Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/Masterarbeit ist in der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt und zugänglich.
http://www.ub.tuwien.ac.at

The approved original version of this diploma or master thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology.
http://www.ub.tuwien.ac.at/eng

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN
Vienna University of Technology

DIPLOMARBEIT

# Messung von C-Profilen an Sinterstählen mittels LIBS

Durchgeführt am
**Institut für Chemische Technologien und Analytik**
**der Technischen Universität Wien**
In Kooperation mit der Miba Sinter Austria GmbH

Unter der Leitung von

Associate Prof. Dr. Andreas **Limbeck**
Prof. Dr. **Herbert Danninger**
Assistant Prof. Dr. Christian **Gierl-Mayer**

durch
Gerda **Matl**
Matrikelnr.: 0908914

Webgasse 8/1/20, A-1060 Wien

Wien, am 02.08.2017

# Kurzfassung

**Hintergrund:** Mechanisch stark beanspruchte pulvermetallurgische Bauteile, wie z.B. Zahnräder, weisen oft ein charakteristisches Härteprofil auf, das für eine ausreichende Widerstandsfähigkeit in der Anwendung sorgt. Dieses Härteprofil entsteht durch Eindiffusion von Kohlenstoff mittels Aufkohlung in die Bauteiloberfläche und anschließendes Abschrecken. Bis dato war es nicht möglich, die entsprechenden Kohlenstoff-Diffusionsprofile in pulvermetallurgischen Stählen ortsaufgelöst und quantitativ zu bestimmen. Insbesondere Bauteile mit komplexer Geometrie stellen ein Problem für die gängigen Messverfahren dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Konzept der LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) als Lösungsansatz für dieses Problem aufgegriffen. Die unkomplizierte und vielseitige Anwendbarkeit der LIBS sowie die Möglichkeit zur ortsaufgelösten quantitativen Analyse von komplexen Bauteilgeometiren können zukünftig große Vorteile im Stahlsektor mit sich bringen. Voraussetzung ist allerdings eine Kalibration des LIBS-Systems mittels Standardproben, da Matrixeffekte einen starken Einfluss auf die Messsignale haben können.

**Durchführung:** Es wurden 3 verschiedene Arten von Standardproben mit C-Gehalten zwischen 0,1 – 1 Gew.% aus den kommerziellen vorlegierten Pulvern Astaloy CrA, CrM und 0.85Mo über die konventionelle pulvermetallurgische Route durch Pressen und Sintern hergestellt. Diese Standards wurden mit Hilfe unterschiedlicher Verfahren wie Mikrohärtemessung, Lichtmikroskopie und Verbrennungsanalyse (LECO) charakterisiert. Die Messungen der Kalibrationsstandards mittels LIBS erfolgten nach empirischer Parameteroptimierung. Für jede der 3 Arten von Standardproben wurde eine univariate Kalibration erstellt, mittels der lineare Zusammenhänge zwischen Messsignal und Kohlenstoffkonzentration gefunden werden konnten. Darüber hinaus wurden gas- bzw. niederdruckaufgekohlte Sinterstahl-Bauteile aus der industriellen Produktion mit Hilfe von LIBS gemessen und deren C-Profile basierend auf den Kalibrationsmessungen mit einer lateralen Auflösung von 100 µm quantifiziert.

**Ergebnisse:** Es konnte gezeigt werden, dass sich die mit den 3 Sinterstahltypen erhaltenen linearen Zusammenhänge nicht signifikant voneinander unterscheiden und infolgedessen alle 3 Kalibrationsgeraden für die C-Bestimmung an Bauteilen dieser Stahlsorten verwendbar sind. Aufbauend auf den entwickelten Messbedingungen wurde anschließend eine quantitative Bestimmung des Kohlenstoffgehalts in den aufgekohlten Bauteilen aus Sinterstahl durchgeführt.
Die Quantifizierung entsprechender niederdruckaufgekohlter Proben zeigte einen abfallenden C-Verlauf vom Rand ins Innere der Bauteile. Diese Ergebnisse stimmen mit der Theorie der Aufkohlung überein und wurden zusätzlich mit entsprechenden Mikrohärtemessungen und metallographischen Untersuchungen verifiziert. Die quantifizierten C-Profile der gasaufgekohlten Probe zeigten einen tendenziell höheren C-Gehalt im Inneren der Probe, was aller Wahrscheinlichkeit nach durch Reste von Härteöl verursacht ist und die Notwendigkeit einer sorgfältigen Entölung von ölgehärteten Sinterteilen vor der LIBS-Analyse unterstreicht. Bei gasabgeschreckten Sinterbauteilen oder bei

