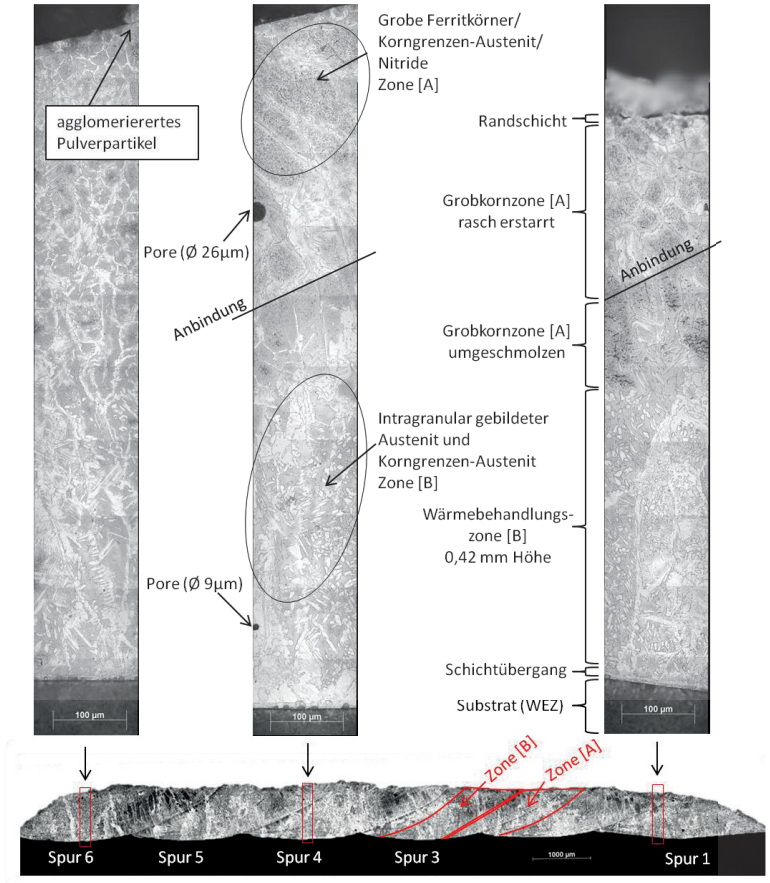
Die darauf folgende **Wärmebehandlungszone [B]** besitzt nach Abbildung 38, rechts, eine vertikale Ausdehnung von 0,42 mm ausgehend vom Substrat-

Werkstoff. Übertragen auf das gesamte Gefüge der Auftragsschicht besitzt diese Zone im vorliegenden Fall einen Anteil von ca. 50 %. Am Übergang von Spur 2 auf Spur 3 ist dies unten in der Abbildung als Flächenverhältnis angedeutet. In Abhängigkeit der Prozessparameter und der chemischen Zusammensetzung des Zusatzmaterials liegt der Anteil dieser Zone zwischen 25 und 60 %. Das Gefüge der Wärmebehandlungszone [B] besteht in etwa zu gleichen Teilen aus Ferrit und Austenit. Zwischen den primär erstarrten Ferritkörnern kommt es zur Bildung von Korngrenzen-Austenit. Dieser wächst teilweise in Widmannstätten'scher Form nadelig von den Korngrenzen in den Ferrit. Auch intragranular wird Austenit mit sehr geringer Größe ausgeschieden (siehe auch Abbildung 39, rechts). Bei höherer Vergrößerung dieser wärmebehandelten Bereiche kann über die Ätzparameter die chemische Zusammensetzung der austenitischen Phase genauer aufgelöst werden.

An der Grenzfläche zweier sich überlappender Spuren befindet sich die **Grobkornzone [A] (umgeschmolzen)**. Hier führt die Überlappung der nachfolgenden Spur zum Aufschmelzen der Randschicht der ersten Spur worauf der Werkstoff aus der Schmelze rasch abkühlt. Das Gefüge besteht aus grobem Ferritkorn mit bis zu 0,3 mm Kornlänge und intragranularen Nitriden (Abbildung 39).

Oberhalb der Grenzfläche zweier Spuren befindet sich die **Grobkornzone [A] (rasch erstarrt)**. Diese primär erstarrten Bereiche besitzen ebenfalls ein Gefüge aus groben Ferritkörnern mit intragranular ausgeschiedenen Nitriden des Typs CrN und Korngrenzen-Austenit. Die Größe der primär erstarrten Ferritkörner liegt jedoch im Mittel unter denen der vorhergehenden Zone. Grund hierfür ist eine etwas schnellere Abkühlung.

Im Anschluss an die Grobkornzone befindet sich die **Randschicht**. Hier ist eine ähnliche Phasenverteilung wie bei den vorhergehenden Bereichen erkennbar. Jedoch entstehen durch den teilweisen Kontakt zur Umgebungsatmosphäre Oxide auf der Oberfläche. Oxidbildung kann für Schweißprozesse die nicht im Hochvakuum stattfinden nur minimiert jedoch nicht verhindert werden. Diese Oxide bilden Angriffspunkte für Lochkorrosion und vermindern dadurch die Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffes. Hierdurch wird eine Nachbearbeitung der Oberfläche notwendig. Eine Übersicht von möglicher Nachbearbeitungsmethoden und deren Auswirkungen auf die Korrosionsbeständigkeit gibt Abschnitt 5.5.2.



**Abbildung 38: Querschliff einer sechsspurigen Auftragschweißung; 25fach; V2A-Beize/40°C/25min; Ausschnitte aus Spur 1, Spur 4 und Spur 6 über die gesamte Schichtdicke bei 1000facher Vergrößerung und Beschreibung von Gefügebereichen; Auftragswerkstoff X2CrNiMoN22-5-3**

In der Vergrößerung der Spur 4 sind in Abbildung 38 wiederum die Bereiche [A] und [B] zu erkennen. Außerdem befinden sich Poren in der Schicht, die abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Auftragspulver einen maximalen Durchmesser von 30  $\mu\text{m}$  besitzen. Im Bild links oben (Spur 6) ist ein an der Randschicht agglomeriertes Pulverpartikel zu erkennen. Diese Agglomerate müssen vor dem Einsatz der Beschichtungen durch mechanische Nachbearbeitung entfernt werden.

## Mikrostruktur der Zonen

Wie bereits in Abschnitt 2.3.7 beschrieben kommt es bei zu schneller Abkühlung im Schweißprozess zur Übersättigung der primär gebildeten ferritischen Phase mit Stickstoff. Dieser scheidet sich intragranular als Chromnitrid  $\text{CrN}$  aus der Schmelze im Bereich oberhalb  $1300^\circ\text{C}$  [136] oder Chrom(II)-nitrid  $\text{Cr}_2\text{N}$  aus wärmebehandelten Gefügen im Bereich zwischen  $600$  und  $1000^\circ\text{C}$  aus. Durch Omura et al. [191] wurde bewiesen, dass sich ab Abkühlgeschwindigkeiten über  $100\text{ K/s}$  hauptsächlich Nitride des Typs  $\text{CrN}$  bilden. Durch die wesentlich größeren Abkühlgeschwindigkeiten im vorgestellten Laserprozess (bis zu  $800\text{ Ks}^{-1}$ ) wird davon ausgegangen dass sich aus der Schmelze ausschließlich Nitride des Typs  $\text{CrN}$  ausscheiden. Eine genaue Analyse ist nur mittels aufwendiger TEM-Untersuchungen und Auswertung der Feinstruktur in einem größeren Gefügebereich möglich. Die geringe Größe dieser Nitride lässt eine quantitative metallographische oder rasterelektronenmikroskopische Analyse nicht zu.

Durch die Entwicklung laserauftragsgeschweißter Gefüge mit dem Ätzmittel Lichtenegger & Blöch werden Nitride sehr dunkel dargestellt (Abbildung 39, links). Es zeigt sich eine massive Ausscheidung der Nitride innerhalb der Ferritkörner. An deren Korngrenzen hingegen befindet sich ein ausscheidungs-freier Saum. Trotz der raschen Abkühlung mit einer Abkühldauer  $t_{12/8}$  von ca.  $0,5\text{ s}$  scheidet sich an den Korngrenzen durch eine Festkörperumwandlung Austenit aus und Stickstoff diffundiert aus dem Ferrit in den Austenit. Jedoch ist die Breite des ausscheidungsfreien Saums durch die Diffusionslänge begrenzt und liegt für den Auftragswerkstoff X2CrNiMoN22-5-1,5 zwischen  $7$  und  $15\text{ }\mu\text{m}$ . Eine Herabsetzung der Abkühlgeschwindigkeit führt zu größeren Diffusionslängen und hemmt damit die Ausscheidung von Nitriden. Auch verhindert ein geringeres Cr/Ni-Äquivalent durch vermehrt ausgeschiedenen Austenit und damit verringerten benötigten Diffusionslängen die Ausscheidung von  $\text{CrN}$ .

Wie in Abbildung 40 dargestellt entsteht im Randbereich der austenitischen Körner eine stärker angeätzte Phase welche von Ramirez [142] als sekundärer Austenit  $\gamma_2$  bezeichnet wird. In dessen Arbeiten steht die Bildung des sekundären Austenits in Zusammenhang mit der Auflösung von Nitriden des Typs  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Im vorliegenden Fall jedoch ist die Auflösung von  $\text{CrN}$  der Grund für die Bildung von  $\text{CrN}$ .

Mit der zusätzlich zugeführten Energie in Zone [B] kann Stickstoff aus dem Ferrit hin zu dem bereits bestehenden Korngrenzenaustenit diffundieren. An

der  $\delta/\gamma$ -Grenzfläche wird der Ferrit instabil und Austenit scheidet sich aus. Dieser besitzt jedoch eine andere chemische Zusammensetzung und enthält weniger Cr und Mo aber vor allem deutlich weniger N als der primär gebildete Austenit [136]. Hierbei ändert sich die chemische Zusammensetzung graduell und es bildet sich eine Art Schichtkristall. Die Ausprägung dieser Kristallseigerung ist im Kapitel 5.3.5 näher beschrieben.

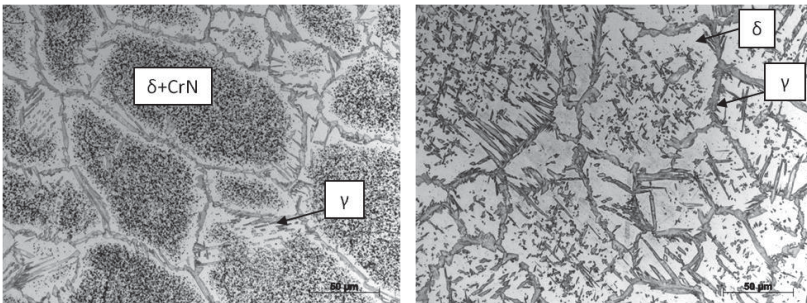


Abbildung 39: Flachschnitt einer einlagigen Auftragschweißung X2CrNiMoN22-5-1,5/ P265GH ; Lichtenegger & Blöch II (60s/RT); Maßbalken 50 $\mu$ m; links: Bereich [A]; grobkörniger Ferrit, CrN-Ausscheidungen; rechts: Wärmebehandlungszone [B]; intragranular ausgeschiedener und KG-Austenit

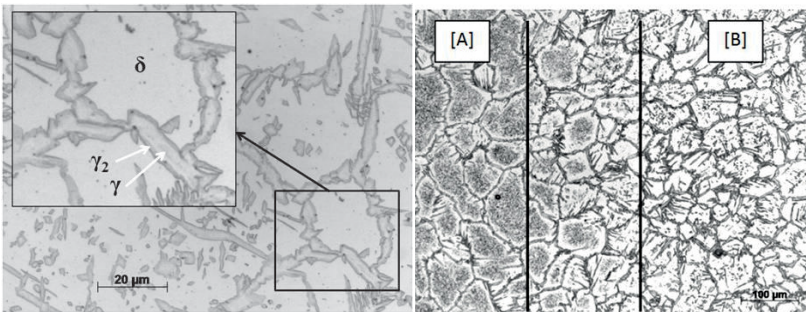


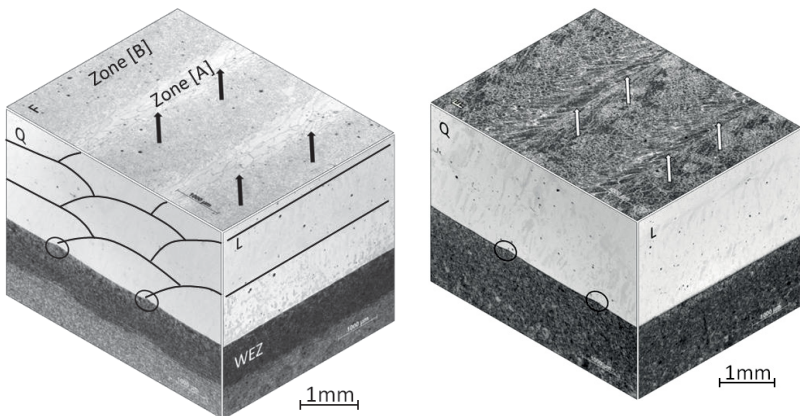
Abbildung 40: Flachschnitt einer Auftragschweißung X2CrNiMoN22-5-1,5; Lichtenegger & Blöch II/RT/60s; links: Zone [B], Bildung von sekundärem Austenit im Randbereich; 1000x; rechts: Übergang zwischen Zone [B] und [A], 200x

### Mehrlagige Auftragschweißungen

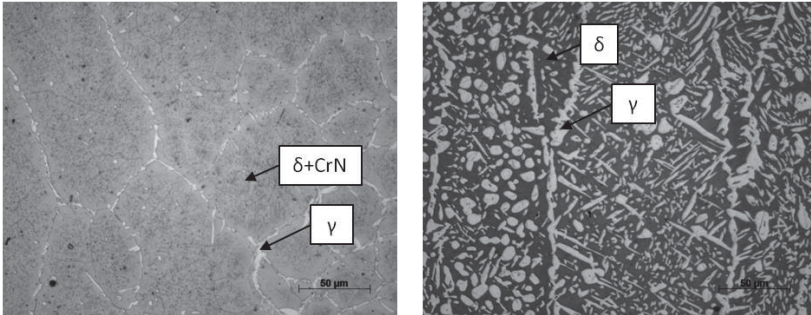
Die Einteilung der Mikrostruktur in die Zonen [A] und [B] sowie die Beschreibung der Gefüge einlagiger Beschichtungen kann durch die Berücksichtigung zusätzlicher Wärmebehandlungen auch auf mehrlagige Beschichtungen über-

tragen werden. Der Quer-, Längs- und Flachschnitt einer drei-lagigen Auftragschweißung des Pulverwerkstoffs X2CrNiMoN22-5-3 zeigt die Lage der einzelnen Spuren sowie der Wärmebehandlungszonen (Abbildung 41, links). Links dargestellt ist das direkte Schweißgefüge mit einer ca. 0,9 mm tiefen Wärmeinflusszone (WEZ). Im Querschnitt (Q) sind, schwarz eingekreist, zwei Spurübergänge bzw. Spurränder sichtbar. Das Schmelzbad jeder Spur ist sehr flach und schneidet das Schmelzbad der nächsten Spur nur knapp unter der Oberfläche des Substratmaterials. Daraus ergibt sich ein Aufschmelzgrad von ca. 2,5 %. Weiter erkennbar sind einige Einschlüsse und Poren, welche jedoch im Mittel dieser Auftragschweißung nach metallographischer Auswertung nur 1,5 bis 1,9 % des Volumens bilden. Im Längsschnitt (L) wird deutlich, dass die Einschweißtiefe in das Substratmaterial konstant ist und nahezu parallel zur ursprünglichen Substratoberfläche verläuft. Dies ist ein Beleg für einen stabilen Prozess der nur geringe Anteile an turbulenter Strömung aufweist.

Eine ähnliches Aussehen besitzt dieselbe Schweißung im lösungsgeglühten Zustand (Abbildung 41, rechts). Der Anteil an Einschlüssen und Poren ist vergleichbar mit dem Schweißgefüge. Die Werte liegen zwischen 1,4 bis 1,6 % noch innerhalb des Streubandes. Jedoch ist im Substratmaterial die Auflösung der WEZ durch die gleichmäßige Wärmebehandlung zu beobachten.



**Abbildung 41:** Jeweils Quer- Längs und Flachschnitt einer drei-lagigen Auftragschweißung X2CrNiMoN22-5-3/ P265GH ; Quer- und Längsschnitt geätzt mit V2A-Beize (30s/50°C); Flachschnitt geätzt mit Beraha II (20s/RT); Maßbalken 1000µm; links: direktes Schweißgefüge; rechts: lösungsgeglühte Probe (1050°C/ 1h/ H<sub>2</sub>O)



**Abbildung 42: Detail aus Abbildung 41; Flachschliff zwischen 2. und 3. Lage der Auftragschweißung; X2CrNiMoN22-5-3/P265GH; Maßbalken 50μm; Bereich [A] (siehe Abbildung 28) geätzt mit Beraha II (20s/RT); links: direktes Schweißgefüge; rechts: lösungsgeglüht (1050°C/ 1h/ H<sub>2</sub>O)**

Im Flachschliff (F) sind die werkstofftechnischen Aspekte des direkten Schweißgefüges (Abbildung 41, links) mit der Einteilung in zwei Zonen erkennbar. Die hellere Zone [A] stellt ein rasch abgekühltes Gefüge mit einem sehr hohen Anteil an Ferrit dar. Sie befindet sich im Übergang zwischen zwei Spuren. In Abbildung 42 ist dieser Bereich bei 500facher Vergrößerung dargestellt. Zwischen den in Schweißrichtung bis zu 1 mm langen Ferritkörnern scheidet sich ein geringer Anteil an Korngrenzen-Austenit aus. Dieser wächst auch teilweise in Widmannstätten'scher Form in den Ferrit. Das Gefüge kann als Netzgefüge beschrieben werden. Entlang des Austenits ist ein ausscheidungsfreier Saum. Innerhalb der großen Ferritkörner befinden sich dunkle Ausscheidungen. Dabei handelt es sich wie bereits beschrieben um CrN Ausscheidungen, welche häufig in DSS-Schweißgefügen beobachtet werden [191].

Durch eine anschließende Lösungsglühung im Zweiphasengebiet lösen sich diese Ausscheidungen auf und tragen durch ihren austenitstabilisierenden Charakter zur Austenit-Bildung bei. In Abbildung 42 rechts ist ein solches lösungsgeglühtes Schweißgefüge im Flachschliff dargestellt. Erkennbar ist eine sehr feine Mikrostruktur mit ca. 40 %  $\gamma$ -Anteil. Die ursprünglichen Ferritkörner sind nun versetzt mit 2 bis 20  $\mu\text{m}$  großen austenitischen Bereichen (hell dargestellt). Diese bilden sich innerhalb der ferritischen Matrix nadelförmig oder globular aus. Die Struktur stellt eine Mischung aus Dispersionsgefüge und Netzgefüge dar, wobei besonders in Zone [A] der innerhalb der ehemaligen Ferritkörner gebildete Austenit als Dispersion orliegt. Diese Gefügestruktur kann auch im Quer- und Längsschliff der mehrlagigen Auftragschweißung beobachtet werden.



### 5.3.3 Einfluss der Legierungselemente

Bei konventionellen Schweißverfahren kann das Phasenverhältnis nicht-rostender Stähle über das Schöffler-Diagramm abgeschätzt werden (siehe Abschnitt 2.2.2). Für strahlbasierte Schweißverfahren wie dem Laserauftragschweißen entstehen jedoch hohe Abkühlraten im Bereich von  $10^2$  bis  $10^3$  K/s welche die Umwandlungsprozesse unterdrücken. Wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben führen mehrspurige Schweißungen zu verschiedenen Gefügezonen in der erstarrten Schicht in denen Umwandlungsreaktionen sowohl unterdrückt als auch gefördert werden können.

Für die rasch erstarrte Zone [A] führt dies bei rein ferritischer Primärerstarrung zu einer Unterdrückung der Festkörperumwandlung  $\delta \rightarrow \delta + \gamma$ . Bei einem erhöhten Anteil an Stickstoff im Schweißwerkstoff scheiden sich innerhalb grober Ferritkörner bei Abkühlgeschwindigkeiten über 100 K/s Nitride des Typs CrN aus [191]. Durch die entstehenden Nitride ist weniger Stickstoff im Gefüge gelöst und trägt damit nicht im gewünschten Maß zur Austenitbildung bei. Dies führt dazu dass für die betrachteten Pulverwerkstoffe der Austenitbildner Nickel bei schnellen Abkühlraten den größten Einfluss auf die Gefügebildung besitzt.

Eine Übersicht von Schweißgefügen der Bereiche [A] und [B] für alle verwendeten Schweißpulver gibt Abbildung 43. Alle Aufnahmen zeigen den Flachschliff der Schweißungen bei 1000facher Vergrößerung (Abstand z zur Substratoberfläche von 1 mm). Eine Übersicht der Austenitgehalte und optisch ermittelten Zonenbreiten [A] und [B] in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung befindet sich im Anhang (Tabelle 22).

Mit einem Cr/Ni-Äquivalent von 1,5 erstarrt der Referenz-Auftragswerkstoff X2CrNiMo16 13 2 vollständig austenitisch. Die Lage der Grenzlinie für eine rein austenitische Primärerstarrung nach Ferrandini et al. [84] lässt eigentlich vermuten, dass der Stahl einen geringen Anteil interdendritischen bzw. eutektischen Ferrit enthält. Es wird darauf geschlossen dass die rasche Erstarrung dessen Ausbildung unterdrückt. Grund hierfür ist eine weniger starke Entmischung zwischen Liquidus- & Soliduslinie (siehe auch Abbildung 10). Für den Bereich [A] am Übergang zweier Spuren und somit am Rande der Schweißspur resultiert durch einen großen Temperaturgradienten G und eine vergleichsweise niedrige Erstarrungsgeschwindigkeit R eine zelluläre Struktur (vergleiche dazu [32]). Dabei wachsen die Austenitkörner mit einem Winkel von ca.  $17^\circ$  zur Schweißrichtung. In der Zone [B] entsteht durch einen niedrigeren Temperaturgradienten und eine höhere Erstarrungsgeschwindigkeit eine

säulenförmige dendritische Struktur (Flachschliff, Bild b). Die mittlere Korngröße hierbei beträgt 8  $\mu\text{m}$ . In dem feinkörnigen Gefüge sind Poren, Lunker und andere Verunreinigungen mit einem Anteil von unter 1 % enthalten.

Alle weiteren Schweißpulver liegen mit Cr/Ni-Äquivalenten von 2,3 bis 3,4 im Bereich der ferritischen Primärerstarrung. Es ergibt sich für den Auftragswerkstoff **X2CrNiMoN22-5-1,5** ( $\text{Cr}_{\text{Äq}}/\text{Ni}_{\text{Äq}}$ : 3,2) ein Austenitgehalt von 12 % in Zone [A] und 32 % in Zone [B] (Abbildung 43 c) und d)). Die Multiplikation aus den Flächen bzw. Volumenanteilen der einzelnen Zonen aus Tabelle 22 und den quantitativ ermittelten Phasenanteilen des Schweißgefüges liefert den Gesamt-Austenitgehalt der Auftragsschicht von 25 Vol.-%. Im lösungsgeglühten Zustand (1050°C/1h/H<sub>2</sub>O) liegt in beiden Zonen ein gleichmäßiges Phasenverhältnis  $\delta$  zu  $\gamma$  von 36 zu 64 % vor.

Mit einem Cr/Ni-Äquivalent von 3,4 lässt der Pulverwerkstoff **X2CrNiMoN22-5-3** einen leicht niedrigeren Austenitgehalt erwarten. Jedoch enthält dieser Werkstoff einen erhöhten Stickstoffgehalt von 0,13 Gew.-% (im Vergleich 0,08 Gew.-% für X2CrNiMoN22-5-1,5) welcher aufgrund der hohen Abkühlgeschwindigkeit nur wenig zur Austenit-Bildung beiträgt. Der Stickstoff scheidet sich vermehrt im Gefüge in Form von CrN aus. Aus diesem Grund besitzt Zone [A] lediglich 6 % und Zone [B] 24 % Austenit. Erst im lösungsgeglühten Zustand wirkt sich der Stickstoff auf den Austenitgehalt aus und führt in beiden Zonen zu einem Phasenverhältnis  $\delta$  zu  $\gamma$  von 69 zu 31 %.

Die Diffraktogramme der stickstoffverdünnten Schweißpulver (siehe Abbildung 24) lassen lediglich bei dem Werkstoff **X2CrNiMoN22-9-3** einen austenitischen Phasenanteil erkennen. Hier bildet sich trotz sehr schneller Abkühlung im Bereich von  $10^4$  bis  $10^6$  K/s eine signifikante Menge von ca. 1,5 Vol.-% Austenit. Mit einem Cr/Ni-Äquivalent von 2,3 liegt dieser Pulverwerkstoff nahe am Übergang von ferritischer zu austenitischer Primärerstarrung. Hierdurch beginnt die Festkörperumwandlung  $\delta \rightarrow \delta + \gamma$  bereits nach kurzen Zeiten und bei hohen Temperaturen. Dies führt in Verbindung mit einem Stickstoffgehalt von 0,14 Gew.-% zu einem Austenitgehalt von 36 % in Zone [A] und 60 % in Zone [B]. Wie in Abbildung 43 g) und h) zu erkennen liegen im Gefüge nur wenige Verunreinigung vor. Eine Kombination aus den Flächen und Volumenanteilen der einzelnen Zonen aus Tabelle 22 und den quantitativ ermittelten Phasenanteilen ergibt sich daraus aus Gesamt-Austenitgehalt der Auftragsschicht von 55 Vol.-%. Nitride sind im Gefüge nur sehr vereinzelt zu erkennen.

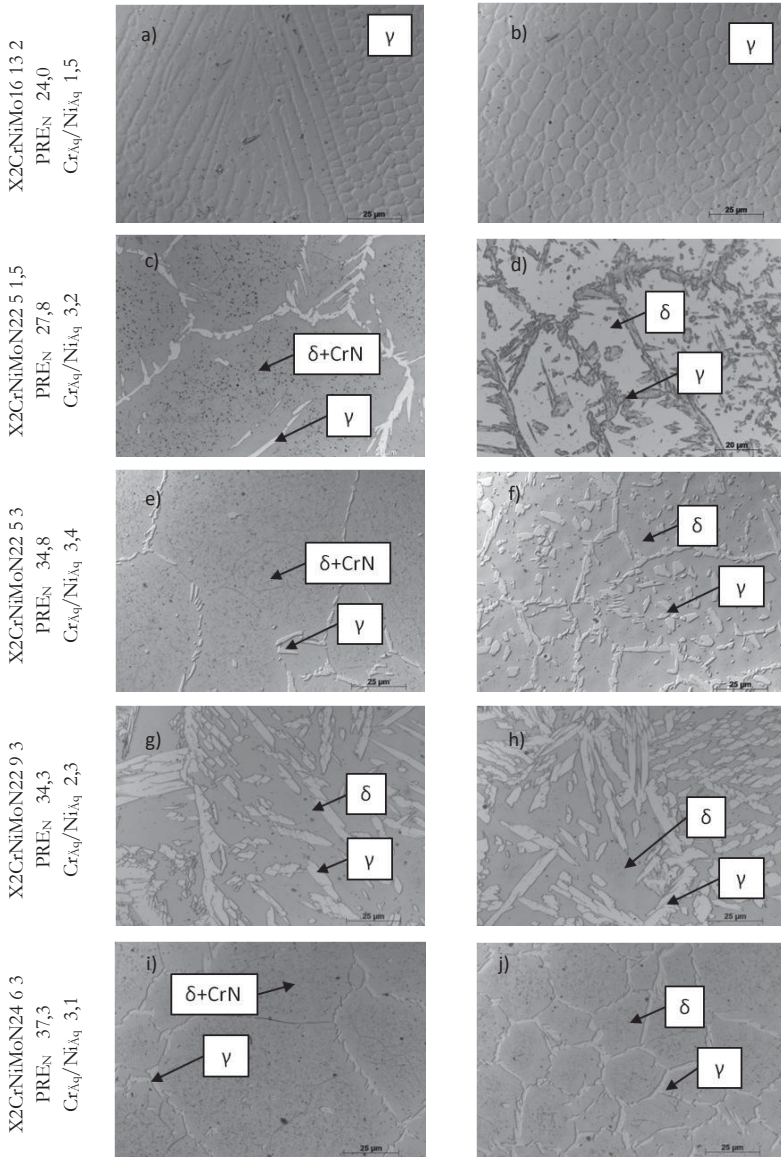


Abbildung 43: Gefüge der Auftragschweißungen im Flachschiiff bei  $z=1\text{mm}$ ; angeordnet nach steigender PRE<sub>N</sub>; jeweils links: Bereich [A]; rechts: Bereich [B] (siehe Abbildung 28); Maßstabsbalken 25 $\mu\text{m}$

Durch den bereits früh ausgeschiedenen und feinkörnig verteilten Austenit reichen vergleichsweise kurze Diffusionslängen aus, um Stickstoff nahezu vollständig im Austenit zu lösen. Im lösungsgeglühten Zustand liegt das Phasenverhältnis  $\delta$  zu  $\gamma$  bei 28 zu 72 %.

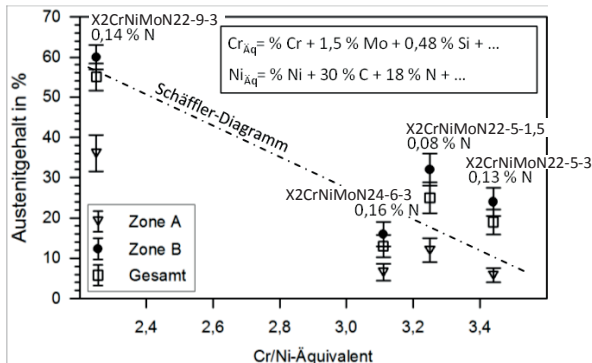
Der Cr-reichere und Ni-ärmere Pulverwerkstoff **X2CrNiMoN24-6-3** hat ein Cr/Ni-Äquivalent von 3,1 und liegt damit deutlich weiter rechts im quasibinären Phasendiagramm der Duplexstähle (Abbildung 14) als der Werkstoff X2CrNiMoN22-9-3. Hieraus folgt ein sehr niedriger Austenitgehalt von 6 % in Zone [A] und 16 % in Zone [B]. Auch scheidet sich im Gefüge Stickstoff vermehrt in Form von CrN aus. Der leicht höhere Cr-Gehalt von 24 Gew.-% begünstigt die Ausscheidung. Im lösungsgeglühten Zustand wirkt sich Stickstoff auf den Austenitgehalt aus was zu einem Phasenverhältnis  $\delta/\gamma$  von 56/44 führt. Dieser Austenitanteil des lösungsgeglühten Gefüges liegt mit 44 % trotz eines niedrigeren Cr/Ni-Äquivalentes unterhalb des Gehaltes von X2CrNiMoN22-5-1,5. Möglicherweise wird der Einfluss von Mangan auf das Gleichgewichtsdiagramm der untersuchten Werkstoffe zu gering bewertet.

Für den Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Phasenverhältnisse laser-auftragsgeschweißter Schichten muss vor allem die Rolle des Stickstoffes in Verbindung mit dem Cr/Ni-Äquivalent betrachtet werden. So erzielt Stickstoff erst in Lösung seine austenitstabilisierende Wirkung. Durch eine Abkühldauer  $t_{12/8}$  von 0,6 s folgt abhängig von der Legierung eine metallographisch ermittelte Diffusionslänge  $x_1(\text{N})$  von 4 bis 15  $\mu\text{m}$ . Liegt im Gefüge während der Abkühlung innerhalb dieser Diffusionslänge kein Austenit vor, in dem sich Stickstoff lösen kann, folgt eine Ausscheidung von CrN. Die Folge ist, dass der überwiegende Teil des Stickstoffes nicht zur Austenitbildung beiträgt. Erst durch den Auftrag mehrerer Spuren, also einer Hochtemperatur-Wärmebehandlung eines Teils der Spur (Zone [B]), bildet sich ein ausgeglichenes Phasenverhältnis in diesem Bereich. Hier ist anzunehmen, dass die stickstoffreichen Ausscheidungen als Keime zur  $\gamma$ -Ausscheidung dienen. Ein ähnlicher Mechanismus wird von Ramirez für die Bildung von sekundärem Austenit in Duplex-Knetlegierungen beschrieben [142].

Vergleicht man die Austenitgehalte der untersuchten LaserAuftragschweißungen mit den Werten des Schöffler-Diagramms nach Brooks und Thompson [82] wird für die schneller abgekühlten LaserAuftragschweißungen der Einfluss der mehrstufigen Wärmebehandlung deutlich. So liegen nach Abbildung 44 für Zone A die Austenitgehalte unabhängig vom Cr/Ni-Äquivalent jeweils unterhalb der Kennlinie des Schöffler Diagramms. Aufgrund der raschen Abkühlung

ist die  $\delta/\gamma$ -Umwandlung zu großen Teilen unterdrückt. Aus der Wärmebehandlung durch die nachfolgende Schweißbraupe folgt für den Auftragswerkstoff X2CrNiMoN22-9-3 sogar ein höherer Austenitgehalt. Die Kombination beider Zonen liegt mit 55 %  $\gamma$  nahezu exakt auf Linie des Schöffler-Diagramms. Stickstoff befindet sich in beiden Zonen in vollständiger Lösung und fördert die Austenitbildung.

Mit einem N-Anteil von 0,16 % zeigt der Werkstoff X2CrNiMoN24-6-3 eine starke Abweichung von den abgeschätzten Werten des Schöffler-Diagramms nach unten. Aus der Berechnungen für das Cr/Ni-Äquivalent nach [83] ohne Einbeziehen von Stickstoff ergibt sich ein Wert von 4,1. Dies läge bereits nahe am rein ferritischen Schweißgefüge. Dies bedeutet dass nur ein Teil des Stickstoffes zur Austenitbildung beiträgt. Für den niedriger N-haltigen Zusatzwerkstoff X2CrNiMoN22-5-1,5 ist dieser Effekt weniger stark ausgeprägt. Hier befinden sich bereits in Zone A größere Austenit-Ausscheidungen, welche nahe an den Werten des Schöffler-Diagramms liegen. Die Kombination beider Zonen liefert sogar einen höheren Austenitgehalt als die Referenzlinie.



**Abbildung 44:** Austenitgehalt versch. Auftragschweißungen in Abhängigkeit des Cr/Ni-Äquivalents (Berechnung nach Speidel und Uggowitzer [83]) und Vergleich zur Phasenkennlinie des Schöffler-Diagramms nach [82]; Datenpunkte beider Zonen [A] und [B] je Mittelwert auf 5 Gefügeaufnahmen; quantitative Metallographie; Stickstoffgehalt analog zu Ausgangsmaterialien

Der Werkstoff X2CrNiMoN22-5-3 mit dem höchsten Cr/Ni-Äquivalent von 3,44 liegt durch die Mehrfach-Wärmebehandlung bei einem  $\gamma$ -Anteil oberhalb der Schöffler-Linie. X2CrNiMoN22-5-3 enthält jedoch auch einen erhöhten Gehalt an Stickstoff. Entfernt man bei der Berechnung des Cr/Ni-Äquivalents ebenso wie für den Stahl X2CrNiMoN24-6-3 ebenfalls den Stickstoff aus der

Gleichung, was der Annahme entspricht dass Stickstoff nicht im Erstarrungsgefüge gelöst ist, ergäbe sich für X2CrNiMoN22-5-3 sogar ein Wert von 4,38. Bei gleicher Wirkung des Stickstoffes müsste also ein noch niedrigerer  $\gamma$ -Anteil vorliegen.

Es sind mehrere Gründe für den trotzdem relativ hohen Austenitgehalt möglich. So können mögliche Variationen in der Abkühlgeschwindigkeit, welche aus Schwankungen der Kombination mehrerer Prozessparameter resultieren, einen Einfluss auf die Festkörperumwandlung besitzen. Hierzu zählen auch die Unterschiedlichen Schmelz- und Erstarrungsenthalpien der Auftragswerkstoffe. Jedoch sind diese Effekte mit Enthalpie-Unterschieden von  $<10 \text{ J/g}$  als eher gering zu bewerten (siehe Tabelle 9). Möglicherweise ist die chemische Zusammensetzung der Pulverwerkstoffe, und hierbei die Löslichkeit für Stickstoff, von entscheidender Bedeutung. So besitzt X2CrNiMoN24-6-3 mit einem höheren Anteil an Cr eine höhere Löslichkeit für Stickstoff. Dies kann dazu führen, dass während der Wärmebehandlung durch die nachfolgende Spur der Stickstoff zu größeren Anteilen im Ferrit gelöst bleibt, und nicht hin zum Korngrenzen- oder intragranular ausgeschiedenen Austenit diffundiert. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass im Gefüge der Korngrenzen-Austenit eine geringe Dicke besitzt, und auch intragranular nur ein kleiner Anteil Austenit zu beobachten ist (vgl. Abbildung 43). Dies bedeutet übertragen, dass an den CrN-Keimen innerhalb der Ferritkörner durch die hohe N-Löslichkeit nur ein geringer Druck zum Kornwachstum besteht. Erst bei länger andauernder Wärmebehandlung wirkt sich der Stickstoffgehalt auf den Austenitgehalt aus, was im lösungsgeglühten Zustand zu einem Austenitgehalt von 44 % führt.

Zusammenfassend ist die Legierung der Auftragswerkstoffe mit Stickstoff nur bei vollständiger Lösung des Stickstoffs bereits im Primärgefüge sinnvoll, will man eine anschließende Wärmebehandlung vermeiden. Dies kann durch Zulegieren von Austenitbildnern wie Nickel erreicht werden (siehe Auftragswerkstoff X2CrNiMoN22-9-3). Jedoch auch ein Absenken der Abkühlgeschwindigkeit und folglich höheren Diffusionslängen fördern die Austenitbildung und Lösung des Stickstoffes im Austenit. Dieser Einfluss wird im folgenden Abschnitt erläutert.

### 5.3.4 Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit

Die chemische Zusammensetzung und speziell das Verhältnis aus Austenit- und Ferrit-stabilisierenden Elementen spielt eine entscheidende Rolle für die Phasenverteilung im Schweißgefüge. Auch die Abkühlgeschwindigkeit der Schmelze bzw. die Abkühldauer im Temperaturregime oberhalb 800°C haben entscheidenden Einfluss auf das  $\delta/\gamma$  Verhältnis. Wie bereits in Abschnitt 2.3.7 beschrieben können strahlbasierte Tiefschweißprozesse für den Standard-Duplexstahl X2CrNiMoN22-5-3 (1.4462) zu einem Ferritanteil von bis zu 95 % führen. Hier wird die Festkörperumwandlung  $\delta \rightarrow \delta + \gamma$  durch eine sehr rasche Abkühlung von bis zu  $10^4$  K/s fast komplett unterdrückt.

In dem vorgestellten Prozess treten durch den defokussierten Strahl im Vergleich zum Tiefschweißen deutlich niedrigere Leistungsdichten von ca.  $10^5$  W/cm<sup>2</sup> auf. Diese führen auch durch den vergleichsweise niedrigen Vorschub von 5 mm/s zu geringeren Abkühlraten als bei Tiefschweißprozessen. Mit der Berechnung der Flächenenergie im Auftragsprozess aus den Parametern in Abschnitt 5.3.1 zeigt sich jedoch, dass gegenüber konventionellen Auftragschweißungen deutlich höhere Abkühlraten aufgrund niedrigerer Flächenenergien auftreten. So liegt die Flächenenergie für einen WIG-Schweißprozess zwischen 35 und 50 kJ/cm<sup>2</sup>. Daraus ergeben sich Abkühlzeiten  $t_{12/8}$  von 7,5 bis 10,5 s [192]. Mit Flächenenergien zwischen 9 und 18 kJ/cm<sup>2</sup> für den Laserauftragsschweißprozess, also ca. einem Drittel der zugeführten Energie und geringeren Spurbreiten beträgt  $t_{12/8}$  zwischen 0,49 und 0,85 s. Die Werte der Abkühlzeiten wurden pyrometrisch gemäß der in Abbildung 35 dargestellten Anordnung bestimmt.

Welchen Einfluss die schnelle Abkühlung auf die Phasenbildung und Mikrostruktur besitzt, zeigt Abbildung 45. Für die Untersuchung kamen Auftragschweißungen mit dem Pulverwerkstoff X2CrNiMoN22-5-1,5 mit einem Cr/Ni-Äquivalent 3,2 zum Einsatz. Dargestellt sind Gefügaufnahmen der Zonen [A] und [B] (siehe Abbildung 28, S.102) für vier verschiedene Abkühlzeiten  $t_{12/8}$ . Zur Erhöhung der Abkühlzeiten wurden die Werte für den Vorschub von 7 auf 4 mm/s verringert. Um eine konstante spezifische Pulverzufuhr zu gewährleisten wird der Pulvermassenstrom sukzessive von 15 auf 9 g/min abgesenkt. In den Gefügaufnahmen ist die austenitische Phase jeweils hell und die ferritische grau dargestellt.

In den Aufnahmen im Bereich [A] sind innerhalb des Ferrits sehr kleine, dunkle Ausscheidungen zu erkennen (linke Bildreihe). Wie in Abschnitt 5.3.2 erläutert handelt es sich hierbei um Nitride des Typs CrN. Mit zunehmender Abkühl-

dauer steigt der Anteil an Austenit auf fast das Dreifache an. Bei einer Abkühl-dauer  $t_{12/8}$  von 0,85 s wird ein Mittelwert von 15,3 % Austenit bestimmt. Hierbei wandelt sich auch die Morphologie der  $\gamma$ -Phase deutlich. Für die niedrigste Abkühl-dauer (Bild [A]1) entsteht zwischen den Ferritkorn-grenzen ein nicht durchgängiges meist nur wenige  $\mu\text{m}$  breites Austenit-Netz. Der hellgrau dargestellte Saum um die  $\gamma$ -Phase besitzt fein verteilte CrN Ausscheidungen. Ebenso ist an ferritischen Primär-Korn-grenzen dieser Saum bereits erkennbar (schwarzer Pfeil in Bild [A]1). Der Stickstoff diffundiert in die Korn-grenzen welche aufgrund höherer Fehlstellendichte energetisch günstiger für eine Einlagerung sind.

