

In situ Untersuchung der Phasenverteilung und der Schmelzbaderstarrung von Duplexstählen mittels laser-induzierter Plasmaspektroskopie (LIBS)

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieurin / Doktoringenieur

(Dr.-Ing.)

von M.Sc. Lukas Quackatz

geb. am 10. Dezember 1995 in Duisburg

genehmigt durch die Fakultät Maschinenbau
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Gutachter/innen:

Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Kannengießer

Prof. Dr.-Ing. Jonas Hensel

Promotionskolloquium am 30. Januar 2025

Kurzfassung

Nichtrostende Duplexstähle (DSS) werden in allen Branchen eingesetzt, bei denen eine hohe Festigkeit in Verbindung mit einer hohen Korrosionsbeständigkeit in aggressiven Medien gefordert wird. Beispiele hierfür sind Kraftwerkskomponenten und maritime Strukturen. DSS haben ein ausgewogenes Phasenverhältnis von Ferrit (α) und Austenit (γ). Im Gegensatz zu einphasigen nichtrostenden Stählen vereinen DSS die Vorteile dieser beiden Phasen und können daher viele Anforderungen der Industrie erfüllen, wie z. B. Gewichtseinsparung oder hohe mechanische Festigkeit. In vielen industriellen Anwendungen werden diese Stähle geschweißt. Die Schweißbarkeit wird weitgehend durch die chemische Zusammensetzung bestimmt. Legierungen mit ferritischer oder ferritisch-austenitischer Erstarrung weisen die höchste Widerstandsfähigkeit gegen Heißrissbildung auf. Das resultierende Phasengleichgewicht beeinflusst die endgültigen Eigenschaften des Bauteils. Daher kann es von Vorteil sein, den Ferritgehalt des Schweißguts vorherzusehen bzw. zu messen. Das neueste und präziseste Gefügediagramm ist das WRC-1992 Diagramm und basiert auf der chemischen Zusammensetzung der Grund- und Zusatzwerkstoffe. In diesem Diagramm kann vor dem Schweißprozess abgeschätzt werden, welche Volumenanteile von Ferrit und Austenit im resultierenden Schweißgut vorliegen werden. Genutzt wird es bei der schweißtechnischen Verarbeitung von nichtrostenden, austenitischen bzw. Duplex-Stählen. Verschiedene Quellen berichten, dass diverse Legierungselemente nicht berücksichtigt werden und Optimierungen nötig sind. Weiterhin können Legierungselemente während des Schweißens abdampfen, was die Mikrostruktur zum Negativen beeinflusst.

Diese Arbeit eruiert zunächst die theoretischen Grundlagen zur laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIBS, engl.: laser induced breakdown spectroscopy), die zur in situ Messung chemischer Konzentrationen während des Schweißens genutzt werden soll. Weiterhin werden die Grundlagen zur Erstarrung und zur Schweißbarkeit von DSS aufgezeigt. Mithilfe verschiedener Kalibriermodelle werden quantitative Messungen mittels LIBS ermöglicht. Um die Ergebnisse der LIBS-Analysen zu validieren, wurden Schweißproben angefertigt und LIBS-Messungen mit konventionellen Messmethoden, wie die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) verglichen. Folglich wurden dann in situ LIBS-Versuche, während des Wolfram-Inertgas-Schweißens (WIG), mit und ohne Schweißzusatzwerkstoff durchgeführt. Hierbei konnten die chemischen Konzentrationen in der Schweißnaht mittels LIBS mit der gleichen Genauigkeit wie die konventionellen Verfahren gemessen werden. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es, die Gültigkeit und Vorhersagegenauigkeit des WRC-1992 Diagramms zu überprüfen. Hierfür wurde der Schweißzusatzwerkstoff mittels PVD-Beschichtung mit den Legierungselementen Kohlenstoff, Nickel, Mangan, Silizium, Niob und Kupfer beschichtet. Diese Elemente nehmen maßgeblich Einfluss auf das Phasengleichgewicht Austenit/Ferrit im Schweißgut der Duplexstähle, da sie entweder Ferrit- bzw. Austenitstabilisatoren sind. Die Messung der ferritischen und austenitischen Phasenanteile im resultierenden Schweißgut wurde mit drei verschiedenen Methoden vergleichend durchgeführt. Mithilfe der Bildanalyse im Lichtmikroskop, einem Fischerscope® sowie der Röntgendiffraktion (XRD). Damit sollte auch geprüft werden, inwieweit die Verwendung der jeweiligen Messmethode die Aussagekraft des WRC-1992 Diagramms beeinflusst. Die Vorhersage anhand des WRC-1992 Diagramms war für Nickel, Silizium und Mangan akzeptabel, jedoch bei Niob, Kupfer und Kohlenstoff waren deutliche Abweichungen zu beobachten. Anpassungen im WRC-1992 Diagramm sollten daher für die Elemente Niob, Kupfer und Kohlenstoff vorgenommen werden. Die geringste Genauigkeit und die größte Streuung wurden mit dem XRD-Verfahren erzielt. Daher kann dieses Verfahren für Ferritmessungen an Schweißnähten von Duplexstählen nicht empfohlen werden.

Abstract

Duplex stainless steels (DSS) are used in all industries where high strength combined with high corrosion resistance in aggressive media is required. Examples of this are power plant components and maritime structures. DSS have a balanced phase ratio of ferrite (α) and austenite (γ). In contrast to single-phase stainless steels, DSS combine the advantages of these two phases and can therefore fulfill many industrial requirements, such as light weight restrictions or high mechanical strength. These steels are welded in many industrial applications. The weldability is mostly determined by the chemical composition. Alloys with ferritic or ferritic-austenitic solidification have the highest resistance to hot cracking. The resulting phase equilibrium influences the final properties of the component. Therefore, it can be advantageous to predict or measure the ferrite content of the weld metal. The latest and most precise prediction diagram is the WRC-1992 diagram and is based on the chemical composition of the base and filler metals. This diagram can be used to estimate the volume percentages of ferrite and austenite that will be present in the resulting weld metal before the welding process. It is used in the welding processing of stainless, austenitic or duplex steels. Various sources report that various alloying elements are not taken into account and optimization is necessary. Furthermore, alloying elements can evaporate during welding, which has a negative effect on the microstructure.

The present work firstly explores the theoretical principles of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), which is to be used for the in situ measurement of chemical concentrations during welding. Furthermore, the basics of solidification and weldability of DSS are presented. Quantitative measurements using LIBS are made possible with the help of various calibration models. In order to validate the results of the LIBS analyses, weld samples were prepared, and LIBS measurements were compared with conventional measurement methods such as X-ray fluorescence analysis (XRF) and energy dispersive X-ray analysis (EDS). Consequently, in situ LIBS measurements were then carried out during tungsten inert gas (TIG) welding with and without filler metal. The chemical concentrations in the weld seam could be measured using LIBS with the same accuracy as conventional methods. A further aim of this work is to verify the validity and predictive accuracy of the WRC-1992 diagram. For this purpose, the filler metal was PVD coated with the alloying elements carbon, nickel, manganese, silicon, niobium, and copper. These elements have a significant influence on the austenite/ferrite phase fraction in the weld metal of DSS, as they are either ferrite or austenite stabilizers. Three different methods were used to compare the measurement of the ferritic and austenitic phase fractions in the resulting weld metal. Image analysis using an optical light microscope, a Fischerscope® and X-ray diffraction (XRD). This was also intended to test the extent to which the use of the respective measurement method influences the validity of the WRC-1992 diagram. The prediction based on the WRC-1992 diagram was acceptable for nickel, silicon, and manganese, but significant deviations were observed for niobium, copper and carbon. Adjustments should therefore be made to the WRC-1992 diagram for the elements niobium, copper and carbon. The lowest accuracy and the largest scatter were achieved with the XRD method. Therefore, this method cannot be recommended for ferrite measurements on duplex stainless steel weld seams.

Inhalt

1. Einleitung	1
2. Kenntnisstand.....	3
2.1. Grundlagen der korrosionsbeständigen Duplexstähle	3
2.1.1 Die unterschiedlichen Sorten der Duplexstähle	5
2.1.2 Erstarrungsvorgänge (Fe-Cr-Ni System)	7
2.2 Schweißverfahren zum Fügen von Duplexstählen	13
2.3 Mikrostruktur geschweißter Duplexstähle.....	15
2.3.1 Phasenverteilung Austenit-Ferrit.....	15
2.3.2 Gefügediagramme zur Vorhersage der Phasenverteilung im Schweißgut	17
2.3.3 Messmethoden der Phasenverteilung im Schweißgut von Duplexstählen	20
2.4. Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS).....	21
2.4.1. LIBS in Industrie und Forschung.....	22
2.4.2. Quantitative Analysen mit LIBS	24
2.4.3. LIBS-Verfahren in der Schweißtechnik	26
2.4.4. Korrelation der Oberflächentemperatur mit Elektronentemperatur im LIBS-Plasma	28
2.4.5. Grundkomponenten des LIBS-Aufbaus	30
2.5 Zusammenfassung der Erkenntnisse und Schlussfolgerungen	32
3. Zielsetzung und Vorgehensweise	35
4. Experimentelle Vorgehensweise.....	37
4.1 Werkstoffe und Charakterisierung.....	37
4.2 Realisierung des Versuchsaufbaus	39
4.2.1 Schweißquelle	40
4.2.2 LIBS-Aufbau	41
4.2.3 Qualitative und quantitative Datenanalyse	42
4.3 Untersuchungen zum Phasenverhältnis und Validität des WRC-1992 Diagramms	44
4.3.1 PVD-Beschichtung des Schweißzusatzwerkstoffs	45
4.3.2 Messung der Phasenverteilung von Austenit und Ferrit.....	46
4.3.3 Fertigung von Dilatometerproben	47
4.3.4 Zugversuche und Härtemessungen.....	48
5. Ergebnisse und Diskussion	48
5.1 Konstruktion der genutzten Kalibriermodelle	49
5.1.1 PLS-Modell.....	49
5.1.2 CF-LIBS Modell	50
5.2 Vergleichende Untersuchungen der LIBS-Messungen auf Schweißproben aus Duplexstahl.....	52
5.2.1 Vergleich von LIBS mit EDX	52
5.2.2 Vergleich von LIBS mit RFA	55

5.3 In situ Messungen chemischer Zusammensetzungen	57
5.3.1 Zeitliche Intensitätsverläufe der Hauptlegierungselemente	58
5.3.2 Quantitative Messung der chemischen Zusammensetzungen während des WIG-Schweißens.....	59
5.3.3 Berechnung der Elektronentemperaturen während des Abkühlvorgangs.....	64
5.4 Charakterisierung der geschweißten Proben	67
5.4.1 Auswertung Zugversuche	67
5.4.2 Metallografische Analyse der Zugproben.....	70
5.4.3 Härtemessungen im Schweißgut.....	76
5.5 Einfluss einzelner Legierungselemente auf das Phasenverhältnis im Schweißgut	80
5.5.1 Vergleich der Messmethoden zur Ferritmessung im Schweißgut.....	81
5.5.2 Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf das Phasenverhältnis im Schweißgut	85
6. Zusammenfassung und Schlussfolgerung	89
Literaturverzeichnis	92
Abbildungsverzeichnis.....	110
Tabellenverzeichnis.....	113
Abkürzungen und Formelzeichen	114
Anhang.....	117

1. Einleitung

Austenitisch-Ferritische Duplexstähle sind eine besonders relevante Sorte von nichtrostenden Stählen in der Industrie. Nichtrostende Stähle sind mit mindestens 10,5 Gew.-% Chrom legiert und werden korrosionsbeständig aufgrund einer passiven Schicht auf der Oberfläche. Seit den 1960er Jahren wird die Entwicklung dieser Stähle stark vorangetrieben, weshalb einphasige, austenitische bzw. ferritische Stähle in vielen Anwendungen durch Duplexstähle substituiert werden [1, 2]. Moderne Duplexstähle haben typischerweise ein ausgewogenes Phasenverhältnis von Austenit zu Ferrit von etwa 50:50 [3]. Dieses Phasenverhältnis wird durch Legierungselemente, insbesondere Stickstoff, sowie durch thermomechanische Prozesse erreicht. Durch Variation von weiteren Legierungselementen, wie Nickel bzw. Molybdän, ist es möglich, unterschiedliche Eigenschaften zu erzielen, die für verschiedene Anwendungen geeignet sind. Einsatzgebiete der Duplexstähle sind überall dort, wo Korrosionsbeständigkeit gepaart mit hoher Festigkeit gefordert wird. Beispielsweise im chemischen Anlagenbau oder in maritimen Strukturen. Aufgrund der Kombination von Austenit und Ferrit im Gefüge übertreffen Duplexstähle die mechanisch-technologischen Eigenschaften der einphasigen, nichtrostenden Stähle. Durch den Anteil an Ferrit wird eine hohe Festigkeit sowie eine Widerstandsfähigkeit gegen Heißrissbildung beim Schweißen erzielt. Der Austenit gewährleistet eine gute Duktilität und die Korrosionsbeständigkeit [4]. Ein großer Nachteil der Duplexstähle ist die komplexe Erstarrung und die hohe Tendenz zur Bildung Werkstoff-versprödender Phasen, wie Karbide bzw. Nitride. Zum Fügen der Werkstoffe wird üblicherweise das Wolfram-Inertgas Schweißen (WIG) genutzt. Aufgrund der raschen Abkühlung und des Abdampfens von Legierungselementen kann das Phasenverhältnis aus dem Gleichgewicht kommen, was die Eigenschaften des Werkstoffs stark negativ beeinflusst [5].

Mithilfe von Gefügediagrammen kann das Schweißgefüge von Duplexstählen bereits vor dem eigentlichen Schweißprozess abgeschätzt werden. Diese Diagramme basieren auf der chemischen Zusammensetzung der Grundwerkstoffe und des Schweißzusatzwerkstoffs. Das neueste und meist genutzte ist das WRC-1992 Diagramm, welches auf Chrom – und Nickeläquivalenten basiert [6]. Diese Äquivalente repräsentieren jeweils die Ferritbildenden Elemente und die Austenitbildenden Elemente. Viele Literaturquellen zweifeln die Gültigkeit des WRC-1992 Diagramms an aufgrund von fehlenden Legierungselementen sowie einer falschen Berechnungsgrundlage [7, 8].

Zur in situ Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Schweißguts existieren derzeit keine kommerziellen Messmethoden. Konventionelle ex situ Messmethoden wie die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) oder Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) erlauben zwar eine räumlich aufgelöste Messung, erfordern aber eine hohe Probenpräparation. Die laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS, engl.: Laser-induced breakdown spectroscopy) kann die chemische Zusammensetzung in situ, während des Schweißens, messen. Sie bietet eine sowohl zeitlich- als auch orts aufgelöste Messung der chemischen Zusammensetzung auf der Oberfläche der Probe, ohne aufwändige Präparation [9, 10]. Durch eine vorab erstellte Kalibrierung der Messmethode mithilfe von Referenzproben können auch quantitative Ergebnisse erzielt werden. Besonders im Hinblick auf die Automatisierung der Produktion und Industrie 4.0 muss eine automatisierte in situ Prozessüberwachung der Schweißprozesse etabliert werden. Dadurch lassen sich Legierungsabbrand und Schweißfehler bereits während des Prozesses erkennen und mögliche Maßnahmen zur Minimierung der Fehler ergriffen werden.

Zur Erstellung dieser Arbeit wurde zunächst eine Literaturrecherche zur Erstarrungsfolge während des Schweißens von Duplexstählen und der daraus resultierenden Mikrostruktur durchgeführt. Es wurden diverse Gefügediagramme zur Phasenverteilung von Ferrit und Austenit im Schweißgut vorgestellt und im Hinblick auf deren Gültigkeit diskutiert. Anschließend wurde eruiert, wie die LIBS-Messmethode auf das WIG-Schweißen angepasst werden kann und chemische Zusammensetzungen während des Schweißens gemessen werden können. Zwei verschiedene Kalibrieralgorithmen wurden entwickelt und in experimentellen Versuchen getestet. Die erzielten Ergebnisse wurden mit konventionellen Messmethoden validiert. Im nächsten Schritt wurden verschiedene Messmethoden der Phasenverteilung von Austenit und Ferrit miteinander verglichen, um die Gültigkeit des WRC-1992 Diagramms hinsichtlich der enthaltenen Elemente zu überprüfen. Letztendlich wurde eine mögliche Anpassung des Diagramms diskutiert.

2. Kenntnisstand

In den folgenden Kapiteln werden die relevanten Themen für diese Abhandlung vorgestellt und diskutiert. Der Stand der Technik und Forschung in Bezug auf LIBS, deren Anwendung in der Schweißtechnik sowie die Elektronentemperaturberechnung aus dem LIBS-Plasma werden erörtert. Weiterhin wird die Relevanz der Duplexstähle und deren mikrostrukturellen Eigenschaften erklärt. Aus den Erkenntnissen können anschließend Forschungslücken eruiert und eine Aufgabenstellung sowie Ziele dieser Arbeit formuliert werden.

2.1. Grundlagen der korrosionsbeständigen Duplexstähle

Korrosionsbeständige Stähle besitzen eine Mindestkonzentration Chrom von 10,5 Gew.-% und bilden eine Passivschicht an der Werkstoffoberfläche aus, die für die Korrosionsbeständigkeit verantwortlich ist [11]. Neben den einphasigen austenitischen, ferritischen und martensitischen korrosionsbeständigen Stählen existieren zweiphasige Duplexstähle. Das erste Duplex-Gefüge (ferritisch-austenitisch) wurde von Bain und Griffith [12] 1927 nachgewiesen. Fünf Jahre später fertigte die schwedische Firma AVESTA den ersten industriellen Duplexstahl. Die Bezeichnung Duplexstahl entstand aufgrund des zweiphasigen Gefüges aus kubisch raumzentriertem Ferrit (δ -Phase) und kubisch flächenzentriertem Austenit (γ -Phase). Sie vereinen die mechanisch-technologischen Eigenschaften beider Gefügephasen und übertreffen diese aufgrund der Kombination. Vorteile sind unter anderem: Resistenz gegen Wasserstoffversprödung und eine hervorragende thermische Leitfähigkeit. Der Ferrit sorgt für eine hohe Festigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Heißrissbildung, während der Austenit eine gute Duktilität und die allgemeine Korrosionsbeständigkeit gewährleistet [3, 13]. In Tabelle 1 sind für ausgewählte korrosionsbeständige Stähle die chemischen Konzentrationen der Legierungselemente Cr, Ni und N aufgeführt, sowie die mechanischen Eigenschaften Dehngrenze $R_{p0,2}$, Zugfestigkeit R_m und Bruchdehnung A [14, 15]. Die Gegenüberstellung der ferritischen, austenitischen, martensitischen Stählen und der Duplexstähle ermöglicht es, die Vorteile der Duplexstähle zu erschließen. Die Zugfestigkeit liegt im Bereich der martensitischen Stähle, gleichzeitig liegt die Bruchdehnung ($A = 25\%$) zwischen der von ferritischen und den austenitischen Stählen. Auffällig ist weiterhin, dass die Chrom- und Stickstoffkonzentration bei den Duplexstählen am höchsten ist.

Tabelle 1: Überblick der chemischen Konzentrationen und der mechanischen Eigenschaften ausgewählter, korrosionsbeständiger Stähle [14, 15].

Werkstoffbezeichnung DIN EN 10088	Chemische Zusammensetzung			Mechanische Eigenschaften		
	Cr (Gew.-%)	Ni (Gew.-%)	N (Gew.-%)	R _{p0,2} (MPa)	R _m (MPa)	A (%)
1.4462 Standard Duplex	21,0- 23,0	4,5-6,5	0,1-0,22	460	640	25
1.4301 Austenit	17,5- 19,5	8,0-10,5	0,1	210	520	45
1.4003 Ferrit	10,5- 12,5	0,3-1,0	0,03	250	450	18
1.4006 Martensit	11,5- 13,5	0,75	-	400	650	12

Aufgrund dieser hervorragenden Eigenschaften eignen sich Duplexstähle perfekt zur Leichtbaukonstruktion, da sie dünnwandiger als andere korrosionsbeständige Stähle hergestellt werden können. Allerdings haben Duplexstähle auch einige Nachteile. Diese sind unter anderem eine komplexe Ausscheidungs- und Transformationserscheinung bei der Erstarrung und eine hohe Tendenz zur Bildung Werkstoff-versprödender Phasen (Karbide, Nitride etc.) [2, 13]. Diese werden in den nächsten Kapiteln weiter thematisiert. Heutige Einsatzgebiete von Duplexstählen sind alle Industrien, in denen hohe Korrosionsbeständigkeit, gepaart mit guten mechanischen Eigenschaften gefordert ist, bspw. Maritime Strukturen, Öl- und Gasindustrie sowie Behälter und Anlagenbau.

Die Nachfrage nach Duplexstählen steigt stetig an. Sie sollen 10 % des weltweiten Marktanteils korrosionsbeständiger Stahlsorten, in den nächsten 10 Jahren ausmachen [16]. Die Korrosionsbeständigkeit konnte, mithilfe von zusätzlichen Legierungselementen wie Molybdän, Kupfer und Wolfram in den letzten Dekaden deutlich erhöht werden. Aufgrund der ansteigenden Nickelpreise wurden ressourcenschonende Lean Duplex Sorten entwickelt, bei denen Nickel und weitere Legierungselemente durch Mangan und Stickstoff substituiert werden. Nach Alvarez-Armas [3] ist die größte Herausforderung der nächsten Jahre, dünnwandige Bleche aus Duplexstahl industriell zu fertigen. Dies wird zusätzlich einen Entwicklungsaufschwung der Duplexstähle darstellen.

In der Öl- und Offshoreindustrie werden Duplexstähle üblicherweise für sicherheitsrelevante Baugruppen, wie Rohrleitungen und Ventile eingesetzt. In der Literatur sind einige Schadensfälle zu finden, bei denen das Versagen von Duplexstahl-Konstruktionen thematisiert ist. Durch ein solches Versagen von sicherheitsrelevanten Bauteilen resultieren meist hohe wirtschaftliche und ökologische Schäden.

Atxaga et al. [17] berichten über einen Schadensfall von einigen Ventilen aus gegossenem Duplexstahl (1.4462), die nach mehr als 15 Betriebsjahren ausgefallen sind. Die Ventile

wurden in der chemischen Industrie eingesetzt und mit einer Kombination aus Seewasser und Reinigungschemikalien beaufschlagt. Während einer Wartung wurden mehrere Löcher in den Ventilen festgestellt. Obwohl Duplexstähle eine hohe Resistenz gegen Lochfraß haben, wurde diese Korrosionsart bei einer laboranalytischen Untersuchung festgestellt. In einer chemischen Analyse des Grundwerkstoff (GW) wurde festgestellt, dass die Konzentration von Mo erhöht war. Gleichzeitig war die Konzentration von Cu niedrig. Mo ist ein ferritbildner und Cu ein austenitbildner, was zu einem Ungleichgewicht der Gefügephasen Ferrit und Austenit führte. Die daraus resultierende Cr-Verarmung durch Ausscheidung von CrC resultierte in einer drastischen Absenkung der Korrosionsbeständigkeit und der Entstehung von Lochfraß.

Ein Schadensfall an einer Schweißnaht von Duplexstahl wird von Tavares et al. [18] thematisiert. Geschweißt wurde eine Rohrleitung für die Ölförderung aus einem Standard Duplex 1.4462 mittels WIG-Schweißen. Während des Betriebs wurden Risse im Schweißgut (SG) festgestellt, weshalb eine laboranalytische Untersuchung durchgeführt wurde. Die lichtmikroskopische Untersuchung des Gefüges zeigte, dass im SG ca. 28 Vol.-% Austenit vorlag. Dies führte zu einer Ausscheidung von CrC und CrN. Daraus resultierte eine Degradation der mechanischen Eigenschaften. Die Zähigkeit und Duktilität des Werkstoffs nahm ab und führte zu Rissen im SG.

Diese Beispiele verdeutlichen die Komplexität der Duplexstähle und die hohe Relevanz von Qualitätskontrolle sowie Wartungsarbeiten im Betrieb der Baugruppen. Ausgehend von den genannten Schadensfällen und der Übersichtsarbeit von de Farias Azevedo et al. [19] lassen sich Maßnahmen für den Einsatz von Duplexstählen ableiten. Schadensfälle von Baugruppen aus Duplexstahl zeigen häufig ein Ungleichgewicht der Gefügephasen Austenit und Ferrit. Weiterhin kommt es zu einer Ausscheidung spröder Phasen in den Ferritkörnern. Dies führt zu einer Degradation der mechanischen Eigenschaften und der Korrosionsbeständigkeit der Duplexstähle. Bei der Verarbeitung dieser Stähle müssen demnach die thermischen Belastungen bekannt sein, um möglicherweise mit Wärmebehandlungen bzw. mit Schweißzusatzwerkstoffen das Verhältnis zwischen Austenit und Ferrit einstellen zu können. Nach [19] sollte die Betriebstemperatur der Duplexstähle zwischen -50 °C und 300 °C liegen.

2.1.1 Die unterschiedlichen Sorten der Duplexstähle

In der DIN EN 10088 [14] sind derzeit 17 verschiedene Duplexstähle aufgelistet. Die heute gebräuchlichste Sorte des Duplexstahls ist der Standard Duplex 1.4462, mit den Hauptlegierungselementen Cr, Ni, Mo und N. Einen Überblick über die Sorten der Duplexstähle und welche Elemente zusätzlich zulegiert werden gibt [20]. Eine Übersicht ist in Abbildung 1 erkennbar. Dort sind die chemische Zusammensetzung der Hauptlegierungselemente, sowie beispielhafte Werkstoffnummern der Stähle aufgeführt. Ausgehend vom Standard Duplex können, je nach Anforderungsprofil und Kostenvorgabe, die Sorten Lean Duplex, Superduplex und Hyperduplex variiert werden.

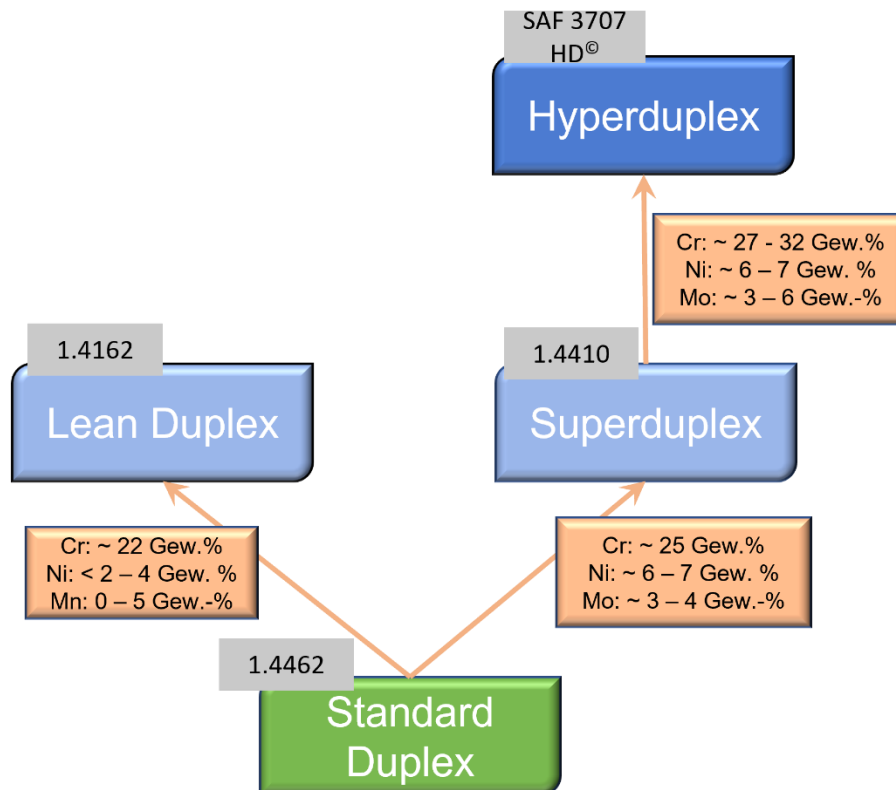


Abbildung 1: Ausschnitt aus Legierungsbaum nach [20].

Definiert werden die Sorten der Duplexstähle meist über ihre Legierungselemente, die die Korrosionsbeständigkeit beeinflussen. Eine häufig genutzte Kennzahl ist die Beständigkeit gegen Lochfraß, PRE (engl. pitting resistance equivalent number). Diese ist definiert durch [21]:

$$PRE = Cr + 3,3 * Mo + 16 * N \quad (\text{alle Elemente in Gew.-%}) \quad (2.1)$$

Ein *Standard Duplex*, wie der 1.4462 besitzt eine PRE zwischen 32-40 und zeichnet sich durch wenig Kohlenstoff, ca. 22 Gew.-% Chrom, 5 Gew.-% Nickel, 3 Gew.-% Molybdän und Stickstoffzusätze aus. Um das gewünschte Duplexgefüge zu erlangen ist weniger Nickel als in Voll-austeniten erhalten. Für ein ausgeglichenes Phasenverhältnis werden die Stähle Lösungsgelüht bei ca. 1050°C und anschließend abgeschreckt [20].

Aufgrund der steigenden Preise für Legierungselemente, insbesondere Nickel und Molybdän bekommen die Gruppe der *Lean Duplex* Stähle eine besondere Relevanz. Wie in Abbildung 1 erkennbar, enthalten diese weniger Nickel und weniger Molybdän. Dadurch gelten sie als ressourcenschonend und kostengünstig. Die Nickelkonzentration liegt bei ca. $C = 3$ Gew.-%. Die fehlenden Nickelkonzentrationen werden durch Stickstoff bzw. Mangan substituiert, um die gewünschte Duplexstruktur dennoch formen zu können [22]. Ihre PRE liegt bei 24-25.

Um gegen Anforderungen in hochkorrosiven Medien standzuhalten, werden Super- und Hyperduplex-Stähle eingesetzt. Diese zeichnen sich durch eine Chromkonzentration > 25 Gew.-% und einer Molybdänkonzentration > 4 Gew.-% aus. Manche Sorten sind zusätzlich noch mit Wolfram und Kupfer legiert. Hyperduplex wird zusätzlich noch mit Kobalt legiert, um die

Korrosionsbeständigkeit zu erhöhen und erreicht eine PRE > 45. Damit sind diese Duplexstähle auch manchen Vollausteniten in Bezug auf PRE überlegen. Diese Sorten der Duplexstähle sind nicht genormt, weshalb in Abbildung 1 der Markenname SAF 3707 HD aufgeführt ist. Aufgrund der hohen Kosten beschränken sich die Anwendungen ausschließlich auf Spezialanwendungen in sehr aggressiven Medien [23]. Studien beschäftigen sich mit der Auslagerung bei erhöhten Temperaturen in Meerwasserumgebungen, um maritime Strukturen wie Offshore Anlagen zu simulieren [24, 25]. Die Versagensmechanismen aufgrund von Korrosion werden untersucht. Mithilfe der Ergebnisse können Ableitungen zur Verminderung schädlicher Ausscheidungen, die die Korrosionsbeständigkeit in Duplexstählen drastisch senken, getroffen werden.

2.1.2 Erstarrungsvorgänge (Fe-Cr-Ni System)

Duplexstähle zeichnen sich durch ein ausgeglichenes Phasenverhältnis von Austenit und Ferrit aus. Maßgeblich verantwortlich für die Erstarrungsabfolge ist die chemische Konzentration, mit hohen Konzentrationen an ferritstabilisierendem Chrom und austenitstabilisierendem Nickel. Mithilfe von Chrom- und Nickeläquivalenten lässt sich der Zusammenhang zwischen Primärerstarrung und chemischer Zusammensetzung beschreiben. Hammar [26] stellte dazu ein mathematisches Modell auf und definierte den Φ -Wert.

$$\Phi = 0,75 * Cr_{Eq} - Ni_{Eq} + 0,257, (2.2)$$

$$Ni_{Eq} = Ni + 0,31 * Mn + 22 * C + 14,2 * N + Cu, (2.3)$$

$$Cr_{Eq} = Cr + 1,37 * Mo + 1,5 * Si + 2 * Nb + 3 * Ti (2.4)$$

$\Phi < 1$: Primär ferritische Erstarrung,

$\Phi = 0$: Ferritisch-austenitische Erstarrung,

$\Phi > 1$: Primär austenitische Erstarrung

Bei langsamer Abkühlung erstarren Duplexstähle im Temperaturbereich zwischen 1490°C und 1460°C [27]. Zur vereinfachten Darstellung der Erstarrungsfolge kann ein quasibinäres Zustandsdiagramm, wie in Abbildung 2 herangezogen werden. Sie zeigt den Verlauf primärer γ -Mischkristalle (Mk) und δ -Mk, sowie den Bereich der Duplexstähle grau hinterlegt [1, 3]. Die Erstarrung technisch relevanter Stähle unterscheidet sich aufgrund einer Vielzahl weiterer Legierungselemente, allerdings kann zum Verständnis dieses Zustandsdiagramm genutzt werden. Die häufigste Erstarrungsform der Duplexstähle ist die primär ferritische Erstarrung. Ist die Konzentration der ferritstabilisierenden Elemente hoch ($\Phi < 1$) bilden sich aus der Schmelze Ferritkristalle (δ -Mk) und mit zunehmender Abkühlung liegt ein vollständig ferritisches Gefüge vor. Bei weiterer Abkühlung beginnt die Festkörperreaktion $\delta \rightarrow \delta + \gamma$ und Austenit scheidet sich inter- bzw. intragranular aus. Diffusionskontrolliert bildet sich Austenit an Primärferritkorngrenzen.

Die zweite Erstarrungsform wird „Flip Flop“-Erstarrung genannt. Dazu muss die Abkühlgeschwindigkeit ausreichend langsam sein und die chemische Konzentration austenitstabilisierender Elemente hoch. Die Erstarrung beginnt auch hier primär ferritisch, sodass die Konzentration ferritstabilisierender Elemente abnimmt und sich das Gleichgewicht in das

Dreiphasengebiet $S + d + \gamma$ verschiebt (siehe Abbildung 6). Es bilden sich γ -Mischkristalle, weshalb die Konzentration austenitstabilisierender Elemente abnimmt und die Erstarrung wieder ferritisch abläuft. Diese abwechselnde Form der Erstarrung wiederholt sich bis hin zur vollständigen Erstarrung der Schmelze. Diffusionsgetrieben wird Austenit bei weiterer Abkühlung als Festkörperreaktion $\delta \rightarrow \delta + \gamma$ ausgeschieden, sodass die Austenitausscheidungen aus der Schmelze (γ_1) und aus der Festkörperreaktion (γ_2) vorliegen [1]. Ziel ist es, ein ausgeglichenes Phasenverhältnis von Austenit und Ferrit zu erreichen, um optimale Korrosionsbeständigkeit und gute mechanische Eigenschaften zu gewährleisten. Dies wird mithilfe von Lösungsglühen ($< 1000^\circ\text{C}$) und anschließendem Abschrecken realisiert.

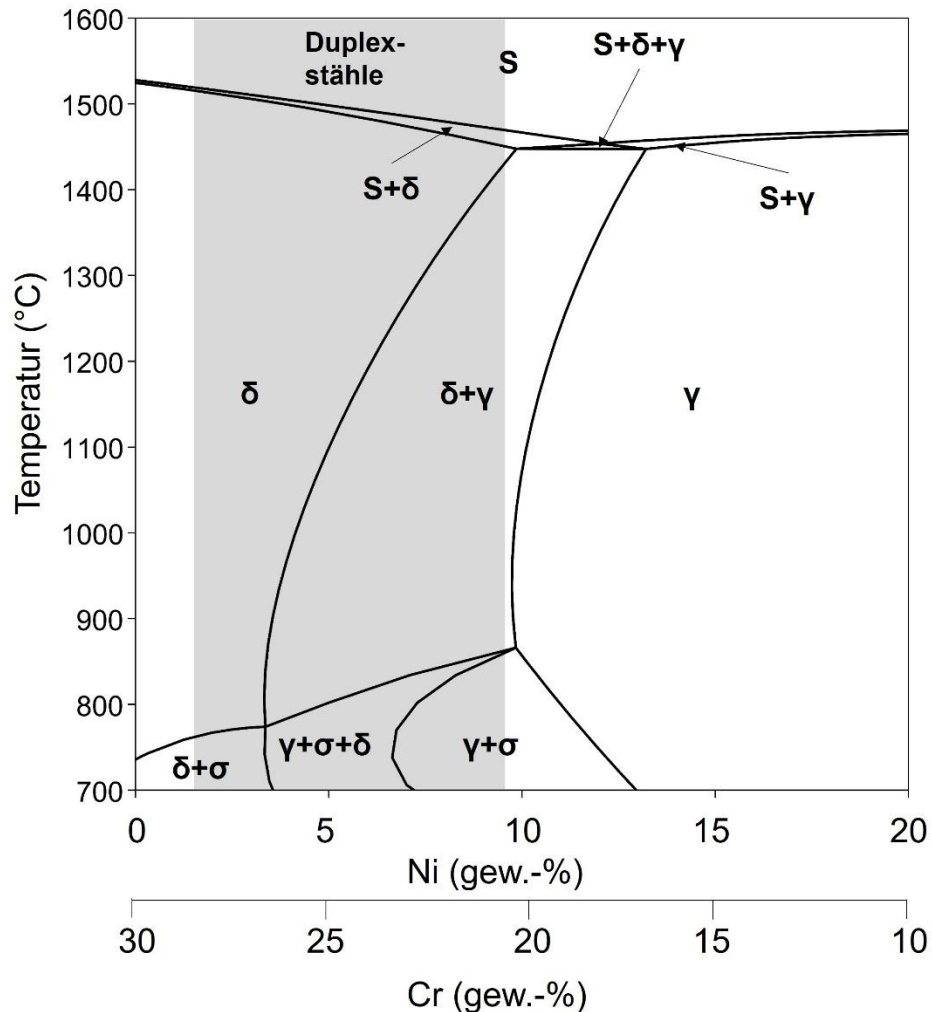


Abbildung 2: Konzentrationsausschnitt des ternären Zustandsschaubild Fe-Cr-Ni mit 70% Eisen. Der Bereich der Duplexstähle ist grau hinterlegt [1, 3].

Werden Duplexstähle nicht abgeschreckt, können sich verschiedene Phasen ausscheiden, die eine Degradation der mechanischen Eigenschaften und der Korrosionsbeständigkeit hervorrufen. Eine Übersicht der relevantesten Phasen sind in Tabelle 2 dargestellt. Generell können die Phasen in ihrer kinetischen Bildung unterschieden werden. Karbide und Nitride entstehen aufgrund der Ausscheidung im Austenit bzw. Ferrit. Im Gegensatz dazu sind die Phasen σ , χ und die 475°C -Versprödung diffusionsgetrieben und können mithilfe von schnellen Abkühlraten beispielweise unterdrückt werden.

Tabelle 2: Ausscheidungstypen in Duplexstählen nach [2, 27].

Phasenbezeichnung	Temperaturbereich (°C)	Kinetische Entstehung
Sigma-Phase σ	~1100-600	Diffusion
Chi-Phase χ	~900-700	Diffusion
Karbide	~1050-600	Löslichkeit
Nitride	Ab ~650	Löslichkeit
475°C-Versprödung	~550-300	Diffusion

Sigma – Phase σ

Die σ - Phase besitzt eine tetragonal-raumzentrierte Kristallstruktur und bildet sich ab ca. 1100°C bevorzugt an den Ferrit-Korngrenzen. Nach Norström et al. [28] kann die Tendenz zur Bildung der Phase mithilfe eines σ - Äquivalentes (σ_{Eq}) abgeschätzt werden.

$$\sigma_{Eq} = Cr + (4 - 5) * Mo + (1 - 2) * Si * ... \quad (\text{alle Elemente in Gew.-%}) \quad (2.5)$$

Daraus ableitend kann gesagt werden, dass die Elemente Chrom, Molybdän und Silizium maßgeblich für die Entstehung der versprödenden σ -Phase verantwortlich sind. Park et al. [29] zeigten, dass sich die σ -Phase bei geschweißten Duplexstählen entlang intergranularem Austenit bildet. Es entstehen Chrom-arme Bereiche, da die σ -Phase eine chromreiche Phase ist. Weiterhin untersuchten Yamashita et al. [30] geschweißte Duplexstähle, die bei 800-900°C ausgelagert wurden. Sie zeigten, dass sich die σ -Phase nach Erreichen von 50 Vol.-% Ferrit im Gefüge ausscheidet. Dies haben sie damit begründet, dass die Nickelkonzentration absinkt und Chrom, sowie Molybdän präsent werden. Auch Yamada et al. [31] konnten nachweisen, dass eine Absenkung der Molybdänkonzentration in Duplexstählen, das Ausscheidungsverhalten der σ -Phase maßgeblich beeinflusst. Mit steigender Molybdänkonzentration beginnt die Ausscheidung sowohl bei höherer Temperatur als auch bei geringerer Auslagerungszeit. Bereits 1 % Ausscheidungsvolumen kann zu einem Abfall der Kerbschlagarbeit um 50 % führen [32]. Neben der Korrosionsbeständigkeit beeinflusst die σ -Phase auch die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs. Mehrere Studien beschreiben die drastische Erhöhung der Härte im Gefüge [33-35]. Die Zugfestigkeit steigt bei zunehmender an, jedoch nimmt die Bruchdehnung drastisch ab [36]. Die σ -Phase wirkt demnach stark versprödend und senkt die Duktilität des Werkstoffs ab.

Chi - Phase χ

Die χ -Phase bildet sich bevorzugt an Ferrit/Austenit Korngrenzen, bei längeren Glühzeiten auch im Ferrit. Sie bildet sich in einem Temperaturintervall zwischen 900-700°C (Tabelle 2).

Ihre ideale stöchiometrische Zusammensetzung ist $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$. Aus dieser Zusammensetzung kann bereits erkannt werden, dass ähnlich zur σ -Phase die Elemente Chrom und Molybdän gebunden werden. Das bedeutet, die Korrosionsbeständigkeit sinkt aufgrund der χ -Phase, da die Passivierschicht nicht mehr gebildet werden kann [37]. σ - und χ -Phase liegen aufgrund ihrer ähnlichen Struktur und dem ähnlichen Temperaturintervall meist gleichzeitig im Gefüge vor, allerdings gilt die χ -Phase als bevorzugter Ort der Keimbildung für die σ -Phase [38]. Bereits geringe Volumenanteile der χ -Phase senken die Kerbschlagzähigkeit von Duplexstählen drastisch herab [39].

Karbide

Studien zeigten, dass bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Kohlenstoff die Bildung von M_{23}C_6 Karbiden in Duplexstählen, trotz Abschrecken beobachtet werden kann [40]. Daher ist die Kohlenstoffkonzentration in den heutigen Duplexstählen sehr gering. Aufgrund ihrer hohen Diffusionsgeschwindigkeit bilden sich Karbide vor anderen Phasen. Sie haben eine große Affinität zu Korngrenzen der Austenit/Ferritkörner und bilden dort chromreiche Karbide [41, 42]. Diese führen zur Verarmung an Chrom und können eine selektive Korrosion an den Korngrenzen verursachen.

Nitride

Das Legierungselement Stickstoff in Duplexstählen hat einige Vorteile, welche im weiteren Verlauf der Arbeit ausführlich erörtert werden. Diese sind allerdings nur gegeben, wenn der Stickstoff sich im Kristallgitter vollständig gelöst hat. Im Vergleich zu Kohlenstoff hat Stickstoff einen geringeren Atomdurchmesser und hat daher eine höhere Löslichkeit sowohl im Austenit als auch im Ferrit. Da Stickstoff ein Austenitbildner ist, liegt die höchste Konzentration von Stickstoff im Austenit vor. Ausscheidungen bilden sich allerdings ausschließlich im Ferrit bzw. an den Korngrenzen, da die Löslichkeit des Stickstoffs im Ferrit 100x geringer ist als im Austenit [2]. Bei Nitriden werden die Formen CrN und Cr_2N unterschieden. Cr_2N scheiden sich bevorzugt an Korngrenzen, zwischen $900\text{-}700^\circ\text{C}$ aus. Sie haben eine hexagonale Kristallstruktur, weshalb sie in plättchenförmiger Gestalt an den Korngrenzen ausgeschieden werden [2]. CrN haben eine kubisch raumzentrierte (krz) Kristallorientierung, weshalb die Aktivierungsenergie im Ferrit (krz) wesentlich geringer ist, als bei Cr_2N . Bei hohen Abkühlraten bildet sich weniger Austenit und der Ferrit ist an Stickstoff übersättigt. Es scheidet sich intragranulares CrN aus. Dies wird bevorzugt bei Schweißungen aus Duplexstahl beobachtet, da dort die Abkühlgeschwindigkeiten hoch sind [43-45]. Die Löslichkeit des Stickstoffs im Ferrit wird überschritten und es scheiden sich CrN aus.

475°C-Versprödung

Die 475°C-Versprödung wird im Englischen auch α' -embrittlement genannt. Bei Chromkonzentrationen über 12 Gew.-% kommt es zu einer Entmischung im Ferrit und einer Festkörperreaktion zur chromarmen α - und chromreichen α' -Phase. Aufgrund des Temperaturbereichs für die Ausscheidung von $500\text{-}300^\circ\text{C}$, wird eine dauerhafte Betriebstemperatur für Duplexstähle $< 300^\circ\text{C}$ empfohlen [46]. Die α' -Phase verhindert Versetzungsbewegungen und senkt daher die Kerbschlagzähigkeit. Zusätzlich ist ein Anstieg der Härte zu verzeichnen [46, 47].

Die Legierungselemente Chrom und Nickel haben den größten Einfluss auf die Entwicklung der Mikrostruktur in Duplexstählen. Für ein ausgeglichenes Phasenverhältnis und damit die

Erlangung der ausgezeichneten Korrosionsbeständigkeit sowie der guten mechanischen Eigenschaften sind viele weitere Legierungselemente maßgeblich beteiligt. In Tabelle 3 ist eine Übersicht dargestellt, wie sich die Zugabe diverser Legierungselemente auf die Zugfestigkeit, Kerbschlagzähigkeit, Korrosionsbeständigkeit und Schweißbarkeit auswirkt [13, 48-55].

Tabelle 3: Einfluss der Zugabe diverser Legierungselemente auf die Eigenschaften Zugfestigkeit, Kerbschlagzähigkeit, Korrosionsbeständigkeit und Schweißbarkeit [13, 48-55].

	Zugfestigkeit	Kerbschlagzähigkeit	Korrosionsbeständigkeit	Schweißbarkeit
Cr	+	-	++	-
Ni	+	+	++	-
Mn	+	+	+	-
P	+	-	-	-
S	-	--	-	-
N	++	0	+	-
Mo	+	-	++	-
Si	+	-	+	0
Co	+	-	+	-

++ = sehr gut; + = gut; 0 = neutral; - = schlecht; -- = sehr schlecht

Ausgewählte Legierungselemente und deren Auswirkung auf die Eigenschaften der Duplexstähle sollen im Folgenden erörtert werden.

Chrom [4, 56-58]

Chrom ist das Hauptlegierungselement der korrosionsbeständigen Stähle und bildet ab einer Konzentration von 12 Gew.-% eine Passivschicht, die die Korrosionsbeständigkeit erhöht. Es ist außerdem ein Ferritbildner. In Duplexstählen sind üblicherweise Konzentrationen von 20 – 27 Gew.-% enthalten. Bei Konzentrationen über 29 Gew.-% besteht die Gefahr von Ausscheidung intermetallischer Phasen und der Reduzierung der mechanischen Eigenschaften sowie der Korrosionsbeständigkeit.

Nickel [13, 58]

Nickel trägt aufgrund seiner ausgeprägten austenitstabilisierenden Wirkung zu einem ausgeglichenen Phasenverhältnis von Austenit und Ferrit bei. Dadurch verbessert Nickel indirekt auch die Duktilität und die Tieftemperaturzähigkeit der Duplexstähle. Es ist neben Chrom das wichtigste Element in korrosionsbeständigen Stählen. Es erhöht den Widerstand gegen Spaltkorrosion, wird aber in Duplexstählen begrenzt, da es die Löslichkeit des Stickstoffs herabsetzt und die Neigung zur Ausscheidung von Chromnitriden begünstigt.

Mangan [4, 59-61]

Mangan wirkt ähnlich wie Nickel als Austenitbildner. Über 8 Gew.-% wirkt es allerdings Ferritstabilisierend. Der Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit wurde lange Zeit unterschiedlich beurteilt. Mangan erhöht allerdings die Löslichkeit von Stickstoff und dadurch die Resistenz gegen Lochfraß. Besondere Relevanz hat Mangan für die Sorte der Lean Duplex Stähle. Es dient als Substitutionselement von Nickel und hat daher eine hohe wirtschaftliche Bedeutung für Duplexstähle.

Molybdän [31, 61-63]

Molybdän ist ein ferritstabilisierendes Element. Neben Chrom ist es das bedeutendste Element zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit von Duplexstählen. Konzentrationen von 3 Gew.-% Molybdän Erhöhen die Resistenz gegen lokale Korrosion in säurehaltigen Umgebungen, allerdings sollten Konzentrationen über 4 Gew.-% vermieden werden, um die Ausscheidung von versprödenen intermetallischen Phasen, wie die σ -Phase oder die α' -Phase (475°C-Ver sprödung) zu verhindern.

Kohlenstoff [13, 64]

Kohlenstoff ist das relevanteste Legierungselement der Stähle. Es wirkt in Duplexstählen austenitstabilisierend und hemmt das Wachstum von Ferritkörnern. Allerdings wird die Konzentration unterhalb von 0,03 Gew.-% gehalten, um die Bildung versprödender Karbide zu vermeiden. Weiterhin ist bekannt, dass diese Karbide die Korrosionsbeständigkeit stark vermindern.

Stickstoff [4, 65-67]

Stickstoff übertrifft in der Festigkeitssteigernden Wirkung alle anderen Elemente. Es erhöht die Stabilität des Austenits und die Resistenz gegen Lochfraß. Bereits aus Gleichung 2.1 kann erschlossen werden, wie groß der Einfluss von Stickstoff auf die Korrosionsbeständigkeit der Duplexstähle ist. Während der Abkühlung von Duplexstählen beschleunigt es die Bildung des Austenits. Besondere Relevanz hat dies bei Schweißprozessen. Daher haben moderne Duplexstähle eine Mindestkonzentration von 0,4 Gew.-% Stickstoff. Es verhindert die Bildung von intermetallischen Phasen, indem es die Entmischung von Chrom und Molybdän reduziert.

In modernen (Super-)Duplexstählen werden weiterhin geringe Konzentrationen von Wolfram, Silizium und Kupfer hinzugegeben. Wolfram erhöht die Korrosionsbeständigkeit, bei Zugabe von ca. 0,6 Gew.-% [61]. Bei höheren Konzentrationen fördert es die Ausscheidungen von intermetallischen Phasen [63]. Da Wolfram ein schweres Element ist, erhöht es das Gewicht in den Stählen und vermindert das Leichtbaupotential der Duplexstähle. Kupfer ist ein austenitstabilisierendes Element und erhöht die Korrosionsbeständigkeit der Duplexstähle [43, 68]. Es kann zur Ausscheidung der kupferreichen ϵ -Phase kommen. Diese wirkt Festigkeitssteigernd, jedoch senkt sie auch die Duktilität der Duplexstähle [69]. Silizium gilt als ferritstabilisierendes Element. Wie in Gleichung 2.5 erkennbar, fördert es die Ausscheidung der spröden σ -Phase, erhöht jedoch zusätzlich die Korrosionsbeständigkeit [4]. Die schädigende Wirkung von Schwefel und Phosphor in Bezug auf Spannungsrisse und Erstarrungsrisse ist generell bekannt. Daher werden die Konzentrationen möglichst geringgehalten. Jedoch zeigten Ha et al. [70], dass an den Korngrenzen ausgeschiedene Sulfide als Fallen (Traps) für Wasserstoff dienen und so die Diffusibilität minimieren.

2.2 Schweißverfahren zum Fügen von Duplexstählen

Schweißprozesse besitzen eine hohe Relevanz in vielen Industriebereichen. Aufgrund des komplexen Verfahrensablaufs und der Vielzahl an Einflussfaktoren müssen diese präzise überwacht werden. Besonders für Duplexstähle, die ihre idealen mechanischen Eigenschaften sowie ihre Korrosionsbeständigkeit durch genaue Temperaturführung und optimale chemische Zusammensetzung erlangen, stellen Schweißprozesse eine Herausforderung dar. Dies wurde auch durch die genannten Schadensfälle [17-19] deutlich. Daher werden in den folgenden Kapiteln die derzeit verwendeten Schweißverfahren und die Schweißseignung der Stähle erörtert. Die Wahl des Schweißverfahrens von korrosionsbeständigen Duplexstählen hängt von ihrer Anwendung und der Verfügbarkeit ab, jedoch überwiegen die Lichtbogen-Schmelzschweißprozesse.

Die Schweißseignung ist definiert als die Fähigkeit eines Werkstoffs durch Schweißen eine untrennbare Verbindung mit gleichem oder artfremdem Werkstoff einzugehen [48]. Die Schweißseignung der Duplexstähle können mit der von austenitischen und ferritischen, korrosionsbeständigen Stählen verglichen werden. Durch ihre niedrigen Kohlenstoffkonzentrationen und der hohen Stickstoffkonzentrationen sind sie grundsätzlich gut schweißbar. Die Schweißseignung wird teilweise durch die Erstarrungsart bestimmt [71]. Hier kann eine unzureichende Ferritbildung die Anfälligkeit für Heißrisse und Spannungsrisskorrosion erhöhen [72]. Umgekehrt haben hohe Ferritgehalte einen negativen Einfluss auf die Zähigkeit des Werkstoffs, indem sie die Kerbschlagarbeit senken [73]. Der Ferritgehalt des SG wird durch den GW, die Zusammensetzung des Schweißzusatzwerkstoffs und des Schutzgases, die Materialdicke, die Schweißnahtvorbereitung und die Wärmezufuhr bestimmt. Diese Faktoren beeinflussen wiederum den Grad der Aufmischung des Schweißzusatzwerkstoffs mit dem GW, die Abkühlungsgeschwindigkeit sowie die Morphologie und das Verhältnis der Phasen Austenit und Ferrit. Auch die Schweißtechnik kann einen Einfluss haben, da eine größere Lichtbogenlänge die Stickstoffaufnahme erhöhen kann. Das übergeordnete Ziel des Schweißens von Duplexstählen, ist die Gewährleistung eines Mindestferritgehalts und das Unterdrücken der Ausscheidung von schädigenden Phasen [65]. Neben dem Schweißverfahren haben auch die Schweißparameter einen Einfluss auf die Schweißnahtmikrostruktur. Diese sind unter anderem Stromstärke und Spannung, Schweißgeschwindigkeit sowie Schutzgasvolumenstrom. Tseng et al. [74] untersuchten den Einfluss des Schweißstroms, d.h. der Wärmeeinbringung auf das Gefüge von korrosionsbeständigen Stählen und konnten optimale Schweißparameter herausarbeiten unter Berücksichtigung von wirtschaftlichen Kostenpunkten. Eine Übersicht über derzeitige Schweißempfehlungen liefert Karlsson [75].