Körpern aus Kompaktstahl tritt dieses Problem nicht auf. Die Untersuchungen an den komplex geformten Bauteilen bestätigten jedenfalls, dass sich mit LIBS über die aufgenommenen Kohlenstoffprofile der Einfluss der Probengeometrie auf die C-Aufnahme gut quantifizieren lässt, was mit den bisher verwendeten Methoden nicht möglich war.

# Danksagung

Ein besonderer Dank gilt meinem Hauptbetreuer Dr. Andreas Limbeck, der durch seine fachliche und moralische Unterstützung wesentlich zum Gelingen dieser Diplomarbeit beigetragen und die löchernden Fragen eines „einfachen Technologen“ stets mit stoischer Gelassenheit beantwortet hat.

Außerdem möchte ich mich bei meinem Zweitbetreuer Prof. Dr. Danninger herzlich bedanken, der trotz seines gefüllten Terminkalenders immer ein offenes Ohr für die Fragen seiner Studenten hat. Im Allgemeinen kann man sagen, dass unserem Dekan die Förderung und das Wohlergehen seiner Schützlinge sehr am Herzen liegen, was von allen seinen Studenten sehr geschätzt wird. Zudem bin ich sehr dankbar für die bereichernden Erfahrungen, die ich auch außerhalb der Uni sammeln durfte, wie z.B. beim Hagener Symposium PM, das vorrangig für Dissertanten gedacht ist. Bei Dr. Christian Gierl-Mayer möchte ich mich für die unkomplizierte Zusammenarbeit auf sehr ehrlicher Basis bedanken. Christian ist äußerst hilfsbereit und hat für jede erdenkliche Fragestellung eine pragmatische Lösung und/oder Lebensweisheit parat.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Max Bonta, der mir in vielen sicherlich oft mühevollen Stunden die wundersame Welt der Analytik bzw. der LIBS nähergebracht und mit seinen zahlreichen Ratschlägen einen wichtigen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit beigesteuert hat.

Weiters möchte ich der Firma MIBA Sinter Austria GmbH für die gute Zusammenarbeit und die Finanzierung danken, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Der FFG danke ich für die Förderung des Projekts im Rahmen des Programms „Produktion der Zukunft“.

Ein besonderer Dank gilt meinen Kommilitonen Magda, Anna, Viki, Michi, Steffi, Thomas P. und Conny. Das tägliche kollektive Lachen, Diskutieren, Raunzen und viel zu starken Kaffee trinken mit euch wird mir sehr fehlen. Außerdem möchte ich mich bei allen „PMs“ für die harmonische Arbeitsatmosphäre im Großraumbüro bedanken.

Meinem langjährigen Partner Clemens möchte ich danken für den starken emotionalen Rückhalt und dass ich mich in jeder Lebenslage auf ihn verlassen kann.

Abschließend möchte ich mich bei meinen beiden größten Kritikern, Fans und Vorbildern bedanken und zwar meinen Eltern Bine und Georg, die mir durch ihre finanzielle und moralische Unterstützung mein Studium ermöglicht haben. Danke, dass ihr immer ein offenes Ohr für meine Sorgen habt und mich in all meinen Entscheidungen unterstützt. Ein spezieller Dank gilt meinem älteren Bruder Albrecht, dessen aufmunternde Worte mir insbesondere zu Beginn meines Studiums immer Mut gemacht haben.