Bei steigender Abkühl-dauer (Bild [A]2) erfolgt ein Breitenwachstum des Korn-grenzen-Austenits. Hier ist bereits ein nahezu durchgängiges Netzgefüge erkennbar. Außerdem scheidet sich erstmals vermehrt intragranularer Austenit aus. Daneben vergrößert sich der nahezu ausscheidungsfreie Saum nicht signifikant. Dies deutet darauf hin dass die Diffusionslängen bei einer Zunahme von  $t_{12/8}$  auf 0,54 s nicht erkennbar zunehmen. Erst beim Wert von 0,68 s (Bild [A]3) besitzt der weiter verbreiterte Korn-grenzenaustenit einen deutlich verbreiterten ausscheidungsfreien Saum. Der diffundierte Stickstoff trägt hierbei sehr stark zum Austenitwachstum bei. Die Auswirkungen auf die chemische Zusammensetzung werden in Punkt 5.3.5 behandelt.

Für die im betrachteten Parameterbereich langsamste Abkühlung der Zone [A] ergibt sich der höchste  $\gamma$ -Wert von 15,3 %. Der Saum an den Korn-grenzen besitzt eine mittlere Breite von 7  $\mu\text{m}$ , wobei diese an größeren  $\gamma$ -Ausscheidungen und sich überlagernden Diffusionszonen deutlich größer ist. Außerdem ist intragranular eine höhere Zahl austenitischer Inseln zu erkennen, die mit zunehmender Größe auch eine nahezu ausscheidungsfreie Umgebung aufweisen.

In der wärmebehandelten Zone [B] liegen deutlich höhere Gehalte an  $\gamma$  vor (Abbildung 45, rechte Bildreihe). Bei der kürzesten Abkühl-dauer von 0,49 s liegt im Gefüge bereits 28 % Austenit vor. Dieser Wert steigt mit zunehmender Abkühl-dauer  $t_{12/8}$  auf bis zu 38,3 %  $\gamma$  an. Es ist jedoch zu beobachten, dass nur bei sehr rascher Abkühlung in Zone [B] ein signifikanter Einfluss auf das Austenitvolumen besteht.



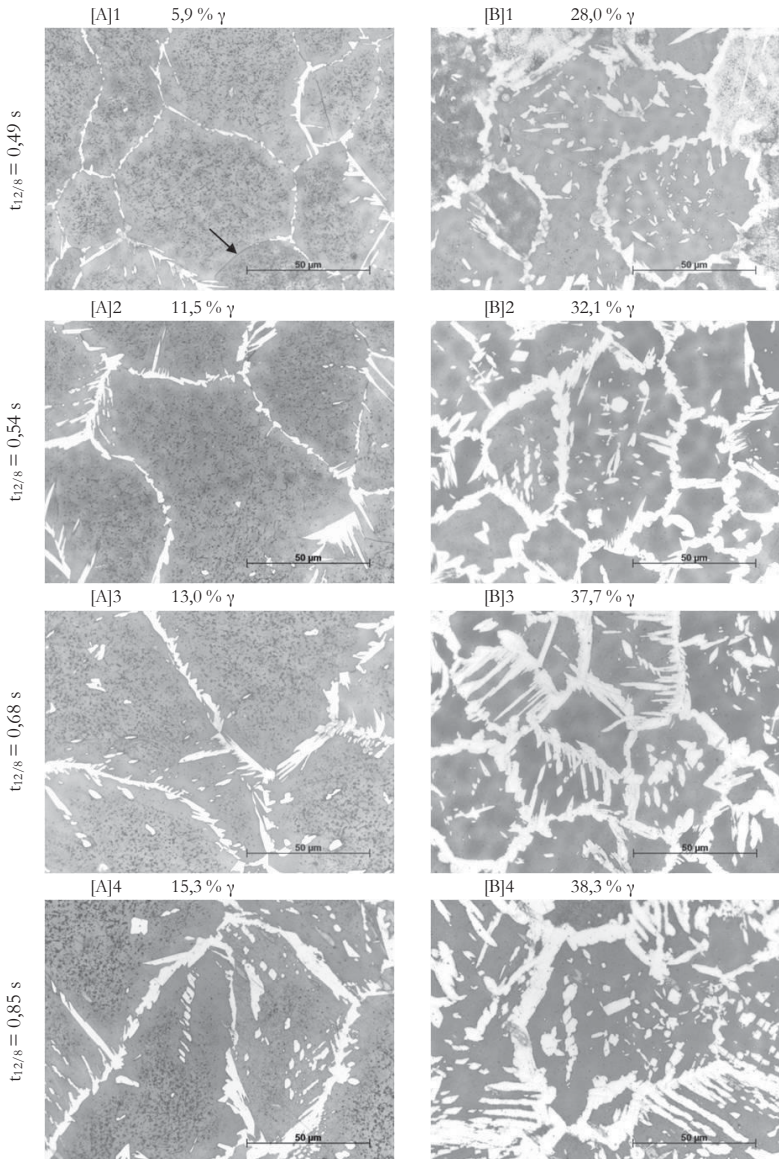


Abbildung 45: Austenitgehalt in Abhängigkeit der Abkühldauer  $t_{12/8}$ ; [A]1 bis [A]4 innerhalb der rasch erstarrten Bereiche [B]1 bis [B]4 WEZ überlappende Schweißung; Auftragswerkstoff X2CrNiMoN22-5-1,5; Flachschliff bei  $z=1\text{mm}$ ; Lichtenegger und Blöch II/ RT/ 20s; Austenit hell dargestellt

Mit zunehmend langsamerer Abkühlung tritt eine Art Sättigungseffekt auf. Im Vergleich zum lösungsgeglühten Auftragsmaterial mit einem Ferrit/Austenit-Verhältnis von 36/64 wird jedoch deutlich, dass diese Werte auch bei noch deutlich langsamerer Abkühlung als hier gezeigt, nicht erzielbar sind.

Neben einem starken Wachstum von Korngrenzenaustenit scheiden sich innerhalb der primär erstarrten Ferritkörner Austenitinseln aus. Sinkende Abkühlgeschwindigkeiten ändern die Form des intragranularen Austenits von schmal und lattenartig [B1] in rund und blockig [B3] [B4]. Teilweise scheiden sich auch Widmannstätten'sche Austenit-Nadeln, ausgehend von den Korngrenzen, in den Ferrit hinein aus [B3]. Diese Widmannstätten'sche Struktur weist auf einen nahezu diffusionslosen Entstehungsmechanismus hin.

Zur Austenitbildung in der WEZ von Schweißungen in DSS existieren mehrere Arbeiten. Durch die Auswertung isothermer Glühungen wiesen Southwick und Hoeycombe [147] nach, dass diese Umwandlung der sogenannten Avrami-Gleichung folgt. Modernere formelmäßige Zusammenhänge für die Austenitbildung in der WEZ von Schweißungen, wie der von Lindblom und Hannerz [193] (siehe Formel 5.2), weisen sich als nicht geeignet heraus, da der Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit für schnelle Abkühlungen zu gering einfließt.

$$V_{\gamma} = k_i \cdot (t_{12/8})^m \quad (5.2)$$

mit:  $V_{\gamma}$       Austenitanteil  
 $k_i, m$       Konstanten, abhängig von der chem. Zusammensetzung

Mit einer Kombination der Ansätze von Southwick et al. und Lindblom et al. lässt sich unter Einbeziehen der Abkühldauer  $t_{12/8}$  für die laserauftraggeschweißten Gefüge im umgeschmolzenen Bereich folgender Ansatz innerhalb des betrachteten Parameterbereichs beschreiben:

$$\frac{V_{\gamma}}{V_{\gamma}(max)} = 1 - \exp[-k_i \cdot (t_{12/8})^m] \quad (5.3)$$

Wobei  $V_{\gamma}(max)$  den Austenitanteil darstellt, welcher bei der größten Abkühldauer gemessen wurde. Hierbei ist zu beachten, dass dieser Wert nur für eine schnelle Abkühlung im betrachteten Parameterbereich gilt. Bei langsamerer Abkühlung kommt es wohl zu einem weiteren, jedoch weniger starken Anstieg des Austenitgehalts. Bei Erreichen einer kritischen Abkühlgeschwindigkeit

führen jedoch Ausscheidungsreaktionen wie  $\delta \rightarrow \gamma + \sigma$  zu einem stärkeren Anstieg des Austenitanteils.

In Abbildung 46 sind sowohl die Ergebnisse der quantitativen metallographischen Untersuchungen von Zone [A] und Zone [B] als auch die nach Formel (5.3) berechneten Kurven dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass der Austenitanteil bei noch schnellerer Abkühlung, wie sie z.B. beim Laser-Tiefschweißen auftritt, weiter absinkt und bei 0,38 s ( $t_{12/8}$ ) in Zone [B] bereits unter 20 % läge.

Eine längere Abkühldauer von bis zu 3 s tritt beim vorgestellten Prozess nur nach induktiver Vor- oder Nachwärmung auf (Abschnitt 5.3.1). Aus dem ZTU-Diagramm für Duplexstähle von Charles [133] (Abbildung 15) geht hervor, dass sich bei isothermer Auslagerung im Temperaturgebiet zwischen 300 und 1000 °C eine Vielzahl von Ausscheidungen bilden kann. Für die betrachteten Versuche ist die Dauer, in denen sich die Auftragsschichten innerhalb dieses Temperaturgebietes befinden nach der Auswertung metallographischer Gefügeaufnahmen zu gering, um die Bildung von Ausscheidungen hervorzurufen. Jedoch kann es bei mehrlagigen Schweißungen und großflächigen Beschichtungen zum Aufheizen des Gesamtbauteils deutlich über 300 °C kommen.

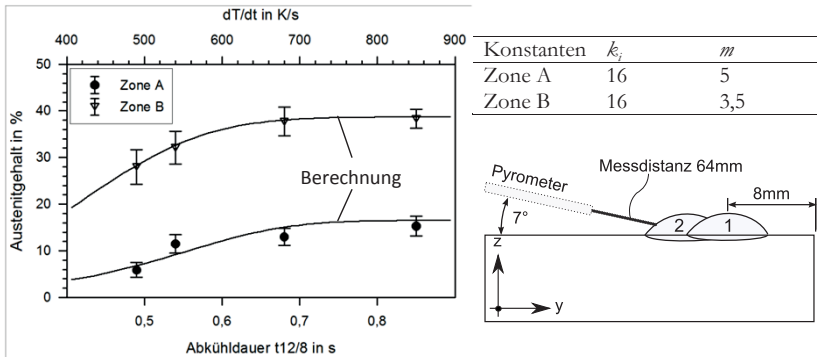
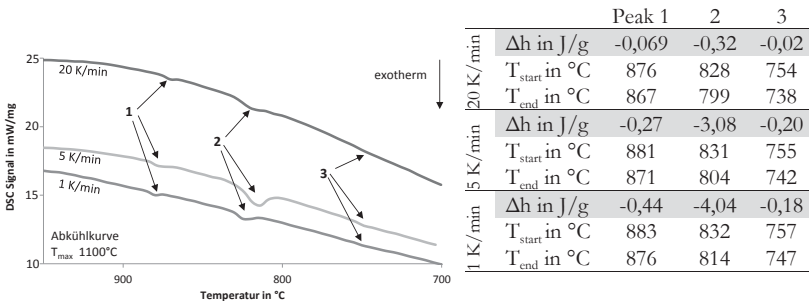


Abbildung 46: Austenitgehalt in Abhängigkeit der Abkühldauer  $t_{12/8}$ ; Auftragswerkstoff X2CrNiMoN22-5-1,5; Zonen [A] und [B] gemäß Abbildung 28; Punkte je Mittelwert aus 5 Gefügeaufnahmen; Berechnete Gehalte der Zonen gemäß Formel 5.2; rechts oben: verwendete Konstanten für die Berechnung; rechts unten: geometrische Anordnung der Temperaturmessung

Für eine Abschätzung, unterhalb welcher Abkühlgeschwindigkeit die Gefahr von unerwünschten Ausscheidungen besteht kommen dienen DSC-Analysen bei konstanter Abkühlrate. Hierdurch konnte für den Stahl 1.4501 (X2CrNiMoCuWN25-7-4) eine kritische Abkühlgeschwindigkeit, bei der noch keine Bildung der  $\sigma$ -Phase auftritt, von 37 K/min bestimmt werden [194].

Im vorliegenden Fall werden flache Rundproben der erschmolzenen Auftragspulver im DSC zunächst bei 20 K/min auf 1100 °C aufgeheizt. Hierauf folgt eine zehnminütige Isotherme. Die Abkühlung erfolgt mit 1,5 und 20 K/min wobei das DSC-Signal in Abbildung 47 drei Peaklagen zwischen 900 und 750 °C zeigt. Peak 1 liegt für die verschiedenen Abkühlraten im Temperaturintervall zwischen 867 und 883 °C und zeigt bei 1 K/min eine maximale Bildungsenthalpie von -0,44 J/g. Möglich für die Erklärung einer solchen Reaktion sind Entmischungsvorgänge während der Abkühlung unter 1100 °C und die Ausscheidungen sekundärer Phasen wie der  $\chi$ -Phase oder von  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Die Ausscheidung verläuft nach Schwaab [140] nahezu zeitgleich ab. Hin zu niedrigeren Temperaturen liegt Peak 2 zwischen 799 °C und 832 °C. In einem relativ breiten Temperaturintervall von bis zu 29 K liegt hier die größte Umwandlungsenthalpie von bis zu -4,04 J/g vor. Dieser Peak kann mit der Bildung der intermetallischen  $\sigma$ -Phase und der Ausscheidung sekundären Austenits in Verbindung gebracht werden. Bei niedriger Temperatur zwischen 738 und 757 °C befindet sich Peak 3. Dieser besitzt wiederum relativ niedrige Bildungsenthalpien von maximal -0,2 J/g.



**Abbildung 47: DSC Abkühlkurven für versch. Kühlraten, Pulverwerkstoff X2CrNiMoN22-5-3; rechts: Enthalpie dreier exothermer Reaktionen mit Start- und Endtemperatur der Peaks**

Eine mögliche Erklärung für diesen Peak ist, dass sich durch die vorherige Ausscheidung sekundärer Phasen die chemische Zusammensetzung der Matrix geändert hat und die nachfolgende Abkühlung Umwandlungen in Richtung des

aktuellen Gleichgewichts begünstigen. Dadurch kann beispielsweise zusätzlicher Austenit gebildet werden. Für exakte Aussagen über die Art und Menge der Ausscheidungen im jeweiligen Temperaturintervall müssten die jeweiligen Zustände entweder „eingefroren“ werden (Abschrecken im Temperaturzyklus) oder die Umwandlung in situ beobachtet werden. Hierfür könnten beispielsweise in-situ EBSD Messungen (electron backscattered diffraction) dienen. Dies ließe auch quantitative Aussagen zur spezifischen Bildungsenthalpie sekundärer Phasen zu.

Eine qualitative Zusammenfassung der Ergebnisse zum Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit gibt Abbildung 48. Das linke Schaubild stellt ein kontinuierliches ZTU-Diagramm nach der Abkühlung von 1500 °C dar. Rechts im Bild befindet sich ein qualitatives quasibinäres Phasendiagramm eines Duplexstahls mit rein ferritischer Primärerstarrung und einem Cr/Ni-Äquivalent von 3.

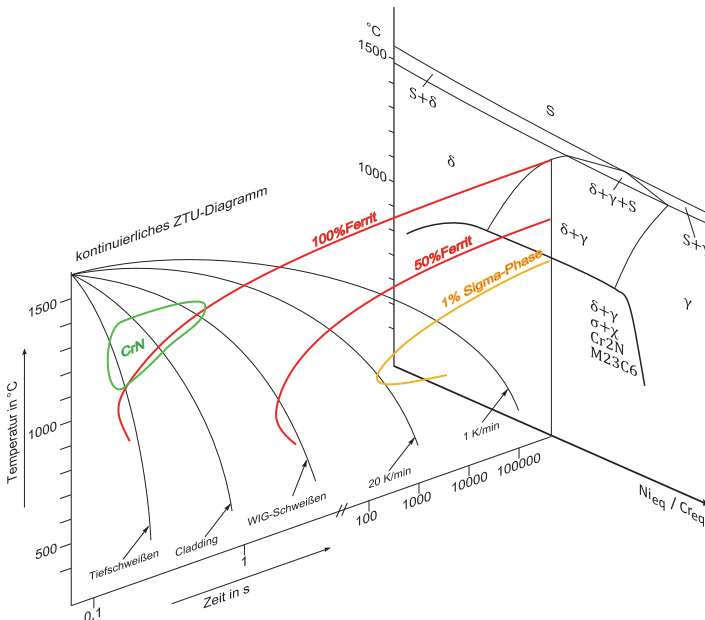
Zur Erstellung des Diagramms wurden neben eigenen Ergebnissen aus DSC Messungen und quantitativer sowie qualitativer Metallographie mehrere Literaturstellen verwendet. Für die Lage der Grenzlinie „100%Ferrit“ wurden Berechnungen ausgehend von der chemischen Zusammensetzung nach Eckstein [69] verwendet. Die Lage der „1%Sigma-Phase“ wurde nach Storz [146] abgeschätzt. Aus der Arbeit von Nolde [192], der WIG Schweißungen am Duplexstahl X2CrNiMoN25-7-4 durchgeführt hat, ist die Lage der Abkühlkurve „WIG-Schweißen“ abgeschätzt. Hin zu noch rascherer Abkühlung finden Schweißversuche von Capello et al. [166], Schwarz et al. [165] sowie Muthupandi et al. [163] Berücksichtigung. In der Abbildung ist zu erkennen, dass bei sehr langsamer Abkühlung, wie sie bei der Beschichtung großflächiger Bauteile vorliegen, für Duplexstähle die Gefahr der Ausscheidung intermetallischer Phasen wie der Sigma-Phase besteht. Sowohl Menge als auch Bildungstemperaturen sind dabei stark abhängig von der Zeit und der chemischen Zusammensetzung der Stähle. Neben der Beschreibung möglicher Ausscheidungen in Punkt 2.3.4 sei auch auf weitere Literatur verwiesen [146] [69] [70] [107].

Bei sehr schneller Abkühlung („Tiefschweißen“) mit Abkühlzeiten  $t_{12/8}$  zwischen 0,1 bis 0,3 s [164] scheidet sich bei stickstofflegierten Duplexstählen Stickstoff in Form von CrN in der ferritischen Matrix aus. Durch die unterdrückte  $\delta$ - $\gamma$  Umwandlung liegt im Primärgefüge sehr wenig Austenit vor und im Ferrit wird die Löslichkeitsgrenze für Stickstoff überschritten. Durch eine ähnliche Gitterstruktur des Ferrits und CrN (krz) ist die Keimbildungsenergie gering und

Stickstoff wird in der Matrix nicht zwangsgelöst sondern scheidet sich in Nitriden aus.

Für den vorgestellten Prozess des Laserauftragschweißens („Cladding“) tritt dieser Effekt in abgeschwächter Form auf. Durch eine etwas langsamere Abkühlung ( $t_{1/2/8}$ : 0,5 bis 0,85 s) kann sich im Gefüge mehr Austenit bilden, und die Stickstoffdiffusion aus dem Ferrit ist ausgeprägter. Jedoch konnte in der vorliegenden Arbeit für Cr/Ni-Äquivalente um 3 die Bildung von CrN nicht vollständig verhindert werden.

Hin zu noch langsamerer Abkühlung ( $t_{1/2/8}$  zwischen 7 bis 11 s [192]), wie sie bei konventionellen Schweißprozessen wie dem WIG-Schweißen zu beobachten sind, besteht die Gefahr der Bildung von CrN nur für höhere Cr/Ni-Äquivalente. Jedoch kann es bei entsprechend höheren Cr/Ni-Äquivalenten bereits nach kurzer Zeit in der Schweißumgebung bei erhöhter Temperatur zur Ausscheidung intermetallischer Phasen kommen, welche sich negativ auf die Zähigkeit und Korrosionsbeständigkeit auswirken [146].



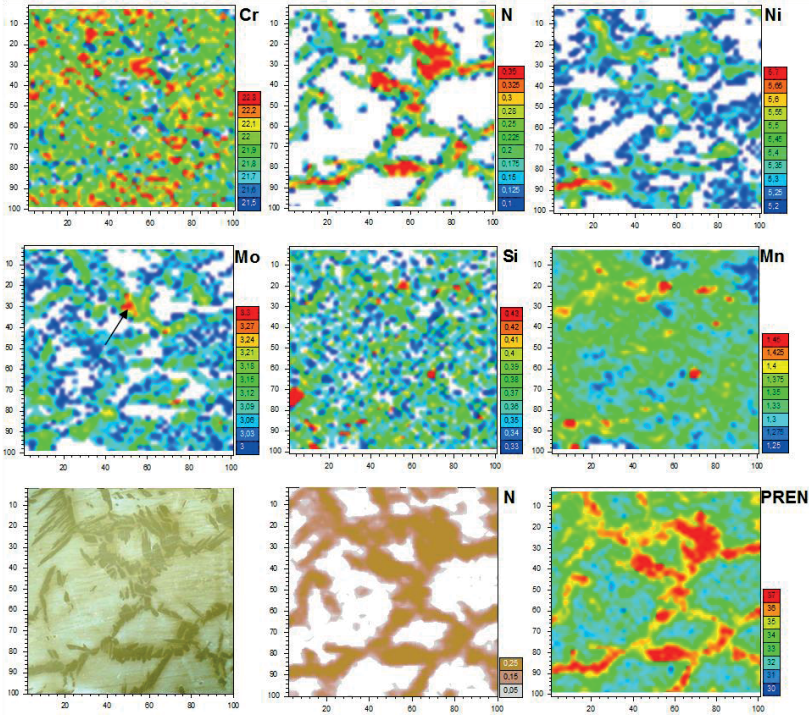
**Abbildung 48:** qualitatives Quasi-3D ZTU-Diagramm eines Duplexstahls bei Abkühlung aus der Schmelze

### 5.3.5 Chemische Zusammensetzung der Mikrostruktur

Der bereits in Abschnitt 2.3.4 (S.63) erwähnte niedrige Verteilungskoeffizient für Stickstoff, also die fast vollständige Lösung von Stickstoff im Austenit, kann ortsaufgelöst häufig nur durch EPMA (engl. „electron probe micro analysis“) bestimmt werden. Bedingt durch die rasche Abkühlung sind die Werte des Verteilungskoeffizienten von Stickstoff in Schweißgefügen höher als in lösungsgeglühten Knetlegierungen.

Die Abkühlraten im vorgestellten Projekt befinden sich abgeschätzt bei ca. 800 K/s und werden über die Abkühldauer  $t_{12/8}$  definiert. In den betrachteten Gefügen von LaserAuftragschweißungen konnten mit der beschriebenen EPMA-Anlage (Abschnitt 4.3.2) neben dem Gehalt des interstitiellen Elements N auch die Gehalte der Substitutionselemente Cr, Ni, Mo, Si und Mn ortsaufgelöst analysiert werden. Als Versuchswerkstoff dienten jeweils auftragsgeschweißte mehrlagige Schichten des Pulverwerkstoffes X2CrNiMoN22-5-3 mit einem mittleren Stickstoffgehalt von 0,132 Gew.-%. Die genaue chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 6 angegeben.

Die Verteilung der Substitutionselemente im Schweißgefüge weist nur geringe Unterschiede für die einzelnen Phasen auf. Abbildung 49 zeigt die chemische Zusammensetzung der Mikrostruktur eines  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  großen Bereiches der Zone [B] im Querschliff. Im Bild links unten befindet sich ein nachträglich erzeugtes metallografisches Gefügebild der Messstelle. Austenitische Anteile sind im Bild dunkel dargestellt, ferritische hell. Hierbei verteilt sich Chrom im Gefüge sehr homogen. Wären die absoluten Minimal- und Maximalwert aller 2500 Messpunkte von 20,89 bzw. 22,59 Gew.-% Grundlage für die Berechnung des Verteilungskoeffizienten  $w_p$ , also der Anteil von Chrom im Ferrit in Bezug auf den Anteil von Chrom im Austenit, würde sich ein Wert von 1,06 ergeben (vgl. Formel 2.12). Dieser Wert stimmt jedoch nicht mit der phasenspezifischen Zusammensetzung aus Abbildung 49 überein. Dort müsste der Chromgehalt über die gesamte ferritische Phase um ca. 1,2 Gew.-% höher sein als im Austenit. Im vorliegenden Schweißgefüge besitzt der Ferrit lediglich in einigen Bereichen höhere Cr-Anteile als der Austenit. Deshalb erfolgt die Berechnung des Verteilungskoeffizienten aus der Integration der Elementkonzentration in der jeweiligen Phase.



**Abbildung 49: EPMA-mapping (100x100 µm<sup>2</sup>, 2500 Messpunkte) der Elemente Cr, N, Ni, Mo, Si, Mn und daraus berechneter PRE<sub>N</sub> im Querschliff einer mehrlagigen Laser-Auftragsschicht (X2CrNiMoN22-5-3/P265GH); unten links: kongruentes metallografisches Gefügebild (Ätzung nach Lichtenegger & Blösch II); Invertierte Farbgebung (Austenit dunkel, Ferrit hell)**

Nach Integration aller Einzelmessungen die metallografisch entweder der ferritischen oder austenitischen Phase zugeordnet werden können und nach Korrektur durch „Unschärfen“<sup>1</sup> in den jeweiligen Randbereichen ergibt sich für Chrom ein Verteilungskoeffizient  $w_i$  von 1,01. Dies entspricht einer nahezu homogenen Verteilung von Chrom im Schweißgefüge.

Als weiteres substituierendes Element reichert sich Silizium im Ferrit an. Hierbei liefert der Verteilungskoeffizient einen ebenso geringen Wert von 1,01. Auffällig dabei ist, dass es einige bis zu vier µm große globulare Bereiche im

<sup>1</sup> „Unschärfe“ meint hier, dass die Grenze zwischen Ferrit und Austenit im metallografischen Gefügebild in einigen Bereichen nicht exakt abzugrenzen ist. Daher wird dieser schmale Bereich nicht in die Berechnungen mit einbezogen.



Ferrit gibt, die stärker mit Si angereichert sind (rot dargestellt). Dies führt auch zu einem vergleichsweise hohen Unterschied zwischen der maximalen und minimalen Konzentration von 0,26 und 3,47. Inwieweit dies auf Inhomogenitäten beim Ausgangsmaterial zurückzuführen ist oder ein Messfehler vorliegt konnte nicht geklärt werden. In der metallographischen Aufnahme ist weder ein Einschluss noch eine Ausscheidung erkennbar.

Mangan liefert für den dargestellten Gefügeausschnitt einen mittleren Verteilungskoeffizienten  $w_i$  von gerundet 0,97. Mn reichert sich damit im Austenit an. Wie bereits von Capello et al. [166] beschrieben liegen die Verteilungskoeffizienten von Mn für Laserschweißungen nahe 1. Mit maximal 1,59 Gew.-% und minimal 1,21 Gew.-% ist auch die Streuung der Messwerte als gering zu bewerten.

Als eines der wichtigsten Elemente für die Korrosionsbeständigkeit hat Molybdän neben Wolfram für ferrit-stabilisierende Elemente in Duplexstählen den höchsten Verteilungskoeffizienten. Auch im rasch erstarrten Duplexgefüge löst sich Mo bevorzugt im Ferrit. Dies führt zu einem Verteilungskoeffizienten von 1,10 im Mittel. Vor allem in Bereichen in deren Umgebung größere Austenit-Ausscheidungen zu beobachten sind, kommt es zu einem deutlichen Anstieg des Mo-Gehalts (Abbildung 49; Mo, schwarzer Pfeil) mit einem Maximalwert von 3,36 Gew.-%.

Die Ni-Konzentration weist für die austenitischen Bereiche eine starke Anreicherung auf und besitzt im Mittel einen Verteilungskoeffizienten von 0,93 wobei hier zu beachten ist, dass die nadeligen  $\gamma$ -Ausscheidungen links oben im Bild keinen erhöhten Ni-Anteil besitzen. Diese Austenit-Nadeln besitzen jedoch einen relativ hohen N-Anteil. Dies deutet darauf hin dass diese Ausscheidungen hauptsächlich durch den anwesenden bzw. dort hin diffundierten Stickstoff gebildet wurden.

Die Stickstoffverteilung weist als interstitiell gelöstes Element auch den mit 0,15 niedrigsten Verteilungskoeffizienten auf (Tabelle 13). Als Vergleich liefert nach Munoz et al. [195] ein lösungsgeglühter SAF2507 (1.4410) mit einem  $\delta/\gamma$ -Verhältnis von 25/75 einen Verteilungskoeffizienten um 0,34. Der deutlich höhere Wert von Munoz et al. folgt zum Einen aus der höheren Stickstofflöslichkeit im Ferrit hervorgerufen durch die mengenmäßig größeren Legierungsanteile. Zum Anderen verteilt sich der restliche Stickstoff hier auf ein größeres Austenit-Volumen.

**Tabelle 13: Verteilungskoeffizienten  $w_i$  der Elemente Cr, Ni, Mo, Si, Mn und N im Flachschiß einer laserauftragsgeschweißten Beschichtung; Auftragswerkstoff X2CrNiMoN22-5-3**

| Chemisches Element | $w_i$ |   |
|--------------------|-------|---|
| Cr                 | 1,01  | Der Verteilungskoeffizient $w_i$ berechnet sich aus dem Quotienten des Gewichtsanteils des Elements im Ferrit bezogen auf den Gewichtsanteil des Elements im Austenit |
| Ni                 | 0,93  |   |
| Mo                 | 1,10  |   |
| Si                 | 1,01  |   |
| Mn                 | 0,97  |   |
| N                  | 0,15  |   |

Im vorliegenden Fall beträgt das Verhältnis ca. 65/35. Der im Ausgangsmaterial befindliche Stickstoff befindet sich nahezu komplett im Austenit, welcher mit 35 Vol.-% einen eher niedrigen Wert besitzt. Ein weiteres Beispiel von Moreno et al. [196] gibt für Knetlegierungen des Duplexstahls X2Cr22Mn8Mo3Ni1Cu1 einen Stickstoffgehalt im Austenit von 0,56 Gew.-% an. Der Gehalt im Ferrit hingegen wird über dessen vergleichende Methode nur mit Werten kleiner 0,045 Gew.-% angegeben was einem Verteilungskoeffizienten von 0,08 entspricht. Mit einem Gesamtgehalt an Stickstoff von 0,15 Gew.-% betrug der Ferritanteil bei dessen Messungen 67 Vol.-%. Ortsaufgelöste EPMA-Messungen zur Stickstoffverteilung in Schweißgefügen von Omura et al. [191] zeigen ebenfalls die Anreicherung des Stickstoffes im Austenit. Bei sehr schneller Abkühlung (1440 K/s gemessen bei 973 K) ergibt sich jedoch nur eine schwache Anreicherung des Stickstoffes. Eine mittlere Abkühlrate von 316 K/s führt zu einer stärkeren Anreicherung und einem stickstoffverarmten Bereich am Rand der Ausscheidung mit ca. 5  $\mu\text{m}$  Breite. Die Messungen für Substitutionselemente wie Cr, Mo und Ni zeigen für schnelle Abkühlraten einen Verteilungskoeffizienten nahe 1.

Wie stark die Wirkung der Stickstoffes auf die Ausbildung von Duplexstahlschweißgefügen hat wird deutlich, wenn man das vorliegende Gefüge der Stickstoffverteilung direkt gegenüberstellt (Abbildung 49: unten links, unten mitte). Die beiden Bilder sind nahezu deckungsgleich, wohingegen die Verteilung der Substitutionselemente nur sehr schwer als charakteristisch zu bezeichnen ist. Anders ausgedrückt besitzt der Stickstoff bei der Gefügebildung in der LaserAuftragschweißung einen noch höheren Einfluss als dies für die Berechnung des Ni-Äquivalents berücksichtigt wird. Berechnet man aus der gemessenen chemischen Zusammensetzung die  $\text{PRE}_N$  so zeigt sich, dass die austenitische Phase durch den hohen Stickstoffanteil einen höheren Widerstand gegenüber Lochkorrosion besitzen muss.

Neben der reinen Betrachtung des Verteilungskoeffizienten muss beachtet werden, dass die chemische Zusammensetzung der einzelnen Phasen und Körner variiert. Wie in Abschnitt 2.2.3 (S.47) erläutert entstehen während des Abkühlens Entmischungen im Schweißgut die zur Ausbildung eines sogenannten Schichtkristalls führen. Abbildung 50 zeigt die Stickstoffverteilung einer Auftragschweißung im Flachschiß bei  $0,5\ \mu\text{m}$  Auflösung. In diesem  $20 \times 20\ \mu\text{m}^2$  großen Ausschnitt ist im unteren Bereich deutlich ein sukzessiver Anstieg zu beobachten. Ab Werten von ca. 0,15 Gew.-% Stickstoff scheidet sich bei dem betrachteten Schweißgefüge Austenit aus. Innerhalb dieser Ausscheidungen steigt der Gehalt bis zum Erreichen der Mitte an. Auch am Rand kommt es zu einem erhöhten N-Gehalt, wobei die zu rasche Abkühlung hier die Festkörperumwandlung von Ferrit in Austenit verhindert.

Beim Betrachten der gesamten chemischen Zusammensetzung des Bereiches und des daraus berechneten Cr/Ni-Äquivalents wird deutlich dass der Austenit eine Art Saum besitzt. Der in der Bildmitte am hellsten dargestellte Bereich stimmt in etwa mit dem metallografisch erkennbaren Austenit überein. Bei weiterer Wärmezufuhr würde es hier zu Austenitwachstum kommen. Der Widerstand gegenüber Lochfraß ist innerhalb dieses Saums mit Werten für die  $\text{PRE}_N$  von über 35,5 deutlich erhöht. Im Hinblick auf Initiationspunkte für Lochkorrosion wird davon ausgegangen dass Austenit und dessen Umgebung beständiger als der innere Bereich der Ferritkörner oder vor allem Ferrit/Ferrit-Korngrenzen ist.

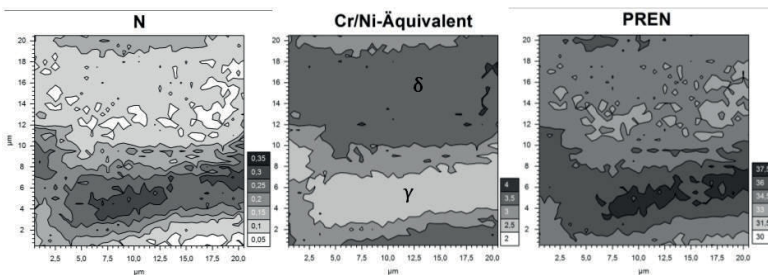


Abbildung 50: EPMA-mapping ( $20 \times 20\ \mu\text{m}^2$ , 1600 Messpunkte) des Elements Stickstoff, des berechneten Cr/Ni-Äquivalents und der  $\text{PRE}_N$  im Flachschiß einer Laser-Auftragsschicht (X2CrNiMoN22-5-3/P265GH);

### 5.3.6 Übergang Substrat-Schicht

Wie bereits allgemein in Abschnitt 2.1 erläutert ist ein großer Vorteil des Laserauftragschweißens im Vergleich zu thermischen Spritzprozessen eine durchgehende stoffschlüssige Verbindung der Fügepartner mit sehr geringer Porosität. Das flache Schmelzbad auf der Substratoberfläche sichert dabei einen geringen Aufmischungsgrad. Dadurch besitzt der Auftrag eine homogene chemische Zusammensetzung welche nahezu frei von Verunreinigungen durch den Substratwerkstoff ist.

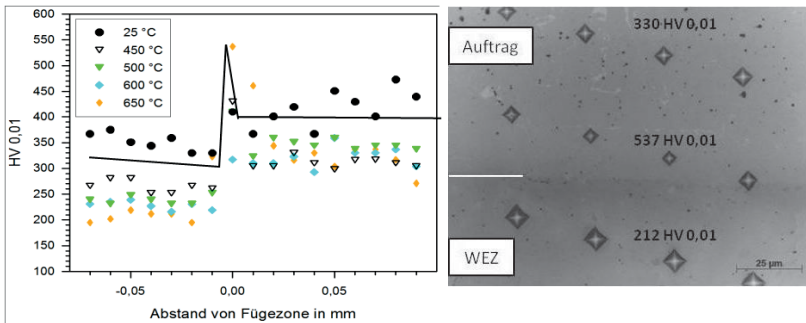
Im vorliegenden Fall eines C-legierten Substrats besteht bei starker Aufmischung durch den Kohlenstoff die Gefahr von Karbidausscheidungen und daraus resultierend erhöhter Korrosionsanfälligkeit. Bei optimierter Einstellung der Prozessparameter verhindert ein sehr niedriger Aufschmelzgrad von 1 bis 3 % diese unerwünschten Erscheinungen.

Entscheidend für die Belastbarkeit des Werkstoffverbundes ist die durchgehende stoffschlüssige Verbindung von Schicht und Substrat. Im Übergang der Fügepartner bildet sich bei vielen hochlegierten eisenarmen Auftragsschweißwerkstoffen in Verbindung mit niedrig legiertem Substrat eine „strukturlose helle schmale Zone“, die auch „weiße Zone“ genannt wird [197]. Die Struktur wird aufgrund seiner hohen Härte zum Teil als „nicht anätzbarer Martensit“ [198] bezeichnet.

Hierzu wurde bei den Versuchen mit induktiver Vorwärmung (Abschnitt 5.3.1) ein Härteanstieg am Übergang Substrat/Schicht festgestellt. Die Abbildung 51 zeigt den Härteanstieg im Schichtübergang in Abhängigkeit der Vorwärmtemperatur. Für nicht vorgewärmtes Substratmaterial steigt die Härte von 350 HV<sub>0,01</sub> im Substrat auf 420 HV<sub>0,01</sub> in der Schicht an. Am Übergang selbst befindet sich ein Härtemaximum das für eine nicht vorgewärmte Auftragsschweißung Werte von bis zu 411 HV<sub>0,01</sub> liefert. Im Fall der auf 650°C induktiv vorgewärmten Spur ergeben sich Werte bis über 500 HV<sub>0,01</sub>. Hier ist auch ein Zusammenhang zwischen der Härte des Grundwerkstoffes, der Härte der Auftragsschicht und der Vorwärmtemperatur erkennbar. So weist der vorgewärmte Grundwerkstoff unterhalb der Schmelzlinie eine geringere Härte auf. Durch den niedrigeren Temperaturgradienten und folglich geringerer Abkühlgeschwindigkeit hat das Substrat einen höheren Anteil an Zwischenstufe (Bainit) in der WEZ. In der Auftragsschicht bewirkt die herabgesetzte Abkühlgeschwindigkeit neben einem höheren Austenitanteil vor allem ein weniger Gefügeheterogenitäten und Eigenspannungen und damit eine geringere Härte.

Ähnliche Härteanstiege werden auch von Lippold und Kotecki in der Anbin-  
dungszone von unlegierten mit korrosionsbeständigen austenitischen Stählen  
beschrieben [113]. Hier wird auch der Hinweis gegeben dass die hohe Affinität  
der Cr-reichen Auftragsschicht für den Kohlenstoff des Grundmaterials die  
Diffusion bei rein austenitischem Schweißgut zur Bildung von Karbiden führen  
kann. Jedoch wird dies erst nach längerer Zeit bei erhöhter Temperatur beob-  
achtet und besitzt wahrscheinlich für den Laserschweißprozess keinen Einfluss.

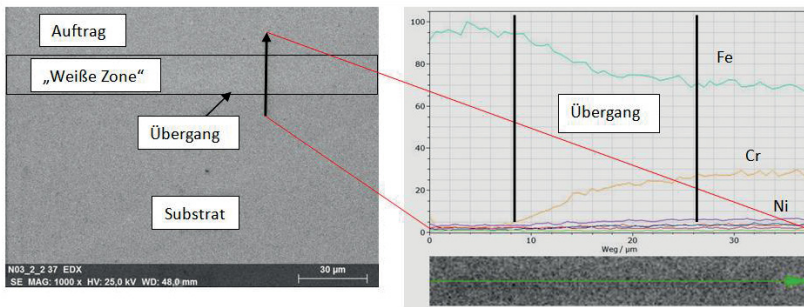
Im Grundmaterial lässt sich der leichte Härteabfall hin zur Anbindungszone  
(vgl. Abbildung 51 links, 25°C) mit der Abdiffusion des Kohlenstoffs in die  
Anbindungszone begründet werden. Dies kann zu grobkörnigem „weichen  
Ferrit“ führen der in Bezug auf Kriechen nach längeren Zeiten Bauteilversagen  
hervorrufft [199]. Jedoch ist in dieser Untersuchung der Härtegradient durch  
einen höheren Kohlenstoffgehalt als in der vorliegenden Arbeit deutlich stärker  
ausgeprägt.



**Abbildung 51: Mikrohärte am Übergang Substrat-Schicht (Induktorversuche);  
rechts: metallographische Aufnahme des Härteverlaufes bei maximaler  
Vorwärmtemperatur von 650 °C**

Der Härteanstieg bei 650 °C Vorwärmtemperatur kann in Verbindung mit dem  
Aufschmelzgrad von 25 % (siehe Abbildung 35) über einen erhöhten Kohlen-  
stoffgehalt am Schichtübergang erklärt werden. Ob ein erhöhter Kohlenstoff-  
gehalt möglicherweise zur Ausscheidung von Karbiden geführt hat, oder ob  
dort wie erwähnt „nicht anätzbarer Martensit“ gebildet wurde konnte metallo-  
graphisch nicht bewiesen werden. Ein Nachweis mittels REM und BSE Detek-  
tor war ebenfalls nicht möglich (Untersuchung der Fa. Inncoa [200]).

Weitere REM-Untersuchungen mit EDX-Analyse (Energie-dispersives Röntgenspektrometer) liefern qualitative Ergebnisse der chemischen Zusammensetzung im Gefüge. Ein Linescan von Substrat über Grenzschicht in die Auftragsschicht zeigt die chemische Zusammensetzung der Hauptlegierungselemente (Abbildung 52). So ist der Konzentrationsverlauf von Fe dem von Cr und Ni entgegengesetzt. Ausgehend von Schichtübergang steigt die Cr- und Ni-Konzentration zunächst stark an. Ab etwa einem Drittel des Übergangs nimmt die Konzentration nur noch leicht zu.



**Abbildung 52: Übergang Substrat/Schicht, links: REM-Aufnahme, rechts: EDX-Linescan des markierten Bereichs**

Weitere Versuche die Ursache des Härteanstiegs zu erklären erfolgten durch einen thermischen Ätzprozess am Schichtübergang. In der deutlich aufgehärteten Anbindungszone (bis 411 HV<sub>0,01</sub>) mit einer Breite von 8 µm (siehe Abbildung 53) sind vom Substrat her sehr kleine globulare dunkel eingefärbte Partikel zu erkennen (vergrößerter Bereich im Bild rechts oben). Diese konnten jedoch durch ihre geringe Größe von deutlich unter 1 µm mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht näher analysiert werden. Jedoch könnte dies ein Hinweis auf die Bildung von Karbiden sein.