Häufig werden die Schmelzschweißverfahren Metall-Aktivgas (MAG) bzw. Metall-Inertgas (MIG) sowie das Wolfram Inertgas (WIG) zum Fügen von Duplexstählen genutzt. Beim MAG- bzw. MIG-Schweißen wird ein Lichtbogen zwischen Werkstück und kontinuierlich zugeführter Elektrode gezündet. Geschützt vor Oxidation wird die Elektrode und das Schweißbad mithilfe von Schutzgas. Angewendet wird dieses Schweißverfahren bei Materialdicken ab 2 mm. Die Schweißgeschwindigkeit kann sehr hoch gewählt werden, weshalb es das produktivste Schweißverfahren ist [76]. Das manuelle WIG-Schweißen ist besonders für kurze Schweißnähte (beispielsweise Reparaturstellen) geeignet. Der Lichtbogen wird zwischen einer nicht abschmelzenden Wolfram-Elektrode (hoher Schmelzpunkt, ca. 3380°C) und dem Werkstück gebildet. Über eine Gasdüse wird das Schutzgas (meist Argon) zugeführt. Falls mit Zusatzwerkstoff geschweißt wird, wird dieser manuell, separat dem Schweißbad zugeführt [77].

Einsatzgebiete sind Bereiche, in denen die Korrosionsbeständigkeit eine hohe Relevanz hat und die Qualität der Schweißnaht gewährleistet sein muss [4]. Studien beschäftigen sich mit den optimalen Schweißparameter zum WIG-Schweißen von Duplexstählen [78, 79]. Häufige Fehler und deren Ursachen, die beim WIG-Schweißen vorkommen können, sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Häufige Schweißnahtunregelmäßigkeiten und ihre Ursachen beim WIG-Schweißen [76, 80].

Unregelmäßigkeiten	Ursachen
Feste Einschlüsse (Oxide, Wolfram)	<ul style="list-style-type: none"> • Stromstärke zu gering • Direktes Berühren der Elektrode mit Werkstück
Poren	<ul style="list-style-type: none"> • Zu großer Abstand zwischen Werkstück und Brennerdüse • Ungeeigneter Zusatzwerkstoff
Risse	<ul style="list-style-type: none"> • Abkühlgeschwindigkeit zu hoch • Verunreinigter GW
Ungenügende Durchschweißung	<ul style="list-style-type: none"> • Brennerneigung falsch • Wärmeeinbringung zu gering

Zum Schweißen hochlegierter Stähle wird Gleichstrom verwendet. Der Minuspol liegt dabei an der Wolframelektrode. Zur Konzentrierung des Lichtbogens wird die Wolframelektrode spitz angeschliffen. Häufig wird reines Argon als Schutzgas beim WIG-Schweißen verwendet. Bei korrosionsbeständigen Stählen ist allerdings eine Abnahme des Stickstoffanteils beobachtet worden und konnte mit einem Zusatz an Stickstoff im Schutzgas ausgeglichen werden [81]. Empfohlen werden hier 1-3 Gew.-% Stickstoff [82]. Aufgrund der hohen Abkühlgeschwindigkeit beim Schweißen wird die Festkörperumwandlung $\delta \rightarrow \delta + \gamma$ unterdrückt und der Ferritvolumenanteil steigt drastisch an (vergleiche Kapitel 2.4.1). Daher wird das Schweißen mit Zusatzwerkstoff empfohlen. Diese sind meist artgleich, d.h. mit den relevanten Elementen für die Korrosionsbeständigkeit legiert. Um das Austenit-Ferrit Gleichgewicht im Gefüge zu gewährleisten, sind die Zusatzwerkstoffe mit Nickel 2-5 Gew.-% legiert [48]. Neben den genannten Schweißprozessen existieren noch weitere Verfahren zum Fügen von Duplexstählen. Beispielsweise werden dickwandige Werkstücke häufig Unterpulver (UP) geschweißt. Dabei werden das Schweißbad und der Lichtbogen von einem Pulver umgeben und so von der umgebenden Atmosphäre geschützt. Weiterhin zu nennen ist das Laserstrahl-Schweißen, das mit hochleistungs-Faserlasern (CO₂ bzw. Nd:YAG) einen konzentrierten Energieeintrag aufbringt. Die hohen Schweißgeschwindigkeiten und die große Flexibilität ermöglichen den Einsatz in der Roboterschweißtechnik. Für Duplexstähle besteht die Gefahr, aufgrund der hohen Abkühlgeschwindigkeit, dass Ferritvolumenanteile von über 90 % entstehen können [83]. Neben den Schmelzschweißprozessen beschäftigen sich Autoren mit weiteren Schweißverfahren. Zhao et al. [84] beschäftigten sich mit dem Rührreibschweißen des Standard Duplex 1.4462 und untersuchten die metallografischen Veränderungen, wie Kornwachstum und Phasenverteilung im Schweißnahtgefüge sowie der Wärmeeinflusszone.

2.3 Mikrostruktur geschweißter Duplexstähle

Hauptinflussfaktoren für die resultierende Schweißnahtmikrostruktur der Duplexstähle sind Abkühlgeschwindigkeit, chemische Zusammensetzung des SG und die Wärmebehandlung nach dem Schweißen. In diesem Kapitel werden die Einflussfaktoren chemische Zusammensetzung im SG und Abkühlgeschwindigkeit diskutiert.

2.3.1 Phasenverteilung Austenit-Ferrit

Die mechanischen Eigenschaften und die Korrosionsbeständigkeit der Duplexstähle hängen insbesondere vom Ferritgehalt im Gefüge ab. Abbildung 3 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme geätzter Gefüge aus dem GW (3a) und dem SG (ohne Zusatzwerkstoff) (3b). Erkennbar ist das ausgeglichene Phasenverhältnis von Austenit und Ferrit im GW und die Walzstruktur. Im SG sind die Ferritkörner stark gewachsen und es ist eine Widmannstättenische Struktur des Austenits erkennbar. Austenit wächst nadelig in die Ferritkörner hinein.

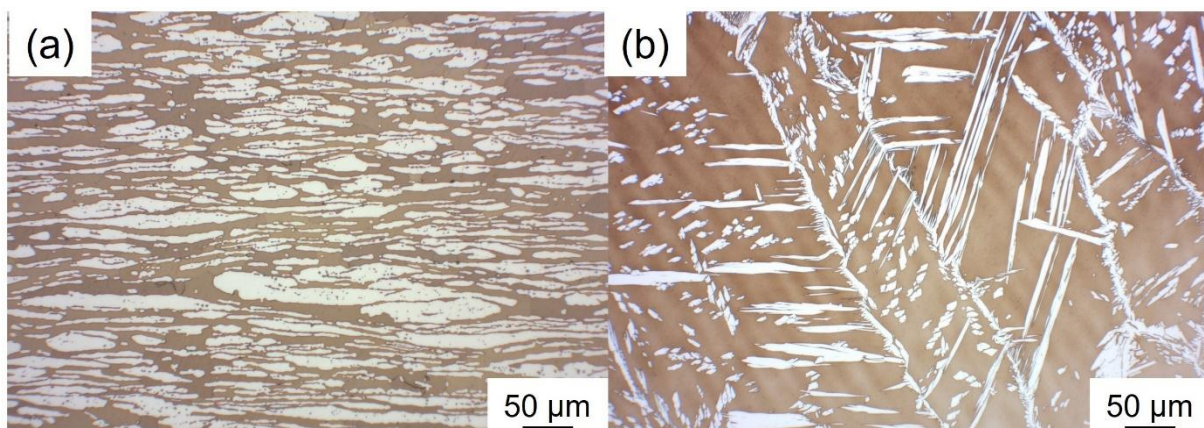


Abbildung 3: Lichtmikroskopische Aufnahme des geätzten Gefüges eines Standard Duplex 1.4462. Geätzt mit Beraha II. Helle Bereiche: Austenit, dunkle Bereiche: Ferrit; (a) Gefüge des GW; (b) Gefüge des SG, geschweißst ohne Zusatzwerkstoff.

Die Duplex-GW enthalten etwa die gleichen Volumenanteile an Ferrit und Austenit, um die mechanischen Eigenschaften und die Korrosionsbeständigkeit zu gewährleisten. Beim Schweißen werden das Mikrogefüge und das Phasengleichgewicht im SG und in der Wärmeinflusszone (WEZ) im Vergleich zum ursprünglichen Walzgefüge des GW vollständig verändert. Die Erstarrung ist vollständig ferritisch und der Austenit bildet sich durch eine diffusionskontrollierte Umwandlung in der festen Phase während der Abkühlung [85]. Die meisten Normen und Spezifikationen verlangen ein Phasengleichgewicht im Bereich von 30-70 Vol.-% [86, 87] oder strenger mit 35-65 Vol.-% [1, 13, 88]. Es wird empfohlen, Duplexstähle immer mit einem nickelüberlegierten Schweißzusatz zu schweißen. Die empfohlenen Schweißzusatzwerkstoffe ergeben in der Regel einen Ferritgehalt im SG von 20-60 Vol.-% [73, 89]. Ein Zusatz von Stickstoff zum Schutzgas können den Verlust dessen aus dem SG ausgleichen und dadurch die Austenitbildung weiter fördern [90-92]. Der Ferritgehalt gewährleistet eine hohe Festigkeit und verringert die Heißrissanfälligkeit beim Schweißen. Im Gegensatz dazu sorgt der Austenitanteil für eine hohe Duktilität des Werkstoffs und eine hohe Korrosionsbeständigkeit. Die chemische Zusammensetzung hat einen übergeordneten Einfluss auf das

resultierende Schweißnahtgefüge des Duplexstahls. Während des Schweißprozesses können Legierungselemente, wie beispielsweise Mangan oder Nickel abbrennen und an kalten Orten der Schweißnaht kondensieren [93]. Dieser Abbrand kann zu einer kritischen Veränderung der chemischen Zusammensetzung im Schmelzbad führen und die Erstarrung des Schweißbads drastisch beeinflussen. Der Abbrand von Legierungselementen während des Schweißens hängt von mehreren Faktoren ab, wie die lokale Konzentration der Legierungselemente, turbulente Strömung des geschmolzenen Materials an der Oberfläche, die Diffusionsgeschwindigkeit und der Partialdruck der Legierungselemente sowie der Temperaturverteilung an der Oberfläche des Schweißbads [94]. Der detaillierte Ablauf des Abbrands von Legierungselementen kann in einschlägiger Literatur nachgelesen werden [94, 95]. Diverse Autoren beschäftigten sich mit numerischen und experimentellen Untersuchungen abgebrannter Legierungselemente. Khan et al. [96] stellten Mangan, Eisen und Chrom im Plasma von Laserschweißprozessen fest. Sie berechneten den Elementverlust bei gemessener Temperatur im Schweißbad und verglichen die Ergebnisse mit den experimentell gemessenen Konzentrationen im erstarrten SG. Yamamoto et al. [97] kamen zu dem Schluss, dass die Konzentration von Mangan im Lichtbogenplasma sehr viel größer ist als die Konzentration im GW eines korrosionsbeständigen Stahls. Tashiro et al. [98] schweißten Reineisen mit WIG und stellten fest, dass Metaldampf aus dem Lichtbogenplasma in die Atmosphäre entweicht, abkühlt und kondensiert. Außerdem beobachteten Tanaka et al. [99, 100], dass Chrom und Mangan aus dem GW korrosionsbeständiger Stähle beim Schweißen in das Lichtbogenplasma gelangt und an umgebene Stellen des Plasmas transportiert wird. Diesen Abbrand der Elemente haben sie mit bildgebender Spektroskopie festgehalten. Auch Westin et al. [101] beschäftigten sich mit dem Abbrand von Legierungselementen während des WIG-Schweißens von Lean-Duplex. Sie analysierten Querschliffe von Schweißnähten, mit einer Elektronenstrahl-Mikrosonde und stellten fest, dass die Mangan- und Chromkonzentration im SG abnahm. Diesen Abbrand begründeten sie mit der Zugabe von Stickstoff im Schutzgas, welche den Abbrand fördert, da höhere Temperaturen während des Schweißens vorlagen.

Ein weiterer Einflussfaktor des resultierenden Schweißnahtmikrogefüges von Duplexstählen ist die Abkühlgeschwindigkeit. Ist diese hoch, kann der Ferritanteil aufgrund der unterdrückten Festkörperumwandlung $\delta \rightarrow \delta + \gamma$ (Vergleiche Kapitel 2.1.2) drastisch ansteigen. Üblicherweise wird, anstatt der $t_{8/5}$ -Zeit bei niedriglegierten Stählen, die $t_{12/8}$ -Zeit, ergo die Zeit für die Abkühlung von 1200 °C auf 800 °C als Charakterisierung der Abkühlgeschwindigkeit angegeben [13]. Über 1000 °C ist der Werkstoff vollständig ferritisch. Eine verzögerte Abkühlung bzw. eine wiederholte Erwärmung des SG gewährleistet die diffusionsgetriebene Ausscheidung des Austenits. Üblich bei Schweißverfahren ist eine rasche Abkühlung, was zu einer Ferritisierung des SG führt und es zu einem Ferritvolumenanteil von > 90 % kommen kann. Yang et al. [5] haben gezeigt, dass ein unausgewogenes Phasenverhältnis, mit 90 Vol.-% Ferrit im SG eines Standard Duplex 1.4462 zu erheblichen Rissproblemen bei sicherheitskritischen Bauteilen führen kann. Außerdem konnten Martin et al. [102] nachweisen, dass die Hochtemperatur-Bruchfestigkeit von Duplexstählen, mit der Zunahme des Austenitvolumenanteil im SG ansteigt. Stickstoff wird als treibende Kraft, mit größerem Einfluss als andere, langsam diffundierende Elemente, für die Festkörperumwandlung bei der Abkühlung angenommen. Eine hohe Stickstoffkonzentration erhöht die Austenit-Ausscheidung und verringert die Temperatur, bei der Ferrit-Kornwachstum auftritt [4, 103]. Wird der diffusionsgetriebene Prozess durch eine rasche Abkühlung verhindert, diffundiert Stickstoff und es werden Chromnitride ausgeschieden. Diese senken die Korrosionsbeständigkeit und die Duktilität des Duplexstahls (vergleiche Kapitel 2.2.2) [104, 105]. Wie in Abbildung 3(b) erkennbar, scheidet sich Austenit in verschiedenen Formen aus. Eine langsame Abkühlung führt zu einer

Verbeitung des Austenits an den Korngrenzen. Diese Form des Austenits wird allotriomorph genannt. Der Austenit wächst dann im Widmannstätten Mechanismus in die Ferritkörner hinein. Er erscheint nadelig und spitz [27, 106-108]. Bei ausreichend großer $t_{12/8}$ Zeit scheidet sich Austenit auch intragranular aus. Die chemische Zusammensetzung der einzelnen Austenit-Ausscheidungsformen unterscheidet sich und wurde von [109] analysiert. Die gleichen Phänomene wie im SG werden auch in der Wärmeeinflusszone (WEZ) beobachtet. Es kommt zu Ausscheidungen von Karbiden, Nitriden, intermetallischen Phasen und einem Kornwachstum des Ferrits [110]. In der WEZ werden die Bereiche Low-Temperature, mit Temperaturwerten von 650 – 950 °C und High-Temperature, mit Temperaturwerten von > 1000 °C unterschieden [111].

2.3.2 Gefügediagramme zur Vorhersage der Phasenverteilung im Schweißgut

Die Erstarrung im Schweißbad ist nicht isotherm und verläuft nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Daher wurden einige empirische Diagramme, zur Vorhersage der Phasenverteilung auf Basis der chemischen Zusammensetzung entwickelt. Die Daten sind abgeleitet aus empirischen Arbeiten, die kommerzielle und Laborschweißmetalle einschließen. Zu nennen sind hier das Schaeffler Diagramm [112], das DeLong Diagramm [113] und das WRC-1992 Diagramm [6]. Grundsätzlich basieren all diese Diagramme auf Chrom- (Cr_{Eq}) und Nickel-Äquivalente (Ni_{Eq}). Eine Übersicht, welche Berechnungsgrundlage für welches Diagramm genutzt wird, ist in Tabelle 5 dargestellt. In die Berechnung der Cr_{Eq} fließen ausschließlich ferritbildende Elemente und in die Berechnung der Ni_{Eq} ausschließlich austenitbildende Elemente ein. Mit der Berechnung dieser Formeln kann vorhergesagt werden, welches Gefüge sich bildet und dadurch dabei helfen, welcher Schweißzusatzwerkstoff gewählt werden sollte.

Tabelle 5: Formeln der Cr_{Eq} und Ni_{Eq} zur Vorhersage des Ferritvolumen-teils anhand empirischer Diagramme [6, 112, 113].

Gefügediagramm	Cr_{Eq} Formel	Ni_{Eq} Formel
Schaeffler (1949)	$Cr_{eq} = Cr + Mo + 1.5Si + 0.5Nb$	$Ni_{eq} = Ni + 30C + 0.5Mn$
DeLong (1973)	$Cr_{eq} = Cr + Mo + 1.5Si + 0.5Nb$	$Ni_{eq} = Ni + 30C + 30N + 0.5Mn$
WRC-1992	$Cr_{eq} = Cr + Mo + 0.7Nb$	$Ni_{eq} = Ni + 35C + 20N + 0.25Cu$

Das älteste Diagramm ist das Schaeffler Diagramm. Es wurde bereits 1949 veröffentlicht und wird noch heute genutzt. Basierend auf dem Strauss-Maurer Diagramm, das sich auf Chrom-Nickel Knetlegierungen bezieht, hatte sich die Forschung von Schaeffler auf die Vorhersage der Schweißmikrostruktur von Chrom-Nickel-Stählen, beruhend auf der chemischen Zusammensetzung. Das Diagramm basiert auf Lichtbogenschweißungen [56]. Bei Nutzung des Schaeffler Diagramms sollte beachtet werden, dass keine Stickstoffkonzentrationen in den Ni_{Eq} berücksichtigt werden, wahrscheinlich aufgrund der großen Schwierigkeit Stickstoff im

Stahl zu messen. Abbildung 4 zeigt das Schaeffler Diagramm. Erkennbar sind Isoferrit-Linien und verschiedene resultierende Gefügebereiche in Abhängigkeit der Cr_{Eq} und Ni_{Eq} . Zusätzlich sind Bereiche eingetragen, in denen diverse Fehler beim Schweißen potenziell auftreten können, angelehnt an [56, 114]. Im Bereich der Duplexstähle ist die σ -Phase und das Kornwachstum des Ferrits (vergleiche Kapitel 2.2.2) eingetragen. Ein Problem des Schaeffler Diagramms war die Messung des δ -Ferrits im SG und die hohe Schwankungsbreite der Messmethoden und der unterschiedlichen Labore. Das International Welding Institute hat dazu 1974 eine Veröffentlichung herausgebracht, bei der 22 unabhängige Labore herangezogen wurden, um den δ -Ferritanteil des SG zu messen [114, 115]. Insgesamt gab es Abweichungen von 29 % des Mittelwerts zwischen den Laboren. Aufgrund dessen stellte De Long 1956 eine neue Art der Messung von δ -Ferrit im SG vor. Diese funktionierte magnetinduktiv. Mittels Kalibrierproben aus unlegiertem (magnetischen) Stahl und Stahl mit Kupfer-Beschichtung (nicht magnetisch) wird ein Kalibriermodell erstellt. Da mit steigendem Ferritanteil, die Magnetisierbarkeit des Stahls ansteigt, kann dies auf der erstellten Kalibriergeraden eingetragen werden.

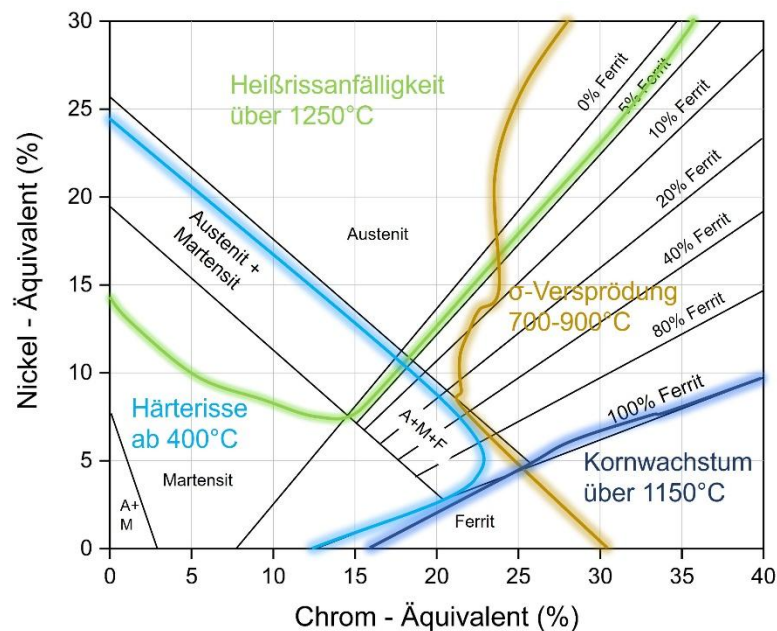


Abbildung 4: Schaeffler Diagramm mit eingezeichneten Bereichen der potenziell auftretenden Fehler während der Erstarrung [56, 112, 114].

Mit dieser Messung stellte De Long auch die Ferritnummer (FN) vor. Die FN ist keine Prozentangabe, sondern ergibt sich aus der erstellten Kalibrierkurve. De Long untersuchte über 300 austenitische Stähle zur Verbesserung der Vorhersagegenauigkeit in bestimmten Bereichen des Ferritanteils (0-18 FN). De Long fügte in den Ni_{Eq} Stickstoff als Austenitbildner, mit dem Faktor 30 hinzu. Weiterhin wurde die Steigung der Iso-Ferritlinien angepasst und der Abstand zwischen diesen wurde konstant gewählt [113, 116]. Die Methode der magnetischen Messung des Ferritanteils im SG wurde vom Welding Research Council (WRC) übernommen und 1988 stellten Siewert et al. [117] ein Gefügediagramm über den Bereich 0 - 100 FN vor. Ziel war es, auf Basis des Schaeffler- und DeLong-Diagramm ein optimiertes und akkurates Gefügediagramm für den δ -Ferritanteil im SG zu erstellen. In diesem Diagramm flossen über 950 Experimente von Veröffentlichungen und Industrieunternehmen ein. Das Mangan wurde aus der Formel für Ni_{Eq} entfernt. Kotecki validierte die Gültigkeit des Diagramms [118]. Viele Autoren kritisierten, dass das austenitbildende Element Kupfer in der Formel für Ni_{Eq} fehlte, da es eine bedeutende Rolle für das resultierende Gefüge spielt [119-122]. Daher veröffentlichten 1992

Kotecki et al. [6] ein neues Diagramm, das Kupfer im Ni_{Eq} berücksichtigt, allerdings sonst gleich dem Diagramm von Siewert ist. Das WRC-1992 Diagramm ist in Abbildung 5 dargestellt. Abgeleitet aus dem Schaeffler-Diagramm in Abbildung 4 können auch hier die potenziell auftretenden Fehler beim Schweißen und der Erstarrung eingetragen werden. Die Isoferrit-Linien erstrecken sich hier über einen Bereich von 0-100 FN. Das WRC-1992 Diagramm ist somit das neueste und derzeit präziseste Vorhersageinstrument von δ -Ferrit im SG korrosionsbeständiger Stähle. Aus vielen Gründen hat jedes Vorhersageinstrument seine Grenzen und sollte nicht mit tatsächlichen Phasen-Messungen verwechselt werden. Die Gültigkeit des WRC-1992 Diagramms wurde für Duplexstähle in Frage gestellt, bei denen sich die Koeffizienten für Mo und N als genau erwiesen, während die Werte für Nb, C und Cu eine Anpassung erfordern würden [8]. Für den Lean-Duplex 1.4162, mit hohem Mangananteil sagt das WRC 1992 Diagramm den FN des SG nicht korrekt voraus. Die Berechnungsgrundlage der Cr_{Eq} und Ni_{Eq} sollte daher angepasst werden.

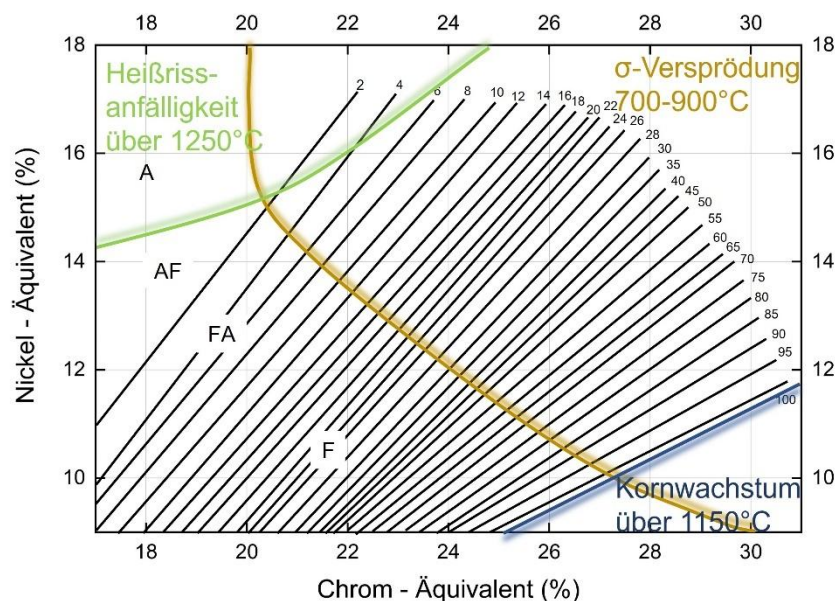


Abbildung 5: WRC-1992 Diagramm zur Vorhersage des Schweißnahtmikrogefüges auf Grundlage der chemischen Konzentration [6]. Darstellung der potenziell auftretenden Fehler während der Erstarrung, angelehnt [56, 114].

Nach Kotecki et al. [123] müssen zwei relevante Bereiche angepasst werden. Der Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit wird im WRC-1992 Diagramm nicht berücksichtigt. Während der Erstarrung des SG hat die Abkühlgeschwindigkeit jedoch einen großen Einfluss auf das entstehende Gefüge. Dies wurde bereits von Balmforth et al. [7] nachgewiesen. Die Ungenauigkeit des WRC-1992 Diagramms in Bezug auf andere Legierungselemente, wie z.B. Silizium, Wolfram und Titan, die jedoch einen erheblichen Einfluss auf den endgültigen Ferritanteil des SG haben, muss untersucht werden. Außerdem sind die Cr_{Eq} und Ni_{Eq} konstant, d.h. der Einsatz von Schweißzusatzwerkstoffen kann nur in Annäherung berücksichtigt werden. Diese Methode zur Vorhersage der Phasenverteilung ist daher ausbaufähig. Deshalb befassen sich viele Veröffentlichungen mit der Optimierung der Vorhersage des Schweißnahtmikrogefüges [124].

2.3.3 Messmethoden der Phasenverteilung im Schweißgut von Duplexstählen

Die Bedeutung des Ferritgehalts in austenitischen Stählen sowie in Duplexstählen erfordert strenge Spezifikationen für das Schweißverfahren. Außerdem muss das Phasenverhältnis kontrolliert werden. Es gibt mehrere Möglichkeiten zur Vorhersage und Bestimmung des tatsächlichen Phasenverhältnisses. Grundsätzlich unterschieden, wird zwischen zwei Methoden. Die zerstörenden, metallografischen Methoden, bei denen Querschliffe des SG, der WEZ und des GW poliert und geätzt werden und der zerstörungsfreien, magnetischen Methoden, bei denen nur die Oberfläche geschliffen wird. Unabhängig von der verwendeten Technik sind Genauigkeit und Präzision entscheidend, da systematische Fehler zu gravierenden Schäden führen können.

Die meisten Normen und Richtlinien, die einen Akzeptanzbereich für den Ferritgehalt angeben, fordern geätzte Querschliffe von Schweißnähten, die mittels Lichtmikroskopie untersucht werden. Dies ist in der Regel die einzige Methode, die bei der Entwicklung von Schweißverfahrensspezifikationen akzeptiert wird, da diese nicht nur als präziseste Technik gilt, sondern auch Bilder der Mikrostrukturen als Nachweis zur Sicherung der Ergebnisse bereitstellt [125, 126]. Metallographische Ferritmessungen hängen entscheidend von der Präzision und der Konsistenz des Ätzverfahrens, sowie von der Interpretation der Kontrastunterscheidung zwischen Ferrit und Austenit ab [127, 128]. Bei höheren FN (>20 FN) können Schwierigkeiten bei der Phasenquantifizierung auftreten [129]. Typischerweise wird die Phasenquantifizierung mittels Bildanalysetools durchgeführt. Die Genauigkeit der Bildanalyse hängt von der Oberflächenqualität der Probe ab. Kratzer und Ätzqualität beeinflussen das Ergebnis. Bei dem gängigen Ätzmittel Beraha II ist die Ferritphase im Schliffbild dunkel dargestellt und die Austenitphase hell (siehe Abbildung 3) [130, 131]. Durch Festlegen eines Schwellenwerts zwischen den Peaks in den Histogrammen können alle Pixel mit einer Farbe, entweder Ferrit oder Austenit, zugeordnet werden. Die manuellen Einstellungen und die Notwendigkeit einer hohen Oberflächen- und Ätzqualität führen dazu, dass die Methode abhängig vom Urteilsvermögen des Anwenders ist [132]. Weiterhin existiert die manuelle Punktzählmethode, die den Anteil einer Fläche im Gesamtbild zählt. Häufig wird ein Linienmuster direkt in das lichtmikroskopische Bild eingefügt und so die Anzahl der Schnittpunkte mit der relevanten Phase gezählt. Diese Art der bildanalytischen Auswertung gilt aber als ungenauer [130]. Eine sehr präzise Auswertung der Volumenanteile von Ferrit und Austenit im SG bietet die Elektronenrückstreuung (EBSD) in Kombination mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM). Mit modernen Systemen können tausende Punkte pro Sekunde gezählt und einer Phase zugeordnet werden [133-135]. Ein großer Nachteil der EBSD-Methode ist die aufwändige Probenpräparation, weshalb die klassische Bildanalyse mittels lichtmikroskopischer Bilder vorgezogen wird. Außerdem liegt die Abweichung zwischen den Ergebnissen der beiden Methoden bei unter 1 % [133].

Im Gegensatz zu den zerstörenden Prüfverfahren existieren eine Reihe von zerstörungsfreien Messmethoden der Phasenanteile im Duplexstahl. Unter anderem magnetische Methoden, bei denen das gängigste Messinstrument das Fischerscope® ist. Aufgrund der magnetischen Eigenschaft des Ferrits und der nichtmagnetischen Eigenschaft des Austenits kann mittels Abreißkraft eines Dauermagneten auf dem SG und der anschließende Vergleich mit Kalibrierproben der Phasenanteil bestimmt werden. In Untersuchungen an gegossenen Duplexstählen konnte festgestellt werden, dass die Oberflächenbeschaffenheit einen enormen Einfluss auf die Messergebnisse hat. Außerdem übertraf der Fehler des Bedienenden den systematischen Fehler des Messinstruments [136]. Daraus folgernd haben magnetische Methoden zur

Bestimmung des Ferritanteils im SG erhebliche Nachteile und können bei unsachgemäßer Anwendung zu falschen Messwerten führen. Dennoch wird das Fischerscope® häufig in der Praxis eingesetzt. Die Einfachheit der Bedienung und die zerstörungsfreie Messung zeichnen die Messmethode aus. Eine weitere zerstörungsfreie Methode zur Messung der Phasenanteile in Duplexstählen ist die Röntgendiffraktometrie (XRD). Die Theorie hinter der Phasenanalyse mittels XRD beruht darauf, dass jede kristalline Phase eine charakteristische Interferenzlinie im Debye-Scherrer-Diagramm aufweist [137]. Für SG von Duplexstählen wird die XRD-Methode eher als ungeeignet angesehen, da große Fehler aufgrund von vergrößerten Körnern im Gefüge entstehen können [132, 138-140]. Trotz dieser Ungenauigkeiten ist es in der ASTM E975 [141] als valide Messmethode zur Bestimmung von Restaustenit in Stählen aufgenommen. Hauptsächlich wird XRD bei Duplexstählen eingesetzt, um intermetallische Phasen im Werkstoff zu analysieren [142-144].

Eine weitere Methode ist die Vorhersage der FN basierend auf Diagrammen (Vergleiche Kapitel 2.3.2). Dazu muss die genaue chemische Zusammensetzung des Grund- und Schweißzusatzwerkstoffs bekannt sein. Das präziseste Diagramm, das heute zur Verfügung steht, ist das WRC 1992-Diagramm [6]. Jedes Gefügediagramm hat seine Grenzen und sollte nicht mit tatsächlichen Messungen verwechselt werden. Neben Diagrammen können auch thermodynamische Berechnungssoftware genutzt werden, um das Phasenverhältnis vorzusagen. Die gängigste Software ist hier Thermo-Calc (Thermo-Calc Software AB, Solna, Schweden), die auf Datenbanken für Thermodynamik und diffusionskontrollierten Umwandlungen basiert. Es können Phasenbildung, deren Temperatur und beispielsweise Erstarrungsmodi simuliert werden. Die Software sollte allerdings nicht als Ersatz zu realen Simulationen des Schweißverfahrens genutzt werden, da beim Schweißen keine Gleichgewichtsbedingungen während des Aufheizens und des Abkühlens der Probe vorherrschen [145].

2.4. Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS)

Die laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS, engl.: laser induced breakdown spectroscopy) ist bereits länger eine etablierte Technik zur qualitativen und quantitativen Messung chemischer Konzentrationen. Seit 1980 ist ein exponentielles Wachstum der Publikationen zum Thema LIBS erkennbar. Es ist eine spezielle Art der Atomemissionsspektroskopie, bei der die Anregung der Probe mit einem Laser erfolgt. Die Wirkungsweise der Methode und die Entstehung laserinduzierter Plasmen stellen eine Grundvoraussetzung zum Verständnis der Messergebnisse dar und werden daher in diesem Kapitel vorgestellt. Abbildung 6 zeigt die schematische Darstellung mit dem zeitlichen Ablauf des laserinduzierten Plasmas [146, 147]. Der Laserstrahl trifft auf die Probenoberfläche (1) und die absorbierte Energie wandelt sich unmittelbar in Wärme um, was zu einer Verdampfung des Materials führt. Nach ca. 1 ns kommt es wegen der hohen Temperaturen (>10000 K) zur Ionisation und Plasmabildung (2). Gleichzeitig bilden sich Fragmente aus geschmolzenem GW. Dies führt dann zur spontanen Emission von elektromagnetischer Strahlung (Brems-, Rekombinationsstrahlung und elementspezifische Strahlung) und der Ausbreitung einer akustischen Schockwelle (3). Anfangs dominiert die Untergrundstrahlung (Brems- und Rekombinationsstrahlung). Kühlt das Plasma jedoch weiter ab, wird überwiegend elementspezifische Strahlung, die mithilfe eines Spektrometers aufgezeichnet wird, abgegeben (4). Anschließend bleibt ein Ablationskrater, dessen Dimensionen abhängig von den Laserparametern (Wellenlänge, Pulsbreite) und dem GW sind. Zusätzlich befinden

sich Fragmente des geschmolzenen GW um den Ablationskrater (5). Der gesamte Prozess läuft innerhalb von ca. 50 μs ab. Zur Elementdetektion und Charakterisierung des GW sind die Phasen (3) und (4) (siehe Abbildung 1) besonders relevant [10, 146, 147]. Mithilfe von geeigneter Messtechnik und mathematischer Modelle können sowohl qualitative als auch quantitative Auswertungen durchgeführt werden. Dies wird im weiteren Verlauf der Arbeit näher thematisiert.

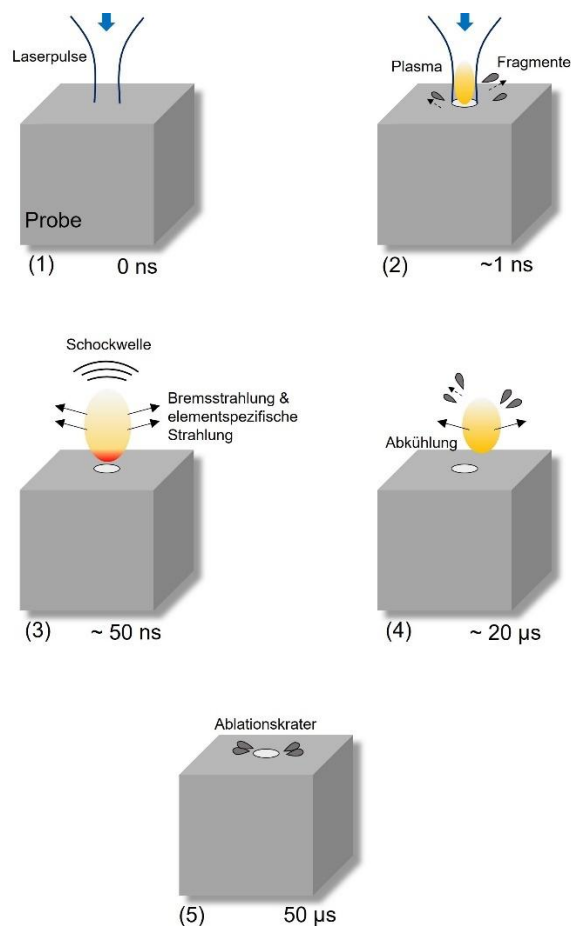


Abbildung 6: Schematische Darstellung der verschiedenen Phasen des laserinduzierten Plasmas nach [146, 147].

2.4.1. LIBS in Industrie und Forschung

LIBS besitzt einige Vorteile, unter anderem die vergleichsweise schnelle Elementanalyse, die einfache Probenvorbereitung sowie die zeit- und orts aufgelöste Messung. Das Plasma kann sowohl in fester, flüssiger als auch gasförmiger Atmosphäre gebildet werden. Aufgrund dieser herausragenden Eigenschaften findet LIBS in Forschung und Industrie ein breites Anwendungsspektrum. Tabelle 6 stellt einige Anwendungsgebiete dar und beschreibt die Funktion von LIBS in diesen Anwendungsgebieten. Aus der Tabelle 6 abgeleitet ergibt sich das Hauptanwendungsgebiet von LIBS, nämlich die Fehleranalyse. Mithilfe von Faseroptiken können die LIBS-Signale in großen Abständen übertragen und schwer zugängliche Prozesse (bspw. Radioaktive Prozesse bzw. Hochtemperaturanwendungen) analysiert werden. Beispielsweise nutzten Kondo et al. [148] die LIBS-Analyse zur Detektion von Schlacke-Einschlüssen und oberflächlichen Fehlstellen in der Stahlproduktion. Weiterhin untersuchten sie in [149] die

Elektronentemperatur und -dichte (siehe Kapitel 2.1.4) von geschmolzenem Stahl. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Nukleartechnik. Um berührungslose Messungen an radioaktiven Materialien durchzuführen, wird die LIBS-Technik verwendet. Harilal et al. [150] untersuchten die zeitliche und räumliche Entwicklung von Uran Plasmen. Dies konnten sie in einer abgeschlossenen Kammer ohne Kontakt zur Probe mithilfe von LIBS durchführen. Lang et al. konnten die radioaktiven Elemente Cäsium und Strontium in einem austenitischem Stahl mithilfe von LIBS nachweisen. Sie haben außerdem Tiefenprofile erstellt und konnten eine Abnahme der LIBS-Intensität verzeichnen. Die Tiefenprofile wurden durch mehrmalige Messungen auf demselben Ort realisiert.

Tabelle 6: Übersicht der Anwendungsgebiete von LIBS in Industrie und Forschung.

Anwendungsgebiet	Verwendung	Referenzen
Metallindustrie	<ul style="list-style-type: none"> Qualitätskontrolle und Prozessoptimierung in der Stahlherstellung 	[151-153]
	<ul style="list-style-type: none"> Frühzeitige Detektion von oberflächlichen Fehlstellen in der Aluminium- und Stahlherstellung 	[148, 154, 155]
	<ul style="list-style-type: none"> Schlackeanalyse in der Schmelze von Eisen und Vergleich mit Offline-Analysemethoden 	[156]
	<ul style="list-style-type: none"> Bewertung und Analyse von Oberflächenbeschichtungen 	[157-160]
Pharmazie und Chirurgie	<ul style="list-style-type: none"> Analyse von Tabletten hinsichtlich Dicke, Homogenität und Zusammensetzung 	[161, 162]
	<ul style="list-style-type: none"> Unterscheidung von Gewebearten und Feedbacksystem in der Laserchirurgie 	[163-167]
Bauwesen	<ul style="list-style-type: none"> Qualitätskontrolle von Betonstrukturen und Detektion von Spurenelementen wie Blei, Schwefel und Chlor 	[168-171]
	<ul style="list-style-type: none"> Quantifizierung Spurenelementen in mineralischen Werkstoffen 	[172]
Energieindustrie	<ul style="list-style-type: none"> Qualitätskontrolle von Kohle (besonders in China) 	[173, 174]
	<ul style="list-style-type: none"> Räumliche und zeitliche Entwicklung von Uran-Emissionen analysiert, sowie Fehleranalyse von Uran 	[150, 175]
	<ul style="list-style-type: none"> Untersuchung der Tiefe der Kontamination von Stählen mit radioaktiven Elementen (Sr und Cs) 	[176]

Recycling	• Kunststoff- und Metallsortierung zur Erleichterung des Recyclingprozesses	[177-180]
	• Schnelle Analyse von Schwermetallen in verbrauchten Zn-Mn Batterien	[181]

Außerhalb des Labors kann LIBS als mobile Anwendung genutzt werden. Cristoforetti et al. [182] stellten ein mobiles LIBS-Gerät vor, zur qualitativen und quantitativen Elementanalyse historischer Kulturgüter. Weiterhin findet maschinelles Lernen und künstliche Intelligenz (KI) immer mehr Einzug in die LIBS-Technik. Beispielsweise haben Ahmed et al. [183] in ihrer Veröffentlichung die Multi-Spektrallinien Kalibrierung, basierend auf einem KI-Modell eingesetzt, um die Genauigkeit der quantitativen Analyse von unterschiedlichen Spurenelementen auf einer Aluminiumbasis zu verbessern. Das KI-Modell erreichte eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit realen Zusammensetzungen. Rao et al. [184] setzten Algorithmen des maschinellen Lernens ein, um den Siliziumgehalt in Ceroxid-Pellets mittels LIBS vorherzusagen. Sie verglichen die Genauigkeit ihres Algorithmus mit herkömmlichen Quantifizierungsmodellen. D'Andrea et al. [185] stellen eine neue Methode vor („hybrider“ Ansatz) zur präzisen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einer Probe. Sie kombinieren die kalibrierfreie LIBS-Methode (CF-LIBS, engl. Calibration Free LIBS) mit KI-Algorithmen und erhöhten so die Geschwindigkeit der Auswertung. Sie nutzten synthetische LIBS-Spektren von Kupfer- und Nickellegierungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen. Nach entsprechendem Training der KI konnte die chemische Zusammensetzung der Proben mit hoher Genauigkeit und in sehr kurzer Zeit bestimmt werden.

2.4.2. Quantitative Analysen mit LIBS

Um aus experimentell ermittelten Spektren quantitative Informationen ableiten zu können, sind Regressionsalgorithmen notwendig. Aktuell gibt es keine geläufige Methode, um die Hauptkomponenten in unterschiedlichen Materialien mit LIBS zu quantifizieren. Die diversen, existierenden Methoden besitzen unterschiedliche Komplexität. Angefangen mit einer einfachen linearen Regression bis hin zum künstlichen neuronalen Netz (KNN). Derzeit die meistgenutzte Methode, um quantitative Analysen mit LIBS durchzuführen, ist die Methode der Verwendung von Referenzmaterialien. Diese müssen eine gleiche Probenmatrix wie die zu untersuchenden Materialien besitzen und mit gleichen Messbedingungen untersucht werden [186]. Vorab wird eine Auswahl der Spektren bzw. der Spektrenausschnitte getroffen. Dies geschieht mithilfe von Datenbanken (z.B. vom National Institute of Standards and Technology NIST) und der Analyse gemessener Spektren in Bezug auf Linienintensität, Untergrundstrahlung etc. Die Linienintensität ausgewählter Elemente aus Referenzmaterialien kann in Relation mit der Linienintensität unbekannter Proben, mit gleicher Probenmatrix gesetzt werden. Insgesamt kann gesagt werden, dass zur Quantifizierung mit LIBS drei Einflussfaktoren berücksichtigt werden müssen [187, 188]:

1. Die Selbstabsorption
2. Der Matrixeffekt

3. Die stöchiometrische Ablation

Eine Beziehung besteht zwischen der Konzentration der Elemente in einer Probe und der Intensität ihrer Emissionslinien (Linienintensität) in einem optisch dünnen Plasma. Die Linienintensität kann verwendet werden, um die Konzentration zu bestimmen. Bei hohen Teilchendichten in einem Plasma kann jedoch die Linearität gestört werden und es entsteht ein nicht-lineares Verhältnis zwischen Konzentration und Linienintensität. Dies wird als Selbstabsorption bezeichnet. Diese Absorption kann durch den Temperaturgradienten und die hohe Teilchendichte innerhalb des Plasmas verursacht werden [187, 188].

Der Matrixeffekt beeinflusst die Linienintensität der Atomemission, abhängig von der chemischen und strukturellen Zusammensetzung einer Probe. Die materialspezifischen Eigenschaften haben einen wesentlichen Einfluss. Daher werden matrixangepasste Referenzproben zur Kalibrierung verwendet. Beispielsweise sollten zur Quantifizierung von unlegiertem, ferritischem Stahl nur kubisch raumzentrierte, ferritische Stähle zur Kalibrierung genutzt werden.

Während der quantitativen Analyse mit LIBS wird davon ausgegangen, dass die Zusammensetzung des abgetragenen Materials im Plasma der Zusammensetzung des untersuchten Stoffes entspricht. Es kann jedoch auch zu nichtstöchiometrischen Ablationen kommen, die zu einer Veränderung der Elementverhältnisse führen und nur durch matrixangepasste Referenzmaterialien ausgeglichen werden können [189].

In bestimmten Fällen ist die Herstellung von Referenzproben nicht möglich. In solchen Fällen wird CF-LIBS eingesetzt. Die Funktionsweise von CF-LIBS wird ausführlich in [190] beschrieben. Diese Methode zur quantitativen Analyse der chemischen Zusammensetzung wird bereits in der Industrie eingesetzt. Besonders bei Anwendungen, bei denen keine Referenzproben zur Verfügung stehen, wie beispielsweise bei kulturellen Artefakten oder biologischen Proben [190-192]. CF-LIBS basiert auf der Saha-Boltzmann-Plot-Methode. Diese Methode kombiniert die Saha-Gleichung und die Boltzmann-Verteilung, um die logarithmierten Verhältnisse der Anzahl ionisierter und neutraler Atome gegenüber ihrer Anregungsenergie zu erhalten. Detaillierte Beschreibungen dazu sind in [146, 193] zu finden. Zur Nutzung dieser Kalibrierung müssen einige Annahmen für das Plasma und die Ablation auf der Probenoberfläche getroffen werden. Angenommen wird eine stöchiometrische Ablation und ein homogenes isothermes, optisch dünnes Plasma unter einem lokalen thermodynamischen Gleichgewicht (LTE) [194-196]. Im Gegensatz zu herkömmlichen LIBS-Analysen, bei denen Referenzproben verwendet werden, um eine Kalibrierkurve zu erstellen, wird bei CF-LIBS die chemische Zusammensetzung direkt aus den spektralen Eigenschaften des Plasmas abgeleitet. Tognoni et al. [197] beschäftigten sich ausführlich mit der Genauigkeit von CF-LIBS und stellten Gruppen für Einflussfaktoren, die die Ungenauigkeit von CF-LIBS vergrößern, auf. Sie spezialisierten sich auf numerische Simulationen von Eisen- und Aluminiumproben. Gornushkin und Panne [198] fassen die Bemühungen um die Modellierung von laserinduzierten Plasmen zusammen und geben eine Übersicht über verschiedenen Rechenmodelle der CF-LIBS.

Zur quantitativen Bestimmung der chemischen Konzentration werden in dieser Arbeit außerdem eine multivariate Kalibrieremethode, die der Partial Least Squares (PLS) genutzt. Erläuterungen von weiteren Methoden und Herleitungen der Modelle können in einschlägiger Literatur nachgelesen werden [10, 199-201]. Soll die Komplexität der quantitativen Messung übersichtlich bleiben und der Rechenaufwand gering, kann eine univariate Kalibrierung bzw. Regression genutzt werden. Dabei wird eine Beziehung zwischen den Referenzwerten x und den

gemessenen Messwerten y durch ein lineares oder nichtlineares Modell hergestellt. Diese Funktionsgleichung wird dann verwendet, um unbekannte Proben zu quantifizieren. Für die Kalibrierung gibt es verschiedene Normen, die den mathematischen Zusammenhang, die Voraussetzungen und die Anwendbarkeit festlegen. Multivariate Methoden, wie PLS, werden verwendet, um komplexe Kalibrationsprobleme (beispielsweise in Schweißprozessen) zu betrachten. Durch Berücksichtigung mehrerer Variablen und der Matrixeffekte können Nichtlinearitäten der spektralen Emission kompensiert und Kalibrierungen für die quantitative Analyse erstellt werden. Verglichen zur univariaten Kalibrierung kann ein weniger störungsanfälligeres Kalibriermodell erstellt werden.

Ziel der PLS-Kalibrierung ist es, eine Korrelation zwischen Spektraldaten und Zielvariablen (in diesem Fall chemische Konzentrationen) zu realisieren, auch wenn diese nicht direkt linear ist. Dies wird mittels latenter Variablen durchgeführt. Sie stellen die maximale Kovarianz zwischen den Spektraldaten und den Zielvariablen dar. Um eine PLS-Kalibrierung durchzuführen, müssen die gesammelten Daten vorab prozessiert werden, indem die Datenqualität erhöht wird. Beispielsweise muss eine Rauschreduktion des Spektrums, eine Normalisierung der Daten und bestenfalls eine Glättung durchgeführt werden. Anschließend kann die eigentliche PLS-Regression, iterativ durchgeführt werden. Eine genaue Beschreibung ist in [202-204] zu finden. Mithilfe von Validierungsverfahren (üblicherweise wird die Kreuzvalidierung verwendet) wird die Anzahl der latenten Variablen optimiert, sodass keine Überanpassung entsteht. Anschließend ist das PLS-Modell abgeschlossen und muss mithilfe eines Trainingsdatensatzes validiert werden, sodass es auf unbekannte Daten zuverlässig angewendet werden kann [10].

Aus diesen Erklärungen kann abgeleitet werden, dass für unsaubere und raue Umgebungen, wie es bei Schweißprozessen üblich ist, eine multivariate Kalibrierung mithilfe von PLS zielführend ist.

2.4.3. LIBS-Verfahren in der Schweißtechnik

Aus den in den vorangegangenen Kapiteln erläuterten Grundlagen und Randbedingungen kann geschlussfolgert werden, dass LIBS eine geeignete Technik zur in situ Überwachung von schwer zugänglichen, hoch Temperatur-Prozessen ist. Von besonderem Interesse sind hier die Schweißprozesse, da diese viele Fehlergrößen besitzen und auf vielen empirischen Daten basieren. Deswegen wird in diesem Kapitel ein Überblick über aktuelle Anwendungen von LIBS sowohl in der Schweißtechnik als auch in weiteren hoch Temperatur-Prozessen gegeben.

In der Gießerei werden ähnlich zur Schweißtechnik Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur von Metallen erreicht. Auch hier findet die LIBS-Technik Anwendung, um beispielsweise Übergänge während des Gießprozesses mithilfe von Elementanalysen mittels LIBS in situ zu analysieren [205]. Delgado et al. [206] konnten in einer sicheren Entfernung von 4,5 m zu einem 900 °C heißem Stahlguss-Werkstück, Untersuchungen mit LIBS durchführen. Das Ziel war es, Stahlsorten zu unterscheiden anhand ihrer Oxidschicht, bei erhöhten Temperaturen (Simulation der Gießbedingung). Da der Laser die Oxidschichten nicht durchdringt, musste eine Unterscheidung der chemischen Zusammensetzung der Oxidschicht verschiedener Stähle vorgenommen werden. Die Ergebnisse der vorhergesagten Daten zeigten gute Übereinstimmungen mit den Stahlsorten. In einer weiteren Studie beschäftigten sich Ruiz et al.

[207] mit der Optimierung der LIBS-Messparameter, um Unterscheidungen von korrosionsbeständigen Stählen im Stahlwerk in situ, während der Verarbeitung durchzuführen. Mithilfe einer speziell entwickelten Datenverarbeitung konnten sie Änderungen der Chromkonzentration von nur 0,2 % feststellen und die Stähle somit simpel, mithilfe von LIBS-Messergebnissen unterscheiden. Weiterhin wurde LIBS angewendet, um Aerosole in einem Stahlwerk zu untersuchen. Das Messsystem sollte in rauen Umgebungen und in einer Entfernung von bis zu 8 m Informationen über Feinstaubpartikel geben. Es wurde festgestellt, dass sowohl Chrom aus dem gegossenen Stahl als auch diverse Elemente aus dem Gießpulver (u.a. Ca, Al, Ti, Li) in der Atmosphäre vorkommen [208]. Auch in der Aluminiumherstellung wird LIBS genutzt. Herbert et al. [209] verglichen die Ergebnisse der chemischen Zusammensetzung eines Funkenemissionsspektrometers (OES) und LIBS. LIBS hat dabei den Vorteil, dass es in situ an geschmolzenem Aluminium eingesetzt werden kann. Die Forscher konnten Informationen über die chemische Zusammensetzung, Größenverteilung und Anzahl von Einschlüssen in Aluminiumproben mit LIBS erlangen. In ihrer Studie diskutieren sie weitere Anwendungsmöglichkeiten des LIBS-Messaufbaus, wie beispielsweise die Temperaturmessung und der Entwicklung eines Regelkreises, bei dem Legierungselemente in die Aluminiumschmelze hinzugegeben werden können auf Basis der Informationen der LIBS-Messungen. Dadurch kann die chemische Zusammensetzung der Aluminiumschmelze in situ, mit hohem Sicherheitsabstand und unmittelbar geregelt werden. Allgemein wird LIBS immer häufiger im industriellen Umfeld der Analyse geschmolzener Metalle eingesetzt, da LIBS im Gegensatz zu herkömmlichen Offline-Labortechniken, ohne Probenentnahme, in Echtzeit an der Schmelze Untersuchungen durchführen kann. Die Ergebnisse erwiesen sich als präzise, sodass mit den Offline-Labortechniken durchaus konkurriert werden kann [210].