# Inhaltsverzeichnis

**Kurzfassung** ..... **2**

**Danksagung** ..... **4**

**Inhaltsverzeichnis** ..... **5**

**1 Einleitung und Aufgabenstellung** ..... **7**

**2 Theorie** ..... **8**

*2.1 Allgemeines über Pulvermetallurgie* ..... *8*

*2.2 Aufkohlen* ..... *8*

2.2.1 Gasaufkohlung ..... 10

2.2.2 Niederdruckaufkohlen ..... 11

*2.3 Bestimmung des C-Diffusionsprofils* ..... *11*

2.3.1 C-Bestimmung mittels Härtemessung ..... 11

*2.4 LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy)* ..... *13*

2.4.1 Aufbau und Funktionsweise der LIBS ..... 13

2.4.2 LIBS-Instrumentierung ..... 16

2.4.3 Quantitative Analyse ..... 17

2.4.4 Anwendungsmöglichkeiten und Vorteile der LIBS ..... 18

**3 Praktische Durchführung** ..... **20**

*3.1 Probenherstellung* ..... *20*

3.1.1 Mischen der verwendeten Pulverlegierungen ..... 20

3.1.2 Pressen der Proben (Matrizenpressen) ..... 20

*3.2 Wärmebehandlung der Presslinge (Sintern)* ..... *21*

*3.3 Charakterisierung der Proben* ..... *22*

3.3.1 Berechnung der Gründichte ..... 22

3.3.2 Berechnung der Sinterdichte nach Archimedes ..... 22

3.3.3 Metallographie ..... 22

3.3.4 Mikrohärtemessung nach Vickers ..... 23

3.3.5 Verbrennungsanalyse (C-Analyse) ..... 24

*3.4 Instrumentelle Analytik: LIBS* ..... *25*

3.4.1 Instrumentierung ..... 25

3.4.2. Durchführung einer LIBS-Messung ..... 26

3.4.3. Optimierung der Standardmessung ..... 26

3.4.4 Präparation der gas- und niederdruckaufgekohlten Stahlproben ..... 30

3.4.5 Messung der aufgekohlten Proben ..... 30

**4 Ergebnisse und Diskussion** ..... **33**

*4.1 Charakterisierung der Standards* ..... *33*

4.1.1 Gründichte der Presslinge ..... 33

4.1.2 Sinterdichte (volumetrisch) der Standards ..... 34

4.1.3 Sinterdichte nach Archimedes ..... 35

4.1.4 Metallographie ..... 36

4.1.5 Mikrohärte ..... 40

4.1.6 Bestimmung des C-Gehalts (Verbrennungsanalyse) ..... 41

*4.2 Erstellen einer LIBS Kalibration* ..... *43*

*4.3 Messungen an den aufgekohlten Proben* ..... *45*

4.3.1 Quantifizierung der gemessenen Profile mittels LIBS ..... 45

4.3.2 Mikrohärteprofile ..... 51

4.3.3 Metallographie ..... 56

**5 Zusammenfassung und Ausblick ..... 61**

**Abkürzungen ..... 63**

**Literaturverzeichnis ..... 64**

**Anhang ..... 67**

# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Durch thermochemische Oberflächenhärtung können die Randschichteigenschaften eines Bauteils wesentlich verbessert werden. Die Aufkohlung ist eine der meistverbreiteten Arten der thermochemischen Oberflächenhärtung und stellt heutzutage ein Standardverfahren dar, mit dem ein bestimmtes Härteprofil bei schmelz- und bei pulvermetallurgischen Stählen eingestellt werden kann. Beim Aufkohlen entsteht ein Kohlenstoff-Profil am Rand des Werkstücks, das je nach Verfahren (Gas- oder Niederdruckaufkohlung) unterschiedlich eingestellt wird und so die Härte des Bauteils maßgeblich beeinflusst. Die Motivation hinter dieser Arbeit war der Bedarf nach einer effizienten Methode, solche C-Profile in pulvermetallurgischen Stählen quantitativ und ortsaufgelöst zu messen.