Mit den zur Verfügung stehenden Mitteln konnte nicht nachgewiesen werden, dass es innerhalb der Grenzschicht zur Ausscheidung von Karbiden gekommen ist. Der Mikrohärt-Anstieg von bis zu 200 HV<sub>0,01</sub> begründet sich möglicherweise durch eine Vielzahl von Gitterfehlern innerhalb der Grenzschicht und dadurch erschwerter Versetzungsbewegung.

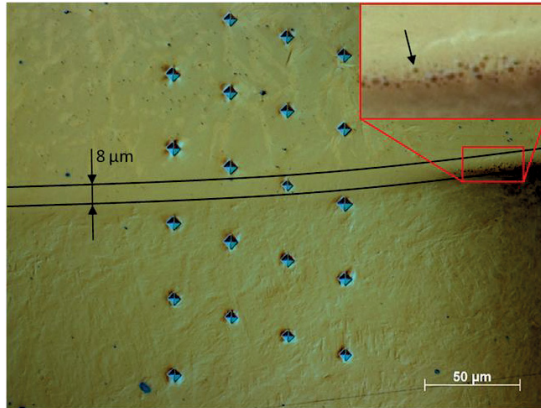


Abbildung 53: Übergang Substrat/Schicht; X2CrNiMoN22-5-3/P265GH; 500x; mögliche Karbidausscheidungen

## 5.4 Mechanische Kennwerte

### 5.4.1 Zugfestigkeit und Dehngrenze

Die in der Arbeit vorgestellten auftragsgeschweißten Schichten sind im einstufigen Auftrag zwischen 1,2 und 2 mm dick. Wie in den Abschnitten 5.3.2, 5.3.3 und 5.3.4 beschrieben weist das Schweißgefüge Zonen unterschiedlicher Wärmebehandlung und daraus variierender Phasenzusammensetzung auf. Ein mehrlagiger Auftrag bedeutet eine weitere Wärmebehandlung der vorhergehenden Schicht und verändert somit deren Eigenschaften. Deshalb sollen für die Prüfung der mechanischen Eigenschaften der Schicht möglichst kleine Probenquerschnitte welche idealerweise durch einschichtigen Auftrag erzeugt werden, Verwendung finden.

Für den Zugversuch nach DIN 50125 [201] sind im Wesentlichen zwei verschiedene Probengeometrien, Flach- und Rundzugproben, definiert. Zur Anwendung für auftragsgeschweißte Schichten bietet sich die Verwendung einer Flachzugprobe an. Nicht proportionale Zugproben nach DIN EN ISO 6892 [202] bieten die Möglichkeit auch dünne Bleche –im vorliegenden Fall dünne Schichten- normgerecht zu prüfen. Nach Kohyama [203] verändert sich die Zugfestigkeit von Folien bzw. blechartigen Zugproben aus einem austenitischen Stahl oberhalb einer kritischen Dicke von etwa dem Sechsfachen der Korngröße nicht. Die vorliegenden Schweißungen erfüllen dieses Kriterium abhängig von der jeweiligen Zone, der chemischen Zusammensetzung und der Probenlage ab

einer Dicke von 0,03 bis 0,6 mm. Da die Norm jedoch vom Vorliegen größerer Bleche ausgeht sind die Probenabmessungen entsprechend zwar flach, aber großflächig. Für laserauftragsgeschweißte einlagige Beschichtungen soll die Probendicke möglichst groß sein um eine geringe benötigte Fläche zu erhalten.

Weiter liegt der Spannungszustand bei kleineren Probenquerschnitten nicht mehr einachsig vor. Es muss sichergestellt werden, dass die Probe wie vorgesehen mittig, und nicht aufgrund des mehrachsigen Spannungszustandes am Übergang zum eingespannten Bereich der Probe reißt. Hierzu muss nach DIN EN ISO 6892-1 [202] die Probenbreite im eingespannten Bereich mindestens das 1,2-fache der Probenbreite in der Probenmitte betragen.

Dies führt zu einem Außenmaß der miniaturisierten Probe von  $1 \times 6 \times 80 \text{ mm}^3$  und einem Prüfquerschnitt von  $1 \times 5 \text{ mm}^2$ . Zur Qualifizierung der miniaturisierten Proben hinsichtlich ihrer Vergleichbarkeit zu Standard-Geometrien dienen Prüfteile aus Standard-Werkstoffen. Zugproben aus dem Duplex-Stahl 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) liefern im lösungsgeglühten Zustand (Ferritgehalt 43 %) für die Dehngrenze  $R_{p0,2}$  Werte zwischen 530 und 595 MPa, für die Zugfestigkeit  $R_m$  zwischen 690 und 800 MPa. Die Bruchdehnung beträgt 20 bis 28 % [180] womit die Ergebnisse im Bereich der in DIN EN 10088-2 [204] beschriebenen Werte für 1.4462 liegen.

Wie in Abschnitt 2.3.6 beschrieben können für Duplexstähle aus der chemischen Zusammensetzung, der Korngröße und dem Ferritgehalt nach den Formeln (2.27) (2.28) (S.73) Streckgrenze und Zugfestigkeit berechnet werden. Für den Standard-Duplexstahl 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) liefern die Formeln bei 42 % Ferritgehalt und einer mittleren Korngröße von  $25 \mu\text{m}$  eine Dehngrenze von 548,3 MPa und eine Zugfestigkeit von 741 MPa. Die Werte liegen mittig im Streuband der durchgeführten Referenzmessungen für die Knetlegierung X2CrNiMoN22-5-3.

Aus einlagigen Laser-Auftragschweißungen der Werkstoffe X2CrNiMoN22-5-3, X2CrNiMoN22-9-3 und X2CrNiMoN24-6-3 stellt sich der Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung der Schicht, Gefüge und resultierenden Festigkeitswerten dar. Abbildung 54 zeigt Spannungs-Dehnungs-Diagramme dieser Beschichtungen welche über die auf S. 143 beschriebenen Prüfung von miniaturisierten Proben ermittelt wurden. Sowohl die Ferritgehalte als auch die Festigkeitskennwerte der verwendeten Zugproben können dem Anhang (Tabelle 23 bzw. Tabelle 24) entnommen werden.



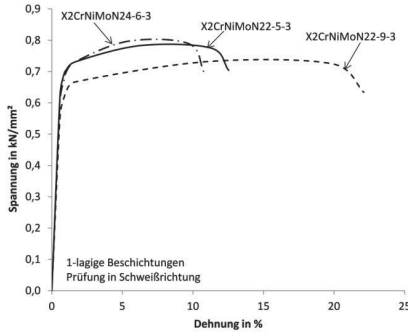


Abbildung 54: Spannungs-Dehnungs-Diagramm drei verschiedener Auftragschweißungen; Probengröße: 6x1x80 mm<sup>2</sup>; 1-lagige Beschichtung

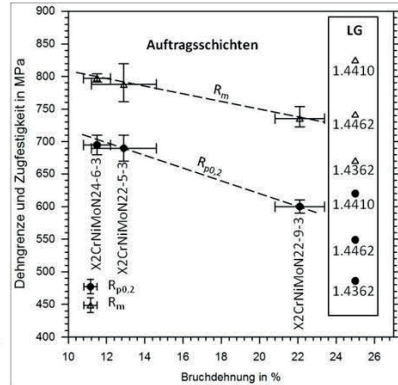


Abbildung 55: Dehngrenze und Zugfestigkeit 1-lagiger Auftragschichten; Probengröße: 6x1x80 mm<sup>2</sup>; Vergleichswerte lösungsgeglühter Knetlegierungen (LG) nach DIN EN 10088 [204]

Es zeigt sich für die  $R_{p0,2}$  Dehngrenze dass die beiden Werkstoffe mit einem Ferritgehalt um 60 % (X2CrNiMoN22-5-3, X2CrNiMoN24-6-3) nahezu identische Werte von 690 bzw. 695 MPa liefern. Lediglich bei der Zugfestigkeit  $R_m$  sowie der Bruchdehnung  $A$  hat der höhere Legierungsgehalt von X2CrNiMoN24-6-3 einen signifikanten Einfluss. So steigt  $R_m$  von 787 auf 797 MPa und  $A$  fällt von 12,9 auf 11,5 %. Unter Betrachtung der jeweiligen Streuung (siehe Tabelle 24) ist die Differenz jedoch als sehr gering zu bewerten. Erst mit erhöhtem Nickelgehalt (X2CrNiMoN22-9-3) und folglich höherem Austenitanteil von über 50 % ergibt sich für den geschweißten Zustand eine deutliche Erhöhung der Bruchdehnung auf 22 %. Dies geht einher mit einer Reduzierung von  $R_{p0,2}$  und  $R_m$  auf 600 bzw. 735 MPa.

Im Vergleich zu den berechneten Werten für die Dehngrenze (Tabelle 24 im Anhang) kann eine deutliche Erhöhung für die geschweißten Proben beobachtet werden.

Eine Erklärung dafür liefert die allgemeine Beschreibung des Widerstandes eines Werkstoffes gegen plastische Verformung, beispielsweise der Streckgrenze  $\sigma_S$ , gemäß der Formel:

$$\sigma_S = \sigma_O + \Delta\sigma_M + \Delta\sigma_V + \Delta\sigma_{KG} + \Delta\sigma_T \quad (5.4)$$

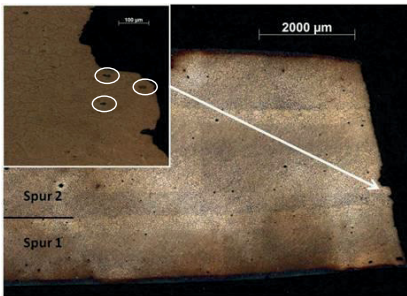
- mit:  $\sigma_S$  Streckgrenze  
 $\Delta\sigma_V$  Anteil der Kaltverfestigung  
 $\sigma_O$  Peierls-Spannung<sup>2</sup>  
 $\Delta\sigma_{KG}$  Anteil der Korngrenzenhärtung  
 $\Delta\sigma_M$  Anteil der Mischkristallhärtung  
 $\Delta\sigma_T$  Anteil der Ausscheidungshärtung

Neben der Peierls-Spannung, welche phasenspezifisch ähnliche Werte wie für Knetwerkstoffe besitzen sollte kommen in den vorliegenden Schweißgefügen einige Ausscheidungen vor. In der ferritischen Phase liegen in den Ni-ärmeren Beschichtungen kleine und fein verteilte Nitride welche durch ihre hohe Härte bei einem Gleitvorgang umgangen werden müssen und somit bereits die Festigkeit erhöhen. Daneben spielt die Korngrenzenhärtung eine Rolle. Korngrenzen sind schmale Zonen mit hoher Fehlstellendichte. Bei einer sich im Inneren eines Kornes ausgesandten Versetzungen kommt es an der Korngrenze zu einem Aufstau von Versetzungen. Erst bei Überwinden einer bestimmten Spannung bildet sich im nächsten Korn eine neue Versetzungsquelle. Somit führt eine Vielzahl von Korngrenzen zu einem höheren Widerstand gegen Verformung. Durch das feinkörnige Gefüge in Zone [B] wird einer Versetzung viel Widerstand entgegengebracht, wohingegen in Zone [A] mit grobem Ferritkorn der Anteil der Korngrenzenhärtung geringer ist. Über die Hall-Petch Beziehung kann der Zusammenhang zwischen Korngröße und Dehngrenze mathematisch beschrieben werden. Jedoch besitzen bei Duplexstählen nach Wischnowski [134] die Phasengrenzen nicht denselben Einfluss wie Korngrenzen.  $\delta/\gamma$ -Phasengrenzen stellen bei sekundärmetallurgischer Ausscheidung von Austenit innerhalb der Ferritkörner mit einer geringeren Gitterfehlerdichte einen weniger starken Widerstand dar. Diese Phasengrenzen können eher zum Anteil der Ausscheidungshärtung gezählt werden. Im

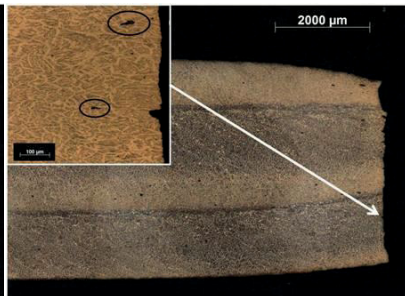
<sup>2</sup> Die Peierls-Spannung ist charakteristisch für den Widerstand, den ein metallisches Gitter dem Gleiten einer Versetzung entgegensetzt.

vorliegenden Fall umgehen Versetzungen zwar die austenitische Phase jedoch wird aufgrund der Härte des Austenits davon ausgegangen dass als Grund der Umgehung die Phasengrenzfläche dient. Der Anteil der Mischkristallhärtung ist für die betrachteten Werkstoffe als annähernd konstant zu beschreiben, da ähnlich große Anteile an substituierenden Legierungselementen vorliegen.

Der in Formel (5.4) addierte Anteil der Kaltverfestigung kann für die vorliegenden Schweißgefüge eher als Anteil der Fehlstellen, hervorgerufen durch den Schweißprozess, bezeichnet werden. Mit der raschen Abkühlung nach dem Schweißen liegt ein an Fehlstellen reiches Gefüge vor, welches Versetzungen einen hohen Widerstand entgegengesetzt. Auch Schweißspannungen erhöhen den Widerstand gegen Gleiten.

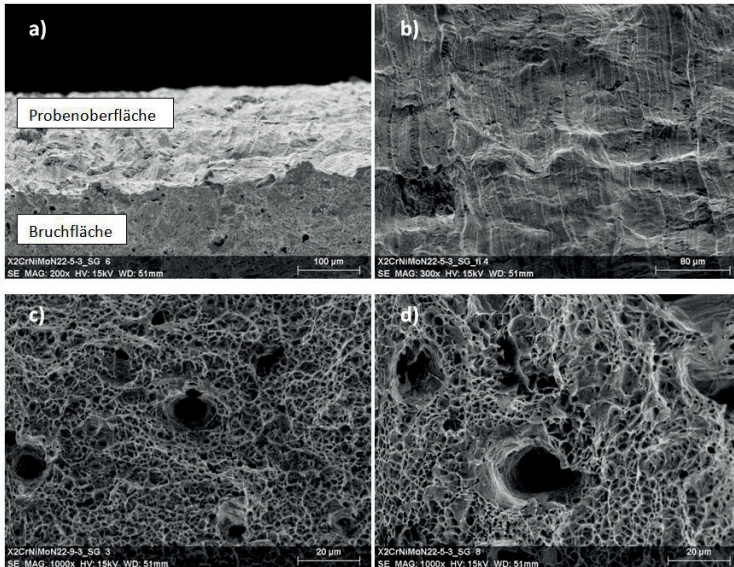


**Abbildung 56:** Flachschiiff einer 1-lagig auftrags-geschweißten Zugprobe X2CrNiMoN22-5-3; Ätzung: Beraha II



**Abbildung 57:** Flachschiiff einer 1-lagig auftrags-geschweißten Zugprobe X2CrNiMoN22-9-3; Ätzung: Beraha II

Die Unterschiede bei der Bruchdehnung lassen sich auch makroskopisch gut erkennen und gehen mit einer Einschnürung im Bereich der Versagensstelle einher. So beträgt die Einschnürung im Fall des Werkstoffes X2CrNiMoN22-5-3 (Abbildung 56) lediglich 13 % des Ausgangsquerschnittes, wohingegen die Probe aus X2CrNiMoN22-9-3 (Abbildung 57) mit einem deutlich höheren Austenitgehalt 24 % Einschnürung aufweist. Mikrostrukturell können nahe der Bruchstelle für beide Duplex-Werkstoffe einige Risse im Gefüge beobachtet werden (Abbildung 56, Abbildung 57: jeweils links oben). Diese besitzen eine maximale Größe von ca. 30 µm und richten sich entlang der Verformung aus. Dadurch dass die Risse entlang der Phasengrenzen auftreten wird als Grund für diese Risse angenommen, dass diese Grenzflächen teilweise inkohärent vorliegen.



**Abbildung 58: REM Aufnahmen Zugproben a) verformte Oberfläche Schichtwerkstoff X2CrNiMoN22-9-3, 5° verkippte Probe, 200x, c) Gleitbänder auf Oberfläche, 300x Bruchfläche d) Schichtwerkstoff X2CrNiMoN22-9-3, 1000x, b) Bruchfläche Schichtwerkstoff X2CrNiMoN22-5-3, 1000x,**

Daneben bildet sich auf der Oberfläche geprüfter Zugproben eine wellige Struktur aus (Abbildung 58 a) und b)). Der Effekt welcher zur Entstehung dieser Struktur, makroskopisch vergleichbar mit einer Orangenhaut, führt wird im Englischen als „bulging“ bezeichnet. Der Ferrit neigt aufgrund zahlreicher Gleitsysteme im krz-Gitter und einer hohen Stapelfehlerenergie eher zum Quergleiten von Versetzungen und weist dadurch wellenförmige Gleitlinien bei Verformung auf [107]. Im Fall der auftragsgeschweißten Legierungen formt sich die Oberfläche im Ferritkorn aus. Der Austenit hingegen zeigt einen deutlich geringeren Anteil an Quergleitung und wird weniger stark an der Oberfläche ausgeformt. Dies führt im Fall des Werkstoffes X2CrNiMoN22-9-3 zu einer weniger welligen Oberfläche.

In den Bruchbildern des Versagensquerschnittes sind jeweils einige Ausbrüche an Gefügeinhomogenitäten, vermutlich Poren und Lunker, erkennbar. Jedoch zeigt sich auch im Bruchbild das gleichmäßigere Gefüge mit ausgeglichenem Phasenverhältnis beim Werkstoff X2CrNiMoN22-9-3 mit einem durchgehend feinkörnigen und gleichmäßigeren Bruchbild (Abbildung 58 c) und d)).

## 5.4.2 Kerbschlagzähigkeit

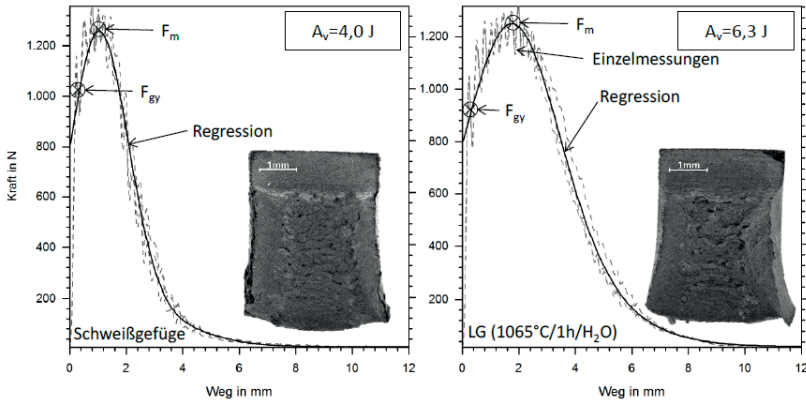
Duplexstähle zeichnen wie in Abschnitt 2.3.6 beschrieben durch die Kombination von hoher Festigkeit und Zähigkeit aus. Die gute Zähigkeit hängt mit einem ausreichend hohen Austenitgehalt im Gefüge zusammen. Wie in den vorherigen Abschnitten beschrieben weisen laserauftragsgeschweißte Beschichtungen trotz rascher Abkühlung einen signifikanten Austenitanteil auf.

Über eine eigens für Kleinproben entwickelte instrumentierte Kerbschlagprüfvorrichtung [205] können Kraft-Weg-Diagramme des Bruchverlaufes aufgenommen werden. Abbildung 59 zeigt für den Auftragswerkstoff X2CrNiMoN24-6-3 den Bruchverlauf des direkten Schweißgefüges (links) und des lösungsgeglühten Zustands (rechts). Die Kurve stellt eine Regression dreier Messungen dar. Eingezeichnet sind jeweils die plastische Fließkraft  $F_{gy}$ , Maximalkraft  $F_m$  sowie die aus dem Kurvenverlauf integrierte Kerbschlagarbeit  $A_v$ .

Im Schweißzustand besitzt der Werkstoff mit  $4,0 \text{ J}^3$  einen deutlich geringeren Wert als im lösungsgeglühten Zustand mit  $6,3 \text{ J}$ . Dies zeigt sich im Diagramm aus der kleineren Fläche unter dem Graphen. Die plastische Fließkraft  $F_{gy}$  liegt im Schweißzustand deutlich höher. Dies bedeutet dass der Werkstoff einer plastischen Verformung zunächst einen höheren Widerstand entgegenbringt was durch eine höhere Dichte an Gitterfehlern im Schweißgefüge zu begründen ist. Bei Überschreiten von  $F_{gy}$  steigt der Widerstand im Werkstoff zwar weiter an, erfährt jedoch nur eine geringe Verformung bis zum Erreichen des maximalen Widerstands  $F_m$ . Die lösungsgeglühte Probe hingegen besitzt eine deutlich bessere Verformbarkeit bei schlagartiger Belastung. Zwar liegt  $F_m$  mit  $1,23 \text{ kN}$  auf ähnlichem Niveau wie das direkte Schweißgefüge, aber die Verformung welche bis dahin aufgenommen wird ist nahezu doppelt so hoch. Im weiteren Bruchverlauf fällt die Kraft nahezu mit konstanter Steigung ab. Es ist kein Restbruch erkennbar, was sich auch mit den Beobachtungen deckt, dass alle Proben nach der Prüfung nicht komplett getrennt sind.

---

<sup>3</sup> Die instrumentierte Kerbschlagprüfung von Kleinproben liefert durch die geringere Probengröße von  $3 \times 4 \times 27 \text{ mm}^3$  deutlich geringere Absolutwerte (in J) als das häufig verwendete Prüfverfahren gemäß DIN EN ISO 148 mit einer Probengröße von  $10 \times 10 \times 55 \text{ mm}^2$ . Auch ein Vergleich der spezifischen Kerbschlagarbeiten ( $\text{J}/\text{mm}^2$ ) ist nur bedingt möglich, da Randeffekte bei geringerem Probenquerschnitt einen größeren Einfluss besitzen. Eine vergleichende Untersuchung beider Probengrößen lieferte für den austenitischen Gusswerkstoff 1.4408 (GX6CrNiMo18-10) Kerbschlagarbeiten von  $210 \text{ J}$  ( $10 \times 10 \times 55 \text{ mm}^3$ ) bzw.  $9 \text{ J}$  ( $3 \times 4 \times 27 \text{ mm}^3$ ). Zu beachten ist auch, dass die Kerbschlagwerte hin zu sprödem Werkstoffverhalten für Kleinproben weniger stark abfallen.



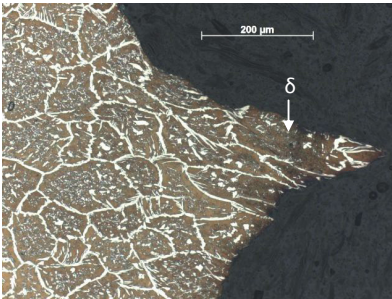
**Abbildung 59: Kraft-Weg Diagramm von je 3 Kerbschlagproben ( $3 \times 4 \times 27 \text{ mm}^3$ ); Werkstoff X2CrNiMoN24-6-3; Regressionsgerade zur Ermittlung der plastischen Fließkraft  $F_{gy}$  und der Maximalkraft  $F_m$ ; Werkstoff X2CrNiMoN24-6-3; in beiden Fällen liegt ein duktiler Bruch vor; links: direktes Schweißgefüge (SG) mit makroskopischem Bruchbild; rechts: lösungsgeglühte Probe (LG) mit makroskopischem Bruchbild (Auswertung im Anhang, Tabelle 25)**

Makroskopisch kann der Bruch in beiden Fällen als duktil bezeichnet werden, wobei das Schweißgefüge wesentlich weniger Verformung aufnimmt. Dies zeigen auch die makroskopischen Bruchbilder aus Abbildung 59, in denen die Verbreiterung der Probe deutlich erkennbar ist.

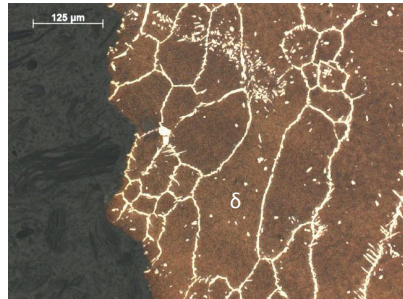
Neben der höheren Fehlstellendichte der Proben aus direktem Schweißgefüge steht der Ferritgehalt als weiterer Grund für den höheren Kerbschlagwert der lösungsgeglühten Proben im Vergleich zum Schweißzustand mit 60 % Ferritanteil. Er liegt nach der Wärmebehandlung bei 37 %. Die kubisch flächenzentrierte Struktur besitzt mehr Gleitebenen und bewirkt dadurch eine bessere Verformbarkeit. Dies führt zu höheren Kerbschlagwerten.

Welchen Einfluss der jeweilige Phasengehalt besitzt wird in Abbildung 62 deutlich. Eine Übersicht aller Ergebnisse des instrumentierten Kerbschlagversuches gibt Tabelle 25 im Anhang. Aus der chemischen Zusammensetzung bzw. dem Cr/Ni-Äquivalent resultieren Austenitgehalte der Kerbschlagproben zwischen 30 und 70 % im direkten Schweißgefüge (SG) und zwischen 55 und 85 % im lösungsgeglühten Zustand (LG). Die vier untersuchten Auftragschweißungen liefern dafür Kerbschlagarbeiten  $K_v$  zwischen 4,0 und 5,3 J (SG) bzw. 5,5 und 8,3 J (LG) wobei ein sinkendes Cr/Ni-Äquivalent zu höheren Kerbschlagwerten führt. Grund hierfür ist neben einer Verschiebung der

Phasenanteile hin zum Austenit wohl auch der Anteil von Nitriden im Gefüge sowie des Anteil und die Verteilung grober Ferritkörner in Zone [A] (siehe Abbildung 28). Aus metallographischen Schlifften der geprüften Kerbschlagproben kann für die Werkstoffe X2CrNiMoN22-5-1,5, X2CrNiMoN22-5-3 und X2CrNiMoN24-6-3 der Bruch hauptsächlich der ferritischen Phase zugeordnet werden. Die Risse durchlaufen den Ferrit dabei transkristallin. Teilweise tritt der Riss auch an  $\delta/\gamma$ -Phasengrenzen auf (Abbildung 60, Abbildung 61).



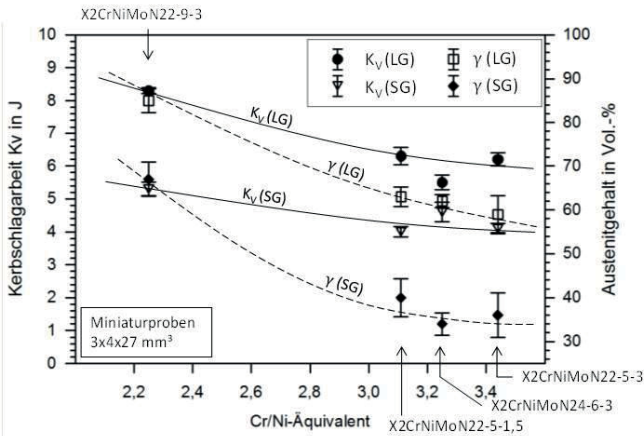
**Abbildung 60:** Flachschiiff einer Kerbschlagprobe; X2CrNiMoN22-5-1,5; Ätzung: Beraha II; Rissverlauf hauptsächlich in ferritischer Phase, teilweise an  $\delta/\gamma$ -Phasengrenzen



**Abbildung 61:** Flachschiiff einer Kerbschlagprobe; X2CrNiMoN22-5-3; Ätzung: Beraha II; Rissverlauf hauptsächlich in ferritischer Phase, teilweise an  $\delta/\gamma$ -Phasengrenzen

Ein Rissverlauf durch Korngrenzen-Austenit tritt nur dann bevorzugt auf, wenn der Winkel zwischen Riss und der Tangente an die Korngrenze möglichst groß ist. Bei kleineren Winkeln umgeht der Riss die Korngrenze. Weiter kann beobachtet werden, dass die Lage der Kerbe in der grobkörnigen ferritischen Zone [A] tendenziell geringere Kerbschlagwerte liefert. Aus den durchgeführten Versuchen abgeschätzt beträgt der Unterschied für die einzelnen Zonen jedoch weniger als 5 % der Absolutwerte. Zur Bestimmung des Einflusses der exakten Kerblage auf die Ergebnisse ist eine umfangreiche statistische Auswertung notwendig.

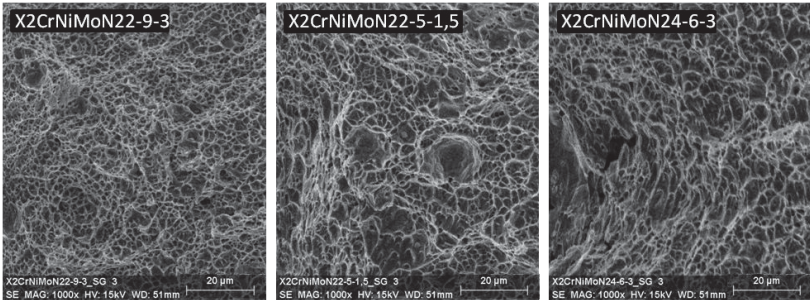
Der Werkstoff X2CrNiMoN22-9-3 weist mit einem Cr/Ni-Äquivalent von 2,3 einen Austenitgehalt von 67 (SG) bzw. 85 % (LG). Hieraus ergeben sich im lösungsgeglühten Zustand Kerbschlagwerte die sich im Bereich austenitischer Werkstoffe befinden. Der im Vergleich zu den weiteren Werkstoffen nur leicht höhere Wert der Probe im direkten Schweißzustand von 5,3 J deutet darauf hin, dass der Einfluss des Austenitgehaltes auf die Kerbschlagwerte im Schweißzustand geringer ist als im lösungsgeglühten Zustand. Der Einfluss von Gitterdefekten und Ausscheidungen und Einschlüssen ist im Schweißgefüge erhöht.



**Abbildung 62: Kerbschlagwerte in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung auftragsgeschweißter 3-lagiger Schichten; Kleinproben nach DIN EN ISO 14556; direktes Schweißgefüge (SG); Lösungsgeglühter Zustand (LG) 1065°C/1h/H<sub>2</sub>O; Austenitgehalte der Proben aus Tabelle 25 berechnet**

Das Bruchbild der Kerbschlagproben zeigt für den Werkstoff X2CrNiMoN22-9-3 eine deutlich feinere Struktur als für die Werkstoffe mit erhöhtem Ferritgehalt (siehe Abbildung 63). Dies resultiert auch aus den fein verteilten austenitischen Inseln innerhalb der ferritischen Matrix welche für zusätzliche Duktilität sorgen (vgl. Abbildung 43). Im Bruchbild des Werkstoffes X2CrNiMoN22-5-1,5, der im Schweißzustand gute Kerbschlagwerte aufweist sind neben einer feinverzweigten Wabenstruktur auch Bereiche erkennbar, die auf einer größeren Fläche (~10-15  $\mu\text{m}$ ) ablösen. Diese können mit grobem Ferritkorn in Verbindung gebracht werden. Ein ähnliches Verhalten zeigt der Auftragswerkstoff X2CrNiMoN24-6-3 der jedoch weniger starke Verformung der einzelnen Waben aufweist.





**Abbildung 63: Bruchflächen dreier laserauftragsgeschweißter Kerbschlag-Kleinproben gemäß DIN EN 14556, Probenlage quer zur Schweißrichtung; direktes Schweißgefüge; REM Aufnahmen; 1000x;**

## 5.5 Korrosionsuntersuchungen

Zur Charakterisierung der Auftragschichten hinsichtlich ihres Widerstandes gegenüber lokaler Korrosion kommen Summen-Stromdichte-Potentialkurven (SSdP) zum Einsatz. Auf Auslagerungsversuche wird verzichtet, da die gesamte Oberfläche der Probe getestet wird und diese dadurch entweder komplett aus Auftragsmaterial bestehen, oder die gesamte Oberfläche beschichtet sein müsste.

Für die Beständigkeit der phasenmäßig inhomogenen Beschichtung ist vor allem entscheidend, dass bis zum Substrat kein Bereich über die Schichtdicke korrodieren darf da dies zu raschem Bauteilversagen führen würde. Speziell der Widerstand gegenüber Lochkorrosion stellt ein entscheidendes Kriterium dar. Für die technisch relevante einlagige Beschichtung ist es daher sinnvoll, den Startpunkt und das Potential der Lochkorrosion abhängig von dem Medium zu ermitteln und mit einer Knetlegierung gleicher chemischer Zusammensetzung zu vergleichen.

Hierfür kommt eine Avesta-Zelle zum Einsatz, bei der die Gefahr einer Verfälschung des Messergebnisses durch Spaltkorrosion verhindert wird. Die Fläche aller getesteten Beschichtungen beträgt  $25 \times 25 \text{ mm}^2$ , was einem 11-spurigen Auftrag entspricht. Die kreisförmige Prüffläche, welche über eine Blende eingestellt ist, beträgt  $100 \text{ mm}^2$  mit einem Durchmesser der Prüffläche von 11,3 mm. Dies gewährleistet, dass mindestens sechs Einzelspuren und damit auch Wärmebehandlungsbereiche (siehe Abschnitt 5.3.2) Einfluss auf das Prüfergebnis nehmen.

Als Referenzwert für die Beständigkeit in 3m NaCl-Lösung bei 60°C und einer Scanrate von 0,08 mV/s weist der lösungsgeglühte Knetwerkstoff 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3;  $\delta/\gamma=50/50$ ) ein Durchbruchpotential  $U_D$  von  $1395 \pm 5$  mV vs. NHE, wobei  $U_D$  wird bei einer Stromstärke  $i$  von 0,1 mA/cm<sup>2</sup> bestimmt. Potentiale von über 1200 mV vs. NHE können zur Zersetzung von Wasser führen und sind daher nur bedingt aussagekräftig. Für höhere Potentiale gibt der Werkstoff in diesem Medium und dieser Temperatur als beständig. Die chemische Zusammensetzung der Werkstoffe ist in Tabelle 21 angegeben. Die Oberfläche aller Proben ist, sofern nicht anders beschrieben, mit SiC-Papier der Körnung 320 geschliffen. Alle Potentiale in mV beziehen sich auf die Normalwasserstoffelektrode (NHE).

Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Auftragspulver- bzw. Schichten auf den Verlauf der SSdP-Kurven gezeigt. Außerdem ist die Lage von Lochinitiations-Punkten in Abhängig von der Mikrostruktur von Interesse.

### 5.5.1 Einfluss der chemischen Zusammensetzung

Die  $PRE_N$  gibt an welcher Widerstand gegenüber Lochkorrosion sich aus der chemischen Zusammensetzung ergibt. Für korrosionsbeständige Stähle gilt jedoch dass ein Gefüge das frei von Ausscheidungen ist vorliegen muss. Speziell intermetallische Ausscheidungen setzen die Korrosionsbeständigkeit lokal herab. Mögliche Ausscheidungen sind in Abschnitt 2.3.4 beschrieben. Auch spielt der Verteilungskoeffizient, also die Konzentrationsverteilung der Elemente zwischen Ferrit und Austenit eine wichtige Rolle. Durch unterschiedliche Löslichkeiten der substituierenden sowie der interstitiellen Elemente in der jeweiligen Phase zeigen diese auch eine unterschiedliche Korrosionsbeständigkeit. Dies bedeutet dass die Wirksumme  $PRE_N$  eigentlich nur phasenspezifisch ihre Gültigkeit besitzt, was jedoch in der praktischen Anwendung aufgrund der fehlenden Möglichkeit dies zu messen in der Regel nicht berücksichtigt wird. Im Abschnitt 5.3.5, „Chemische Zusammensetzung der Mikrostruktur“, wird für den Werkstoff X2CrNiMoN22-5-3 beschrieben, dass die vorliegenden Auftragschichten für die Elemente welche Einfluss auf die  $PRE_N$  nehmen ein sehr unterschiedliches Verhalten zeigen. Die substituierenden Elemente Cr und Mo verhalten sich bei rascher Abkühlung aus der Schmelze aufgrund ihres großen Atomdurchmessers und guter Löslichkeit in beiden Phasen träge. Dies führt zu Verteilungskoeffizienten nahe 1. Das interstitiell eingelagerte Element N hingegen diffundiert sehr rasch in den

Austenit, wo es eine deutlich höhere Löslichkeit besitzt. Dies führt im beschriebenen Fall zu einem Verteilungskoeffizienten von 0,15. Jedoch befindet sich abhängig von der Lage innerhalb der Auftragschweißung nicht der gesamte Stickstoff in Lösung, sondern bildet Nitride des Typs CrN innerhalb der ferritischen Matrix.

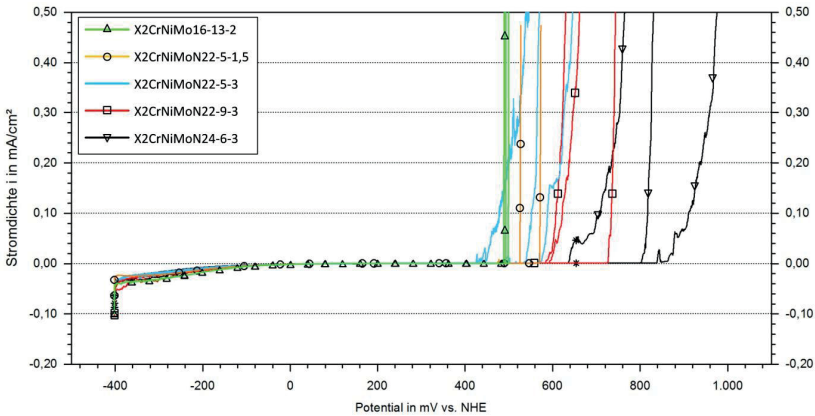
Neben der phasenspezifischen Verteilung der Legierungselemente spielt bei der Untersuchung verschiedener Schweißwerkstoffe auch der absolute prozentuale Anteil von Chrom und Molybdän im Stahl eine wichtige Rolle. Abbildung 64 zeigt die Summen-Stromdichte-Potentialkurven (SSdP) fünf verschiedener verschweißter Legierungen. Die chemische Zusammensetzung der im Anschluss an den Schweißprozess abgefrästen Schichten bei 1 mm Schichtdicke ist in Tabelle 19 im Anhang gegeben.

Auftragsschichten des austenitischen Werkstoffes X2CrNiMoN16-13-2 liegen mit einer  $PRE_N$  von 24,0 bei einem Durchbruchpotential  $U_D$  von 488 bzw. 502 mV vs. NHE. Mit einer leicht höheren  $PRE_N$  von 27,8 liefert der am niedrigsten legierte Duplexwerkstoff X2CrNiMoN22-5-1,5 Werte von 531 bzw. 564 mV vs. NHE. Für den Werkstoff X2CrNiMoN22-5-3 liegt  $U_D$  für drei durchgeführte Messungen zwischen 440 und 600 mV (siehe Abbildung 64) in einem relativ breiten Streuband. Grund hierfür sind möglicherweise die im Vergleich zu den anderen Werkstoffen etwas größeren Poren in der Auftragschicht (siehe Tabelle 22). Diese können Schwachstellen in der Passivschicht darstellen. Der Werkstoff besitzt über seine chemische Zusammensetzung ein Cr/Ni-Äquivalent von 3,44 und eine  $PRE_N$  von 34,8.

Der in Bezug auf die nominelle Korrosionsresistenz mit einer  $PRE_N$  von 34,3 nahezu identische Werkstoff X2CrNiMoN22-9-3 zeigt ein Durchbruchpotential von 600 bis 740 mV. Der auf 9 Gew.-% erhöhte Nickelanteil führt zu einem Cr/Ni-Äquivalent von 2,25. Dies verschiebt das Phasengleichgewicht stark hin zum Austenit, was im Primärgefüge zu einem nahezu ausgeglichenen Phasenverhältnis führt (siehe Abschnitt 5.3.3).

Ein auf 24 Gew.-% gesteigerter Cr-Anteil führt bei der Legierung X2CrNiMoN24-6-3 zu einem Durchbruchpotential mit breiterer Streuung zwischen 720 und 920 mV (blauer Bereich). Eine Übersicht aller gemessenen Potentiale der einzelnen Auftragschichten befindet sich im Anhang, Tabelle 27. Alle Beschichtungen besitzen einen breiten Passivbereich mit einer geringen Stromdichte von unter 0,001 mA/cm<sup>2</sup>.

Als Referenzwerte für die Einordnung der Korrosionsbeständigkeit dient neben dem Standard-Duplexstahl 1.4462 mit einem Durchbruchpotential von 1395 mV der austenitische Standardwerkstoff 1.4301 mit  $U_D$  von 320 mV.



**Abbildung 64: Summen-Stromdichte-Potential Kurven der austenitischen Auftragsschicht und vier verschiedener DSS-Auftragsschweißwerkstoffe**

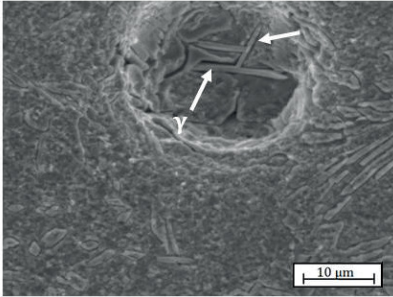
Einflussfaktoren auf das Durchbruchpotential sind neben der ortsspezifischen chemischen Zusammensetzung auch Schichtdefekte wie Poren oder Lunker. Die sehr homogene nahezu komplett defektfreie austenitische Auftragsschicht X2CrNiMoN16-13-2 erreicht trotz der deutlich geringeren nominellen Korrosionsbeständigkeit ( $PRE_N$  24,0) Werte im Streuband der Duplexbeschichtung X2CrNiMoN22-5-3 ( $PRE_N$  34,8). Als Hauptgrund hierfür wird die höhere Anzahl und Größe von Poren in der Duplexschicht angenommen. Dort kann die Oberfläche aufgrund einer Sauerstoffverarmung und eines Absenkens des pH-Werts im Loch nicht ausreichend schnell repassivieren. Außerdem liegen in diesem Werkstoff sehr große Ferritkörner mit intragranularen Nitrid-Ausscheidungen vor. Diese Ferritkörner besitzen, auch durch das in den Nitriden gebundene Chrom, eine geringere Korrosionsresistenz in der Matrix. Bei einsetzender Korrosion bilden diese Bereiche also Schwachstellen welche über den gesamten ferritischen Bereich aufgelöst werden können. Bei einem feinkörnigen Gefüge, wie es der Werkstoff X2CrNiMoN22-9-3 aufweist, liegen Ferrit und Austenit nahe aneinander. Der Austenit besitzt durch den darin gelösten Stickstoff eine höhere Korrosionsbeständigkeit. Er wirkt bei beginnender Lochkorrosion als eine Art Barriere.