Die optische Emissionsspektroskopie findet häufig Anwendung in der Schweißtechnik. Collur et al. [211] nutzten beim Laserschweißen von korrosionsbeständigen, hochmanganhaltigen Stählen die optische Emissionsspektroskopie, um Verdampfungsraten von Elementen mit den Intensitäten der Elemente zu korrelieren. Außerdem wurden die Temperaturen im Plasma, während des gesamten Schweißprozesses beobachtet. Ähnliche Versuche führten Gött et al. [212] durch. Sie analysierten das Plasma beim WIG-Schweißen mithilfe optischer Emissionsspektroskopie und errechneten die elektrische Leitfähigkeit des Plasmas mithilfe der Elektronentemperatur. Besonders die Forschergruppe um Mirapeix beschäftigt sich mit der Analyse des Schweißprozesses mithilfe der optischen Emissionsspektroskopie. Sie entwickelten eine Messeinheit, um Änderungen in den Prozessparametern festzustellen, die zu Schädigungen in der Schweißnaht führen können. Als Schweißprozess wählten sie das WIG-Schweißen und analysierten das Plasma mit einem CCD-Detektor. Sie konnten eine Echtzeit Analyseeinheit entwickeln, die minimale Änderungen im Schweißplasma erkennt und aufzeichnet [213]. Darauf aufbauend, entwickelten die Forscher eine Methode, um die Elektronentemperatur im Schweißplasma zu berechnen und daraus Fehler während des WIG-Schweißprozesses zu detektieren und Fehlerquellen unmittelbar ausfindig zu machen [214]. Um auch Störungen erkennen zu können, wenn beispielsweise das Schweißplasma ausfällt, haben die Forscher einen LIBS-Aufbau entwickelt, der den WIG-Schweißprozess überwacht. Mithilfe des zuvor entwickelten optischen Emissionsspektroskopie verglichen sie die Ergebnisse der LIBS-Methode und überprüften die Richtigkeit der Messergebnisse. Als Probenmaterial wurde der korrosionsbeständige, austenitische Stahl 1.4301 und eine Aluminiumlegierung gewählt. Die Fehler, die untersucht werden sollten, waren Oberflächenfehler (Kratzer), Schwankungen des Schweißstroms, mangelnde Sauberkeit und Feuchtigkeit in den Nähten. Es konnten qualitativ Fehler mit LIBS während des Schweißens detektiert werden. Besonders Verunreinigungen und Feuchtigkeit auf der Probe wurden erkannt. Die Forscher haben die Ergebnisse auch

offline, mithilfe von 2D LIBS-Scans auf den Schweißnähten validiert [215]. Eine quantitative Auswertung der in situ aufgezeichneten Elemente haben die Forscher nicht durchgeführt. Lednev et al. [216-218] entwickelten eine LIBS-Einheit zur quantitativen Elementanalyse im Schmelzbad eines Laserschweißprozesses. Ziel ihrer Untersuchungen war es, defekte Schweißnähte von defektfreien Schweißnähten zu unterscheiden. Sie stellten ein Verhältnis zwischen ionischen und atomischen Emissionslinien von Eisen auf und fanden heraus, dass dieses Verhältnis bei defekten Schweißnähten um ein Vielfaches größer war. Dadurch konnten sie defekte Schweißnähte in situ, mithilfe von LIBS erfassen. Ein in situ Messsystem zur Messung chemischer Konzentrationen während des WIG-Schweißens von korrosionsbeständigen, austenitischen Stählen entwickelten Taparlı et al. [219-221]. Im Vordergrund der Untersuchungen standen die in situ Analysen des Risswachstums und des Austenit-Kornwachstums.

2.4.4. Korrelation der Oberflächentemperatur mit Elektronentemperatur im

LIBS-Plasma

In der LIBS-Technik hat die Plasmadiagnostik eine hohe Relevanz. Es existieren verschiedene Methoden zur Klassifizierung des laserinduzierten Plasmas. In diesem Kapitel sollen Grundlagen der Methoden vorgestellt und mögliche Anwendungen für die Schweißtechnik erörtert werden.

Das LIBS-Plasma ist ein gasförmiges Gemisch aus freien Elektronen, Ionen und neutralen Teilchen. Weiterhin besteht es aus einer hohen Anzahl von freien Elektronen aufgrund der Absorption des Laserlichts durch das Plasma. Reale Plasmen besitzen zeitabhängige Temperatur- und Dichtegradienten, was die vollständige Charakterisierung erschwert. Ein vollständiges thermodynamisches Gleichgewicht würde bedeuten, dass sich alle Energieverteilungen im Plasma durch die Temperatur beschreiben lassen. Dies findet in der Realität jedoch nie statt, daher wird ein lokales thermodynamisches Gleichgewicht (engl. Local Thermodynamic Equilibrium LTE) angenommen. Es stellt ein temporäres Gleichgewicht für eine definierte Zeit dar. In diesem Zustand muss die Energieübertragung durch Kollisionen, die Energieübertragung durch Strahlung um mindestens eine Größenordnung übersteigen [222]. Außerdem muss das McWhirter Kriterium erfüllt werden. Es beschreibt eine Abschätzung der notwendigen kritischen Elektronendichte zur Annahme eines LTE [222, 223].

$$n_{e,kr} > 1,6 * 10^{12} \sqrt{T} (\Delta E_{ik})^3 \quad (2.4)$$

Dabei ist $n_{e,kr}$ die notwendige Elektronendichte und ΔE_{ik} die größte Energiedifferenz bei der vorherrschenden Temperatur T . Bei einer ausreichend hohen Elektronendichte n_E kann demnach das LTE angenommen werden. Dies führt zum zweiten Charakterisierungsmerkmal der laserinduzierten Plasmen, der Elektronentemperatur T_E . Die freien Elektronen haben eine bestimmte kinetische Energie, die als Elektronentemperatur bezeichnet wird. Sie ist abhängig von diversen Parametern, wie bspw. Laserleistung und Dauer des Laserimpulses. Wenn die Elektronentemperatur hoch ist, können die Elektronen das Laserlicht effektiv absorbieren und in das Plasma übertragen. Dies führt zu einer Erhöhung der Plasmatemperatur. Mithilfe der Berechnung von T_E können relevante Informationen über die physikalischen Eigenschaften des laserinduzierten Plasmas gewonnen werden. Sie ist daher ein relevantes Charakterisierungsmerkmal des Plasmas. Zur Berechnung werden Breite und Intensität von Spektrallinien

benötigt. Ein Werkzeug zur Berechnung ist der Boltzmann Plot. Dabei wird angenommen, dass die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Teilchen (Atom, Ion) in einem bestimmten Energiezustand befindet, proportional zur exponentiellen Funktion der Energie des Zustands ist (Boltzmann-Verteilungsgesetz). Zur Konstruktion eines solchen Boltzmann-Plots wird die relative Linienintensität I_l von charakteristischen Atom- und Ionenlinien, bei ausgewählter Wellenlänge λ aus dem LIBS-Plasma ermittelt. Zusätzlich wird noch die Übergangswahrscheinlichkeit der spontanen Emission A_{nm} und der Entartungsgrad g_n benötigt. Die Konstanten g_n , A_{nm} und E_n können aus der NIST Datenbank ermittelt werden [224]. Die Steigung des entstehenden Grafen gibt die Elektronentemperatur an, während die Ordinate die logarithmierte Elektronendichte darstellt. In Abbildung 7 ist ein exemplarischer Boltzmann Plot, konstruiert aus Eisen-Intensitätslinien dargestellt. Die Elektronentemperatur sollte hier von einem korrosionsbeständigen Stahl ermittelt werden. In Abbildung 7 sind sowohl atomische FeI als auch ionische Eisen-Intensitätslinien FeII zur Berechnung von T_E gewählt. Die Werte werden über die Anregungsenergie E_n aufgetragen [146, 225, 226].

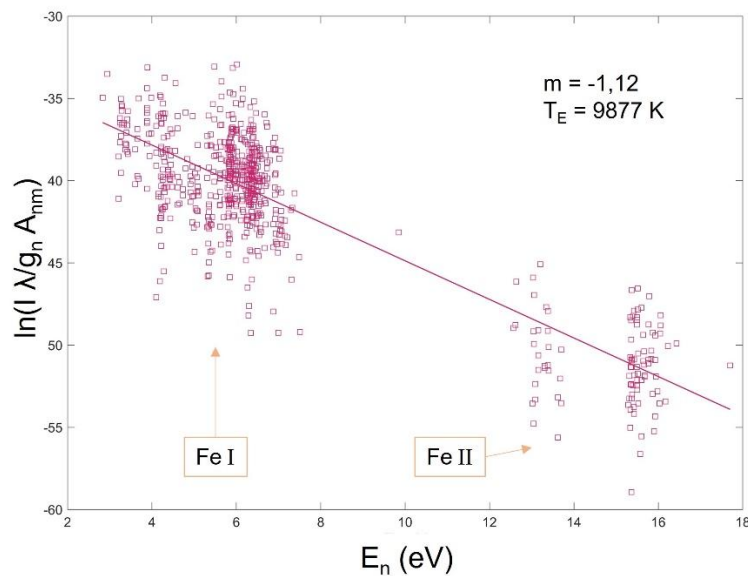


Abbildung 7: Exemplarischer Boltzmann-Plot für Fe-Linien. Die Elektronentemperatur beträgt $T_E = 9877$ K.

In Abbildung 7 ist erkennbar, dass die Steigung bei $m = -1,12$ und die Elektronentemperatur bei $T_E = 9877$ K liegt. Da die Berechnung von T_E auf der Steigung einer Regressionsgeraden basiert, müssen möglichst viele Datenpunkte aufgetragen werden. Daher wurden beispielsweise im Boltzmann Plot, in Abbildung 7 Eisen-Intensitätslinien genutzt, da diese für Stahlwerkstoffe viele repräsentative Eisen-Intensitätslinien aufweisen. Die Berechnung von T_E über diese Methode ist sehr aufwändig, da für jeden Messpunkt die verschiedenen Datenpunkte ermittelt und der Boltzmann Plot konstruiert werden muss. Eine alternative Methode zeigen Wang et al. [227]. Sie berechneten T_E mit unterschiedlichen Methoden, bei einer Aluminiummatrix und verglichen ihre Ergebnisse. Ihr gewählter Ansatz war die Berechnung von T_E mit den Werten aus nur zwei Linienintensitäten und der Bildung eines Verhältnisses. Diese Methode verringert den Rechen- und Auswerteaufwand stark. Die Methode birgt allerdings einige Ungenauigkeiten, da zwei Linienintensitäten nicht repräsentativ sind, für das LIBS-Plasma und mehrere betrachtet werden müssen. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit, trotz des hohen Rechen- und Auswerteaufwands die Methode mithilfe des Boltzmann Plots von Eisen-Intensitätslinien gewählt.

Mehrere Veröffentlichungen zeigen, dass ein Zusammenhang zwischen LIBS-Intensitäten und der Oberflächentemperatur der untersuchten Probe existiert. Darbani et al. [228] untersuchten den Einfluss der Probentemperatur von Aluminium, Nickel und Titan auf das Emissionsspektrum von LIBS. Sie kühlten die Proben auf -78 °C ab bzw. heizten sie auf bis zu 200 °C auf. Sie berechneten die Elektronentemperatur mithilfe der Boltzmann Plot Methode und zeigten, dass die LIBS-Intensitäten, mit zunehmender Temperatur ansteigen. Außerdem verbreitern sich die Linien im Spektrum. Das Abkühlen der Proben verminderte die LIBS-Intensität und lässt die Signale streuen. Sie schlussfolgerten, dass die Elektronentemperatur empfindlich gegenüber der Probentemperatur ist. Auch Tavassoli et al. [229] analysierten den Einfluss der Probentemperatur auf das Emissionsspektrum von LIBS. Sie untersuchten eine Aluminiummatrix und heizten diese auf bis zu 150 °C auf. Zusätzlich variierten sie die Verzögerungszeit t_{delay} des LIBS-Detektors. Sie fanden heraus, dass es einen Einfluss der Probentemperatur auf die LIBS-Intensität gibt. Die Intensitäten konnten, bei 150 °C Probentemperatur bis zu 40% erhöht werden. Daraus schlussfolgerten die Forscher, dass die Nachweisgrenze für Spurenelemente erhöht werden kann. Um Spurenelemente von Gold in geologischen Proben zuverlässig detektieren zu können, haben Zou et al. [230] den Einfluss der Probentemperatur von Gold auf die LIBS-Intensität untersucht. Sie heizten sowohl reine Goldproben als auch Proben, mit geringen Anteilen an Gold auf 700 °C auf und führten LIBS-Messungen durch. Die Ergebnisse zeigten, dass die LIBS-Intensität um bis zu 280% gestiegen ist und die Nachweisgrenze für Gold um 260% gesteigert werden konnte. Der Grund für diese Erhöhung der LIBS-Intensitäten ist nicht eindeutig. Vermutet wird, dass sich das Material bei Erwärmung erweicht und die Reflexion des Lasers vermindert wird. Dies führt zu einer Erhöhung der Ablationsmasse aus der Matrix, die in ein Plasma versetzt wird und daher zu einer Erhöhung der LIBS-Intensität [188, 230, 231].

Abgeleitet aus den Erkenntnissen der genannten Literatur kann gesagt werden, dass ein Zusammenhang zwischen der Oberflächentemperatur einer Probe und der ermittelten LIBS-Intensität und damit auch der Elektronentemperatur existiert. Während des Schweißprozesses durchläuft die Probe mehrere Temperaturzyklen. So kann vermutet werden, dass mithilfe der Elektronentemperatur der Erstarrungsablauf und mögliche Phasenumwandlungen in situ während des Schweißens aufgezeichnet werden können. Dies wurde bisher nicht in Veröffentlichungen thematisiert und stellt eine Lücke in der Wissenschaft dar.

2.4.5. Grundkomponenten des LIBS-Aufbaus

Die wesentlichen Bestandteile des LIBS-Aufbaus lassen sich in drei Komponenten aufteilen: Der Anregungslaser, das Spektrometer und der Detektor. In einer Prinzipskizze ist der grundlegende experimentelle Aufbau in Abbildung 8 dargestellt. Ein gepulster Laser dient als Energiequelle zur Ablation und Atomisierung bzw. Anregung der Probe. Die Pulse werden durch einen Güteschalter (Q-Switch) gesteuert. Üblich sind Nd:YAG Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1064\text{ nm}$ [146].

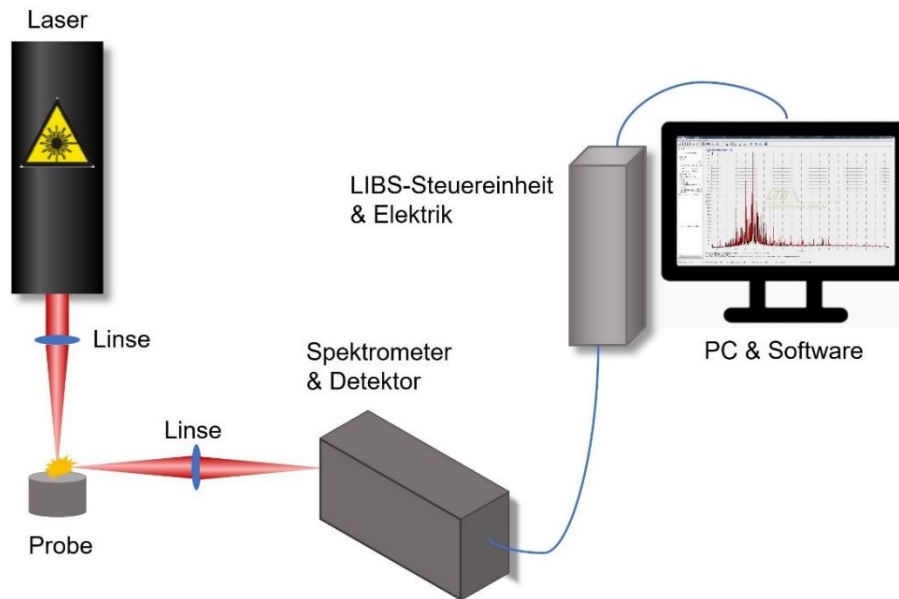


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Grundkomponenten eines LIBS-Messaufbaus.

Das Spektrometer dient zur Wellenlängenselektion. Es muss ein Kompromiss gefunden werden zwischen der Aufzeichnung eines großen Wellenlängenbereichs zur Elementselektion und einer hohen Auflösung, um einzelne Spektrallinien zu unterscheiden. Dazu wird grundsätzlich die eintretende Lichtstrahlung des LIBS-Plasmas mithilfe eines optischen Lichtleiters zum Eintrittsspalt des Spektrometers geleitet. Zur Beugung und Auffächerung des eintreffenden Lichtstrahls werden dispersive Reflektionsgitter genutzt. Das häufig genutzte Czerny-Turner Spektrometer besteht aus Einzeldispersionselementen und hat daher einen eingeschränkten Spektralbereich, dagegen aber eine hohe spektrale Auflösung [10].

Eine andere Art von Spektrometern ist das Echelle Spektrometer. Eine schematische Prinzipdarstellung ist in Abbildung 9 zu sehen. Es zeichnet sich durch die Betrachtung eines möglichst breiten Wellenlängenbereichs aus [232]. Das emittierte Licht des Plasmas wird nach dem Eingangsspalt von einem Kollimatorspiegel gesammelt und mittels eines Echelle-Gitters gebeugt. Das Echelle-Gitter zeichnet sich durch einen hohen Beugungswinkel θ_B aus und gewährleistet dadurch die Detektion eines großen Wellenlängenbereichs ($\lambda = 200\text{-}800\text{ nm}$) [233, 234]. Der einfallende Lichtstrahl trifft senkrecht auf die kurzen Seiten des Gitters (siehe Abbildung 9). Das Verhältnis des einfallenden Lichtstrahls und des reflektierten Lichtstrahls ist dabei annähernd 100 %. In einem Echelle-Spektrometer wird das Licht in zwei Dimensionen, also einem zweidimensionalen Spektrum, mithilfe eines Prismas aufgeteilt. Anschließend wird das Spektrum mittels eines CCD- bzw. ICCD-Detektors aufgezeichnet.

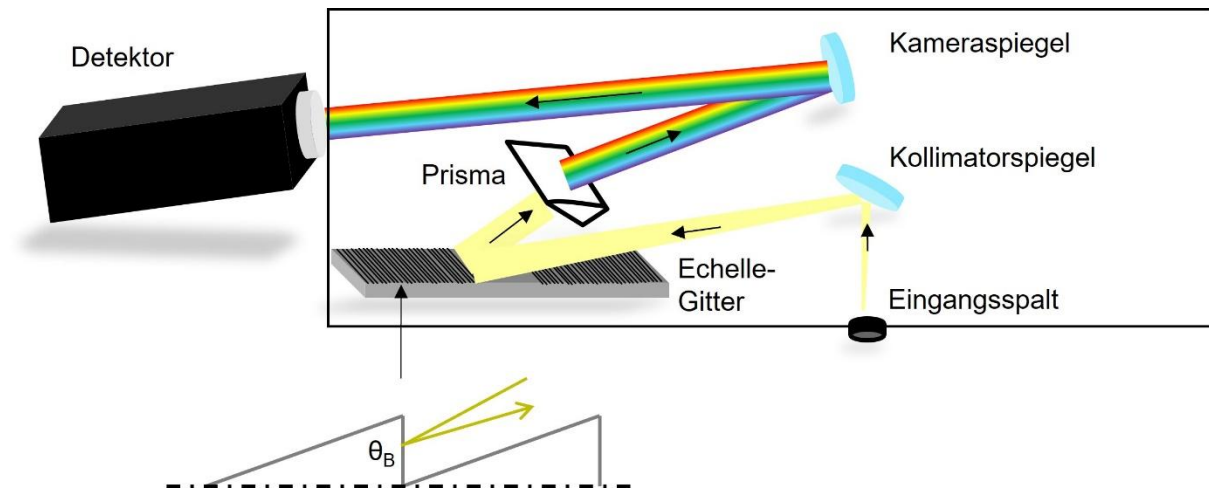


Abbildung 9: Schematische Prinzipdarstellung eines Echelle-Spektrometers nach [235].

Echelle-Spektrometer verwenden CCD- oder ICCD-Detektoren, die das Prinzip des Photoeffekts nutzen, um den einfallenden Photonenstrahl in ein elektrisches Signal umzuwandeln. Diese Detektoren bestehen aus Fotodioden mit einer isolierenden Schicht, auf der transparente Elektroden angebracht sind. Das einfallende Licht überträgt Energie auf die Elektronen des Halbleiters, wodurch freie negative Elektronen und positive "Löcher" entstehen. Die Elektronen sammeln sich in Potentialtöpfen, wobei die Ladungsmenge in den Töpfen proportional zur eingestrahelten Photonenmenge ist. Jeder Potentialtopf hat eine definierte Position auf dem Sensor, was es ermöglicht, die exakte Position der Photonen und damit elementspezifisches Licht zu analysieren. ICCD-Detektoren haben einen sog. Intensifier, der eintreffenden Photonen mit einer Photokathode in Elektronen umwandelt. Diese werden dann mit einem Elektronenvervielfacher vervielfacht und schließlich mit einem Phosphorschirm umgewandelt, bevor der beschriebene Ablauf folgt. Der Vorteil von ICCD-Detektoren im Vergleich zu bildgebenden Sensoren besteht darin, dass sie in der Lage sind, sehr schwache Signale zu erfassen.[236, 237].

2.5 Zusammenfassung der Erkenntnisse und Schlussfolgerungen

Zusammenfassend aus den zuvor diskutierten Grundlagen lässt sich mit Blick auf die in situ Messung der chemischen Konzentrationen von Duplexstählen während des Schweißens feststellen, dass eine Messmethode auf die bestehende Fragestellung gesucht und dementsprechend angepasst werden muss. Die Literatur in Bezug auf die laserinduzierte Plasmaspektroskopie in Kombination mit einem Schweißverfahren ist kaum existent. Aus der Literatur lässt sich jedoch ableiten, dass es möglich ist, mit LIBS schmelzflüssige metallische Werkstoffe in Hinblick auf ihre chemische Zusammensetzung zu analysieren. Auch quantitative Messungen können sicher und störungsresistent, mit vorheriger Kalibrierung und geeigneter Modellierung durchgeführt werden. Für die komplexe Erstarrung der Duplexstähle ist die Überwachung der chemischen Konzentration und der Temperatur während der Erstarrung von hoher Relevanz. Die Überwachung der Erstarrungsabfolge mit LIBS bietet eine offene Forschungslücke, welche aus dem Kenntnisstand hervorgeht. Dieser kann wie folgt zusammengefasst werden:

1. Neben den einphasigen, austenitischen bzw. ferritischen korrosionsbeständigen Stählen existieren Duplexstähle mit einem ausgeglichenen Phasenverhältnis aus Ferrit und Austenit. Diese kombinieren die Eigenschaften beider Phasen und übertreffen in vielen Hinsichten sogar die Eigenschaften der einphasigen Stähle. Der weltweite Bedarf an Duplexstählen und die Nachfrage steigt rasant an, besonders in Hinblick auf die Themen Leichtbau und Ressourcenschonung.
2. Hauptprobleme der DSS sind laut Literatur die Austenitumwandlung und Gefügeveränderung während des Schweißens. Die guten Korrosionseigenschaften und mechanischen Eigenschaften der DSS sind auf ihr ausgeglichenes Phasenverhältnis und der chemischen Zusammensetzung zurückzuführen. Um die gewünschten Werkstoffeigenschaften zu erhalten, müssen daher diese Austenit/Ferrit-Verteilung und damit auch kleinste Änderungen der chemischen Zusammensetzung des DSS beim Schweißen streng überwacht werden.
3. Zur Vorhersage der Phasenverteilung in SG von DSS gibt es verschiedene empirische Gefügediagramme, basierend auf Cr und Ni Äquivalente. Laut Literatur ist das neuste und derzeit meist genutzte das WRC-1992 Diagramm, welches die FN im SG bei bekannter chemischer Zusammensetzung des geschweißten Materials vorhersagt.
4. Studien zeigten, dass die Berechnungsgrundlage der Chrom- und Nickeläquivalente fehlerhaft ist und Anpassungen benötigt. Es müssen weitere Legierungselemente berücksichtigt werden. Außerdem fließt die Abkühlgeschwindigkeit der Schweißproben nicht in die Berechnung mit ein.
5. Es existieren diverse zerstörende und zerstörungsfreie Methoden zur Bestimmung des Phasenverhältnisses von Ferrit und Austenit in Duplexstählen. Diese bieten verschiedene Vor- und Nachteile und unterscheiden sich in Aufwand der Probenvorbereitung und Genauigkeit der Ergebnisse.
6. LIBS ist ein bewährtes spektroskopisches Verfahren in vielen Industrie- und Forschungsbereichen. Eingesetzt wird LIBS vor allem in der Metall-, Pharmazie-, Bau- und Recyclingindustrie.
7. Vorteile von LIBS sind die vergleichsweise wenigen Bauteile und die simple Probenvorbereitung für eine qualitative Messung der chemischen Zusammensetzung.
8. Die Kombination von Hightech-ICMOS-Detektoren mit hochauflösenden Spektrometern ermöglicht präzise zeitaufgelöste Messungen mit einer Frequenz von bis zu 200 Hz, bei denen die Fehlerspanne der quantifizierten Messungen in Gewichtsprozent höher ist als bei den herkömmlichen Methoden der optischen Emissionsspektroskopie (OES).
9. Quantitative Messungen sind mit LIBS möglich und können mithilfe eines überschaubaren Mehraufwandes durchgeführt werden. Dazu muss die Messmethode kalibriert werden und ein geeignetes Regressions- bzw. Kalibriermodell aufgestellt werden. Vergleichend zu dem auf Kalibrierproben basierenden Modell wird ein

Calibration free (CF-LIBS) Modell entwickelt, um schnellstmöglich quantitative Ergebnisse der chemischen Konzentration im SG zu erlangen.

10. Im Kontext von Industrie 4.0 ist die Digitalisierung des Schweißprozesses unerlässlich. Im Zuge der Transformation zur Industrie 4.0 werden sensorische Analytik mit Prozessdatenerfassung und Produktionstechnologien intelligent und digital vernetzt. LIBS liefert in diesem Zusammenhang sehr wichtige Online-Feedback-Daten für kontrollierte und fehlerfreie Schweißprozesse und ermöglicht wertvolle Schweißüberwachungsinformationen für die zukünftige wissenschaftliche und industrielle Forschung.
11. Derzeit wird LIBS in der Forschung zur Detektion von Schweißfehlern eingesetzt. Außerdem konnten bereits erste in situ Messungen der chemischen Zusammensetzung von korrosionsbeständigen Stählen durchgeführt werden.
12. Studien haben gezeigt, dass die LIBS-Intensitäten mit der Probenoberflächentemperatur korrelieren, sodass die daraus berechneten Elektronentemperaturen proportional zur Probenoberflächentemperatur sind. Das Erstarrungsphänomen steht in direktem Zusammenhang mit der Temperatur im Schweißbad. Daher muss der Erstarrungsprozess - in Bezug auf die Temperatur - und damit die Phasenumwandlungen genau beobachtet werden. Im Vergleich zu den herkömmlichen Temperaturmessmethoden (Thermoelemente) bietet diese neue Technik einen wesentlichen Vorteil: zeit- und orts aufgelöste Temperaturmessungen zur Überwachung der Phasenumwandlungen ohne zusätzliche Ausrüstung.
13. Derzeit gibt es noch keine Literatur zur Messung der Oberflächentemperatur mithilfe der ermittelten Elektronentemperaturen mit LIBS. Anhand der mit LIBS erzeugten Elektronentemperaturdaten können die Abkühlkurven des erstarrenden SG aufgezeichnet und analysiert werden.

3. Zielsetzung und Vorgehensweise

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit ist die Überprüfung des WRC-1992 Diagramms hinsichtlich der vorhandenen und der vernachlässigten Legierungselemente und ihrer Auswirkungen auf die Cr_{Eq} und Ni_{Eq} . Daher sollen Auswirkungen verschiedener Materialzusammensetzungen auf den Ferritgehalt des SG von Duplexstählen untersucht werden. Weiterhin sollen verschiedene Messverfahren der Ferritanteile im SG miteinander verglichen werden. Die Vorhersagegenauigkeit des WRC-1992 Diagramms kann dann mit den gesammelten Ergebnissen abgeglichen und ein Verbesserungsvorschlag abgeleitet werden.

Weiterhin soll festgestellt werden, ob die quantitative Messung der chemischen Konzentrationen während des WIG-Schweißens von Duplexstählen mithilfe der laserinduzierten Plasmaspektroskopie möglich ist. Aus dem Kenntnisstand geht hervor, dass die spektroskopische Messung von schmelzflüssigen Metallen, mit LIBS grundsätzlich möglich ist. Mit dieser in situ Messung während des Schweißens kann das Abdampfen von Legierungselementen beobachtet und in weiteren Schritten entgegengewirkt werden. Eine Messung der chemischen Konzentrationen während des WIG-Schweißens von Duplexstählen wurde bisher nicht durchgeführt und stellt daher die Forschungslücke dar, die in dieser Arbeit behandelt werden soll.

Das genaue Austenit/Ferrit-Verhältnis und die chemischen Zusammensetzungen der modernen Duplexstähle bestimmen die mechanischen und technischen Eigenschaften des Werkstoffs. Schweißprozesse führen zu einem unausgewogenen Phasenverhältnis von Austenit/Ferrit und damit zu Veränderungen der chemischen Zusammensetzung des SG, was zu Materialversagen (Rissbildung), geringerer Duktilität und kritischen Festigkeitswerten führen kann. Aus diesen Gründen liefert die in situ Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des SG bei DSS relevante Informationen. Verglichen zu den bisher existierenden ex situ Verfahren, wie EDX bzw. Bildanalyse im Lichtmikroskop bietet LIBS eine zeit- und orts aufgelöste Technik, die in situ während des Schweißens Informationen zur chemischen Zusammensetzung liefert. Weiterhin müssen keine aufwändigen Probenvorbereitungen (Schleifen, Polieren, Vakuumatmosphäre) getroffen werden. Mit der neu entwickelten Online-Überwachungstechnik LIBS für DSS-Schweißnähte wird die Methode nicht nur erstmals eingesetzt und verwendet, sondern sie ermöglicht auch eine ideale in situ Analytik, sodass Schweißfehler wie bspw. Heißrisse vermieden werden können.

Um beispielsweise Störungen des Schweißplasmas bzw. Störungen durch Bewegung der Probe während des Schweißens zu eliminieren, soll ein multivariates Kalibriermodell entwickelt werden, welches die chemischen Konzentrationen der Hauptlegierungselemente zuverlässig vorhersagt. Außerdem wird ein CF-LIBS Modell entwickelt, welches ohne Kalibrierproben auskommt und die chemischen Konzentrationen quantitativ auswerten kann. Diese beiden Kalibriermodelle werden miteinander verglichen und evaluiert. Um die Kalibrierung zu validieren, werden die Ergebnisse der LIBS-Messmethode mit konventionellen Messmethoden der Materialwissenschaften verglichen. Dazu sollen Schweißnähte aus DSS erstellt und anschließend die chemische Zusammensetzung auf der Oberfläche analysiert werden.

Weiterhin zeigten Studien, dass die Probenoberflächentemperatur einen erheblichen Einfluss auf die Elektronentemperatur, des erzeugten LIBS-Plasmas auf der Probenoberfläche hat. Die LIBS-Intensitäten sind proportional zur Oberflächentemperatur. Es wurden bereits erfolgreich Schweißnahtfehler, bei Lichtbogenschweißprozessen mithilfe der Elektronentemperatur

detektiert und somit konnte der Schweißprozess überwacht werden. Die Erstarrung der DSS steht im direkten Zusammenhang mit der Abkühlgeschwindigkeit im Schmelzbad. Daher muss der Erstarrungsprozess - in Bezug auf die Temperatur - und damit die Phasenumwandlungen genau beobachtet werden. Aufgrund der Konvektion kann von den oberflächennahen Messungen mit LIBS auf das Volumen geschlossen werden. Anhand der mit LIBS erzeugten Elektronentemperaturdaten sollen die Abkühlungskurven des erstarrenden SG aufgezeichnet und analysiert werden. So lassen sich die Phasenumwandlungen während der Erstarrung des SG ohne zusätzliche Messungen beobachten. Im Vergleich zu den herkömmlichen Temperaturmessmethoden (Thermoelemente) bietet diese neue Technik einen wesentlichen Vorteil: Zeit- und orts aufgelöste Temperaturmessungen zur Überwachung der Phasenumwandlungen, sowie der Abkühlzeiten des SG ohne zusätzliche Ausrüstung.

Die Beantwortung der offenen Punkte gliedert sich in folgende Arbeitspakete:

- Fertigung von Schweißproben aus korrosionsbeständigen Duplexstählen
- Charakterisierung der GW und des Schweißzusatzwerkstoffs hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung und der metallografischen Beschaffenheiten
- Erstellung eines geeigneten Kalibriermodells zur quantitativen Messung der chemischen Konzentrationen sowohl online, während des Schweißprozesses als auch offline, nach dem Schweißprozess bzw. im GW
- Validierung der LIBS-Messergebnisse, mithilfe der konventionellen Messmethoden EDX und RFA
- Realisierung eines Messaufbaus und Durchführung von WIG-Umschmelzschweißungen von Duplexstählen mit und ohne Schweißzusatzwerkstoff. Gleichzeitige in situ Messung der chemischen Konzentrationen mithilfe von LIBS
- Konzeptionierung und Entwicklung einer Berechnungsmethode der Elektronentemperatur aus LIBS-Intensitäten und Ableitung der Abkühlrate der Schweißproben
- Untersuchung der mechanischen Eigenschaften und der metallografischen Beschaffenheiten der Schweißproben zur Charakterisierung ihres Erstarrungsverhaltens
- Vergleich der verschiedenen Messmethoden für die Quantifizierung der Phasen Ferrit und Austenit im SG von Duplexstählen
- Evaluation der gesamten Ergebnisse in Hinblick auf einen Änderungsvorschlag für das WRC-1992 Diagramms

4. Experimentelle Vorgehensweise

Dieses Kapitel behandelt die untersuchten Werkstoffe und beschreibt den Aufbau und Ablauf der Experimente. Aufbauend auf der Forschungsarbeit von Taparli [238] konnte der Versuchsaufbau für die, in dieser Arbeit zugrundeliegenden Fragestellungen weiterentwickelt werden. Zunächst werden die analysierten Werkstoffe vorgestellt, gefolgt von der Darstellung des Versuchsaufbaus. Zusätzlich werden die ausgewählten Spektren der Elemente erörtert und die Theorie der Elektronentemperatur-Berechnung vorgestellt. Zum Abschluss werden die Analyseverfahren erläutert, die zur werkstofflichen Charakterisierung und zur Untersuchung diverser Einflussfaktoren auf das Mikrogefüge genutzt wurden.

4.1 Werkstoffe und Charakterisierung

Aufgrund der hohen Festigkeit, gepaart mit guter Korrosionsbeständigkeit und des häufigen Einsatzes in der Industrie, besonders im Behälter- und Anlagenbau wurde in dieser Arbeit der Standard Duplex EN 1.4462 untersucht. Zusätzlich sollte auch die ressourcenschonende Alternative, der Lean Duplex EN 1.4162 untersucht werden. Die wichtigsten mechanischen Eigenschaften der Stähle sind in Tabelle 7 dargestellt [15].

Tabelle 7: Mechanische Eigenschaften nach [15] der untersuchten Werkstoffe 1.4462 und 1.4162.

Eigenschaft	EN 1.4462	EN 1.4162
0,2 % Dehngrenze $R_{p0,2}$ (MPa)	min. 500	min. 480
Zugfestigkeit R_m (MPa)	700 - 950	680 - 900
Bruchdehnung A	min. 20 %	min. 30 %

Um die Schweißversuche realitätsnah durchzuführen, wurde ein Schweißzusatzwerkstoff, 1.4550 verwendet. Die chemische Zusammensetzung der verwendeten Werkstoffe ist in Tabelle 8 dargestellt. Gemessen wurde diese mittels OES. Die Referenzwerte sind der Norm DIN EN 10088 [14] entnommen. Sie stellen die maximal zulässigen Konzentrationen der chemischen Elemente dar. Alle verwendeten Werkstoffe liegen innerhalb der geforderten Werte aus der Norm.

Tabelle 8: Chemische Zusammensetzung der verwendeten GW 1.4462 und 1.4162, sowie des Schweißzusatzwerkstoffs 1.4550.

Chemisches Element	1.4462 (Gew.-%)	Referenz [14] 1.4462 (Gew.-%)	1.4162 (Gew.-%)	Referenz [14] 1.4162 (Gew.-%)	1.4550 (Gew.-%)	Referenz [14] 1.4550 (Gew.-%)
C	0,02	0,03	0,02	0,04	0,05	0,08
Si	0,32	1,00	0,60	1,00	1,80	1,00
Mn	1,68	2,00	4,95	4,0-6,0	1,12	2,00
P	0,03	0,04	0,03	0,04	0,02	0,05
S	<0,002	0,02	<0,002	0,02	<0,002	0,02
N	0,19	0,10-0,22	0,25	0,20-0,25	0,02	k.A.
Cr	22,65	21,0-23,0	21,94	21,0-22,0	18,70	17,0-19,0
Ni	5,79	4,50-6,50	1,54	1,35-1,90	9,71	9,0-12,0
Mo	2,97	2,50-3,50	0,31	0,10-0,80	0,06	k.A.
Cu	0,26	k.A.	0,20	0,10-0,80	0,07	k.A.
Nb	0,03	k.A.	0,03	k.A.	0,62	1,00
Fe	Basis	Basis	Basis	Basis	Basis	Basis

Zur Bestimmung der Phasenanteile von Austenit und Ferrit im GW, sowie zur Überprüfung von Ausscheidungen wurden die GW 1.4462 und 1.4162 metallografisch analysiert. Auch die Schweißproben, die mit den PVD-Beschichteten (engl. Physical Vapor Deposition) Schweißzusatzwerkstoffen geschweißt wurden, wurden metallografisch (zerstörend) sowie zerstörungsfrei untersucht, um die Phasenanteile von Ferrit und Austenit zu analysieren. In Abbildung 10 sind lichtmikroskopische Aufnahmen der Proben dargestellt. Erkennbar ist die gleichmäßige Phasenverteilung von Austenit und Ferrit, sowie die Gefügeorientierung (horizontal). Mithilfe bildanalytischer Methoden (Matlab-basierte Software der BAM Berlin) wurden die Volumenanteile der Phasen ermittelt. Das vorliegende Lean Duplex-Gefüge des 1.4162 hat einen Austenitanteil von 58 vol.-% und einen δ -Ferritanteil von 42 vol.-%. Das vorliegende Standard Duplex-Gefüge hat einen Austenitanteil von 44 vol.-% und einen δ -Ferritanteil von 56 vol.-%. Zusätzlich wurde mit dem Fischerscope® MMS der Firma Helmut Fischer GmbH, Sindelfingen, Deutschland die Ferrit Nummer (FN) ermittelt. Das vorliegende Lean Duplex-Gefüge hat eine FN von 49 und das Standard Duplex-Gefüge eine FN von 55. Laut der Norm DIN EN ISO 17781 [86] werden Ferrit-Volumenanteile von 35-60 % im GW vorgeschrieben, um die optimalen mechanischen Eigenschaften und Korrosionseigenschaften der Duplexstähle zu gewährleisten. Ausscheidungen bzw. Auffälligkeiten im Gefüge lagen nicht vor.

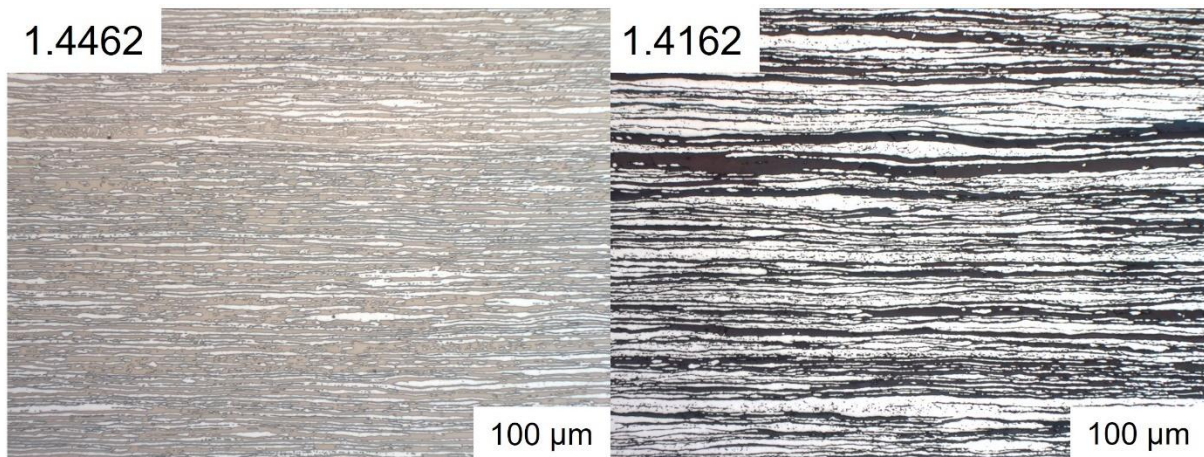


Abbildung 10: Lichtmikroskopische Aufnahme der Gefügebestandteile Austenit (hell) und Ferrit (dunkel) in den GW 1.4462 und 1.4162, geätzt mit Beraha II.

Weiterhin wurden RFA-Analysen zur Werkstoffcharakterisierung durchgeführt. Das System hatte eine Polykapillarlinse, mit einer Spotgröße von $D_s = 20 \mu\text{m}$. Das Anodenmaterial war Rhodium. Während der gesamten Messung herrschte ein Druck von $p = 30 \text{ mbar}$ und der Messpunkt hatte einen Durchmesser von $D = 20 \mu\text{m}$.

Die REM- und EDX-Untersuchungen wurden an einem LEO Gemini 1530VP von der Firma Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland durchgeführt. Installiert ist eine Schottky-Feldemissionskathode. Dieser Kathodentyp ermöglicht einen guten Kompromiss zwischen Präzision des Elektronenstrahls und einer hohen Elektronenausbeute, ähnlich einer Wolfram-Glühkathode [239]. Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden eine Spannung von $U = 20 \text{ kV}$ und ein Arbeitsabstand von $x = 10 \text{ mm}$ gewählt. Als EDX-Detektor diente ein XFlash Detector 5030 von der Firma Bruker, Billerica, USA.

4.2 Realisierung des Versuchsaufbaus

In dieser Arbeit wird ein LIBS-System genutzt, um in situ, während des WIG-Schweißens von Duplexstählen chemische Konzentrationen zu ermitteln. Die Messung wird in unmittelbarer Nähe des Schweißbrenners und innerhalb des Schmelzbads durchgeführt. Zum besseren Verständnis ist eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus in Abbildung 11 erkennbar. Der Grundaufbau dieses LIBS-Systems (Laser, Spektrometer und Detektor) wurden bereits in der Forschungsarbeit von Taparli genutzt [238]. Um die in situ Messungen zu realisieren, wurde der LIBS-Laser und die Lichtsammeloptiken im gleichen Strahlengang verbaut. Der Laser ist um 20° zur Oberflächennormalen geneigt und mit einer Fokussierlinse (Brennweite 300 mm) auf die Oberfläche der Probe fokussiert.

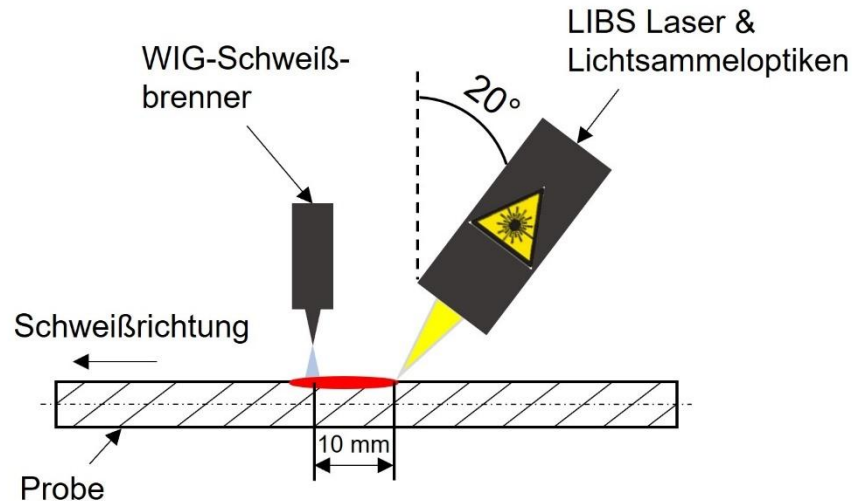


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus. Aufbauend auf der Forschungsarbeit von Tapani [238].

Im gleichen Strahlengang ist eine weitere fokussierlinse (Brennweite 10 mm) verbaut, die die emittierte Strahlung über ein Glasfaserkabel an das Spektrometer leitet. Der Abstand zwischen WIG-Schweißbrenner und LIBS-Laser beträgt ca. $x = 10$ mm. Wegen der zusätzlichen elektromagnetischen Strahlung des Schweißplasmas wurden im Strahlengang des Lasers UV-Filter verbaut. Diese sollen die Störungen auf das resultierende Spektrum minimieren. Eine gleichmäßige und störungsfreie axiale Bewegung der Probe wurde mithilfe eines Schrittmotors realisiert. Dadurch konnte die Schweißgeschwindigkeit genauestens eingestellt werden. Der reale Versuchsaufbau ist in Abbildung 12 dargestellt. Die Temperatur im Schmelzbad wurde mittels Pyrometer, der Firma Advanced Energy gemessen.

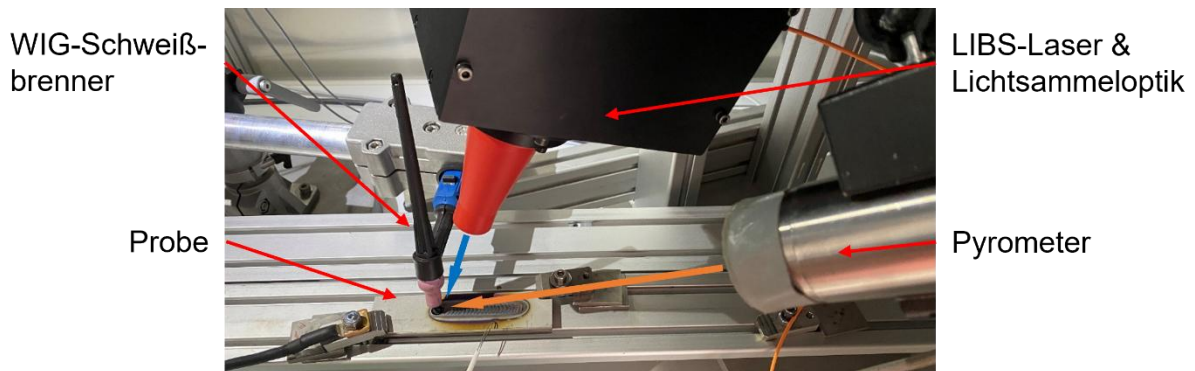


Abbildung 12: Foto des Versuchsaufbaus. Eingezeichnet sind die Strahlengänge des Lasers und des Pyrometers.

4.2.1 Schweißquelle

Die Schweißquelle, die für die experimentellen Versuche dieser Arbeit genutzt wurde, ist eine industriell eingesetzte WIG-Lichtbogenschweißquelle der Firma Castolin Eutectic, Kriftel, Deutschland (CastoTIG 1611 DC). Die Schweißstromquelle arbeitet mit Gleichstrom und die Wolframelektrode ist kathodisch gepolt. Außerdem wurde ein WIG-Schweißbrenner, mit einer reinen Wolframelektrode, mit $D = 1,6$ mm Durchmesser verwendet. Der Abstand der Spitze zum Werkstück betrug $x = 2$ mm. Mithilfe von Regelmechanismen konnte an der

Schweißstromquelle der Schweißstrom eingestellt werden. Über eine entsprechende Schnittstelle konnte, mit einer Auswertesoftware, der Schweißstrom und die Schweißspannung während des gesamten Schweißprozesses überwacht werden. Systematische Vorversuche ermöglichten es, optimale Schweißparameter für die durchgeführten Versuche zu eruiieren. Als Schutzgas wurde reines Argon (Argon 5.0), mit einem Volumenstrom von 10 L/min eingesetzt. Durch die genannte Linearführung (Kapitel 4.2), konnten reproduzierbare Schweißversuche, mit definierten Start- und Endpunkten sowie Schweißgeschwindigkeiten durchgeführt werden.

Die Wärmemenge, die in das Material eingebracht wurde, wurde mittels Streckenenergie definiert. In (4.1) ist die Formel zur Berechnung der Streckenenergie E_s dargestellt. U ist die Lichtbogenspannung während des Schweißens, I ist der Schweißstrom und v_w ist die Schweißgeschwindigkeit.

$$E_s = \frac{U \cdot I}{v_w} \quad (4.1)$$

Während des Schweißens konnte eine Spannung von $U = 13,0 \text{ V}$ und ein Schweißstrom von $I = 154,5 \text{ A}$ gemessen werden. Mithilfe der variierenden Schweißgeschwindigkeit kann daraus eine Streckenenergie errechnet werden.

4.2.2 LIBS-Aufbau

Wie in Kapitel 2.1.2 aufgeführt, besteht der LIBS-Aufbau aus drei verschiedenen Hauptkomponenten. In diesem Kapitel werden die eingesetzten LIBS-Instrumente näher erläutert.

Laserstrahlquelle

Der verwendete LIBS-Laser ist ein gepulster Nd:YAG Laser, mit einer Fundamentalwellenlänge von 1064 nm der Firma Quantel (Quantel CFR 200). Die maximale Pulsenergie lag bei $E_{pmax} = 200 \text{ mJ}$ und die Pulsbreite bei $PW = 9 \text{ ns}$. Die Pulsrate lag bei $PRF = 15 \text{ Hz}$. Mit einem LIBS-Controller der Firma LTB Lasertechnik Berlin GmbH und einer Schnittstelle zum PC konnte die Laserstrahlquelle aktiviert und die Laserleistung eingestellt werden. Der gesamte Messaufbau wurde von der Firma LTB Lasertechnik Berlin GmbH bereitgestellt.

Spektrometer

Für die, in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurde ein Echelle-Spektrometer (Aryelle 200) der Firma LTB Lasertechnik Berlin GmbH verwendet. Mit diesem Spektrometer lassen sich Wellenlängenbereiche von $\lambda = 220 - 800 \text{ nm}$, also sowohl Wellenlängen im UV-Bereich als auch im Nahinfrarot-Bereich analysieren. Die Brennweite lag bei $f = 200 \text{ mm}$ und die spektrale Auflösung bei $s_a = 24 - 90 \text{ pm}$. Mittels einer integrierten Quecksilberlampe wurde eine Wellenlängenkalibrierung vor jeder Messreihe durchgeführt.

Detektor

Zur zeitaufgelösten Messung der LIBS-Signale wurde der Andor iStar ICCD-Detektor, der Firma Oxford Instruments genutzt. Die Pixelgröße beträgt $p_x = 13 \text{ }\mu\text{m}$ und die aktive

Pixelfläche 1024 x 1024. Da die LIBS-Plasmen nur eine sehr kurze Lebensdauer haben ($< 50 \mu\text{s}$ [146]), ermöglichen ICCD-Detektoren, mit ihrer hohen Zeitauflösung und der flexiblen Belichtungszeit t_{Gate} (engl. Gate width) eine wesentlich präzisere Messung als CCD-Detektoren [240]. Die Informationen wurden an die PC-Einheit übertragen und die Einstellungen der Messeinheit wurden mit der Software Sophi, der Firma LTB Lasertechnik Berlin GmbH gesteuert.

Zusätzlich wurden in dieser Arbeit LIBS-Mappings durchgeführt. Das LIBS-Setup für diese Anwendung war ein kommerzielles System der Firma Secopta Analytics GmbH, Berlin, Deutschland. Der Laser ist ein gepulster Nd:YAG-Laser, mit $\lambda = 1064 \text{ nm}$ und einer Pulsrate $\text{PRF} = 400 \text{ Hz}$. Die Energie pro Puls lag bei $E_p = 1 \text{ mJ}$ und der Messpunkt-Durchmesser lag bei $D = 100 \mu\text{m}$. Es wurden 10 Messungen pro Spektrum im Spektralbereich von 250 – 418 nm durchgeführt. Die Messungen wurden unter He-Schutzgas durchgeführt.

4.2.3 Qualitative und quantitative Datenanalyse

Aus den Atomemissionsspektren der LIBS-Analysen können Informationen über die Zusammensetzung der Probe, sowohl qualitativ als auch quantitativ, bei vorheriger Kalibrierung gewonnen werden.

Spektren- und Linienauswahl

Zur Untersuchung des Schweißprozesses und zur quantitativen Analyse der chemischen Zusammensetzung müssen entsprechende Linien der interessanten Elemente ausgewählt werden. Die Linien werden im LIBS-Spektrum ausgewählt. Abbildung 13 zeigt ein exemplarisches Spektrum eines Duplexstahls 1.4462. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur. Gekennzeichnet sind die Elemente Mn und Fe.

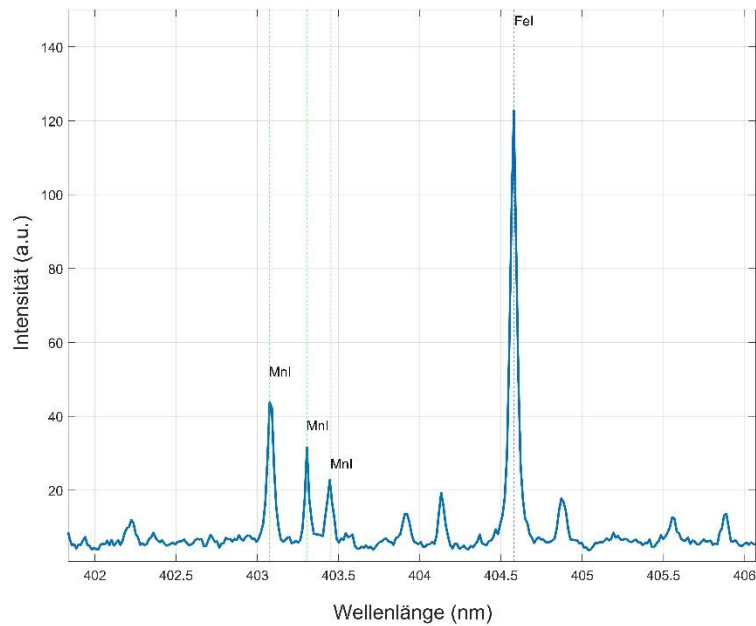


Abbildung 13: Exemplarisches LIBS-Spektrum eines 1.4462 mit gekennzeichneten Element-Linien Mn und Fe.

Zur Auswahl der Linien im LIBS-Spektrum gibt es einige Kriterien, die berücksichtigt werden müssen: Eine gute spektrale Sichtbarkeit, eine minimale spektrale Interferenz und eine geringe Selbstabsorption. In Tabelle A.1 sind die ausgewählten Elementlinien, mit zugehörigem ionischem Zustand abgebildet.