Bis dato gibt es zwei Möglichkeiten - die Messung eines Härteprofils und die Verbrennungsanalyse - um den C-Gehalt an einer bestimmten Stelle einer Probe abzuschätzen. Beide Methoden sind jedoch nur bedingt zur C-Bestimmung geeignet. Das C-Profil ist ein typisches Diffusionsprofil, es weist also einen kontinuierlichen Verlauf auf. Das Härteprofil einer Stahlprobe korreliert zwar mit dem C-Gehalt, liefert jedoch einen sprunghaft abfallenden Verlauf, bedingt durch das sprunghafte Umwandlungsverhalten der Stähle. Mit der zweiten genannten Methode, der Verbrennungsanalyse (C-LECO), ist es möglich, den C-Gehalt der Probe sehr präzise zu bestimmen. Diese Methode ist allerdings zerstörend, und man erhält lediglich einen Mittelwert des C-Gehalts über einen relativ großen Bereich der Probe. Folglich ist es mittels Verbrennungsanalyse nicht möglich, an einer definierten, kleinen Stelle der Probe den C-Gehalt zu messen. Außerdem ist diese Methode mit großem praktischem Aufwand verbunden, zumal die Probe vor der Messung erst zerspant werden muss. Deshalb kommen hier nur einfach geformte, z.B. zylindrische, Referenzproben zum Einsatz, die mit aufgekohlt und dann schichtweise abgespant werden. Die Bestimmung der C-Profile an komplex geformten Körpern und damit des – in der Praxis sehr wichtigen - Geometrieeinflusses auf den Aufkohlprozess ist damit nicht möglich.

Ziel dieser Arbeit war die Messung und Quantifizierung von unbekannten C-Profilen an gasaufgekohlten Sinterstählen mittels LIBS. Dabei soll eine bestimmte Nachweisgrenze bei bestmöglicher lateraler Auflösung erreicht werden. Zu diesem Zweck wurden Kalibrationsstandards mit variierendem C-Gehalt aus 3 verschiedenen Legierungspulvern hergestellt und mit Hilfe unterschiedlicher Verfahren wie Mikrohärtemessung und Lichtmikroskopie charakterisiert. Die Bestimmung des C-Gehalts der Proben erfolgte mittels Verbrennungsanalyse. Die hergestellten Standards dienten zur Kalibrierung des LIBS-Systems. Besonders wichtig waren die Entwicklung einer geeigneten Messmethode und die damit verbundene Optimierung der Messparameter zur Vermeidung von Matrixeffekten. Zusätzlich wurden Mikrohärteprofile der gas- und niederdruckaufgekohlten Stahlproben gemessen und metallographische Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden mit den quantifizierten C-Profilen verglichen.

# 2 Theorie

## 2.1 Allgemeines über Pulvermetallurgie

Die Pulvermetallurgie (PM) ermöglicht die Herstellung von hochpräzisen Bauteilen mit komplexer Geometrie und guten mechanischen Eigenschaften. Bei dieser Technik kommt als Rohstoff ein Metallpulver zum Einsatz, das in einer Pressform verdichtet und anschließend einer Wärmebehandlung, dem sogenannten Sintern, unterzogen wird. Die gesinterten Bauteile können auf verschiedene Arten nachbearbeitet bzw. -behandelt (gehärtet, kalibriert, usw.) werden, um die mechanischen und strukturellen Eigenschaften zu optimieren. Mittels PM sind Werkstoffkombinationen und Bauteilkonstruktionen möglich, die über die schmelzmetallurgische Route nicht hergestellt werden könnten. So hat sich die Pulvermetallurgie in den letzten Jahrzehnten als Standardmethode für bestimmte Anwendungen durchgesetzt und ist mittlerweile aus vielen Bereichen der Technik nicht mehr wegzudenken. Eisen- bzw. Stahllegierungen bilden die tonnagemäßig größte Werkstoffgruppe, die pulvermetallurgisch hergestellt bzw. verarbeitet wird, und sind heutzutage wesentliche Hauptbestandteile im Fahrzeug- und Maschinenbau. Solche pulvermetallurgischen Stähle kombinieren gute mechanische Eigenschaften (hohe Verschleißfestigkeit, hohe Härte) mit niedrigen Produktionskosten bei hohen Stückzahlen.[1][2]