**Tabelle 14: Einfluss der chemischen Zusammensetzung und der Mikrostruktur auf das Lochkorrosionspotential; Ferritgehalt  $\delta$  in Vol.-%, Austenitgehalt  $\gamma$  in Vol.-%, Wirksumme  $PRE_N$ , Auftreten von Nitriden des Typs CrN**

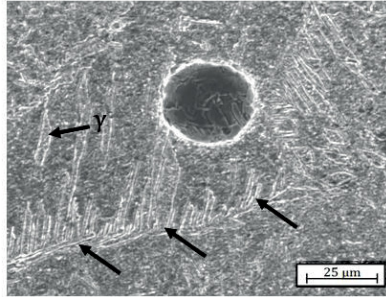
| Schichtwerkstoff  | $\delta$ | $\gamma$ | $PRE_N$ | CrN  | Lochkorrosionspotential |
|-------------------|----------|----------|---------|------|-------------------------|
| X2CrNiMo16 13 2   | 0        | 100      | 24,0    | nein | 488 bis 502 mV vs. NHE  |
| X2CrNiMoN22 5 1,5 | 75       | 25       | 27,8    | Ja   | 531 bis 564 mV vs. NHE  |
| X2CrNiMoN22 5 3   | 69       | 31       | 34,8    | ja   | 478 bis 587 mV vs. NHE  |
| X2CrNiMoN22 9 3   | 45       | 55       | 34,3    | nein | 606 bis 733 mV vs. NHE  |
| X2CrNiMoN24 6 3   | 79       | 21       | 37,3    | ja   | 708 bis 909 mV vs. NHE  |

Wie wichtig der Austenit ist, zeigt sich auch beim Werkstoff X2CrNiMoN22-5-1,5. Dieser Werkstoff scheidet zum Einen aufgrund des niedrigeren N-Gehalts weniger Chromnitride CrN aus, zum Anderen besitzt das Gefüge einen höheren Anteil an Austenit bei geringerer maximaler Ferrit-Korngröße. Auch hier kommt es zunächst zur Auflösung des Ferrits. Der Austenit ragt aus der teilweise aufgelösten Matrix heraus (Abbildung 65). Dies ist der Grund dafür, dass der Werkstoff trotz eines niedrigeren Mo und N Gehalts ein ähnliches Durchbruchpotential wie der Werkstoff X2CrNiMoN22-5-3 aufweist. Ähnliche Beobachtungen konnten von Lothongkum et al. [206] gemacht werden. Sobald der Stahl einen N-Gehalt von 0,04 Gew.-% aufweist steigt der Korrosionswiderstand und das Lochfraßpotential stark an. Bei einer weiteren Steigerung des N-Gehalts verbleiben die Werte in gewissen Grenzen jedoch auf demselben Niveau. Dies kann dort gut mit der Phasenspezifischen  $PRE_N$  erklärt werden, da sich der Stickstoff nahezu ausschließlich im Austenit befindet, welcher hierdurch stärker korrosionsbeständig wird. Der Ferrit hingegen besitzt bei steigendem Stickstoffgehalt noch dieselbe Korrosionsbeständigkeit, was sich auch für die auftragsgeschweißten Schichten bestätigt.

Mit der höchsten  $PRE_N$  der Auftragsschichten von 37,3 weist der Werkstoff X2CrNiMoN24-6-3 das höchste Durchbruchpotential auf. Die stark schwankenden Werte deuten auch hier darauf hin, dass die Mikrostruktur einige Fehlstellen aufweist. Durch den hohen Ferritgehalt in der Schicht verringern auch hier Nitride die Korrosionsbeständigkeit. Jedoch führt der hohe Legierungsgehalt an Cr, Mo und N zu einer widerstandsfähigen Passivschicht welche erst bei hohen Potentialen lokal aufgelöst und nicht repassiviert werden kann.



**Abbildung 65: Korrodierte Oberfläche X2CrNiMoN22-5-1,5; Messung in Avestazelle; REM-Aufnahme; Oberfläche geschliffen 320 SiC**



**Abbildung 66: Übersicht der Abbildung 65**

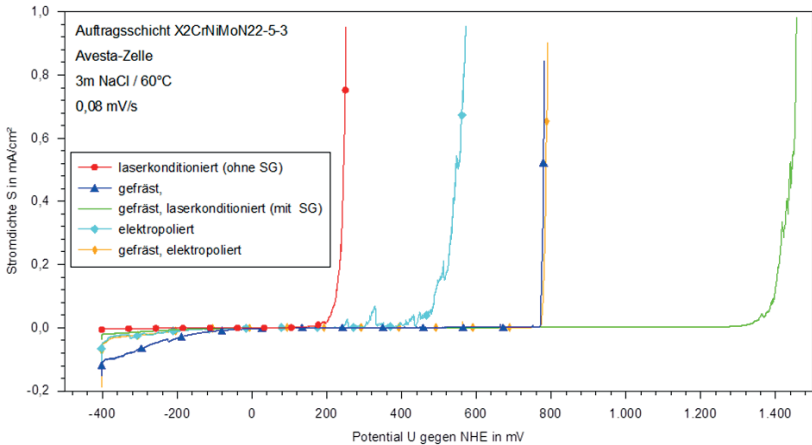
Bei allen Beschichtungen mit Cr/Ni-Äquivalenten von über drei ist zu beobachten, dass die Startpunkte der Lochkorrosion hauptsächlich nicht innerhalb der großen Ferritkörner liegen, sondern eher an deren Rändern oder an Fehlstellen im Gefüge. Das aufgrund der sehr raschen Abkühlung ausgeschiedene CrN im Ferrit führt durch seine geringe Größe nicht zwangsläufig zu Initiationsstellen für Lochkorrosion. Wie von Omura et al. [191] beschrieben stellen eher die durch Diffusion an N verarmten Randbereiche des Ferrits Initiationsstellen dar.

### 5.5.2 Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit

Die laserauftragsgeschweißten Schichten besitzen im Ausgangszustand eine wellige und raue Oberfläche, an der sich teilweise agglomerierte Pulverpartikel befinden (vgl. Abbildung 36). Im technischen Einsatz ist eine solche Oberfläche, auch aufgrund einer teilweisen Oxidation infolge ungenügender Schutzgasabschirmung während und nach dem Schweißprozess, nicht geeignet. Für die Versuche in Abschnitt 5.5.1 wurde die Oberfläche jeweils abgefräst und anschließend geschliffen. Nachfolgend werden weitere Endoberflächen bezüglich ihres Korrosionswiderstandes betrachtet. In Abbildung 67 sind die Stromdichte-Potentialkurven fünf variierender Endoberflächen für die beschriebene Prüfung gemäß Abschnitt 4.3.4 dargestellt. Eine Übersicht aller Ruhepotentiale vor und nach der Messung sowie des Durchbruchpotentials  $U_D$  gibt Tabelle 27 im Anhang.

Mit dem niedrigsten Durchbruchpotential von 225 mV vs. NHE zeigt die nicht mechanisch nachbearbeitete und ohne Schutzgas (SG) laserkonditionierte Oberfläche das schlechteste Ergebnis. Zwar bewirkt die Laserbehandlung durch den

Umschmelzprozess ein deutliches Herabsetzen der Oberflächenwelligkeit und – Rauigkeit, jedoch ist die Korrosionsbeständigkeit ungenügend. Grund hierfür ist vor allem die starke Oxidation der Oberfläche und oberflächennaher Bereiche.

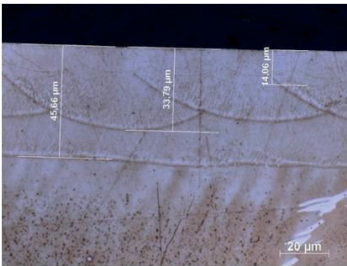


**Abbildung 67: Stromdichte-Potential-Kurven auftragsgeschweißter Schichten mit verschiedenen Endoberflächen, eingezeichnet ist das Streuband der gefrästen und geschliffenen Proben des Werkstoffes X2CrNiMoN22-5-3**

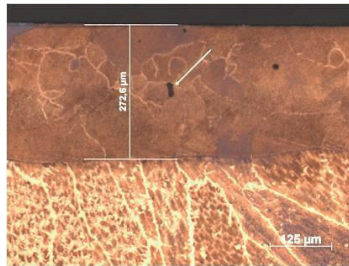
Abbildung 69 zeigt den Querschnitt der laserkonditionierten Oberfläche. Die Einschmelztiefe beträgt ca. 0,3 mm und in der Randschicht stellt sich ein nahezu vollständig ferritisches Gefüge ein. Vereinzelt sind austenitische Zeilen erkennbar. Durch die fokussierte Laserstrahlung und den raschen Vorschub (Parameter gemäß Tabelle 26 im Anhang) ergeben sich sehr hohe Abkühlraten welche zu einer nahezu vollständigen Unterdrückung der  $\delta/\gamma$ -Umwandlung führen. Neben einigen Verunreinigungen innerhalb der Schicht (siehe Abbildung 69) ist besonders die Oberfläche oxidiert. Dort ist die Passivschicht stark gestört und ein Repassivieren wird durch chromverarmte Bereiche erschwert was zu einem niedrigen Durchbruchpotential führt.

Das Elektropolieren der mechanisch unbearbeiteten Oberfläche bewirkt ein deutliches Heraufsetzen des Durchbruchpotentials auf 487 mV vs. NHE. Durch den Einsatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4$  als Elektrolyt [207] wird zum Einen die während des Schweißprozesses entstandene Oxidschicht aufgelöst und zum Anderen die Oberfläche leicht abgetragen. Der Abtrag bewirkt, dass die Zahl möglicher Ansatzpunkte für Lochkorrosion verringert wird. Außerdem ist die technische Nutzbarkeit von Bauteilen durch die glattere Oberfläche erhöht.

Bei höheren und nahezu identischen Werten für  $U_D$  liegen auftragsgeschweißte Schichten mit den Endoberflächen „gefräst“ und „gefräst, elektropoliert“. Bei beiden Kurven steigt die Stromdichte ab einem Potential von 775 mV rapide bis zu Durchbruchpotential von 778 mV an. Ab einem Potential von 775 mV kommt es hier zur selektiven Zerstörung der Passivschicht bei gleichzeitig stark behinderter Repassivierung. Als Grund hierfür wird vermutet, dass durch einen leichten Angriff der Werkstückoberfläche und einem leichten Materialabtrag in Mikrospalten hierdurch Poren geöffnet werden. Innerhalb dieser Poren schreitet die Metallauflösung aufgrund einer raschen Sauerstoffverarmung sehr schnell voran.



**Abbildung 68:** Laserkonditioniert unter Schutzgas, Querschliff; Werkstoff X2CrNiMoN22-5-3; Lichtenegger&Blöch /30s/ RT



**Abbildung 69:** Laserkonditioniert ohne Schutzgas, Querschliff; Werkstoff X2CrNiMoN22-5-3; Lichtenegger&Blöch /30s/ RT



**Abbildung 70:** Makroaufnahme der nach dem Schweißen elektropolierten Probe



**Abbildung 71:** Makroaufnahme gefrästen und elektropolierten Probe



Durch den Fräsprozess kommt es also vermutlich zu einer Art Verschleißung oberflächennaher Poren was das Durchbruchpotential dieser Proben stark erhöht. Jedoch kommt es nach Öffnen der Poren zu einer rasch voranschreitenden Lochkorrosion die im Einsatz mit großer Wahrscheinlichkeit zum Bauteilversagen führen würde.

Mit einem Wert für  $U_D$  von 1396 mV liegt die dreifach unter Schutzgasabschirmung laserkonditionierte Oberfläche im Bereich der lösungsgeglühten Knetlegierung. Über drei Einzelschritte wird mit Einschmelztiefen von 45, 33 und 14  $\mu\text{m}$  neben einem Glättungseffekt der Oberfläche auch eine homogene Mikrostruktur ohne Fehlstellen erzeugt (Abbildung 68). Einzelne Phasen sind metallographisch nicht nachzuweisen. Jedoch belegen Diffraktogramme der polierten Schicht dass eine rein ferritische Gitterstruktur vorliegt. Die rasche Abkühlung führt vermutlich auf der gesamten Oberfläche zu einer sehr homogenen Elementverteilung. Es kann also nicht zur selektiven Auflösung einer Phase kommen.

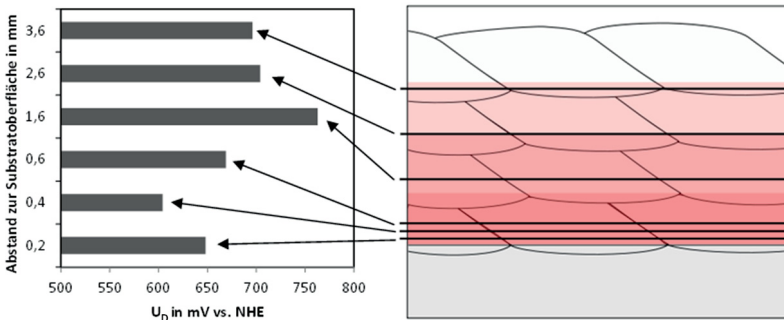
### 5.5.3 Einfluss der Wärmebehandlung

Auch der Einfluss einer lokalen oder globalen Wärmebehandlung des Schichtverbundes wurde anhand des Auftragswerkstoffes X2CrNiMoN22-5-3 analysiert. Wie bereits in Abschnitt 5.3.2 erläutert stellen sich in der Schicht Zonen unterschiedlicher Wärmebehandlung ein. In Zone [A] liegt ein rasch abgekühltes Gefüge mit groben Ferritkorn, Korngrenzen-Austenit sowie im Ferrit ausgeschiedenen Nitriden vor. In Zone [B] führt die Wärmebehandlung der darauffolgenden Spur zu einem ausscheidungsreichen ferritisch-austenitischen Gefüge. Durch die geringe Spurbreite von 2 mm kann über die zur Verfügung stehende Messzelle nur eine mittlere Korrosionsbeständigkeit aller Gefügestrukturen im einschichtigen Aufbau analysiert werden.

Bei mehrlagigen Beschichtungen kommt es zu Mehrfachwärmebehandlungen der darunter liegenden Spuren bzw. Schichten. Im Fall einer 4-lagigen Beschichtung wird die unterste Schicht dreifachen Wärmebehandlung unterzogen (Abbildung 72, rechts). Nach mechanischem Abtrag liefern die jeweiligen Schichten unterschiedliche Ergebnisse für  $U_D$  zwischen 603 und 762 mV vs. NHE (Abbildung 72, links). Die Schichtstufen mit Abständen zur Substratoberfläche von 0,2 mm, 0,4 mm und 0,6 mm befinden sich innerhalb der ersten Lage. Durch die darauffolgenden Schichten kommt es zu einer dreifachen Wärmebehandlung die sich durch die zusätzliche Wärmezufuhr positiv auf die Phasenverteilung auswirkt. So verkleinert sich die Zone [A] und ein Teil der Nitride löst sich auf. Jedoch liegt nahe am Substratmaterial die größte Durch-

mischung der Legierungselemente mit dem Substrat vor. Trotz des geringen Aufschmelzgrades kommt es besonders bei 0,2 und 0,4 mm Abstand zu einer graduellen Anreicherung von C und einer Verringerung der Gehalte an Cr und N und dadurch einem geringeren Widerstand gegen Lochkorrosion. Die chemische Zusammensetzung der einzelnen Schichtstufen befindet sich im Anhang (Tabelle 20).

Die weiter vermessenen Schichtstufen bei 1,6 mm, 2,6 mm und 3,6 mm Abstand zur Substratoberfläche besitzen eine nahezu konstante chemische Zusammensetzung. Hier besitzt hauptsächlich die jeweilige Position innerhalb der Lage sowie die dortige Wärmebehandlung Einfluss auf das Durchbruchpotential. Der höchste Wert für  $U_D$  liegt mit 762 mV bei 1,6 mm. Die darüber liegenden Schichtstufen wurden jeweils nur einmal zusätzlich wärmebehandelt. Hier führt die rasche Abkühlung zu einem hohen Ferritanteil und einem geringeren Durchbruchpotential.



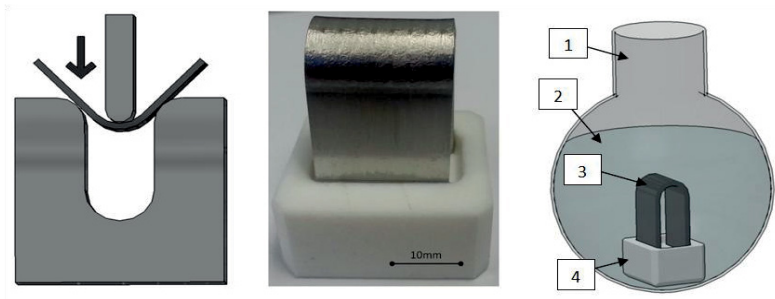
**Abbildung 72: Abhängigkeit der Korrosionsbeständigkeit in mehrlagigen Beschichtungen von dem Abtrag, links: Durchbruchpotentiale i.A. des Abstandes zur Substratoberfläche [208], rechts: schematisches Wärmebehandlungsschaubild**

Neben einer Wärmebehandlung während des Schweißprozesses besteht auch die Möglichkeit den gesamten Schichtverbund, also das Bauteil, einer Wärmebehandlung zu unterziehen. Durch eine solche Lösungsglühung, abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Werkstoffes zwischen 1030 und 1150 °C, wird auch die Mikrostruktur von DSS Knetlegierungen eingestellt. Im vorliegenden Fall wurden die Proben 1 h bei 1050 °C geglüht und anschließend in Wasser abgeschreckt. Die Mikrostruktur ist bei einem Phasenverhältnis von 68/32 sehr homogen. (siehe Abbildung 42, rechts). Bei der Prüfung des Loch-

korrosionswiderstandes ergibt sich ein Durchbruchpotential von ca. 1420 mV. Dies entspricht in etwa dem Wert der geprüften Knetlegierung 1.4462. Dies bedeutet, dass im Gegensatz zu den Beobachtungen von Fouquet et al. [3] durch eine nachträgliche Wärmebehandlung der Auftragsschicht ein ebenso guter Widerstand gegenüber Lochkorrosion erzielt werden kann wie für Knetlegierungen gleicher chemischer Zusammensetzung.

### 5.5.4 Spannungsrissskorrosion

Die Prüfung der Spannungsrissskorrosionsbeständigkeit erfolgt an zweilagig auftragsgeschweißten Schichten welche mechanisch durch Abfräsen vom Substratmaterial getrennt werden. Die Proben besitzen eine Größe von  $2 \times 20 \times 60 \text{ mm}^3$ . Zur Verwendung kommen U-förmige Biegeproben nach ASTM G30-97 mit einem mittleren Biegeradius von 7,5 mm (siehe Abbildung 73). Mit der Verformung von ca. 15 % stellt sich in der Randfaser eine Spannung im Bereich der Zugfestigkeit des Werkstoffes ein (siehe Abschnitt 5.4.1). Nach der Umformung wird die Probe in einer PTFE-Form gemäß Abbildung 73, mitte, fixiert. Als Medium kommt kochende 25%ige Natriumchlorid Lösung zum Einsatz, die mit Phosphorsäure angesäuert ist (pH-Wert von 1,5).



**Abbildung 73: Prüfung der SpRK-Beständigkeit auftragsgeschweißter DSS-Schichten; links: Stempel und Matrize zur Verformung der Probe; mitte: eingespannte Probe vor der Prüfung; rechts: schematische Darstellung des Versuchsaufbaus (1) Glaskolben; (2) kochende angesäuerte 25%ige NaCl-Lösung (pH-Wert 1,5) als Prüfmedium; (3) eingespannte Probe; (4) Probenhalter aus PTFE [209]**

Der austenitische Werkstoff 1.4301 dient als Referenzwert für die Versuche. Der Werkstoff zeigt nach ASTM G123 mit den verwendeten Versuchsparametern nach ein bis sechs Tagen Spannungsrissskorrosion. Bei den durch-

geführten Auslagerungen versagte der Werkstoff nach 4 Tagen. Die Risse weisen einen auffächernden interkristallinen Verlauf auf.

Bei der Prüfung des austenitischen Auftragswerkstoffes X2CrNiMo16-13-2 ergibt sich eine Dauer von sieben Tagen bis zum Versagen. Aus Abbildung 76, rechts, ist ersichtlich dass sich ein feines interkristallines Rissnetzwerk bildet.

Bei allen Proben der Duplex-Beschichtungen konnte nach der maximalen Versuchsdauer von 42 Tagen kein Versagen festgestellt werden (Tabelle 15). Lediglich eine Probe des Werkstoffes X2CrNiMoN22-5-1,5 wies nach metallographischer Untersuchung innenliegende Risse auf (Abbildung 74). Diese sind auf teilweise inkohärente Spur- und Schichtübergänge zurückzuführen. Durch ungenügende Schutzgasabschirmung weist die Oberfläche Schweißoxide auf, welche bei Verformung spröde reagieren. Diese Probe versagte ebenfalls nicht, da die Risse innerhalb der Schicht nicht in Kontakt zum Medium kamen. Die weiteren zweiphasigen Proben zeigten keinerlei innenliegende Risse im Querschliff. Jedoch befinden sich bedingt durch den Auftragsprozess auch Bereiche mit grobem Ferritkorn und intragranularen Nitriden an der Probenoberfläche (Abbildung 75). In den Randbereichen der Flachproben kommt es durch die plastische Verformung zu einer leichten Aufwölbung welche in den dortigen Bereichen die Spannungsverteilung beeinflusst (siehe Randbereich in Abbildung 75). Auch dort weisen die Proben keine Anzeichen von Spannungsrisskorrosion auf. Weiter konnte bei den Werkstoffen X2CrNiMoN22-5-1,5 und X2CrNiMoN22-5-3 leichte Spaltkorrosion an den Klemmstellen zwischen PTFE-Form und Probe festgestellt werden. Deshalb steigt der pH-Wert nach den 6 Wochen von 1,5 auf 2,5. Dieser Anstieg wird nach ASTM G123 toleriert.

**Tabelle 15: Beständigkeit verschiedener zweilagiger Auftragschweißungen gegenüber Chlorid-induzierter Spannungsrisskorrosion gemäß ASTM G123 in kochender angesäuertes 25%iger NaCl-Lösung (pH-Wert 1,5)**

| Schichtwerkstoff  | SpRK | Dauer | $\delta$ in Vol.-% <sup>a</sup> | Anmerkung                                 |
|-------------------|------|-------|---------------------------------|---|
| X2CrNiMo16 13 2   | Ja   | 7 d   | 0                               | Feines Rissnetzwerk (interkristallin)     |
| X2CrNiMoN22 5 1,5 | Nein | 42 d  | 53                              | Innenliegende Risse (Anbindung Schichten) |
| X2CrNiMoN22 5 3   | Nein | 42 d  | 65                              |   |
| X2CrNiMoN22 9 3   | Nein | 42 d  | 29                              |   |
| X2CrNiMoN24 6 3   | Nein | 42 d  | 53                              |   |

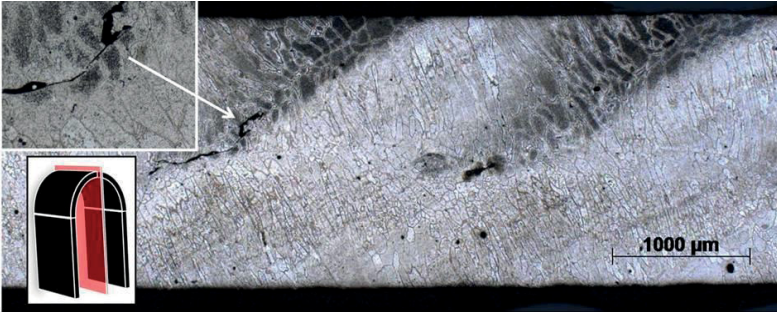


Abbildung 74: Querschliff einer 2-lagigen SpRK-Probe, Werkstoff X2CrNiMoN22-5-1,5; In der Vergrößerung ist ein Ablösen am Spurübergang aufgrund der starken plastischen Verformung erkennbar



Abbildung 75: Querschliff einer 2-lagigen SpRK-Probe mit Aufwölbung am Randbereich (links), Werkstoff X2CrNiMoN22-5-3; Einzelne Spuren und Grobkornbereiche deutlich erkennbar

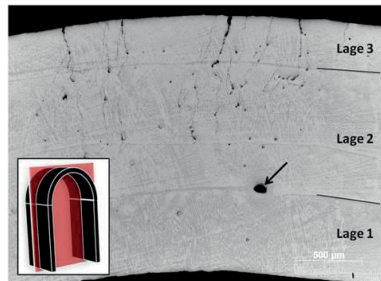
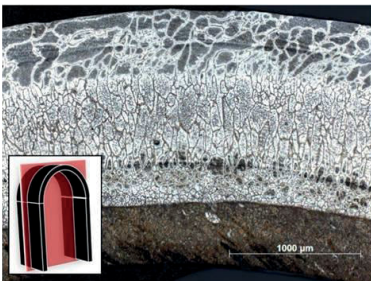


Abbildung 76: Längsschliff, links: 2-lagige SpRK-Probe, Werkstoff X2CrNiMoN22-5-3; unterschiedlich starke Ätzung der einzelnen Lagen und Gefügebereiche rechts: 3-lagige SpRK-Probe, Werkstoff X2CrNiMo16-13-2; Rissnetzwerk nach 7 Tagen Auslagerung

Die hohe Spannung in der Randschicht in Verbindung mit plastischer Verformung führt zu Gleiteffekten innerhalb des Ferrits, was lokal zu Depassivierungs-Effekten führen kann [98]. Deshalb sinkt die Beständigkeit vieler austenitischer Stähle in sehr aggressiven Prüfmedien wie kochender 44%iger MgCl-Lösung (154°C) infolge lokaler anodischer Auflösung und anschließender Wasserstoffaufnahme. Jedoch repassivieren die hier verwendeten Duplexstähle aufgrund des hohen Gehalts an Chrom in dem weniger aggressiven Medium Natriumchlorid schnell genug um Spannungsrisskorrosion zu verhindern. Hierbei verbessern wiederum Cr und Mo die Eigenschaften der Passivschicht, was jedoch unter den verwendeten Bedingungen nicht quantitativ vermessen werden kann, da alle Duplex-Beschichtungen im Test voll beständig sind.

## 5.6 Tribologisches Verhalten der Auftragsschichten

Zur Untersuchung des Widerstandes der erzeugten Auftragschweißungen in Tribosystemen des Gleit- und Strahlverschleißes stehen ein Stift-Scheibe-Versuch und ein Prüfstand zur Messung des Strahlverschleißes zur Verfügung (S.88). Der Reibkoeffizient ist speziell für Lagerwerkstoffe im Festkörperkontakt von Bedeutung. Hierzu erfolgt die Prüfung im Kugel-Scheibe-Tribometer. Das Verhalten der Beschichtungen in hydraulisch beanspruchten Komponenten unter dem Einfluss feststoffhaltiger Suspension wird über eine Strahlverschleißprüfung bewertet.

### 5.6.1 Reibkennwerte

Als Reibpaarungen dienen einlagige Beschichtungen die mit einer metallischen Kugel (100Cr6) gemäß den Parametern aus Abschnitt 4.3.5 gleitend beansprucht werden. In Abbildung 77 sind die Ergebnisse vier verschiedener Reibpaarungen, darunter auch der austenitischen Referenz-Beschichtung (X2CrNiMo16-13-2), graphisch aufgetragen.

Der vollständig austenitische Werkstoff X2CrNiMo16-13-2 zeigt nach einem kontinuierlichen Anstieg des Reibkoeffizienten bei 5 m einen starken Abfall auf einen Wert von 0,35. Nach einem starken Anstieg bis etwa 12 m Strecke verbleibt der Reibkoeffizient bei einem Wert um 0,5 mit fallender Tendenz.

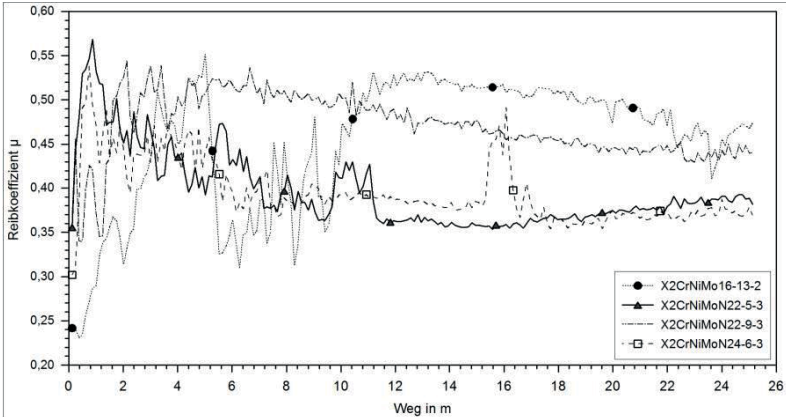


Abbildung 77: Reibkoeffizient  $\mu$  verschiedener Beschichtungen in Abhängigkeit des zurückgelegten Weges, Trockenlauf; Oberfläche geschliffen (SiC 600), Spurradius 20 mm; 100 U/min, Stempelgewicht 1,144 kg

Keine der Reibpaarungen zeigte im Versuchsverlauf einen Schichtausfall. Die Verschleißspuren zeigen lediglich durch Abrasion hervorgerufene Verschleißschäden. Besonders die Beschichtungen mit einem niedrigen Austenitanteil haben nach der Prüfung eine stark zerrüttete Oberfläche (Abbildung 78, links). Der Werkstoff X2CrNiMoN22-9-3 weist mit seinem höheren Austenitanteil eine glattere und weniger zerrüttete Oberfläche auf, was möglicherweise durch Kaltverfestigung im Material hervorgerufen wird (Abbildung 78, rechts).

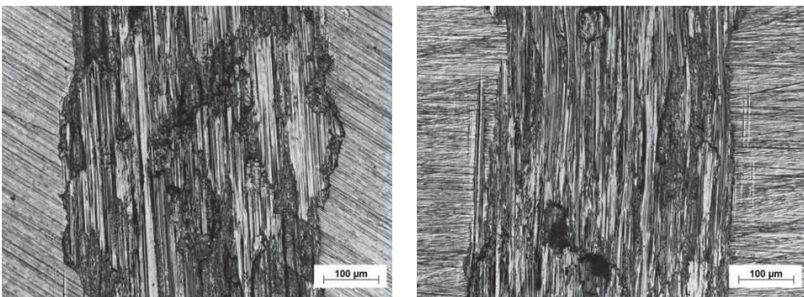


Abbildung 78: Draufsicht Verschleißspur; links: Auftragsschicht des Werkstoffes X2CrNiMoN24-6-3 mit stark zerrütteter Oberfläche; rechts: Auftragsschicht des Werkstoffes X2CrNiMoN22-9-3; deutlich geringere Ausbruchdichte; REM-Aufnahmen

Nach einer Einfahrstrecke von ca. 4 m liefert der Duplexwerkstoff X2CrNiMoN22-9-3 einen Reibkoeffizienten um 0,5 und fällt darauf kontinuierlich auf Werte im Bereich der austenitischen Beschichtung. Die ferritisch-austenitischen Legierungen X2CrNiMoN22-5-3 und X2CrNiMoN24-6-3 fallen

nach einer Einfahrstrecke von 0,5 bei 5 m auf unter 0,45 bei 25 m. Hier zeigt sich dass der höher Ni-legierte Duplex-Werkstoff mit einem größeren Austenit-Anteil, zu Beginn der Messung ebenso wie die rein austenitische Beschichtung einen niedrigen Reibkoeffizienten besitzt. Die überwiegend ferritischen Beschichtungen besitzen einen nahezu identischen Verlauf der sich bei einem Reibkoeffizienten von 0,37 einpendelt. Lediglich einige Spitzen (z.B. bei 16 m) sind zu erkennen, welche auf aufgestautes Abtragsmaterial und deren Überfahren zurückzuführen ist.

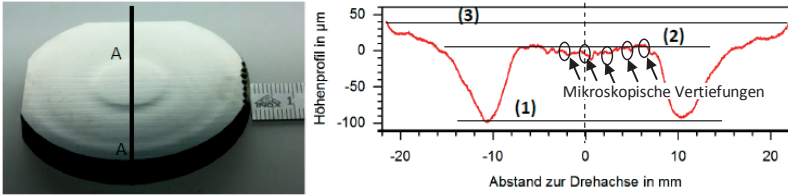
### 5.6.2 Abrasionsverhalten

Für den Einsatz der Beschichtungen in durchströmten Bereichen von Bauteilen spielt der Abrasionswiderstand eine entscheidende Bedeutung. Als durchströmendes Medium kommt eine mit Suspension aus Wasser und Abrasivstoffen zu Einsatz. Wichtige Einflussgrößen auf das Abrasionsverhalten stellen Suspensionsgeschwindigkeit, Anstrahlwinkel, Abrasivkornhärte sowie Partikelgröße dar. In der verwendeten Prüfapparatur wird Quarzmehl-Suspension ( $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) mit einer Feststoffkonzentration von 30 g/l und einer Geschwindigkeit von 25 m/s lotrecht auf die rotierende Probe geleitet. Die Oberfläche der Beschichtungen ist geschliffen (320er SiC). Aus den Parametern der Versuche wird die energiebezogene Verschleißrate gemäß Abschnitt 4.3.5 berechnet. Diese ist ein Maß für den Widerstand des Werkstoffes gegenüber hydroabrasivem Verschleiß.

Die Abbildung 79, links, zeigt eine beschichtete Probe nach der Prüfung. Im Höhenprofil (Abbildung 79, links, Schnitt A-A) ist der Radius der Verschleißspur um die Rotationsachse mit 10mm zu erkennen. Die Tiefe der Verschleißspur, hier die Differenz zwischen Höhenlinie (1) und der Höhenlinie der ursprünglichen Oberfläche (3), beträgt im vorliegenden Fall ca. 140  $\mu\text{m}$ , wobei die Suspension neben der Spur weiteres Material abträgt. Es entsteht in der Mitte der Probe und ausserhalb des angeströmten Bereiches ein Plateau (2). Erst am Rand der Probe liegt ein Bereich mit der ursprünglichen Probenoberfläche vor (3).

Die Probenoberfläche besitzt neben dem makroskopischen Verschleiß auch mikroskopische Vertiefungen. Hier kann neben dem Spurübergang ein leicht erhöhter Verschleiß in Form einer lokalen Vertiefung beobachtet werden. In Abbildung 79 links sind diese Zonen als Linien erkennbar.

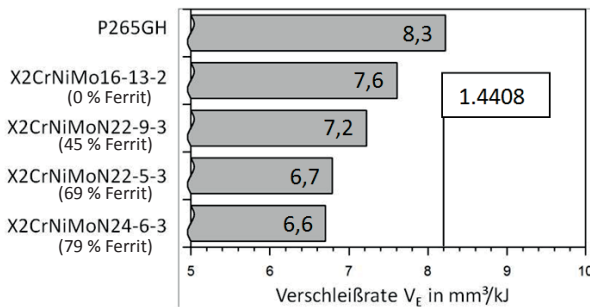




**Abbildung 79: Messung des hydroabrasiven Strahlverschleißes; Parameter gemäß Tabelle 28; links: Scheibe nach der Messung; Auftragswerkstoff X2CrNiMoN24-6-3; rechts: Oberflächenprofil im Schnitt A-A**

Diese mikroskopischen Vertiefungen am Spurübergang treten jedoch nur für die Beschichtungen mit hohem Ferritgehalt in Zone [A] (gemäß Abbildung 28) auf. Die Beschichtungen mit niedrigem Cr/Ni-Äquivalent und ohne grobem Ferritkorn am Spurübergang (X2CrNiMo16-13-2; X2CrNiMoN22-9-3) besitzen eine Oberfläche ohne diese mikroskopischen Höhenunterschiede.

Als Referenzwert für das Verschleißverhalten dient der austenitische Gusswerkstoff 1.4408 (GX6CrNiMo18-10) der unter den gegebenen Parametern eine energiebezogene Verschleißrate  $V_E$  von  $8,2 \text{ mm}^3/\text{kJ}$  aufweist [210]. Alle untersuchten Beschichtungen weisen eine höhere Verschleißbeständigkeit auf als der Referenzwerkstoff (Abbildung 80). Die beiden Beschichtungen mit hohem Austenitanteil (X2CrNiMo16-13-2; X2CrNiMoN22-9-3) zeigen einen geringeren Verschleißwiderstand als die Beschichtungen mit niedrigem Austenitanteil (X2CrNiMoN22-5-3; X2CrNiMoN24-6-3).

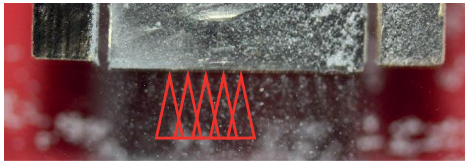


**Abbildung 80: Energiebezogene Verschleißrate  $V_E$  des Substratwerkstoffes P265GH sowie 1-lageriger Beschichtungen; Referenzwert 1.4408 bei  $8,22 \text{ mm}^3/\text{kJ}$ ; Suspension mit Quarzsand; Korngröße  $80 \mu\text{m}$ ; Anströmwinkel  $90^\circ$ ; Suspensionsgeschwindigkeit  $25 \text{ m/s}$ ; kinetische Gesamtenergie der Feststoffe  $31,25 \text{ kJ}$**

## 5.7 Möglichkeit zur Steigerung der Auftragsrate

Die in Abschnitt 4.2 beschriebene Beschichtungsanlage, welche mit einem 2 kW Nd:YAG Laser ausgestattet ist, erzielt Auftragsraten von maximal 0,5 kg/h. Im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit des Beschichtungsprozesses ist es notwendig diese Auftragsrate und besonders die Flächenleistung zu steigern. Hierfür kommt die Anlage, welche mit einem 6 kW Faserlaser und einem Laserscanner ausgestattet ist zum Einsatz.

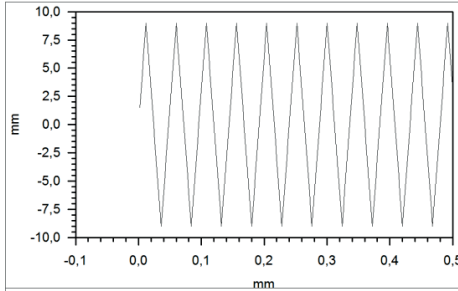
Der Schweißvorgang erfolgt prinzipiell analog zu dem von Toyserkani et al. [11] beschriebenen Prozess des lateralen Pulverauftragsschweißens. Die Spurbreite wird dabei von ca. 3 mm auf über 20 mm gesteigert. Dazu wird der ursprünglich runde Pulverfokus in einer angepassten Pulverdüse fächerartig aufgespalten und führt zu einem statistisch verteilten linienförmigen Strahl auf der Substratoberfläche. Die Abbildung 81 zeigt auströmende Partikel aus der Düse die sich in 14 einzelne Pulverstrahlen aufspalten, und somit die nahezu linienförmige Pulververteilung bilden.



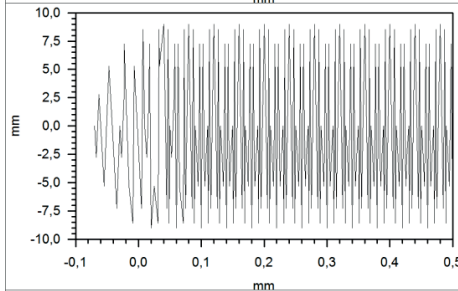
**Abbildung 81: Partikelverteilung am Austritt der Linien-Pulverdüse (ohne zusätzlichen Schutzgasstrom)**

Das benötigte linienförmige Schmelzbad kann durch pendeln des Laserstrahls quer zur Vorschubrichtung (entlang der z-Achse in Abbildung 20) erreicht werden. Diese Pendel-Bewegung durch den Laserscanner wird im Weiteren als ZIG-ZAG bezeichnet (vgl. Abbildung 82). Eine weitere Möglichkeit ein nahezu linienförmiges Schmelzbad zu erzeugen ist die sogenannte WOBBLE Bewegung. Dabei lenkt der Scankopf den Laserstrahl mit bis zu 100 Hz kreis- bzw. ellipsenförmig entlang des Linienfokus um und es entsteht ein rundes bzw. elliptisches Schmelzbad. Neben diesen dynamischen Einzelbewegungen stehen nahezu beliebig viele weitere Formen in der Software zur Verfügung, welche auch miteinander kombinierbar sind. Die maximale Ausdehnung der Scanbewegung beträgt dabei 20 mm quer zur Vorschubrichtung. In der Übersicht der einzelnen Scan-Strategien werden drei Konzepte beschrieben deren Charakteristika großen Einfluss auf das Beschichtungsergebnis besitzen (Abbildung 82).

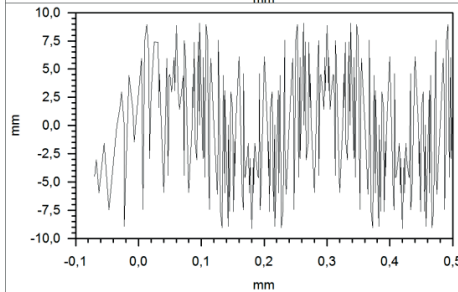
Vorschub + ZIGZAG  
 $v=2\text{mm/s}$   
 $v_{\text{ZIGZAG}}=1500\text{mm/s}$



Vorschub + Wobble  
 $v=2\text{mm/s}$   
 $f_w=100\text{Hz}$   
 $r_{w1}=0,2\text{mm}$   
 $r_{w2}=9,0\text{mm}$

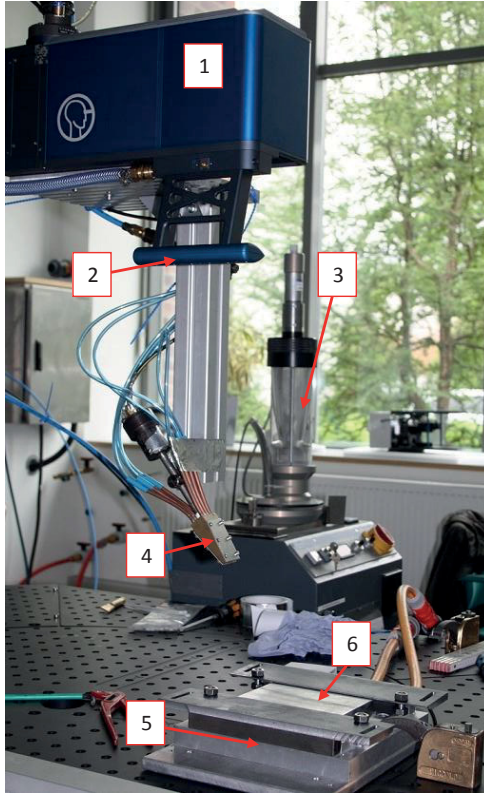


Vorschub + ZIGZAG  
 + Wobble  
 $v=2\text{mm/s}$   
 $v_{\text{ZIGZAG}}=1500\text{mm/s}$   
 $f_w=100\text{Hz}$   
 $r_{w1}=0,2\text{mm}$



**Abbildung 82: Verschiedene Scan-Strategien zur Erzeugung eines linienförmigen Schmelzbades**

Für die Versuche wird als Substratmaterial der unlegierte Druckbehälterstahl P265GH verwendet. Dieser liegt jeweils in Plattenform mit den Abmessungen  $150 \times 100 \times 15 \text{ mm}^3$  vor und als Zusatzwerkstoff dient der Pulverwerkstoff X2CrNiMoN22-5-3. Abbildung 83 zeigt den Aufbau der Schweißanlage. Der Strahl wird über den Scankopf (1) an die Bearbeitungsstelle geleitet und zum Schutz der Optiken gelangt Druckluft über einen Cross-Jet (2) zwischen Bearbeitungsstelle und Scanner. Im Hintergrund befindet sich der Pulverförderer (3) welcher das Zusatzmaterial mittels Gas-Strom zur Pulverdüse (4) leitet, wobei an der Pulverdüse der Strahl wie beschrieben zum Einen linienförmig aufgeweitet und zum Anderen durch die integrierte Schutzgasdüse fokussiert wird.