Kalibriermodelle

In dieser Arbeit wurde sowohl ein multivariates Kalibriermodell, basierend auf Referenzmaterialien als auch ein kalibrationsfreies Modell (CF) für die chemische Analyse genutzt. Basierend auf Referenzmaterialien wurde ein PLS-Modell erstellt. Zu diesem Zweck wurden 42 zertifizierte Referenzmaterialien der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM Deutschland) verwendet. Diese haben die gleiche Werkstoff-Matrix, wie die untersuchten Proben, unterscheiden sich jedoch in der chemischen Konzentration. Die chemischen Konzentrationen der verwendeten Referenzmaterialien sind in Tabelle A.2 dargestellt. In Veröffentlichungen [241-243] zeigte sich, dass das PLS-Modell zuverlässig ist und unempfindlich gegen äußere Störeinflüsse (bspw. Schweißplasma). Weiterhin wurde ein CF-LIBS Modell für die quantitative chemische Analyse entwickelt. Für dieses Vorhaben musste vorerst eine Kalibration der Intensitäten des LIBS-Spektrometers durchgeführt werden. Dazu wurde eine kalibrierte Standard-Lichtquelle der Firma Avantes Niederlande genutzt. Das Spektrum der Lampe wurde mit einem Savitzky-Golay Filter geglättet und mithilfe absoluter Intensitätswerte linear auf das verwendete LIBS-Spektrometer interpoliert. Abbildung 14 (a) zeigt die Kalibrierfunktion der Avantes Lichtquelle und Abbildung 14 (b) zeigt das ursprüngliche LIBS-Spektrum (rot) eines 1.4462 und das korrigierte Spektrum mithilfe der kalibrierten Intensitäten (blau).

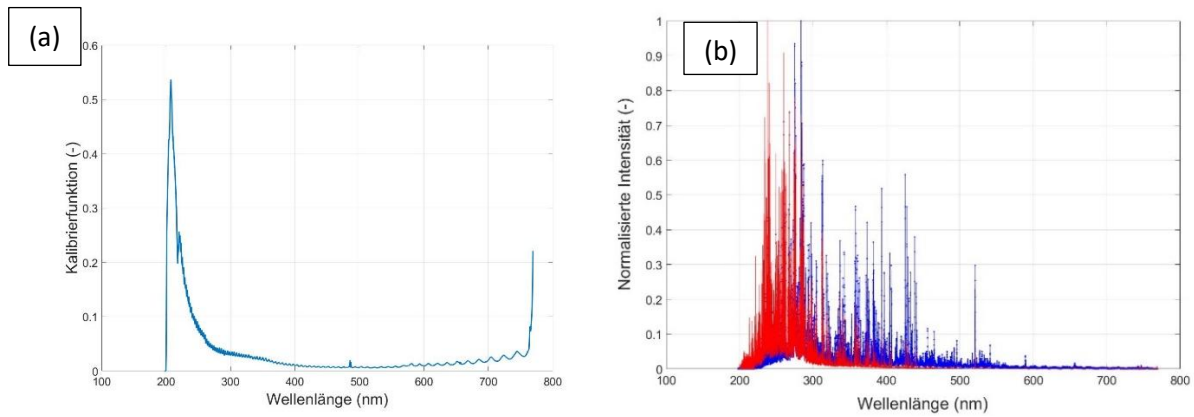


Abbildung 14: (a) Kalibrierfunktion der Avantes Lichtquelle. (b) Mithilfe der Kalibrierfunktion korrigiertes Spektrum (rot) und reales LIBS-Spektrum (blau) eines 1.4462.

In der CF-LIBS werden die integrierten Linienintensitäten aus dem Spektrum extrahiert und zur Schätzung der Elektronentemperatur und -dichte genutzt. Die aufgenommenen Spektren wurden entrauscht, mithilfe des Savitzky-Golay Filter geglättet und mittels Lucy-Richardson Algorithmus entfaltet. Der ausführliche Ablauf ist in [193] beschrieben. Das entrauschte und geglättete Spektrum ist beispielsweise in Abbildung 14 (b), in blau erkennbar.

Auswertung der Elektronentemperatur

Wie in Kapitel 2.1.4 beschrieben, werden die Elektronentemperaturen während des Schweißens, mithilfe der Boltzmann Plot Methode ausgewertet. Genaue Beschreibungen und Herleitungen der Gleichungen sind in [226] zu finden. Die Elementlinien, die hierfür gewählt wurden, sind in Tabelle A.1 abgebildet. Für die Korrelation, mit der Oberflächentemperatur wurden die Oberflächentemperaturen, mit einem Pyrometer (vgl. Abbildung 12), kontaktlos gemessen. Für jeden Messpunkt wurde ein Boltzmann Plot erstellt und die Elektronentemperatur ausgewertet. Während der Messreihe wurde die t_{delay} des Detektors und die t_{Gate} des Detektors einzeln variiert. So konnte die Elektronentemperatur als Funktion der t_{delay} und t_{Gate} während des Schweißens und Abkühlens der Probe ausgewertet werden.

4.3 Untersuchungen zum Phasenverhältnis und Validität des WRC-1992 Diagramms

Das übergeordnete Ziel der Arbeit ist es, das WRC-1992 Diagramm auf Gültigkeit für Duplexstähle zu prüfen und den Einfluss einzelner Legierungselemente auf den Ferritgehalt des SG zu analysieren. Dazu wurden diverse Experimente durchgeführt und in diesem Kapitel erläutert.

4.3.1 PVD-Beschichtung des Schweißzusatzwerkstoffs

Zur Untersuchung des Einflusses einzelner Legierungselemente auf das Mikrogefüge der Duplexstähle, wurden Dünnschichten mittels PVD-Beschichtung (Magnetronspütern) auf den Schweißzusatzwerkstoff aufgetragen. Dies wurde an einer CemeCon CC800/9 Custom (CemeCon Ag, Würselen, Deutschland), mit sechs Kathoden, an dem Institut für Schweißtechnik und Trennende Fertigungsverfahren der TU Clausthal durchgeführt. Die Beschichtungsanlage ist in Abbildung 15 (a) dargestellt. Das Verfahren und der Ablauf der Beschichtung sind ausführlich in [244-246] beschrieben. Zusätzliche Elemente, die zur Beschichtung ausgewählt wurden, waren Si, Mn, Ni, C, Cu sowie Nb. Diese Elemente wurden ausgewählt, da sie entweder in der Berechnungsgrundlage der Cr_{Eq} und Ni_{Eq} enthalten sind oder ferrit- bzw. austenitstabilisierende Elemente sind. Um zwei Schichtdicken zu erhalten, wurden zwei unterschiedliche Beschichtungsdauern gewählt. Die Beschichtungsdauer korreliert mit der resultierenden Schichtdicke. In Abbildung 15 (b) ist eine lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschliffs des Schweißzusatzwerkstoffs, mit aufgebrachtener Cu-Schicht dargestellt. Die Beschichtungsdauer lag bei $t = 6$ h. Alle Elemente wurden 2 h bzw. 6 h beschichtet. Eine Ausnahme gab es bei Mn. Dort wurde aufgrund von Haftproblemen auf der Oberfläche des Schweißzusatzwerkstoffs 10 h bzw. 30 h beschichtet.

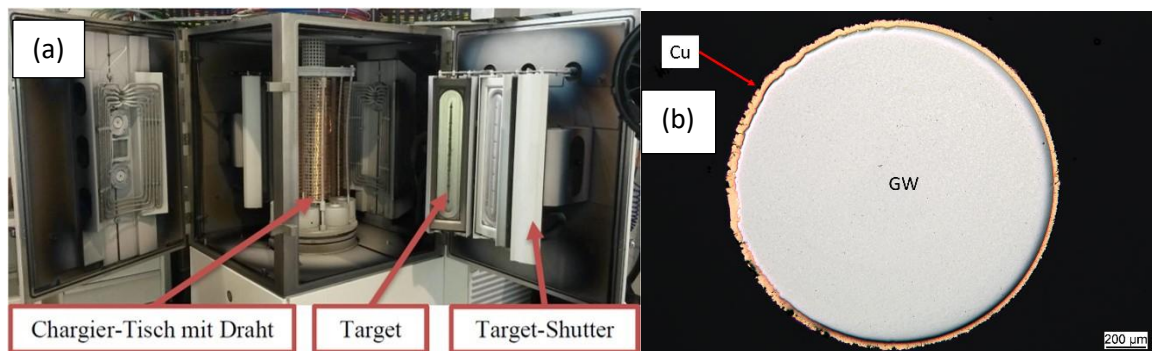


Abbildung 15: (a) Beschichtungsanlage (Magnetronspütern) mit Schweißzusatz und Beschichtungsmaterial (Target) des Instituts für Schweißtechnik und Trennende Fertigungsverfahren der TU Clausthal [244]; (b) Querschliff eines Schweißzusatzwerkstoffs, beschichtet mit Cu für 6h (lichtmikroskopische Aufnahme).

Mithilfe der lichtmikroskopischen Aufnahmen (wie Abbildung 15 (b)) konnte die tatsächliche Schichtdicke und damit auch der resultierende Zusatz zur Gesamtkonzentration berechnet werden. Die Ergebnisse der PVD-Beschichtung sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9 Beschichtete Elemente auf dem Schweißzusatzwerkstoff, mit zugehöriger Angabe der Dauer, Schichtdicke, berechneter Zusatz und resultierender Gesamtkonzentration.

Kurzbezeichnung	Legierungselement	Beschichtungsdauer (h)	Schichtdicke (μm)	Berechneter Zusatz (Gew.-%)	Gesamtkonzentration (Gew.-%)
347+0,03C	C	2	0,4	0,03	0,08
347+0,2C	C	6	3,0	0,2	0,3
347+0,9Cu	Cu	2	3,3	0,9	1,0
347+2,8Cu	Cu	6	10,0	2,8	2,9
347+0,3Mn	Mn	10	1,3	0,3	1,4
347+0,7Mn	Mn	30	2,9	0,7	1,8
347+0,7Nb	Nb	2	2,4	0,7	1,3
347+1,9Nb	Nb	6	7,2	1,9	2,6
347+0,3Ni	Ni	2	1,1	0,3	10,0
347+0,7Ni	Ni	6	2,5	0,7	10,4
347+0,05Si	Si	2	0,7	0,05	1,8
347+0,1Si	Si	6	1,4	0,1	1,9

4.3.2 Messung der Phasenverteilung von Austenit und Ferrit

Die Schweißproben wurden unter dem Lichtmikroskop untersucht und die Phasenverteilung konnte mittels einer Matlab-basierten Bildanalysesoftware ausgewertet werden. Dazu wurden diese mit konventionellen Methoden bis auf $1\ \mu\text{m}$ (Korngröße) geschliffen und poliert und anschließend in einer Oxid-Suspension der Firma Struers Kopenhagen, Dänemark poliert. Anschließend wurden die Querschliffe nass geätzt, mit dem Farbätzmittel Beraha II (1 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ auf 100 ml Stammlösung aus 48 g NH_4HF_2 + 800 ml H_2O + 400 ml HCl). Für jeden Querschliff wurden 15 Bilder zur Auswertung der Phasenverteilung aufgenommen.

Für die zerstörungsfreien Messungen der Ferritvolumenanteile wurde die Oberfläche der Schweißnähte mit SiC-Schleifpapier nass geschliffen (bis P500, Korngröße ca. $5\ \mu\text{m}$). Die durchgeführten XRD-Messungen wurden mit einem Xstress Robot System der Firma Stress-tech Oy, Vaajakoski, Finnland durchgeführt. Abbildung 16(a) zeigt das XRD-Messsystem, das hier verwendet wurde. In Abbildung 16(b) ist eine installierte Duplex-Schweißprobe dargestellt (markiert mit rotem Pfeil). Für jede Phase wurden zwei Interferenzlinien mit $\text{Cr-K}\alpha$ als Strahlung bestimmt. Diese waren $\gamma\text{-Fe } 200$ und $\gamma\text{-Fe } 220$ für Austenit und $\alpha\text{-Fe } 200$ und $\alpha\text{-Fe } 211$ für Ferrit. So wurden insgesamt vier Intensitätsverhältnisse für die Auswertung erzeugt. Die Tiefenauflösung der XRD-Messungen beträgt ca. $z = 5\ \mu\text{m}$.

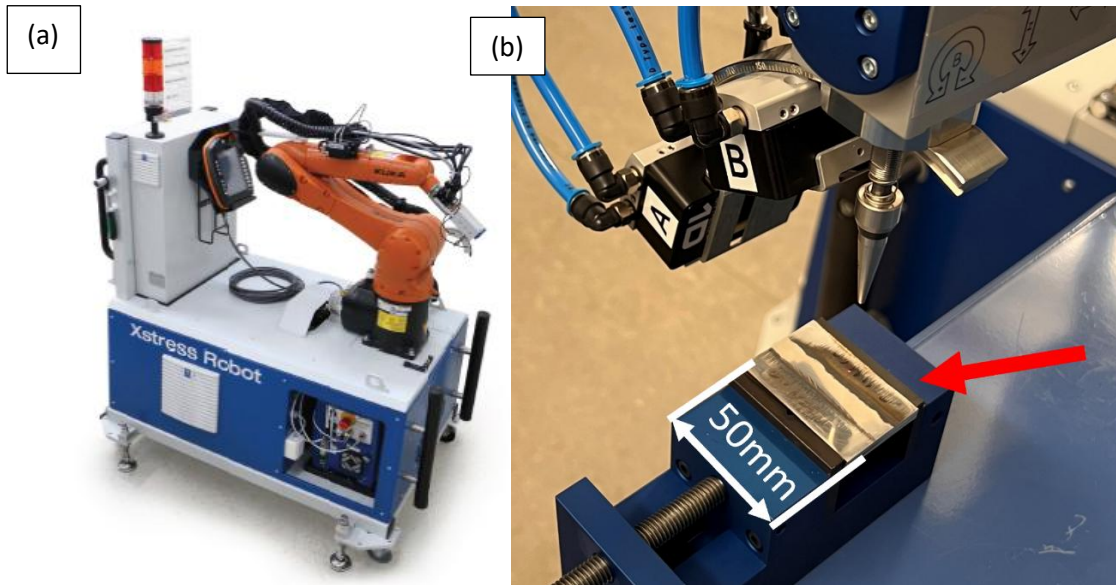


Abbildung 16: (a) Verwendetes XRD-Messsystem Xstress Robot System. (b) Duplex Schweißprobe im eingebauten Zustand, für die XRD-Messungen (markiert mit rotem Pfeil).

Im nächsten Schritt wurden die gleichen Proben, an derselben Stelle mithilfe des Fischerscope®, in Anlehnung an die Norm EN ISO 8249 [247] vermessen. Nach der Norm muss jede Schweißnaht eben geschliffen werden. Pro Schweißnaht wurden sechs Messpunkte realisiert. Für jeden Messpunkt wurden fünf Messungen durchgeführt und der höchste Wert der FN wurde dann als Ergebnis des Messpunkts genutzt. Eine Spule erzeugt ein magnetisches Wechselfeld, das im Duplexstahl einen Wirbelstrom auslöst, sodass die Wirbelstromdichte gemessen werden kann. Diese wird, mit zuvor kalibrierten Messwerten verglichen. Schließlich ergibt sich eine charakteristische FN für die untersuchte Probe. Die Tiefenauflösung beträgt ca. $z = 1$ mm.

Weiterhin wurde die FN mithilfe des Gefügediagramms WRC-1992 berechnet. Basierend auf den chemischen Zusammensetzungen des GW und des Schweißzusatzwerkstoffs kann die Mikrostruktur des SG vorhergesagt werden. Tabelle 6 zeigt die Berechnungsgrundlagen. Mithilfe von (4.2) und (4.3) können Cr_{Eq} und Ni_{Eq} berechnet werden. Die chemischen Zusammensetzungen sind dort in Gew.-% einzusetzen. Die Aufmischung des GW während des Schweißens wurde zu 95 % angenommen.

$$Cr_{Eq} = Cr + Mo + 0,7Nb \quad (4.2)$$

$$Ni_{Eq} = Ni + 35C + 20N + 0,25Cu \quad (4.3)$$

4.3.3 Fertigung von Dilatometerproben

Kontrollierte Abschreckversuche sollen einen Einblick über den Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf die Schweißnahtmikrostruktur geben. Dazu wurden jeweils drei Dilatometerproben aus der Schweißnaht der Duplex-Proben hergestellt. Diese wurden längs aus der Schweißnaht entnommen. Die $t_{12/8}$ -Zeit der drei Proben, also die Zeit zum Abkühlen von 1200°C auf 800°C wurde variiert. Gewählt wurden $t_{12/8} = 4$ s, $t_{12/8} = 52$ s, $t_{12/8} = 77$ s. Abbildung 17 zeigt die

technische Zeichnung, mit den geometrischen Maßen der Dilatometerproben (Maßangaben in mm).

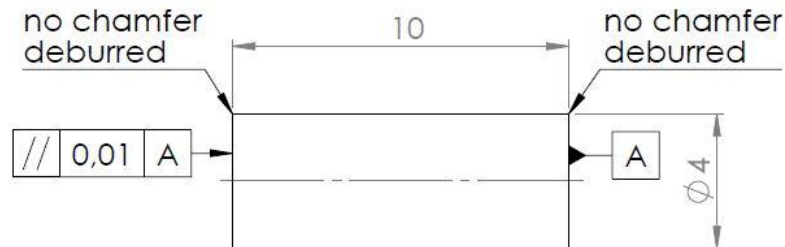


Abbildung 17: Geometrie der angefertigten Dilatometerproben (Maßangaben in mm).

4.3.4 Zugversuche und Härtemessungen

Zur Analyse der mechanischen Kennwerte wurden unter Anderem Zugversuche durchgeführt. Diese wurden an einer PSA 40 kN der Firma Carl Schenck AG (Darmstadt, Deutschland) durchgeführt. Der Kraftbereich liegt statisch bei $F = \pm 40$ kN. Die Maschine ist kalibriert nach DIN EN ISO 7500-1:2018 [248] und DIN EN ISO 9513:2013 [249]. Zusätzlich wurde ein Extensiometer zur Dehnungsmessung verwendet. Dabei handelt es sich um das Model 2620-601, der Firma Instron GmbH (Darmstadt, Deutschland). Auch das Extensiometer wurde kalibriert nach [249].

Um die Härteverteilung in der Schweißnaht und der WEZ abzuschätzen, wurden Oberflächen-Härtemessungen an Querschliffen der Schweißproben durchgeführt. Dies wurde mittels UCI-Verfahren (engl. Ultrasonic Contact Impedance), in Anlehnung an die DIN 50159-1 [250] durchgeführt. Die Messungen wurden an den geätzten Proben, mit einem UT-200 der Firma BAQ GmbH (Braunschweig, Deutschland) realisiert. Als Prüflast wurde sowohl HV1 als auch HV0,1 genutzt, mit einer Ortsauflösung von $x = 0,1$ mm. Die Eindrücke verblieben $t = 0,5$ s im Material.

5. Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel erörtert zunächst die aufgestellten LIBS-Kalibriermodelle und die verschiedenen Vor- und Nachteile. Anschließend können die erzielten quantitativen Ergebnisse, der chemischen Zusammensetzung im SG mithilfe konventioneller Messmethoden validiert und die in situ Anwendung während des Schweißens durchgeführt werden. Mechanische Prüfverfahren, sowie metallografische Untersuchungen zeigen den Einfluss der Schweißparameter auf die

Schweißnahtmikrostruktur der Duplexstähle. Schließlich werden die Ergebnisse der Ferrit-Messungen gegenübergestellt und die Validität des WRC-1992 Diagramms geprüft.

5.1 Konstruktion der genutzten Kalibriermodelle

In dieser Arbeit wurde für die quantitative Analyse der chemischen Zusammensetzungen sowohl ein PLS-Modell auf Basis von Referenzmaterialien genutzt als auch die CF-LIBS, ohne Referenzmaterialien. Die Genauigkeit und der Vergleich dieser Modelle werden in diesem Kapitel eruiert.

5.1.1 PLS-Modell

Mithilfe von 42 Referenzmaterialien der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung konnte ein PLS-Modell für relevante Legierungselemente der Duplexstähle aufgestellt werden. Zunächst ist es erforderlich, die optimale Anzahl an Faktoren zu ermitteln, um eine Überanpassung durch eine übermäßige Anzahl von Faktoren vorzubeugen. Eine Überanpassung würde zu ungültigen Ergebnissen der Analyse führen. Die Kreuzvalidierung wird genutzt, um das optimale Minimum des RMSEC (Root Mean Square Error) in Bezug auf die Anzahl der Faktoren während der Validierung zu identifizieren. Bei der Kalibrierung wird ein kontinuierlicher Abfall von RMSEC mit zunehmender Anzahl der Faktoren beobachtet. Das Minimum dieser Kurve gibt die optimale Anzahl der Faktoren an. Zur Vergleichsanalyse werden die Kenngrößen R^2 und RMSEC erfasst. In Tabelle 10 sind die zugehörigen Kenngrößen R^2 und RMSEC für die Elemente des PLS-Modells abgebildet. Weiterhin zeigt Abbildung 18 die Korrelationsdarstellung des PLS-Modells für die verschiedenen Legierungselemente. Anhand der Kenngrößen in Tabelle 10 und der Korrelationsdarstellungen aus Abbildung 18 kann das PLS-Modell als gut und passend für die Messaufgaben bewertet werden. Mithilfe von vergleichenden Untersuchungen mit konventionellen Messmethoden kann die Zuverlässigkeit und die Validität der Ergebnisse analysiert werden. Dies soll in folgenden Kapiteln erläutert werden.

Tabelle 10 Übersicht der Kenngrößen R^2 und RMSEC des PLS-Modells für die Hauptlegierungselemente.

Element	R^2	RMSEC
Cr	0,983	0,134
Ni	0,997	0,093
Mn	0,912	0,100
Si	0,894	0,127
Mo	0,986	0,131

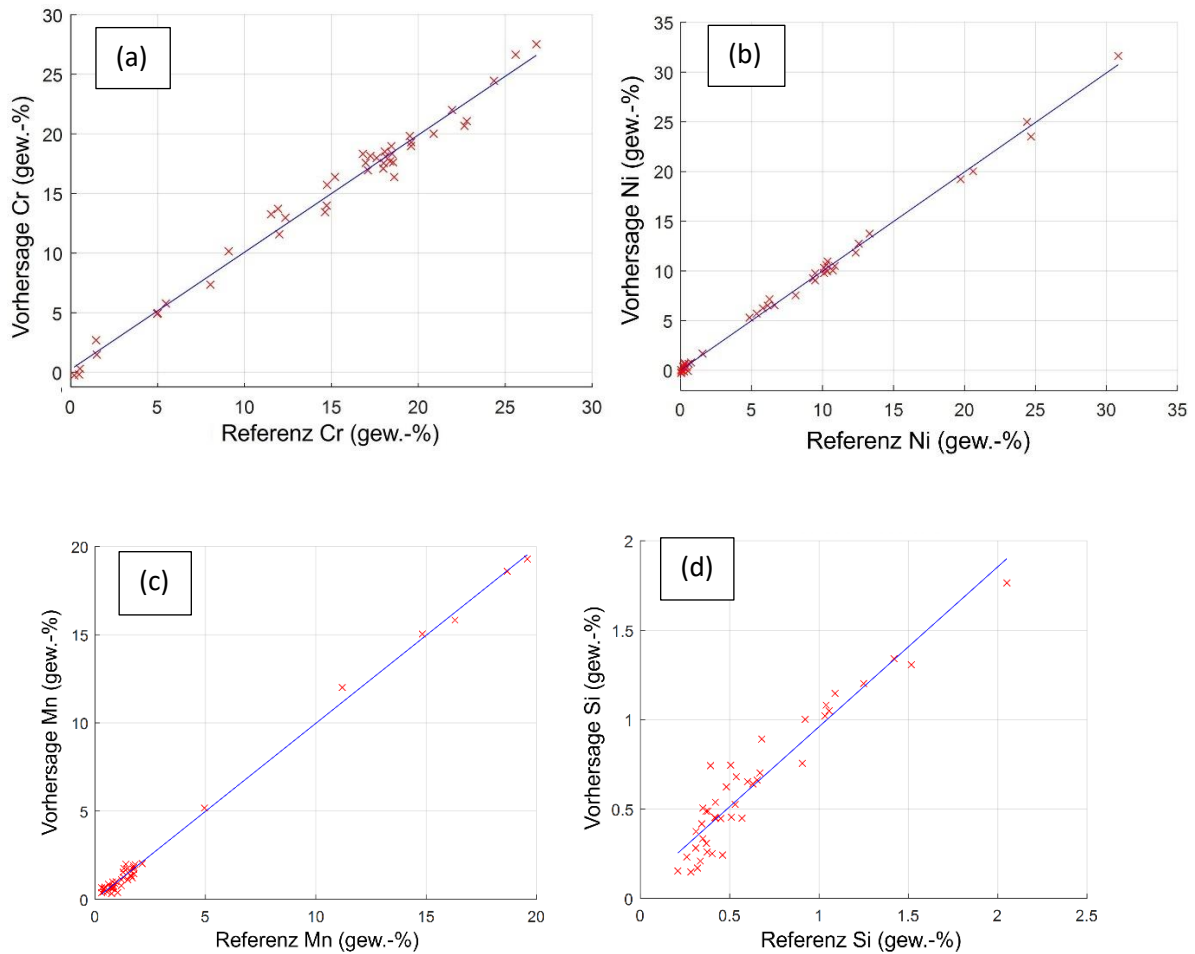


Abbildung 18: Korrelationsdarstellungen des PLS-Modells für (a) Chrom, (b) Nickel, (c) Mangan und (d) Silizium.

5.1.2 CF-LIBS Modell

Zur Abschätzung der Elektronentemperatur müssen Saha-Boltzmann Plots (SBP) erstellt werden. Für die wichtigsten Elemente, die auch im PLS-Modell berücksichtigt wurden, sind in Abbildung 19 die SBP dargestellt. Die Messungen wurden auf einer Probe aus Duplexstahl 1.4462, bei Raumtemperatur durchgeführt. Da das Matrix-Element Eisen ist, kommt es am häufigsten vor und wird als Hauptelement für die Konstruktion der SBP genutzt. Alle anderen Kurven sind parallel zum Fe-SBP. Die hier abgeleitete Elektronentemperatur beträgt $T_E = 11051$ K. Zur Überprüfung des CF-LIBS Modell wurden vorerst LIBS-Messungen auf einem Duplexstahl 1.4462, bei Raumtemperatur durchgeführt. Insgesamt wurden sieben Messungen durchgeführt und mithilfe von CF-LIBS ausgewertet. Abbildung 20 (a) zeigt den Verlauf der berechneten T_E . Abbildung 20 (b) zeigt den Verlauf der chemischen Konzentrationen über die aufgenommenen LIBS-Spektren. Bis auf Si ist der Verlauf der Konzentrationen konstant. In den folgenden Kapiteln sollen die Ergebnisse validiert und die Kalibriermodelle miteinander verglichen werden, sodass Aussagen zu Sinnhaftigkeit und Weiterverarbeitung der Ergebnisse getroffen werden können.

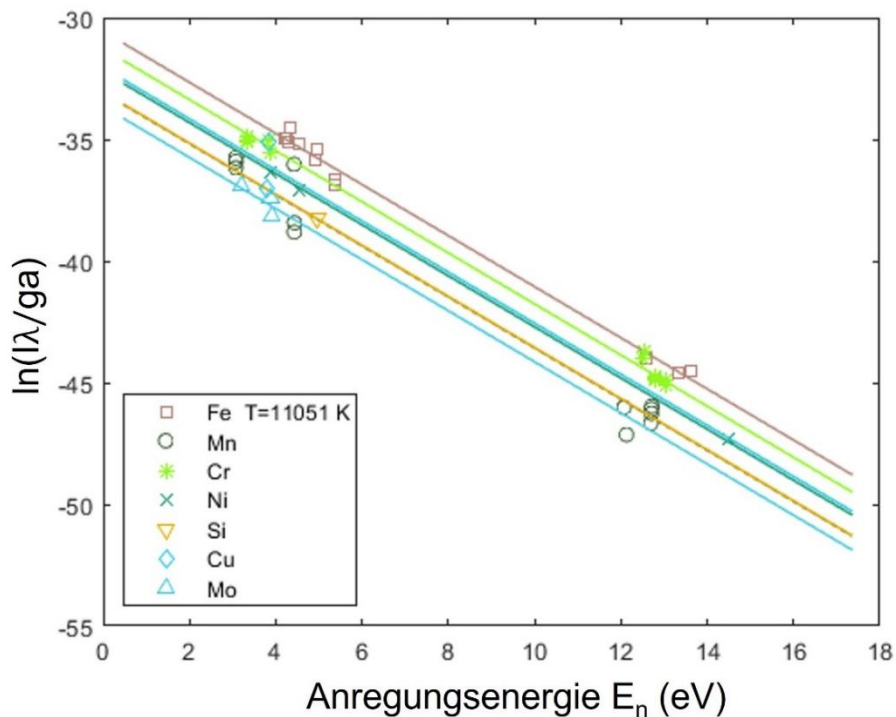


Abbildung 19: Saha-Boltzmann Plot der gesamten, analysierten Elemente. Gemessen auf Duplexstahl, mit Raumtemperatur. $T_E = 11051$ K [251]

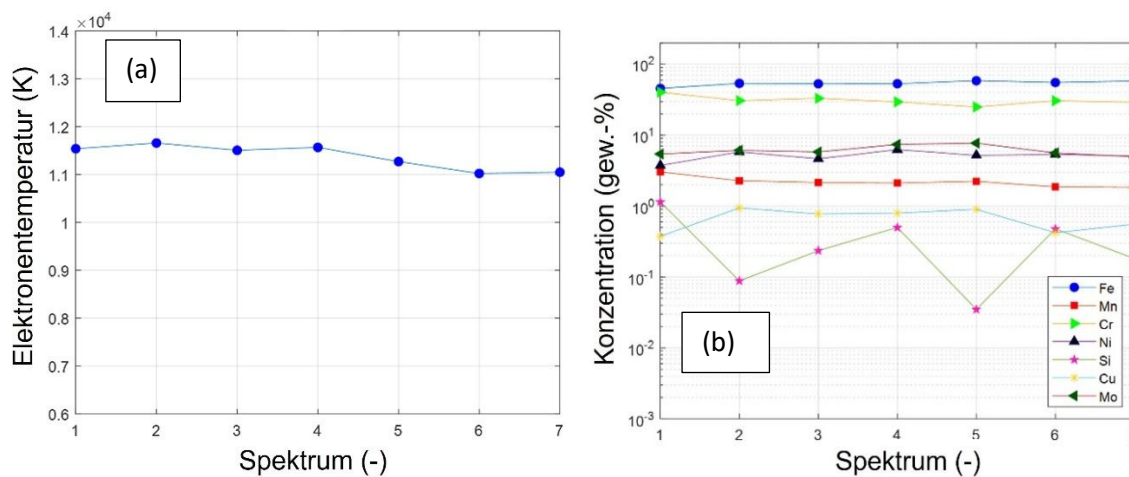


Abbildung 20: (a) Elektronentemperatur T_E der gemessenen LIBS-Messpunkte auf einem 1.4462, bei Raumtemperatur. (b) Darstellung der chemischen Konzentrationen, der verschiedenen LIBS-Messpunkte.

5.2 Vergleichende Untersuchungen der LIBS-Messungen auf Schweißproben aus Duplexstahl

Ziel dieses Kapitel ist es, die Ergebnisse aus den LIBS-Messungen zu validieren. Dazu sollen gleiche Messungen, bei denselben Proben aus Duplexstahl, nach dem WIG-Schweißen durchgeführt werden. Es wurden konventionelle Messmethoden, wie EDX und RFA angewendet, um die Plausibilität der LIBS-Ergebnisse zu prüfen. Der Schweißstrom und die untersuchten Werkstoffe sind in Tabelle 11 dargestellt. Die Schweißgeschwindigkeit wurde konstant gehalten, bei $v_s = 10/\text{min}$.

Tabelle 11 Schweißströme und Werkstoffe der geschweißten Proben.

LIBS + EDX	LIBS + RFA
1.4462, I = 120 A	1.4462, I = 120A
1.4462, I = 160 A	1.4462, I = 160A
1.4301, I = 120 A	1.4301, I = 120 A
1.4162-1.4462, I = 120 A	-

Die Proben wurden quer zur Schweißnaht in zwei gleich lange Hälften geteilt. Sie wurden gereinigt und dann entweder mit EDX oder mit RFA analysiert. Mithilfe des zuvor durchgeführten LIBS-Line Scans konnte die genaue Stelle der Messungen im REM lokalisiert und die EDX-Messungen an derselben Stelle durchgeführt werden. An der zweiten Hälfte der geschnittenen Proben wurden RFA-Mappings durchgeführt. Da LIBS-Messungen nicht zerstörungsfrei sind, wurden erst im Anschluss an die RFA-Mappings, LIBS-Mappings erstellt. Mit diesem experimentellen Verfahren können die LIBS-Messungen eindeutig verglichen und überprüft werden.

5.2.1 Vergleich von LIBS mit EDX

Um die Vergleichbarkeit der LIBS-Ergebnisse mit denen der EDX-Messungen zu überprüfen, wurden an denselben Proben in unmittelbarer Nähe Linienscans mit LIBS und EDX durchgeführt. Der Abstand zwischen den Messpunkten betrug etwa $x = 10 \text{ mm}$, sodass die Verteilung der chemischen Konzentrationen signifikant ist, aber die unterschiedlichen Messmethoden sich nicht gegenseitig beeinflussen. In Abbildung 21 (a) ist die Übersicht einer untersuchten Schweißprobe dargestellt. Hier handelt es sich um eine Stoßschweißung aus einem 1.4462 mit einem 1.4162. Erkennbar ist auf der Probe der LIBS-Linescan, quer zur Schweißnaht. Bei der gepunkteten Spur handelt es sich um die Laser-Ablationskrater. Zur deutlicheren Untermauerung wurde dies mithilfe des roten Pfeils gekennzeichnet. Außerdem ist in Abbildung 21 (b)

eine exemplarische REM-Aufnahme erkennbar, mit Kennzeichnung des Linescans für die EDX-Messungen. Zusätzlich ist der Übergang zwischen WEZ und SG ersichtlich.

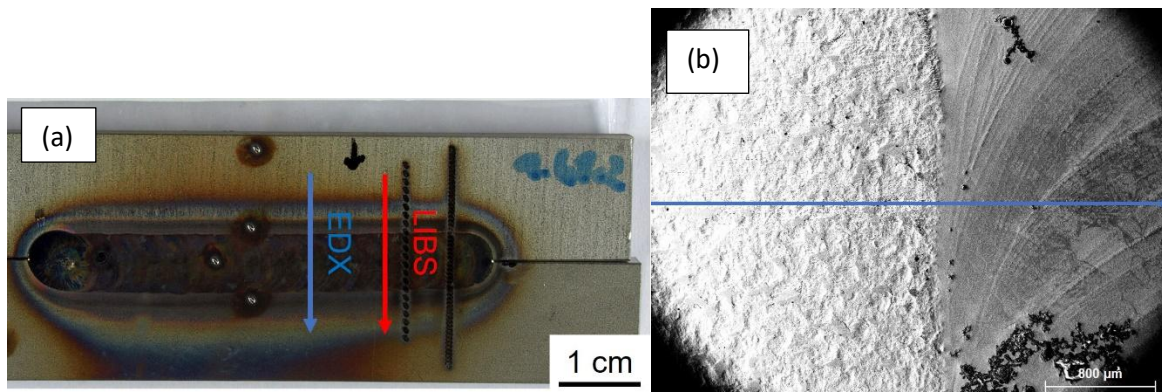


Abbildung 21: (a) Übersicht einer untersuchten Schweißprobe aus Duplexstahl; Der rote Pfeil kennzeichnet die LIBS-Messungen quer zur Schweißnaht und der blaue Pfeil die EDX-Messungen parallel dazu. (b) REM-Aufnahme einer exemplarischen Stelle, für die Untersuchung. Erkennbar ist der Übergang von WEZ (links) zu SG (rechts). Der blaue Pfeil kennzeichnet die Richtung des EDX-Linescans.

In Abbildung 22 sind die Ergebnisse der Messungen dargestellt. Da Mn und Ni Austenitstabilisatoren sind und eine hohe Relevanz für die Mikrostruktur des SG besitzen, werden die Konzentrationen und die Verläufe dieser hier diskutiert. Verglichen werden hier die Linescans von LIBS und EDX über eine Stoßschweißung von einer Probe aus 1.4162 und 1.4462. Die räumliche Auflösung der LIBS-Messungen betrug $x = 0,5$ mm. In Abbildung 23 (a) sind die Messwerte des EDX Linescans dargestellt. Oben können die Werte für Mn und unten die Werte für Ni abgelesen werden. In Abbildung 22 (b) sind die Messwerte des LIBS-Linescans dargestellt. Oben können die Werte für Mn und unten die Werte für Ni abgelesen werden. Mithilfe der PLS-Kalibrierung (siehe Kapitel 5.1.1) können auch quantitative Werte ausgelesen werden. Im Hintergrund ist zum besseren Verständnis die geschweißte Probe als Makro-Schliffbild hinterlegt. Begonnen haben die Linescans auf dem 1.4162 und endeten auf dem 1.4462. Erkennbar ist, dass die qualitativen Verläufe der Kurven, der beiden Messmethoden sehr gut miteinander übereinstimmen. Auffällig ist, dass bei beiden Messmethoden ein deutlicher Anstieg von Mn in den kalten Randbereichen der Schweißnaht akkumuliert. Dies lässt sich dadurch erklären, dass Mn eine geringe Verdampfungsenthalpie besitzt (220 kJ/mol) und daher während des WIG-Schweißens abdampft. An den kalten Bereichen der Schweißnaht kondensiert das Mn wieder und reichert sich an [93-95]. Dies konnte mit beiden Messmethoden kongruent belegt werden. Dieses Phänomen konnte bereits von Taparli et al. [221], bei austenitischen Stählen nachgewiesen werden. Außerdem lässt sich in den Konzentrationsverläufen von Mn die Basis-Konzentration der beiden unterschiedlichen Duplex-Sorten erkennen (1.4162: 4,95 Gew.-%, 1.4462: 1,68 Gew.-%). Weiterhin zeigen die Ni-Konzentrationen einen gleichen Verlauf, sowohl beim EDX-Linescan als auch beim LIBS-Linescan. Der Konzentrationsunterschied zwischen den beiden Duplex-Sorten ist hier noch mal deutlicher erkennbar, da der Verlauf in Richtung des 1.4462 rapide ansteigt (1.4162: 1,54 Gew.-%, 1.4462: 5,79 Gew.-%). Die Fehlerbalken stellen die relativen Fehler der Messmethoden dar. Die LIBS-Messung hat einen relativen Fehler von 10 % und die EDX-Messung einen relativen Fehler von 2 %.

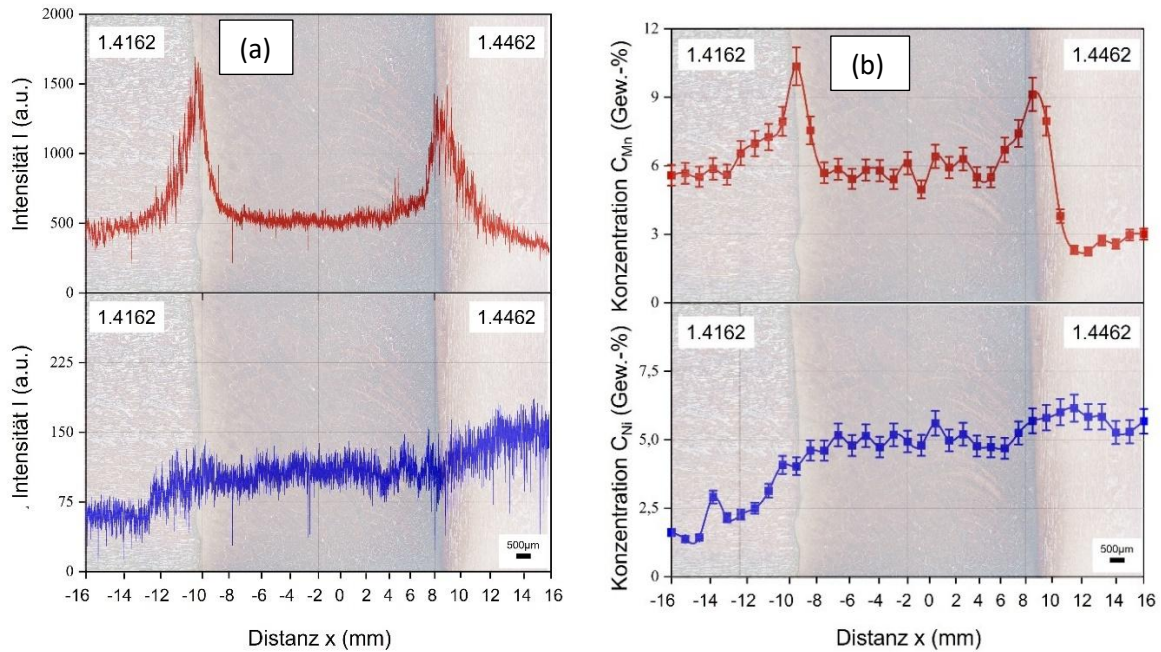


Abbildung 22: Makro-Aufnahmen einer stumpfgeschweißten Probe, mit Konzentrationskurven als Overlay. Die Fehlerbalken stellen die relativen Fehler der LIBS- und EDX-Messungen dar. Die Linien zwischen den Messpunkten sind eine Orientierungshilfe. (a) Oben: EDX-Linescan über die Schweißnaht, Mn-Konzentration; Unten: EDX-Linescans über die Schweißnaht, Ni-Konzentration; (b) Oben: LIBS-Linescan über die Schweißnaht, Mn-Konzentration; Unten: LIBS-Linescan über die Schweißnaht, Ni-Konzentration [243, 252]

Weiterhin ist in Abbildung 23 eine Umschmelzschweißung ($I = 120 \text{ A}$, $v_s = 10 \text{ cm/min}$, $E_s = 168 \text{ kJ/c}$) eines 1.4462 dargestellt. In Abbildung 23 (a) ist ein EDX-Linescan dargestellt und in Abbildung 23 (b) der Linescan mittels LIBS. Die Schrittweite für die LIBS-Messung betrug hier $x = 0,1 \text{ mm}$, um eine höhere Ortsauflösung zu erhalten. Auch hier ist erkennbar, dass sich aufgrund der niedrigen Verdampfungsenthalpie Mn an den kalten Bereichen der Schweißnaht akkumuliert. Dies ist in beiden Messmethoden deutlich nachweisbar. Die chemischen Konzentrationen im GW der LIBS-Analyse stimmen mit den chemischen Konzentrationen der OES-Analyse überein. Auch die Ni-Konzentration schwankt, jedoch weniger stark als die Mn-Konzentration. Dies liegt an den unterschiedlichen Verdampfungsenthalpien der beiden Elemente ($\text{Ni} = 372 \text{ kJ/mol}$, $\text{Mn} = 220 \text{ kJ/mol}$).

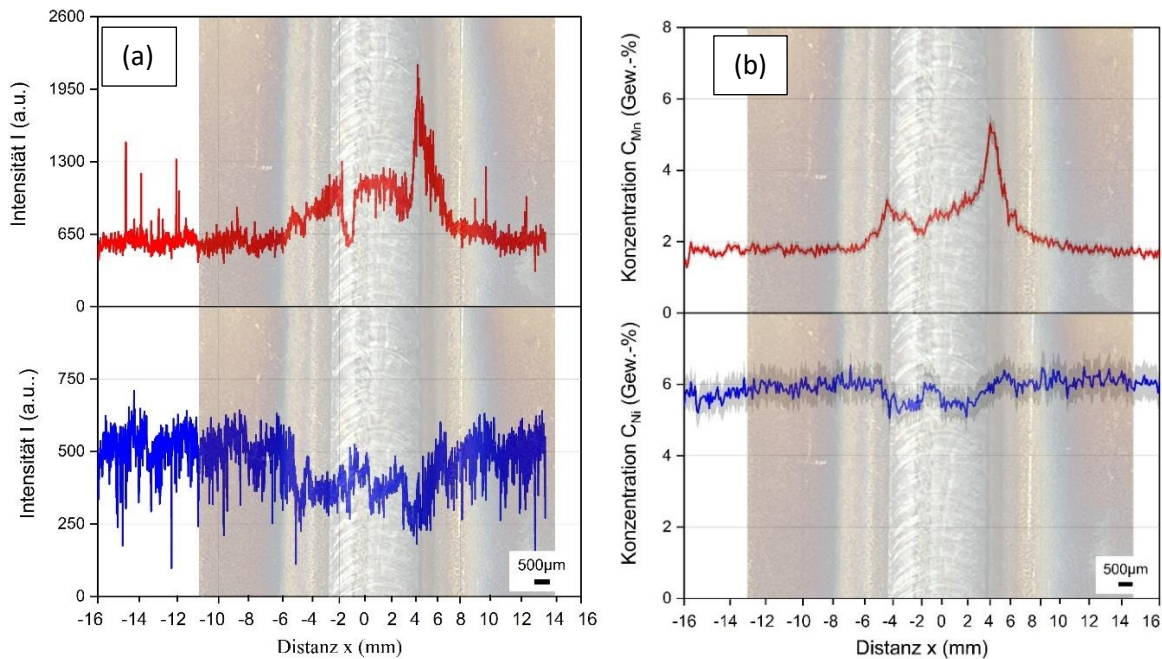


Abbildung 23: Makro-Aufnahme der Schweißnaht eines 1.4462, quer zur Schweißnaht ($I = 120 \text{ A}$, $v_S = 10 \text{ cm/min}$). Die Konzentrationskurven sind als Overlay dargestellt. Die relativen Fehler sind dargestellt. Die Verbindungslinie zwischen den Messpunkten dient der Orientierung. Quantitative Messungen und Darstellung der absoluten Gewichtsprozent. (a) Oben: EDX-Linienscan quer zur Schweißnaht, Mn-Konzentration; Unten: EDX-Linescan quer zur Schweißnaht, Ni-Konzentration. (b) LIBS-Linescan quer zur Schweißnaht, Mn-Konzentration; Unten: LIBS-Linescan quer zur Schweißnaht, Ni-Konzentration [243].

Schließlich stimmen die Ergebnisse der beiden Messmethoden überein. Die Eindringtiefe p_d der Elektronen bei EDX-Messungen ist wesentlich tiefer (ca. $p_d = 1,5 \mu\text{m}$) [239], als bei LIBS-Messungen (ca. $p_d = 20 \text{ nm}$). Dennoch kann eine gleiche Tendenz in den Ergebnissen festgestellt werden. LIBS bietet eine schnelle Messung an der Atmosphäre, ohne Vorbehandlung der Proben. EDX-Messungen erfordern ein Vakuum und die Probengröße ist aufgrund des Bauraums des verwendeten REMs begrenzt.

5.2.2 Vergleich von LIBS mit RFA

Als zusätzliche Maßnahme zur Validierung der LIBS-Ergebnisse wurden verschiedene Mappings mittels RFA und LIBS auf geschweißten Proben aus Duplexstahl durchgeführt. In Abbildung 24 sind die Ergebnisse der Mn-Verteilung auf der Schweißnaht für unterschiedliche Schweißproben dargestellt. Abbildung 24 (a) zeigt die semi-quantitativen Konzentrationen von Mn auf der Oberfläche aus der RFA-Messung. Abbildung 24 (b) zeigt die Intensität von Mn auf der Oberfläche für die LIBS-Messungen ($\text{Mn I} = 404,14 \text{ nm}$). Hier konnte aufgrund fehlender Kalibrierung keine quantitative Analyse durchgeführt werden. Zum Vergleich der Messmethoden sind die qualitativen Werte jedoch ausreichend. Die räumliche Auflösung betrug hier $x = 0,1 \text{ mm}$. Bei den LIBS-Mappings wurden kleinere, relevante Ausschnitte der Schweißnaht analysiert, da die Datenmenge rapide ansteigt, wenn der zu analysierende Bereich vergrößert wird. Ähnlich wie in Kapitel 5.2.1 sind auch hier Akkumulationsphänomene von Mn am kalten Rand der Schweißnähte abgebildet. Deutlich erkennbar ist es beim 1.4301 und beim 1.4462, am unteren Rand der Schweißnaht. Die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen bei RFA kann berechnet werden und beträgt hier ca. $p_d = 12,0 \mu\text{m}$ [253], sodass die Mn-Akkumulation besser

von LIBS erkannt werden sollte, da LIBS oberflächennahe Messungen ermöglicht. Außerdem sind in den RFA-Mappings einzelne Bereiche, mit einer erhöhten Mn Konzentration erkennbar. Diese nadelförmigen Erscheinungen können Rückstände in der Oxidschicht sein. Im LIBS Mapping ist dies aufgrund der niedrigeren Ortsauflösung nicht erkennbar. Weiterhin ist die Spur des LIBS-Lasers aus dem Schweißversuchen erkennbar. Sie erscheint in beiden Analysen hell und deutet auf eine niedrige Mn-Konzentration hin.

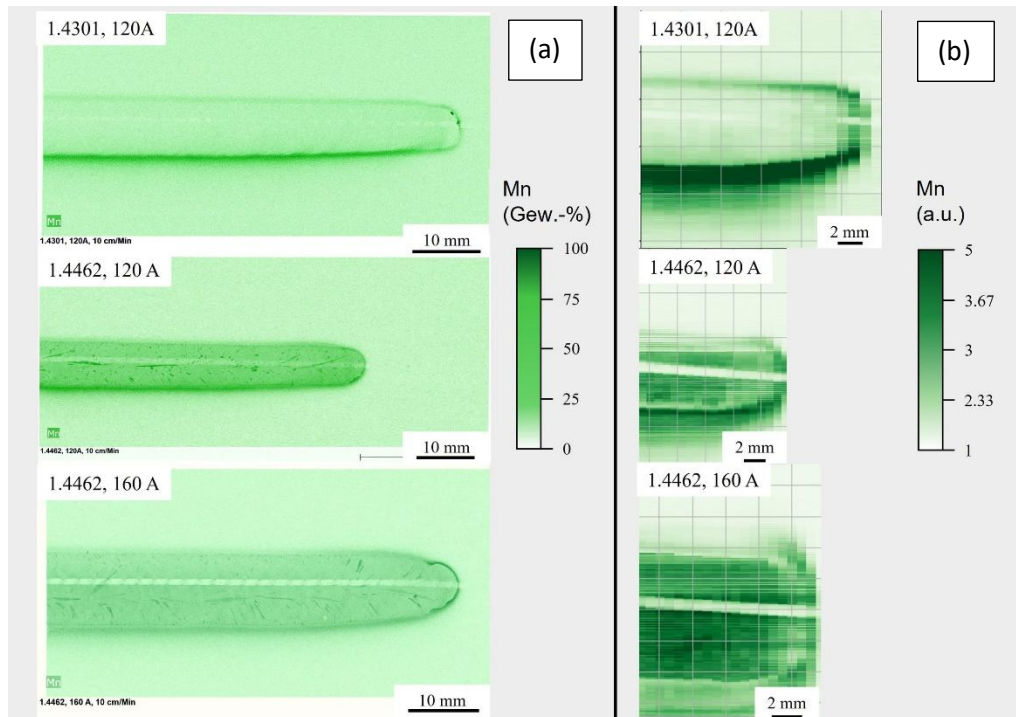


Abbildung 24: Vergleich der Messmethoden RFA und LIBS. Dargestellt sind Mappings auf der Schweißnaht, mit verschiedenen Schweißparameter und auf unterschiedlichen Stählen. (a) RFA-Mappings, mit semi-quantitativer Auswertung der chemischen Konzentrationen von Mn. (b) LIBS-Mappings, mit Angabe der Intensität von Mn (analytierte Wellenlänge: $Mn I = 404,14 \text{ nm}$) [243].

Weitere Legierungselemente sind in Abbildung 24 dargestellt. Dort sind Cr und Ni Konzentrationen aus der RFA-Analyse dargestellt (Abbildung 24 (a)). Zum Vergleich sind in Abbildung 24 (b) die Ergebnisse der LIBS Mappings dieser Elemente aufgeführt. Die Ni-Konzentration ist im RFA-Mapping über die gesamte Schweißnaht konstant. Im LIBS-Mapping scheint es jedoch eine Akkumulation von Ni in der Schweißnaht zu geben. Dieses Phänomen würde die Ferritisierung der Duplexstähle, nach dem Schweißen erklären. Wenn Ni beim Schweißen abdampft und nur als Schicht an der Oberfläche vorhanden ist, kann weniger Austenit gebildet werden. Aufgrund der hohen Eindringtiefe der Röntgenstrahlen könnte es sein, dass die Ni-Schicht an der Oberfläche nicht erkannt wird. Die Eindringtiefe beträgt ca. $p_d = 4,3 \mu\text{m}$ [253]. Die Cr-Konzentrationen sind in beiden Mappings ähnlich verteilt.

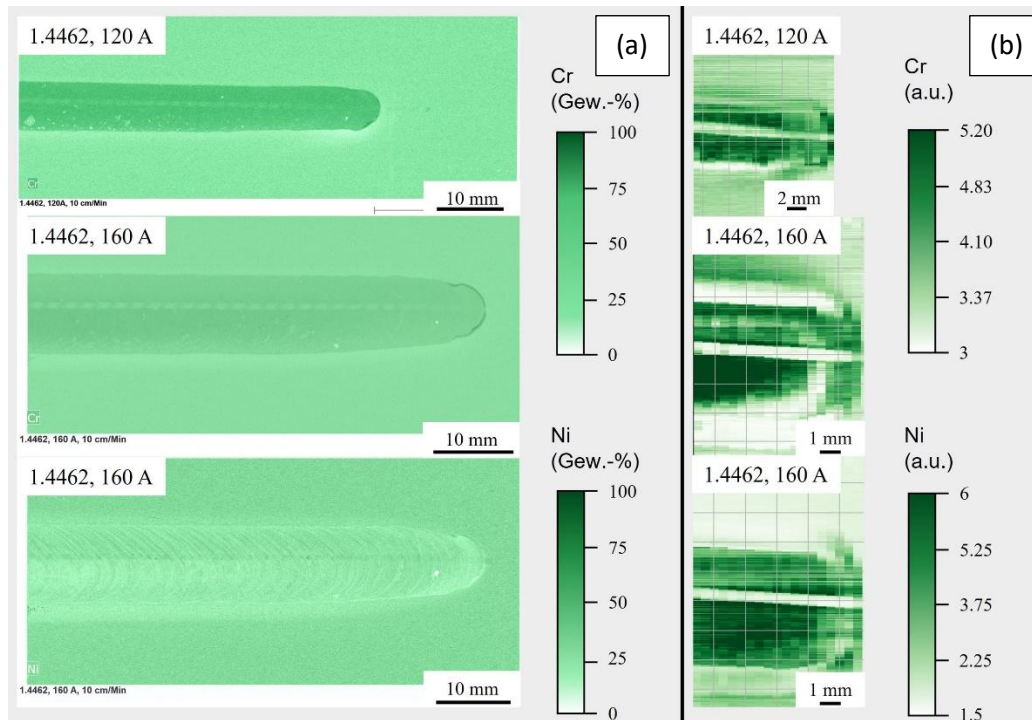


Abbildung 25: Vergleich der Messmethoden RFA und LIBS. Dargestellt sind Mappings auf der Schweißnaht, mit verschiedenen Schweißparameter und auf unterschiedlichen Stählen. (a) RFA-Mappings, mit semi-quantitativer Auswertung der chemischen Konzentrationen von Cr und Ni. (b) LIBS-Mappings, mit Angabe der Intensität von Cr und Ni (analytierte Wellenlängen: Cr $\lambda = 359,36 \text{ nm}$; Ni $\lambda = 346,04 \text{ nm}$) [243].