## 2.2 Aufkohlen

Als Aufkohlen wird eine thermochemische Oberflächenbehandlung bezeichnet, bei der sich die Zusammensetzung des Werkstoffs durch Stoffaustausch mit dem C-haltigen Umgebungsmedium verändert. Die Änderung der chemischen Zusammensetzung soll dabei auf den oberflächennahen Bereich beschränkt bleiben. Beim Aufkohlen entsteht ein Diffusionsprofil am Rand des Werkstücks, innerhalb dessen der C-Gehalt kontinuierlich ins Innere des Bauteils abfällt. Der charakteristische Kohlenstofftiefenverlauf eines aufgekohlten Bauteils ist in *Abb.1* schematisch dargestellt. Darin kennzeichnet $C_R$ den Kohlenstoffrandgehalt und At die Aufkohlungstiefe. Gemäß DIN 17022 T3 beschreibt die Aufkohlungstiefe den Abstand zur Oberfläche, bei dem ein definierter Kohlenstoffgehalt (Grenzkohlenstoffgehalt $C_G$) gerade noch erreicht wird. Wenn das Bauteil nach dem Aufkohlungsschritt noch gehärtet wird, bezeichnet man den gesamten Wärmebehandlungsprozess als Einsatzhärten.

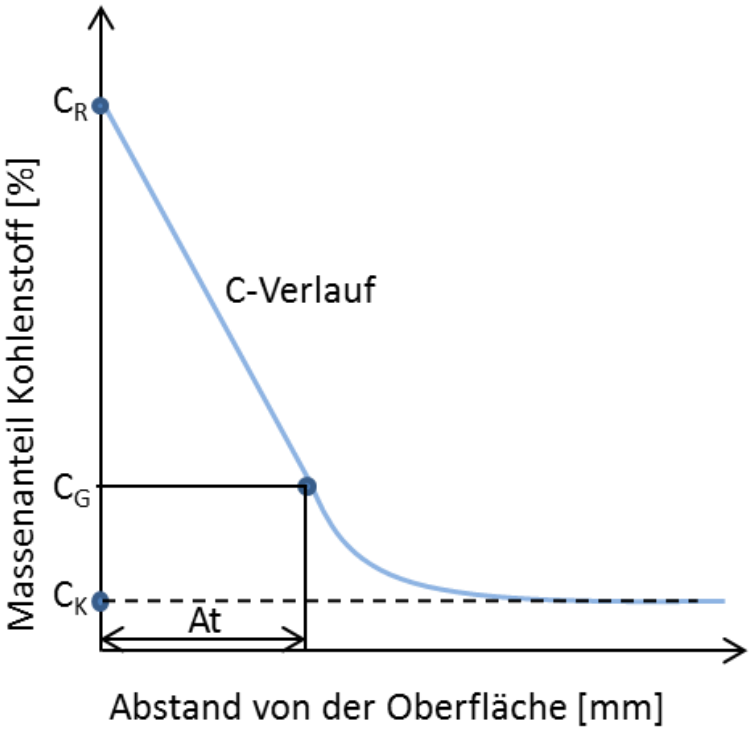



*Abb.1) schematischer Kohlenstofftiefenverlauf, gekennzeichnet gemäß DIN 17022 T3 mit $C_R$=Kohlenstoffgehalt am Rand, $C_G$=Grenzkohlenstoffgehalt, $C_K$=Kohlenstoffgehalt im Kern und At=Aufklohlungstiefe*

Durch das Einsatzhärten sollen die Randschichteigenschaften des Bauteils verbessert werden, wie z.B.:[3][4]

- ✓ Erhöhung der Härte
- ✓ Verschleißbeständigere Oberfläche
- ✓ Erhöhung des Korrosionswiderstandes
- ✓ Erhöhung der Dauerfestigkeit
- ✓ Erhöhung der Streckgrenze im Bauteilkern bei ausreichender Zähigkeit