**Abbildung 83: Aufbau Schweißanlage mit Scan-Kopf (1), Cross-Jet (2), Pulverförderer (3), Pulverdüse mit integrierter Schutzgasdüse (4), wassergekühlter Aufspannvorrichtung (5) und Substratmaterial (6)**

Bei einer Maximalleistung von 6 kW beträgt der Fokusbereich mit der verwendeten 100  $\mu\text{m}$  Lichtleitfaser ca. 600  $\mu\text{m}$ . Die Beugungsmaßzahl der verwendeten Laseranlage ist nicht bekannt. Jedoch wird eine Schärfentiefe von  $\pm 20$  mm angenommen [211]. Neben der Erhöhung der Auftragsrate ( $\text{kg/h}$ ) soll über die verwendeten Scanparameter die Flächenleistung ( $\text{m}^2/\text{h}$ ) nahezu um den Faktor 10 erhöht werden, wobei die erzeugte Schmelzbadkontur  $19 \times 2$  mm<sup>2</sup> beträgt. In der Übersicht über die verwendeten Scanparameter ist zu beachten, dass sich die Laserbewegung bei der Strategie ZIGZAG aus Vorschub  $v_s$  und Scanspeed  $v_{\text{ZIGZAG}}$  zusammensetzt. Die Strategie WOBBLE stellt eine elliptische Relativbewegung zu  $v_s$  mit den Ellipsenradien  $r_{w1}$  und  $r_{w2}$  dar. Die Kombination beider Bewegungen setzt sich aus  $v_s$  und  $v_{\text{Rechteck}}$  einer an den Rändern

abgeflachten ZIGZAG Bewegung, sowie einer relativen Kreisbewegung mit Radius  $r_{W1}$  zusammen.

**Tabelle 16: Parameterbereiche der Beschichtungsversuche zur Ermittlung optimaler Parameter**

|                           |           |                             |            |
|---------------------------|-----------|-----------------------------|------------|
| Laserleistung $P_L$       | 3000 W    | Winkel Pulverdüse*          | 45°        |
| Vorschub $v_s$            | 2 mm/s    | Schweißrichtung             | schleppend |
| Defokussierung $\Delta f$ | 20 mm     | Schutzgas Pulverdüse        | Ar         |
| Scanspeed $v_{ZIGZAG}$    | 1500 mm/s | Vordruck $p_{PD}$           | 4 bar      |
| WOBBLE Frequenz $f$       | 100 Hz    | Volumenstrom $\dot{V}_{PD}$ | 5 NL/min   |
| WOBBLE Radius $r_{W1}$    | 0,2 mm    | Schutzgas Pulverförderer    | Ar         |
| WOBBLE Radius $r_{W2}$    | 9 mm      | Vordruck $p_{PF}$           | 2 bar      |
| Scanspeed $v_{Rechteck}$  | 1000 mm/s | Pulvermassenstrom $\dot{m}$ | 40 g/min   |

\* zur Werkstückoberfläche

Bei konventionellen Schweißvorgängen wird die Energieeinbringung häufig über die Streckenenergie beschrieben. Dies lässt sich auch auf scannerbasierten Laserschweißprozess übertragen. Jedoch ist es aufgrund der schnellen Bewegung des Strahls sinnvoll die durchschnittliche Streckenenergie zu bestimmen:

$$\overline{E}_S = \frac{P_{Laser}}{v} \quad (5.5)$$

Für die durchgeführten Versuche ergibt sich eine Streckenenergie  $\overline{E}_S$  von 1,5 kJ/mm. Dieser Wert liegt im Bereich einiger konventioneller Schweißprozesse und ist damit für Laserschweißprozesse dieser Art vergleichsweise hoch. Der vorliegende Prozess ist jedoch v.a. dadurch geprägt, dass die Energie relativ großflächig eingetragen wird. Um dies zu berücksichtigen kann die durchschnittliche Flächenenergie angegeben werden:

$$\overline{E}_F = \frac{P_{Laser}}{v \times b} \quad (5.6)$$

Mit:  $\overline{E}_S$  durchschnittliche Streckenenergie in kJ/mm

$\overline{E}_F$  durchschnittliche Flächenenergie in kJ/mm<sup>2</sup>

$P_{Laser}$  Laserleistung in kJ/s

$v$  Vorschub in mm/s

$b$  Breite des Schmelzbades in mm

Hieraus ergibt sich für  $\overline{E_F}$  ein Wert von  $0,75 \text{ kJ/mm}^2$ . Dieser Wert liegt deutlich unterhalb konventioneller Schweißprozesse.

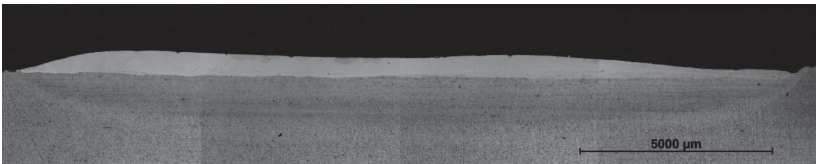
Die Komplexität des vorliegenden Scanner-gesteuerten Energieeintrages wird jedoch nicht durch die stark vereinfachende Begrenzung auf zwei Werte wiedergegeben. Die Auswirkungen dieser örtlich veränderlichen quasi-stationären zweidimensionalen Wärmequelle auf die Ausbildung eines Schmelzbades kann nur über FEM-Methoden sinnvoll berechnet werden. Die anschließenden Ausführungen beschreiben lediglich die Auswirkungen einzelner Parameter und stellen keinen Anspruch auf ein umfassendes Prozessverständnis dar.

Eine große Bedeutung für das laserbasierte Auftragsschweißen ist die Erzeugung des Schmelzbades, dessen Viskosität und der Verlauf von Strömungen. Im vorgestellten Projekt kommt es zur Erzeugung eines im zeitlichen Verlauf relativ begrenzten aber niedrig viskosen Schmelzbades in dem Strömungen durch die Überlagerung mehrerer Bewegungen beeinflusst werden.

Die Scanstrategie ZIGZAG liefert aufgrund eines Totpunktes bei der Richtungsumkehr der Laserstrahlung softwarebedingt einen starken Leistungsanstieg. Hierdurch ergibt sich an den Rändern der jeweiligen Auftragspuren ein tiefer Einbrand [212]. Jedoch zeigt die Überlagerung von Vorschub und einer elliptischen Wobble-Bewegung, welche zugleich das gesamte Schmelzbad abbildet, bessere Ergebnisse. Diese elliptische Wobble-Bewegung besitzt eine Breite (z-Richtung) von 19 mm und eine Höhe (x-Richtung) von 1,5 mm. Durch den rotierenden Energieeintrag kommt es zu einer Schmelze-Strömung in Drehrichtung der Wobble-Bewegung und einer Erstarrung am Schmelzbad-Rand. Daraus resultiert eine sehr ungleichmäßigen Schichthöhe an den beiden Schmelzbadrändern von bis zu 0,05 mm links und bis zu 1 mm rechts [212].

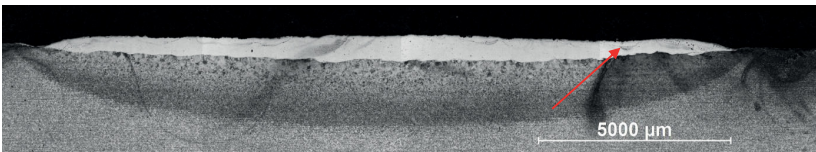
Eine für den Schmelze-Fluss homogenere Scanbewegung bildet die Überlagerung von Vorschub, Rechteck-Scan und dazu relativer Wobble-Bewegung. Ein abgerundetes Rechteck mit den Außenmaßen 19 mm x 1,5 mm stellt in Kombination mit dem Vorschub die Hauptbewegung dar und vermeidet damit auch durch eine kontinuierliche Bewegung den Leistungsanstieg am Totpunkt einer ZIGZAG Bewegung. Relativ zu dieser Bewegung rotiert der Strahl mit kleinem Radius von 2 mm und einer Frequenz von 100 Hz entlang des Rechteck-Pfades. Somit ändert sich abhängig von der Einstellung der Parameter permanent die Absolut-Geschwindigkeit und Richtung der Bewegung. Es kommt zu einer Schmelzbad-Dynamik welche

weniger stark eine einzige Richtung bevorzugt. Lokal entsteht durch die Wobble-Bewegung zwar eine hohe Dynamik, global jedoch verringert sich diese. Eine Scangeschwindigkeit von 1500 mm/s und einer Wobble-Frequenz von 100 Hz und -Radius von 0,1 mm liefert eine Parameter-Kombination welche den ungleichmäßigen Schichtaufbau noch zu wenig unterdrückt (Querschliff Abbildung 84).



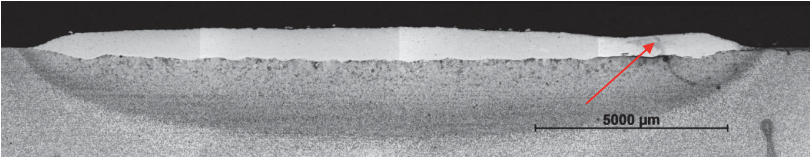
**Abbildung 84: Scanstrategie Vorschub + ZIGZAG + WOBBLE;  $r_{w1} = 0,1$  mm;  $v_{\text{Rechteck}} = 1,5$  m/s;; 25x; V2A-Beize; 30s; Querschliff; Auftragsschicht hell**

Mittels größerem Wobble-Radius von 0,2 mm wird dies deutlich besser unterdrückt. So kann man im Querschliff an den Schmelzbadrändern einen nahezu gleich hohen Schichtaufbau erkennen (Abbildung 85). Die Ursache der rot gekennzeichneten Abflachung könnte neben der Schmelzbadynamik auch ein ungleichmäßiger Schutzgasdruck oder Pulvermassenstrom sein. Letzte Punkte sind möglicherweise durch Fertigungsungenauigkeiten bei der fächerförmigen Pulverdüse zu erklären.



**Abbildung 85: Scanstrategie Vorschub + ZIGZAG + WOBBLE;  $r_{w1} = 0,2$  mm;  $v_{\text{Rechteck}} = 1,5$  m/s; 25x; V2A-Beize; 20s; Querschliff; Auftragsschicht hell**

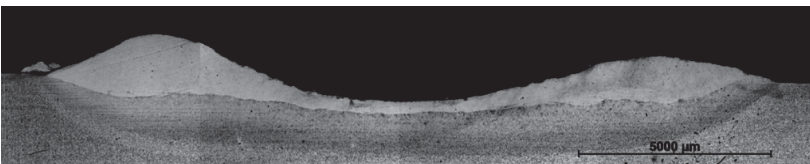
Durch Absenken der Geschwindigkeit der Rechteckbewegung auf 1 m/s kommt es zu deutlich höherem Schichtaufbau. Jedoch befindet sich auch dort eine Abflachung im rechten Bereich (roter Pfeil in Abbildung 86).



**Abbildung 86: Scanstrategie Vorschub + ZIGZAG + WOBBLE;  $r_{w1} = 0,2\text{mm}$ ;  
 $v_{\text{Rechteck}} = 1,0 \text{ m/s}$ ; /25x; V2A-Beize; 30s; Querschliff; Auftragsschicht hell**

Ebenso kam die Überlagerung von Vorschub und ZIG-ZAG zum Einsatz. Mit der zu geringen Defokussierung der hier dargestellten Versuche konnte jedoch das Potential dieser Bewegung nicht ausreichend getestet werden. Durch den permanenten Richtungswechsel können sich bei angepasster Einstellung der anderen Parameter globale Schmelzbadströmungen nahezu aufheben. Durch negative Leistungsrampen an den Wendepunkten der ZIG-ZAG Bewegung kann auch der tiefere Einbrand dort verhindert werden. Dieser würde durch eine begrenzte negative und positive Beschleunigung der Scanspiegel an den Wendepunkten entstehen.

Aufgrund des sehr großen Schmelzbades ist eine großflächige Schutzgasabschirmung notwendig. Welchen Einfluss ein hoher lokaler Schutzgasdruck auf das Schmelzbad hat, zeigt Abbildung 87. Die Realisierung einer Schutzgasabschirmung erfolgt hier durch einen Schlauch welcher mittels Aluminium-Klebeband an der Düse mittig fixiert ist. Der lokal begrenzte Schutzgasstrom bewirkt ein Ausblasen der Schmelze in die Randbereiche der Spur. Mittig befindet sich lediglich eine ca.  $100 \mu\text{m}$  hohe korrosionsbeständige Schicht, wobei in den Randbereichen teilweise Schichthöhen von ca.  $1 \text{ mm}$  erreicht werden. Grund hierfür ist das sehr große und niedrig-viskose Schmelzbad.



**Abbildung 87: Ausblasen der Schmelze durch zu hohen Schutzgasdruck; 25x;  
 V2A-Beize; 30s; Querschliff; Auftragsschicht hell (Mosaik-Aufnahme; 4 Bilder)**

Zusammenfassend ist es für den verwendeten Pulverförderer nicht möglich mit geringem Fördergasdruck mehr Auftragspulver als  $40 \text{ g/min}$  an den Wechselwirkungsort zu bringen. Alle Spuren besitzen deshalb eine relativ geringe Höhe von ca.  $0,9 \text{ mm}$ , was Großteils durch zu wenig Pulver am Wechselwirkungsort begründet werden kann. Der für höhere Pulvermassenströme benötigte hohe



Druck am Pulverförderer führt zu einer hohen Partikelgeschwindigkeit. Diese verhindert das Eindringen von Partikeln in das Schmelzbad und deren Aufschmelzen über Konvektion. Außerdem bewirkt der hohe Druck ein Einformen der Schmelze und dadurch ein unruhiges Schmelzbad, was im Extremfall sogar zum Ausblasen fast der gesamten Schmelze führen. Ebenso wäre ein homogenes und möglichst ruhiges Aufschmelzen durch den Laserstrahl wünschenswert. Jede Scanbewegung in eine Vorzugsrichtung veranlasst eine Strömung in die selbige und führt damit zu inhomogenem Schichtaufbau. Dieser konnte bei den Versuchen nicht vollständig unterdrückt werden.

Die Versuche zeigen, dass durch die Wahl des Scanner-basierten Laserauftragschweißens eine deutliche Steigerung der Auftragsrate realisierbar ist. Eine gesteigerte Auftragsrate wirkt sich auch direkt auf die Wirtschaftlichkeit des Beschichtungsprozesses aus. Im Fall der Beschichtungen mit der 2 kW Laseranlage ergibt sich ab einem Verhältnis von Beschichtungsfläche zu Bauteilvolumen von  $17 \text{ m}^2/\text{m}^3$  eine Kosteneinsparung [213]. Mit der gesteigerten Auftragsrate des Scanner-basierten Prozesses kann bereits ab einem Verhältnis von  $27 \text{ m}^2/\text{m}^3$  eine Kosteneinsparung erzielt werden.



## 6 Zusammenfassung mit Ausblick

Ziel der Arbeit war die Entwicklung korrosionsbeständiger Beschichtungen auf dem niedrig legierten Druckbehälterstahl P265GH. Die Beschichtungen sollten dabei aus Duplexstahl bestehen, welcher neben einem hohem Widerstand gegenüber Loch- und Spaltkorrosion auch eine hohe Beständigkeit gegenüber Spannungsrisskorrosion aufweist. Die Funktionsschichten wurden über den Prozess des Laserauftragschweißens erzeugt.

Aus dem Legierungssystem der Duplexstähle wurden dabei vier verschiedene Schweißpulver verwendet welche sich durch die Gehalte an Cr, Ni, Mo und N unterscheiden. Neben der Bestimmung der Parameter für einen aufmischungsarmen Prozess und dessen Einfluss auf die Mikrostruktur der Gefüge stand die technologische Charakterisierung der Beschichtungen hinsichtlich ihrer mechanischen Kennwerte, der Korrosionsbeständigkeit sowie deren tribologischer Eigenschaften im Vordergrund.

Mittels Diffraktometrie konnte die Gitterstruktur der Schweißpulver X2CrNiMoN22-5-3, X2CrNiMoN24-6-3 und X2CrNiMoN22-5-1,5 als rein ferritisch bestimmt werden. Lediglich der zusätzlich mit Nickel legierte Werkstoff X2CrNiMoN22-9-3 zeigt trotz der hohen Abkühlraten während der Pulververdüsung einen signifikanten Austenitanteil. Aus DSC Analysen kann das Umwandlungs- und Ausscheidungsverhalten der Versuchslegierungen abgeschätzt werden. Hier zeigt sich dass ein niedriges Cr/Ni-Äquivalent die Ausscheidung intermetallischer Phasen verzögert.

Die Parameter des laserbasierten Beschichtungsprozesses wurden aus numerischen Berechnungen abgeschätzt und auf die vorhandene Anlage übertragen. Die Haupteinflüsse sind die Laserleistung, der Vorschub und der zugeführte Pulvermassenstrom. Alle Ergebnisse der Parametervariation liefern qualitativ gute Ergebnisse, jedoch liegen die quantitativen Werte für Spurrhöhe und Breite teilweise deutlich unterhalb der realen Beschichtungen. Es wird davon ausgegangen, dass veränderte physikalische Werkstoffparameter des Duplexstahls die Hauptursache dafür sind. Hierzu zählen v.a. Schmelzenthalpie, Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität und der Absorptionskoeffizient der Partikel.

Für den Spur- bzw. Schichtaufbau haben außerdem die geometrische Ausrichtung der Komponenten zueinander und die Intensitätsverteilung der Laserstrahlung einen entscheidenden Einfluss. Eine Reduzierung der Leistungsdichte

durch Defokussierung um 13 mm liefert bei angepasstem Pulvermassenstrom einen optimalen Aufschmelzgrad unter 3 %. Das Vermeiden eines tiefen Schmelzbades am Substrat verhindert, dass sich die chemische Zusammensetzung der Funktionsschicht deutlich verändert.

Insbesondere die für die Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffes verantwortlichen Elemente Chrom und Molybdän sind hier von Bedeutung. Deren Legierungsgehalte konnten in der Schicht nahezu konstant gehalten werden. Zusätzlich hat eine Durchmischung mit Kohlenstoff aus dem Substratmaterial eine negative Wirkung auf die Korrosionsbeständigkeit und die mechanischen Eigenschaften des Auftragsmaterials. Aufgrund geringer Löslichkeit können sich bereits nach kurzen Zeiten bei erhöhter Temperatur und geringem Kohlenstoffgehalt ab ca. 0,05 Gew.-% Karbide des Typs  $M_{23}C_6$  bilden, welche sich häufig an Korngrenzen bilden und dort lokal durch eine Verringerung des Chrom-Gehalts die Korrosionsbeständigkeit herabsetzen. Für Beschichtungen mit dem Werkstoff X2CrNiMoN22-5-3 konnte jedoch nur in einem schmalen Bereich bis 0,2 mm über der Substratoberfläche ein erhöhter C-Gehalt von 0,031 Gew.-% gemessen werden.

An dem direkten Übergang zum Substratmaterial befindet sich eine 8  $\mu\text{m}$  breite Zone mit einer Härte von bis zu 540 HV<sub>0,01</sub> welche in der Literatur als „schmale weiße Zone“ bezeichnet wird. Weder chemische Analysen mittels EDX noch metallographische Untersuchungen ließen Schlüsse auf die Gefügestruktur in dieser Zone zu. Durch einen thermischen Ätzprozess konnten jedoch runde Partikel mit einem Durchmesser von unter 1  $\mu\text{m}$  sichtbar gemacht werden. Es wird vermutet dass es sich hierbei um Karbide handelt.

Das Gefüge in der Auftragschicht wird durch die chemische Zusammensetzung der Duplexstahl-Pulver und durch die Wärmeführung bestimmt. Einspurige Auftragschweißungen besitzen durch die rasche Abkühlung ein stark unterkühltes Gefüge bei der die für Duplexstähle charakteristische Festkörperumwandlung von Ferrit in Ferrit und Austenit teilweise unterdrückt ist, was zu einem Austenitanteil von 12 % führt. Außerdem scheiden sich im Ferrit Nitride des Typs CrN aus. Aufgrund einer auch bei hohen Temperaturen sehr geringen Löslichkeit von N im Ferrit kommt es zur Diffusion hin zum Austenit. Jedoch begrenzt die rasche Abkühlung die Diffusionslänge soweit, dass sich der Stickstoff im Ferrit ausscheidet.

Im lösungsgeglühten Zustand hingegen liefern die Auftragschichten des Werkstoffes X2CrNiMoN22-5-1,5 64 % Austenit. Durch die Hochtemperatur-

wärmebehandlung bei 1050°C kann Stickstoff aufgrund von höheren Diffusionslängen zur Steigerung des Austenitanteils beitragen.

Bei der Überlappung aufeinanderfolgender Spuren kommt es ebenfalls zu einer Hochtemperatur-wärmebehandlung durch den Laserstrahl. Diese Hochtemperaturwärmebehandlung liefert für die betrachteten Legierungen ausreichend Energie zur Umwandlung des Ferrits und der Nitride in Austenit, was für den Stahl X2CrNiMoN22-5-1,5 zu einem Austenitgehalt von 32 % führt. Der zusätzlich gebildete Austenit liegt teilweise an den Korngrenzen und teilweise intragranular vor. Es ist davon auszugehen, dass die intragranularen Austenitausscheidungen sich bevorzugt an Stellen bilden, wo sich vor der Wärmebehandlung Nitride befanden. Über EPMA Messungen konnte der sehr große Einfluss von Stickstoff auf die Austenit-Ausscheidung gezeigt werden. So weist Stickstoff für den Schichtwerkstoff X2CrNiMoN22-5-3 trotz der raschen Abkühlung einen Verteilungskoeffizienten von 0,15 auf und ist damit sehr stark im Austenit angereichert. Die Legierungselemente Chrom, Nickel und Molybdän besitzen trotz der Löslichkeitsunterschiede in den einzelnen Phasen einen Verteilungskoeffizienten nahe 1. Auch bei der ortsgenauen Messung der chemischen Zusammensetzung der Mikrostruktur und dem Vergleich mit dem vorliegenden Gefüge spielt Stickstoff einen entscheidenden Einfluss. So weist die ferritische Matrix einen konstant niedrigen Stickstoffgehalt auf, wohingegen sich im Austenit eine Art Schichtkristall bildet. Der Stickstoffgehalt steigt vom Rand des Austenits hin zum Kern kontinuierlich an. Dies wirkt sich auch auf die Wirksumme  $PRE_N$  aus, für die der Ferrit mit Werten zwischen 31 und 32 deutlich unter denen des Austenits mit 34 bis 38 liegt.

Mit der chemischen Zusammensetzung der Schweißpulver liegen die Cr/Ni-Äquivalente der Legierungen zwischen 2,3 und 3,4. Je niedriger das Cr/Ni-Äquivalent der Duplexstähle ist, desto früher beginnt die Festkörperumwandlung von Ferrit in Ferrit und Austenit. Dies führt bei der Legierung X2CrNiMoN22-9-3 mit dem geringsten Cr/Ni-Äquivalent zu einem über beide Wärmebehandlungsbereiche gemittelten Austenitanteil von 55 %. Hier kommt es auch nicht zur Ausscheidung von Nitriden des Typs CrN da der Nickelanteil von 9 Gew.-% bereits bei hohen Temperaturen zur teilweisen Umwandlung des Ferrits in Austenit führt.

Durch diese fein verteilten Austenitkörner reichen bereits kurze Diffusionslängen des Stickstoffes aus um sich vollständig in Lösung zu befinden. Die Legierung mit dem höchsten Cr/Ni-Äquivalent hingegen liefert lediglich einen

Austenitanteil von 18 %, wobei mit der späten Umwandlung von Ferrit in Ferrit und Austenit auch die Ausscheidung von Nitriden begünstigt wird.

Der Legierungsgehalt und die Phasenverteilung wirken sich ebenfalls auf die mechanischen Eigenschaften der Auftragsschichten aus. Mehrlagige Auftragsschichten zeigen im eigens hierfür entwickelten instrumentierten Kerbschlagversuch von Kleinproben mit den Abmessungen  $3 \times 4 \times 27 \text{ mm}^3$  alle getesteten Schweißproben einen duktilen Bruchverlauf, wobei die Kerbschlagarbeit nahezu linear mit dem Austenitgehalt ansteigt. Der Auftragswerkstoff X2CrNiMoN22-9-3 weist bereits im Schweißzustand eine Kerbschlagarbeit von 5,3 J auf und liegt damit im Bereich der lösungsgeglühten Legierung X2CrNiMoN22-5-1,5.

Dehngrenze und Zugfestigkeit der Auftragsschichten verhalten sich umgekehrt proportional zum Austenitgehalt, wobei der am stärksten legierte Werkstoff X2CrNiMoN24-6-3 mit 695 MPa für  $R_{p0,2}$  und 797 MPa für  $R_m$  die höchsten Werte aufweist. Jedoch sinkt dadurch auch die Bruchdehnung auf 11,5 %. Hier weist der Werkstoff X2CrNiMoN22-9-3 aufgrund des höheren Austenitgehalts die höchsten Werte von 22,1 % auf.

Untersuchungen zum Strahlverschleiß zeigen, dass alle zweiphasigen Beschichtungen eine gute Abrasionsbeständigkeit mit niedrigeren Abtragswerten als der austenitische Gusswerkstoff GX6CrNiMo19-11-2 besitzen. Die Verschleißrate sinkt hierbei mit steigendem Ferritgehalt, wobei der Werkstoff X2CrNiMoN24-6-3 aufgrund des höchsten Ferritanteils und Legierungsgehalts die niedrigsten Werte aufweist.

Die Beständigkeit gegenüber Lochkorrosion liegt bei allen zweiphasigen Beschichtungen über der der vollaustenitischen Beschichtung X2CrNiMoN16-13-2. Eine Steigerung des Lochkorrosionspotentials wird zum Einen durch einen höheren Gehalt des Legierungselements Chrom erzielt, zum Anderen durch eine ausscheidungsfreie Mikrostruktur. So steigt das Lochkorrosionspotential durch eine Erhöhung des Nickelanteils und dadurch eines ausscheidungsfreien Gefüges von durchschnittlich 530 mV für den Werkstoff X2CrNiMoN22-5-3 auf 650 mV für den Werkstoff X2CrNiMoN22-9-3 an. Durch eine Lösungsglühbehandlung der Beschichtung des Werkstoffes X2CrNiMoN22-5-3 steigt die Korrosionsbeständigkeit auf Werte der Knetlegierung an.

Weiter kann durch eine gezielte Oberflächenbehandlung mit Laserstrahlung, ohne eine Wärmebehandlung des Gesamtbauteils, der gleiche Effekt erzielt werden. Durch die rasche Abkühlung während des Schweißprozesses liegen Eigenspannungen im Gefüge vor. Der Einsatz von Beschichtungen in

korrosiven Medien ist daher nur bei gutem Widerstand gegenüber Spannungsrisskorrosion möglich. Hier zeigten sich im Gegensatz zu den rein austenitischen Beschichtungen alle zweiphasigen Legierungen als beständig gegenüber Chlorid-induzierter Spannungsrisskorrosion.

Neben der Optimierung der technologischen Eigenschaften der zweiphasigen Beschichtungen konnte durch einen Scanner-basierten Laserbeschichtungsprozess auch eine deutliche Erhöhung der Auftragsrate erzielt werden. Durch schnelle Ablenkung des Laserstrahls wird ein linienförmiges Schmelzbad und daraus Beschichtungsspuren mit 19 mm Breite erzeugt. Trotz des geringeren Vorschubs lässt sich damit die Flächenleistung mehr als verdreifachen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass bei geeigneter Parameterwahl und Pulverzusammensetzung korrosionsbeständige und nahezu defektfreie Duplexstahl-Schichten mittels Laserauftragschweißen erzeugt werden können. Wichtig ist, dass bereits das Schweißgefüge einen guten Widerstand gegenüber Spannungsrisskorrosion besitzt. Hierdurch ist trotz vorhandener Schweißeigenstressungen eine Wärmebehandlung im Anschluss an den Beschichtungsprozess nicht notwendig. Weiter kann je nach geforderter Oberflächengüte in einigen Fällen auf eine mechanische Nacharbeit verzichtet werden, da sich die Welligkeit der Beschichtung durch nachträgliches Laserumschmelzen bzw. Laserpolieren deutlich verringern lässt.

Neben einer Optimierung der chemischen Zusammensetzung der Auftragswerkstoffe hinsichtlich ihrer Korrosionsbeständigkeit sollte durch die Beschichtung realer Bauteile auch die Qualifizierung im Prüffeld erfolgen. Außerdem bietet die Weiterentwicklung des Scanner-basierten Laserauftragschweißens großes Potential hinsichtlich einer Erhöhung der Flächenleistung des Prozesses.





## 7 Literaturverzeichnis

- [1]. s.l. : London Metal Exchange (LME), Dezember 2012. LME Nickel.
- [2]. *Remanufacture of turbine blades by laser cladding, machining and in-process scanning in a single machine.* **J.B. Jones, P. McNutt, R. Tosi, C. Perry, D.I. Wimpenny.** [ed.] University of Texas. Austin, TX, USA : s.n., 2012. 23rd Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium. pp. 821-827.
- [3]. **F. Fouquet, J.P. Millet, J.D. Wagniere.** *Microstructure and pitting corrosion resistance of laser deposited duplex stainless steels clad layers.* s.l. : Associazione Italiana di Metallurgia, 1999. 8885298346.
- [4]. **Hügel, H.** *Strahlwerkzeug Laser.* Stuttgart : Teubner Verlag, 1992.
- [5]. **Kolbe, G.** *Beitrag zur Erhöhung der Verschleißbeständigkeit von Bauteilen aus TiAl6V4 durch Dispergieren/Legieren mit Diboriden.* Fakultät für Maschinenbau, Technischen Universität Chemnitz. 2004.
- [6]. **E. Toyserkani, A. Khajepour, S. Corbin.** *Laser Cladding.* s.l. : CRC Press, 2005. 0-8493-2172-7.
- [7]. **N.N.** Verschleiß- und Korrosionsschutz, (FhG ILT). *Laser.* Kennziffer 045, 2003, Heft 2.
- [8]. **D. Höche, P. Schaaf.** Laser nitriding: investigations on the model system TiN. A review. *Journal of Heat and Mass Transfer.* May 2011, Vol. 47, 5, pp. 519-540.
- [9]. **H. J. Fahrenwaldt, V. Schuler.** *Praxiswissen Schweißtechnik.* s.l. : Vieweg+Teubner Verlag, 2007.
- [10]. **U. Ritter, W. Kahrman, R. Kupfer, R. Glardon.** Laser coating proven in practice. *Sulzer Technical Review.* 1991, Vol. vol. 73, no. 3, pp. 18-20.
- [11]. **S. Corbin, E. Toyserkani, A. Khajepour.** Cladding of Fe-Al coating on mild steel using laser assisted powder deposition. *Journal of Materials Science an Engineering A.* 2003, Vol. vol. 354, no. 1-2, pp. 48-57.
- [12]. **K.F. Tam, F.T. Cheng, H.C. Man.** Laser surfacing of brass with Ni-Cr-Al-Mo-Fe using various laser processing parameters. *Materials Science and Engineering A.* 2003, Vol. vol. 325, no. 1-2, pp. 365-374.
- [13]. **Das, S.** Physical Aspects of process control in selective laser sintering of metals. *Advanced Engineering Materials.* 2003, Vol. vol. 5, no. 10, pp. 701-711.

- [14]. **Y. Tang, H.T. Loh, Y.S. Wong, J.Y.H. Fuh, L. Lu, X. Wang.** Direct laser sintering of a copper-based alloy for creating three-dimensional metal parts. *Journal of Materials Processing Technology*. 2003, Vol. vol. 140, no. 1-3, pp. 368-372.
- [15]. **Kelbassa, I.** *Qualifizieren des Laserstrahl-Auftragschweißens von BLISKS aus Nickel- und Titanbasislegierungen.* Fakultät für Maschinenwesen, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule . Aachen : s.n., 2006. Dissertation.
- [16]. **M. Ott, M.F. Zäh.** Prozessflexibilisierung durch Multimaterialverarbeitung beim Strahlschmelzen. [ed.] M. Geiger, H. Kukla, G. Wolf M. Faulstich. *Kolloquiumsband des Bayerischen Forschungsverbundes ForLayer*. 2012, pp. 21-38.
- [17]. **MICRO-CLADDING USING A PULSED FIBRE LASER AND SCANNER. S. Kloetzer, M. Erler, L. Hartwig, R. Ebert, B. Steiger, H. Exner.** 2010. Proceedings of LPM2010 - the 11th International Symposium on Laser Precision Microfabrication.
- [18]. **Krause, S.** Laser Powder Build-up Welding. *Sulzer Technical Review*. 2001, 4, pp. 4-6.
- [19]. **J. del Val, R. Comesaña, F. Lusquiños, M. Boutinguiza, A. Riveiro, F. Quintero, J. Pou.** Laser cladding of Co-based superalloy coatings: Comparative study between Nd:YAG laser and fibre laser. *Surface & Coatings Technology*. 2010, 204, pp. 1957-1961.
- [20]. **B. Valsecchi, B. Previtali, M. Vedani, G. Vimercati.** Fiber Laser Cladding with High Content of WC-Co Based Powder. *International Journal of Material Forming*. 2010, Vol. Vol. 3, no. 1, pp. 1127-1130.
- [21]. **Dwars, A.** *Dissertation, Neue korrosions- und verschleißbeständige FeCrNiMoC-Hartlegierungen für das Laserfeinbeschichten.* TU Illmenau. 2007.
- [22]. **E. Lugscheider, H. Bolender, H. Krappitz.** Laser Cladding of Paste Bound Hardfacing Alloys. *Surface Engineering*. 1991, Vol. vol. 7, no. 4, pp. 341-344.
- [23]. **W. Ul Haq Syed, A. J. Pinkerton, L. Li.** A comparative study of wire feeding and powder feeding in direct diode laser deposition for rapid prototyping. *Applied Surface Science*. 2005, 247, pp. 268-276.
- [24]. **Heralic, A.** *Towards full Automation of Robotized Laser Metal-wire Deposition.* Department of Signals and Systems, CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY. Göteborg : s.n., 2009. Dissertation.

- [25]. *Laser Cladding and Additive Manufacturing*. [Broschüre] Dresden : Fraunhofer IWS, 2011.  
([www.ccl.fraunhofer.org/ccl\\_actually/events/Flyer\\_LAM\\_2011.pdf](http://www.ccl.fraunhofer.org/ccl_actually/events/Flyer_LAM_2011.pdf)).
- [26]. **S. Zhou, X. Dai**. Laser induction hybrid rapid cladding of WC particles reinforced NiCrBSi composite coatings. *Applied Surface Science*. 2010, 256, pp. 4707-4714.
- [27]. **W. Ul Haq Syed, A. J. Pinkerton, L. Li**. A comparative study of wire feeding and powder feeding in direct diode laser deposition for rapid prototyping. *Applied Surface Science*. 2005, 247, pp. 268-276.
- [28]. **S. Nowotny, R. Jäckel**. *Laser cladding now four times faster - Fraunhofer IWS Dresden at LAM in Houston*. [Press release (Nr. III)] [ed.] Fraunhofer IWS. Texas, USA : s.n., April 28, 2010.  
[www.iws.fraunhofer.de/en/pressandmedia/press\\_releases/2010/press\\_release\\_2010-03.html](http://www.iws.fraunhofer.de/en/pressandmedia/press_releases/2010/press_release_2010-03.html).
- [29]. **E. Beyer, K. Wissenbach**. *Oberflächenbehandlung mit Laserstrahlung*. Berlin : Springer-Verlag, 1998.
- [30]. **Coherent GmbH**. Coherent Demonstrates Unique Cladding Results with its New HighLight 8000D. *Präsentation bei der "LASER-World of Photonics Munich 2011"*. 2011.
- [31]. **C. Brecher, C.-J. Rosen, D. Heinen, M. Emonts**. Flexible Oberflächenbearbeitung durch scannerbasierte Systemtechnik. *Lasermarkt*. 2011, pp. 50-53.
- [32]. **Beyer, E.** *Schweißen mit Laser-Grundlagen*. s.l. : Springer Verlag, 1995.
- [33]. *Laser Surface Cladding of Magnesium Alloy with Al and Si and Dispersion with SiC*. **U. Kutschera, A. Weisheit, B.L. Mordike, R. Galun**. 1999. Tagungsband der Konferenz "Werkstoffwoche '99".
- [34]. **Concept Laser**. *LaserCusing - Mould*. [Produktbroschüre] Lichtenfels : s.n., 2012.
- [35]. **Kutschera, U.** *Grundlegende Untersuchungen zum Laserstrahlbeschichten von Magnesiumlegierungen sowie zum artungleichen Laserstrahlschweißen pulverförmigen Zusatzwerkstoffen*. Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen, Technischen Universität Clausthal. 2003. Dissertation.
- [36]. **Kuchling, H.** *Taschenbuch der Physik*. 17.Auflage. s.l. : Fachbuchverlag Leipzig, 2001. ISBN: 978-3446217607.

- [37]. **IPG Photonics**. YLR-20-1000 CW Multi-mode Rack Mountable Fiber Lasers. *Datenblatt*. Januar 2012. www.ipgphotonics.com.
- [38]. **G. Bi, B. Schürmann, A. Gasser, K. Wissenbach, R. Poprawe**. Development and qualification of a novel laser-cladding head with integrated sensors. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*. 2007, 47, pp. 555-561.
- [39]. **GmbH, Kuka Roboter**. *Technische Details KR 30-3*. GErsthofen : s.n., 2013. Datenblatt.
- [40]. **A. Heralic, A. K. Christiansson, M. Ottosson, B.Lennartson**. Increased stability in laser metal wire deposition through feedback from optical measurements. *Optics and Lasers in Engineering*. 2010, Vol. 48, 4, pp. 478-485.
- [41]. *Control Design for Automation of Robotized Laser Metal-wire Deposition*. **A. Heralic, A.-K. Christiansson, K.Hurtig, M. Ottosson, B. Lennartson**. [ed.] The International Federation of Automatic Control. Seoul, Korea : s.n., 2008. Proceedings of the 17th World Congress.
- [42]. **T. Hua, C. Jing, L. Xin, Z. Fengying, H. Weidong**. Research on molten pool temperature in the process of laser rapid forming. *Journal of Materials Processing Technology*. 2008, 198, pp. 454-462.
- [43]. **Walter, J**. *Gesetzmäßigkeiten beim Lasergenerieren als Basis für die Prozesssteuerung und -regelung*. Stuttgart : Herbert Utz Verlag, 2008. ISBN: 978-3-8316-0770-9.
- [44]. **V.M. Weerasinghe, W.M. Steen**. Computer Simulation Model for Laser Cladding. *ASME H.T.D.* 1983, pp. S. 15-23.
- [45]. **A. Frenk, M. Vandyoussefi, M.D. Wagniere, A. Zryd, W. Kurz**. Analysis for the laser cladding-process for Stellite on steel. *Metallurgical and Material Transactions*. 1997, Vol. vol.28B, no. 3.
- [46]. **A. Kar, J. Mazumder**. One-dimensional diffusion model for extended solid solution in laser cladding. *Journal of Applied Physics*. 1987, Vol. vol.61, no.7.
- [47]. *Cross-section modelling laser cladding*. **F. Lemoine, D.F. Grevey, A. B. Vannes**. 1993. in Laser Material Processing: Proceedings of ICALEO' 1993; P. Denney, I. Myamoto, B.L. Mordike; Eds. SPIE 2306.
- [48]. **G.W.R.B.E. Romer, J. Meijer**. Analytical model describing the relationship between laser power, beam velocity and melt pool depth in the case of laser remelting, alloying and dispersing. [book auth.] Ed. L.H.J.F. Beckmann. in *Lasers in Material Processing*. s.l. : Europt 3097, 1997.