Mithilfe von LIBS können oberflächennahe Elemente, die als dünne Schichten nach dem Schweißen auf der Schweißnaht kondensieren analysiert werden. Vorteile gegenüber den Messmethoden EDX und RFA sind die schnelle Analyse an der Atmosphäre, ohne Vorbehandlung der Proben. Es sind zeit- und orts aufgelöste Messungen möglich.

Aus den Ergebnissen in diesem Kapitel kann geschlossen werden, dass die LIBS-Messungen sinnvolle Ergebnisse liefern und mit den konventionellen Messmethoden übereinstimmen.

5.3 In situ Messungen chemischer Zusammensetzungen

Auf Grundlage der Ergebnisse aus den vorherigen Kapiteln können nun weitere Analysen mittels LIBS durchgeführt werden. Es sollen in situ, während des Schweißens die chemischen Konzentrationen untersucht werden. Der Versuchsaufbau und der Ablauf können in Kapitel 4.2.2 nachgelesen werden.

5.3.1 Zeitliche Intensitätsverläufe der Hauptlegierungselemente

Die LIBS-Intensitäten sind temperaturabhängig (siehe Kapitel 2.1.5). Dieses Phänomen kann in Abbildung 26 erkannt werden. Die Abbildung zeigt einen Ausschnitt aus einem LIBS-Spektrum vor dem Schweißen (Bezeichnung GW RT = Grundwerkstoff Raumtemperatur), während des Schweißens und nach dem Schweißen (Abkühlen der Probe). Geschweißt wurde ein 1.4462, mit $I = 140 \text{ A}$ und 30 cm/min . Während des Schweißens steigen die Intensitäten stark an. Aufgrund der zusätzlichen elektromagnetischen Strahlung und der erhöhten Temperatur, der Probe steigen die Intensitäten im LIBS-Spektrum an [229, 231]. Außerdem wird das LIBS-Plasma, während des Schweißens in einer Ar-Schutzgas Atmosphäre gezündet, was zusätzlich einen Einfluss auf die Ausbreitung und Entstehung des LIBS-Plasmas hat [254-256]. Beim Abkühlen der Probe an Luft sind die Intensitäten weiterhin über dem GW RT.

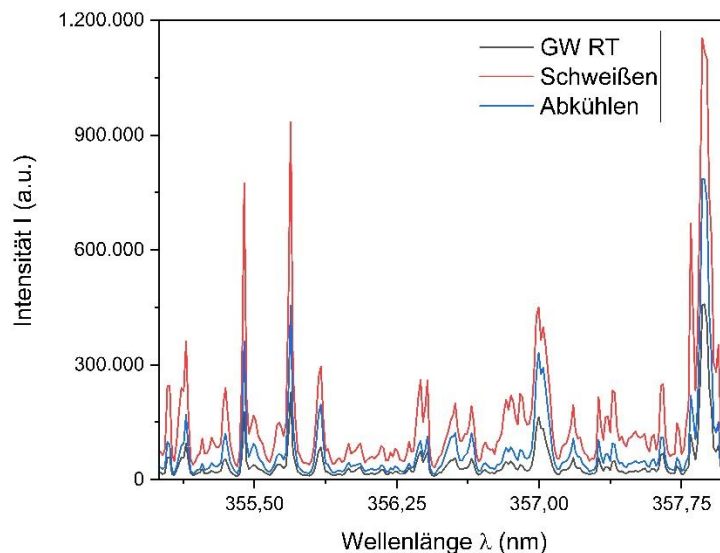


Abbildung 26 Ausschnitte der LIBS-Intensitäten in den verschiedenen Stadien des WIG-Schweißens. Vor (GW RT), während und nach dem Schweißen, mit $I = 140 \text{ A}$ und 30 cm/min bei einem 1.4462 [252].

Abbildung 27 zeigt die LIBS-Intensitäten der Hauptlegierungselemente Cr, Ni und Mn, während des WIG-Schweißens eines 1.4462 ($I = 160 \text{ A}$, $v_s = 10 \text{ cm/min}$). Hier ist die Zunahme der Intensitäten nochmals deutlicher erkennbar. Beim Zünden des Schweißplasmas (ca. $t = 7 \text{ s}$) steigen alle Kurven an und bleiben bis zum Erlöschen des Schweißplasmas (ca. $t = 31 \text{ s}$) erhöht. Während des Abkühlens der Probe an Luft, nehmen die LIBS-Intensitäten ab, bis sie einen konstanten Wert erreicht haben. Die unterschiedlichen Intensitäten der verschiedenen Elemente entstehen aufgrund der unterschiedlichen chemischen Konzentrationen im Duplexstahl.

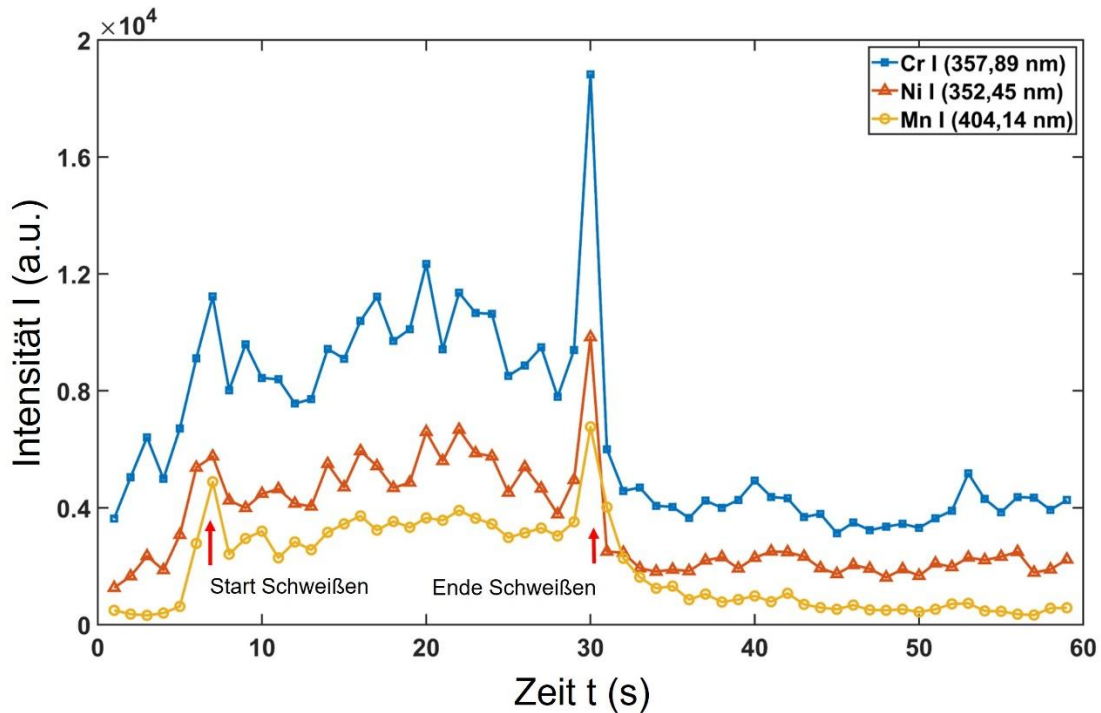


Abbildung 27 Verlauf der LIBS-Intensitäten, der Hauptlegierungselemente Cr, Mn und Ni eines 1.4462 während des WIG-Schweißens. Geschweißt wurde mit $I = 160$ A und $v_s = 10$ cm/min; Start des Schweißplasmas bei ca. $t = 7$ s und Ende des Schweißplasmas bei ca. $t = 31$ s [252].

Mithilfe von multivariaten Kalibriermodellen sowie verbaute UV-Filter im Strahlengang des LIBS-Lasers können die Störungen aufgrund der zusätzlichen elektromagnetischen Strahlung des Schweißplasmas unterdrückt werden. Dies hilft bei der Quantifizierung der chemischen Konzentrationen während des Schweißens.

5.3.2 Quantitative Messung der chemischen Zusammensetzungen während des WIG-Schweißens

Das übergeordnete Ziel der chemischen Messmethoden besteht darin, quantitative Messungen mit höchstmöglicher Präzision durchzuführen. LIBS bietet den Vorteil, dass die Probenvorbereitung minimal ist und bereits in situ Messungen durchgeführt werden können. Für die in situ Schweißversuche wurden sowohl einfache Umschmelzschweißungen als auch Stoßschweißungen, mit Zusatzwerkstoff durchgeführt. Abbildung 28 zeigt die quantitative Auswertung der chemischen Konzentrationen während des WIG-Schweißens des Lean Duplex Stahls 1.4162 und des 1.4462. Mithilfe der PLS-Kalibrierung aus Kapitel 5.1.1 können nun auch quantitative Werte aufgetragen werden. Die Schweißgeschwindigkeit wurde hierbei konstant ($v_s = 10$ cm/min) gehalten und die Stromstärke wurde variiert zwischen $I = 140$ A und $I = 160$ A. Aus dem Diagramm kann der zeitliche Verlauf des WIG-Schweißvorgangs abgelesen werden. Gestartet hat das Schweißplasma bei ca. $t = 4$ s. Hier ist ein kurzer Konzentrationsanstieg in allen Diagrammen erkennbar, aufgrund des Aufblitzen des Schweißplasmas und der zusätzlichen elektromagnetischen Strahlung [252]. Der Schweißvorgang endet bei ca. $t = 30$ s.

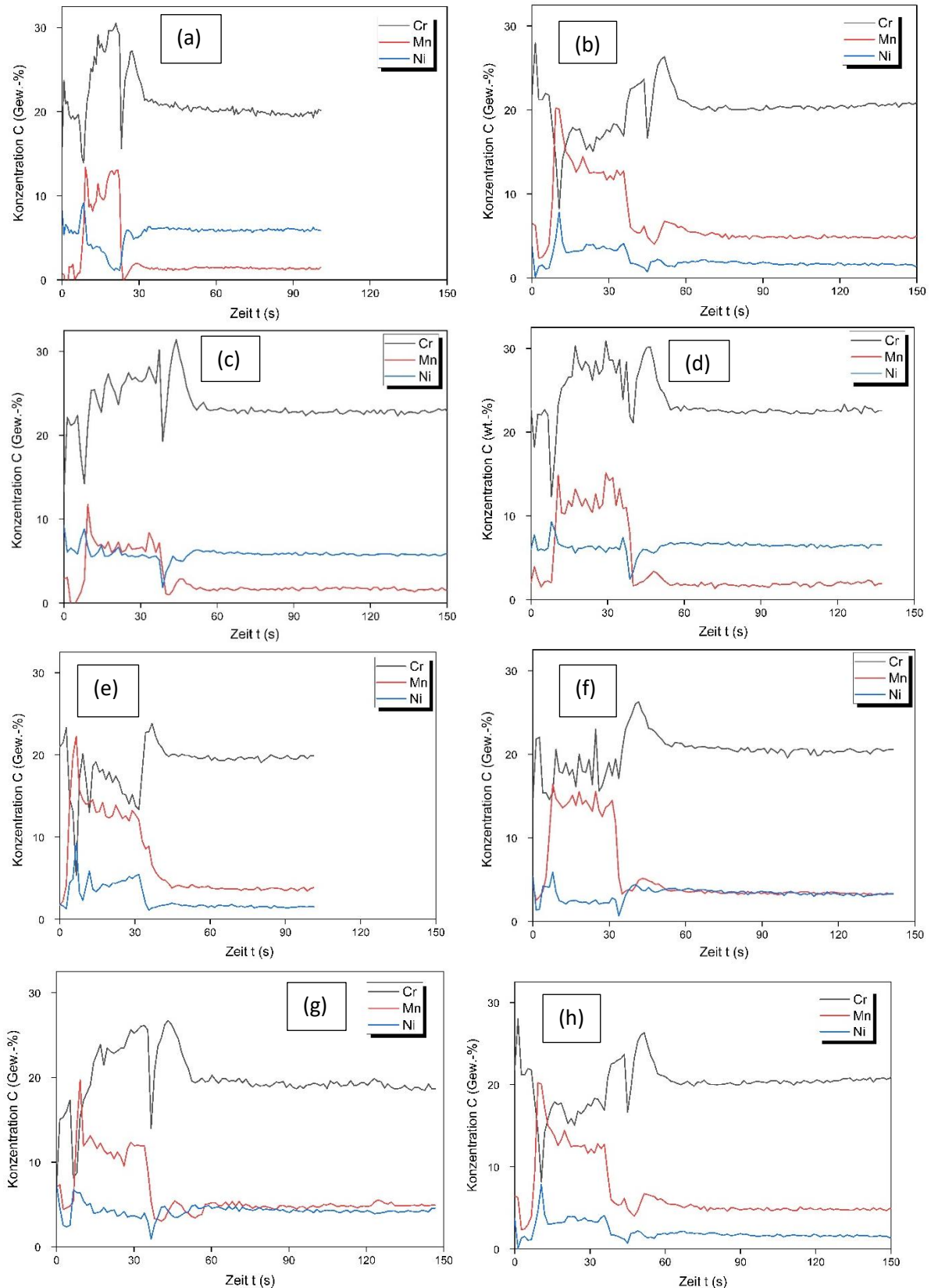


Abbildung 28 In situ Messung der chemischen Konzentrationen beim WIG-Schweißen von diversen Duplexstählen, mit und ohne Zusatzwerkstoff. (a) 1.4462, $I = 160\text{A}$, ohne Zusatzwerkstoff, (b) 1.4462, $I = 160\text{A}$, mit Zusatzwerkstoff, (c) 1.4462, $I = 140\text{A}$, ohne Zusatzwerkstoff, (d) 1.4462, $I = 140\text{A}$, mit Zusatzwerkstoff, (e) 1.4162, $I = 160\text{A}$, ohne Zusatzwerkstoff, (f) 1.4162, $I = 160\text{A}$, mit Zusatzwerkstoff, (g) 1.4162, $I = 140\text{A}$, ohne Zusatzwerkstoff, (h) 1.4162, $I = 140\text{A}$, mit Zusatzwerkstoff [257].

Anschließend kühlt der Werkstoff, an Luft auf RT ab. Auch hier ist erkennbar, dass Mn während des Schweißens abdampft. Das Mn wird während des Schweißprozesses vom LIBS-Laser erfasst und die Konzentration daher erhöht. Einen Unterschied erkennt man besonders beim Vergleich zwischen dem Schweißen mit und ohne Zusatzwerkstoff. Die Mn-Konzentrationen steigen bspw. in Abbildung 28 (d), beim Schweißen mit Zusatzwerkstoff des 1.4462, stärker an als in Abbildung 28 (c) (ohne Zusatzwerkstoff). Die durchschnittliche Mn-Konzentration liegt in Abbildung 28 (d) bei Mn = 1,7 Gew.-% während der durchschnittlichen Mn-Konzentration in Abbildung 28 (c) bei Mn = 1,1 Gew.-% liegt. Auch in Abbildung 28 (e), beim Schweißen ohne Zusatzwerkstoff des 1.4162 ist die durchschnittliche Mn-Konzentration geringer (Mn = 4,8 Gew.-%) als in Abbildung 28 (f), beim Schweißen mit Zusatzwerkstoff (Mn = 5,0 Gew.-%). Die Ni-Konzentrationen steigen bei allen Schweißversuchen, mit Zusatzwerkstoff an. Dies liegt daran, dass der verwendete Zusatzwerkstoff eine hohe Ni-Konzentration besitzt. Die Cr-Konzentrationen sind unauffällig, konstant [257].

Zusätzlich wurden Schweißversuche mit CF-LIBS ausgewertet, sodass ein Vergleich zwischen den beiden Kalibrierverfahren aufgestellt werden kann. Hierzu wurden die beschichteten Zusatzwerkstoffe aus Kapitel 4.3.1 genutzt. Schweißversuche wurden durchgeführt mit $I = 160$ A und einer konstanten Schweißgeschwindigkeit von $v_s = 10$ cm/min. Abbildung 29 zeigt den Verlauf der T_E , während des WIG-Schweißens ohne Beschichtung (Abbildung 29 (a)) und mit Ni-Beschichtung (Abbildung 29 (b)). Der Schweißvorgang war hier zwischen ca. Spektrum 5 und 25. T_E bleibt größtenteils konstant, sinkt jedoch bei der Abkühlung, nach dem Schweißen leicht ab. In Abbildung 29 (c) kann der Verlauf der chemischen Konzentrationen, ausgewertet, mit CF-LIBS abgelesen werden. Hier handelt es sich um das WIG-Schweißen, mit unbeschichtetem Zusatzwerkstoff. Abbildung 29 (d) zeigt den Verlauf der chemischen Konzentrationen, ausgewertet mit CF-LIBS des Ni-beschichteten Zusatzwerkstoffs. Auch hier ist erkennbar, dass die Mn-Konzentration während des Schweißens ansteigt. Allgemein sind die Verläufe der chemischen Konzentrationen ähnlich zu den chemischen Konzentrationen, ausgewertet mit PLS. In Tabelle 12 ist eine Gegenüberstellung der chemischen Konzentrationen, der Probe 347 + Ni6h (Zusatzwerkstoff, mit Ni beschichtet) dargestellt. Für die Elemente Si, Cu und Mn zeigt die CF-LIBS eine Genauigkeit von über 90 %. Für die restlichen Elemente sind die Genauigkeiten eher unzureichend und können für eine zuverlässige quantitative Analyse nicht herangezogen werden.

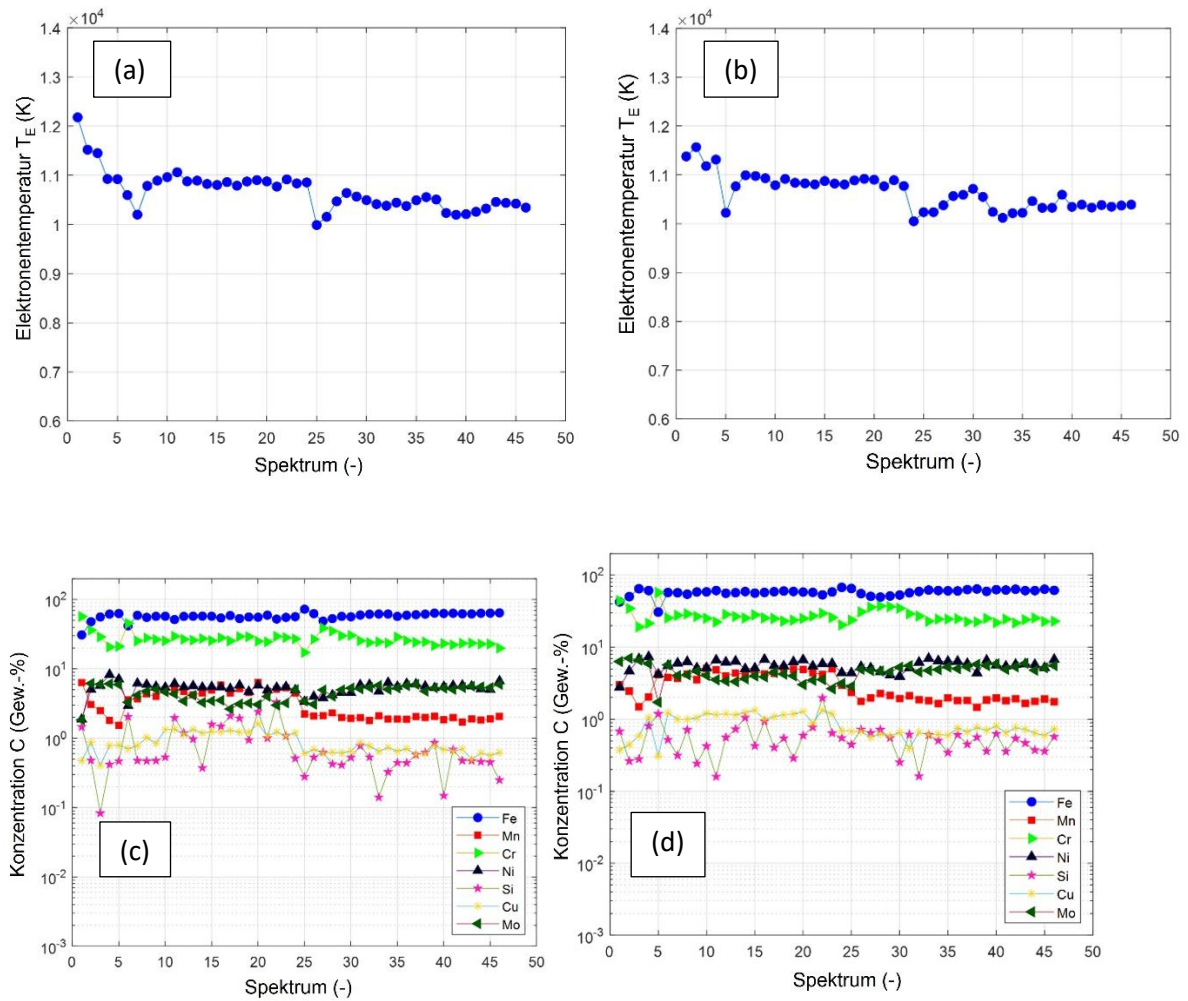


Abbildung 29 (a) Verlauf der Elektronentemperatur T_E während des WIG-Schweißens eines 1.4462, mit Zusatzwerkstoff (unbeschichtet). (b) Verlauf der Elektronentemperatur T_E während des WIG-Schweißens eines 1.4462, mit Zusatzwerkstoff (beschichtet 347+Ni6h). (c) Verlauf der chemischen Konzentrationen während des WIG-Schweißens eines 1.4462, mit Zusatzwerkstoff (unbeschichtet), ausgewertet mit CF-LIBS. (d) Verlauf der chemischen Konzentrationen während des WIG-Schweißens eines 1.4462, mit Zusatzwerkstoff (beschichtet, 347+Ni6h), ausgewertet mit CF-LIBS.

Tabelle 12 Ergebnisse der quantitativen, chemischen Analyse mit CF-LIBS während des WIG-Schweißens (Probe mit Ni Beschichtet). Vergleich der Kalibrierverfahren und Angabe der Genauigkeit.

Element	Chemische Konzentrationen (PLS)	Chemische Konzentrationen (CF-LIBS)	Übereinstimmung
Cr	16,5 Gew.-%	27,3 Gew.-%	61 %
Ni	7,7 Gew.-%	5,6 Gew.-%	63 %
Mn	3,0 Gew.-%	2,9 Gew.-%	99 %
Cu	0,8 Gew.-%	0,8 Gew.-%	94 %
Si	0,6 Gew.-%	0,6 Gew.-%	96 %
Mo	2,5 Gew.-%	4,6 Gew.-%	15 %

Der Vergleich der beiden Kalibriermethoden zeigt eine Übereinstimmung von über 50 %. Mithilfe des Korrelationsplots in Abbildung 30 kann dies veranschaulicht werden. Die Korrelation von PLS und CF-LIBS ist nicht perfekt. CF-LIBS zeigt sowohl positive als auch negative Abweichungen der chemischen Konzentrationen. Die Cr-, Cu- und Mo-Konzentrationen werden systematisch überschätzt, während die Ni-Konzentrationen unterschätzt werden. Si weist eine hohe Streuung auf, verglichen zur Ideallinie. Dies deutet darauf hin, dass Konzentrationen unterhalb von 0,1 Gew.-% mittels CF-LIBS nicht zuverlässig bestimmt werden können. Außerdem ist die hohe Streuung auf die Tatsachen zurückzuführen, dass bei der CF-LIBS viele Annahmen getroffen werden, die in der Realität der Messungen nicht zutreffen [258, 259]. Allerdings kann die CF-LIBS Veränderungen (Schweißfehler) während des Schweißens zuverlässig vorhersagen [251]. Beispielsweise das Abdampfen von Legierungselemente, wie Mn kann in situ beobachtet werden. Dies hat eine hohe Relevanz für die resultierende Schweißnahtmikrostruktur. Ein weiterer Vorteil der CF-LIBS ist, dass keine langwierige Kalibrierung notwendig ist und die Ergebnisse schnell, vor Ort verfügbar sind. Dies bietet zukünftig eine Minimierung der Ex situ Untersuchungsmethoden und kann eine Automatisierung des Schweißverfahrens durch Regelung des Schweißprozesses ermöglichen. Dazu muss die Genauigkeit der CF-LIBS Methode mithilfe von weiteren Untersuchungen und verbesserter Analysegeräte (Spektrometer-Auflösung) optimiert werden.

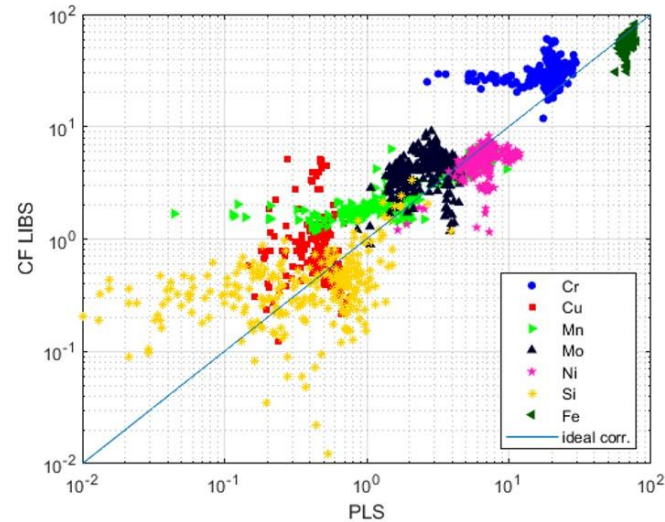


Abbildung 30 Korrelationsplot CF-LIBS vs. PLS für die Legierungselemente des Duplexstahls 1.4462 [251].

5.3.3 Berechnung der Elektronentemperaturen während des Abkühlvorgangs

Aufgrund der Tatsache, dass die LIBS-Intensitäten temperaturabhängig sind und T_E aus diesen berechnet wird, kann folgerichtig gesagt werden, dass T_E mit der Proben temperatur zusammenhängt. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel versucht, eine Korrelation zwischen T_E und Proben temperatur T_O herzustellen. Dazu wurden Schweißversuche und parallel in situ Messungen mittels LIBS durchgeführt. Die Schweißparameter wurden hierbei konstant, bei $I = 160 \text{ A}$ und $v_S = 10 \text{ cm/min}$ gehalten. T_O wurde mithilfe eines Pyrometers aufgezeichnet (siehe Kapitel 4.2). Zur Berechnung der T_E wurden verschiedene Elementlinien, die im Duplexstahl vorkommen, ausgewählt. Besonders Fe, Cr und Mn werden in diesem Kapitel zur Berechnung ausgewählt. Vorerst werden SBP erstellt, um dann aus der Steigung T_E zu berechnen. Während der Versuche werden t_{Gate} und t_{delay} des Spektrometers variiert, um T_E als Funktion dieser Werte aufzuzeichnen und eine Abhängigkeit zu untersuchen. Abbildung 31 zeigt exemplarisch den Verlauf von T_E und T_O während des WIG-Schweißens eines 1.4462. Zur Berechnung von T_E wurden hier Fe-Linien genutzt. In Abbildung 31 (a) wurde die t_{delay} konstant bei $t_{\text{delay}} = 1 \mu\text{s}$ gehalten und die $t_{\text{Gate}} = 10 \mu\text{s}$ gewählt. In Abbildung 31 (b) ist der Verlauf von T_E und T_O , bei einer $t_{\text{Gate}} = 2 \mu\text{s}$ und einer $t_{\text{delay}} = 500 \mu\text{s}$ dargestellt. T_O steigt, nach dem Start des Schweißplasmas rasant, bis über die Schmelztemperatur an. Dort pendelt diese sich ein, bis das Schweißplasma erlischt und anschließend eine Abkühlung an Luft stattfindet. T_E bleibt über den gesamten Schweiß- und Abkühlprozess konstant. Ausnahmen sind beim Zünden und Erlöschen des Schweißplasmas erkennbar. Dort steigt T_E an bzw. fällt kurze Zeit ab (vgl. Abbildung 31 (a)).

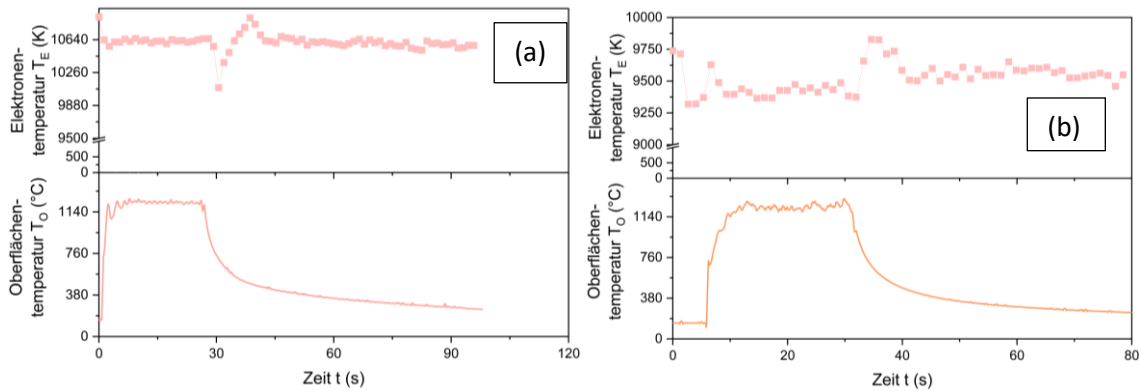


Abbildung 31 Verlauf von T_E und T_O während des WIG-Schweißens. T_E wurde berechnet mittels Fe-Linien. (a) $t_{Gate} = 10 \mu s$, bei konstanter $t_{delay} = 1 \mu s$. (b) $t_{delay} = 500 ns$, bei konstanter $t_{Gate} = 2 \mu s$.

Abbildung 32 zeigt den Verlauf von T_E während des WIG-Schweißens eines 1.4462, mit Variation der t_{Gate} und konstanter $t_{delay} = 1 \mu s$. Für die Berechnung wurden die Linien von Fe (Abbildung 32 (a)), Cr (Abbildung 32 (b)) und Mn (Abbildung 32 (c)) genutzt. Erkennbar ist in allen Abbildungen, dass der Schweißprozess bei ca. $t = 3 s$ startete und bei ca. $t = 30 s$ endete. An diesen Punkten gibt es eine starke Schwankung in den T_E . Diese fallen rasant ab bzw. steigen rapide an. Während der Abkühlung der Probe (nach ca. $t = 30 s$) ändert sich T_E kaum.

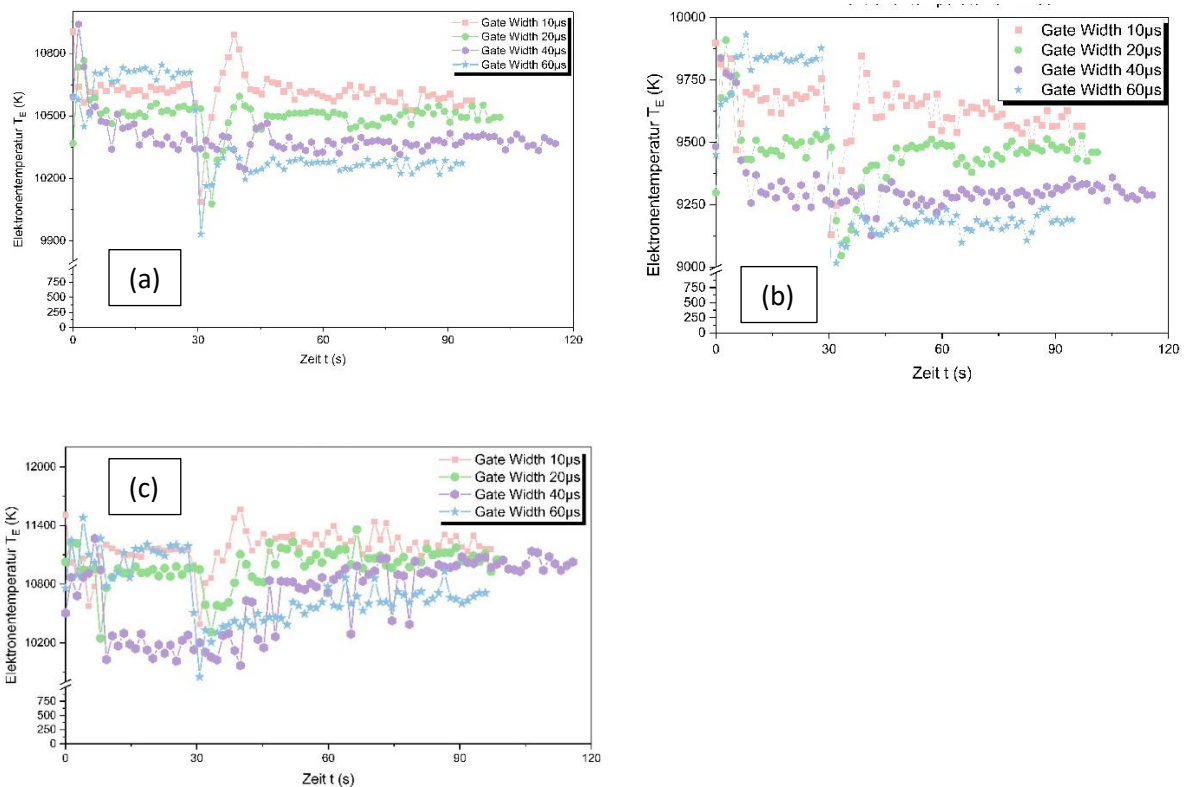


Abbildung 32 Verlauf von T_E während des WIG-Schweißens eines 1.4462. Variation der t_{Gate} , bei konstanter $t_{delay} = 1 \mu s$. (a) Berechnung von T_E mittels Fe-Linien. (b) Berechnung von T_E mittels Cr-Linien. (c) Berechnung von T_E mittels Mn-Linien.

Abbildung 33 zeigt den Verlauf von T_E während des WIG-Schweißens eines 1.4462, mit Variation der t_{delay} und konstanter $t_{Gate} = 2 \mu s$. Für die Berechnung wurden die Linien von Fe (Abbildung 33 (a)), Cr (Abbildung 33 (b)) und Mn (Abbildung 33 (c)) genutzt. Erkennbar ist in allen

Abbildungen, dass der Schweißprozess bei ca. $t = 3$ s startete und bei ca. $t = 30$ s endete. Auch hier ist an diesen Punkten eine starke Schwankung in den T_E zu verzeichnen. Diese fallen rasant ab bzw. steigen rapide an. Während der Abkühlung der Probe (nach ca. $t = 30$ s) ändert sich T_E auch hier kaum. Allgemein kann festgehalten werden, dass T_E keine Korrelation mit T_O zulässt. In keinen der beiden Fälle (Variation t_{delay} und Variation t_{Gate}) ändern sich die T_E mit abnehmender T_O . Eine rasante Änderung der T_E ist beim Start und Ende des Schweißvorgangs zu verzeichnen. Dies kann erklärt werden, durch die rasante Änderung der Materialeigenschaften, wenn die Duplexstähle den Phasenübergang von fest zu flüssig durchlaufen. Die Wärmekapazität C_p ändert sich, da dieser Parameter stark temperaturabhängig ist. Weiterhin ist C_p für die Wärmeableitung im Material und dadurch auch für die Verdampfungs- und Plasmapbildungsprozesse verantwortlich. Weiterhin muss bei der Berechnung von T_E berücksichtigt werden, dass die Boltzmann-Plot Methode inakkurat ist und viele Annahmen voraussetzt, die in der Realität nicht zutreffen (isothermes Plasma, optisch dünn und stationär) [226, 227]. Ferner muss berücksichtigt werden, dass sich während des Schweißprozesses das Reflexionsverhalten der Oberfläche sowie das Absorptionsvermögen verändert. Dies hat direkten Einfluss auf die Plasmapbildungsprozesse und damit auf die resultierenden T_E [228, 260, 261]. All diese Gründe lassen den Schluss zu, dass in diesen Experimenten keine Korrelation zwischen den Oberflächentemperaturen T_O und den Elektronentemperaturen T_E aufgestellt werden konnte.

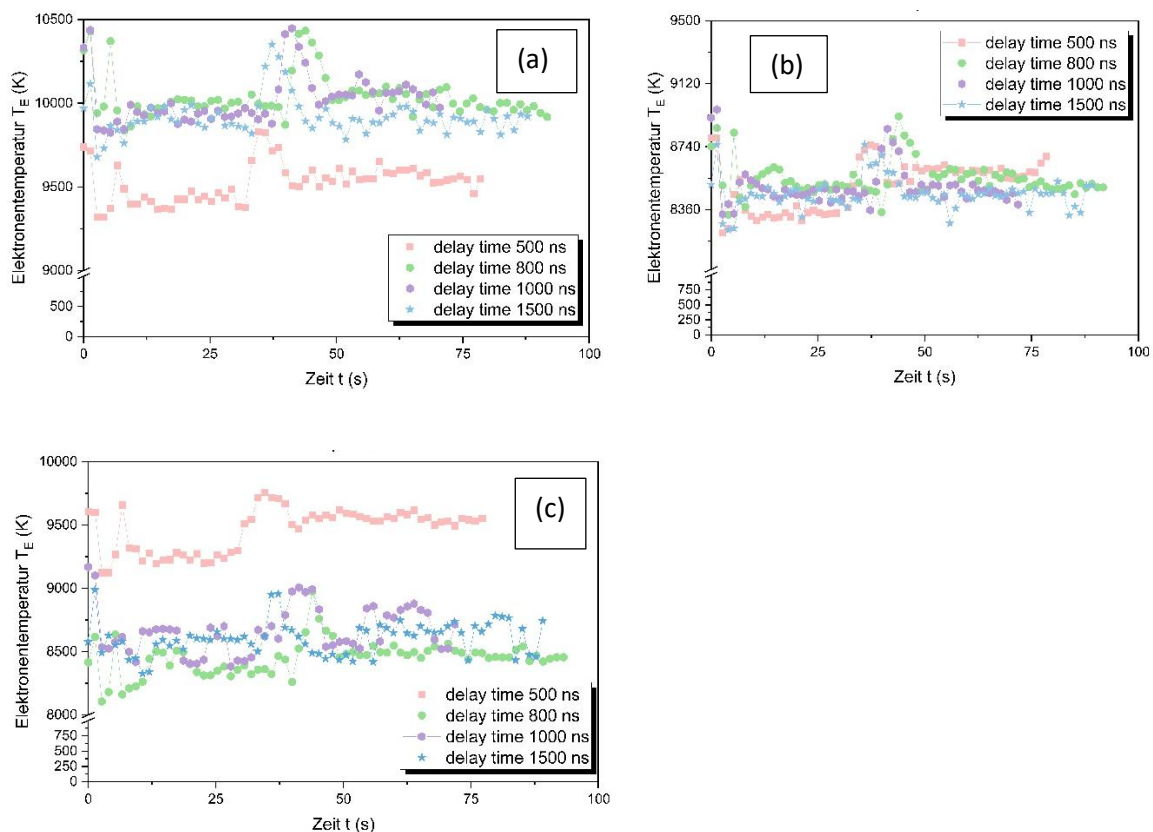


Abbildung 33 Verlauf von T_E während des WIG-Schweißens eines 1.4462. Variation der t_{delay} , bei konstanter $t_{\text{Gate}} = 2 \mu\text{s}$. (a) Berechnung von T_E mittels Fe-Linien. (b) Berechnung von T_E mittels Cr-Linien. (c) Berechnung von T_E mittels Mn-Linien.

5.4 Charakterisierung der geschweißten Proben

Zur Analyse der Schweißnahtmikrostruktur werden in diesem Kapitel diverse Untersuchungen an den geschweißten Duplexstahl-Proben durchgeführt. Die Charakterisierung dient der Detektion von Auffälligkeiten im Schweißprozess und später zur möglichen Optimierung der Gefügediagramme.

5.4.1 Auswertung Zugversuche

Nach den Schweißversuchen wurden Zugproben längs aus der Schweißnaht der Duplexstähle entnommen. Abbildung 34 (a) zeigt die technische Zeichnung der gefertigten Zugproben. Diese wurden in Anlehnung an die Norm DIN 50125 [262] konstruiert. Hierbei handelt es sich um Flachzugproben. Abbildung 34 (b) zeigt exemplarisch eine verbaute Zugprobe in der Zugversuchsmaschine.

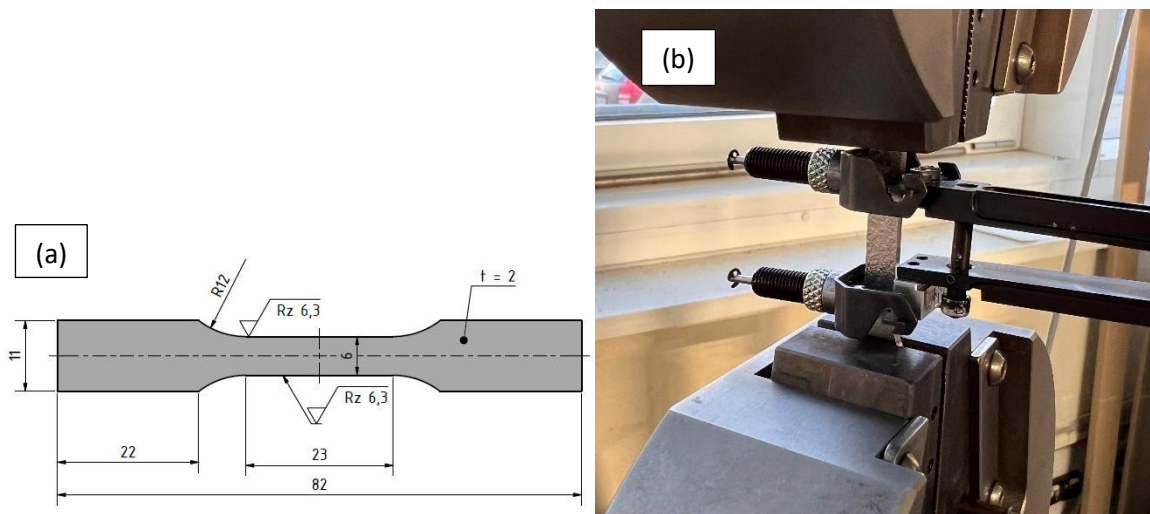


Abbildung 34 (a) Technische Zeichnung der genutzten Zugproben-Geometrie in Anlehnung an DIN 50125 [262]. (b) Eingebaute Zugprobe aus 1.4462.

Tabelle 13 zeigt die Probenbezeichnung sowie die zugehörige Streckenenergie E_s , mit der die Schweißproben geschweißt wurden. Die Versuche wurden simultan für den Standard Duplex 1.4462 und dem Lean Duplex 1.4162 durchgeführt.

Tabelle 13 Probenbezeichnung mit zugehöriger Streckenenergie E_S der geprüften Schweißproben aus Duplexstahl.

1.4462		1.4162	
Probenbezeichnung	Streckenenergie E_S	Probenbezeichnung	Streckenenergie E_S
II.1	1,20 kJ/mm	II.1	1,20 kJ/mm
II.2	0,80 kJ/mm	II.2	0,80 kJ/mm
II.3	0,60 kJ/mm	II.3	0,60 kJ/mm
II.4	1,06 kJ/mm	II.4	1,06 kJ/mm
II.5	0,70 kJ/mm	II.5	0,70 kJ/mm
II.6	0,53 kJ/mm	II.6	0,53 kJ/mm
II.7	0,82 kJ/mm	II.7	0,82 kJ/mm
II.8	0,54 kJ/mm	II.8	0,54 kJ/mm
II.9	0,41 kJ/mm	II.9	0,41 kJ/mm

Vorab wurden die GW geprüft, um die Ergebnisse der Schweißproben interpretieren zu können und einen Vergleich mit den Normwerten (vgl. Tabelle 7) zu erhalten. Die Zugfestigkeit des GW 1.4462 betrug $R_m = 800$ MPa und die Dehngrenze betrug $R_{p0,2} = 551$ MPa. Bei dem Lean Duplex GW betrug $R_m = 700$ MPa und $R_{p0,2} = 450$ MPa.

Abbildung 35 zeigt die Ergebnisse für $R_{p0,2}$ und R_m aus den Zugversuchen. Als Analyse der Schweißproben werden ausschließlich die beiden Werte genutzt, da sie in Normen und Veröffentlichungen üblicherweise als Vergleich herangezogen werden. Deutlich erkennbar ist, dass $R_{p0,2}$ und R_m beim Standard Duplex 1.4462 (Abbildung 35 (a)) höher ist als beim Lean Duplex 1.4162 (Abbildung 35 (b)). Dies stimmt mit den Werten des GW überein. Weiterhin ist ein Trend erkennbar, dass mit steigender E_S , sowohl $R_{p0,2}$ als auch R_m abnimmt.

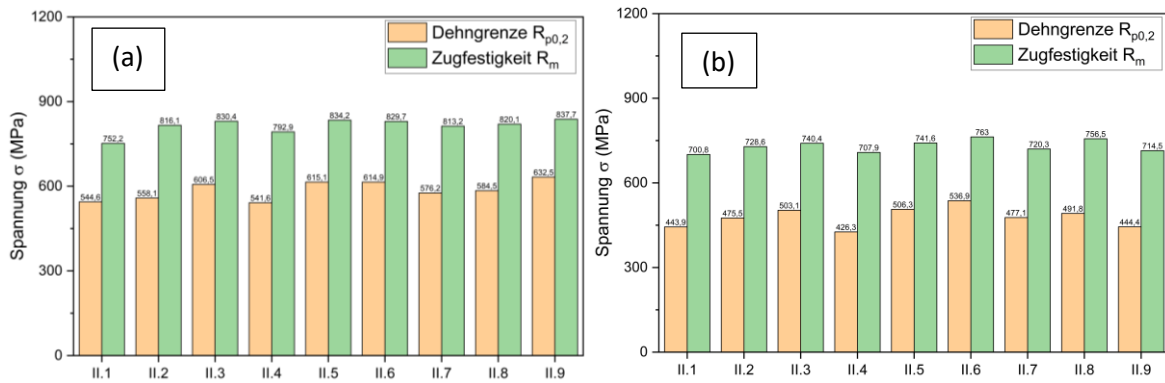


Abbildung 35 Darstellung von $R_{p0,2}$ und R_m über die Probenbezeichnung. (a) Schweißproben aus 1.4462; (b) Schweißproben aus 1.4162.

Zur Verdeutlichung des Phänomens ist in Abbildung 36 sowohl $R_{p0,2}$ als auch R_m über E_S aufgetragen. Mithilfe einer Fit-Geraden kann die Abnahme von $R_{p0,2}$ und R_m , bei steigender E_S veranschaulicht werden. Abbildung 36 (a) zeigt $R_{p0,2}$ über E_S des Standard Duplex. Abbildung 36 (b) zeigt R_m über E_S des Standard Duplex 1.4462. In Abbildung 37 (c) ist $R_{p0,2}$ über E_S des Lean Duplex 1.4162 dargestellt und in Abbildung 36 (d), R_m über E_S des Lean Duplex 1.4162. Es ist ein klarer Trend erkennbar, dass sowohl $R_{p0,2}$ als auch R_m , mit steigender E_S abnimmt. Dies trifft sowohl für den Standard Duplex 1.4462 als auch für den Lean Duplex 1.4162 zu. Schließlich kann festgehalten werden, dass die mechanischen Kennwerte $R_{p0,2}$ und R_m für den Lean Duplex niedriger sind, sowohl im GW als auch in den Schweißproben. Bei ansteigender E_S nehmen $R_{p0,2}$ und R_m deutlich ab. Dies lässt sich nach der metallografischen Analyse und der Bruchflächenanalyse interpretieren.

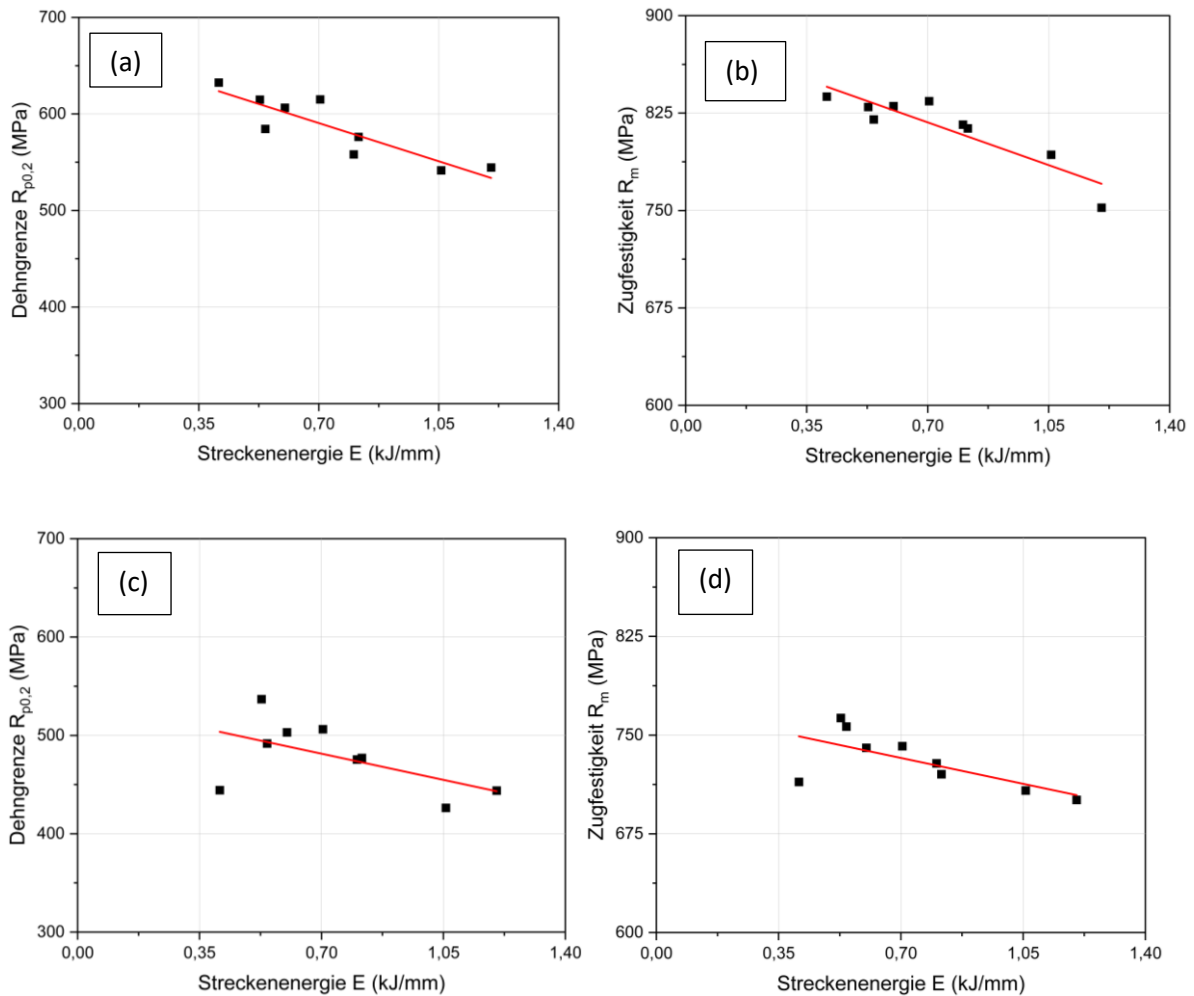


Abbildung 36 (a) Verlauf von $R_{p0,2}$ über E_s bei den Schweißproben aus 1.4462; (b) Verlauf von R_m über E_s bei den Schweißproben aus 1.4462; (c) Verlauf von $R_{p0,2}$ über E_s bei den Schweißproben aus 1.4162; (d) Verlauf von R_m über E_s bei den Schweißproben aus 1.4162.

5.4.2 Metallografische Analyse der Zugproben

Nach der Zugprüfung wurden die Proben präpariert und metallografisch untersucht. In Abbildung 37 sind Übersichtsaufnahmen der gebrochenen Zugproben, im Lichtmikroskop erkennbar. Hierbei handelt es sich um Schweißproben aus Standard Duplex 1.4462 und die Proben II.1 (Abbildung 37 (a)) sowie II.9 (Abbildung 37 (b)). Diese beiden Proben sollen hier exemplarisch analysiert werden, da sie die höchste E_s (II.1 = 1,20 kJ/mm) und die niedrigste E_s (II.9 = 0,41 kJ/mm) widerspiegeln. Im Vergleich zeigen die beiden Abbildungen, dass bei hoher E_s die Verformung an der Bruchkante höher ist als bei einer niedrigen E_s . In Abbildung 37 (b) ist im unteren Bildausschnitt erkennbar, dass unbeeinflusster GW in der Probe existiert. Dies deutet darauf hin, dass bei der gewählten E_s der Werkstoff nicht ausreichend tief aufschmilzt. Weiterhin kann bei den Übersichtsaufnahmen bereits festgestellt werden, dass die Ferritkörner in Abbildung 37 (a) größer sind als in Abbildung 37 (b).

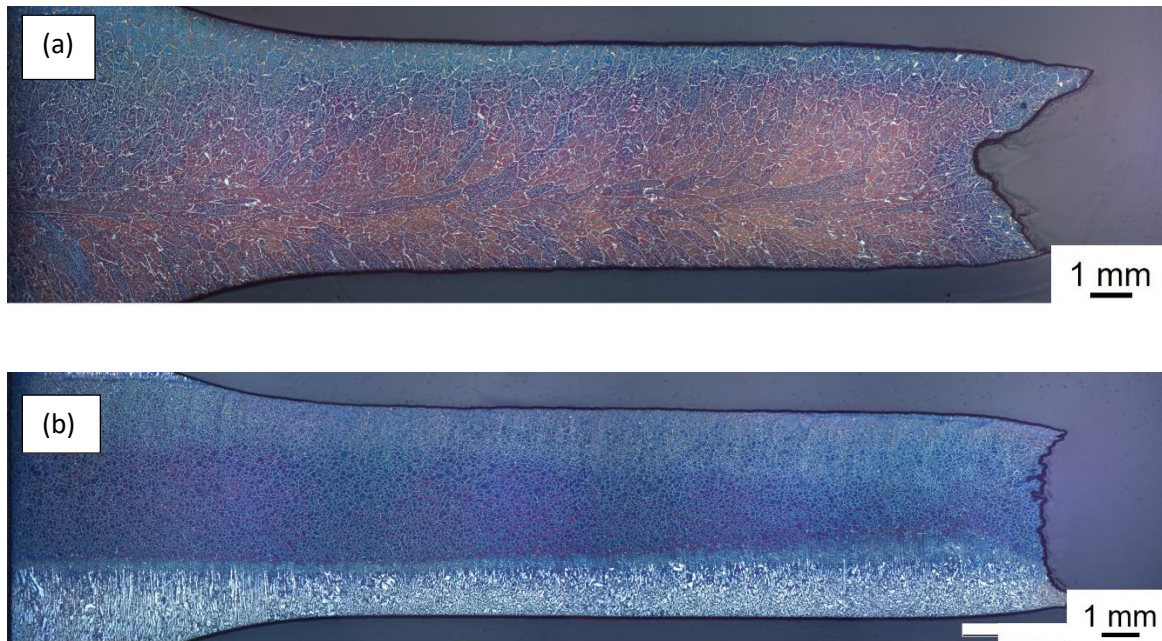


Abbildung 37 geätzte Übersichtsaufnahmen unter dem Lichtmikroskop der gebrochenen Zugproben. (a) Probe II.1 aus 1.4462; (b) Probe II.9 aus 1.4462.