Die Werkstücke werden zum Aufkohlen auf eine Temperatur im Bereich zwischen 900 und 930°C erwärmt, bei der das Stahlgefüge austenitisch ist. Stahl besitzt in diesem Zustand ein gutes Lösungsvermögen für Kohlenstoff. Anschließend kommt das erwärmte Bauteil mit dem Aufkohlungsmittel in Kontakt, wobei der Kohlenstoff in die Werkstückrandschicht eindiffundiert. Das Aufkohlen kann im festen, flüssigen oder gasförmigen Aufkohlungsmedium erfolgen, wobei die Gasaufkohlung am weitesten verbreitet ist. Die Dauer des Aufkohlungsprozesses bestimmt dabei mitunter die gewünschte Aufkohlungstiefe des Werkstücks.[5]

### 2.2.1 Gasaufkohlung

Beim Gasaufkohlen liegt das Aufkohlungsmedium im Ofenraum gasförmig vor. Als Ausgangsstoffe kommen grundsätzlich alle kohlenstoffhaltigen gasförmigen Stoffe in Betracht, wobei CO, Propan, Acetylen, Methanol, Aceton oder Isopropanol besonders gut geeignet sind. Diese sollen beim Aufkohlungsprozess thermisch rasch genug zerfallen und ein optimales Kohlenstoff/Wasserstoff-Verhältnis bilden[5]. Um das Kohlenstoffangebot im Ofenraum zu regeln, wird ein Trägergas mit konstanter Flussrate eingespeist. Zusätzlich erfolgt eine Zugabe von Kohlenwasserstoffen zu dem Trägergas, deren Menge je nach erforderlicher Aufkohlungsatmosphäre variiert. Das meist verwendete Trägergas ist das sogenannte Endogas, oft auch einfach als Prozessgas bezeichnet. Dieses bezeichnet ein Gasgemisch aus CO, $H_2$ und $N_2$, das durch unvollständige Verbrennung von Erdgas oder Propan mit Luft hergestellt wird. Die dabei ablaufende Reaktion ist endotherm, was zur Namensgebung des Endogases führte. Bei einem bestimmten Verhältnis von Brenngas zu Luft kann die optimale Endogas-Zusammensetzung (i. d. R. $H_2$:CO:$N_2$ = 40:20:40) eingestellt werden. Um die gewünschten Randkohlenstoffgehalte beim Aufkohlen von Stählen zu erreichen, muss dem Trägergas noch ein Zusatzgas wie z.B. Propan, Erdgas oder Methan zugemischt werden. Über das Brenngas-Luft-Verhältnis kann auch die C-Aktivität an der Oberfläche des Werkstücks und damit die Konzentration eingestellt werden; das C-Profil ergibt sich dann durch die Diffusion des Kohlenstoffs ins Innere des Werkstücks.

Die Aufkohlungsatmosphäre kann unabhängig von den oben genannten Ausgangsstoffen im Wesentlichen durch die folgenden Gleichgewichtsreaktionen (*Abb.2*) beschrieben werden. Der freigesetzte Kohlenstoff [C] wird im Austenit gelöst, es bildet sich eine Diffusionsschicht am Rand des Werkstücks.[3]

$$2CO \leftrightarrow [C] + CO_2 \qquad (a)$$

$$CO + H_2 \leftrightarrow [C] + H_20 \qquad (b)$$

$$CH_4 \leftrightarrow [C] + 2H_2 \qquad (c)$$

$$CO \leftrightarrow [C] + ½0_2 \qquad (d)$$

*Abb.2) (a) Boudouard-Gleichgewichtsreaktion, (b) Wassergas-Gleichgewichtsreaktion, (c) Methan-Wasserstoff-Gleichgewichtsreaktion, (d) Kohlungsreaktion des Kohlenmonoxids*