- [49]. **A.F.A. Hoadley, M. Rappaz.** A thermal model of laser cladding by powder injection. *Metallurgical Transactions B*. Vol. vol.23, no.1.
- [50]. **M. Picasso, A.F.A. Hoadley.** Finite element simulation of laser surface treatments including convection in the melt pool. *International Journal of Numerical Methods in Heat Fluid Flow*. 1994, Vol. Vol. 4.
- [51]. **J. Lin, W.M. Steen.** An in-process method for the inverse estimation of the powder catchment efficiency during laser cladding. *Optics and Laser technology*. 1998, Vol. Vol 30, no. 2.
- [52]. **J.D. Kim, Y. Peng.** Melt pool shape and dilution of laser cladding with wire feeding. *Journal of Materials Processing Technology*. 2000, Vol. Vol. 4.
- [53]. **E. Toyserkani, A. Khajepour, S. Corbin.** 3-D finite element modeling of laser cladding by powder injection: effects of laser pulse shaping on the process. *Optics and Lasers in Engineering*. 2004, 41.
- [54]. —. *Laser Cladding*. s.l. : CRC Press, 2004. ISBN: 978-0849321726.
- [55]. **D. Lepski, F. Brückner.** Laser Cladding. [book auth.] J. Dowden. *The Theory of Laser Materials Processing: Heat and Mass Transfer in Modern Technology*. s.l. : Springer Verlag, 2009.
- [56]. **Dowden, J.M.** *The Mathematics of Thermal Modeling*. Boca Raton : Chapman & Hall/CRC, 2001.
- [57]. **Rosenthal, D.** Mathematical theory of heat distribution during welding and cutting. *Welding Journal*. 1941, Vol. 20, 5, pp. 222-234.
- [58]. **E. Beyer, K. Wissenbach.** Oberflächenbehandlung mit Laserstrahlung. Berlin Heidelberg : Springer Verlag, 1998.
- [59]. **G. Schulze, H. Krafka, P. Neumann.** *Schweißtechnik: Werkstoff-Konstruieren-Prüfen*. Düsseldorf : VDI-Verlag, 1996.
- [60]. **L. Han, F.W. Liou, K.M. Phatak.** Modelling of Laser Cladding with Powder Injection. *Metall. Mater. Trans. B*. 2004, 35.
- [61]. **J. Choi, L. Han, Y. Hua.** Modeling and Experiments of Laser Cladding with Droplet Injection. *Trans. ASME*. 2005, 127.
- [62]. **F. Brückner, D. Lepski, E. Beyer.** Modelling the Influence of Process Parameters and Additional Heat Sources on Residual Stresses in Laser Cladding. *J. of Thermal Spray Technology*. 2007, Vol. 16, 3.
- [63]. **Schilling, K.** *Selektive Korrosion hochlegierter Stähle*. Aachen : Schaker Verlag, 2005.

- [64]. **Sedriks, A. John.** *Corrosion of Stainless Steels*. New York : John Wiley & Sons, 1979. ISBN: 0-471-05011-3.
- [65]. **Outokumpu Oyi.** *Corrosion Handbook for Stainless Steels*. 10. Auflage. Espoo, Finnland : s.n., 2009.
- [66]. **Okamoto, G.** Passive film of 18-8 stainless steel structure and its function. *Corrosion Science*. 1973, 13, pp. 371-378.
- [67]. **S. Haupt, H.-H. Strehblow.** A combined surface analytical and electrochemical study of the formation of passive layers on Fe/Cr alloys in 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Corrosion Science*. 1995, Vol. 37, 1, pp. 43-54.
- [68]. **Shibata, T.** Stochastic approach to the effect of alloying elements on the pitting resistance of ferritic stainless steels. *Transactions of ISIJ, Iron and Steel Institute of Japan*. 1983, Vol. 23, 9, pp. 785-788.
- [69]. **Eckstein, H.J.** *Korrosionsbeständige Stähle*. 1.Auflage. Leipzig : Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, 1990. ISBN: 3-342-00297-2.
- [70]. **Forkhard, E.** *Metallurgie der Schweißung nichtrostender Stähle*. Wien, New York : Springer Verlag, 1984. ISBN: 3-211-81803-0.
- [71]. **M. Pohl, O. Storz, T. Glogowski.** Effect of intermetallic precipitations on the properties of Duplex Stainless Steel. *Materials Characterization*. 2007, 58, pp. 65-71.
- [72]. **Kubaschewski, O.** *Iron-Binary Phase Diagrams*. Berlin-Heidelberg-New York : Verlag Stahleisen Düsseldorf; Springer , 1982.
- [73]. **M. Hansen, K. Anderko.** *Constitution of Binary Alloys. First Supplement*. New York Toronto London : McGraw-Hill Book Comp., 1965.
- [74]. **E. Schürmann, J. Brauckmann.** Untersuchungen über die Schmelzgleichgewichte in der Eisenecke des Dreistoffsystems Eisen-Chrom-Nickel. *Arch. Eisenhüttenwesen*. 1977, 48, pp. 3-7.
- [75]. **P. Schafmeister, R. Ergang.** Das Zustandsschaubild Eisen-Chrom-Nickel unter besonderer Berücksichtigung des nach Dauerglühlung auftretenden spröden Gefügebestandteils. *Arch. Eisenhüttenwesen*. 1939, 12, pp. 459-464.
- [76]. **B. Strauss, E. Maurer.** Die hochlegierten Chromnickelstähle als nichtrostende Stähle. *Kruppsche Monatshefte*. Aug. 1920, 1(8), pp. 129-146.
- [77]. **Schaeffler, A. L.** Constitution diagram for stainless steel weld metal. *Metal Progress*. 1949, 56(11), pp. 680-680B.

- [78]. **W. T. DeLong, G. A. Ostrom, E. R. Szumachowski.** Measurement and calculation of ferrite in stainless-steel weld metal. *Welding Journal*. 1956, 35(11), pp. 521s-528s.
- [79]. **C. J. Long, W. T. DeLong.** The ferrite content of austenitic steel weld metal. *Welding Journal*. 1973, 52(7), pp. 281s-297s.
- [80]. **T. A. Siewert, C. N. McCowan, D. L. Olson.** Ferrite Number prediction to 100 FN in stainless steel weld metal. *Welding Journal*. 1988, 67(12), pp. 289s-298s.
- [81]. **D. J. Kotecki, T. A. Siewert.** WRC-1992 constitution diagram for stainless steel weld metals: a modification of the WRC-1988 diagram. *Welding Journal*. 1992, 71(5), pp. 171s-178s.
- [82]. **J.A. Brooks, A.W. Thompson.** Microstructural development and solidification cracking susceptibility of austenitic stainless steel welds. *International Materials Reviews*. 1991, Vol. 36, 1, pp. 16-44.
- [83]. *High Manganese, High Nitrogen Austenitic Stainless Steels: Their Strength and Toughness.* **M.O. Speidel, P.J. Uggowitzer.** [ed.] American Society for Metals. Chicago : s.n., 1992. Materials Week 1992. pp. 135-139.
- [84]. **P. L. Ferrandini, C. T. Rios, A. T. Dutra, M. A. Jaime, P. R. Mei, R. Caram.** Solute segregation and microstructure of directionally solidified austenitic stainless steel. *Materials Science and Engineering A*. 2006, 435-436, pp. 139-144.
- [85]. **S. Katayama, T. Fujimoto, A. Matsunawa.** Correlation among Solidification Process, Microstructure, Microsegregation and Solidification Cracking Susceptibility in Stainless Steel Weld Metals. *Transactions of JWRI*. 1985, Vol. Vol. 14, No. 1, pp. 124-138.
- [86]. **R. Mitsche, M. Niesser.** *Angewandte Metallographie*. Leipzig : Johann Ambrosius Barth, 1939.
- [87]. **F. Leitner, E. Plöckinger.** Die Edeltahlerzeugung. [book auth.] E. Straube E. Plöckinger. 2. Auflage. Wien, New-York : Springer, 1965, pp. 728-731.
- [88]. **Tiller, W.A.** Solute Segregation During Ingot Solidification. *J. Iron Steel Institute*. 1959, 192, pp. 338-350.
- [89]. **Savage, W.F.** Solidification, Segregation and Weld Imperfections. *Weld. World*. 1980, 18, pp. 89-114.

- [90]. **Kou, S.** *Welding Metallurgy*. 2. Auflage. Hoboken, New Jersey : A JOHN WILEY & SONS, 2003. pp. 216-241. ISBN 0-471-43491-4.
- [91]. **J. C. Lippold, W.F. Savage.** Solidification of austenitic steel weldments: Part 2 - The effect of alloy composition on ferrite morphology. *Welding Journal*. 1980, Vol. Vol. 59, No. 2, pp. 48-58.
- [92]. —. Solidification of Austenitic Stainless Steel Weldments: Part 1 - Proposed Mechanism . *Welding Journal*. 1979, Vol. Vol. 58, No. 12, pp. 362-374.
- [93]. *Solidification and casting of metals*. **Ö. Hammar, U. Svensson.** London : The Metal Society, 1979. Proc. Int. Conf. Solidification 1977. pp. 401-410.
- [94]. **J. C. Ma, Y. S. Yang, W. H. Tong, Y. Fang, Y. Yu, Z. Q. Hu.** Microstructural evolution in AISI 304 stainless steel during directional solidification and subsequent solid-state transformation. *Material Science and Engineering A*. 2007, 444, pp. 64-68.
- [95]. **Kou, S.** *Welding Metallurgy*. Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2003. ISBN 0-471-43491-4.
- [96]. **J.A. Brooks, A.W. Thompson.** *International Materials Review*. 1991, Vol. 36, 1, pp. 16-44.
- [97]. **Gunn, R.** *Duplex Stainless Steels*. s.l. : William Andrew Publishing , 1997. 978-188420761-7 .
- [98]. **Charles, J.** Corrosion Resistance Properties. [book auth.] Suzanne Degallaix-Moreuil Iris Alvarez-Armas. *Duplex Stainless Steels*. London, Hoboken : John Wiley & Sons Inc., 2009.
- [99]. **Hornbogen, E.** On the microstructure of alloys. *Acta Metallurgica*. 1984, Vol. 32, 5, pp. 516-527.
- [100]. **J. Becker, E. Hornbogen, P. Stratmann.** Dualphasen-gefüge. *Zeitschrift für Metallkunde*. 1980, Vol. 71, 1, pp. 27-31.
- [101]. **K. Lorenz, G. Medawar.** Über das Korrosionsverhalten austenitischer Chrom-Nickel-(Molybdän-) Stähle mit und ohne Stickstoffzusatz unter besonderer Berücksichtigung ihrer Beanspruchbarkeit in chloridhaltigen Lösungen. *Thyssenforschung*. 1969, Vol. 1, Nr. 3, pp. 97-108.
- [102]. **W. Gysel, G. Dybowski, H.J. Woitas, R. Schenk.** Hochlegierte Duplex- und vollaustenitische Legierungen für Qualitäts-Stahlgussstücke. *konstruieren und gießen*. 1987, Vol. 12, Nr. 1, pp. 13-27.



- [103]. **P. Gümpel, E. Michel.** Über den Einfluss der Elemente Silizium und Stickstoff auf einige Eigenschaften von austenitischen chemisch beständigen Stählen. *Thyssen Edelmetall: Technische Berichte*. 1986, Vol. 12, Nr. 2, pp. 181-189.
- [104]. *The effect of tungsten and molybdenum on the performance of super duplex stainless steels.* **Okamoto, H.** Stockholm, Schweden : s.n., 9.-11.Juni 1992. Application of stainless steels '92. pp. 360-369.
- [105]. *DSS castings - metallurgy, manufacturing, mechanical properties, corrosion resistance and welding.* **V. Neubert, R. Dölling.** [ed.] T.G. Gooch. Glasgow, Scotland : The Welding Institute (Abington Publishing, Cambridge, England), 1994. Duplex Stainless Steels 1994.
- [106]. **Davis, J.R.** Corrosion of Duplex Stainless Steel Weldments. *Corrosion of Weldments*. s.l. : ASM International, 2006, Chapter 5.
- [107]. **Alvarez-Armas, Iris and Degallaix-Moreuil, Suzanne.** *Duplex Stainless Steels*. London, Hoboken : ISTE Ltd. , John Wiley & Sons Inc., 2009. ISBN 978-1-84821-137-7.
- [108]. **AB, Sandvik Intellectual Property.** *Duplex Stainless Steel alloy an the use of this alloy, Patent. WO 2008/054300 A1* 2008.
- [109]. *US Pat.nr.: 3,736,131* Mai 1973.
- [110]. *US Pat.nr.: 4,428,630* August 1989.
- [111]. **Wang, J.** *High strength nickel-free duplex stainless steels for structural engineering applications.* Zürich, Schweiz : Eidgenössische Technische Hochschule, 1998. Dissertation, ETH Nr. 12649.
- [112]. **Mola, M.** *Numerische Legierungsentwicklung eines Nickelreduzierten Duplex-Stahls.* Fakultät für Maschinenbau der Ruhr-Universität Bochum, Dissertation. 2004.
- [113]. **J.C. Lippold, D.J. Kotecki.** *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels.* Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, 2005. ISBN: 0-471-47379-0.
- [114]. **E. Zingg, Th. Geiger.** *Schweizer Archiv.* 1957, 23, pp. 71-78 und 121-127.
- [115]. **H. Berns, V. G. Gavriljuk.** *High nitrogen steels: structure, properties, manufacture, applications.* s.l. : Springer, 1999. ISBN: 3-540-66411-4.
- [116]. **C.-O.A. Olsson, D. Landolt.** Passive films on stainless steels - chemistry, structure and growth. *Electrochimica Acta.* 2003, 48, pp. 1093-1104.

- [117]. **N. Nagano, T. Kuda, Y. Inaba, M. Harada.** Highly Corrosion resistant Duplex Stainless Steels. *Metaux Corrosion Industrie*. 1981, Vol. Vol. 56, 667, pp. 23-25 und 81-88.
- [118]. **M. Pohl, A. Ibach, W. Reick, A.F. Padilha.** Gefügeoptimierung von ferritisch-austenitischen Duplex-Stählen mit erhöhtem Kohlenstoffgehalt. *Praktische Metallographie*. 1990, Vol. Sonderband 21, pp. 155-169.
- [119]. *Structure Property Relationships in a 25Cr-7Ni-2Mo Duplex Stainless Steel Casting Alloy.* **J. Chance, W. Coop, K.J. Gradwell.** St. Louis : s.n., 1983. Tagungsband: Duplex-Stainless-Steel. pp. 371-374.
- [120]. *New methods for the production of high nitrogen stainless steels.* **A. Rechsteiner, M.O. Speidel.** Florenz, Italien : s.n., 1993. Proceedings of Innovation Stainless Steel. pp. 2359-2361.
- [121]. **Hull, F.C.** Delta ferrite and martensit formation in stainless steels. *Welding Journal*. 1973, Vol. 52, 5.
- [122]. **W. Gysel, G. Dybowski, H.J. Woytas, R. Schenk.** High Quality Castings in Duplex and Austenitic Steels. *Konstruieren und Giessen*. 1987, 1, pp. 13-17.
- [123]. *The corrosion resistance of Duplex Stainless Steels.* **Bernhardsson, S.** Beaune, France : s.n., 1991. Duplex Stainless Steels. Vol. Band 1, pp. 185-190.
- [124]. **N. Nagano, T. Kudo, Y. Inaba, M. Harada.** Highly corrosion resistant Duplex Stainless Steel. *Metaux Corrosion-Industrie*. 1981, Vol. Vol. 56, 667, pp. 23-25, 81-88.
- [125]. **Heritier, B.** [ed.] NACE. Houston, Texas, USA : s.n., 1986. Corrosion/86. Vol. Paper 158.
- [126]. **H. Hoffmeister, R. Mundt.** Untersuchungen zum Einfluss des Kohlenstoffs und des Stickstoffs auf die  $\delta$ - $\gamma$ -Umwandlung ferritisch-austenitischer Chrom-Nickel-Stähle. *Arch. Eisenhüttenwesen*. 1981, Vol. 52, Nr. 4, pp. 159-164.
- [127]. **Pohl, M.** Einsatzprofil und Versagensmechanismen nichtrostender ferritisch-austenitischer Duplex-Stähle. *VDI Berichte*. 1994, Nr. 1150, pp. 27-50.
- [128]. **P.J. Uggowitzer, M. Harzenmoser.** Strengthening of austenitic stainless steels by nitrogen. [book auth.] A. Hendry J.F. Foct. *High Nitrogen Steels*. London : THE Institute of Metals, 1989, p. 174 ff.

- [129]. **Speidel, Hannes J.C.** *Development of chromium-based high-nitrogen, high-strength alloys with face centred cubic crystal lattices*. Aachen : Shaker, 2003. ISBN: 3-8322-1188-8.
- [130]. **Haasen, P.** *Dislocation in Solids, Chapter 15*. Noth Holland, New York : s.n., 1976. p. 155.
- [131]. **Cobelli, P.** *DEVELOPMENT OF ULTRAHIGH STRENGTH AUSTENITIC STAINLESS STEELS ALLOYED WITH NITROGEN*. ETH Zürich. Schweiz : s.n., 2003. Dissertation.
- [132]. **Gavriljuk, V.G.** Nitrogen in Iron an Steel. *ISIJ International*. 1996, Vol. Vol.36, No. 7, pp. 738-745.
- [133]. *Super-Duplex Stainless Steels: Structure and Properties*. **Charles, J.** Beaune, France : les editions de physique, 1991. Proc. Conf. "Duplex Stainless Steels '91". pp. 3-48.
- [134]. **Wischnowski, F.** *Einfluss mikrostruktureller Gefügeveränderungen auf die Korrosionsresistenz von nichtrostenden ferritisch-austenitischen Duplex-Stählen*. Fakultät für Maschinenbau der Ruhr-Universität Bochum, Dissertation. 1995.
- [135]. **K.H. Lo, C.H. Shek, J.K.L. Lai.** Recent developments in stainless steels. *Materials Science and Engineering R*. 2009, 65, pp. 39-104.
- [136]. **A.J. RAMIREZ, J.C. LIPPOLD, S.D. BRANDI.** The Relationship between Chromium Nitride and Secondary Austenite Precipitation in Duplex Stainless Steels. *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*. August 2003, 34 A, pp. 1575-1597.
- [137]. **M. Pohl, O. Storz.** Sigma-phase in duplex-stainless steel. *Zeitschrift für Metallkunde*. 2004, Vol. Vol. 95, no. 7, pp. 631-638.
- [138]. **K.M. Lee, H.S. Cho, D.C. Choi.** Effect of isothermal treatment of SAF 2205 duplex stainless steel on migration of delta/gamma interface boundary and groth of austenite. *Journal of Alloys and Compounds*. 1999, Vol. 285, pp. 156-161.
- [139]. **Devine, T.M.** Influence of carbon content and ferrite morphology on sesitization of duplex stainless steels. *Metallurgical Transactions A*. 1980, Vol. 11, 5, pp. 791-800.
- [140]. **Schwaab, P.** *Ausscheidungsatlas der Stähle*. Duisburg : Verlag Stahleisen mbH, 1983.

- [141]. **C.M. Garzon, A.J. Ramirez.** Growth kinetics of secondary austenite in the welding microstructure of a UNS S32304 duplex stainless steel. *Acta Materialia*. 2006, 54, pp. 3321-3331.
- [142]. **Ramirez, A.J.** *PRECIPITACAO DE FASES INTERMETALICAS E AUSTENITA SECUNDARIA NA ZAC DE SOLDAGENS MULTIPASSE DE ACOS INOXIDAVEIS DUPLEX.* Universität Sao Paulo. Sao Paulo, Brasilien : s.n., 2001. Dissertation.
- [143]. *The physical metallurgy of duplex stainless steel.* **Nilsson, J.O.** 1997. Tagungsband Conf. Duplex Stainless Steel 1997. pp. 73-82.
- [144]. **Nilsson, J.O.** Influence of isothermal phase transformation in toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507. *Material Science and Technology*. 1993, Vol. Vol. 9, pp. 545-554.
- [145]. **I. Calliari, M. Zanesco, E. Ramous.** Influence of isothermal aging on secondary phases precipitation and toughness of a duplex stainless steel SAF 2205. *Journal of Materials Science*. 2006, Vol. vol. 41, pp. 7643-7649.
- [146]. **Storz, O.** *Einfluss der intermetallischen sigma-Phase auf die Gebrauchseigenschaften eines ferritisch-austenitischen Duplex-Stahls, Dissertation.* Bochum : Europäischer Universitätsverlag, 2007.
- [147]. **P.D. Southwick, R.W.K. Honeycombe.** Decomposition of ferrite to austenite in 26% Cr - 5% Ni stainless steel. *Metal Science*. 1980, pp. 253-261.
- [148]. **L.A. Norström, S. Pettersson, S. Nordin.** Sigma-Phase embrittlement in some ferritic-austenitic stainless steels. *Z. Werkstofftechnik*. 1981, 12, pp. 229-234.
- [149]. **R.O. Williams, H.W. Paxton.** The nature of ageing of binary iron-chromium alloys around 500°C. *Journal of the Iron and Steel Institute*. 1957, 185, pp. 358-374.
- [150]. **D. Chandra, L.H. Schwartz.** Mössbauer effect study of the 475°C decomposition of Fe-Cr. *Metallurgical Transactions*. 1971, 2, pp. 511-519.
- [151]. **Sahu, J.K.** *Effect of 475°C Embrittlement on the Fatigue Behaviour of a Duplex Stainless Steel.* Fachbereich Maschinenbau der Universität Siegen, Dissertation. 2008.
- [152]. **Bing, S.** *Einfluß der  $\alpha'$ -Ausscheidung auf die mechanischen und chemisch-mechanischen Eigenschaften von Duplex-Stählen.* Institut für Werkstoffe, Ruhr-Universität Bochum. Bochum : s.n., 1999. Dissertation.

- [153]. **Kunze, E.** *Korrosion und Korrosionsschutz*. Weinheim : Wiley-VCH, 2001. Vol. Bd. 1.
- [154]. **S.-T. Kim, S.-H. Jang, I.-S. Lee, Y.-S. Park.** Effects of solution heat-treatment and nitrogen in shielding gas on the resistance to pitting corrosion of hyper duplex stainless steel welds. *Corrosion Science*. 2011, Vol. 53, pp. 1939-1947.
- [155]. **Thyssen-Krupp**. [www.thyssenkrupp-nirosta.de/fileadmin/scripts/wbbreitband/de/main.html](http://www.thyssenkrupp-nirosta.de/fileadmin/scripts/wbbreitband/de/main.html). [Online] [Cited: 02 15, 2013.]
- [156]. **Sandvik Materials Technology**. <http://www.smt.sandvik.com/techdata>. [Online] [Cited: 08 15, 2011.]
- [157]. Nichtrostende Stähle – Teil 1: Verzeichnis der nichtrostenden Stähle. *DIN EN 10088-1: 2005-09*. 2005.
- [158]. *Development of high-nitrogen cast Super-Duplex Stainless Steel*. **M. Pohl, G.-W. Overbeck, F. Wischnowski**. 2000. Duplex America 2000, Conference Papers. pp. 425-435.
- [159]. **Nordberg, H.** Mechanical properties of austenitic and duplex stainless steels. *La Metall. Ita*. 1994, 85, pp. 147-154.
- [160]. **Gooch, T.G.** Beaune, Frankreich : Les editions de physique, 1991. Duplex Stainless Steels '91. Vol. Vol. 1, pp. 325-346.
- [161]. **Blom, K.J.** York, UK : Institute of Metals, 1987. Stainless Steels '87. pp. 123-126.
- [162]. **R.N. Gunn, P.C.J. Anderson**. Glasgow : s.n., 1994. Duplex Stainless Steels '94. Vols. Vol. 2, Paper 30.
- [163]. **V. Muthupandi, P. Bala Srinivasan, V. Shankar, S.K. Seshadri, S. Sundaresan**. Effect of nickel and nitrogen addition on the microstructure and mechanical properties of power beam processed duplex stainless steel (UNS 31803) weld. *Materials Letters*. 2005, 59, pp. 2305-2309.
- [164]. **J. Pekkarinena, V. Kujanpää**. The effects of laser welding parameters on the microstructure of ferritic and duplex stainless steels welds. *Physics Procedia*. 2010, 5, pp. 517-523.
- [165]. **L. SCHWARZ, T.VRTOCHOVÁ, K. ULRICH**. LASER BEAM WELDING OF SUPERDUPLEX STAINLESS STEEL WITH POST-HEAT TREATMENT. [www.mtf.stuba.sk](http://www.mtf.stuba.sk). [Online] 2010. [Cited: 08 16, 2011.]

[http://www.mtf.stuba.sk/docs//internetovy\\_casopis/2010/3/schwarz\\_vrtoch\\_ova\\_ulrich.pdf](http://www.mtf.stuba.sk/docs//internetovy_casopis/2010/3/schwarz_vrtoch_ova_ulrich.pdf).

[166]. **E. Capello, P. Chiarello, B. Previtali, M. Vedani.** Laser welding and surface treatment of a 22Cr/5Ni/3Mo duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering*. 2003, A351, pp. 334-343.

[167]. **E. Westin, A. Fellman.** Effect of laser and laser hybrid welding on the corrosion performance of a lean duplex stainless steel. *Journal of Laser Applications*. 2010, Vol. 22, 4.

[168]. **J.M. VITEK, S.A. DAVID, M.W. RICHEY, J. BIFFIN, N. BLUNDELL, C.J. PAGE.** Weld pool shape prediction in plasma augmented laser welded steel. *Science and Technology of Welding and Joining*. 2001, Vol. 6, Nr. 5, pp. 305-314.

[169]. **C.J. PAGE, T. DEVERMANN, J. BIFFIN, N. BLUNDELL.** Plasma augmented laser welding and its applications. *Science and Technology of Welding and Joining*. 2002, Vol. 7, Nr. 1, pp. 2-10.

[170]. *Plasma augmented laser welding of aluminium.* **J. BURZER, H. WALDMANN, H.W. BERGMANN.** [ed.] B.L. Mordike. Frankfurt : Werkstoff-Informationsgesellschaft, 1998. European Conference on Laser Treatment of Materials, ECLAT'98. pp. 315-320.

[171]. **Stelling, K.** *Laserstrahl-Plasma-Hybridschweißen austenitischer Stähle.* Berlin : BAM Dissertationsreihe, Band 39, 2008. Dissertation.

[172]. **R.B. Bhatt, H.S. Kamat, S.K. Ghosal, and P.K. De.** Influence of Nitrogen in the Shielding Gas on Corrosion Resistance of Duplex Stainless Steel Welds. *JMEPEG*. 1999, 8, pp. 591-597.

[173]. **K. Migiakis, G. D. Papadimitriou.** Effect of nitrogen and nickel on the microstructure and mechanical properties of plasma welded UNS S32760 superduplex stainless steels. *Journal of Material Science*. 2009, 44, pp. 6372-6383.

[174]. **Cramer, S.** [persönliche e-mail] s.l. : Zentrum für Funktionswerkstoffe (ZfW) gGmbH, 02.10.2012.

[175]. **G.Petzow.** *Metallographisches, Keramographisches, Plastographisches Ätzen.* Berlin, Stuttgart : Gebrüder Borntraeger; 6.Auflage, 1994. pp. 115-118.

[176]. **Grönlund, K.** *Persönliche Mitteilung* . [e-mail]. Avesta, Schweden : s.n., 08 19, 2011.

- [177]. **Westin, E.** *Microstructure and properties of welds in the lean duplex stainless steel LDX 2101*. Department of Materials Science and Engineering, KTH Stockholm. 2010. Dissertation. ISBN 978-91-7415-801-4.
- [178]. *Metallische Werkstoffe - Zugproben. DIN 50125*. Berlin : Beuth Verlag, 2009.
- [179]. **14556, DIN EN ISO.** *Stahl - Kerbschlagbiegeversuch nach Charpy (V-Kerb) - Instrumentiertes Prüfverfahren*. Berlin : s.n., 2006.
- [180]. **Wunder, J.** *Mechanische Kennwerte von auftragsgeschweißten Duplexstählen*. Fakultät Elektrotechnik Feinwerktechnik Informationstechnik, Georg-Simon-Ohm-Hochschule Nürnberg. 2011. pp. 45-51, Semesterarbeit I.
- [181]. **Stock, D.** *Die zweistufige Gas-Wasserzerstäubung metallischer Schmelzen, insbesondere von CuSn6*. Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften, RWTH Aachen. 1990. Dissertation.
- [182]. **Münter, D.** *Struktur und Korrosionsverhalten nichtrostender Stähle nach einer chemisch-thermischen Behandlung bei tiefen Temperaturen*. Fakultät für Werkstoffwissenschaften und Werkstofftechnologie, Technischen Universität Bergakademie Freiberg. 2009. Dissertation.
- [183]. **L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel.** *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Wiesbaden : Vieweg+Teubner, 2009. ISBN: 978-3-8351-0166-1.
- [184]. **Cullity, B.D.** *Elements of X-Ray Diffraction*. 2. Ausgabe. Reading : Addison-Wesley Publishing Company, 1978. pp. 411-415.
- [185]. **S. Morgenbrodt, L. Spieß, G. Teichert, M. Bamberger, P. Schaaf.** Comparative Investigation on the determination of the austenite content in bainitic cast iron (ADI). *HTM Journal of Heat Treatment of Materials*. 2012, 67, pp. 393-401.
- [186]. **D.J. Petrovic, G. Klancnik, M. Pirnat, J. Medved.** Differential scanning calorimetry study of the solidification sequence of austenitic stainless steel. *J Therm Anal Calorim*. 2011, 105, pp. 251-257.
- [187]. **J. Lecomte-Beckers, P. Moureaux, M. Carton, A.-M. Habraken.** Characterization of Duplex steel Uranus 76N during deformation and heat treatment. *Physica Status Solidi A*. 2006.
- [188]. **D. Steiner Petrovic, M. Pirnat, G. Klancnik, P. Mrvar, J. Medved.** The effect of cooling rate on the solidification and microstructure evolution in duplex stainless steel. *J Therm Anal Calorim*. 2012.

- [189]. **D. Lepski, F. Brückner.** *Modellrechnungen zur Prozessparameterabschätzung beim Laser-Pulver-Auftragsschweißen (LPA)*. Fraunhofer Institute for Material and Beam Technology (IWS). Dresden : s.n., 2013.
- [190]. **Kushnarenko, O.** *Entscheidungsmethodik zur Anwendung generativer Verfahren für die Herstellung metallischer Endprodukte*. Univ. Magdeburg. s.l. : Shaker, 2009. Dissertation. ISBN: 978-3-8322-8121-2.
- [191]. **T. Omura, T. Kushida, Y. Komizo.** Microstructural features and corrosion properties in laser welded duplex. *Welding International*. 2000, Vol. 14, 4, pp. 257-260.
- [192]. **Nolde, M.** *Auftragsschweißte Korrosionsschutzschichten aus dem Duplex-Stahl X2 CrNiMoN 25 7 4*. s.l. : Fr.W.Bach; Lehrstuhl für Werkstofftechnologie der Universität Dortmund, Dissertation, 1999.
- [193]. *Austenite reformation in HAZ of ferritic austenitic stainless steel.* **B.E.S. Lindblom, N. Hannerz.** Beaune : Les Editions de Physique, Les Ulis, 1991. Proc. 3rd World Conf. Duplex Stainless Steels '91. p. 951.
- [194]. **Söhnge, P.** *Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf die Ausscheidungskinetik des ferritisch-austenitischen Super-Duplex-Stahles 1.4501*. Institut für Werkstoffe, Ruhr-Universität Bochum. Bochum : s.n., 2002. Diplomarbeit.
- [195]. **C. Muñoz, Y. Morilla, J. García López, A. Paúl, J.A. Odriozola.** Determination of nitrogen partitioning coefficients in superduplex stainless steels by NRA using a nuclear microprobe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2009, 267, pp. 2208-2211.
- [196]. **I. Moreno, J.F. Almargo, X. Llovet.** Determination of Nitrogen in Duplex Stainless Steels by EPMA. *Mikrochimika Acta*. 2002, 139, pp. 105-110.
- [197]. **Horn, V.** *Schweißtechnischer Gefügeatlas*. Düsseldorf : Deutscher Verlag für Schweißtechnik, 1974. ISBN: 3-87 155-069-8.
- [198]. **L.S. Livsic, N.A. Grinberg, L.E. Verenikina, V.S. Tscherbakoba, E.G. Kupkumelli.** Einfluss der Verteilung der Legierungselemente zwischen den Phasen auf die Eigenschaften verschleißbeständiger Auftragschweißungen. *Avtomat. Svar*. 1968, 12, pp. 26-30.
- [199]. **R.L. Klueh, J.F. King.** Austenitic stainless steel-ferritic steel weld joint failures. *Welding Journal*. 1982, Vol. 61, 9, pp. 302-311.
- [200]. **Oberhauser, S.** *Nachweis von Karbid-Ausscheidungen*. s.l. : InnCoa GmbH, 2012. persönliche Korrespondenz.



- [201]. **DIN Deutsches Institut für Normung e.V.** Prüfung metallischer Werkstoffe - Zugproben. *DIN 50125*. Berlin : Beuth Verlag, 2009.
- [202]. —. Metallische Werkstoffe - Zugversuch - Teil 1: Prüfverfahren bei Raumtemperatur. *DIN EN ISO 6892-1*. Berlin : Beuth Verlag, 2009.
- [203]. **A. Kohyama, K. Hamada, H. Matsui.** Specimen size effects on tensile properties of neutron irradiated steels. *Journal of Nuclear Materials*. 1991, 179-181, pp. 417-420.
- [204]. **DIN Deutsches Institut für Normung e.V.** Nichtrostende Stähle – Teil 2: Technische Lieferbedingungen für Blech und Band aus korrosionsbeständigen Stählen für allgemeine Verwendung. *DIN EN 10088-2:2005-09*. s.l. : Beuth Verlag GmbH.
- [205]. **Wunder, J.** *Instrumentierter Kerbschlagbiegeversuch für Miniaturproben*. Fakultät efi, Georg-Simon-Ohm Hochschule. Nürnberg : s.n., 2010. Bachelorarbeit.
- [206]. **G. Lothongkum, P. Wongpanya, S. Morito, T. Furuwara, T. Maki.** Effect of nitrogen on corrosion behavior of 28Cr–7Ni duplex and microduplex stainless steels in air-saturated 3.5wt% NaCl solution. *Corrosion Science*. 2006, 48, pp. 137-153.
- [207]. **Kutzschbach, P.** *Protokoll zum Elektropolieren (ECP) von Edelmetall*. Fachgebiet Elektrochemie und Galvanotechnik, TU Ilmenau. 2012. persönliche Mitteilung.
- [208]. **Drechsler, E.** *Korrosionsbeständigkeit von lasergenerierten Duplex-Auftragschweißungen auf unlegiertem Stahlguss*. Fakultät Elektrotechnik, Feinwerktechnik, Informationstechnik, TH Nürnberg. Nürnberg : s.n., 2012. Masterarbeit.
- [209]. **Wunder, J.** *Entwicklung eines Verfahrens zur Messung der Spannungsrissskorrosionsbeständigkeit von Miniaturproben*. Fakultät Elektrotechnik, Feinwerktechnik, Informationstechnik, TH Nürnberg. Nürnberg : s.n., 2013. Semesterbericht II.
- [210]. **Götz, S.** *Persönliche Mitteilung*. [e-mail] Pegnitz, Deutschland : s.n., 10 26, 2012.
- [211]. **Badyukov, D.** [persönliche Mitteilung (email)]. 06 26, 2012.
- [212]. **Karl, A.** High Power Scanner Based Laser Cladding. *Interne Versuchsauswertung*. Nürnberg : s.n., Juni 27, 2012.

[213]. **A. Dwars, A. Karl.** *Aufmischungsarmes Auftragschweißen von Duplex-Legierungen.* TH Nürnberg. Nürnberg : s.n., 2013. Projektendbericht.

## 8 Abbildungsverzeichnis

|  |    |
|--|----|
| Abbildung 1: Schichtaufbau und chemische Zusammensetzung beim Laserlegieren, -dispergieren und -auftragsschweißen nach Toyserkani et al. [6].....  | 19 |
| Abbildung 2: Prinzip des lateralen Laserauftragsschweißens und wichtige Einflussparameter (links) und geometrische Punkte (rechts).....  | 26 |
| Abbildung 3: Berechneter Transmissionsgrad von Laserstrahlung an Pulverpartikeln ( $v_p=2$ m/s; $d_L=6$ mm; $l_w=3$ mm; Material: Stellite) nach [29].....   | 27 |
| Abbildung 4:mögliche Strahlprofile a) Gauss b) Top head c) Linie d) Rechteck .....   | 28 |
| Abbildung 5: Marangoni-Strömung beim Lasercladding nach Lepski und Brückner [55].....  | 40 |
| Abbildung 6: Richtung des Massenstroms in Schmelzbädern mit divergenter (links) und konvergenter (rechts) Strömung nach Beyer und Wissenbach [29] .....  | 40 |
| Abbildung 7: Ternäres System Fe-Cr-Ni mit den Systemen Fe-Cr (linke Seitenfläche) und Fe-Ni (rechte Seitenfläche) und einem quasibinären Schnitt bei 70 Gew.-% Fe (Vorderseite) nach Pohl [71] .....   | 43 |
| Abbildung 8: Konzentrationsschnitt im ternären Zustandsschaubild Fe-Cr-Ni bei a) 70 % Eisen und b) 60 % Eisen, nach Schafmeister und Ergang [75] modifiziert von Folkhard [70].....  | 44 |
| Abbildung 9: Schaeffler-Diagramm nach Brooks und Thompson [82] ergänzt um die Grenzlinien für Legierungszusammensetzungen mit einem $Cr_{Aq}/Ni_{Aq}$ von 1,25 / 1,48 / 1,95 nach Ferrandi et al. [84]. Weiter sind verschiedene Erstarrungsverläufe nach Katayama et al. [85] eingezeichnet, welche in Abschnitt 2.2.3 beschrieben werden.<br>(1) fully austenite (2) intercellular ferrite (3) eutectic ferrite<br>(4) vermicular ferrite (5) lacy ferrite (6) acicular ferrite<br>(7) Widmannstätten austenite (8) fully ferrite..... | 46 |
| Abbildung 10: Ablauf der Erstarrung eines Zweistoffgemisches a) nach Mitsche und Niesser [86] b) im Ungleichgewicht nach Plöckinger und  |    |

|  |    |
|--|----|
| Straube [87], Entmischung durch behinderten Konzentrationsausgleich.....   | 48 |
| Abbildung 11: Kristallisationsformen bei der Erstarrung von austenitischem nichtrostendem Schweißgut nach Folkhard [70] .....  | 50 |
| Abbildung 12: Einteilung zweiphasiger Gefüge; links: Dispersionsgefüge; mitte: Netzgefüge; rechts: Duplexgefüge.....   | 55 |
| Abbildung 13: Lage der Duplexstähle in Bezug auf den Gehalt an Cr und Mo und ihre Stickstofflöslichkeit [107] .....  | 57 |
| Abbildung 14: Lage ausgewählter kommerzieller Duplexstähle in einem pseudobinären Phasendiagramm nach Lippold und Kotecki [113]  | 58 |
| Abbildung 15: Schematische Darstellung des ZTU-Diagramms von Duplexstählen nach Charles [133] .....  | 64 |
| Abbildung 16: Wirkung verschiedener Legierungselemente auf das Passivierungsverhalten korrosionsbeständiger Stähle nach Kunze [153] .....  | 70 |
| Abbildung 17: Schematische Darstellung der Vorgehensweise .....  | 78 |
| Abbildung 18: Schematischer Aufbau der verwendeten 2 kW-Beschichtungsanlage.....   | 81 |
| Abbildung 19: Strahlkaustik der eingesetzten 2 kW-Laseranlage. links: entlang der Strahlachse; rechts: Intensität quer zur Strahlachse (im Fokus)                                    | 82 |
| Abbildung 20: Schematischer Aufbau realisierter Bearbeitungskopf.....  | 83 |
| Abbildung 21: Lage der verwendeten Duplexstahl-Schweißpulver in einem pseudobinären Phasendiagramm nach Lippold und Kotecki [113] berechnet aus der chemischen Zusammensetzung ..... | 89 |
| Abbildung 22: Gefüge eines N <sub>2</sub> -verdünsten Pulvers X2CrNiMoN22-5-3; ferritische Matrix mit einigen Ausscheidungen; Lichtenegger & Blöch/ RT/ 20s .....                    | 90 |
| Abbildung 23: REM-Aufnahme; Pulver X2CrNiMoN22-9-3; Pulverfraktion +63-180 µm; agglomerierte Kleinstpartikel an Korn mit Durchmesser 170 µm .....                                    | 90 |
| Abbildung 24: Diffraktogramme der verwendeten Schweißpulver, Cu-K <sub>α</sub> -Strahlung .....  | 92 |

- Abbildung 25: DSC Umwandlungsschaubilder verschiedener Pulverwerkstoffe; korrigierte Basislinie..... 94
- Abbildung 26: Temperaturfelder einer mit dem Softwaretool LAVA berechneten Beschichtungsspur [189]; X,Y,Z: Raumkoordinaten; R: Abstand zur Pulverstrahlachse; T: Temperatur;  $J_M$ : durch Partikel aufgenommene Energie ..... 100
- Abbildung 27: Einfluss des Pulvermassenstroms auf das Temperaturfeld quasi-stationärer Berechnungen mit a) 7 g/min, b) 6 g/min, c) 5 g/min (jeweils  $2R_L = 4$  mm,  $v = 4$  mm/s,  $P = 1,5$  kW) [189] ..... 101
- Abbildung 28: Schematische Darstellung der Schlifflagen, Lage der Koordinatenachsen sowie Einteilung in Wärmebehandlungsbereiche [A] und [B]..... 102
- Abbildung 29: Einfluss der Defokussierung  $\Delta f$  auf den Aufschmelzgrad A; Parameter:  $P_L$ :1400 W;  $v$ : 5 mm/s;  $\dot{m}$ : 11 g/min; Substrat: P265GH; Auftragspulver X2CrNiMoN22-5-1,5..... 105
- Abbildung 30: Einfluss der Defokussierung auf die Schichtgeometrie; Parameter gemäß Abbildung 29 ..... 105
- Abbildung 31: Einfluss des Vorschubs auf Schichtgeometrie und Aufschmelzgrad; Parameter:  $P_L$ :1200 W;  $\dot{m}$ : 11 g/min;  $\Delta f$ : 12mm; Substrat: P265GH; Auftragspulver X2CrNiMoN22-5-3..... 106
- Abbildung 32: Einfluss Pulvermassenstrom auf Schichthöhe und Aufschmelzgrad; Parameter:  $P_L$ :1400 W;  $d_y$ : 2mm;  $v$ : 5 mm/s;  $\Delta f$ : 12mm; Substrat: P265GH; Auftragspulver X2CrNiMoN22-5-3; rechts: Querschliff Auftragsschicht bei  $\dot{m}$ : 13,5 g/min; Anbindungsfehler am Übergang Schicht/Substrat; V2A-Beize/RT/20s ..... 108
- Abbildung 33: Verschiedene geometrische Ausrichtungsfehler, links: Pulverdüse und Laserstrahl unsymmetrisch zur Vorschubrichtung ( $y$ -Versatz) von  $PL - PD = 0,6$  mm; mitte: Pulverachse trifft in  $x$ -Richtung erst bei  $PL - PD = 1,4$  mm auf das Substrat; rechts: schematische Darstellung der Ausrichtungsfehler..... 109
- Abbildung 34: Schichtgeometrie in Abhängigkeit des Spurbabstandes  $d_y$ ; Querschliff; Parameter:  $P_L$ :1400 W;  $\dot{m}$ : 11 g/min;  $v$ : 5 mm/s;  $\Delta f$ : 12mm; Substrat: P265GH; Auftragspulver X2CrNiMoN22-5-3110