Mithilfe der geätzten Detailaufnahmen, der gebrochenen Zugproben aus 1.4462 in Abbildung 38 kann dies deutlicher erkannt werden. In Abbildung 38 (a) ist die Probe II.1 des 1.4462 dargestellt und in der Vergrößerung der Bruchkante, rechts im Bild zeigen sich stark vergrößerte Ferritkörner. Der Ferritanteil in diesem Bereich liegt laut Bildanalyse bei 76 vol.-%. Im Gegensatz dazu ist in Abbildung 38 (b) die Probe II.9 des 1.4462 erkennbar. Hier sind die Ferritkörner weniger vergrößert und zeigen eine weniger verformte Struktur. Der Ferritanteil in diesem Bildausschnitt liegt laut Bildanalyse bei 86 vol.%. Weiterhin kann festgehalten werden, dass bei Probe II.9 des 1.4462 der Austenit größtenteils auf den Korngrenzen vorkommt. Im Gegensatz dazu ist bei Probe II.1 des 1.4462 erkennbar, dass der Austenit gröber (erscheint breiter) auf den Korngrenzen ist. Ferner bildet sich mehr Austenit in den Ferritkörnern und es bildet sich eine Widmannstättenische Form des Austenits.

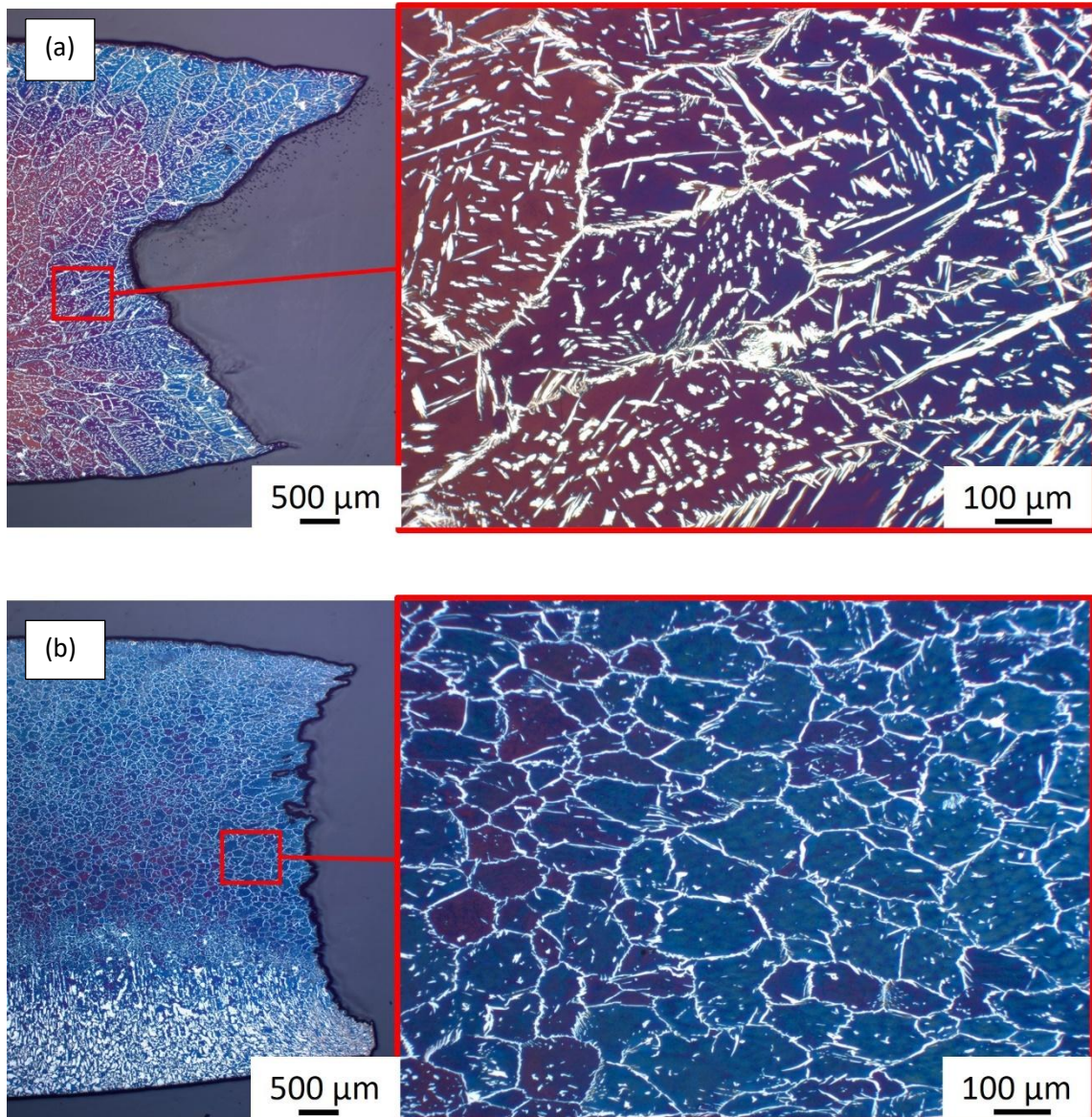


Abbildung 38 geätzte Detailaufnahmen unter dem Lichtmikroskop der gebrochenen Zugproben. (a) Probe II.1 aus 1.4462; (b) Probe II.9 aus 1.4462.

Dasselbe kann nun beim Lean Duplex 1.4162 analysiert werden. In Abbildung 39 sind Übersichtsaufnahmen der gebrochenen Zugproben, im Lichtmikroskop erkennbar. Hierbei handelt es sich um Schweißproben aus Lean Duplex 1.4162 und die Proben II.1 (Abbildung 39 (a)) sowie II.9 (Abbildung 39 (b)). Wie auch bei den Proben zuvor werden diese exemplarisch untersucht, da sie die höchste E_S (II.1 = 1,20 kJ/mm) und die niedrigste E_S (II.9 = 0,41 kJ/mm) widerspiegeln. Auch hier ist in Abbildung 39 (b) im unteren Bildausschnitt erkennbar, dass unbeeinflusster GW in der Probe existiert. Dies deutet darauf hin, dass bei der gewählten E_S der Werkstoff nicht ausreichend tief aufschmilzt. Weiterhin kann bei den Übersichtsaufnahmen bereits festgestellt werden, dass die Ferritkörner in Abbildung 39 (a) größer sind als in Abbildung 39 (b). Allerdings scheint dies nicht geringer ausgeprägt als beim 1.4462.

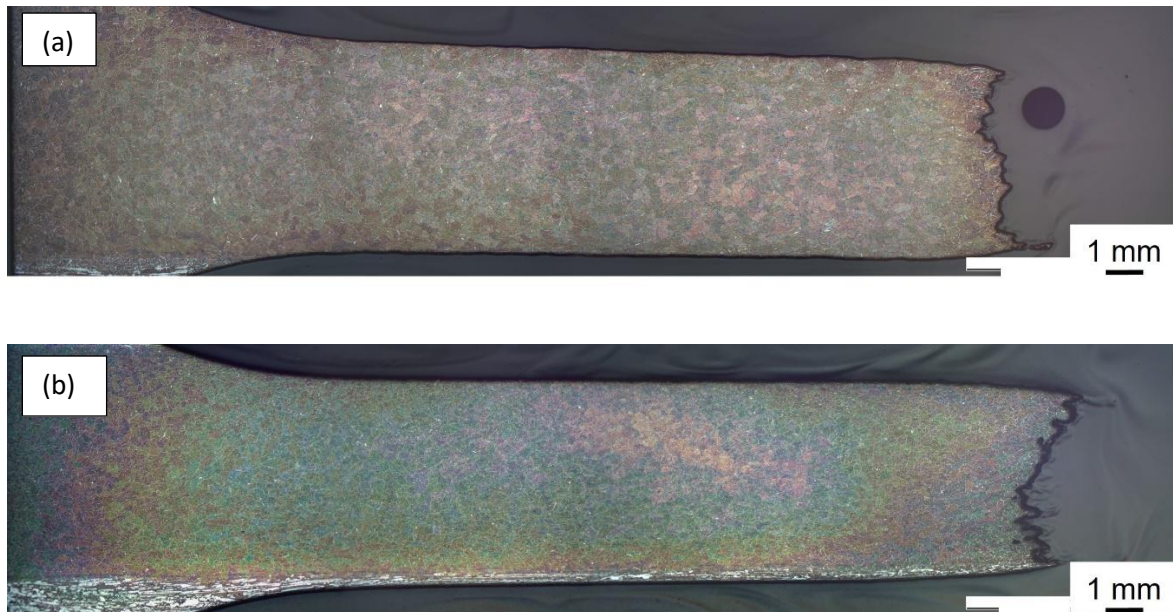


Abbildung 39 geätzte Übersichtsaufnahmen unter dem Lichtmikroskop der gebrochenen Zugproben. (a) Probe II.1 aus 1.4162; (b) Probe II.9 aus 1.4162.

Mithilfe der geätzten Detailaufnahmen, der gebrochenen Zugproben aus 1.4162 in Abbildung 40 kann die Mikrostruktur deutlicher analysiert werden. In Abbildung 40 (a) ist die Probe II.1 des 1.4162 dargestellt und in der Vergrößerung der Bruchkante, rechts im Bild zeigen sich vergrößerte Ferritkörner. Der Ferritanteil in diesem Bereich liegt laut Bildanalyse bei 80 Vol.-%. Im Gegensatz dazu ist in Abbildung 40 (b) die Probe II.9 des 1.4162 erkennbar. Hier sind die Ferritkörner weniger vergrößert und zeigen eine weniger verformte Struktur. Der Ferritanteil in diesem Bildausschnitt liegt laut Bildanalyse bei 79 vol.%. Bei den Proben aus Lean Duplex 1.4162 erscheint bei beiden E_s , eine Widmannstättenische Form des Austenits. Außerdem unterscheidet sich der Ferritanteil nur marginal. Dies lässt darauf schließen, dass der Lean Duplex 1.4162 mehr Austenit bilden kann, trotz höherer Abkühlrate.

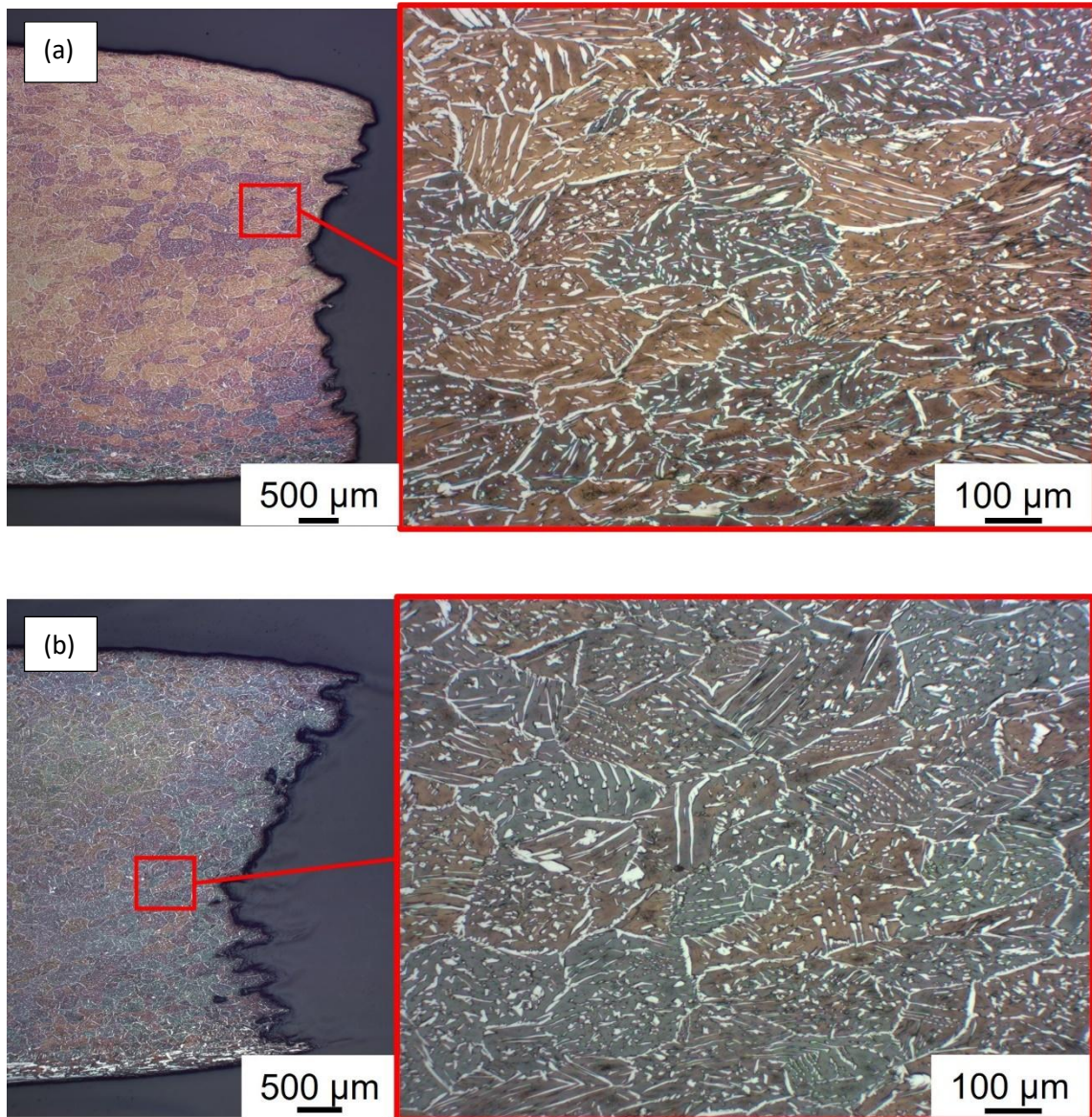


Abbildung 40 geätzte Detailaufnahmen unter dem Lichtmikroskop der gebrochenen Zugproben. (a) Probe II.1 aus 1.4162; (b) Probe II.9 aus 1.4162.

Neben den metallografischen Untersuchungen wurden zusätzlich die Bruchflächen der Zugproben im REM analysiert, um genauere Details zum Einfluss von E_s auf die Mikrostruktur zu erlangen. Abbildung 41 zeigt links im Bild eine Übersichtsaufnahme der gebrochenen Zugproben aus 1.4462 im REM. Rechts im Bild ist eine Detailaufnahme der Bruchfläche erkennbar. Aus dieser Perspektive liegt die Schweißnaht oben. Abbildung 41 (a) zeigt die Probe II.1 aus 1.4462. In der Übersichtsaufnahme ist sichtbar, dass die Verformung wesentlich größer ist als bei der Probe II.9 aus 1.4462 (Abbildung 41 (b)). Bei beiden Bruchflächen ist eine duktile Brucherscheinungsform aufgrund der Wabenstruktur erkennbar. Allerdings erscheinen die Waben bei Probe II.1 aus 1.4462 größer und wesentlich tiefer.

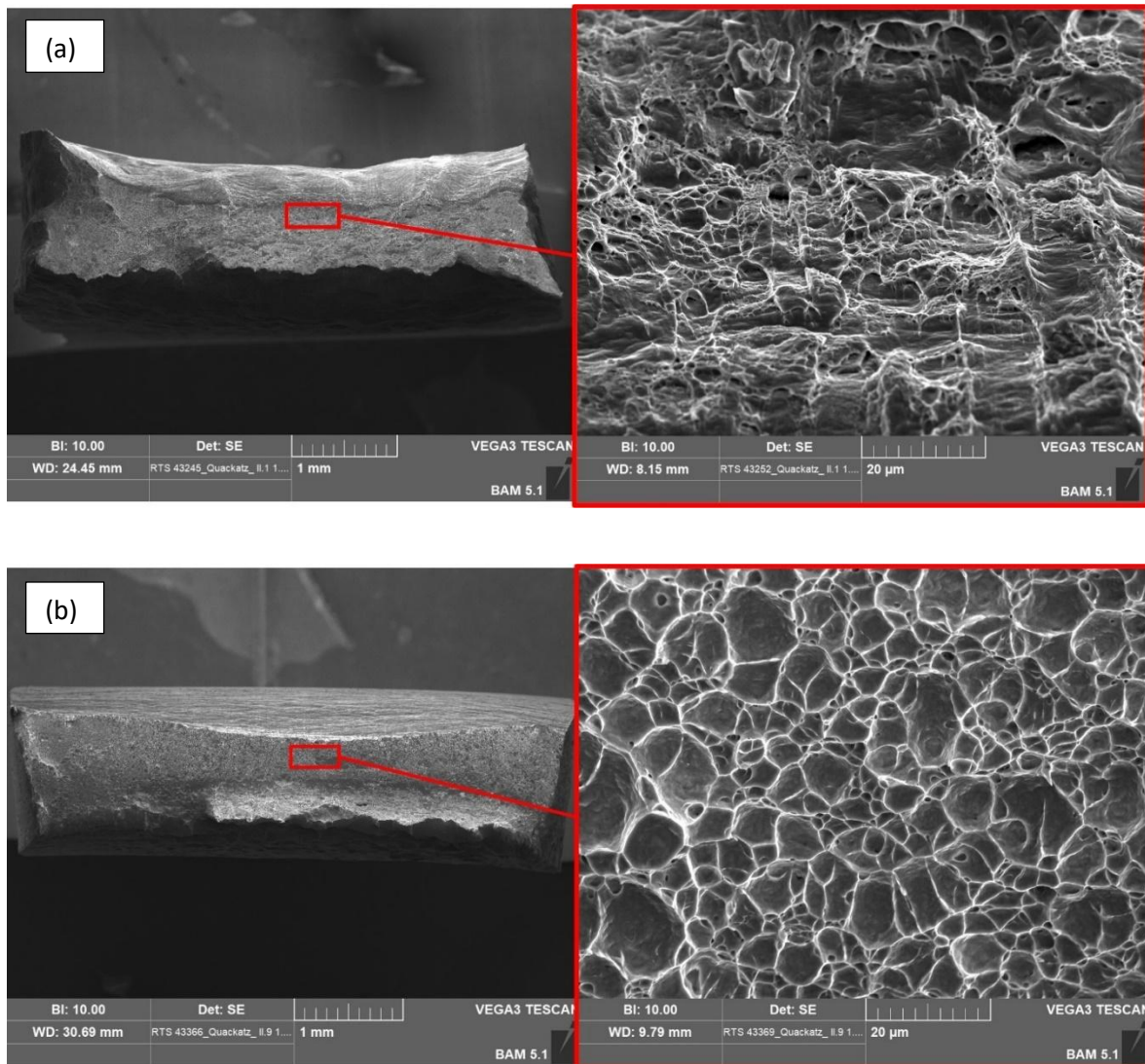


Abbildung 41 Übersichts- und Detailaufnahmen von den Bruchflächen, der Zugproben aus 1.4462 im REM. (a) Probe II.1 aus 1.4462; (b) Probe II.9 aus 1.4462.

Abbildung 42 zeigt links im Bild eine Übersichtsaufnahme der gebrochenen Zugproben aus 1.4162 im REM. Rechts im Bild ist eine Detailaufnahme der Bruchfläche erkennbar. Aus dieser Perspektive liegt die Schweißnaht oben. Abbildung 42 (a) zeigt die Probe II.1 aus 1.4162. Auch hier ist die Verformung wesentlich größer als bei der Probe II.9 aus 1.4162 (Abbildung 42 (b)). Bei beiden Bruchflächen ist eine duktile Brucherscheinungsform aufgrund der Wabenstruktur erkennbar. Allerdings erscheinen auch beim Lean Duplex die Waben bei Probe II.1 größer und tiefer. Schließlich lässt sich aus den, in diesem Kapitel durchgeführten Untersuchungen sagen, dass die Zugfestigkeit und die Dehngrenze der beiden Duplexstähle, bei Erhöhung der Streckenenergie abnehmen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Abkühlgeschwindigkeit abnimmt und damit mehr Zeit für die Austenitbildung bleibt. Weiterhin kommt es zu einer Vergrößerung der Ferritkörner, besonders beim Standard Duplex 1.4462. Diese Phänomene konnten bereits in einer Vielzahl an Veröffentlichungen festgestellt und in dieser Arbeit bestätigt werden [263-266].

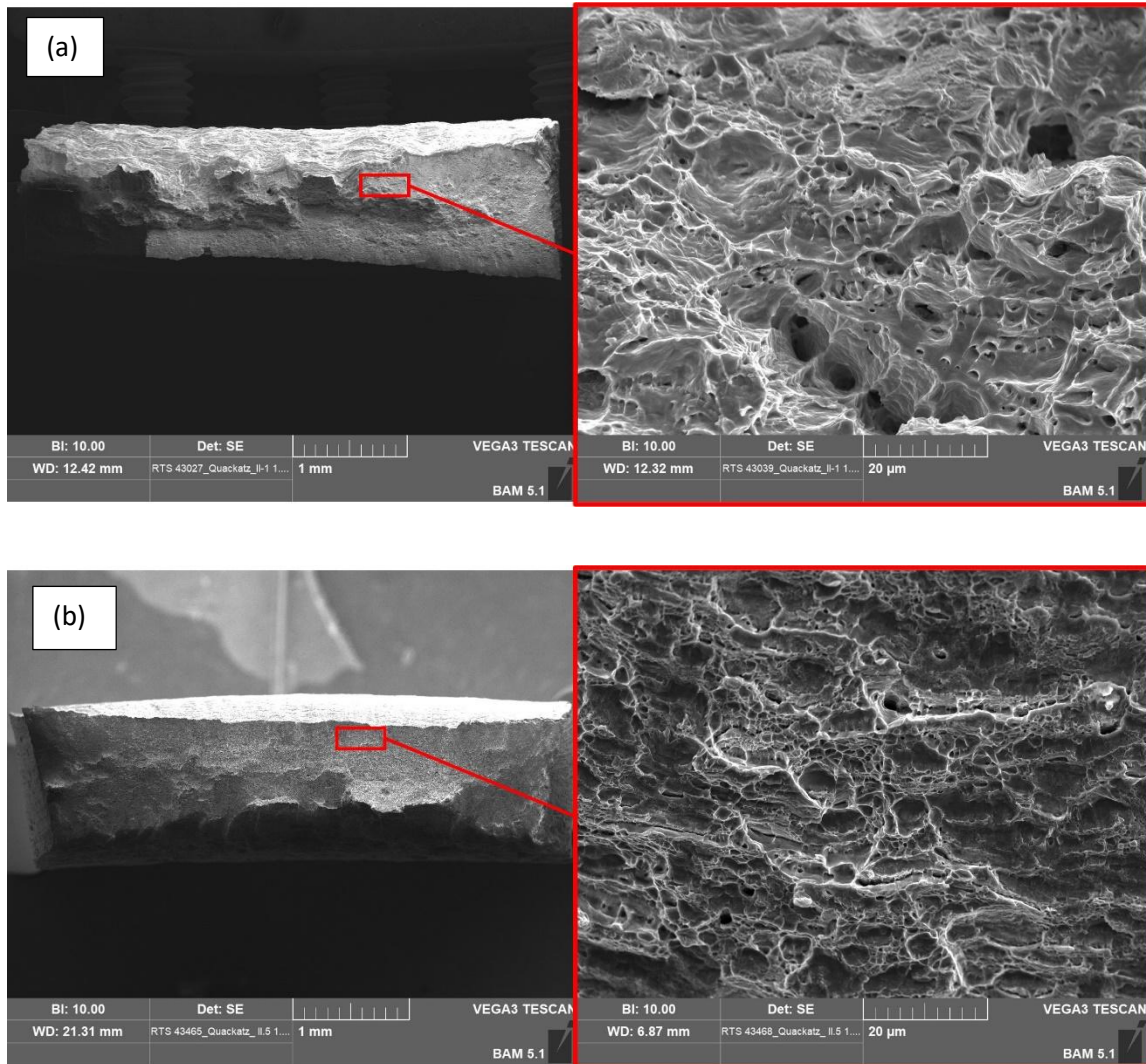


Abbildung 42 Übersichts- und Detailaufnahmen von den Bruchflächen, der Zugproben aus 1.4162 im REM. (a) Probe II.1 aus 1.4162; (b) Probe II.9 aus 1.4162.

5.4.3 Härtemessungen im Schweißgut

Zur vollständigen Analyse der Mikrostruktur werden in diesem Kapitel Härtemessungen und die Verteilungen dieser auf Querschliffen der Schweißproben gezeigt. Abbildung 43 zeigt sowohl Übersichtsaufnahmen im Lichtmikroskop der Schweißproben (oben im Bild) als auch das Härtemapping HV_{0,1}, durchgeführt mittels UCI (unten im Bild). Deutlich erkennbar ist, dass eine starke Aufhärtung im SG der Proben II.1 (Abbildung 43 (a)) und II.9 (Abbildung 43 (b)) stattfindet. Auch hier werden diese beiden Proben exemplarisch diskutiert, da sie die höchste E_s (II.1 = 1,20 kJ/mm) und die niedrigste E_s (II.9 = 0,41 kJ/mm) widerspiegeln. Die durchschnittliche Härte im SG der Probe II.1 (1.4462) beträgt 290 HV_{0,1}. Die durchschnittliche Härte im SG der Probe II.9 (1.4462) beträgt 306 HV_{0,1}. Im GW liegen die Härtewerte bei beiden Proben, bei 260 HV_{0,1}.

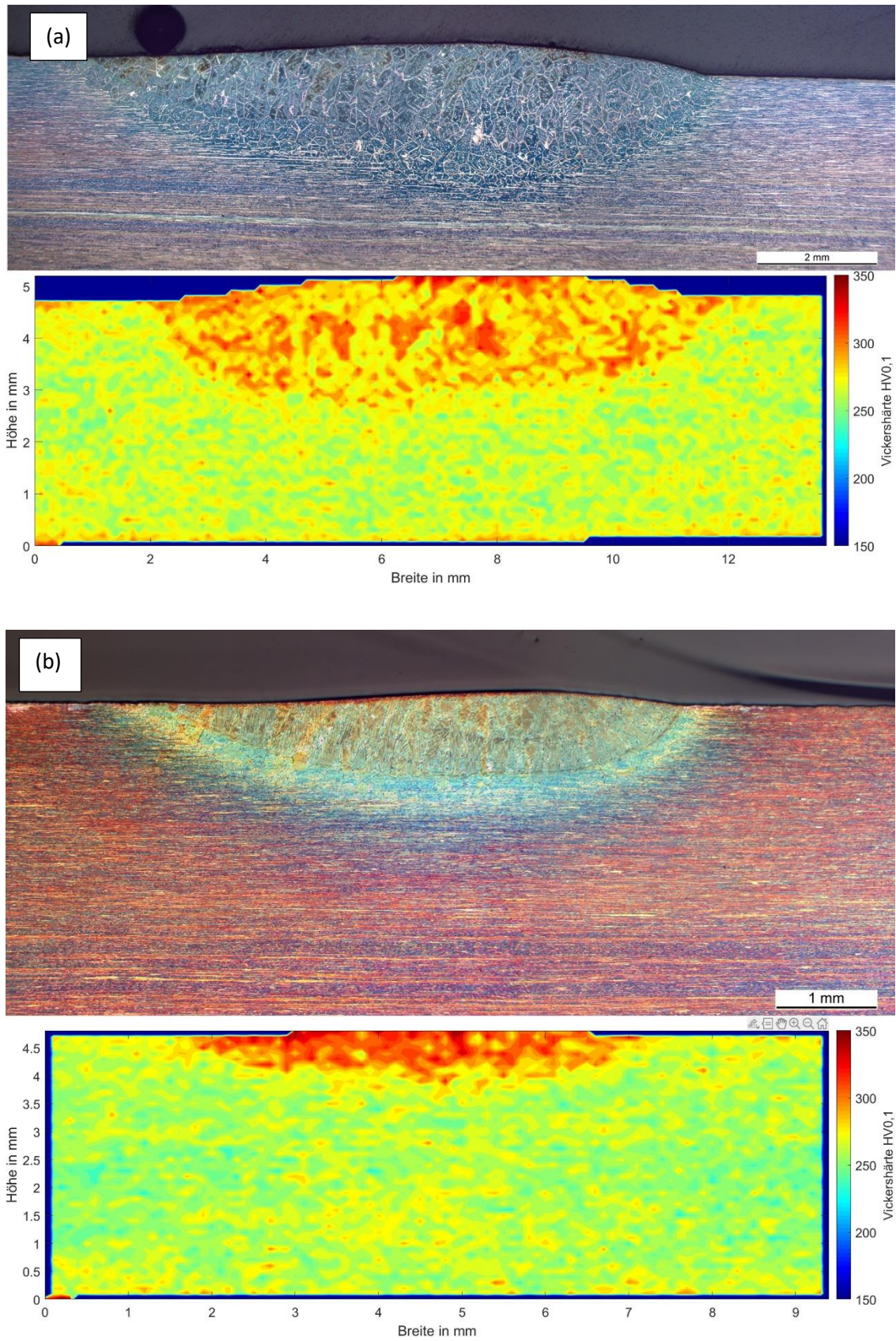


Abbildung 43 Härteverteilung über den Querschliff der Schweißproben. (a) Härtemessung HV0,1 an Probe II.1 aus 1.4462; (b) Härtemessung HV0,1 an Probe II.9 aus 1.4462.

Abbildung 44 zeigt sowohl Übersichtsaufnahmen im Lichtmikroskop der Schweißproben (oben im Bild) als auch das Härtemappings HV_{0,1}, durchgeführt mittels UCI (unten im Bild). Bei den Proben aus Lean Duplex 1.4162 ist im Gegensatz zu dem Standard Duplex 1.4462 erkennbar, dass eine Erweichung im SG der Proben II.1 (Abbildung 44 (a)) und II.9 (Abbildung 44 (b)) stattfindet. Die durchschnittliche Härte im SG der Probe II.1 (1.4162) beträgt 226 HV_{0,1}. Die durchschnittliche Härte im SG der Probe II.9 (1.4462) beträgt 223 HV_{0,1}. Im GW liegen die Härtewerte bei beiden Proben, bei 235 HV_{0,1}. Diese Diskrepanz kann bei allen Proben beobachtet werden. Dies zeigt auch Abbildung 45. Dort sind in Abbildung 45 (a) die Härtewerte der Standard Duplex-Schweißproben 1.4462 und in Abbildung 45 (b) die Härtewerte der Lean Duplex-Schweißproben 1.4162 dargestellt. In allen Proben zeigt sich, dass im SG des 1.4462 eine Aufhärtung des Werkstoffs stattfindet. Im Gegensatz dazu zeigt sich im SG des 1.4162 eine Erweichung des SG. Erklärungen für dieses Phänomen können in der Literatur gefunden werden. Die geringere Ni-Konzentration im 1.4162 hindert die Ausscheidung von CrN und CrC im Ferrit. Diese Phasen erhöhen die Härte des Werkstoffs, verspröden diesen jedoch gleichzeitig [134, 267]. Weiterhin führt die hohe N-Konzentration des 1.4162 dazu, dass Ausscheidungen, wie CrN und CrC verhindert werden [45, 111]. Ferner wird im 1.4462 häufig die s-Phase, bei unkontrollierter Abkühlung beobachtet. Diese führt zu einer Erhöhung der Härte, bei gleichzeitiger Abnahme der Duktilität [34, 268]. Die Phasenausscheidungen konnten in den Untersuchungen hier nicht nachgewiesen werden. Dazu müssten tiefergehende Untersuchungen, wie beispielsweise TEM-Analysen durchgeführt werden. Dies soll allerdings nicht Teil dieser Arbeit sein.

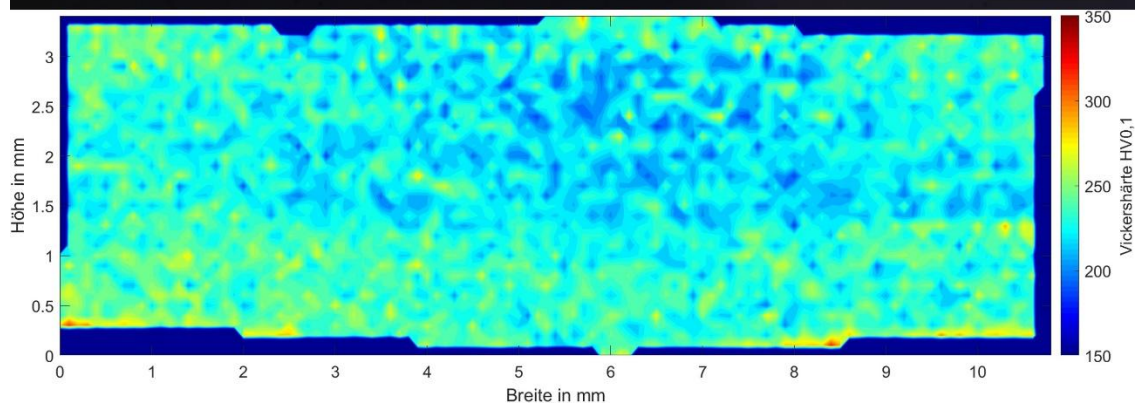
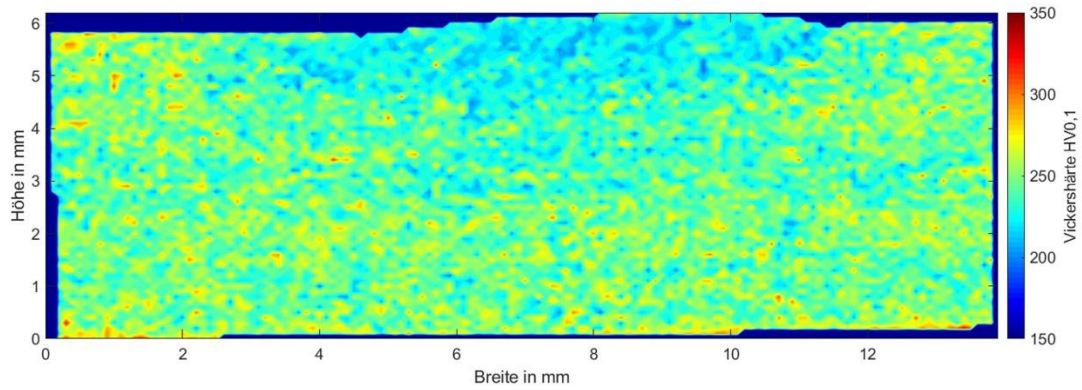
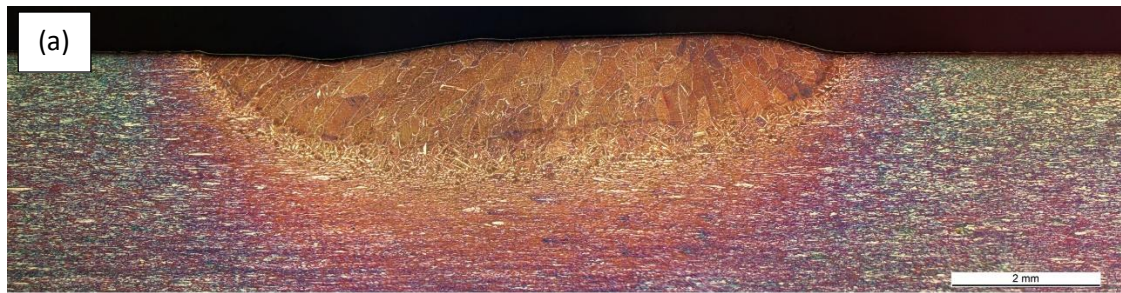


Abbildung 44 Härteverteilung über den Querschliff der Schweißproben. (a) Härtemessung HV0,1 an Probe II.1 aus 1.4162; (b) Härtemessung HV0,1 an Probe II.9 aus 1.4162.

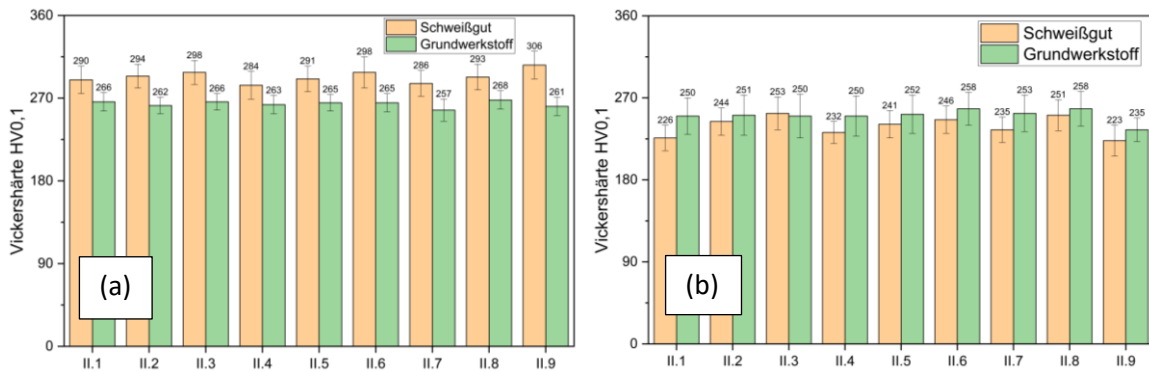


Abbildung 45 Durchschnittliche Härtewerte HV0,1 der gesamten Schweißproben im SG und im GW. (a) HV0,1 des Standard Duplex 1.4462; (b) HV0,1 des Lean Duplex 1.4162.

5.5 Einfluss einzelner Legierungselemente auf das Phasenverhältnis im Schweißgut

Der Einfluss diverser Legierungselemente auf das Phasenverhältnis von Austenit und Ferrit im SG eines Standard Duplex 1.4462 wird in diesem Kapitel analysiert. Dazu wurde, wie in Kapitel 4.3 beschrieben, der Schweißzusatzwerkstoff mit einzelnen Legierungselementen beschichtet. Mittels PVD-Beschichtung wurden Dünnschichten auf den Schweißzusatzwerkstoff vom Typ 347 aufgebracht. Zusätzliche Legierungselemente waren Si, Nb, Cu, Mn, Ni und C. Tabelle 10 zeigt die beschichteten Elemente auf dem Schweißzusatzwerkstoff, mit zugehöriger Angabe der Dauer, der Schichtdicke, dem berechneten Konzentrationszusatz und der resultierenden Gesamtkonzentration.

In Abbildung 46 sind exemplarische lichtmikroskopische Detailaufnahmen des SG, der Schweißproben aus 1.4462 dargestellt. In Abbildung 46 (a) ist der Querschliff der Probe 347 + 1,9Nb gezeigt, mit einem Ferritanteil von 94 vol.-% (gemessen mittels Bildanalyse) dargestellt. In Abbildung 46 (b) ist der Querschliff der Probe 347 + 2,8Cu, mit einem Ferritanteil von 76 vol.-% dargestellt. Beide Abbildungen zeigen ein ähnliches Erscheinungsbild, welches üblich für WIG-Schweißungen, mit reinem Ar-Schutzgas ist. Der hohe Ferritanteil bei Probe 347 + 1,9Nb deutet darauf hin, dass Nb als starker Ferritbildner wirkt. Der Austenit bildet sich bei Probe 347 + 1,9Nb ausschließlich auf den Korngrenzen. Bei Probe 347 + 2,8Cu verbreitert sich dieser auf den Korngrenzen und bildet weiterhin eine Widmannstätten-Form innerhalb der Ferritkörner. Mit dem hier genutzten Ätzmittel Beraha II konnten keine intermetallischen Phasen gefunden werden.

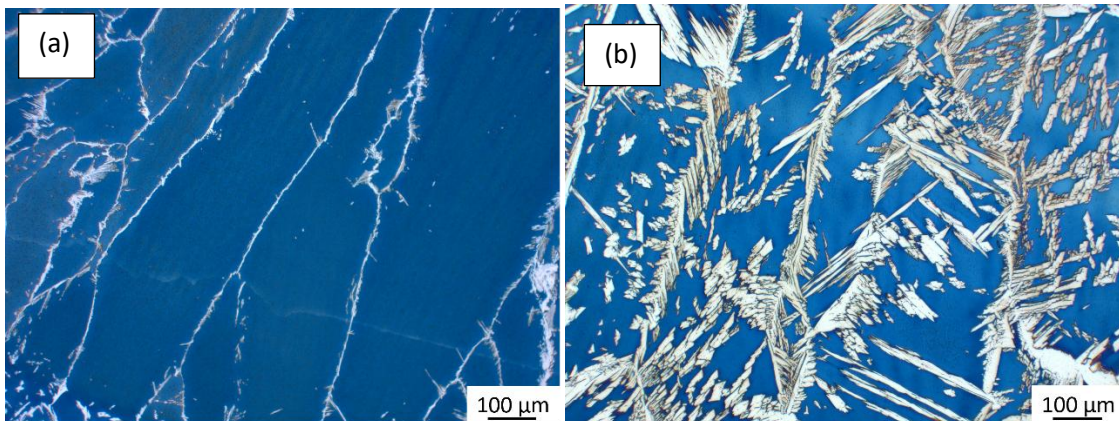


Abbildung 46 Lichtmikroskopische Aufnahmen der Schweißgefüge, verwendetes Ätzmittel Beraha II, Ferrit dunkel und Austenit hell eingefärbt). (a) 347 + 1,9Nb mit 94 vol.-% Ferrit und (b) 347 + 2,8Cu mit 76 vol.-% Ferrit.

5.5.1 Vergleich der Messmethoden zur Ferritmessung im Schweißgut

Zur Bestimmung des Ferritanteils im SG existieren verschiedenen Methoden, die in diesem Kapitel verglichen werden. In Kapitel 4.3 sind die Methoden und Abläufe der hier genutzten Methoden ausführlich beschrieben. Die Schweißungen wurden mit dem WIG-Verfahren und reinem Argon (Ar) als Schutzgas durchgeführt. Das WRC-1992 Diagramm wurde als Vorhersageinstrument genutzt und die Gültigkeit dessen soll geprüft werden. Die berechneten FN werden mit tatsächlichen Messungen mittels lichtmikroskopischer Bildanalyse, Fischerscope® und XRD verglichen.

Tabelle 14 zeigt die FN, berechnet mit dem WRC-1992 und die durchschnittlichen Ferritanteile des SG ermittelt mit den verschiedenen Messmethoden. Die Messwerte, ermittelt mit dem Fischerscope® sind in FN angegeben. Zum Vergleich mit der Bildanalyse und der XRD, bei denen die Messwerte in Vol.-% ermittelt werden, muss ein Umrechnungsfaktor genutzt werden. Hier wurde der Umrechnungsfaktor 1,1 aus der Norm ISO/TR 22824 [269] gewählt. Die Firma Fischer GmbH gibt an, dass Messwerte oberhalb von 80 vol.-% nicht zuverlässig mit dem Fischerscope® ermittelt werden können. Grund dafür ist der Entmagnetisierungseffekt, bei zunehmenden Ferritanteil im Gefüge. In Tabelle 14 sind daher zwei Werte eingeklammert, die ungültig sind aufgrund des hohen Ferritanteils (ohne Zusatz und 347 + 1,9Nb). Nur 2 Proben weisen einen Ferritanteil unter 80 FN auf (347 und 347 + 2,8Cu), was die Nutzung des Messverfahrens für WIG-Schweißungen anzweifeln lässt. Die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen ergaben einen weiten Messbereich von 28-91 vol.-% und die Streuung der Messwerte lag zwischen 11-26 %. Die Elemente Si und Mn sind in den Cr_{Eq} und Ni_{Eq} , die die Berechnungsgrundlage des WRC-1992 Diagramms darstellen, nicht enthalten und haben daher keinerlei Einfluss auf die Ergebnisse.

Tabelle 14 Ergebnisse der verschiedenen Messmethoden zur Messung des Ferritanteils im SG der Schweißproben aus 1.4462.

Kurzbezeichnung	WRC-1992 (FN)	Fischerscope® (FN)	FN / 1,1 vol.-%	Bildanalyse (vol.-%)	XRD (vol.-%)
Grundwerkstoff	-	55 ± 4	50	56 ± 1	55 ± 5
Ohne Zusatz	81	(114 ± 4)	(104)	81 ± 1	80 ± 11
347	75	77 ± 2	70	73 ± 3	69 ± 19
347+0,03C	74	91 ± 6	83	79 ± 1	28 ± 14
347+0,2C	67	90 ± 5	82	77 ± 4	28 ± 20
347+0,9Cu	74	84 ± 6	76	83 ± 3	78 ± 20
347+2,8Cu	74	78 ± 6	71	76 ± 7	86 ± 15
347+0,3Mn	75	87 ± 1	79	74 ± 2	91 ± 21
347+0,7Mn	75	89 ± 6	81	78 ± 2	65 ± 11
347+0,7Nb	75	90 ± 6	82	90 ± 2	88 ± 26
347+1,9Nb	75	(125 ± 14)	(114)	94 ± 2	76 ± 21
347+0,3Ni	74	91 ± 4	83	76 ± 1	56 ± 14
347+0,7Ni	75	88 ± 7	80	75 ± 0,5	28 ± 14
347+0,05Si	75	85 ± 4	77	77 ± 1	31 ± 18
347+0,1Si	75	86 ± 5	78	77 ± 1	53 ± 20

Tabelle 15 zeigt einen Vergleich der Messmethoden, mit den Vorhersagen aus dem WRC-1992 Diagramm. Weiterhin sind die absoluten Abweichungen der einzelnen Messmethoden vom Ferritanteil, ermittelt mit Bildanalyse, dargestellt. Die Abweichungen wurden klassifiziert mittels unterschiedlicher Farben. Abweichungen von 0-3 sind grün dargestellt, Abweichungen von 3-6 sind gelb dargestellt, Abweichungen von 7-9 sind orange dargestellt und Abweichungen > 9 sind rot dargestellt.

Wie zu erwarten war, weist das SG ohne Schweißzusatz einen hohen Ferritanteil auf (81 vol.-%). Dies liegt unter anderem daran, dass die Abkühlgeschwindigkeit hoch ist und ausschließlich pures Ar als Schutzgas verwendet wurde [270]. Die Vorhersage, mittels WRC-1992 Diagramm, war identisch zur Bildanalyse. Die Zugabe des Schweißzusatzwerkstoffs 347 führte zu einer Zunahme des Austenitanteils im SG, sodass der Ferritanteil bei 73 vol.-% lag. Dies konnte auch das WRC-1992 Diagramm vorhersagen, mit einer Abweichung von -2. Trotz berechneter Werte kam die Vorhersage mittels WRC-1992 Diagramm, den tatsächlich ermittelten Werten aus der Bildanalyse am nächsten. Dennoch gab es einige Ausnahmen. Wie bereits Wessman et al. [8] feststellten, kann der Einfluss der Legierungselemente Nb, C und Cu nicht mit dem WRC-1992 Diagramm abgebildet werden. Im WRC-1992 Diagramm hat Nb nur einen geringen Faktor von 0,7, was laut den Ergebnissen aus Tabelle 15 eine starke Unterschätzung ist. Die Werte, gemessen mittels Bildanalyse übersteigen die Werte des 347 um 17 vol.-% (347 + 0,7Nb) bzw. 21 vol.-% (347 + 1,9Nb). Das Fischerscope® zeigte auch eine Erhöhung um 13 FN (347 + 0,7Nb), verglichen zum reinen Schweißzusatz 347. Der Wert für die Probe 347 + 1,9Nb ist außerhalb des Gültigkeitsbereichs für das Fischerscope® und daher falsch, allerdings kann ein deutlicher Trend abgelesen werden. Im WRC-1992 Diagramm hat Cu nur

einen geringen Faktor von 0,25 und ist daher ein schwacher Austenitbildner. Die berechneten Werte aus dem WRC-1992 Diagramm zeigten vernachlässigbare Veränderungen zum 347. Sowohl in der Bildanalyse als auch mit dem Fischerscope® wurde eine Zunahme des Ferritanteils im SG festgestellt. C ist im WRC-1992 Diagramm, mit einem Faktor von 35 ein sehr starker Austenitbildner. In den Werten der FN wurde auch ein Rückgang des Ferritanteils vorhergesagt. Die tatsächlichen Messwerte, mit der Bildanalyse und dem Fischerscope® ergaben eine geringe Zunahme des Ferritanteils und keine signifikante Abnahme bei $347 + 0,2C$ im Vergleich zu $347 + 0,03C$. Hier muss beachtet werden, dass der Schweißzusatz vom Typ 347 bereits eine hohe C-Konzentration für einen nichtrostenden Stahl (0,05 Gew.-%) enthält. Außerdem kann überschüssiger C intermetallische Phasen gebildet haben, die das Phasengleichgewicht beeinflussen. Dies konnte zwar nicht in den Querschliffen nachgewiesen werden, muss aber dennoch berücksichtigt werden. Für die restlichen Elemente Ni, Mn und Si waren die Vorhersagen des WRC-1992 Diagramms zufriedenstellend. Der Austenitstabilisator Ni zeigte bei den geringen, zusätzlichen Konzentrationen keinen signifikanten Einfluss auf den Ferritanteil im SG. Sowohl bei der Bildanalyse als auch beim Fischerscope® konnten nur geringe Effekte nachgewiesen werden. Der Einfluss von Si und Mn wird im WRC-1992 Diagramm nicht berücksichtigt, da sie nicht in den Cr_{Eq} und Ni_{Eq} enthalten sind. Diese Annahme konnte auch in den Messwerten der Bildanalyse und des Fischerscope® nachgewiesen werden. Weiterhin sollte hier berücksichtigt werden, dass, wie bereits in dieser Arbeit festgestellt, Teile des Mn während des WIG-Schweißens abdampfen [101].

Die größten Abweichungen des Fischerscope® kamen bei den höchsten Ferritanteilen im SG vor (Ohne Zusatz und $347 + 1,9Nb$). Dies kann begründet werden, durch die beschränkte Gültigkeit der Messwerte > 80 vol.-% Ferrit. Bei allen anderen Messwerten lag die Abweichung, mit einem Umrechnungsfaktor von 1,1, bei max. 8 vol.-%. In den meisten Anwendungsfällen der Industrie kann diese Abweichung zu groß sein und zu einem Ausschluss der Schweißnähte führen. Schließlich kann festgestellt werden, dass für den ersten Teil der Messungen (ohne Zusatz, 347 und die Schweißzusätze mit Cu und Nb), mit Ausnahme der Schweißnähte > 100 FN, die mit dem Fischerscope® gemessenen Werte mit denen der Bildanalyse ohne Umrechnungsfaktor recht gut übereinstimmen. Im Gegensatz dazu wäre bei den Legierungselementen Mn, C und Si ein Umrechnungsfaktor von 1,15 passender. Die Genauigkeit des Fischerscope® war nicht optimal, dennoch folgte diese dem Trend der Bildanalyse. Die durchschnittliche Streuung der Messwerte lag bei $R = \pm 5$ vol.-%.

XRD zur Bestimmung des Ferritanteils im SG von Duplexstählen stellte sich in diesen Versuchen als ungeeignet heraus. Die Ergebnisse zeigten eine große Streuung, in Kombination mit einer großen Standardabweichung. Verglichen zu der Bildanalyse (durchschnittliche Streuung $R = \pm 2$ vol.-%) ergab sich eine durchschnittliche Streuung der Messwerte von $R = \pm 18$ vol.-%. Bei den Schweißproben mit einem Ferritanteil von > 75 vol.-% wurden mittels XRD-Ferritanteile von < 28 vol.-% ermittelt. Die richtigen Messergebnisse für die Proben $347 + 0,7Nb$ und ohne Zusatz deuten auf zufällige Präzision hin.

Tabelle 15 Vergleich der tatsächlich ermittelten Ferritanteile mittels Bildanalyse mit XRD, Fischerscope® und Vorhersagen aus dem WRC-1992 Diagramm.

Kurzbezeichnung	Bildanalyse (vol.-%)	WRC-1992 (FN)	Fischerscope® / 1,1 (vol.-%)	XRD (vol.-%)	Abweichung		
					WRC-1992	Fischerscope®	XRD
Grundwerkstoff	56	-	50	55	-	6	1
Ohne Zusatz	81	81	(104)	80	0	(-23)	1
347	73	75	70	69	-2	3	4
347+0,03C	79	74	83	28	5	-4	51
347+0,2C	77	67	82	68	10	-5	9
347+0,9Cu	83	74	76	78	9	7	5
347+2,8Cu	76	74	71	86	2	5	-10
347+0,3Mn	74	75	79	91	-1	-5	-17
347+0,7Mn	78	75	81	65	3	-3	13
347+0,7Nb	90	75	82	88	15	8	2
347+1,9Nb	94	75	(114)	76	19	(-20)	18
347+0,3Ni	76	74	83	56	2	-9	20
347+0,7Ni	75	75	80	28	0	-5	47
347+0,05Si	77	75	77	31	2	0	46
347+0,1Si	77	75	78	53	2	-1	24

Bei den Schweißversuchen und den Auswertungen muss beachtet werden, dass der hier genutzte Schweißzusatzwerkstoff vom Typ 347 nicht geeignet für das WIG-Schweißen von Duplexstählen. Dieser Nb-stabilisierte, austenitische Schweißzusatz wurde gewählt, um das WRC-1992 Diagramm zu überprüfen und die Vorhersagegenauigkeit in Frage zu stellen. Üblicherweise werden Schweißzusätze vom Typ ER2209 gewählt, um Duplexstähle formschlüssig zu fügen. Der Vergleich der beiden Schweißzusätze zeigt, dass Typ 347 zu viel C, Nb und Si enthält. Im Gegensatz dazu jedoch zu geringe Konzentrationen N. Ferner führt die Verwendung von reinem Ar als Schutzgas zur Reduzierung von N im SG [91, 92, 271]. In der Literatur zeigt sich, dass N maßgeblich verantwortlich ist für die Bildung von Austenit im Mikrogefüge von Schweißnähten [272-274]. Dies konnte in den hier gezeigten Ergebnissen bestätigt werden. Ohne Schweißzusatz lag ein Ferritanteil im SG von 81 vol.-% vor. Mithilfe des Schweißzusatzes vom Typ 347 wurde ein Ferritanteil von 73 vol.-% erreicht. Dies ist laut Norm nicht im Rahmen der Zulässigkeit [86]. Der erste Bericht über das WRC-1992 Diagramm stammt aus dem Jahr 1989 [273] und wurde somit früher publiziert, als der Effekt von N auf das SG bekannt war. Außerdem wurde es auf Basis von Schweißungen mit umhüllten Stabelektroden entwickelt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass für den GW, die durchschnittlichen Ferritanteile gemessen mit XRD ähnlich zu den Ferritanteilen mit dem Fischerscope® waren und somit zuverlässig. Im SG war die Zuverlässigkeit schlecht. Die niedrigste Standardabweichung betrug $s = \pm 11$ vol.-%. XRD sollte aufgrund der Kornvergrößerung im SG sowie der Ferritisierung nicht zur Bestimmung des Ferritanteils in Schweißproben aus Duplexstahl genutzt werden. Die zuverlässigste Messmethode bleibt die Bildanalyse von lichtmikroskopischen Aufnahmen

geätzter Proben. In der Praxis wird häufig das Fischerscope® eingesetzt, um zu prüfen, ob der richtige Schweißzusatzwerkstoff und das richtige Schweißverfahren genutzt wurden.

5.5.2 Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf das Phasenverhältnis im

Schweißgut

Zur Analyse des Einflusses der Abkühlgeschwindigkeit auf das Phasenverhältnis der Schweißproben wurden Dilatometerproben aus dem SG angefertigt. Die genaue Beschreibung ist in Kapitel 4.3.3 aufgeführt. Abbildung 47 zeigt geätzte Übersichtsaufnahmen von exemplarischen Dilatometerproben, nach dem Erhitzen und Abschrecken, mit unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten. Zur vollständigen Austenitisierung wurde hier eine Temperatur von 1350 °C gewählt. Diese wurde für $t = 10$ s gehalten und anschließend wurden die Proben kontrolliert auf RT abgekühlt. Bei Duplexstählen ist es üblich die $t_{12/8}$ Zeit anzugeben (Zeit zwischen den Temperaturen 1200 °C und 800 °C). In diesem Zeitraum geschehen die maßgeblichen Ereignisse, die für die Mikrostruktur und der Korrosionsresistenz der Duplexstähle verantwortlich sind [110]. Die Proben wurden mithilfe von N_2 -Gasströmung kontrolliert abgeschreckt. Dies sollte weiterhin einen Einfluss auf die Mikrostruktur der Schweißproben haben, da kein reines Ar, wie beim WIG-Schweißen genutzt wird. Exemplarisch zeigt Abbildung 47 (a) die Probe 347 + 0,3Mn, mit $t_{12/8} = 4$ s und einem Ferritanteil von 85 vol.-%. Abbildung 47 (b) zeigt die Probe 347 + 0,3Mn, mit $t_{12/8} = 52$ s und einem Ferritanteil von 69 vol.-%. In der letzten Abbildung (Abbildung 47 (c)) ist die Probe 347 + 0,3Mn, mit $t_{12/8} = 77$ s und einem Ferritanteil von 65 vol.-% dargestellt. Bereits hier erkennbar ist, dass die Abkühlgeschwindigkeit einen erheblichen Einfluss auf die Mikrostruktur der Schweißproben hat. Bei der höchsten Abkühlgeschwindigkeit $t_{12/8} = 4$ s ist der Ferritanteil mit 85 vol.-% außerhalb der zugelassenen Grenzen, nach Norm (30 – 70 vol.-%) [86]. Im Gegensatz dazu sind die Ferritanteile der anderen beiden Proben (69 vol.-% für Abbildung 47 (b) und 65 vol.-% für Abbildung 47 (c)) innerhalb dieser Grenzen.

Tabelle 16 zeigt die Ergebnisse der Ferritanteile, der Dilatometerproben aus dem SG der Schweißproben. Ermittelt wurden diese mithilfe der Bildanalyse im Lichtmikroskop. Es zeigt sich, dass bei einer sehr schnellen Abkühlung ($t_{12/8} = 4$ s) alle Ferritanteile der Proben außerhalb der zugelassenen Grenzen laut Norm liegen (Ferritanteile > 70 vol.-%). Die Probe 347+0,1Si ist, mit einem Ferritanteil von 96 vol.-% sogar beinahe vollständig ferritisch. Bei langsameren Abkühlgeschwindigkeiten liegt die Probe 347 unterhalb von 70 vol.-% Ferrit. Ergo kann mit diesem Schweißzusatz und einem N_2 -Schutzgas ein akzeptabler Ferritanteil im SG erreicht werden. Bei den anderen Proben zeigt sich jedoch, dass die Abkühlgeschwindigkeit einen geringeren Einfluss auf die Mikrostruktur des SG besitzt als die chemische Zusammensetzung. Bis auf einige Ausnahmen (Proben mit Mn-Zusätzen, Probe 347 + 0,3C und Probe 347 + 0,7 Ni) liegen die Ferritanteile bei allen Proben > 70 vol.-%. Selbst bei den Austenitstabilisatoren Cu und Ni (Probe 347 + 0,3Ni) liegen die Ferritanteile > 70 vol.-%. Da die Probe 347 + 0,7Ni Ferritanteile < 70 vol.-% aufweist, kann gesagt werden, dass mit einer höheren Ni-Konzentration im Schweißzusatz und N_2 -Schutzgas akzeptable Ferritanteile im SG erreicht werden können. Weiterhin zeigt die Zugabe von Mn im Schweißzusatz, in Kombination mit einem N_2 -Schutzgas vielversprechende Ferritanteile. Alle Werte, mit einer langsamen Abkühlgeschwindigkeit ($t_{12/8} > 4$ s) liegen < 70 vol.-%. Bei der Zugabe von C scheint es einen Schwellenwert zu geben, bei dem intermetallische Phasen ausgeschieden werden.

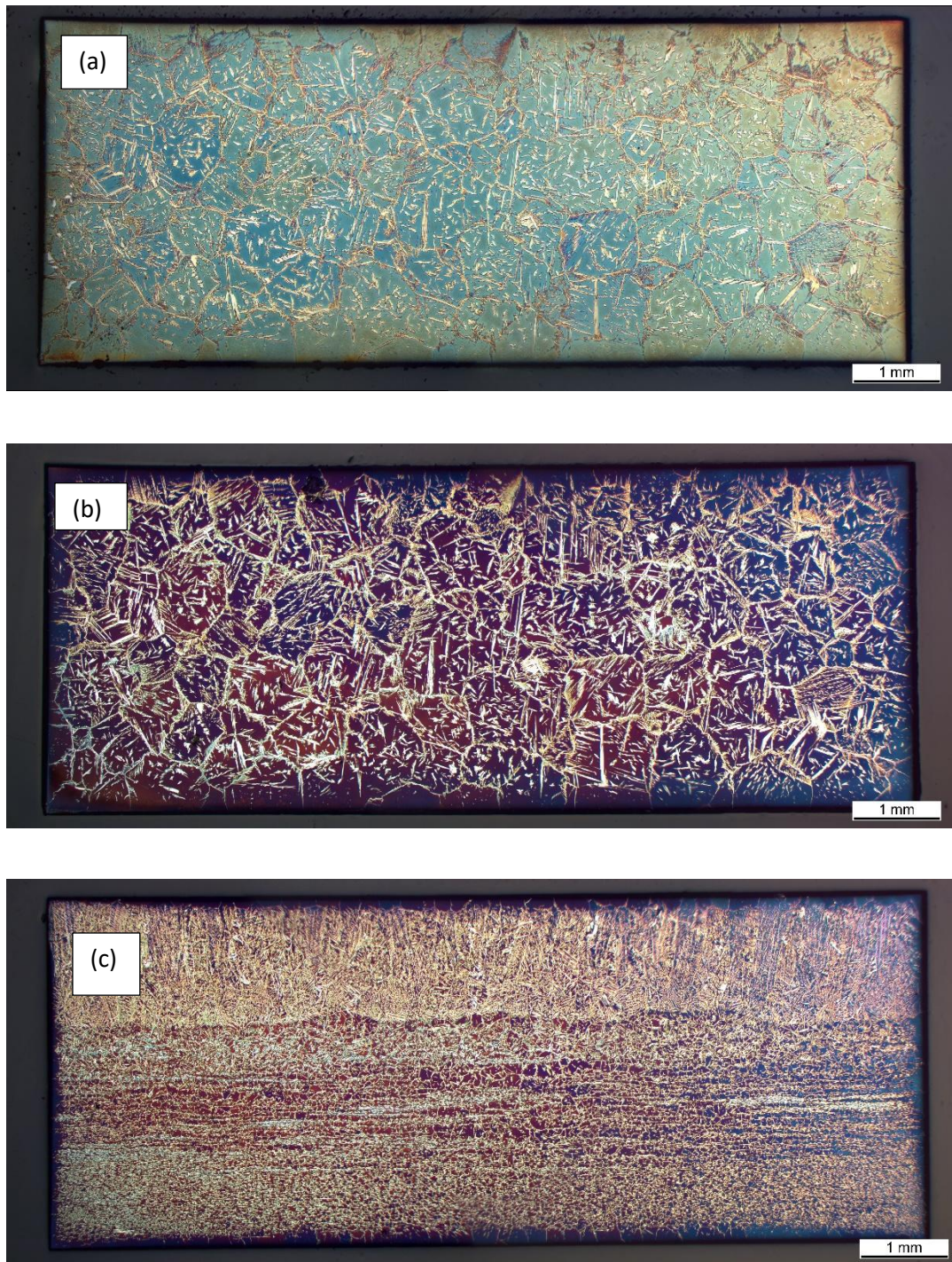


Abbildung 47 Geätzte Übersichtsaufnahmen der Dilatometerproben 347 + 0,3Mn im Lichtmikroskop. (a) Abkühlgeschwindigkeit $t_{12/8} = 4$ s, Ferritanteil = 85 vol.-%; (b) Abkühlgeschwindigkeit $t_{12/8} = 52$ s, Ferritanteil = 69 vol.-%; (c) Abkühlgeschwindigkeit $t_{12/8} = 77$ s, Ferritanteil = 65 vol.-%.

Die Probe 347 + 0,03C besitzt Ferritanteile < 70 vol.-%, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass C als Austenitstabilisator wirkt. Im Gegensatz dazu sind die Ferritanteile bei der Probe 347 + 0,2C deutlich > 70 vol.-%, was darauf hindeutet, dass C nicht mehr als Austenitstabilisator wirkt und intermetallische Phasen (bsp. CrC) ausgeschieden werden.

Tabelle 16 Ferritanteile der Dilatometerproben mit unterschiedlicher Abkühlgeschwindigkeit. Entnommen aus dem SG der Schweißproben.

Kurzbezeichnung	Abkühlgeschwindigkeit $t_{12/8}$ (s)	Ferritanteil (vol.-%)
Ohne Zusatz	4	85 ± 3
	52	79 ± 2
	77	77 ± 3
347	4	71 ± 5
	52	67 ± 3
	77	62 ± 2
347+0,03C	4	71 ± 2
	52	66 ± 2
	77	58 ± 3
347+0,2C	4	80 ± 1
	52	81 ± 2
	77	76 ± 3
347+0,9Cu	4	89 ± 3
	52	76 ± 6
	77	73 ± 2
347+2,8Cu	4	80 ± 2
	52	77 ± 7
	77	74 ± 3
347+0,3Mn	4	85 ± 3
	52	69 ± 2
	77	65 ± 2
347+0,7Mn	4	81 ± 1
	52	69 ± 2
	77	69 ± 2
347+0,7Nb	4	83 ± 3
	52	72 ± 2
	77	69 ± 2
347+1,9Nb	4	90 ± 4
	52	75 ± 9
	77	73 ± 2
347+0,3Ni	4	92 ± 1
	52	72 ± 4
	77	75 ± 2
347+0,7Ni	4	80 ± 1
	52	68 ± 2
	77	65 ± 2
347+0,05Si	4	88 ± 1
	52	79 ± 3
	77	84 ± 2
347+0,1Si	4	96 ± 5
	52	78 ± 2
	77	76 ± 2

In der Praxis wird kein pures N₂ als Schutzgas während des WIG-Schweißens genutzt. Ausschließlich Kombinationen mit Ar. Dies sollte nur der Überprüfung dienen, ob die Ferritanteile mithilfe von N₂ gesenkt werden können.

Schließlich kann festgehalten werden, dass eine rasche Abkühlung ($t_{12/8} = 4$ s) die Schweißnahtmikrostruktur am meisten beeinflusst. Die Mikrostruktur war beinahe vollständig ferritisch. Diese schnelle Abkühlung kann in der Praxis bei Laserschweißungen von Duplexstählen beobachtet werden [271]. Bei langsamerer Abkühlung und einem N₂-Schutzgas lagen geringere Ferritanteile vor, welche auch laut Norm akzeptabel sind. Die Vorhersagen anhand des WRC-1992 Diagramms war für die Elemente Ni, Si und Mn genau bis akzeptabel. Für die Elemente Nb, Cu und C konnten deutliche Abweichungen festgestellt werden. Die Versuche müssen jedoch noch mit dem Einfluss eines anderen Schutzgases (Zugaben von N) und einem anderen Schweißzusatzwerkstoff überprüft werden.

6. Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Die vorliegende Arbeit befasste sich mit der Überprüfung des WRC-1992 Diagramms hinsichtlich der vorhandenen und vernachlässigten Legierungselemente und ihrer Auswirkungen auf das resultierende Schweißnahtmikrogefüge in Duplexstählen. Weiterhin konnte in dieser Arbeit die Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS, engl.: Laser induced breakdown spectroscopy) als in situ Messmethode genutzt werden, um während des Schweißens chemische Konzentrationen quantitativ zu messen. Aus der Literatur geht hervor, dass LIBS bereits genutzt wird, um schmelzflüssige Metalle in Hinblick auf die chemische Zusammensetzung zu analysieren. Mithilfe geeigneter Kalibriermethoden können auch quantitative Ergebnisse zuverlässig erzielt werden. Vorteile der LIBS-Methode sind die schnell erzielbaren Messergebnisse, bei geringem Präparationsaufwand der zu vermessenden Proben, weshalb die Messmethode ausgewählt wurde, um die chemischen Konzentrationen von Duplexstählen während des WIG-Schweißens zu analysieren und mögliche Verluste von Legierungselementen (durch Abdampfen) sichtbar zu machen. Ferner sollte untersucht werden, ob die Elektronentemperatur im LIBS-Plasma, mit der Oberflächentemperatur der Schweißproben korreliert. Dies konnte allerdings in dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden.

Die komplexe Erstarrung der Duplexstähle erschwert den Schweißprozess dieser und stellt ein großes Problem für die Industrie dar. Das Phasenverhältnis von Austenit und Ferrit im SG ist maßgeblich für die resultierenden mechanisch-technologischen Eigenschaften der Werkstoffe verantwortlich. Mithilfe des WRC-1992 Diagramms können die Volumenanteile von Austenit und Ferrit im SG, vor dem Schweißen abgeschätzt werden. Verschiedene Quellen berichten, dass die Berechnungsgrundlage des Diagramms fehlerhaft ist und Anpassungen benötigt. Daher wurde in dieser Arbeit der Einfluss einzelner Legierungselemente auf das Schweißnahtmikrogefüge von Duplexstählen untersucht. Um die Genauigkeit des WRC-1992 Diagramms zu bewerten, wurden diverse Messmethoden zur Analyse des Ferritvolumenanteils im SG genutzt und die berechneten Ergebnisse mit den tatsächlichen Messungen (mittels Bildanalyse, Fischerscope® und XRD) verglichen.

Erstmals wurde LIBS als in situ Methode zur Analyse der chemischen Zusammensetzung von Duplexstählen, während des WIG-Schweißens eingesetzt. Mithilfe einer eigens entwickelten, multivariaten Kalibrierung (basierend auf Kalibrierproben) sowie einer kalibrationsfreien Methode konnten quantitative Analysen der chemischen Zusammensetzung durchgeführt werden.

Die Überprüfung der Gültigkeit des WRC-1992 Diagramms ergab, dass diese hohen Abweichungen zu den tatsächlichen Messungen, im Hinblick auf die Elemente Nb, C und Cu ergab. Dies zeigt, dass eine Anpassung der Berechnungsgrundlage nötig ist.

Aus den experimentellen Untersuchungen lassen sich folgende Schlussfolgerungen ableiten:

1. Die LIBS-Ergebnisse konnten mit konventionellen Messmethoden, wie EDX und RFA validiert werden und zeigen eine ähnliche Übereinstimmung hinsichtlich der Konzentrationsverteilung wichtiger Legierungselemente. Im Vergleich zu den konventionellen Messmethoden können mithilfe von LIBS, Proben ohne Vorbehandlung und an Umgebungsluftatmosphäre vermessen werden.

2. Akkumulationsphänomene von Mn am Rand der Schweißnaht und im Übergang zur WEZ konnten eindeutig mit LIBS nachgewiesen werden.
3. Quantitative LIBS-Messungen der chemischen Zusammensetzung von Duplexstählen während des Schweißens sind möglich und wurden erfolgreich durchgeführt. Die Mn-Konzentrationen steigen während des Schweißprozesses an, was auf ein Abdampfen während des Schweißens zurückzuführen ist.
4. Eine kalibrationsfreie Messmethode (CF-LIBS) wurde erfolgreich entwickelt und mit der multivariaten Messmethode (basierend auf Kalibrierproben) verglichen. Die Ergebnisse zeigen eine gute Korrelation. CF-LIBS bietet den Vorteil, langwierige Kalibrationsaufgaben zu unterbinden und ermöglicht schnelle Analysen der chemischen Konzentrationen vor Ort (bspw. in der Qualitätssicherung).
5. Eine Korrelation der Elektronentemperatur im LIBS-Plasma, mit der Oberflächentemperatur der Schweißproben konnte in dieser Arbeit nicht aufgestellt werden. Zur Berechnung der Elektronentemperaturen werden zu viele Annahmen getroffen, die in der Realität (besonders in einem komplexen Prozess wie dem Schweißen) nicht zutreffen.
6. Die Annahme aus der Literatur, dass die Elemente Nb, Cu und C im WRC-1992 Diagramm eine Anpassung benötigen, konnte in dieser Arbeit erfolgreich validiert werden. Insbesondere die Zugabe von Nb führte zu erheblich höheren Ferritvolumenanteilen als vorhergesagt. Im WRC-1992 Diagramm hat Nb nur einen geringen Faktor von 0,7, was laut den erzielten Ergebnissen eine starke Unterschätzung ist. Die Elemente Ni, Si und Mn zeigten eine genaue Vorhersage aus dem WRC-1992 Diagramm.
7. Die Messungen mit dem Fischerscope® ergaben ausschließlich zwei Werte unter dem kritischen Wert von 80 FN, bei dem die Genauigkeit des Geräts nach Angaben des Herstellers abnehmen kann. Zwei Messwerte, die über 100 FN lagen, wurden als ungültig erachtet und aus der Auswertung ausgeschlossen, was die Messmethode zur Bestimmung des Ferritvolumenanteils im SG von Duplexstählen anzweifeln lässt.
8. In der Norm ISO/TR 22824 [269] wird ein Umrechnungsfaktor, zwischen FN und Vol.-% von 1,1 verwendet. Basierend auf den erzielten Ergebnissen sollte ein Umrechnungsfaktor von 1,15 für die Legierungselemente Mn, Si, und C genutzt werden.
9. Mithilfe von XRD wurde ein Ferritvolumenanteil von 28 – 91 %, mit einer breiten Streuung von $\pm 11 - 26$ % gemessen. Diese Diskrepanz und die geringe Präzision sprechen gegen diese Methode zur Bestimmung des Austenit-Ferrit-Phasenverhältnisses im SG von Duplexstählen.
10. Basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit wäre die Bildanalyse die bevorzugte Methode für Ferritmessungen bei der Durchführung von Schweißverfahrensprüfungen.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse bieten zahlreiche Anknüpfungspunkte für zukünftige Forschungsarbeiten. Das Abdampfen von Legierungselementen ist hinsichtlich des Gesundheitsschutzes kritisch und kann zur Entstehung von Krankheiten im Menschen beitragen. LIBS bietet die Möglichkeit auch in der Luft, d.h. unmittelbar über dem Schweißbrenner Messungen durchzuführen. So können giftige Stoffe, wie beispielsweise Cr(VI)-

Verbindungen bereits während des Schweißens gemessen und Gegenmaßnahmen eingeleitet werden.

Weiterhin konnte mittels LIBS bereits Wasserstoff in Stählen erfolgreich nachgewiesen werden [275]. Im Gegensatz zur Trägergasheißeextraktion bietet LIBS eine zeitlich und räumlich aufgelöste, nahezu zerstörungsfreie in situ Messung von Wasserstoff an Oberflächen, ohne Probenvorbereitung. Dies macht die Technik interessant für bspw. portable Anwendungen bei Pipelines zur Überprüfung des Wasserstoffgehalts im SG.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Knyazeva and M. Pohl, "Duplex Steels: Part I: Genesis, Formation, Structure," (in English), *Metallogr Microstruc*, vol. 2, no. 2, pp. 113-121, Apr 2013, doi: 10.1007/s13632-013-0066-8.
- [2] M. Knyazeva and M. Pohl, "Duplex Steels. Part II: Carbides and Nitrides," *Metallography, Microstructure, and Analysis*, journal article vol. 2, no. 5, pp. 343-351, October 01 2013, doi: 10.1007/s13632-013-0088-2.
- [3] I. Alvarez-Armas, "Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys," *Recent Patents on Mechanical Engineering*, vol. 1, no. 1, pp. 51-57, // 2008. [Online]. Available: <https://www.ingentaconnect.com/content/ben/meng/2008/00000001/00000001/art00006>.
- [4] E. M. Westin, "Microstructure and properties of welds in the lean duplex stainless steel LDX 2101," Doctoral thesis, comprehensive summary, KTH, Stockholm, 2010. [Online]. Available: <http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:kth:diva-27387>
- [5] J. Yang, Q. Wang, Z. Wei, and K. Guan, "Weld failure analysis of 2205 duplex stainless steel nozzle," *Case Studies in Engineering Failure Analysis*, vol. 2, no. 2, pp. 69-75, 2014/10/01/ 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.csefa.2014.05.001>.
- [6] D. J. Kotecki and T. A. Siewert, "Wrc-1992 Constitution Diagram for Stainless-Steel Weld Metals - a Modification of the Wrc-1988 Diagram," (in English), *Weld J*, vol. 71, no. 5, pp. S171-S178, May 1992. [Online]. Available: <Go to ISI>://WOS:A1992HR96600017.
- [7] M. C. Balmforth and J. C. Lippold, "A New Ferritic-Martensitic Stainless Steel Constitution Diagram," *Weld J*, vol. 79, no. 12, pp. 339-345, 2000.
- [8] S. Wessman, "Evaluation of the WRC 1992 diagram using computational thermodynamics," *Welding in the World*, vol. 57, no. 3, pp. 305-313, 2013/05/01 2013, doi: 10.1007/s40194-013-0025-7.
- [9] R. Noll *et al.*, "Laser-induced breakdown spectroscopy expands into industrial applications," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 93, pp. 41-51, 2014.
- [10] D. A. Cremers and L. J. Radziemski, *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*, 2. ed. Chichester: Wiley (in eng), 2006.
- [11] K. Schilling, "„Selektive Korrosion hochlegierter Stähle“ Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg," ed: Shaker Verlag, Aachen, 2005.
- [12] E. Bain and W. E. Griffiths, "An introduction to the iron-chromium-nickel alloys," *Trans. Aime*, vol. 75, no. 166, pp. 166-211, 1927.
- [13] R. Gunn, *Duplex stainless steels: microstructure, properties and applications*. Woodhead Publishing, 1997.
- [14] *Nichtrostende Stähle – Teil 1: Verzeichnis der nichtrostenden Stähle; Deutsche Fassung EN 10088-1:2014*, DIN, 2020.
- [15] *Nichtrostende Stähle – Teil 2: Technische Lieferbedingungen für Blech und Band aus korrosionsbeständigen Stählen für allgemeine Verwendung; Deutsche Fassung EN 10088-2:2014*, DIN, 2020.
- [16] J. Charles, "Past, present and future of duplex stainless steels," in *Duplex Conference, Grado, Italy*, 2007, pp. 18-20.

- [17] G. Atxaga and A. M. Irisarri, "Study of the failure of a duplex stainless steel valve," *Engineering Failure Analysis*, vol. 16, no. 5, pp. 1412-1419, 2009/07/01/ 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2008.09.006>.
- [18] S. S. M. Tavares, C. Scandian, J. M. Pardal, T. S. Luz, and F. J. da Silva, "Failure analysis of duplex stainless steel weld used in flexible pipes in off shore oil production," *Engineering Failure Analysis*, vol. 17, no. 6, pp. 1500-1506, 2010/09/01/ 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2010.05.012>.
- [19] C. R. de Farias Azevedo, H. Boschetti Pereira, S. Wolyneec, and A. F. Padilha, "An overview of the recurrent failures of duplex stainless steels," *Engineering Failure Analysis*, vol. 97, pp. 161-188, 2019/03/01/ 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2018.12.009>.
- [20] C. Farrar, *The Alloy Tree: A Guide to Low-Alloy Steels, Stainless Steels and Nickel-Base Alloys*. Elsevier Science, 2004.
- [21] H. Tsuge, Y. Tarutani, and T. Kudo, "The Effect of Nitrogen on the Localized Corrosion Resistance of Duplex Stainless Steel Simulated Weldments," *Corrosion*, vol. 44, no. 5, pp. 305-314, 1988, doi: 10.5006/1.3583942.
- [22] M. Liljas and R. Qvarfort, "Influence of nitrogen on weldments in VNS S 31803," in *Duplex stainless steels' 86. International conference*, 1986, pp. 244-256.
- [23] J.-C. Gagnepain, "Duplex stainless steels: success story and growth perspectives," *Stainless steel world*, vol. 12, pp. 32-36, 2008.
- [24] M. Zhu, F. He, Y. F. Yuan, S. M. Yin, S. Y. Guo, and J. Pan, "Effect of Aging Time on the Microstructure and Corrosion Behavior of 2507 Super Duplex Stainless Steel in Simulated Marine Environment," *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2021/04/28 2021, doi: 10.1007/s11665-021-05812-2.
- [25] H. Wang, Y. Yang, Z. Yang, Z. Xu, Y. Chai, and Z. Zhang, "Corrosion failure analysis of duplex stainless steel in marine environment," *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 17, no. 22055, p. 2, 2022.
- [26] O. Hammar, "Influence of steel composition on segregation and microstructure during solidification of austenitic stainless steels," *Solidification and casting of metals*, vol. 401, 1979.
- [27] C. Boppert, *Metallurgische und werkstoffkundliche Untersuchungen zum Schweißen von ferritisch-austenitischem Stahlguss*. na, 1994.
- [28] L.-Å. Norström, S. Pettersson, and S. Nordin, " σ -Phase Embrittlement in Some ferritic-austenitic stainless steels," *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, vol. 12, no. 7, pp. 229-234, 1981, doi: <https://doi.org/10.1002/mawe.19810120703>.
- [29] S. H. C. Park, Y. S. Sato, H. Kokawa, K. Okamoto, S. Hirano, and M. Inagaki, "Rapid formation of the sigma phase in 304 stainless steel during friction stir welding," *Scripta Materialia*, vol. 49, no. 12, pp. 1175-1180, 2003.
- [30] S. Yamashita *et al.*, "Relationship between ferrite–austenite phase transformation and precipitation behavior of sigma phase in super duplex stainless steel weldment," *Welding in the World*, 2022/01/10 2022, doi: 10.1007/s40194-021-01239-4.
- [31] K. Yamada, T. Osuki, K. Ogawa, B. Holmes, K. Sotoudeh, and H. Dong, "Effects of Mo and Cu Contents on Sigma Phase Precipitation in 25Cr-5Ni-Mo-Cu-1Mn-0.18 N Duplex Stainless Steel," *ISIJ International*, vol. 63, no. 1, pp. 143-149, 2023.
- [32] P. Schwaab, *Das Ausscheidungsverhalten des ferritisch-austenitischen Stahles X 2 CrNiMoN 22 5 (AF 22)*. Mannesmann-Forschungsinst., 1983.
- [33] R. Wang, "Precipitation of sigma phase in duplex stainless steel and recent development on its detection by electrochemical potentiokinetic reactivation:A review,"

- Corrosion Communications*, 2021/08/18/ 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.corcom.2021.08.001>.
- [34] G. Argandoña *et al.*, "Effect of the Temperature in the Mechanical Properties of Austenite, Ferrite and Sigma Phases of Duplex Stainless Steels Using Hardness, Microhardness and Nanoindentation Techniques," *Metals*, vol. 7, no. 6, p. 219, 2017. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2075-4701/7/6/219>.
- [35] M. B. Davanageri, S. Narendranath, and R. Kadoli, "Influence of heat treatment on microstructure, hardness and wear behavior of super duplex stainless steel AISI 2507," *American Journal of Materials Science*, vol. 5, no. 3c, pp. 48-52, 2015.
- [36] Y. Q. Wang, J. Han, H. C. Wu, B. Yang, and X. T. Wang, "Effect of sigma phase precipitation on the mechanical and wear properties of Z3CN20.09M cast duplex stainless steel," *Nuclear Engineering and Design*, vol. 259, pp. 1-7, 2013/06/01/ 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2013.02.037>.
- [37] M. Pohl, O. Storz, and T. Glogowski, "Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel," *Materials Characterization*, vol. 58, no. 1, pp. 65-71, 2007/01/01/ 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.03.015>.
- [38] K. H. Lo, C. H. Shek, and J. Lai, "Recent developments in stainless steels," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 65, no. 4-6, pp. 39-104, 2009.
- [39] I. Calliari, M. Zanesco, and E. Ramous, "Influence of isothermal aging on secondary phases precipitation and toughness of a duplex stainless steel SAF 2205," *Journal of Materials Science*, vol. 41, pp. 7643-7649, 2006.
- [40] U. Koch and H. Eckstein, "On issues of ferritization behavior and adjustment of the phase ratio in ferritic-austenitic stainless steels," *Neue Hütte*, vol. 23, no. 1, pp. 9-12, 1978.
- [41] L. Singhal and M. Vaidya, "Precipitation of sigma phase in a duplex Fe-Cr-Ni-Ti alloy (Duplex Fe-Cr-Ni-Ti alloy sigma phase formation mechanism using electron microscope)," *ASM TRANSACTIONS QUARTERLY*, vol. 62, pp. 879-885, 1969.
- [42] P. D. Southwick and R. W. K. Honeycombe, "Precipitation of M23C6 at austenite/ferrite interfaces in duplex stainless steel," *Metal Science*, vol. 16, no. 10, pp. 475-482, 1982/10/01 1982, doi: 10.1179/msc.1982.16.10.475.
- [43] S. Hertzman, W. Roberts, and M. Lindenmo, "Microstructure and properties of nitrogen alloyed duplex stainless steel after welding treatments," in *Duplex stainless steels' 86. International conference*, 1986, pp. 257-267.
- [44] A. Ramirez, J. Lippold, and S. Brandi, "The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels," *Metallurgical and materials transactions A*, vol. 34, no. 8, pp. 1575-1597, 2003.
- [45] A. J. Ramirez, S. D. Brandi, and J. C. Lippold, "Secondary austenite and chromium nitride precipitation in simulated heat affected zones of duplex stainless steels," *Sci Technol Weld Joi*, vol. 9, no. 4, pp. 301-313, 2004/08/01 2004, doi: 10.1179/136217104225021715.
- [46] M. Pohl, A. Ibach, and K.-H. Lange, "Gefüge und Gebrauchseigenschaften von Super-Duplexstählen / Microstructure and Properties of Super-Duplex Stainless Steels," *Practical Metallography*, vol. 28, no. 7, pp. 333-349, 1991, doi: doi:10.1515/pm-1991-280704.
- [47] M. Guttman, "Intermediate temperature aging of duplex stainless steels. A review," *Duplex Stainless Steels'91.*, vol. 1, pp. 79-92, 1991.
- [48] F. Wöbbing and M. Vehreschild, *Schweißpraxis aktuell: Schweißen von Titan und Titanlegierungen: Einteilung und Eigenschaften von Titan; Schweißbarkeit von Titan*

- und Titanlegierungen; Besonderheiten beim Schweißprozess; Anwendungsbeispiele. WEKA Media, 2011.
- [49] P. Uggowitzer and M. Harzenmoser, "Strengthening of austenitic stainless steels by nitrogen," *High Nitrogen Steels--HNS 88*, pp. 174-179, 1988.
- [50] A. Poznansky and P. J. Grobner, "Highly alloyed duplex stainless steels," *Journal of Materials for Energy Systems*, vol. 7, no. 1, pp. 64-74, 1985/06/01 1985, doi: 10.1007/BF02833546.
- [51] M. O. Speidel and P. J. Uggowitzer, "High manganese, high nitrogen austenitic stainless steels: their strength and toughness," 1992.
- [52] M. Kraack, H. Boehni, W. Muster, and J. Patscheider, "Influence of molybdenum on the corrosion properties of stainless steel films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 68-69, pp. 541-545, 1994/12/01/ 1994, doi: [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(94\)90214-3](https://doi.org/10.1016/0257-8972(94)90214-3).
- [53] C. Voigt, G. Riedel, H. Werner, M. Günzel, and K. P. Erkel, "Wirkung von Cr, Ni, Mn, S, Mo und Cu auf Passivierungs- und Lochkorrosionseigenschaften der Stahlsorte X 6 CrNiTi 1810," *Materials and Corrosion*, vol. 38, no. 12, pp. 725-731, 1987.
- [54] M. Smialowski, Z. Szklarska-Smialowska, M. Rychcik, and A. Szummer, "Effect of sulphide inclusions in a commercial stainless steel on the nucleation of corrosion pits," *Corrosion Science*, vol. 9, no. 2, pp. 123-125, 1969.
- [55] M. A. E. Harzenmoser, "Massiv aufgestickte austenitisch-rostfreie Stähle und Duplexstähle," ETH Zurich, 1990.
- [56] J. C. Lippold and D. J. Kotecki, *Welding metallurgy and weldability of stainless steels*. Wiley-Interscience, 2005.
- [57] V. G. Gavriljuk and H. Berns, *High nitrogen steels: structure, properties, manufacture, applications*. Springer Science & Business Media, 1999.
- [58] J. Sakai, I. Matsushima, Y. Kamemura, M. Tanimura, and T. Osuka, "Effects of metallurgical factors on service performance of duplex stainless steel for deep sour gas well," in *Duplex Stainless Steels*, 1982, pp. 211-231.
- [59] J. Chance, W. Coop, K. Gradwell, and C. Roscoe, "Structure Property Relationships in a 25 Cr--7 Ni--2 Mo Duplex Stainless Steel Casting Alloy," *American Society for Metals*, pp. 371-398, 1984.
- [60] A. Rechsteiner and M. Speidel, "New methods for the production of high nitrogen stainless steels," *Proceedings of the innovation stainless steel, Florence*, pp. 11-14, 1993.
- [61] C. Roscoe and K. Gradwell, "The history and development of duplex stainless steels," in *Duplex stainless steels' 86. International conference*, 1986, pp. 126-135.
- [62] C. O. A. Olsson and D. Landolt, "Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth," *Electrochimica Acta*, vol. 48, no. 9, pp. 1093-1104, 2003/04/20/ 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00841-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00841-1).
- [63] Y. Kikuchi, S. Arakawa, F. Kimur, K. Shirasaki, and Y. Nagano, "Numerical study on the effects of mountains on the land and sea breeze circulation in the Kanto district," *Journal of the Meteorological Society of Japan. Ser. II*, vol. 59, no. 5, pp. 723-738, 1981.
- [64] M. Pohl, A. Ibach, W. K. Reick, and A. F. Padilha, "Gefoigeoptimierung von ferritisch-austenitischen duplex-stählen mit erhöhtem kohlenstoffgehalt," *Metallographie*, 1990.
- [65] I. Varol, J. C. Lippold, and W. Baeslack, "Welding of duplex stainless steels," in *Key Engineering Materials*, 1992, vol. 69: Trans Tech Publ, pp. 217-252.

- [66] K. Ogawa, "Effects of Nickel and Nitrogen on Austenite Phase Growth in Rapid Cooled Microstructure from High Temperature in Duplex Stainless Steel," *ISIJ International*, vol. 62, no. 4, pp. 726-732, 2022.
- [67] T. Ogawa and T. Koseki, "Weldability of newly developed austenitic alloys for cryogenic service: Part II-High-nitrogen stainless steel weld metal," *Weld J*, vol. 67, no. 8, 1988.
- [68] J.-O. Nilsson, T. Huhtala, P. Jonsson, L. Karlsson, and A. Wilson, "Structural stability of super duplex stainless weld metals and its dependence on tungsten and copper," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 27, pp. 2196-2208, 1996.
- [69] V. Neubert, "DSS Castings-Metallurgy, Manufacturing, Mechanical properties, Corrosion Resistance and Welding," in *Duplex Stainless Steels*, 1994, vol. 94.
- [70] H.-C. Ha, S.-I. Pyun, and C. Lim, "Effect of sulphur segregated at grain boundaries on the behaviour of hydrogen permeation through iron," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 131, no. 2, pp. 231-236, 1991/01/20/ 1991, doi: [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(91\)90399-8](https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)90399-8).
- [71] S. A. David and V. P. Kujanpaa, "Correlation between Solidification Parameters and Weld Microstructure," (in English), *Jom-J Min Met Mat S*, vol. 36, no. 12, pp. 14-14, 1984. [Online]. Available: <Go to ISI>://WOS:A1984ABD1200103.
- [72] R. Pettersson and S. Wessman, "Critical analysis of the role of ferrite content in the environment-sensitive cracking of duplex stainless steels," *Proc. Eurocorr, Pisa, Italy, Paper*, vol. 7512, p. 11pp, 2014.
- [73] D. Kotecki, "Ferrite control in duplex stainless steel weld metal," *Weld J*, vol. 65, no. 10, pp. 273s-278s, 1986.
- [74] H.-Y. Tseng, "Welding parameters optimization for economic design using neural approximation and genetic algorithm," *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 27, no. 9-10, pp. 897-901, 2006.
- [75] Leif, "Welding Duplex Stainless Steels — A Review Of Current Recommendations," *Welding in the World*, vol. 56, no. 5, pp. 65-76, 2012/05/01 2012, doi: 10.1007/BF03321351.
- [76] EWM, "EWM Welding Dictionary," 2009.
- [77] W.-B. Busch, "Schweißen von Edelstahl Rostfrei," *Edelstahl Rostfrei*, vol. Merkblatt 823, p. 26, 2019.
- [78] L. Han, T. Han, B. Wang, G. Chen, J. Sun, and Y. Wang, "Effects of Keyhole Tungsten Inert Gas Welding Parameters on 2205 Duplex Stainless Steel Welded Joints," *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2021/09/28 2021, doi: 10.1007/s11665-021-06269-z.
- [79] S. Mondal, G. Nandi, and P. Pal, "Parametric optimization of TIG welding of duplex stainless steel without filler rod by PCA method," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2021, vol. 1017, no. 1: IOP Publishing, p. 012007.
- [80] *Schweißen und verwandte Prozesse*, D. E. I. 6520, 2007.
- [81] E. M. Westin, M. M. Johansson, and R. F. A. Pettersson, "Effect of nitrogen-containing shielding and backing gas on the pitting corrosion resistance of welded lean duplex stainless steel LDX 2101® (EN 1.4162, UNS S32101)," *Welding in the World*, vol. 57, no. 4, pp. 467-476, 2013/07/01 2013, doi: 10.1007/s40194-013-0046-2.
- [82] D. Merkblatt, "0946: Empfehlungen zum Schweißen von nichtrostenden austenitisch-ferritischen Duplex-und Superduplexstählen," *Düsseldorf: DVS-Verlag*, 2004.
- [83] J. Pekkarinen and V. Kujanpää, "The effects of laser welding parameters on the microstructure of ferritic and duplex stainless steels welds," *Physics Procedia*, vol. 5, pp. 517-523, 2010/01/01/ 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2010.08.175>.

- [84] Y. Zhao *et al.*, "Microstructure Characteristics and Corrosion Resistance of Friction Stir Welded 2205 Duplex Stainless Steel," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2021, p. 8890274, 2021/02/23 2021, doi: 10.1155/2021/8890274.
- [85] J. O. Nilsson, "Super Duplex Stainless-Steels," (in English), *Mater Sci Tech Ser*, vol. 8, no. 8, pp. 685-700, Aug 1992, doi: DOI 10.1179/mst.1992.8.8.685.
- [86] *Erdöl-, petrochemische und Erdgasindustrie - Prüfverfahren für die Qualitätslenkung von Mikrostrukturen von ferritisch/austenitisch nichtrostenden Duplexstählen*, D. E. I. 17781, 2017.
- [87] E. ISO, "15156–3 (2020) Petroleum and natural gas industries–materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas protection," ed: Part.
- [88] L. Karlsson, "Welding of stainless steels. Duplex and superduplex steels," *Welding international*, vol. 14, no. 1, pp. 5-11, 2000.
- [89] B. Holmberg, "How to perform welding in duplex to stainless steels to obtain optimum weld metal properties," *Stainless steel world*, vol. 9, no. 2, pp. 28-33, 1997.
- [90] K. Migiakis and G. Papadimitriou, "Effect of nitrogen and nickel on the microstructure and mechanical properties of plasma welded UNS S32760 super-duplex stainless steels," *Journal of Materials Science*, vol. 44, pp. 6372-6383, 2009.
- [91] S. Hertzman, "The influence of nitrogen on microstructure and properties of highly alloyed stainless steel welds," *ISIJ international*, vol. 41, no. 6, pp. 580-589, 2001.
- [92] E. M. Westin and D. Serrander, "Experience in welding stainless steels for water heater applications," *Welding in the World*, vol. 56, no. 5-6, pp. 14-28, 2012.
- [93] H. Park, M. Trautmann, K. Tanaka, M. Tanaka, and A. B. Murphy, "A computational model of gas tungsten arc welding of stainless steel: the importance of considering the different metal vapours simultaneously," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 51, no. 39, p. 395202, 2018/08/22 2018, doi: 10.1088/1361-6463/aad74c.
- [94] M. M. Collur, A. Paul, and T. Debroy, "Mechanism of Alloying Element Vaporization during Laser-Welding," (in English), *Metall Trans B*, vol. 18, no. 4, pp. 733-740, Dec 1987, doi: Doi 10.1007/Bf02672891.
- [95] A. Blockbolten and T. W. Eagar, "Metal Vaporization from Weld Pools," (in English), *Metall Trans B*, vol. 15, no. 3, pp. 461-469, 1984, doi: Doi 10.1007/Bf02657376.
- [96] P. A. A. Khan and T. Debroy, "Alloying Element Vaporization and Weld Pool Temperature during Laser-Welding of Aisi 202 Stainless-Steel," (in English), *Metall Trans B*, vol. 15, no. 4, pp. 641-644, 1984, doi: Doi 10.1007/Bf02657284.
- [97] K. Yamamoto *et al.*, "Numerical Simulation for TIG Welding of Stainless Steel with Metal Vapor," *The International Conference on Computational & Experimental Engineering and Sciences*, vol. 7, no. 1, pp. 1--6, 2008. [Online]. Available: <http://www.techscience.com/icces/v7n1/32306>.
- [98] S. Tashiro *et al.*, "Numerical analysis of fume formation mechanism in TIG welding," *Welding International*, vol. 29, no. 3, pp. 165-172, 2015/03/04 2015, doi: <https://doi.org/10.1080/09507116.2012.753249>.
- [99] K. Tanaka, M. Shigeta, M. Tanaka, and A. B. Murphy, "Investigation of the bilayer region of metal vapor in a helium tungsten inert gas arc plasma on stainless steel by imaging spectroscopy," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 52, no. 35, p. 354003, 2019/07/04 2019, doi: <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab2441>.
- [100] M. Tanaka, Y. Tsujimura, and K. Yamazaki, "Dynamic Behaviour of Metal Vapour in ARC Plasma During TIG Welding," *Welding in the World*, vol. 56, no. 1, pp. 30-36, 2012/01/01 2012, doi: 10.1007/BF03321142.

- [101] E. M. Westin, C. O. A. Olsson, and S. Hertzman, "Weld oxide formation on lean duplex stainless steel," *Corrosion Science*, vol. 50, no. 9, pp. 2620-2634, 2008/09/01/ 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.024>.
- [102] G. Martin *et al.*, "A macro-and micromechanics investigation of hot cracking in duplex steels," *Acta Materialia*, vol. 60, no. 11, pp. 4646-4660, 2012.
- [103] V. Muthupandi, P. B. Srinivasan, S. K. Seshadri, and S. Sundaresan, "Effect of weld metal chemistry and heat input on the structure and properties of duplex stainless steel welds," (in English), *Mat Sci Eng a-Struct*, vol. 358, no. 1-2, pp. 9-16, Oct 15 2003, doi: 10.1016/S0921-5093(03)00077-7.
- [104] T. Omura, T. Kushida, and Y. Komizo, "Microstructural features and corrosion properties in laser welded duplex stainless steels," *Welding international*, vol. 14, no. 4, pp. 257-260, 2000.
- [105] H.-Y. Liou, R.-I. Hsieh, and W.-T. Tsai, "Microstructure and stress corrosion cracking in simulated heat-affected zones of duplex stainless steels," *Corrosion Science*, vol. 44, no. 12, pp. 2841-2856, 2002/12/01/ 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00068-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00068-9).
- [106] Y. Ohmori, K. Nakai, H. Ohtsubo, and Y. Isshiki, "Mechanism of Widmanstätten austenite formation in a δ/γ duplex phase stainless steel," *ISIJ international*, vol. 35, no. 8, pp. 969-975, 1995.
- [107] G. Tacke and H. J. Köhler, "Ausscheidungsverhalten von nichtrostenden ferritisch-austenitischen Stählen mit höheren Molybdän-Gehalten," *Steel Research*, vol. 58, no. 3, pp. 123-128, 1987.
- [108] A. J. Menezes, H. Abreu, S. Kundu, H. Bhadeshia, and P. Kelly, "Crystallography of Widmanstätten austenite in duplex stainless steel weld metal," *Sci Technol Weld Joi*, vol. 14, no. 1, pp. 4-10, 2009.
- [109] S. Sharafi, "Microstructure of super-duplex stainless steels," Doctor of Philosophy, Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, Cambridge, 1993.
- [110] C. Meadows and J. Fritz, "Understanding stainless steel heat-affected zones," *Weld J*, vol. 84, no. 7, pp. 26-30, 2005.
- [111] S. D. Brandi, "Some aspects of weldability and jointability of duplex stainless steels," (in English), *Mater. Sci. Forum*, vol. 426-4, pp. 4063-4068, 2003. [Online]. Available: <https://www.cheric.org/research/tech/periodicals/view.php?seq=1255015>.
- [112] A. L. Schaeffler, "Constitution diagram for stainless steel weld metal," *Met Prog*, vol. 56, no. 11, p. 680, 1949.
- [113] W. T. DeLong, "Constitution Diagram for Stainless-Steel Weld Metal .1. DeLong Diagram," (in English), *Met Prog*, vol. 106, no. 1, pp. 226-226, 1974. [Online]. Available: <Go to ISI>://WOS:A1974T371300066.
- [114] E. Folkhard and G. Rabensteiner, *Welding metallurgy of stainless steels*. Springer-Verlag, 1988.
- [115] C. Rosendahl, "Final Report on the Co-Operative Testing Programme(1971-1972) on the Measurement of Ferrite in Austenitic Stainless Steel-Weld Metal," *Weld. World*, 1974, 12, 17-26, 1974.
- [116] W. DeLong, "Ferrite in austenitic stainless steel weld metal," 1974.
- [117] T. Siewert, C. McCowan, and D. Olson, "Ferrite number prediction to 100 FN in stainless steel weld metal," *Weld J*, vol. 67, no. 12, pp. 289-298, 1988.
- [118] D. Kotecki, "Verification of the NBS-CSM ferrite diagram," *International Institute of Welding Document*, pp. 11-O834, 1988.

- [119] F. Lake, "Effect of Cu on stainless steel weld metal ferrite content," in *AWS Annual Meeting*, 1990.
- [120] J. A. Ferree Jr, "Free machining austenitic stainless steel," ed: Google Patents, 1969.
- [121] F. Hull, "Delta ferrite and martensite formation in stainless steels," *Weld J*, vol. 52, no. 5, p. 193, 1973.
- [122] Y. M. Potak and S. EA, "Structural diagram for stainless steels as applied to cast metal and metal deposited during welding," 1972.
- [123] D. J. Kotecki and V. B. Rajan, "Submerged arc fillet welds between mild steel and stainless steel," (in English), *Weld J*, vol. 76, no. 2, pp. S57-S66, Feb 1997. [Online]. Available: [Go to ISI>://WOS:A1997WF78500022](https://doi.org/10.2514/6.1997-1022).
- [124] F. Giudice and A. Sili, "Weld Metal Microstructure Prediction in Laser Beam Welding of Austenitic Stainless Steel," *Applied Sciences*, vol. 11, no. 4, p. 1463, 2021.
- [125] J. Niagaj and Ł. Mazur, "Review of methods for measurement of ferrite content in high alloyed steels and their welded joints," *Welding International*, vol. 28, no. 5, pp. 345-353, 2014.
- [126] V. G. Behal and A. S. Melilli, *Stainless steel castings*. ASTM International, 1982.
- [127] D. Kotecki and Z. Zhang, "Sources of variation in ferrite number predictions vs. measurements," *Weld J*, vol. 92, no. 6, pp. 175s-181s, 2013.
- [128] D. Kotecki, "Predicted and measured FN in specifications. A position statement of the experts of IIW Commission IX," *Rivista Italiana della Saldatura(Italy)*, vol. 53, no. 2, pp. 203-205, 2001.
- [129] J. C. M. Farrar, "The Measurement of Ferrite Number (FN) in Real Weldments — Final Report," *Welding in the World*, vol. 49, no. 5, pp. 13-21, 2005/05/01 2005, doi: 10.1007/BF03263405.
- [130] B. Varbai, T. Pickle, and K. Májlinger, "Development and comparison of quantitative phase analysis for duplex stainless steel weld," *Periodica Polytechnica Mechanical Engineering*, vol. 62, no. 3, pp. 247-253, 2018.
- [131] C.-O. A. Olsson, M. Hättestrand, H. Magnusson, D. Shinde, and M. Thuvander, "Early Precipitation Stages of Sigma Phase in Alloy 28 Studied with Scanning Electron Microscopy and Atom Probe Tomography," *Isij International*, vol. 61, no. 3, pp. 881-887, 2021.
- [132] A. Putz, M. Althuber, A. Zelić, E. Westin, T. Willidal, and N. Enzinger, "Methods for the measurement of ferrite content in multipass duplex stainless steel welds," *Welding in the World*, vol. 63, no. 4, pp. 1075-1086, 2019.
- [133] B. Varbai and K. Májlinger, "Optimal etching sequence for austenite to ferrite ratio evaluation of two lean duplex stainless steel weldments," *Measurement*, vol. 147, p. 106832, 2019.
- [134] V. A. Hosseini, L. Karlsson, D. Engelberg, and S. Wessman, "Time-temperature-precipitation and property diagrams for super duplex stainless steel weld metals," *Welding in the World*, vol. 62, pp. 517-533, 2018.
- [135] K. W. Chan and S. C. Tjong, "Effect of secondary phase precipitation on the corrosion behavior of duplex stainless steels," *Materials*, vol. 7, no. 7, pp. 5268-5304, 2014.
- [136] W. J. Ruprecht, "Ferrite measurement in austenitic and duplex stainless steel castings," 1999.
- [137] B. D. Cullity and S. R. Stock, "Elements of X-ray diffraction 3rd ed," ed: Pearson Education Limited, 2014.

- [138] M. A. V. Bermejo, "Predictive and measurement methods for delta ferrite determination in stainless steels," *Weld J*, vol. 91, no. 4, pp. 113-1212, 2012.
- [139] A. Forgas Júnior, J. Otubo, and R. Magnabosco, "Ferrite Quantification Methodologies for Duplex Stainless Steel," *Journal of Aerospace Technology and Management*, vol. 8, 2016.
- [140] Y. Zhang, Z. Liu, M. Jin, and S. Song, "Effects of nitrogen element on microstructure and pitting corrosion resistance of duplex stainless steel welded joints," *Materials Research Express*, 2021.
- [141] *Standard Practice for X-Ray Determination of Retained Austenite in Steel with Near Random Crystallographic Orientation*, A. International, 2022.
- [142] R. Schuster *et al.*, "In-situ XRD investigation of σ phase precipitation kinetics during isothermal holding in a hyper duplex stainless steel," *Materials Characterization*, vol. 203, p. 113124, 2023/09/01/ 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.113124>.
- [143] T. Gao, J. Wang, Q. Sun, and P. Han, "Corrosion behavior difference in initial period for hot-rolled and cold-rolled 2205 duplex stainless steels," *Metals*, vol. 8, no. 6, p. 407, 2018.
- [144] D. Kim, W. Chung, and B.-H. Shin, "Effects of the Volume Fraction of the Secondary Phase after Solution Annealing on Electrochemical Properties of Super Duplex Stainless Steel UNS S32750," *Metals*, vol. 13, no. 5, p. 957, 2023.
- [145] B. Sundman, B. Jansson, and J.-O. Andersson, "The thermo-calc databank system," *Calphad*, vol. 9, no. 2, pp. 153-190, 1985.
- [146] R. Noll, *Laser-induced breakdown spectroscopy fundamentals and applications*. Berlin: Springer (in eng), 2012.
- [147] J. M. Vadillo and J. J. Laserna, "Laser-induced plasma spectrometry: truly a surface analytical tool," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 59, no. 2, pp. 147-161, 2004/02/27/ 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2003.11.006>.
- [148] H. KONDO, M. AIMOTO, and H. Y. T. TOH, "Rapid Inspection of Defects of Steel by Laser Induced Breakdown Spectroscopy," *Nippon Steel Technical Report*, vol. 100, pp. 72-77, 2011.
- [149] H. Kondo, "Comparison between the characteristics of the plasmas generated by laser on solid and molten steels," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 73, pp. 20-25, 2012/07/01/ 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.05.015>.
- [150] S. Harilal, P. Diwakar, N. LaHaye, and M. Phillips, "Spatio-temporal evolution of uranium emission in laser-produced plasmas," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 111, pp. 1-7, 2015.
- [151] E. Tognoni *et al.*, "A numerical study of expected accuracy and precision in Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in the assumption of ideal analytical plasma," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 62, no. 12, pp. 1287-1302, 2007/12/01/ 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2007.10.005>.
- [152] C. Aragon and J. Aguilera, "Direct analysis of aluminum alloys by CSigma laser-induced breakdown spectroscopy," *Analytica chimica acta*, vol. 1009, pp. 12-19, 2018.
- [153] D. Bulajic *et al.*, "Diagnostics of high-temperature steel pipes in industrial environment by laser-induced breakdown spectroscopy technique: the LIBSGRAIN project," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 57, no. 7, pp. 1181-1192, 2002.
- [154] M. Sabsabi and P. Cielo, "Quantitative analysis of aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy and plasma characterization," *Applied Spectroscopy*, vol. 49, no. 4, pp. 499-507, 1995.