- Abbildung 35: Einfluss induktiver Vorwärmung, links: Spurgeometrie und Aufschmelzgrad in Abhängigkeit der Vorwärmtemperatur bzw. der Abkühlgeschwindigkeit; rechts oben: Querschliff Auftragsspur bei einer Substrattemperatur von 650°C; hoher Aufschmelzgrad; rechts unten: Schematische Darstellung der Temperaturmessung .....111
- Abbildung 36: Einlagig beschichtete Platte (Oberfläche 15000 mm<sup>2</sup>); Substrat: P265GH; Auftragspulver X2CrNiMoN22-5-3; 48 Spuren mit je 145 mm Länge, Spurversatz 2mm .....112
- Abbildung 37: Schichtfehler und Benetzungswinkel einer Auftragschweißung .....113
- Abbildung 38: Querschliff einer sechsspurigen Auftragschweißung; 25fach; V2A-Beize/40°C/25min; Ausschnitte aus Spur 1, Spur 4 und Spur 6 über die gesamte Schichtdicke bei 1000facher Vergrößerung und Beschreibung von Gefügebereichen; Auftragswerkstoff X2CrNiMoN22-5-3 .....116
- Abbildung 39: Flachschiesschliff einer einlagigen Auftragschweißung X2CrNiMoN22-5-1,5/ P265GH ; Lichtenegger & Blöch II (60s/RT); Maßbalken 50µm; links: Bereich [A]; grobkörniger Ferrit, CrN-Ausscheidungen; rechts: Wärmebehandlungszone [B]; intragranular ausgeschiedener und KG-Austenit.....118
- Abbildung 40: Flachschiesschliff einer Auftragschweißung X2CrNiMoN22-5-1,5; Lichtenegger & Blöch II/RT/60s; links: Zone [B], Bildung von sekundärem Austenit im Randbereich; 1000x; rechts: Übergang zwischen Zone [B] und [A], 200x .....118
- Abbildung 41: Jeweils Quer- Längs und Flachschiesschliff einer drei-lagigen Auftragschweißung X2CrNiMoN22-5-3/ P265GH ; Quer- und Längsschliff geätzt mit V2A-Beize (30s/50°C); Flachschiesschliff geätzt mit Beraha II (20s/RT); Maßbalken 1000µm; links: direktes Schweißgefüge; rechts: lösungsgeglühte Probe (1050°C/ 1h/ H<sub>2</sub>O) .....119
- Abbildung 42: Detail aus Abbildung 41; Flachschiesschliff zwischen 2. und 3. Lage der Auftragschweißung; X2CrNiMoN22-5-3/P265GH; Maßbalken 50µm; Bereich [A] (siehe Abbildung 28) geätzt mit Beraha II (20s/RT); links: direktes Schweißgefüge; rechts: lösungsgeglüht (1050°C/ 1h/ H<sub>2</sub>O).....120

- Abbildung 43: Gefüge der Auftragschweißungen im Flachschiiff bei  $z=1\text{mm}$ ; angeordnet nach steigender  $\text{PRE}_N$ ; jeweils links: Bereich [A] ; rechts: Bereich [B] (siehe Abbildung 28); Maßstabsbalken  $25\mu\text{m}$  123
- Abbildung 44: Austenitgehalt versch. Auftragschweißungen in Abhängigkeit des Cr/Ni-Äquivalents (Berechnung nach Speidel und Uggowitzer [83]) und Vergleich zur Phasenkennlinie des Schöffler-Diagramms nach [82]; Datenpunkte beider Zonen [A] und [B] je Mittelwert auf 5 Gefügeaufnahmen; quantitative Metallographie; Stickstoffgehalt analog zu Ausgangsmaterialien ..... 125
- Abbildung 45: Austenitgehalt in Abhängigkeit der Abkühldauer  $t_{12/8}$ ; [A]1 bis [A]4 innerhalb der rasch erstarrten Bereiche [B]1 bis [B]4 WEZ überlappende Schweißung; Auftragswerkstoff X2CrNiMoN22-5-1,5; Flachschiiff bei  $z=1\text{mm}$ ; Lichtenegger und Blöch II/ RT/ 20s; Austenit hell dargestellt ..... 129
- Abbildung 46: Austenitgehalt in Abhängigkeit der Abkühldauer  $t_{12/8}$ ; Auftragswerkstoff X2CrNiMoN22-5-1,5; Zonen [A] und [B] gemäß Abbildung 28; Punkte je Mittelwert aus 5 Gefügeaufnahmen; Berechnete Gehalte der Zonen gemäß Formel 5.2; rechts oben: verwendete Konstanten für die Berechnung; rechts unten: geometrische Anordnung der Temperaturmessung ..... 131
- Abbildung 47: DSC Abkühlkurven für versch. Kühlraten, Pulverwerkstoff X2CrNiMoN22-5-3; rechts: Enthalpie dreier exothermer Reaktionen mit Start- und Endtemperatur der Peaks ..... 132
- Abbildung 48: qualitatives Quasi-3D ZTU-Diagramm eines Duplexstahls bei Abkühlung aus der Schmelze ..... 134
- Abbildung 49: EPMA-mapping ( $100\times 100\mu\text{m}^2$ , 2500 Messpunkte) der Elemente Cr, N, Ni, Mo, Si, Mn und daraus berechneter  $\text{PRE}_N$  im Querschiiff einer mehrlagigen Laser-Auftragsschiicht (X2CrNiMoN22-5-3/P265GH); unten links: kongruentes metallografisches Gefügebild (Ätzung nach Lichtenegger & Blöch II); Invertierte Farbgebung (Austenit dunkel, Ferrit hell) ..... 136
- Abbildung 50: EPMA-mapping ( $20\times 20\mu\text{m}^2$ , 1600 Messpunkte) des Elements Stickstoff, des berechneten Cr/Ni-Äquivalents und der  $\text{PRE}_N$  im Flachschiiff einer Laser-Auftragsschiicht (X2CrNiMoN22-5-3/P265GH); ..... 139

- Abbildung 51: Mikrohärtigkeit am Übergang Substrat-Schicht (Induktorversuche); rechts: metallographische Aufnahme des Härteverlaufes bei maximaler Vorwärmtemperatur von 650 °C.....141
- Abbildung 52: Übergang Substrat/Schicht, links: REM-Aufnahme, rechts: EDX-Linescan des markierten Bereichs.....142
- Abbildung 53: Übergang Substrat/Schicht; X2CrNiMoN22-5-3/P265GH; 500x; mögliche Karbidausscheidungen.....143
- Abbildung 54: Spannungs-Dehnungs-Diagramm drei verschiedener Auftragschweißungen; Probengröße: 6x1x80 mm<sup>2</sup>; 1-lagige Beschichtung .....145
- Abbildung 55: Dehngrenze und Zugfestigkeit 1-lagiger Auftragschichten; Probengröße: 6x1x80 mm<sup>2</sup>; Vergleichswerte lösungsgeglühter Knetlegierungen (LG) nach DIN EN 10088 [204] .....145
- Abbildung 56: Flachschliff einer 1-lagig auftrags-geschweißten Zugprobe X2CrNiMoN22-5-3; Ätzung: Beraha II.....147
- Abbildung 57: Flachschliff einer 1-lagig auftrags-geschweißten Zugprobe X2CrNiMoN22-9-3; Ätzung: Beraha II.....147
- Abbildung 58: REM Aufnahmen Zugproben a) verformte Oberfläche Schichtwerkstoff X2CrNiMoN22-9-3, 5° verkippte Probe, 200x,c) Gleitbänder auf Oberfläche, 300x Bruchfläche d) Schichtwerkstoff X2CrNiMoN22-9-3, 1000x, b) Bruchfläche Schichtwerkstoff X2CrNiMoN22-5-3, 1000x, .....148
- Abbildung 59: Kraft-Weg Diagramm von je 3 Kerbschlagproben (3x4x27mm<sup>3</sup>); Werkstoff X2CrNiMoN24-6-3; Regressionsgerade zur Ermittlung der plastischen Fließkraft  $F_{gy}$  und der Maximalkraft  $F_m$ ; Werkstoff X2CrNiMoN24-6-3; in beiden Fällen liegt ein duktiler Bruch vor; links: direktes Schweißgefüge (SG) mit makroskopischem Bruchbild; rechts: lösungsgeglühte Probe (LG) mit makroskopischem Bruchbild (Auswertung im Anhang, Tabelle 25) .....150
- Abbildung 60: Flachschliff einer Kerbschlagprobe; X2CrNiMoN22-5-1,5; Ätzung: Beraha II; Rissverlauf hauptsächlich in ferritischer Phase, teilweise an  $\delta/\gamma$ -Phasengrenzen.....151



|  |     |
|--|-----|
| Abbildung 61: Flachschliff einer Kerbschlagprobe; X2CrNiMoN22-5-3;<br>Ätzung: Beraha II; Rissverlauf hauptsächlich in ferritischer Phase,<br>teilweise an $\delta/\gamma$ -Phasengrenzen .....   | 151 |
| Abbildung 62: Kerbschlagwerte in Abhängigkeit der chemischen<br>Zusammensetzung auftragsgeschweißter 3-lagiger Schichten;<br>Kleinproben nach DIN EN ISO 14556; direktes Schweißgefüge<br>(SG); Lösungsgeglühter Zustand (LG) 1065°C/1h/H <sub>2</sub> O;<br>Austenitgehalte der Proben aus Tabelle 25 berechnet ..... | 152 |
| Abbildung 63: Bruchflächen dreier laserauftragsgeschweißter Kerbschlag-<br>Kleinproben gemäß DIN EN 14556, Probenlage quer zur<br>Schweißrichtung; direktes Schweißgefüge; REM Aufnahmen;<br>1000x; .....  | 153 |
| Abbildung 64: Summen-Stromdichte-Potential Kurven der austenitischen<br>Auftragsschicht und vier verschiedener DSS-<br>Auftragsschweißwerkstoffe .....   | 156 |
| Abbildung 65: Korrodierte Oberfläche X2CrNiMoN22-5-1,5; Messung in<br>Avestazelle; REM-Aufnahme; Oberfläche geschliffen 320 SiC. 158   |     |
| Abbildung 66: Übersicht der Abbildung 65 .....   | 158 |
| Abbildung 67: Stromdichte-Potential-Kurven auftragsgeschweißter Schichten<br>mit verschiedenen Endoberflächen, eingezeichnet ist das Streuband<br>der gefrästen und geschliffenen Proben des Werkstoffes<br>X2CrNiMoN22-5-3 .....  | 159 |
| Abbildung 68: Laserkonditioniert unter Schutzgas, Querschliff; Werkstoff<br>X2CrNiMoN22-5-3; Lichtenegger&Blöch /30s/ RT .....   | 160 |
| Abbildung 69: Laserkonditioniert ohne Schutzgas, Querschliff; Werkstoff<br>X2CrNiMoN22-5-3; Lichtenegger&Blöch /30s/ RT .....  | 160 |
| Abbildung 70: Makroaufnahme der nach dem Schweißen elektropolierten<br>Probe .....   | 160 |
| Abbildung 71: Makroaufnahme gefrästen und elektropolierten Probe .....   | 160 |
| Abbildung 72: Abhängigkeit der Korrosionsbeständigkeit in mehrlagigen<br>Beschichtungen von dem Abtrag, links: Durchbruchpotentiale i.A.<br>des Abstandes zur Substratoberfläche [208], rechts: schematisches<br>Wärmebehandlungsschaubild .....   | 162 |

- Abbildung 73: Prüfung der SpRK-Beständigkeit auftragsgeschweißter DSS-Schichten; links: Stempel und Matrize zur Verformung der Probe; mitte: eingespannte Probe vor der Prüfung; rechts: schematische Darstellung des Versuchsaufbaus (1) Glaskolben; (2) kochende angesäuerte 25%ige NaCl-Lösung (pH-Wert 1,5) als Prüfmedium; (3) eingespannte Probe; (4) Probenhalter aus PTFE [209].....163
- Abbildung 74: Querschliff einer 2-lagigen SpRK-Probe, Werkstoff X2CrNiMoN22-5-1,5; In der Vergrößerung ist ein Ablösen am Spurübergang aufgrund der starken plastischen Verformung erkennbar .....165
- Abbildung 75: Querschliff einer 2-lagigen SpRK-Probe mit Aufwölbung am Randbereich (links), Werkstoff X2CrNiMoN22-5-3; Einzelne Spuren und Grobkornbereiche deutlich erkennbar.....165
- Abbildung 76: Längsschliff, links: 2-lagige SpRK-Probe, Werkstoff X2CrNiMoN22-5-3; unterschiedlich starke Ätzung der einzelnen Lagen und Gefügebereiche rechts: 3-lagige SpRK-Probe, Werkstoff X2CrNiMo16-13-2; Rissnetzwerk nach 7 Tagen Auslagerung ...165
- Abbildung 77: Reibkoeffizient  $\mu$  verschiedener Beschichtungen in Abhängigkeit des zurückgelegten Weges, Trockenlauf; Oberfläche geschliffen Spurradius 20 mm; 100 U/min, Stempelgewicht 1,144 kg.....167
- Abbildung 78: Draufsicht Verschleißspur; links: Auftragsschicht des Werkstoffes X2CrNiMoN24-6-3 mit stark zerrütteter Oberfläche; rechts: Auftragsschicht des Werkstoffes X2CrNiMoN22-9-3; deutlich geringere Ausbruchdichte; REM-Aufnahmen.....167
- Abbildung 79: Messung des hydroabrasiven Strahlverschleißes; Parameter gemäß Tabelle 28; links: Scheibe nach der Messung; Auftragswerkstoff X2CrNiMoN24-6-3; rechts: Oberflächenprofil im Schnitt A-A .....169
- Abbildung 80: Energiebezogene Verschleißrate  $V_E$  des Substratwerkstoffes P265GH sowie 1-lagiger Beschichtungen; Referenzwert 1.4408 bei 8,22 mm<sup>3</sup>/kJ; Suspension mit Quarzsand; Korngröße 80µm; Anströmwinkel 90°; Suspensionsgeschwindigkeit 25 m/s; kinetische Gesamtenergie der Feststoffe 31,25 kJ .....169
- Abbildung 81: Partikelverteilung am Austritt der Linien-Pulverdüse (ohne zusätzlichen Schutzgasstrom).....170

- Abbildung 82: Verschiedene Scan-Strategien zur Erzeugung eines  
 lienienförmigen Schmelzbades ..... 171
- Abbildung 83: Aufbau Schweißanlage mit Scan-Kopf (1), Cross-Jet (2),  
 Pulverförderer (3), Pulverdüse mit integrierter Schutzgasdüse (4),  
 wassergekühlter Aufspannvorrichtung (5) und Substratmaterial (6)  
 ..... 172
- Abbildung 84: Scanstrategie Vorschub + ZIGZAG + WOBBLE;  $r_{W1}$   
 = 0,1 mm;  $v_{\text{Rechteck}} = 1,5 \text{ m/s}$ ; 25x; V2A-Beize; 30s; Querschleiff;  
 Auftragsschicht hell ..... 175
- Abbildung 85: Scanstrategie Vorschub + ZIGZAG + WOBBLE;  $r_{W1}$   
 = 0,2 mm;  $v_{\text{Rechteck}} = 1,5 \text{ m/s}$ ; 25x; V2A-Beize; 20s; Querschleiff;  
 Auftragsschicht hell ..... 175
- Abbildung 86: Scanstrategie Vorschub + ZIGZAG + WOBBLE;  $r_{W1} = 0,2\text{mm}$ ;  
 $v_{\text{Rechteck}} = 1,0 \text{ m/s}$ ; /25x; V2A-Beize; 30s; Querschleiff;  
 Auftragsschicht hell ..... 176
- Abbildung 87: Ausblasen der Schmelze durch zu hohen Schutzgasdruck; 25x;  
 V2A-Beize; 30s; Querschleiff; Auftragsschicht hell (Mosaik-  
 Aufnahme; 4 Bilder) ..... 176

## 9 Tabellenverzeichnis

|  |     |
|--|-----|
| Tabelle 1: Vergleich der Eigenschaften der wichtigsten Arten der Materialzuführung beim Laserauftragschweißen .....  | 24  |
| Tabelle 2: Vor- und Nachteile wichtiger Laserarten mit maximaler Leistung $P_{\max}$ und Laserwirkungsgrad $\eta_L$ .....  | 27  |
| Tabelle 3: Physikalische Eigenschaften von Schutzgasen [36] .....  | 30  |
| Tabelle 4: Zusammenhang zwischen den Erstarrungsprozess beim Schweißen und der daraus resultierenden Mikrostruktur in korrosionsbeständigen Stählen [85], Zusammenhang zu $Cr_{\bar{a}q}/Ni_{\bar{a}q}$ nach Ferrandi et al. [84] mit den Erstarrungsmodi aus Abbildung 9 .... | 51  |
| Tabelle 5: Bezeichnung der verschiedenen Austenit-Typen in DSS .....   | 65  |
| Tabelle 6: Bezeichnung und chemische Zusammensetzung der verwendeten Pulverwerkstoffe in Gew.-% .....  | 80  |
| Tabelle 7: Aus der chemischen Zusammensetzung berechnete Werte für $PRE_N$ , $Cr_{\bar{A}q}$ , $Ni_{\bar{A}q}$ und $\sigma_{\bar{A}q}$ .....   | 80  |
| Tabelle 8: Ergebnisse der quantitativen Röntgendiffraktometrie an den verwendeten Schweißpulvern. Berechnung gemäß der direkten Vergleichs-Methode .....   | 92  |
| Tabelle 9: DSC-Auswertung verschiedener Auftragswerkstoffe bei einer Heizrate von 5 K/min .....  | 97  |
| Tabelle 10: Parameter der Berechnungen von Einzelraupen mit der Software LAVA [189] .....  | 99  |
| Tabelle 11: Parameterbereiche der Beschichtungsversuche zur Ermittlung optimaler Parameter .....   | 103 |
| Tabelle 12: Beschichtungsparameter großflächiger Beschichtungen .....  | 112 |
| Tabelle 13: Verteilungskoeffizienten $w_i$ der Elemente Cr, Ni, Mo, Si, Mn und N im Flachschliff einer laserauftragsgeschweißten Beschichtung; Auftragswerkstoff X2CrNiMoN22-5-3 .....   | 138 |
| Tabelle 14: Einfluss der chemischen Zusammensetzung und der Mikrostruktur auf das Lochkorrosionspotential; Ferritgehalt $\delta$ in Vol.-%, Austenitgehalt $\gamma$ in Vol.-%, Wirksumme $PRE_N$ , Auftreten von Nitriden des Typs CrN .....                                   | 157 |

|  |     |
|--|-----|
| Tabelle 15: Beständigkeit verschiedener zweilagiger Auftragschweißungen gegenüber Chlorid-induzierter Spannungsrissskorrosion gemäß ASTM G123 in kochender angesäuerter 25%iger NaCl-Lösung (pH-Wert 1,5).....   | 164 |
| Tabelle 16: Parameterbereiche der Beschichtungsversuche zur Ermittlung optimaler Parameter .....   | 173 |
| Tabelle 17: Übersicht möglicher Ausscheidungen in DSS nach Wischnowski [134].....  | 215 |
| Tabelle 18: Ergebnisse der DSC-Messungen, erstes Aufheizen bei 5 K/min, induktiv erschmolzenes und rasch erstarrtes Auftragsmaterial, Zuordnung der einzelnen Wärmetönungen .....  | 216 |
| Tabelle 19: Chemische Zusammensetzung auftragsgeschweißter Schichten in Gew.-% bei $z=1\text{mm}$ (Mittelwert aus 3 Messungen; OES); Pulverwerkstoffe gemäß Tabelle 6.....   | 217 |
| Tabelle 20: Chemische Analyse einer dreilagigen Auftragschweißung des Pulverwerkstoffes X2CrNiMoN22-5-3 (siehe Tabelle 6) in Gew.-% in Abhängigkeit des Abstandes $z$ zur Substratoberfläche (Mittelwert aus 3 Messungen; OES), Gesamthöhe der Beschichtung vor Abtrag 4,4 mm bei effektiver Schichthöhe von 4,2 mm.....   | 217 |
| Tabelle 21: Chemische Zusammensetzung des Substratmaterials P265GH (gewalztes Grobblech; Dicke 15 mm) und des Referenzwerkstoffes 1.4462 (Knetlegierung; Stangenmaterial Ø50 mm) gemäß Herstellerangaben .....   | 218 |
| Tabelle 22: Austenitgehalt der Auftragschweißungen aus Abbildung 43 mit verschiedenen Wärmebehandlungen (WB); Schweißgefüge (SG); Lösungsgeglüht (LG); quantitative Gefügeauswertung; maximaler Durchmesser Poren $d_{p,max}$ in $\mu\text{m}$ , Optische Dichte OD in Flächen-% .....   | 218 |
| Tabelle 23: Ergebnisse magnetinduktiver Ferritgehaltmessungen verschiedener Probengeometrien mittels Fischer Feritescope®; reines Auftragsmaterial nach mechanischer Bearbeitung, Mittelwert aus 8 Messungen je Probe; Spannungsrissskorrosionsproben (SprK) je 2-lagig $20\times 2\times 60\text{ mm}^3$ ; Zugproben je 1-lagig $6\times 1\times 80\text{ mm}^3$ ; Kerbschlagproben je 3-lagig $3\times 4\times 27\text{ mm}^3$ ..... | 219 |

- Tabelle 24: Dehngrenze  $R_{p0,2}$  (in MPa), Zugfestigkeit  $R_m$  in (MPa) und Bruchdehnung  $A$  (in %) der geprüften miniaturisierten Zugproben ( $6 \times 1 \times 80 \text{ mm}^3$ ) sowie der Vergleich zu den berechneten Werten gemäß den Gleichungen 2.16 und 2.17 (Abschnitt 2.3.6). Weitere berechnete Werte von Standardwerkstoffen jeweils unter Verwendung der chemischen Zusammensetzung gemäß DIN EN 10088 [204] einem 50%-Ferritgehalt und einer mittleren Korngröße von  $25 \mu\text{m}$ .....220
- Tabelle 25:  $\delta$ -Ferrit-Gehalt, Kerbschlagzähigkeit  $A_v$ , plastische Fließkraft  $F_{gy}$  und Maximalkraft  $F_m$  von Kleinproben verschiedener dreilagiger Auftragschweißungen im lösungsgeglühten (LG) oder unbehandelten Zustand (SG: Schweißgefüge) .....220
- Tabelle 26: Parameter der Oberflächenbearbeitungen für den Auftragswerkstoff X2CrNiMoN22-5-3; siehe Abschnitt 5.5.2 .....221
- Tabelle 27: Übersicht der Ruhepotentiale vor und nach den Korrosionsmessungen gemäß Abschnitt 5.5 sowie Durchbruchpotentiale der Auftragschweißungen ermittelt bei einer Stromdichte von  $0,1 \text{ mA/cm}^2$ ; Oberfläche geschliffen mit SiC 320; Schichtdicke 1mm sofern nicht anders bezeichnet .....222
- Tabelle 28: Ergebnisse der hydroabrasiven Strahlverschleißmessungen an 1-lagigen Auftragschichten .....223

## 10 Anhang

Tabelle 17: Übersicht möglicher Ausscheidungen in DSS nach Wischnowski [134]

| Phase/<br>chem. Struktur                                    | Kristall-struktur                   | Gitterparameter<br>in nm                 | Existenz-gebiet         |
|---|-------------------------------------|--|-------------------------|
| Cr <sub>2</sub> N   | hexagonal P31m                      | a= 0,4750 - 0,4796<br>c= 0,4429 - 0,4470 | ab ~ 550°C bis ~ 1000°C |
| CrN   | kubisch kfz<br>Fm3m                 | a= 0,414                                 | ab ~ 550°C bis ~ 1000°C |
| Z-Phase<br>(FeCr)(NbMo)(C<br>N)                             | tetragonal<br>P4/nmm                | a= 0,6784<br>c= 0,7391 - 0,7397          | bis ~ 1250°C            |
| π-Phase<br>Mo <sub>13</sub> Fe <sub>7</sub> N <sub>4</sub>  | kubisch prim.<br>P4 <sub>1</sub> 32 | a= 0,647                                 | ab ~ 500°C bis ~ 600°C  |
| M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>                              | kubisch kfz<br>Fm3m                 | a= 1,0589 - 1,0623                       | ab ~ 550°C bis ~ 1000°C |
| M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>                               | hexagonal Pnma                      | a= 0,452<br>b= 0,699<br>c= 1,211         | ab ~ 950°C bis ~ 1100°C |
| M <sub>6</sub> C  | kubisch kfz<br>Fm3m                 | a= 1,128                                 | bis ~ 1050°C            |
| χ-Phase<br>Mo <sub>13</sub> Fe <sub>7</sub> N <sub>4</sub>  | kubisch krz<br>I43m                 | a= 0,889                                 | ab ~ 650°C bis ~ 1000°C |
| σ-Phase<br>FeCr   | tetragonal<br>P4 <sub>2</sub> /mmm  | a= 0,880 - 0,882<br>c= 0,445 - 0,460     | ab ~ 650°C bis ~ 1000°C |
| ε-Phase<br>Cu-reich   | kubisch kfz<br>Fm3m                 | a= 0,3615                                | ab ~ 400°C bis ~ 650°C  |
| G-Phase<br>Ni <sub>16</sub> Ti <sub>6</sub> Si <sub>7</sub> | kubisch kfz<br>Fm3m                 | a= 1,09 - 1,16                           | ab ~ 300°C bis ~ 500°C  |
| α'-Phase<br>Cr-reich  | kubisch krz<br>I4/m-32/m            | a= 0,289                                 | ab ~ 350°C bis ~ 550°C  |
| R-Phase<br>Fe-Cr-Mo   | trigonal<br>R3                      | a= 0,901<br>α= 74° 30'                   | ~ 600°C                 |
| τ-Phase<br>Fe-Cr-Mo   | fz<br>orthorombisch<br>Fmmm         | a= 0,4044<br>b= 0,3436<br>c= 0,2867      | ~ 600°C                 |

**Tabelle 18: Ergebnisse der DSC-Messungen, erstes Aufheizen bei 5 K/min, induktiv erschmolzenes und rasch erstarrtes Auftragsmaterial, Zuordnung der einzelnen Wärmetönungen**

| Pulverwerkstoff       |        | T in °C     | Enthalpie in J/g | Reaktionen   |
|-----------------------|--------|-------------|------------------|--|
| X2CrNiMo<br>16-13-2   | Peak 1 | 832-1091    | 143,1            | Auflösung von Karbiden, Nitriden   |
|                       | Peak 2 | 1243-1360   | 31,0             | $\gamma \rightarrow \gamma + \delta$   |
|                       | Peak 3 | 1437        | 266,7            | $\gamma + \delta \rightarrow \gamma + \delta + S$<br>$\gamma + \delta + S \rightarrow S$                                   |
| X2CrNiMoN<br>22-9-3   | Peak 1 | 509         | 1,4              | $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha'$  |
|                       | Peak 2 | 693 - 1028  | 103,6            | $\delta \rightarrow \gamma + \delta$ überlagert von Ausscheidungen   |
|                       | Peak 3 | 1203 - 1350 | 42,4             | $\gamma + \delta \rightarrow \delta$   |
|                       | Peak 4 | 1447        | 242,1            | $\delta \rightarrow \delta + S$<br>$\delta + S \rightarrow S$  |
| X2CrNiMoN<br>24-6-3   | Peak 1 | 516         | 8,6              | $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha'$  |
|                       | Peak 2 | 703-820     | -14,3            | Ausscheidung von Nitriden, Karbiden und $\sigma$ -Phase überlagert von der Umwandlung $\delta \rightarrow \gamma + \delta$ |
|                       | Peak 3 | 692-1034    | 84,2             | $\delta \rightarrow \gamma + \delta$ überlagert von Ausscheidungen   |
|                       | Peak 4 | 1153-1265   | 37,0             | $\delta + \gamma \rightarrow \delta$   |
|                       | Peak 5 | 1465        | 239,6            | $\delta \rightarrow \delta + S$<br>$\delta + S \rightarrow S$  |
| X2CrNiMoN<br>22-5-1,5 | Peak 1 | 529         | 7,5              | $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha'$  |
|                       | Peak 2 | 654-1021    | 96,2             | $\delta \rightarrow \gamma + \delta$ überlagert von Ausscheidungen   |
|                       | Peak 3 | 1124-1273   | 58,6             | $\gamma + \delta \rightarrow \delta$   |
|                       | Peak 4 | 1460        | 231,3            | $\delta \rightarrow \delta + S$<br>$\delta + S \rightarrow S$  |



|                     |        |           |       |   |
|---------------------|--------|-----------|-------|---|
| X2CrNiMoN<br>22-5-3 | Peak 1 | 533       | 5,9   | $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha'$   |
|                     | Peak 2 | 686-827   | -17,6 | Ausscheidung von Nitriden,<br>Karbiden und $\sigma$ -Phase<br>überlagert von der<br>Umwandlung $\delta \rightarrow \gamma + \delta$ |
|                     | Peak 3 | 679-989   | 24,3  | $\delta \rightarrow \gamma + \delta$ überlagert von<br>Ausscheidungen   |
|                     | Peak 4 | 1084-1279 | 73,1  | $\delta + \gamma \rightarrow \delta$  |
|                     | Peak 5 | 1349-1395 | -9,6  | Auflösung hochschmelzender<br>Ausscheidungen  |
|                     | Peak 6 | 1466      | 232,2 | $\delta \rightarrow \delta + S$<br>$\delta + S \rightarrow S$   |

Fortsetzung Tabelle 18

**Tabelle 19: Chemische Zusammensetzung auftragsgeschweißter Schichten in Gew.-% bei z=1mm (Mittelwert aus 3 Messungen; OES); Pulverwerkstoffe gemäß Tabelle 6**

| Auftragswerkstoff | C     | N    | Cr   | Ni   | Mo  | Cu  | Si  | Mn  |
|-------------------|-------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|
| X2CrNiMo16 13 2   | 0,030 | 0,07 | 14,6 | 12,6 | 2,2 | 0,0 | 0,5 | 0,2 |
| X2CrNiMoN22 5 1,5 | 0,017 | 0,08 | 21,6 | 5,1  | 1,5 | 0,3 | 0,4 | 1,3 |
| X2CrNiMoN22 5 3   | 0,023 | 0,12 | 22,6 | 5,2  | 3,3 | 0,2 | 0,4 | 1,3 |
| X2CrNiMoN22 9 3   | 0,029 | 0,12 | 21,4 | 8,2  | 3,0 | 0,2 | 0,4 | 1,2 |
| X2CrNiMoN24 6 3   | 0,028 | 0,14 | 24,1 | 5,9  | 3,2 | 0,4 | 0,5 | 0,7 |

**Tabelle 20: Chemische Analyse einer dreilagigen Auftragschweißung des Pulverwerkstoffes X2CrNiMoN22-5-3 (siehe Tabelle 6) in Gew.-% in Abhängigkeit des Abstandes z zur Substratoberfläche (Mittelwert aus 3 Messungen; OES), Gesamthöhe der Beschichtung vor Abtrag 4,4 mm bei effektiver Schichthöhe von 4,2 mm**

| Abstand z in mm | C     | N    | Cr   | Ni  | Mo  | Cu  | Si  | Mn  |
|-----------------|-------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 0,2             | 0,031 | 0,11 | 21,6 | 5,0 | 3,2 | 0,2 | 0,4 | 1,3 |
| 0,4             | 0,024 | 0,11 | 22,3 | 5,1 | 3,2 | 0,2 | 0,4 | 1,3 |
| 0,6             | 0,023 | 0,12 | 22,2 | 5,1 | 3,3 | 0,2 | 0,4 | 1,3 |
| 1,6             | 0,021 | 0,13 | 22,8 | 5,3 | 3,3 | 0,2 | 0,4 | 1,3 |
| 2,6             | 0,021 | 0,12 | 22,9 | 5,1 | 3,2 | 0,2 | 0,4 | 1,3 |
| 3,6             | 0,020 | 0,13 | 22,9 | 5,2 | 3,3 | 0,2 | 0,4 | 1,3 |

**Tabelle 21: Chemische Zusammensetzung des Substratmaterials P265GH (gewalztes Grobblech; Dicke 15 mm) und des Referenzwerkstoffes 1.4462 (Knetlegierung; Stangenmaterial Ø50 mm) gemäß Herstellerangaben**

| Werkstoff | C     | N     | Cr    | Ni   | Mo    | Cu   | Si   | Mn   |
|-----------|-------|-------|-------|------|-------|------|------|------|
| P265GH    | 0,11  | 0,005 | 0,02  | 0,16 | 0,002 | 0,19 | 0,35 | 1,14 |
| 1.4462    | 0,019 | 0,159 | 23,27 | 5,62 | 3,17  | n.a. | 0,55 | 1,18 |

**Tabelle 22: Austenitgehalt der Auftragschweißungen aus Abbildung 43 mit verschiedenen Wärmebehandlungen (WB); Schweißgefüge (SG); Lösungsgeglüht (LG); quantitative Gefügeauswertung; maximaler Durchmesser Poren  $d_{p,max}$  in  $\mu\text{m}$ , Optische Dichte OD in Flächen-%**