- [155] C. Colon, G. Hatem, E. Verdugo, P. Ruiz, and J. Campos, "Measurement of the Stark broadening and shift parameters for several ultraviolet lines of singly ionized aluminum," *Journal of applied physics*, vol. 73, no. 10, pp. 4752-4758, 1993.
- [156] M. Gondal, T. Hussain, Z. Yamani, and A. Bakry, "Study of hazardous metals in iron slag waste using laser induced breakdown spectroscopy," *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, vol. 42, no. 6, pp. 767-775, 2007.
- [157] H. Balzer, M. Hoehne, V. Sturm, and R. Noll, "Online coating thickness measurement and depth profiling of zinc coated sheet steel by laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 60, no. 7-8, pp. 1172-1178, 2005.
- [158] H. Balzer, M. Hoehne, R. Noll, and V. Sturm, "New approach to online monitoring of the Al depth profile of the hot-dip galvanised sheet steel using LIBS," *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 385, no. 2, pp. 225-233, 2006.
- [159] T. Nagy, U. Pacher, A. Giesriegl, M. Weimerskirch, and W. Kautek, "Depth profiling of galvanoaluminium–nickel coatings on steel by UV-and VIS-LIBS," *Applied Surface Science*, vol. 418, pp. 508-516, 2017.
- [160] U. Pacher, M. Dinu, T. O. Nagy, R. Radvan, and W. Kautek, "Multiple wavelength stratigraphy by laser-induced breakdown spectroscopy of Ni-Co alloy coatings on steel," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 146, pp. 36-40, 2018.
- [161] M. D. Mowery, R. Sing, J. Kirsch, A. Razaghi, S. Béchar, and R. A. Reed, "Rapid at-line analysis of coating thickness and uniformity on tablets using laser induced breakdown spectroscopy," *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, vol. 28, no. 5, pp. 935-943, 2002.
- [162] M. C. Madamba, W. M. Mullett, S. Debnath, and E. Kwong, "Characterization of tablet film coatings using a laser-induced breakdown spectroscopic technique," *Aaps Pharmscitech*, vol. 8, no. 4, pp. 184-190, 2007.
- [163] F. Mehari *et al.*, "Laser induced breakdown spectroscopy for bone and cartilage differentiation - ex vivo study as a prospect for a laser surgery feedback mechanism," *Biomed Opt Express*, vol. 5, no. 11, pp. 4013-23, Nov 1 2014, doi: 10.1364/BOE.5.004013.
- [164] R. Kanawade *et al.*, "Pilot study of laser induced breakdown spectroscopy for tissue differentiation by monitoring the plume created during laser surgery — An approach on a feedback Laser control mechanism," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 87, pp. 175-181, 2013/09/01/ 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.05.012>.
- [165] R. Kanawade *et al.*, "Qualitative tissue differentiation by analysing the intensity ratios of atomic emission lines using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS): prospects for a feedback mechanism for surgical laser systems," *Journal of Biophotonics*, vol. 8, no. 1-2, pp. 153-161, 2015, doi: <https://doi.org/10.1002/jbio.201300159>.
- [166] F. Mehari *et al.*, "Investigation of Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for the Differentiation of Nerve and Gland Tissue—A Possible Application for a Laser Surgery Feedback Control Mechanism," *Plasma Science and Technology*, vol. 18, no. 6, pp. 654-660, 2016/06 2016, doi: 10.1088/1009-0630/18/6/12.
- [167] M. Rohde *et al.*, "The differentiation of oral soft- and hard tissues using laser induced breakdown spectroscopy – a prospect for tissue specific laser surgery," *Journal of Biophotonics*, <https://doi.org/10.1002/jbio.201600153> vol. 10, no. 10, pp. 1250-1261, 2017/10/01 2017, doi: <https://doi.org/10.1002/jbio.201600153>.

- [168] A. V. Pakhomov, W. Nichols, and J. Borysow, "Laser-induced breakdown spectroscopy for detection of lead in concrete," *Applied spectroscopy*, vol. 50, no. 7, pp. 880-884, 1996.
- [169] T. A. Labutin *et al.*, "Determination of chlorine, sulfur and carbon in reinforced concrete structures by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 99, pp. 94-100, 2014.
- [170] G. Wilsch, F. Weritz, D. Schaurich, and H. Wiggenhauser, "Determination of chloride content in concrete structures with laser-induced breakdown spectroscopy," *Construction and Building Materials*, vol. 19, no. 10, pp. 724-730, 12// 2005, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.06.001>.
- [171] T. GÜNTHER, J. BLASCHKE, C. SCHRÖDER, M. RAUH, D. DALICHOW, and G. WILSCH, "Practical application of Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for the detection of chlorides in concrete structures."
- [172] C. Gottlieb, "Einfluss der Korngröße auf die quantitative Elementanalyse heterogener, mineralischer Werkstoffe mittels der laserinduzierten Plasmaspektroskopie," Doktorgrades der Naturwissenschaften, Technische Universität Clausthal, 2019.
- [173] A. Hartford Jr, D. A. Cremers, T. Loree, G. Quigley, L. Radziemski, and D. Taylor, "Optical instrumentation for on-line analysis of chemical processes," in *Electro-Optical Instrumentation for Industrial Applications*, 1983, vol. 411: International Society for Optics and Photonics, pp. 92-96.
- [174] S. Legnaioli, B. Campanella, S. Pagnotta, F. Poggialini, and V. Palleschi, "Determination of ash content of coal by laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 155, pp. 123-126, 2019.
- [175] K. C. Hartig, I. Ghebregziabher, and I. Jovanovic, "Standoff detection of uranium and its isotopes by femtosecond filament laser ablation molecular isotopic spectrometry," *Scientific reports*, vol. 7, p. 43852, 2017.
- [176] A. Lang *et al.*, "Analysis of contaminated nuclear plant steel by laser-induced breakdown spectroscopy," *Journal of hazardous materials*, vol. 345, pp. 114-122, 2018.
- [177] J. Anzano, B. Bonilla, B. Montull-Ibor, and J. Casas-González, "Plastic identification and comparison by multivariate techniques with laser-induced breakdown spectroscopy," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 121, no. 5, pp. 2710-2716, 2011.
- [178] S. Grégoire, M. Boudinet, F. Pelascini, F. Surma, V. Detalle, and Y. Holl, "Laser-induced breakdown spectroscopy for polymer identification," *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 400, no. 10, pp. 3331-3340, 2011.
- [179] M. V. Dastjerdi, S. J. Mousavi, M. Soltanolkotabi, and A. N. Zadeh, "Identification and Sorting of PVC Polymer in Recycling Process by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Combined with Support Vector Machine (SVM) Model," *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science*, vol. 42, no. 2, pp. 959-965, 2018.
- [180] B. Campanella *et al.*, "Classification of wrought aluminum alloys by ANN evaluation of LIBS spectra from aluminum scrap samples," *Spectrochim. Acta, Part B*, vol. 134, pp. 52-57, 2017.
- [181] L. Peng, D. Sun, M. Su, J. Han, and C. Dong, "Rapid analysis on the heavy metal content of spent zinc-manganese batteries by laser-induced breakdown spectroscopy," *Optics & Laser Technology*, vol. 44, no. 8, pp. 2469-2475, 2012.
- [182] G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti, and E. Tognoni, "Modi: a new mobile instrument for in situ standardless LIBS analysis of cultural heritage," in

- Optical Methods for Arts and Archaeology*, 2005, vol. 5857: International Society for Optics and Photonics, p. 58570G.
- [183] N. Ahmed *et al.*, "Machine learning-based calibration LIBS analysis of aluminium-based alloys," *The European Physical Journal Plus*, vol. 137, no. 6, p. 671, 2022/06/08 2022, doi: 10.1140/epjp/s13360-022-02892-4.
- [184] A. P. Rao, P. R. Jenkins, J. D. Auxier, and M. B. Shattan, "Comparison of machine learning techniques to optimize the analysis of plutonium surrogate material via a portable LIBS device," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 10.1039/D0JA00435A 2021, doi: 10.1039/D0JA00435A.
- [185] E. D'Andrea *et al.*, "A hybrid calibration-free/artificial neural networks approach to the quantitative analysis of LIBS spectra," *Applied Physics B*, vol. 118, no. 3, pp. 353-360, 2015.
- [186] R. Barbini, F. Colao, R. Fantoni, A. Palucci, and F. Capitelli, "Application of laser-induced breakdown spectroscopy to the analysis of metals in soils," *Applied Physics A*, vol. 69, pp. S175-S178, 1999.
- [187] M. Burger, M. Skočić, and S. Bukvić, "Study of self-absorption in laser induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 101, pp. 51-56, 2014/11/01/ 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.07.007>.
- [188] C. Hanson, S. Phongikaroon, and J. R. Scott, "Temperature effect on laser-induced breakdown spectroscopy spectra of molten and solid salts," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 97, pp. 79-85, 7/1/ 2014, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2014.04.012>.
- [189] J. D. Ingle Jr and S. R. Crouch, "Spectrochemical analysis," 1988.
- [190] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, and V. Palleschi, "Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 65, no. 1, pp. 1-14, 2010/01/01/ 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.11.006>.
- [191] A. J. R. Bauer and S. G. Buckley, "Novel applications of laser-induced breakdown spectroscopy," *Applied spectroscopy*, vol. 71, no. 4, pp. 553-566, 2017.
- [192] O. Forni *et al.*, "First detection of fluorine on Mars: Implications for Gale Crater's geochemistry," *Geophysical Research Letters*, vol. 42, no. 4, pp. 1020-1028, 2015.
- [193] I. B. Gornushkin, T. Völker, and A. Y. Kazakov, "Extension and investigation by numerical simulations of algorithm for calibration-free laser induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 147, pp. 149-163, 2018. [Online]. Available: <https://opus4.kobv.de/opus4-bam/frontdoor/index/index/docId/45340>.
- [194] A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, and E. Tognoni, "New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy," *Applied Spectroscopy*, vol. 53, no. 8, pp. 960-964, 1999/08/01 1999. [Online]. Available: <http://opg.optica.org/as/abstract.cfm?URI=as-53-8-960>.
- [195] B. Praher, V. Palleschi, R. Viskup, J. Heitz, and J. Pedarnig, "Calibration free laser-induced breakdown spectroscopy of oxide materials," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 65, no. 8, pp. 671-679, 2010.
- [196] J. D. Pedarnig, P. Kolmhofer, N. Huber, B. Praher, J. Heitz, and R. Rössler, "Element analysis of complex materials by calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy," *Applied Physics A*, vol. 112, pp. 105-111, 2013.
- [197] E. Tognoni *et al.*, "A numerical study of expected accuracy and precision in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy in the assumption of ideal analytical plasma," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 62, no. 12, pp. 1287-1302, 2007.

- [198] I. B. Gornushkin and U. Panne, "Radiative models of laser-induced plasma and pump-probe diagnostics relevant to laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 65, no. 5, pp. 345-359, 2010/05/01/ 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.03.021>.
- [199] P. Geladi and B. R. Kowalski, "Partial least-squares regression: a tutorial," *Analytica Chimica Acta*, vol. 185, pp. 1-17, 1986/01/01/ 1986, doi: [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(86\)80028-9](https://doi.org/10.1016/0003-2670(86)80028-9).
- [200] P. Geladi, "Chemometrics in spectroscopy. Part 1. Classical chemometrics," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 58, no. 5, pp. 767-782, 2003.
- [201] H. Mark and J. Workman Jr, *Chemometrics in spectroscopy*. Elsevier, 2010.
- [202] J.-B. Sirven, P. Mauchien, and B. Sallé, "Analytical optimization of some parameters of a Laser-Induced Breakdown Spectroscopy experiment," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 63, no. 10, pp. 1077-1084, 2008, doi: 10.1016/j.sab.2008.08.013.
- [203] M. D. Dyar *et al.*, "Comparison of univariate and multivariate models for prediction of major and minor elements from laser-induced breakdown spectra with and without masking," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 123, pp. 93-104, 2016/09/01/ 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.07.010>.
- [204] D. M. Haaland and E. V. Thomas, "Partial least-squares methods for spectral analyses. 1. Relation to other quantitative calibration methods and the extraction of qualitative information," *Analytical chemistry*, vol. 60, no. 11, pp. 1193-1202, 1988.
- [205] G. Lorenzetti, S. Legnaioli, E. Grifoni, S. Pagnotta, and V. Palleschi, "Laser-based continuous monitoring and resolution of steel grades in sequence casting machines," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 112, pp. 1-5, 2015/10/01/ 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2015.07.006>.
- [206] T. Delgado, J. Ruiz, L. Cabalín, and J. Laserna, "Distinction strategies based on discriminant function analysis for particular steel grades at elevated temperature using stand-off LIBS," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 31, no. 11, pp. 2242-2252, 2016.
- [207] J. Ruiz, T. Delgado, L. Cabalín, and J. Laserna, "At-line monitoring of continuous casting sequences of steel using discriminant function analysis and dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 32, no. 6, pp. 1119-1128, 2017.
- [208] D. Girón, T. Delgado, J. Ruiz, L. M. Cabalín, and J. J. Laserna, "In-situ monitoring and characterization of airborne solid particles in the hostile environment of a steel industry using stand-off LIBS," *Measurement*, vol. 115, pp. 1-10, 2018/02/01/ 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2017.09.046>.
- [209] J. Herbert, J. Fernandez, R. De Saro, and J. Craparo, "The industrial application of molten metal analysis (LIBS)," in *Light Metals 2019*: Springer, 2019, pp. 945-952.
- [210] J. D. Pedarnig, S. Trautner, S. Grünberger, N. Giannakaris, S. Eschlböck-Fuchs, and J. Hofstadler, "Review of Element Analysis of Industrial Materials by In-Line Laser—Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)," *Applied Sciences*, vol. 11, no. 19, p. 9274, 2021. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2076-3417/11/19/9274>.
- [211] M. M. Collur and T. Debroy, "Emission spectroscopy of plasma during laser welding of AISI 201 stainless steel," *Metallurgical and Materials Transactions B*, journal article vol. 20, no. 2, pp. 277-286, 1989, doi: 10.1007/bf02825608.
- [212] D. U. Gregor Gött, Ruslan Kozakov, "Spectral diagnostics of a pulsed gas metal arc welding process," *Weld World*, vol. 57, pp. 215-221, 2013, doi: 10.1007/s40194-012-0016-0.

- [213] J. Mirapeix, A. Cobo, O. Conde, M. Á. Quintela, and J.-M. López-Higuera, "Spectroscopic analysis technique for arc-welding process control," 2005, vol. 5948, pp. 594824-594824-6. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1117/12.621939>. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1117/12.621939>
- [214] J. Mirapeix, A. Cobo, O. M. Conde, C. Jaúregui, and J. M. López-Higuera, "Robust technique for spectroscopic plasma analysis with application in real-time arc welding quality monitoring," *OPTICE*, vol. 45, no. 8, pp. 083002-083002-5, 2006, doi: 10.1117/1.2336416.
- [215] J. J. Valdiande, M. Martínez-Mincheró, A. Cobo, J. M. Lopez-Higuera, and J. Mirapeix, "On-line monitoring and defect detection of arc-welding via plasma optical spectroscopy and LIBS," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 194, p. 106474, 2022/08/01/ 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106474>.
- [216] V. N. Lednev *et al.*, "In situ multi-elemental analysis by laser induced breakdown spectroscopy in additive manufacturing," *Additive Manufacturing*, vol. 25, pp. 64-70, 2019/01/01/ 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.10.043>.
- [217] V. N. Lednev *et al.*, "Online and in situ laser-induced breakdown spectroscopy for laser welding monitoring," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, p. 106032, 2020/11/29/ 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.106032>.
- [218] V. N. Lednev *et al.*, "Laser Welding Spot Diagnostics by Laser-Induced Breakdown Spectrometry," *Physics of Wave Phenomena*, vol. 29, no. 3, pp. 221-228, 2021/07/01 2021, doi: 10.3103/S1541308X21030092.
- [219] U. A. Taparli, L. Jacobsen, A. Griesche, K. Michalik, D. Mory, and T. Kannengiesser, "In situ laser-induced breakdown spectroscopy measurements of chemical compositions in stainless steels during tungsten inert gas welding," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 139, pp. 50-56, 2018/01/01/ 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.11.012>.
- [220] U. A. Taparli, T. Kannengiesser, K. Cieslik, D. Mory, and A. Griesche, "In situ chemical composition analysis of a tungsten-inert-gas austenitic stainless steel weld measured by laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 167, p. 105826, 2020/05/01/ 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105826>.
- [221] U. A. Taparli, T. Kannengiesser, and A. Griesche, "Tungsten inert gas bead-on-plate weld chemical composition analysis by laser-induced breakdown spectroscopy," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 882, no. 1, p. 012023, 2020/08/29 2020, doi: 10.1088/1757-899x/882/1/012023.
- [222] H. R. Griem, *Principles of plasma spectroscopy*. 2005.
- [223] W. Lochte-Holtgreven, "Plasma-diagnostics," *Amsterdam: North-Holland Publication Co*, 1968.
- [224] N. N. I. o. S. a. Technology. "NIST Atomic Spectra Database Lines Form." https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html (accessed 01.03.2023, 2023).
- [225] B. Kearton and Y. Mattley, "Laser-induced breakdown spectroscopy: Sparking new applications," *Nat Photon*, 10.1038/nphoton.2008.173 vol. 2, no. 9, pp. 537-540, 09//print 2008. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2008.173>.
- [226] I. B. Gornushkin, S. V. Shabanov, S. Merk, E. Tognoni, and U. Panne, "Effects of non-uniformity of laser induced plasma on plasma temperature and concentrations determined by the Boltzmann plot method: implications from plasma modeling," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 25, no. 10, pp. 1643-1653, 2010.

- [227] X. H. Wang, G. Q. Guo, X. B. Qiu, T. Gong, X. H. He, and C. A. L. Li, "Determining the temperature of aluminum plasma produced by laser-induced breakdown spectroscopy based on its ultraviolet emission spectra," (in English), *Microwave and Optical Technology Letters*, vol. n/a, no. n/a, Apr 21 2022, doi: 10.1002/mop.33283.
- [228] S. M. R. Darbani, M. Ghezelbash, A. E. Majd, M. Soltanolkotabi, and H. Saghafifar, "Temperature effect on the optical emission intensity in laser induced breakdown spectroscopy of super alloys," (in English), *J Eur Opt Soc-Rapid*, vol. 9, 2014. [Online]. Available: <Go to ISI>://WOS:000346896900001.
- [229] S. H. Tavassoli and A. Gragossian, "Effect of sample temperature on laser-induced breakdown spectroscopy," *Optics & Laser Technology*, vol. 41, no. 4, pp. 481-485, 2009/06/01/ 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2008.07.010>.
- [230] Q. Zou *et al.*, "Effect of matrix temperature on the LIBS signal of Au," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2023.
- [231] R. Sanginés, H. Sobral, and E. Alvarez-Zauco, "The effect of sample temperature on the emission line intensification mechanisms in orthogonal double-pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 68, pp. 40-45, 2// 2012, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2012.01.011>.
- [232] S. Engman and P. Lindblom, "Blaze characteristics of echelle gratings," *Appl Optics*, vol. 21, no. 23, pp. 4356-4362, 1982.
- [233] H. Becker-Ross and S. Florek, "Echelle spectrometers and charge-coupled devices," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 52, no. 9-10, pp. 1367-1375, 1997.
- [234] V. Detalle, R. Héon, M. Sabsabi, and L. St-Onge, "An evaluation of a commercial Echelle spectrometer with intensified charge-coupled device detector for materials analysis by laser-induced plasma spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 56, no. 6, pp. 1011-1025, 2001.
- [235] H. E. Bauer, F. Leis, and K. Niemax, "Laser induced breakdown spectrometry with an échelle spectrometer and intensified charge coupled device detection," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 53, no. 13, pp. 1815-1825, 1998/11/28/ 1998, doi: [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(98\)00234-1](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(98)00234-1).
- [236] J. V. Sweedler, "Charge Transfer Device Detectors and Their Applications to Chemical Analysis," *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 24, no. 1, pp. 59-98, 1993/01/01 1993, doi: 10.1080/10408349308048819.
- [237] J. M. Harnly and R. E. Fields, "Solid-State Array Detectors for Analytical Spectrometry," *Applied Spectroscopy*, vol. 51, no. 9, pp. 334A-351A, 1997, doi: 10.1366/0003702971941971.
- [238] U. A. Taparli, "In situ measurements of chemical compositions during TIG-Welding by laser-induced breakdown spectroscopy," 2024.
- [239] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 2017.
- [240] M. Mueller, I. B. Gornushkin, S. Florek, D. Mory, and U. Panne, "Approach to Detection in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy," *Analytical Chemistry*, vol. 79, no. 12, pp. 4419-4426, 2007/06/01 2007, doi: <https://doi.org/10.1021/ac0621470>.
- [241] F. Chen *et al.*, "High accuracy analysis of fiber-optic laser-induced breakdown spectroscopy by using multivariate regression analytical methods," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, p. 106160, 2021/03/05/ 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2021.106160>.
- [242] C. R. Ytsma and M. D. Dyar, "Effects of univariate and multivariate regression on the accuracy of hydrogen quantification with laser-induced breakdown spectroscopy," (in

- English), *Spectrochim Acta B*, vol. 139, pp. 27-37, Jan 2018, doi: 10.1016/j.sab.2017.11.010.
- [243] L. Quackatz, A. Griesche, and T. Kannengiesser, "Spatially resolved EDS, XRF and LIBS measurements of the chemical composition of duplex stainless steel welds: A comparison of methods," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 193, p. 106439, 2022/07/01/ 2022, doi: 10.1016/j.sab.2022.106439.
- [244] T. Gehling, K. Treutler, and V. Wesling, "Targeted influence on the weld strength of high-strength fine-grain structural steels in the GMA welding process through functionalized weld material surfaces," *Welding in the World*, vol. 63, no. 3, pp. 783-792, 2019/05/01 2019, doi: 10.1007/s40194-019-00707-2.
- [245] V. Wesling, K. Treutler, and T. Gehling, "Influence on the weld strength of high-strength fine-grained structural steels by thin-film-coated GMA welding electrodes," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 373, no. 1, p. 012006, 2018/06/01 2018, doi: 10.1088/1757-899X/373/1/012006.
- [246] K. Treutler, "Schweißen von Leichtbauahmenkonstruktionen: funktionale Werkstoffauswahl und Schweißzusatzwerkstoffmodifikation," Dissertation, Clausthal-Zellerfeld, Technische Universität Clausthal, 2019, 2019.
- [247] *Schweißen– Bestimmung der Ferrit-Nummer (FN) in austenitischem und ferritisch-austenitischem (Duplex-)SG von Cr-Ni-Stählen (ISO/DIS8249:2017); Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 8249:2017*, D. E. I. 8249, 2017.
- [248] *Metallische Werkstoffe - Kalibrierung und Überprüfung von statischen einachsigen Prüfmaschinen - Teil 1: Zug- und Druckprüfmaschinen - Kalibrierung und Überprüfung der Kraftmesseinrichtung (ISO 7500-1:2018); Deutsche Fassung EN ISO 7500-1:2018*, D. E. ISO, 14.05.2018 2018.
- [249] *Metallische Werkstoffe - Kalibrierung von Längenänderungs-Messeinrichtungen für die Prüfung mit einachsiger Beanspruchung (ISO 9513:2012 + Cor. 1:2013); Deutsche Fassung EN ISO 9513:2012*, D. E. ISO, 2017.
- [250] *Metallische Werkstoffe - Härteprüfung nach dem UCI-Verfahren - Teil 1: Prüfverfahren*, DIN, 2022.
- [251] L. Quackatz, I. Gornushkin, A. Griesche, T. Kannengiesser, K. Treutler, and V. Wesling, "In situ chemical analysis of duplex stainless steel weld by laser induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 214, p. 106899, 2024/04/01/ 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2024.106899>.
- [252] L. Quackatz, A. Griesche, and T. Kannengiesser, "In situ investigation of chemical composition during TIG welding in duplex stainless steels using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)," *Forces in Mechanics*, vol. 6, p. 100063, 2022/02/01/ 2022, doi: 10.1016/j.finmec.2021.100063.
- [253] B. N. GmbH. "XRF Check." Bruker. <https://xrfcheck.bruker.com/InfoDepth> (accessed 2022).
- [254] A. Löbe, J. Vrenegor, R. Fleige, V. Sturm, and R. Noll, "Laser-induced ablation of a steel sample in different ambient gases by use of collinear multiple laser pulses," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, journal article vol. 385, no. 2, pp. 326-332, 2006, doi: 10.1007/s00216-006-0359-8.
- [255] A. J. Effenberger and J. R. Scott, "Effect of Atmospheric Conditions on LIBS Spectra," (in English), *Sensors*, vol. 10, no. 5, pp. 4907-4925, May 2010, doi: 10.3390/s100504907.
- [256] A. C. F. Anabiarte, J.M. Lopez-Higuera, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges," *ISRN Spectroscopy*, Review Article vol. 2012, 2012, doi: 10.5402/2012/285240.

- [257] L. Quackatz, A. Griesche, and T. Kannengiesser, "Rapid solidification during welding of duplex stainless steels – in situ measurement of the chemical concentration by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 1274, no. 1, p. 012018, 2023/01/01 2023, doi: 10.1088/1757-899X/1274/1/012018.
- [258] I. B. Gornushkin, "Calibration-free Monte Carlo method for laser induced breakdown spectroscopy," in *8-14.10.2017 SciX, Reno, NV, USA*, ed. Reno, NV, USA, 2017.
- [259] A. Demidov *et al.*, "Monte Carlo standardless approach for laser induced breakdown spectroscopy based on massive parallel graphic processing unit computing," *Spectrochimica Acta B*, vol. 125, pp. 97-102, 2016. [Online]. Available: <https://opus4.kobv.de/opus4-bam/frontdoor/index/index/docId/38489>.
- [260] R. Krasniker, V. Bulatov, and I. Schechter, "Study of matrix effects in laser plasma spectroscopy by shock wave propagation," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 56, no. 6, pp. 609-618, 2001/06/29/ 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00194-X](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00194-X).
- [261] G. S. Maurya, A. Marín-Roldán, P. Veis, A. K. Pathak, and P. Sen, "A review of the LIBS analysis for the plasma-facing components diagnostics," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 541, p. 152417, 2020/12/01/ 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152417>.
- [262] *Prüfung metallischer Werkstoffe - Zugproben*, DIN, 2022.
- [263] J. C. de Lacerda, L. C. Cândido, and L. B. Godefroid, "Effect of volume fraction of phases and precipitates on the mechanical behavior of UNS S31803 duplex stainless steel," *International Journal of Fatigue*, vol. 74, pp. 81-87, 2015/05/01/ 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2014.12.015>.
- [264] N. Koga, M. Noguchi, and C. Watanabe, "Low-temperature tensile properties, deformation and fracture behaviors in the ferrite and austenite duplex stainless steel with various grain sizes," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 880, p. 145354, 2023/07/26/ 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.145354>.
- [265] N. Koga, T. Nameki, O. Umezawa, V. Tschan, and K.-P. Weiss, "Tensile properties and deformation behavior of ferrite and austenite duplex stainless steel at cryogenic temperatures," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 801, p. 140442, 2021/01/13/ 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140442>.
- [266] L. Chen, F. P. Yuan, P. Jiang, J. J. Xie, and X. L. Wu, "Simultaneous improvement of tensile strength and ductility in micro-duplex structure consisting of austenite and ferrite," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 618, pp. 563-571, 2014/11/17/ 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.09.014>.
- [267] V. A. Hosseini *et al.*, "Fe and Cr phase separation in super and hyper duplex stainless steel plates and welds after very short aging times," *Materials & Design*, vol. 210, p. 110055, 2021/11/15/ 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110055>.
- [268] T. J. Ávila Reis, H. M. Santos, E. W. Reis de Almeida, and L. B. Godefroid, "Microstructure Evolution and Mechanical Behavior of a Lean Duplex Stainless Steel Aged at 475oC," *Materials Science and Engineering: A*, p. 141028, 2021/03/05/ 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141028>.
- [269] *Welding consumables - Predicted and measured FN in specifications - A position statement of the experts of IIW Commission IX*, N.-I. T. en, 2004.
- [270] B. Varbai, T. Pickle, and K. Májlinger, "Effect of heat input and role of nitrogen on the phase evolution of 2205 duplex stainless steel weldment," *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, vol. 176, p. 103952, 2019/09/01/ 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2019.103952>.

- [271] M. A. Valiente Bermejo, K. Thalavai Pandian, B. Axelsson, E. Harati, A. Kisielewicz, and L. Karlsson, "Microstructure of laser metal deposited duplex stainless steel: Influence of shielding gas and heat treatment," *Welding in the World*, vol. 65, pp. 525-541, 2021.
- [272] D. J. Kotecki, "Landmark Events in the Welding of Stainless Steels," *Advanced Materials Research*, vol. 794, pp. 257-273, 2013.
- [273] T. Ogawa and T. Koseki, "Effect of composition profiles on metallurgy and corrosion behavior of duplex stainless steel weld metals," *Weld. J.*, vol. 68, no. 5, p. 181, 1989.
- [274] M. Liljas, "Welding metallurgy for duplex stainless steels. I," *Acciaio Inossidabile(Italy)*, vol. 63, no. 2, pp. 2-10, 1996.
- [275] L. Quackatz, A. Griesche, J. Nietzke, and T. Kannengiesser, "In situ measurement of hydrogen concentration in steel using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)," *Welding in the World*, 2024/01/13 2024, doi: 10.1007/s40194-023-01677-2.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Ausschnitt aus Legierungsbaum nach [20].	6
Abbildung 2: Konzentrationsausschnitt des ternären Zustandsschaubild Fe-Cr-Ni mit 70% Eisen. Der Bereich der Duplex-stähle ist grau hinterlegt [1, 3].	8
Abbildung 3: Lichtmikroskopische Aufnahme des geätzten Gefüges eines Standard Duplex 1.4462. Geätzt mit Beraha II. Helle Bereiche: Austenit, dunkle Bereiche: Ferrit; (a) Gefüge des GW; (b) Gefüge des SG, geschweißt ohne Zusatzwerkstoff.	15
Abbildung 4: Schaeffler Diagramm mit eingezeichneten Bereichen der potentiell auftretenden Fehler während der Erstarrung [56, 112, 114].	18
Abbildung 5: WRC-1992 Diagramm zur Vorhersage des Schweißnahtmikrogefüges auf Grundlage der chemischen Konzentration [6]. Darstellung der potentiell auftretenden Fehler während der Erstarrung, angelehnt [56, 114].	19
Abbildung 6: Schematische Darstellung der verschiedenen Phasen des laserinduzierten Plasmas nach [146, 147].	22
Abbildung 7: Exemplarischer Boltzmann-Plot für Fe-Linien. Die Elektronentemperatur beträgt $T_E = 9877$ K.	29
Abbildung 8: Schematische Darstellung der Grundkomponenten eines LIBS-Messaufbaus.	31
Abbildung 9: Schematische Prinzipdarstellung eines Echelle Spektrometers nach [235].	32
Abbildung 10: Lichtmikroskopische Aufnahme der Gefügebestandteile Austenit (hell) und Ferrit (dunkel) in den Grundwerkstoffen 1.4462 und 1.4162, geätzt mit Beraha II.	39
Abbildung 11: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus. Aufbauend auf der Forschungsarbeit von Taparli [238].	40
Abbildung 12: Foto des Versuchsaufbaus. Eingezeichnet sind die Strahlengänge des Lasers und des Pyrometers.	40
Abbildung 13: Exemplarisches LIBS-Spektrum eines 1.4462 mit gekennzeichneten Element-Linien Mn und Fe.	43
Abbildung 14: (a) Kalibrierfunktion der Avantes Lichtquelle. (b) Mithilfe der Kalibrierfunktion korrigiertes Spektrum (rot) und reales LIBS-Spektrum (blau) eines 1.4462.	44
Abbildung 15: (a) Beschichtungsanlage (Magnetronspütern) mit Schweißzusatz und Beschichtungsmaterial (Target) des Instituts für Schweißtechnik und Trennende Fertigungsverfahren der TU Clausthal [244]; (b) Querschliff eines Schweißzusatzwerkstoffs, beschichtet mit Cu für 6h (Lichtmikroskop-Aufnahme)...	45
Abbildung 16: (a) Verwendetes XRD-Messsystem Xstress Robot System. (b) Duplex Schweißprobe im eingebauten Zustand, für die XRD-Messungen (markiert mit rotem Pfeil).	47
Abbildung 17: Geometrie der angefertigten Dilatometerproben (Maßangaben in mm).	48
Abbildung 18: Korrelationsdarstellungen des PLS-Modells für (a) Chrom, (b) Nickel, (c) Mangan und (d) Silizium.	50
Abbildung 19: Saha-Boltzmann Plot der gesamten, analysierten Elemente. Gemessen auf Duplexstahl, mit Raumtemperatur. $T_E = 11051$ K [251]	51
Abbildung 20: (a) Elektronentemperatur T_E der gemessenen LIBS-Messpunkte auf einem 1.4462, bei Raumtemperatur. (b) Darstellung der chemischen Konzentrationen, der verschiedenen LIBS-Messpunkte.	51

- Abbildung 21: (a) Übersicht einer untersuchten Schweißprobe aus Duplexstahl; Der rote Pfeil kennzeichnet die LIBS-Messungen quer zur Schweißnaht und der blaue Pfeil die EDX-Messungen parallel dazu. (b) REM-Aufnahme einer exemplarischen Stelle, für die Untersuchung. Erkennbar ist der Übergang von WEZ (links) zu SG (rechts). Der blaue Pfeil kennzeichnet die Richtung des EDX-Linescans..... 53
- Abbildung 22: Makro-Aufnahmen einer stumpfgeschweißten Probe, mit Konzentrationskurven als Overlay. Die Fehlerbalken stellen die relativen Fehler der LIBS- und EDX-Messungen dar. Die Linien zwischen den Messpunkten sind eine Orientierungshilfe. (a) Oben: EDX-Linescan über die Schweißnaht, Mn-Konzentration; Unten: EDX-Linescans über die Schweißnaht, Ni-Konzentration; (b) Oben: LIBS-Linescan über die Schweißnaht, Mn-Konzentration; Unten: LIBS-Linescan über die Schweißnaht, Ni-Konzentration [243, 252] 54
- Abbildung 23: Makro-Aufnahme der Schweißnaht eines 1.4462, quer zur Schweißnaht ($I = 120 \text{ A}$, $v_s = 10 \text{ cm/min}$). Die Konzentrationskurven sind als Overlay dargestellt. Die relativen Fehler sind dargestellt. Die Verbindungslinie zwischen den Messpunkten dient der Orientierung. Quantitative Messungen und Darstellung der absoluten Gewichtsprozent. (a) Oben: EDX-Linienscan quer zur Schweißnaht, Mn-Konzentration; Unten: EDX-Linescan quer zur Schweißnaht, Ni-Konzentration. (b) LIBS-Linescan quer zur Schweißnaht, Mn-Konzentration; Unten: LIBS-Linescan quer zur Schweißnaht, Ni-Konzentration [243]. 55
- Abbildung 24: Vergleich der Messmethoden RFA und LIBS. Dargestellt sind Mappings auf der Schweißnaht, mit verschiedenen Schweißparameter und auf unterschiedlichen Stählen. (a) RFA-Mappings, mit semi-quantitativer Auswertung der chemischen Konzentrationen von Mn. (b) LIBS-Mappings, mit Angabe der Intensität von Mn (analysierte Wellenlänge: $\text{Mn I} = 404,14 \text{ nm}$) [243]. 56
- Abbildung 25: Vergleich der Messmethoden RFA und LIBS. Dargestellt sind Mappings auf der Schweißnaht, mit verschiedenen Schweißparameter und auf unterschiedlichen Stählen. (a) RFA-Mappings, mit semi-quantitativer Auswertung der chemischen Konzentrationen von Cr und Ni. (b) LIBS-Mappings, mit Angabe der Intensität von Cr und Ni (analysierte Wellenlängen: $\text{Cr I} = 359,36 \text{ nm}$; $\text{Ni I} = 346,04 \text{ nm}$) [243]..... 57
- Abbildung 26 Ausschnitte der LIBS-Intensitäten in den verschiedenen Stadien des WIG-Schweißens. Vor (GW RT), während und nach dem Schweißen, mit $I = 140 \text{ A}$ und 30 cm/min bei einem 1.4462 [252]..... 58
- Abbildung 27 Verlauf der LIBS-Intensitäten, der Hauptlegierungselemente Cr, Mn und Ni eines 1.4462 während des WIG-Schweißens. Geschweißt wurde mit $I = 160 \text{ A}$ und $v_s = 10 \text{ cm/min}$; Start des Schweißplasmas bei ca. $t = 7 \text{ s}$ und Ende des Schweißplasmas bei ca. $t = 31 \text{ s}$ [252]..... 59
- Abbildung 28 In situ Messung der chemischen Konzentrationen beim WIG-Schweißen von diversen Duplexstählen, mit und ohne Zusatzwerkstoff. (a) 1.4462, $I = 160 \text{ A}$, ohne Zusatzwerkstoff, (b) 1.4462, $I = 160 \text{ A}$, mit Zusatzwerkstoff, (c) 1.4462, $I = 140 \text{ A}$, ohne Zusatzwerkstoff, (d) 1.4462, $I = 140 \text{ A}$, mit Zusatzwerkstoff, (e) 1.4162, $I = 160 \text{ A}$, ohne Zusatzwerkstoff, (f) 1.4162, $I = 160 \text{ A}$, mit Zusatzwerkstoff, (g) 1.4162, $I = 140 \text{ A}$, ohne Zusatzwerkstoff, (h) 1.4162, $I = 140 \text{ A}$, mit Zusatzwerkstoff [257]..... 60
- Abbildung 29 (a) Verlauf der Elektronentemperatur TE während des WIG-Schweißens eines 1.4462, mit Zusatzwerkstoff (unbeschichtet). (b) Verlauf der Elektronentemperatur TE während des WIG-Schweißens eines 1.4462, mit Zusatzwerkstoff (beschichtet 347+Ni6h). (c) Verlauf der chemischen Konzentrationen während des WIG-Schweißens eines 1.4462, mit Zusatzwerkstoff (unbeschichtet), ausgewertet mit CF-LIBS. (d) Verlauf der chemischen Konzentrationen während des WIG-Schweißens eines 1.4462, mit Zusatzwerkstoff (beschichtet, 347+Ni6h), ausgewertet mit CF-LIBS. 62

Abbildung 30 Korrelationsplot CF-LIBS vs. PLS für die Legierungselemente des Duplexstahls 1.4462 [251].	64
Abbildung 31 Verlauf von T_E und T_O während des WIG-Schweißens. T_E wurde berechnet mittels Fe-Linien. (a) $t_{Gate} = 10 \mu s$, bei konstanter $t_{delay} = 1 \mu s$. (b) $t_{delay} = 500 ns$, bei konstanter $t_{Gate} = 2 \mu s$.	65
Abbildung 32 Verlauf von T_E während des WIG-Schweißens eines 1.4462. Variation der t_{Gate} , bei konstanter $t_{delay} = 1 \mu s$. (a) Berechnung von T_E mittels Fe-Linien. (b) Berechnung von T_E mittels Cr-Linien. (c) Berechnung von T_E mittels Mn-Linien.	65
Abbildung 33 Verlauf von T_E während des WIG-Schweißens eines 1.4462. Variation der t_{delay} , bei konstanter $t_{Gate} = 2 \mu s$. (a) Berechnung von T_E mittels Fe-Linien. (b) Berechnung von T_E mittels Cr-Linien. (c) Berechnung von T_E mittels Mn-Linien.	66
Abbildung 34 (a) Technische Zeichnung der genutzten Zugproben-Geometrie in Anlehnung an DIN 50125 [262]. (b) Eingebaute Zugprobe aus 1.4462.	67
Abbildung 35 Darstellung von $R_{p0,2}$ und R_m über die Probenbezeichnung. (a) Schweißproben aus 1.4462; (b) Schweißproben aus 1.4162.	69
Abbildung 36 (a) Verlauf von $R_{p0,2}$ über E_S bei den Schweißproben aus 1.4462; (b) Verlauf von R_m über E_S bei den Schweißproben aus 1.4462; (c) Verlauf von $R_{p0,2}$ über E_S bei den Schweißproben aus 1.4162; (d) Verlauf von R_m über E_S bei den Schweißproben aus 1.4162.	70
Abbildung 37 geätzte Übersichtsaufnahmen unter dem Lichtmikroskop der gebrochenen Zugproben. (a) Probe II.1 aus 1.4462; (b) Probe II.9 aus 1.4462.	71
Abbildung 38 geätzte Detailaufnahmen unter dem Lichtmikroskop der gebrochenen Zugproben. (a) Probe II.1 aus 1.4462; (b) Probe II.9 aus 1.4462.	72
Abbildung 39 geätzte Übersichtsaufnahmen unter dem Lichtmikroskop der gebrochenen Zugproben. (a) Probe II.1 aus 1.4162; (b) Probe II.9 aus 1.4162.	73
Abbildung 40 geätzte Detailaufnahmen unter dem Lichtmikroskop der gebrochenen Zugproben. (a) Probe II.1 aus 1.4162; (b) Probe II.9 aus 1.4162.	74
Abbildung 41 Übersichts- und Detailaufnahmen von den Bruchflächen, der Zugproben aus 1.4462 im REM. (a) Probe II.1 aus 1.4462; (b) Probe II.9 aus 1.4462.	75
Abbildung 42 Übersichts- und Detailaufnahmen von den Bruchflächen, der Zugproben aus 1.4162 im REM. (a) Probe II.1 aus 1.4162; (b) Probe II.9 aus 1.4162.	76
Abbildung 43 Härteverteilung über den Querschliff der Schweißproben. (a) Härtemessung HV0,1 an Probe II.1 aus 1.4462; (b) Härtemessung HV0,1 an Probe II.9 aus 1.4462.	77
Abbildung 44 Härteverteilung über den Querschliff der Schweißproben. (a) Härtemessung HV0,1 an Probe II.1 aus 1.4162; (b) Härtemessung HV0,1 an Probe II.9 aus 1.4162.	79
Abbildung 45 Durchschnittliche Härtewerte HV0,1 der gesamten Schweißproben im SG und im GW. (a) HV0,1 des Stan-dardduplex 1.4462; (b) HV0,1 des Lean Duplex 1.4162.	80
Abbildung 46 Lichtmikroskop-Aufnahmen der Schweißgefüge, verwendetes Ätzmittel Beraha II, Ferrit dunkel und Austenit hell einge-färbt). (a) 347 + 1,9Nb mit 94 vol.-% Ferrit und (b) 347 + 2,8Cu mit 76 vol.-% Ferrit.	81
Abbildung 47 Geätzte Übersichtsaufnahmen der Dilatometerproben 347 + 0,3Mn im Lichtmikroskop. (a) Abkühlgeschwindigkeit $t_{12/8} = 4 s$, Ferritanteil = 85 vol.-%; (b) Abkühlgeschwindigkeit $t_{12/8} = 52 s$, Ferritanteil = 69 vol.-%; (c) Abkühlgeschwindigkeit $t_{12/8} = 77 s$, Ferritanteil = 65 vol.-%.	86

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Überblick der chemischen Konzentrationen und der mechanischen Eigenschaften ausgewählter, korrosionsbeständiger Stähle [14, 15].	4
Tabelle 2: Ausscheidungstypen in Duplexstählen nach [2, 27].	9
Tabelle 3: Einfluss der Zugabe diverser Legierungselemente auf die Eigenschaften Zugfestigkeit, Kerbschlagzähigkeit, Korrosionsbeständigkeit und Schweißbarkeit [13, 48-55].	11
Tabelle 4: Häufige Schweißnahtunregelmäßigkeiten und ihre Ursachen beim WIG-Schweißen [76, 80].	14
Tabelle 5: Formeln der Cr_{Eq} und Ni_{Eq} zur Vorhersage des Ferritvolumen-teils anhand empirischer Diagramme [6, 112, 113].	17
Tabelle 6: Übersicht der Anwendungsgebiete von LIBS in Industrie und Forschung.	23
Tabelle 7: Mechanische Eigenschaften nach [15] der untersuchten Werkstoffe 1.4462 und 1.4162. ...	37
Tabelle 8: Chemische Zusammensetzung der verwendeten GW 1.4462 und 1.4162, sowie des Schweißzusatzwerkstoffs 1.4550.	38
Tabelle 9 Beschichtete Elemente auf dem Schweißzusatzwerkstoff, mit zugehöriger Angabe der Dauer, Schichtdicke, berechneter Zusatz und resultierender Gesamtkonzentration.	46
Tabelle 10 Übersicht der Kenngrößen R^2 und RMSEC des PLS-Modells für die Hauptlegierungselemente.	49
Tabelle 11 Schweißströme und Werkstoffe der geschweißten Proben.	52
Tabelle 12 Ergebnisse der quantitativen, chemischen Analyse mit CF-LIBS während des WIG-Schweißens (Probe mit Ni Beschichtet). Vergleich der Kalibrierverfahren und Angabe der Genauigkeit.	63
Tabelle 13 Probenbezeichnung mit zugehöriger Streckenenergie E_s der geprüften Schweißproben aus Duplexstahl.	68
Tabelle 14 Ergebnisse der verschiedenen Messmethoden zur Messung des Ferritanteils im SG der Schweißproben aus 1.4462.	82
Tabelle 15 Vergleich der tatsächlich ermittelten Ferritanteile mittels Bildanalyse mit XRD, Fischerscope® und Vorhersagen aus dem WRC-1992 Diagramm.	84
Tabelle 16 Ferritanteile der Dilatometerproben mit unterschiedlicher Abkühlgeschwindigkeit. Entnommen aus dem SG der Schweißproben.	87
Tabelle A.1 Elemente und zugehörige Wellenlängen, mit ionischem Zustand für die chemischen Analysen mittels LIBS.	113
Tabelle A.2 Chemische Zusammensetzung der verwendeten Referenzmaterialien für die PLS-Kalibrierung. Gemessen mit OES.	113

Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzung	Einheit	Beschreibung
α'	-	475 °C-Versprödung (Phase)
γ	-	Austenit
γ_1	-	Primäraustenit
γ_2	-	Sekundäraustenit
δ	-	Ferrit
ΔE_{ik}	eV	Größte Energiedifferenz bei einer vorherrschenden Temperatur
$\eta_{e,kr}$	m ⁻³	Notwendige Elektronendichte zur Annahme eines lokalen thermodynamischen Gleichgewichts
θ_B	-	Beugungswinkel
λ	m	Wellenlänge der Strahlung
σ	-	Sigma-Phase im Duplexstahl
σ_{Eq}	-	Äquivalent der Tendenz zur Bildung der Sigma-Phase
χ	-	Chi-Phase im Duplexstahl
A	%	Bruchdehnung
A_{nm}	s ⁻¹	Übergangswahrscheinlichkeit der Emission
BAM	-	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
CCD	-	Charge coupled device
CF-LIBS	-	Calibration free LIBS
Cr_{Eq}	-	Chrom-Äquivalent
D	mm	Durchmesser
D_s	μm	Spotgröße RFA
DSS	-	Duplex Stainless Steel
EBSD	-	Elektronenrückstreubeugung
EDX	-	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
E_n	eV	Anregungsenergie
E_s	kJ/cm	Streckenenergie
E_{Pmax}	eV	Maximale Pulsenergie
F	kN	Kraft
f	mm	Brennweite
FN	-	Ferritnummer
Gew.-%	-	Gewichtsprozent
g_n	-	Entartung des Zustands n

GW	-	Grundwerkstoff
I	A	Stromstärke
ICCD	-	Intensified charge coupled device
I_l	counts	Linienintensität
KI	-	Künstliche Intelligenz
KNN	-	Künstliche neuronale Netze
krz	-	Kubisch raumzentriert
LIBS	-	Laser-induced Breakdown spectroscopy
LTE	-	Local thermodynamic equilibrium
m	-	Steigung Im Saha-Boltzmann-Plot
MAG	-	Metall Aktivgas Schweißen
MIG	-	Metall Inertgas Schweißen
mk	-	Mischkristall
n_E	m^{-3}	Elektronendichte
Ni_{Eq}	-	Nickel-Äquivalent
NIST	-	National Institute of Standards and Technology
OES	-	Optische Emissionsspektroskopie
P	bar	Druck
p_d	μm	Eindringtiefe
PLS	-	Partial Least Squares
PRE	-	Pitting resistance equivalent
PRF	Hz	Pulsrate
PVD	-	Physical vapor deposition
PW	ns	Pulsweite
p_x	μm	Pixelgröße
R^2	-	Bestimmtheitsmaß
RFA	-	Röntgenfluoreszenzanalyse
R_m	MPa	Zugfestigkeit
RMSEC	-	Quadratischer Mittelfehler der Kalibrierung
$R_{p0,2}$	MPa	Dehngrenze
RT	$^{\circ}C$	Raumtemperatur
S	-	Schmelze
s_A	pm	Spektrale Auflösung
SBP	-	Saha-Boltzmann-Plot
SG	-	Schweißgut

t	s	Zeit
t _{12/8}	s	Zeit zur Abkühlung von 1200°C auf 800°C
t _{delay}	s	Verzögerungszeit des Detektors
t _{Gate}	s	Belichtungszeit nach dem Laserpuls (Öffnungsdauer)
TEM	-	Transmissionselektronenmikroskop
T _E	K	Elektronentemperatur
T _O	K	Oberflächentemperatur der Probe
U	V	Spannung
UCI	-	Ultrasonic Contact Impedance
v _w	cm/min	Schweißgeschwindigkeit
Vol.-%	-	Volumenprozent
WEZ	-	Wärmeeinflusszone
WIG	-	Wolfram Inertgas Schweißen
x	mm	Abstand

Anhang

Tabelle A.1 Elemente und zugehörige Wellenlängen, mit ionischem Zustand für die chemischen Analysen mittels LIBS.

Element	Ionischer Zustand	Wellenlänge
Eisen	Fe I	295,69 nm, 306,72 nm, 356,90 nm, 358,12 nm, 368,76 nm, 370,95 nm, 372,78 nm, 374,36 nm, 374,95 nm, 375,82 nm, 376,72 nm, 404,58 nm, 442,73 nm, 448,22 nm, 452,86 nm, 491,90 nm, 492,05 nm
Eisen	Fe II	258,59 nm, 259,15 nm, 259,28 nm, 271,44 nm
Mangan	Mn I	279,48 nm, 279,83 nm, 280,11 nm, 369,65 nm, 403,08 nm, 403,31 nm, 403,45 nm, 406,35 nm
Mangan	Mn II	257,61 nm, 260,57 nm, 293,31 nm, 293,93 nm, 344,20 nm, 348,29 nm
Chrom	Cr I	434,45 nm, 435,18 nm, 520,45 nm, 520,60 nm, 520,84 nm
Chrom	Cr II	266,60 nm, 266,87 nm, 267,18 nm, 284,32 nm, 284,98 nm, 311,87 nm, 312,04 nm
Nickel	Ni I	299,45 nm, 301,20 nm, 319,71 nm, 336,96 nm, 356,64 nm
Nickel	Ni II	241,61 nm
Silizium	Si I	251,61 nm
Kupfer	Cu I	324,75 nm, 327,40 nm
Molybdän	Mo I	317,03 nm, 319,40 nm, 386,41 nm

Tabelle A.2 Chemische Zusammensetzung der verwendeten Referenzmaterialien für die PLS-Kalibrierung. Gemessen mit OES.

Bezeichnung	C	Si	Mn	P	S	N	Cr	Ni	Mo	Cu	Nb	Fe
14306	0.01	0.37	1.26	0.02	0.03	0.04	18.02	10.11	0.30	0.09	-	Bal.
14550	0.07	0.48	1.44	0.03	0.01	0.04	17.24	10.32	0.31	0.12	0.66	Bal.
14835	0.08	1.52	0.54	0.02	-	0.14	20.88	10.86	0.21	0.12	-	Bal.
14401	0.08	0.51	0.81	0.02	0.02	0.01	17.60	9.48	2.43	0.11	0.01	Bal.
14545	0.03	0.38	0.79	0.01	-	0.04	14.75	4.85	0.25	3.05	0.22	Bal.
14571	0.02	0.54	1.75	0.03	0.02	0.02	16.81	10.72	2.11	0.18	0.01	Bal.
14546	0.04	0.40	1.74	0.02	0.01	0.06	18.00	10.09	0.05	0.04	0.57	Bal.
14563	0.01	0.34	1.80	0.02	0.01	0.06	26.79	30.83	3.29	0.98	-	Bal.
14539	0.02	0.42	1.79	0.02	0.01	0.07	19.51	24.40	4.00	1.48	-	Bal.
14310	0.06	0.42	0.78	0.02	0.02	-	15.20	6.26	-	0.10	-	Bal.
14943	0.05	0.53	1.02	0.01	0.01	-	14.63	24.68	1.10	-	-	Bal.
14427	0.09	0.51	1.39	0.03	0.15	0.05	16.97	13.31	2.83	0.39	-	Bal.

14162	0.02	0.60	4.95	0.03	0.01	0.25	21.94	1.54	0.31	0.26	-	Bal.
14462	0.02	0.32	1.68	0.03	0.01	0.19	22.65	5.79	2.97	-	-	Bal.
14301	0.03	0.35	1.30	0.01	0.01	-	19.59	8.10	0.26	-	-	Bal.
13402	1.34	0.31	14.83	0.05	0.01	-	0.53	0.73	0.01	-	-	Bal.
14696	0.02	0.34	0.90	0.02	0.01	0.02	18.37	12.33	0.29	0.20	0.01	Bal.
10631	0.90	0.35	1.18	0.02	0.01	-	0.48	0.05	0.06	0.05	-	Bal.
12343	0.40	1.03	0.37	0.01	0.02	0.01	4.98	0.20	1.13	0.18	-	Bal.
12361	0.90	0.34	0.41	0.02	0.01	-	18.11	0.24	1.04	0.08	-	Bal.
12379	1.48	0.37	0.29	0.02	0.02	-	11.53	0.27	0.81	0.07	-	Bal.
12436	2.08	0.26	0.29	0.02	0.01	0.02	12.00	0.30	0.10	0.06	-	Bal.
13401	1.14	0.63	11.20	0.03	0.03	-	0.20	0.29	0.02	0.04	-	Bal.
13405	1.15	1.04	16.31	0.03	0.01	-	1.50	0.03	0.52	-	-	Bal.
13955	0.02	0.57	1.48	0.03	0.01	0.02	18.61	10.35	0.25	0.20	-	Bal.
14302	0.09	1.09	1.74	0.04	0.03	-	19.58	10.25	0.46	0.56	0.26	Bal.
14311	0.16	0.65	1.19	0.02	0.02	-	18.49	10.21	0.37	0.50	0.20	Bal.
14541	0.09	0.67	0.94	0.02	0.02	-	18.45	9.47	-	0.11	-	Bal.
14748	0.90	0.91	0.81	0.02	0.01	0.11	17.10	0.56	2.10	0.07	0.01	Bal.
14825	0.16	1.42	1.59	0.03	0.03	-	18.55	9.33	-	0.10	-	Bal.
14841	0.15	2.05	1.29	0.02	0.01	0.06	24.35	19.72	0.17	0.06	-	Bal.
14845	0.08	0.45	0.85	0.01	0.02	-	25.60	20.60	-	0.10	-	Bal.
2711	0.37	0.92	0.44	0.01	0.01	0.01	5.00	0.16	1.25	0.12	0.01	Bal.
2722	0.28	0.42	0.60	0.02	0.02	0.05	11.93	0.24	0.01	0.02	0.01	Bal.
2741	1.56	1.06	0.40	0.01	0.01	0.08	8.04	0.08	1.46	0.03	-	Bal.
2941	0.07	0.28	18.68	0.03	0.01	0.57	17.98	0.43	0.09	0.02	0.01	Bal.
826	0.02	0.31	1.59	0.02	0.01	0.15	22.79	5.36	2.93	0.20	0.01	Bal.
848	-	1.25	2.13	-	-	-	9.09	0.52	0.33	0.16	0.49	Bal.
849	-	0.68	1.63	-	-	-	5.48	6.62	0.15	0.21	0.31	Bal.
BS17	0.63	0.21	19.59	0.05	0.01	-	1.46	0.03	0.46	0.08	-	Bal.
SS4611	0.01	0.37	0.69	0.01	0.01	-	14.73	6.12	0.01	0.01	-	Bal.
SS462	0.09	0.46	0.74	0.01	0.02	-	12.35	12.55	-	-	-	Bal.