| Werkstoff             | WB | Zone | Anteil Zone<br>in %            | $\bar{\gamma}$ in Vol. -%          | $d_{p,max}$ in $\mu\text{m}$ | OD in %                              |                       |    |     |                                |                                    |    |                                      |     |                                |                                    |                     |     |                                |                                    |                                    |                                      |                                      |                                |                                    |                                    |                                    |     |                                |                                   |                                    |                                      |                                      |                                |                                    |                                    |                     |                                |                                    |                                |                                      |     |                                      |                                    |                                |                                    |                                    |                                |                                    |                                |                                      |     |                                      |                                    |                                |                                    |                                |                                    |     |                                      |                                    |                                |                                      |                     |                                |                                    |                                    |                                   |     |                                      |                                    |                                |                                      |     |                                |                                    |                                    |    |
|-----------------------|----|------|--------------------------------|------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|----|-----|--------------------------------|------------------------------------|----|--------------------------------------|-----|--------------------------------|------------------------------------|---------------------|-----|--------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----|--------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|-----|--------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|-----|--------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|-----|--------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|---------------------|--------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----|--------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|-----|--------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----|
| X2CrNiMo<br>16 13 2   | SG | [A]  | 13 <sup>+3</sup> <sub>-4</sub> | 100                                | 34                           | 99,5 <sup>+0,2</sup> <sub>-0,2</sub> |                       |    |     |                                |                                    |    |                                      |     |                                |                                    |                     |     |                                |                                    |                                    |                                      |                                      |                                |                                    |                                    |                                    |     |                                |                                   |                                    |                                      |                                      |                                |                                    |                                    |                     |                                |                                    |                                |                                      |     |                                      |                                    |                                |                                    |                                    |                                |                                    |                                |                                      |     |                                      |                                    |                                |                                    |                                |                                    |     |                                      |                                    |                                |                                      |                     |                                |                                    |                                    |                                   |     |                                      |                                    |                                |                                      |     |                                |                                    |                                    |    |
|                       |    | [B]  | 87 <sup>+4</sup> <sub>-3</sub> | 100                                |                              |                                      | X2CrNiMoN<br>22 5 1,5 | SG | [A] | 31 <sup>+4</sup> <sub>-4</sub> | 12 <sup>+4,1</sup> <sub>-2,8</sub> | 41 | 99,1 <sup>+0,4</sup> <sub>-0,3</sub> | [B] | 69 <sup>+4</sup> <sub>-4</sub> | 32 <sup>+4,5</sup> <sub>-3,1</sub> | LG                  | [A] | 16 <sup>+2</sup> <sub>-3</sub> | 63 <sup>+3,4</sup> <sub>-2,4</sub> | 35                                 | 99,3 <sup>+0,2</sup> <sub>-0,2</sub> | [B]                                  | 84 <sup>+3</sup> <sub>-2</sub> | 65 <sup>+2,0</sup> <sub>-2,8</sub> | X2CrNiMoN<br>22 5 3                | SG                                 | [A] | 14 <sup>+3</sup> <sub>-2</sub> | 6 <sup>+3,3</sup> <sub>-1,5</sub> | 59                                 | 98,0 <sup>+0,2</sup> <sub>-0,3</sub> | [B]                                  | 79 <sup>+2</sup> <sub>-3</sub> | 24 <sup>+1,6</sup> <sub>-1,7</sub> | LG                                 | [A]                 | 16 <sup>+2</sup> <sub>-3</sub> | 28 <sup>+2,5</sup> <sub>-1,4</sub> | 44                             | 99,1 <sup>+0,2</sup> <sub>-0,2</sub> | [B] | 84 <sup>+3</sup> <sub>-2</sub>       | 33 <sup>+2,0</sup> <sub>-2,5</sub> | X2CrNiMoN<br>22 9 3            | SG                                 | [A]                                | 12 <sup>+2</sup> <sub>-4</sub> | 36 <sup>+6,7</sup> <sub>-3,9</sub> | 35                             | 99,4 <sup>+0,1</sup> <sub>-0,2</sub> | [B] | 88 <sup>+4</sup> <sub>-2</sub>       | 60 <sup>+2,3</sup> <sub>-2,5</sub> | LG                             | [A]                                | 10 <sup>+2</sup> <sub>-2</sub> | 71 <sup>+1,4</sup> <sub>-0,7</sub> | 28  | 99,5 <sup>+0,1</sup> <sub>-0,1</sub> | [B]                                | 90 <sup>+2</sup> <sub>-2</sub> | 73 <sup>+2,9</sup> <sub>-2,8</sub>   | X2CrNiMoN<br>24 6 3 | SG                             | [A]                                | 21 <sup>+5</sup> <sub>-4</sub>     | 6 <sup>+2,2</sup> <sub>-1,1</sub> | 42  | 99,0 <sup>+0,3</sup> <sub>-0,1</sub> | [B]                                | 79 <sup>+4</sup> <sub>-5</sub> | 16 <sup>+3,7</sup> <sub>-4,9</sub>   | LG  | [A]                            | 14 <sup>+2</sup> <sub>-3</sub>     | 42 <sup>+3,7</sup> <sub>-1,1</sub> | 36 |
| X2CrNiMoN<br>22 5 1,5 | SG | [A]  | 31 <sup>+4</sup> <sub>-4</sub> | 12 <sup>+4,1</sup> <sub>-2,8</sub> | 41                           | 99,1 <sup>+0,4</sup> <sub>-0,3</sub> |                       |    |     |                                |                                    |    |                                      |     |                                |                                    |                     |     |                                |                                    |                                    |                                      |                                      |                                |                                    |                                    |                                    |     |                                |                                   |                                    |                                      |                                      |                                |                                    |                                    |                     |                                |                                    |                                |                                      |     |                                      |                                    |                                |                                    |                                    |                                |                                    |                                |                                      |     |                                      |                                    |                                |                                    |                                |                                    |     |                                      |                                    |                                |                                      |                     |                                |                                    |                                    |                                   |     |                                      |                                    |                                |                                      |     |                                |                                    |                                    |    |
|                       |    | [B]  | 69 <sup>+4</sup> <sub>-4</sub> | 32 <sup>+4,5</sup> <sub>-3,1</sub> |                              |                                      |                       | LG | [A] | 16 <sup>+2</sup> <sub>-3</sub> | 63 <sup>+3,4</sup> <sub>-2,4</sub> | 35 | 99,3 <sup>+0,2</sup> <sub>-0,2</sub> | [B] | 84 <sup>+3</sup> <sub>-2</sub> | 65 <sup>+2,0</sup> <sub>-2,8</sub> | X2CrNiMoN<br>22 5 3 | SG  | [A]                            | 14 <sup>+3</sup> <sub>-2</sub>     | 6 <sup>+3,3</sup> <sub>-1,5</sub>  | 59                                   | 98,0 <sup>+0,2</sup> <sub>-0,3</sub> | [B]                            | 79 <sup>+2</sup> <sub>-3</sub>     |                                    | 24 <sup>+1,6</sup> <sub>-1,7</sub> | LG  | [A]                            | 16 <sup>+2</sup> <sub>-3</sub>    | 28 <sup>+2,5</sup> <sub>-1,4</sub> | 44                                   | 99,1 <sup>+0,2</sup> <sub>-0,2</sub> | [B]                            | 84 <sup>+3</sup> <sub>-2</sub>     | 33 <sup>+2,0</sup> <sub>-2,5</sub> | X2CrNiMoN<br>22 9 3 | SG                             | [A]                                | 12 <sup>+2</sup> <sub>-4</sub> | 36 <sup>+6,7</sup> <sub>-3,9</sub>   | 35  | 99,4 <sup>+0,1</sup> <sub>-0,2</sub> | [B]                                |                                | 88 <sup>+4</sup> <sub>-2</sub>     | 60 <sup>+2,3</sup> <sub>-2,5</sub> | LG                             | [A]                                | 10 <sup>+2</sup> <sub>-2</sub> | 71 <sup>+1,4</sup> <sub>-0,7</sub>   | 28  | 99,5 <sup>+0,1</sup> <sub>-0,1</sub> | [B]                                | 90 <sup>+2</sup> <sub>-2</sub> | 73 <sup>+2,9</sup> <sub>-2,8</sub> | X2CrNiMoN<br>24 6 3            | SG                                 | [A] | 21 <sup>+5</sup> <sub>-4</sub>       | 6 <sup>+2,2</sup> <sub>-1,1</sub>  | 42                             | 99,0 <sup>+0,3</sup> <sub>-0,1</sub> |                     | [B]                            | 79 <sup>+4</sup> <sub>-5</sub>     | 16 <sup>+3,7</sup> <sub>-4,9</sub> | LG                                | [A] | 14 <sup>+2</sup> <sub>-3</sub>       | 42 <sup>+3,7</sup> <sub>-1,1</sub> | 36                             | 99,3 <sup>+0,2</sup> <sub>-0,2</sub> | [B] | 86 <sup>+3</sup> <sub>-2</sub> | 45 <sup>+2,7</sup> <sub>-3,1</sub> |                                    |    |
|                       | LG | [A]  | 16 <sup>+2</sup> <sub>-3</sub> | 63 <sup>+3,4</sup> <sub>-2,4</sub> | 35                           | 99,3 <sup>+0,2</sup> <sub>-0,2</sub> |                       |    |     |                                |                                    |    |                                      |     |                                |                                    |                     |     |                                |                                    |                                    |                                      |                                      |                                |                                    |                                    |                                    |     |                                |                                   |                                    |                                      |                                      |                                |                                    |                                    |                     |                                |                                    |                                |                                      |     |                                      |                                    |                                |                                    |                                    |                                |                                    |                                |                                      |     |                                      |                                    |                                |                                    |                                |                                    |     |                                      |                                    |                                |                                      |                     |                                |                                    |                                    |                                   |     |                                      |                                    |                                |                                      |     |                                |                                    |                                    |    |
|                       |    | [B]  | 84 <sup>+3</sup> <sub>-2</sub> | 65 <sup>+2,0</sup> <sub>-2,8</sub> |                              |                                      | X2CrNiMoN<br>22 5 3   | SG | [A] | 14 <sup>+3</sup> <sub>-2</sub> | 6 <sup>+3,3</sup> <sub>-1,5</sub>  | 59 | 98,0 <sup>+0,2</sup> <sub>-0,3</sub> | [B] | 79 <sup>+2</sup> <sub>-3</sub> | 24 <sup>+1,6</sup> <sub>-1,7</sub> |                     | LG  | [A]                            | 16 <sup>+2</sup> <sub>-3</sub>     | 28 <sup>+2,5</sup> <sub>-1,4</sub> | 44                                   | 99,1 <sup>+0,2</sup> <sub>-0,2</sub> | [B]                            | 84 <sup>+3</sup> <sub>-2</sub>     | 33 <sup>+2,0</sup> <sub>-2,5</sub> | X2CrNiMoN<br>22 9 3                | SG  | [A]                            | 12 <sup>+2</sup> <sub>-4</sub>    | 36 <sup>+6,7</sup> <sub>-3,9</sub> | 35                                   | 99,4 <sup>+0,1</sup> <sub>-0,2</sub> | [B]                            | 88 <sup>+4</sup> <sub>-2</sub>     | 60 <sup>+2,3</sup> <sub>-2,5</sub> |                     | LG                             | [A]                                | 10 <sup>+2</sup> <sub>-2</sub> | 71 <sup>+1,4</sup> <sub>-0,7</sub>   | 28  | 99,5 <sup>+0,1</sup> <sub>-0,1</sub> | [B]                                | 90 <sup>+2</sup> <sub>-2</sub> | 73 <sup>+2,9</sup> <sub>-2,8</sub> | X2CrNiMoN<br>24 6 3                | SG                             | [A]                                | 21 <sup>+5</sup> <sub>-4</sub> | 6 <sup>+2,2</sup> <sub>-1,1</sub>    | 42  | 99,0 <sup>+0,3</sup> <sub>-0,1</sub> | [B]                                | 79 <sup>+4</sup> <sub>-5</sub> | 16 <sup>+3,7</sup> <sub>-4,9</sub> |                                | LG                                 | [A] | 14 <sup>+2</sup> <sub>-3</sub>       | 42 <sup>+3,7</sup> <sub>-1,1</sub> | 36                             | 99,3 <sup>+0,2</sup> <sub>-0,2</sub> | [B]                 | 86 <sup>+3</sup> <sub>-2</sub> | 45 <sup>+2,7</sup> <sub>-3,1</sub> |                                    |                                   |     |                                      |                                    |                                |                                      |     |                                |                                    |                                    |    |
| X2CrNiMoN<br>22 5 3   | SG | [A]  | 14 <sup>+3</sup> <sub>-2</sub> | 6 <sup>+3,3</sup> <sub>-1,5</sub>  | 59                           | 98,0 <sup>+0,2</sup> <sub>-0,3</sub> |                       |    |     |                                |                                    |    |                                      |     |                                |                                    |                     |     |                                |                                    |                                    |                                      |                                      |                                |                                    |                                    |                                    |     |                                |                                   |                                    |                                      |                                      |                                |                                    |                                    |                     |                                |                                    |                                |                                      |     |                                      |                                    |                                |                                    |                                    |                                |                                    |                                |                                      |     |                                      |                                    |                                |                                    |                                |                                    |     |                                      |                                    |                                |                                      |                     |                                |                                    |                                    |                                   |     |                                      |                                    |                                |                                      |     |                                |                                    |                                    |    |
|                       |    | [B]  | 79 <sup>+2</sup> <sub>-3</sub> | 24 <sup>+1,6</sup> <sub>-1,7</sub> |                              |                                      |                       | LG | [A] | 16 <sup>+2</sup> <sub>-3</sub> | 28 <sup>+2,5</sup> <sub>-1,4</sub> | 44 | 99,1 <sup>+0,2</sup> <sub>-0,2</sub> | [B] | 84 <sup>+3</sup> <sub>-2</sub> | 33 <sup>+2,0</sup> <sub>-2,5</sub> | X2CrNiMoN<br>22 9 3 | SG  | [A]                            | 12 <sup>+2</sup> <sub>-4</sub>     | 36 <sup>+6,7</sup> <sub>-3,9</sub> | 35                                   | 99,4 <sup>+0,1</sup> <sub>-0,2</sub> | [B]                            | 88 <sup>+4</sup> <sub>-2</sub>     | 60 <sup>+2,3</sup> <sub>-2,5</sub> |                                    | LG  | [A]                            | 10 <sup>+2</sup> <sub>-2</sub>    | 71 <sup>+1,4</sup> <sub>-0,7</sub> | 28                                   | 99,5 <sup>+0,1</sup> <sub>-0,1</sub> | [B]                            | 90 <sup>+2</sup> <sub>-2</sub>     | 73 <sup>+2,9</sup> <sub>-2,8</sub> | X2CrNiMoN<br>24 6 3 | SG                             | [A]                                | 21 <sup>+5</sup> <sub>-4</sub> | 6 <sup>+2,2</sup> <sub>-1,1</sub>    | 42  | 99,0 <sup>+0,3</sup> <sub>-0,1</sub> | [B]                                | 79 <sup>+4</sup> <sub>-5</sub> | 16 <sup>+3,7</sup> <sub>-4,9</sub> |                                    | LG                             | [A]                                | 14 <sup>+2</sup> <sub>-3</sub> | 42 <sup>+3,7</sup> <sub>-1,1</sub>   | 36  | 99,3 <sup>+0,2</sup> <sub>-0,2</sub> | [B]                                | 86 <sup>+3</sup> <sub>-2</sub> | 45 <sup>+2,7</sup> <sub>-3,1</sub> |                                |                                    |     |                                      |                                    |                                |                                      |                     |                                |                                    |                                    |                                   |     |                                      |                                    |                                |                                      |     |                                |                                    |                                    |    |
|                       | LG | [A]  | 16 <sup>+2</sup> <sub>-3</sub> | 28 <sup>+2,5</sup> <sub>-1,4</sub> | 44                           | 99,1 <sup>+0,2</sup> <sub>-0,2</sub> |                       |    |     |                                |                                    |    |                                      |     |                                |                                    |                     |     |                                |                                    |                                    |                                      |                                      |                                |                                    |                                    |                                    |     |                                |                                   |                                    |                                      |                                      |                                |                                    |                                    |                     |                                |                                    |                                |                                      |     |                                      |                                    |                                |                                    |                                    |                                |                                    |                                |                                      |     |                                      |                                    |                                |                                    |                                |                                    |     |                                      |                                    |                                |                                      |                     |                                |                                    |                                    |                                   |     |                                      |                                    |                                |                                      |     |                                |                                    |                                    |    |
|                       |    | [B]  | 84 <sup>+3</sup> <sub>-2</sub> | 33 <sup>+2,0</sup> <sub>-2,5</sub> |                              |                                      | X2CrNiMoN<br>22 9 3   | SG | [A] | 12 <sup>+2</sup> <sub>-4</sub> | 36 <sup>+6,7</sup> <sub>-3,9</sub> | 35 | 99,4 <sup>+0,1</sup> <sub>-0,2</sub> | [B] | 88 <sup>+4</sup> <sub>-2</sub> | 60 <sup>+2,3</sup> <sub>-2,5</sub> |                     | LG  | [A]                            | 10 <sup>+2</sup> <sub>-2</sub>     | 71 <sup>+1,4</sup> <sub>-0,7</sub> | 28                                   | 99,5 <sup>+0,1</sup> <sub>-0,1</sub> | [B]                            | 90 <sup>+2</sup> <sub>-2</sub>     | 73 <sup>+2,9</sup> <sub>-2,8</sub> | X2CrNiMoN<br>24 6 3                | SG  | [A]                            | 21 <sup>+5</sup> <sub>-4</sub>    | 6 <sup>+2,2</sup> <sub>-1,1</sub>  | 42                                   | 99,0 <sup>+0,3</sup> <sub>-0,1</sub> | [B]                            | 79 <sup>+4</sup> <sub>-5</sub>     | 16 <sup>+3,7</sup> <sub>-4,9</sub> |                     | LG                             | [A]                                | 14 <sup>+2</sup> <sub>-3</sub> | 42 <sup>+3,7</sup> <sub>-1,1</sub>   | 36  | 99,3 <sup>+0,2</sup> <sub>-0,2</sub> | [B]                                | 86 <sup>+3</sup> <sub>-2</sub> | 45 <sup>+2,7</sup> <sub>-3,1</sub> |                                    |                                |                                    |                                |                                      |     |                                      |                                    |                                |                                    |                                |                                    |     |                                      |                                    |                                |                                      |                     |                                |                                    |                                    |                                   |     |                                      |                                    |                                |                                      |     |                                |                                    |                                    |    |
| X2CrNiMoN<br>22 9 3   | SG | [A]  | 12 <sup>+2</sup> <sub>-4</sub> | 36 <sup>+6,7</sup> <sub>-3,9</sub> | 35                           | 99,4 <sup>+0,1</sup> <sub>-0,2</sub> |                       |    |     |                                |                                    |    |                                      |     |                                |                                    |                     |     |                                |                                    |                                    |                                      |                                      |                                |                                    |                                    |                                    |     |                                |                                   |                                    |                                      |                                      |                                |                                    |                                    |                     |                                |                                    |                                |                                      |     |                                      |                                    |                                |                                    |                                    |                                |                                    |                                |                                      |     |                                      |                                    |                                |                                    |                                |                                    |     |                                      |                                    |                                |                                      |                     |                                |                                    |                                    |                                   |     |                                      |                                    |                                |                                      |     |                                |                                    |                                    |    |
|                       |    | [B]  | 88 <sup>+4</sup> <sub>-2</sub> | 60 <sup>+2,3</sup> <sub>-2,5</sub> |                              |                                      |                       | LG | [A] | 10 <sup>+2</sup> <sub>-2</sub> | 71 <sup>+1,4</sup> <sub>-0,7</sub> | 28 | 99,5 <sup>+0,1</sup> <sub>-0,1</sub> | [B] | 90 <sup>+2</sup> <sub>-2</sub> | 73 <sup>+2,9</sup> <sub>-2,8</sub> | X2CrNiMoN<br>24 6 3 | SG  | [A]                            | 21 <sup>+5</sup> <sub>-4</sub>     | 6 <sup>+2,2</sup> <sub>-1,1</sub>  | 42                                   | 99,0 <sup>+0,3</sup> <sub>-0,1</sub> | [B]                            | 79 <sup>+4</sup> <sub>-5</sub>     | 16 <sup>+3,7</sup> <sub>-4,9</sub> |                                    | LG  | [A]                            | 14 <sup>+2</sup> <sub>-3</sub>    | 42 <sup>+3,7</sup> <sub>-1,1</sub> | 36                                   | 99,3 <sup>+0,2</sup> <sub>-0,2</sub> | [B]                            | 86 <sup>+3</sup> <sub>-2</sub>     | 45 <sup>+2,7</sup> <sub>-3,1</sub> |                     |                                |                                    |                                |                                      |     |                                      |                                    |                                |                                    |                                    |                                |                                    |                                |                                      |     |                                      |                                    |                                |                                    |                                |                                    |     |                                      |                                    |                                |                                      |                     |                                |                                    |                                    |                                   |     |                                      |                                    |                                |                                      |     |                                |                                    |                                    |    |
|                       | LG | [A]  | 10 <sup>+2</sup> <sub>-2</sub> | 71 <sup>+1,4</sup> <sub>-0,7</sub> | 28                           | 99,5 <sup>+0,1</sup> <sub>-0,1</sub> |                       |    |     |                                |                                    |    |                                      |     |                                |                                    |                     |     |                                |                                    |                                    |                                      |                                      |                                |                                    |                                    |                                    |     |                                |                                   |                                    |                                      |                                      |                                |                                    |                                    |                     |                                |                                    |                                |                                      |     |                                      |                                    |                                |                                    |                                    |                                |                                    |                                |                                      |     |                                      |                                    |                                |                                    |                                |                                    |     |                                      |                                    |                                |                                      |                     |                                |                                    |                                    |                                   |     |                                      |                                    |                                |                                      |     |                                |                                    |                                    |    |
|                       |    | [B]  | 90 <sup>+2</sup> <sub>-2</sub> | 73 <sup>+2,9</sup> <sub>-2,8</sub> |                              |                                      | X2CrNiMoN<br>24 6 3   | SG | [A] | 21 <sup>+5</sup> <sub>-4</sub> | 6 <sup>+2,2</sup> <sub>-1,1</sub>  | 42 | 99,0 <sup>+0,3</sup> <sub>-0,1</sub> | [B] | 79 <sup>+4</sup> <sub>-5</sub> | 16 <sup>+3,7</sup> <sub>-4,9</sub> |                     | LG  | [A]                            | 14 <sup>+2</sup> <sub>-3</sub>     | 42 <sup>+3,7</sup> <sub>-1,1</sub> | 36                                   | 99,3 <sup>+0,2</sup> <sub>-0,2</sub> | [B]                            | 86 <sup>+3</sup> <sub>-2</sub>     | 45 <sup>+2,7</sup> <sub>-3,1</sub> |                                    |     |                                |                                   |                                    |                                      |                                      |                                |                                    |                                    |                     |                                |                                    |                                |                                      |     |                                      |                                    |                                |                                    |                                    |                                |                                    |                                |                                      |     |                                      |                                    |                                |                                    |                                |                                    |     |                                      |                                    |                                |                                      |                     |                                |                                    |                                    |                                   |     |                                      |                                    |                                |                                      |     |                                |                                    |                                    |    |
| X2CrNiMoN<br>24 6 3   | SG | [A]  | 21 <sup>+5</sup> <sub>-4</sub> | 6 <sup>+2,2</sup> <sub>-1,1</sub>  | 42                           | 99,0 <sup>+0,3</sup> <sub>-0,1</sub> |                       |    |     |                                |                                    |    |                                      |     |                                |                                    |                     |     |                                |                                    |                                    |                                      |                                      |                                |                                    |                                    |                                    |     |                                |                                   |                                    |                                      |                                      |                                |                                    |                                    |                     |                                |                                    |                                |                                      |     |                                      |                                    |                                |                                    |                                    |                                |                                    |                                |                                      |     |                                      |                                    |                                |                                    |                                |                                    |     |                                      |                                    |                                |                                      |                     |                                |                                    |                                    |                                   |     |                                      |                                    |                                |                                      |     |                                |                                    |                                    |    |
|                       |    | [B]  | 79 <sup>+4</sup> <sub>-5</sub> | 16 <sup>+3,7</sup> <sub>-4,9</sub> |                              |                                      |                       | LG | [A] | 14 <sup>+2</sup> <sub>-3</sub> | 42 <sup>+3,7</sup> <sub>-1,1</sub> | 36 | 99,3 <sup>+0,2</sup> <sub>-0,2</sub> | [B] | 86 <sup>+3</sup> <sub>-2</sub> | 45 <sup>+2,7</sup> <sub>-3,1</sub> |                     |     |                                |                                    |                                    |                                      |                                      |                                |                                    |                                    |                                    |     |                                |                                   |                                    |                                      |                                      |                                |                                    |                                    |                     |                                |                                    |                                |                                      |     |                                      |                                    |                                |                                    |                                    |                                |                                    |                                |                                      |     |                                      |                                    |                                |                                    |                                |                                    |     |                                      |                                    |                                |                                      |                     |                                |                                    |                                    |                                   |     |                                      |                                    |                                |                                      |     |                                |                                    |                                    |    |
|                       | LG | [A]  | 14 <sup>+2</sup> <sub>-3</sub> | 42 <sup>+3,7</sup> <sub>-1,1</sub> | 36                           | 99,3 <sup>+0,2</sup> <sub>-0,2</sub> |                       |    |     |                                |                                    |    |                                      |     |                                |                                    |                     |     |                                |                                    |                                    |                                      |                                      |                                |                                    |                                    |                                    |     |                                |                                   |                                    |                                      |                                      |                                |                                    |                                    |                     |                                |                                    |                                |                                      |     |                                      |                                    |                                |                                    |                                    |                                |                                    |                                |                                      |     |                                      |                                    |                                |                                    |                                |                                    |     |                                      |                                    |                                |                                      |                     |                                |                                    |                                    |                                   |     |                                      |                                    |                                |                                      |     |                                |                                    |                                    |    |
|                       |    | [B]  | 86 <sup>+3</sup> <sub>-2</sub> | 45 <sup>+2,7</sup> <sub>-3,1</sub> |                              |                                      |                       |    |     |                                |                                    |    |                                      |     |                                |                                    |                     |     |                                |                                    |                                    |                                      |                                      |                                |                                    |                                    |                                    |     |                                |                                   |                                    |                                      |                                      |                                |                                    |                                    |                     |                                |                                    |                                |                                      |     |                                      |                                    |                                |                                    |                                    |                                |                                    |                                |                                      |     |                                      |                                    |                                |                                    |                                |                                    |     |                                      |                                    |                                |                                      |                     |                                |                                    |                                    |                                   |     |                                      |                                    |                                |                                      |     |                                |                                    |                                    |    |

**Tabelle 23: Ergebnisse magnetinduktiver Ferritgehaltmessungen verschiedener Probengeometrien mittels Fischer Feritescope®; reines Auftragsmaterial nach mechanischer Bearbeitung, Mittelwert aus 8 Messungen je Probe; Spannungsrisskorrosionsproben (SpRK) je 2-lagig 20x2x60 mm<sup>3</sup>; Zugproben je 1-lagig 6x1x80 mm<sup>3</sup>; Kerbschlagproben je 3-lagig 3x4x27 mm<sup>3</sup>**

| SpRK Proben             | $\bar{\delta}$ in | $\delta$ in Vol. –% (Einzelmessungen) |      |      |      |      |      |      |     |
|-------------------------|-------------------|---------------------------------------|------|------|------|------|------|------|-----|
|                         | Vol. –%           |                                       |      |      |      |      |      |      |     |
| X2CrNiMo16 13 2         | 0,0               | 0,0                                   | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0 |
|                         | 0,0               | 0,0                                   | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0 |
| X2CrNiMoN22 5<br>1,5    | 53,6              | 53,4                                  | 55,2 | 50,1 | 53,4 | 55,0 | 53,8 | 54,0 |     |
|                         | 54,1              | 52,0                                  | 53,4 | 55,0 | 49,9 | 56,4 | 54,9 | 55,5 |     |
| X2CrNiMoN22 5 3         | 64,7              | 66,0                                  | 67,0 | 63,4 | 64,3 | 65,6 | 64,2 | 63,9 |     |
|                         | 66,2              | 69,7                                  | 63,0 | 65,5 | 65,1 | 68,3 | 66,1 | 66,0 |     |
| X2CrNiMoN22 9 3         | 28,2              | 27,8                                  | 30,7 | 29,0 | 28,0 | 27,7 | 27,8 | 27,5 |     |
|                         | 29,1              | 29,2                                  | 28,8 | 27,0 | 28,9 | 30,2 | 29,5 | 29,7 |     |
| X2CrNiMoN24 6 3         | 63,4              | 65,6                                  | 62,1 | 65,3 | 61,9 | 64,3 | 63,0 | 62,7 |     |
|                         | 65,3              | 62,1                                  | 61,8 | 64,3 | 63,5 | 66,6 | 66,9 | 67,9 |     |
| <b>Zugproben</b>        |                   |                                       |      |      |      |      |      |      |     |
| X2CrNiMoN22 5 3         | 60,4              | 56,8                                  | 59,8 | 57,3 | 59,3 | 61,8 | 61,9 | 62,8 |     |
|                         | 58,0              | 59,4                                  | 57,7 | 54,5 | 58,3 | 59,4 | 58,0 | 58,1 |     |
|                         | 55,8              | 53,1                                  | 55,1 | 53,1 | 56,2 | 56,2 | 56,9 | 57,7 |     |
| X2CrNiMoN22 9 3         | 47,4              | 50,2                                  | 46,7 | 48,7 | 47,4 | 47,6 | 46,8 | 46,3 |     |
|                         | 48,0              | 49,8                                  | 48,8 | 47,4 | 49,3 | 49,6 | 48,8 | 44,7 |     |
|                         | 50,3              | 49,6                                  | 48,3 | 48,2 | 48,3 | 52,6 | 51,2 | 51,8 |     |
| X2CrNiMoN24 6 3         | 59,8              | 58,8                                  | 59,3 | 59,6 | 61,2 | 60,5 | 58,3 | 62,3 |     |
|                         | 56,6              | 61,1                                  | 59,4 | 56,9 | 55,6 | 57,9 | 55,1 | 54,1 |     |
|                         | 57,0              | 62,2                                  | 60,4 | 56,8 | 56,4 | 58,3 | 55,3 | 54,1 |     |
| <b>Kerbschlagproben</b> |                   |                                       |      |      |      |      |      |      |     |
| X2CrNiMoN22 5           |                   |                                       |      |      |      |      |      |      |     |
| 1,5                     | 66,3              | 68,0                                  | 65,7 | 63,5 | 63,8 | 68,3 | 65,9 | 68,1 |     |
| X2CrNiMoN22 5 3         | 62,8              | 65,5                                  | 65,7 | 68,3 | 68,9 | 64,3 | 56,6 | 56,7 |     |
| X2CrNiMoN22 9 3         | 32,4              | 30,1                                  | 36,6 | 31,8 | 32,7 | 36,7 | 31,5 | 28,6 |     |
| X2CrNiMoN24 6 3         | 60,7              | 56,1                                  | 63,9 | 57,3 | 61,8 | 58,9 | 66,7 | 58,3 |     |

**Tabelle 24: Dehngrenze  $R_{p0,2}$  (in MPa), Zugfestigkeit  $R_m$  in (MPa) und Bruchdehnung  $A$  (in %) der geprüften miniaturisierten Zugproben ( $6 \times 1 \times 80 \text{ mm}^3$ ) sowie der Vergleich zu den berechneten Werten gemäß den Gleichungen 2.16 und 2.17 (Abschnitt 2.3.6). Weitere berechnete Werte von Standardwerkstoffen jeweils unter Verwendung der chemischen Zusammensetzung gemäß DIN EN 10088 [204] einem 50%-Ferritgehalt und einer mittleren Korngröße von  $25 \mu\text{m}$ .**

| Werkstoff       | Gemessene Werte       |                   |                      | Berechnete Werte |       |                      |
|-----------------|-----------------------|-------------------|----------------------|------------------|-------|----------------------|
|                 | $R_{p0,2}$            | $R_m$             | $A$                  | $R_{p0,2}$       | $R_m$ | Parameter            |
| X2CrNiMoN22 5 3 | $690^{+20}_{-19}$     | $787^{+32}_{-26}$ | $12,9^{+2,1}_{-1,7}$ | 564              | 751   | 58%/15 $\mu\text{m}$ |
| X2CrNiMoN22 9 3 | $600^{+12}_{-10}$     | $735^{+18}_{-13}$ | $22,1^{+1,3}_{-1,3}$ | 606              | 770   | 48%/8 $\mu\text{m}$  |
| X2CrNiMoN24 6 3 | $695^{+15}_{-13}$     | $797^{+18}_{-13}$ | $11,5^{+1,4}_{-0,7}$ | 591              | 773   | 57%/15 $\mu\text{m}$ |
| 1.4362 (LG)     |                       |                   |                      | 486              | 671   | 50%/10 $\mu\text{m}$ |
| 1.4462 (LG)     | $562^{+32,5}_{-32,5}$ | $745^{+55}_{-55}$ | $24^{+4}_{-4}$       | 549              | 742   | 42%/25 $\mu\text{m}$ |
| 1.4410 (LG)     |                       |                   |                      | 620              | 825   | 50%/10 $\mu\text{m}$ |

**Tabelle 25:  $\delta$ -Ferrit-Gehalt, Kerbschlagzähigkeit  $A_V$ , plastische Fließkraft  $F_{gy}$  und Maximalkraft  $F_m$  von Kleinproben verschiedener dreilagiger Auftragschweißungen im lösungsgeglühten (LG) oder unbehandelten Zustand (SG: Schweißgefüge)**

|                       | WB | $\delta$ -ferrite  | $A_V^b$ in J           | $\frac{A_V^b(SG)}{A_V^b(LG)}$ | $F_{gy}^c$ in | $F_m^c$ in |
|-----------------------|----|--------------------|------------------------|-------------------------------|---------------|------------|
|                       |    | in vol.-%<br>a     | $3 \times 4 \times 27$ |                               | kN            | kN         |
| X2CrNiMoN<br>22-5-1,5 | SG | $66^{+2,3}_{-2,5}$ | $4,6^{+0,33}_{-0,27}$  | 83 %                          | 0,91          | 1,16       |
|                       | LG | $38^{+1,6}_{-0,7}$ | $5,5^{+0,22}_{-0,26}$  |                               | 0,85          | 1,11       |
| X2CrNiMoN<br>22-5-3   | SG | $64^{+4,9}_{-5,8}$ | $4,1^{+0,09}_{-0,23}$  | 66 %                          | 1,02          | 1,21       |
|                       | LG | $41^{+4,7}_{-4,1}$ | $6,2^{+0,21}_{-0,18}$  |                               | 0,91          | 1,20       |
| X2CrNiMoN<br>22-9-3   | SG | $33^{+3,7}_{-4,4}$ | $5,3^{+0,21}_{-0,22}$  | 64 %                          | 0,89          | 1,21       |
|                       | LG | $15^{+3,0}_{-2,7}$ | $8,3^{+0,13}_{-0,06}$  |                               | 0,83          | 1,20       |
| X2CrNiMoN<br>24-6-3   | SG | $60^{+6,7}_{-3,9}$ | $4,0^{+0,14}_{-0,18}$  | 63 %                          | 1,01          | 1,26       |
|                       | LG | $37^{+2,2}_{-2,2}$ | $6,3^{+0,26}_{-0,26}$  |                               | 0,92          | 1,23       |

<sup>a</sup> Mittel-, Maximal- und Minimalwert aus 8 Messungen mit Fischer Ferritscope<sup>®</sup> FMP30

<sup>b</sup> Mittelwert aus 3 Proben ( $3 \times 4 \times 27 \text{ mm}^3$ ), gemessen mit einem 15J-Hammer (instrumentiert)

**Tabelle 26: Parameter der Oberflächenbearbeitungen für den Auftragswerkstoff X2CrNiMoN22-5-3; siehe Abschnitt 5.5.2**

|                      | <b>Laserkonditioniert<br/>ohne SG</b> | <b>Laserkonditioniert mit SG</b> |                                 |                                   | <b>gefräst</b>        |
|----------------------|---------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| Bearbeitungsanlage   | 6 kW IPG FL                           | 400W IPG FL                      |                                 |                                   | Deckel FP1            |
| Laserleistung        | 500 W cw                              | 90 W                             | 90 W                            | 60 W                              |                       |
| Defokussierung       | 100 mm                                | 16 mm                            | 16 mm                           | 0 mm                              |                       |
| Spurabstand          | 300 $\mu\text{m}$                     | 120 $\mu\text{m}$                | 60 $\mu\text{m}$                | 30 $\mu\text{m}$                  |                       |
| Scangeschwindigkeit  | 100 mm/s                              | 60 $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$  | 80 $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$ | 1500 $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$ |                       |
| Bearbeitungsrichtung | 0°                                    | 0°/90°                           | 0°/90°                          | 0°/90°                            |                       |
| Erzielte Rauheit     | $R_z = 15 \mu\text{m}$                | $R_z = 2,5 \mu\text{m}$          |                                 |                                   | $R_z = 6 \mu\text{m}$ |
|                      | <b>elektropoliert</b>                 | <b>gefräst + elektropoliert</b>  |                                 |                                   |                       |
| Elektrolyt           | E268 (Poligrat)                       | E268 (Poligrat)                  |                                 |                                   |                       |
| Stromdichte          | 15 A/dm <sup>2</sup>                  | 15 A/dm <sup>2</sup>             |                                 |                                   |                       |
| Spannung             | 4,6 - 4,9 V                           | 5,0 V                            |                                 |                                   |                       |
| Temperatur/ Dauer    | 55°C/30 min                           | 55°C/30 min                      |                                 |                                   |                       |

**Tabelle 27: Übersicht der Ruhepotentiale vor und nach den Korrosionsmessungen gemäß Abschnitt 5.5 sowie Durchbruchpotentiale der Auftragschweißungen ermittelt bei einer Stromdichte von 0,1 mA/cm<sup>2</sup>; Oberfläche geschliffen mit SiC 320; Schichtdicke 1mm sofern nicht anders bezeichnet**

| Werkstoff/ Beschichtung      | WB | Ruhepotential in mV vs. NHE |              | Durchbruchpotential in mV vs. NHE |
|------------------------------|----|-----------------------------|--------------|-----------------------------------|
|                              |    | Vor Messung                 | Nach Messung |                                   |
| 1.4462 (Referenz)            | LG | -2                          | 574          | 1388                              |
| 1.4462 (Referenz)            | LG | 61                          | 632          | 1399                              |
| X2CrNiMo16-13-2              | SG | 62                          | 167          | 502                               |
| X2CrNiMo16-13-2              | SG | 48                          | 170          | 488                               |
| X2CrNiMoN22-5-1,5            | SG | 75                          | 243          | 564                               |
| X2CrNiMoN22-5-1,5            | SG | 53                          | 166          | 531                               |
| X2CrNiMoN22-5-3              | LG | 64                          | 497          | 1427                              |
| X2CrNiMoN22-5-3              | SG | 86                          | 170          | 551                               |
| X2CrNiMoN22-5-3              | SG | 50                          | 180          | 587                               |
| X2CrNiMoN22-5-3              | SG | 113                         | 221          | 478                               |
| Gefräst                      | SG | n.a.                        | n.a.         | 772                               |
| Laserkonditioniert ohne SG   | SG | n.a.                        | n.a.         | 225                               |
| 3x Laserkonditioniert mit SG | SG | n.a.                        | n.a.         | 1396                              |
| Elektropoliert (ohne Fräsen) | SG | n.a.                        | n.a.         | 487                               |
| Elektropoliert (mit Fräsen)  | SG | n.a.                        | n.a.         | 778                               |
| X2CrNiMoN22-5-3 (0,2mm)      | SG | 95                          | 232          | 648                               |
| X2CrNiMoN22-5-3 (0,4mm)      | SG | 52                          | 280          | 603                               |
| X2CrNiMoN22-5-3 (0,6mm)      | SG | 61                          | 209          | 654                               |
| X2CrNiMoN22-5-3 (1,6mm)      | SG | 76                          | 348          | 762                               |
| X2CrNiMoN22-5-3 (2,6mm)      | SG | 49                          | 222          | 720                               |
| X2CrNiMoN22-5-3 (3,6mm)      | SG | 55                          | 232          | 695                               |
| X2CrNiMoN22-9-3              | SG | 86                          | 262          | 733                               |
| X2CrNiMoN22-9-3              | SG | 109                         | 177          | 606                               |
| X2CrNiMoN22-9-3              | SG | 136                         | 232          | 621                               |
| X2CrNiMoN24-6-3              | SG | 100                         | 291          | 815                               |
| X2CrNiMoN24-6-3              | SG | 125                         | 229          | 708                               |
| X2CrNiMoN24-6-3              | SG | 73                          | 228          | 909                               |

**Tabelle 28: Ergebnisse der hydroabrasiven Strahlverschleißmessungen an 1-lagigen Auftragsschichten**

| Werkstoff           | $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ] | m (vor)<br>[g] | m (nach) [g] | $\Delta$ m [g] | $V_c$<br>[mm <sup>3</sup> /kJ] |
|---------------------|-----------------------------|----------------|--------------|----------------|--------------------------------|
| P265GH              | 7,83                        | 113,6805       | 111,6689     | 2,0116         | 8,22                           |
| X2CrNiMoN<br>22-9-3 | 7,84                        | 113,106        | 111,3371     | 1,7689         | 7,22                           |
| X2CrNiMo<br>16-13-2 | 7,90                        | 111,6689       | 109,7892     | 1,8797         | 7,61                           |
| X2CrNiMoN<br>24-6-3 | 7,80                        | 115,8021       | 114,1687     | 1,6334         | 6,70                           |
| X2CrNiMoN<br>22-5-3 | 7,80                        | 115,0642       | 113,4083     | 1,6559         | 6,79                           |





## Thesen

1. Mit dem Verfahren des Laserauftragschweißens können korrosionsbeständige Schichten auf niedriglegierten Druckbehälterstahl aufgebracht werden. Mit einer effektiven Laserleistung von 1,4 kW wird eine Flächenleistung von 0,04 m<sup>2</sup>/h bei einer effektiven Schichtdicke zwischen 1 und 1,5 mm erzielt.
2. Durch Auswahl geeigneter Prozessparameter wird ein Aufschmelzgrad von 1 bis 5 % ohne Anbindungsfehler erreicht. Die Porosität der Schicht liegt bei unter 1 %.
3. Die Auftragsschicht besteht aus mehreren Zonen mit unterschiedlicher Wärmebehandlung welche sich maßgeblich durch den Überlapp aufeinanderfolgender Schweißspuren ausbilden. Für Auftragspulver ab einem Cr/Ni-Äquivalent von 3,1 liegt neben einer feinkörnigen ferritisch-austenitischen Zone mit nahezu ausgeglichenen Phasenanteilen ein ferritische Grobkornzone mit Nitrid-Ausscheidungen in den aus der Schmelze rasch erstarrten Schichtbereichen vor.
4. Die Phasenverhältnisse können aus dem Cr/Ni-Äquivalent und damit der chemischen Zusammensetzung abgeschätzt werden. Jedoch besitzt Stickstoff aufgrund der raschen Abkühlung eine weniger stark austenitierende Wirkung als dies für Guss- oder Knetlegierungen der Fall ist.
5. Eine Verringerung der Abkühlgeschwindigkeit führt zu einem erhöhten Austenitanteil in der gesamten Auftragsschicht. Im Anschluss an die ferritische Primärerstarrung führt die Festkörperumwandlung  $\delta \rightarrow \delta + \gamma$  für eine Abkühldauer  $t_{12/8}$  von 0,49 s zu 5,9 % Prozent Austenit in der Grobkornzone und 28,0 % in der Wärmebehandelten Zone. Bei einer Abkühldauer von 0,85 s ergeben sich Werte von 15,3 % bzw. 38,3 %.
6. Über EPMA Messungen konnte der sehr große Einfluss von Stickstoff auf die Austenit-Ausscheidung gezeigt werden. So besitzt Stickstoff für den Schichtwerkstoff X2CrNiMoN22-5-3 trotz der raschen Abkühlung einen Verteilungskoeffizienten von 0,15 und ist damit sehr stark im Austenit angereichert. Die Legierungselemente Chrom, Nickel und Molybdän besitzen trotz der Löslichkeitsunterschiede in den einzelnen Phasen einen Verteilungskoeffizienten nahe 1.

7. Am direkten Übergang zum Substratmaterial befindet sich eine 8  $\mu\text{m}$  breite Zone mit einer Härte von bis zu 540 HV<sub>0,01</sub> welche in der Literatur als „schmale weiße Zone“ bezeichnet wird. Weder chemische Analysen mittels EDX noch metallographische Untersuchungen ließen Schlüsse auf die Gefügestruktur in dieser Zone zu. Durch einen thermischen Ätzprozess konnten jedoch runde Partikel mit einem Durchmesser von unter 1  $\mu\text{m}$  sichtbar gemacht werden. Es wird vermutet dass es sich hierbei um Karbide handelt.
8. Die Dehngrenze und die Zugfestigkeit der Auftragsschichten verhalten sich umgekehrt proportional zum Austenitgehalt, wobei der am höchsten legierte Werkstoff X2CrNiMoN24-6-3 mit 695 MPa für  $R_{p0,2}$  und 797 MPa für  $R_m$  die besten Werte aufweist. Jedoch sinkt dadurch auch die Bruchdehnung auf 11,5 %. Hier liefert der Werkstoff X2CrNiMoN22-9-3 aufgrund des höheren Austenitgehalts die höchsten Werte von 22,1 %.
9. Der Legierungsgehalt und die Phasenverteilung wirken sich auch auf die Zähigkeit mehrlagiger Auftragsschichten aus. Diese zeigen im eigens hierfür entwickelten instrumentierten Kerbschlagversuch für Kleinproben mit den Abmessungen 3x4x27 mm<sup>3</sup> alle einen duktilen Bruchverlauf. Die Kerbschlagarbeit steigt nahezu linear mit dem Austenitgehalt an. Der Auftragswerkstoff X2CrNiMoN22-9-3 weist bereits im Schweißzustand eine Kerbschlagarbeit von 5,3 J auf und liegt damit im Bereich der lösungsgeglühten Legierung X2CrNiMoN22-5-1,5.
10. Die Beständigkeit gegenüber Lochkorrosion aller zweiphasigen Beschichtungen liegt über der der aus vollaustenitischen Beschichtung X2CrNiMoN16-13-2. Eine Steigerung des Durchbruchpotentials  $U_D$  wird zum Einen durch einen höheren Gehalt des Legierungselements Chrom erzielt, zum Anderen durch eine ausscheidungs freie Mikrostruktur. So steigt  $U_D$  durch eine Erhöhung des Nickelanteils und dadurch eines ausscheidungsfreien Gefüges von durchschnittlich 530 mV für den Werkstoff X2CrNiMoN22-5-3 auf 650 mV für den Werkstoff X2CrNiMoN22-9-3 an. Durch eine Lösungsglühbehandlung der Beschichtungen steigt die Korrosionsbeständigkeit auf Werte der Knetlegierung X2CrNiMoN22-5-3 an.
11. Durch eine gezielte Oberflächenbehandlung mit Laserstrahlung, ohne eine Wärmebehandlung des Gesamtbauteils, kann die Korrosionsbeständigkeit auf Werte einer vergleichbar legierten und lösungsgeglühten Knetlegierung gesteigert werden.

12. Durch die rasche Abkühlung während des Schweißprozesses liegen Eigenspannungen im Gefüge vor. Der Einsatz von Beschichtungen in korrosiven Medien ist daher nur bei gutem Widerstand gegenüber Spannungsrisskorrosion möglich. Hier zeigten sich im Gegensatz zu den rein austenitischen Beschichtungen alle zweiphasigen Legierungen als beständig gegenüber Chlorid-induzierter Spannungsrisskorrosion.
13. Untersuchungen zum Strahlverschleiß zeigen, dass alle zweiphasigen Beschichtungen eine gute Abrasionsbeständigkeit besitzen, die oberhalb des austenitischen Gusswerkstoffes GX6CrNiMo19-11-2 liegt. Die Verschleißrate sinkt hierbei mit steigendem Ferritgehalt an, wobei der Werkstoff X2CrNiMoN24-6-3 aufgrund des höchsten Ferritanteils und Legierungsgehalts die niedrigsten Werte aufweist.
14. Durch einen Scanner-basierten Laserbeschichtungsprozess konnte eine deutliche Erhöhung der Auftragsrate erzielt werden. Durch schnelle Ablenkung des Laserstrahls wird ein linienförmiges Schmelzbad und daraus Beschichtungsspuren mit 19 mm Breite erzeugt. Trotz des geringeren Vorschubs kann damit die Flächenleistung mit  $0,14 \text{ m}^2/\text{h}$  mehr als verdreifacht werden.



## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen einer Anstellung an der Georg-Simon-Ohm Hochschule in Nürnberg. Dort wurde mir als wissenschaftlichem Mitarbeiter große Freiheit bei der Durchführung sowohl theoretischer als auch praktischer Arbeiten gegeben, wofür ich mich sehr herzlich bedanke.

Großer Dank gilt der KSB-Stiftung, welche durch eine großzügige finanzielle Unterstützung des Projektes einen wesentlichen Beitrag zum Erfolg erbracht hat.

Herrn Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Schaaf, TU Ilmenau, danke ich, dass er die Betreuung der Dissertation übernommen hat sowie für die sehr gute wissenschaftliche Begleitung und Durchsicht der Untersuchungsergebnisse.

Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Jean Pierre Bergmann, TU Ilmenau, danke ich herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Frau Prof. Dr.-Ing. Anja Dwars, TH Nürnberg, gilt mein ganz besonderer Dank. Sowohl bei der schriftlichen als auch praktischen Arbeit hatte ich stets vollste Unterstützung und konnte somit unbürokratisch und flexibel auf viele Ressourcen zugreifen.

Großer Dank gilt den Kolleginnen und Kollegen an der TH Nürnberg, welche die Lösung eines jeden Problems, sei es verwaltungstechnisch oder mechanisch-elektrisch, ermöglicht haben. Namentlich hervorzuheben sind Frank Preg, Thomas Förster und Josef Großhauser. Auch Frau Eva Drechsler danke ich sehr herzlich für die Durchführung von Korrosionsversuchen in Rahmen Ihres Master-Stipendiums sowie für die sehr gute Zusammenarbeit. Herrn Johannes Wunder danke ich ebenso für die Arbeiten während seines Master-Stipendiums, wodurch die Ermittlung der mechanischen Kennwerte ermöglicht wurde.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Andreas Emmel, OTH Amberg-Weiden, gebührt ein großer Dank. Neben der hervorragenden Ausbildung am Laser sowie der Lehre des strukturierten Arbeitens ist auch die stete Diskussionsbereitschaft und der Drang zu Neuem hervorzuheben.

Allen Mitarbeitern der OTH Amberg-Weiden, sowohl der Werkstatt-Besatzung als auch der Labormitarbeiter, die zum Erfolg der Arbeit beigetragen haben danke ich. Besonderer Dank gilt Herrn Mattias Kimmel, Herrn Prof. Robert Queitsch und Herrn Stefan Jelinski, ohne die die Arbeit im Laser-Labor nicht möglich gewesen wäre.

Großer Dank gilt ebenso Herrn Frank Brückner, Fraunhofer IWS, der durch die Ergebnisse der Simulationen einen großen Beitrag zum Prozessverständnis geliefert hat; Herrn Kai Grönlund, Fa. CorrControl, für die Durchführung der Mikrosondenmessungen; Herrn Manuel Berger, Herrn Sebastian Köhler und Herrn Daniel Schwab, Fa. Arges, für die Laserbearbeitung und hervorragende Unterstützung.

Nicht zuletzt bedanke ich mich bei meinen Eltern Maria und Georg Karl und meinen Geschwistern für die herausragende menschliche Unterstützung. Auch all meinen Freunden und Wegbegleitern danke ich für die moralische Unterstützung während dieses spannenden Lebensabschnitts.