Die Gasaufkohlung stellt heutzutage ein Standardverfahren zur Oberflächenhärtung von pulvermetallurgischen Stählen dar. Aufgrund von Porositäten >8 % im Bauteil, was normalerweise offenporiges Sintermaterial bedeutet, ist das Gasaufkohlen von PM-Präzisionsteilen jedoch problematisch. Die Einsatzhärtetiefe steigt mit steigender Porosität stark an und führt im ungünstigsten Fall zur Durchkohlung des Bauteils. Dies ist unerwünscht, da die Zähigkeit im Kern des Bauteils somit verloren geht. Insbesondere bei Bauteilen mit gradierter Porosität, wie z.B. bei oberflächenverdichteten Zahnrädern, ist die Gasaufkohlung schwierig, weil es fast unmöglich ist, die verdichteten Bereiche – die normalerwiese auch die lasttragenden sind – richtig aufzukohlen, ohne die porösen Bereich zu überkohlen. Die Gefahr der Durchkohlung von offenporigen Sinterstählen kann jedoch durch die sogenannte Niederdruck-Aufkohlung umgangen werden [6][7]. Ein weiterer

Nachteil der Gasaufkohlung ist die limitierte Anwendbarkeit im Hinblick auf oxidationsempfindliche Metalle (z.B. Cr, Mn), weil der Haupt-C-Träger CO hier auch oxidierend wirken kann.

### 2.2.2 Niederdruckaufkohlen

Im Unterschied zum herkömmlichen Gasaufkohlen kann das Aufkohlen auch unterhalb Normaldruck in Vakuumöfen, als sogenanntes Niederdruckaufkohlen, durchgeführt werden. Der Druck liegt in der Regel zwischen 2 und 35 mbar, und die Aufkohlung wird mit sauerstofffreien Aufkohlungsmedien wie Acetylen oder Propan durchgeführt. Außerdem findet während des Aufkohlungsprozesses immer ein Wechsel aus Aufkohlungs- und Diffusionszyklen statt. Dieser Ablauf ist auf die hohen Kohlenstoffmassenströme zurückzuführen. Die Freisetzung des Kohlenstoffs in der Aufkohlungsatmosphäre basiert nicht auf Gleichgewichtsreaktionen wie bei der Gasaufkohlung in *Kapitel 2.2.1* (*Abb.2*) beschrieben, sondern auf unterschiedlichen Zersetzungsreaktionen des eingesetzten Aufkohlungsmediums. Aufgrund dessen sind nur solche Kohlenwasserstoffe für diese Verfahren geeignet, die sich bei hohen Temperaturen direkt an der Bauteiloberfläche zersetzen und dort als Kohlenstoffspender fungieren [3]. Die Steuerung des Aufkohlprozesses geschieht über das C-Angebot bezogen auf die Oberfläche der Aufkohlcharge und ist deshalb schwieriger als beim Gasaufkohlen. Dlapka et al. konnten zeigen, dass bei der Niederdruckaufkohlung die Aufkohlungstiefe und das Kohlenstoffprofil wesentlich weniger von der Porosität abhängen als beim herkömmlichen Gasaufkohlen. D.h. mit Hilfe dieses Verfahrens lässt sich die unerwünschte Durchkohlung des Bauteils vermeiden [6][8][9]. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Niederdruckaufkohlung eine gute Methode für die Randschichthärtung von oxidationsempfindlichen, chromhaltigen Sinterstähle darstellt [10].

## 2.3 Bestimmung des C-Diffusionsprofils

Da das C-Profil die mechanischen Eigenschaften eines pulvermetallurgischen Stahlkörpers (ebenso wie bei schmelzmetallurgischen Produkten) maßgeblich beeinflusst, ist eine exakte C-Bestimmung von großer Bedeutung, um die Qualität des Stahls nach thermochemischer Oberflächenbehandlung zu überprüfen. Es ist derzeit jedoch noch nicht möglich, das C-Profil von PM-Stählen ausreichend gut darzustellen, da sich die heute gängigen Verfahren zur C-Bestimmung entweder nur bedingt dafür eignen (Härtemessung, Glow-Discharge OES) oder mit großem, praktischen Aufwand verbunden und nur für einfache Probengeometrien anwendbar sind (Verbrennungsanalyse). Im Folgenden werden die beiden meist eingesetzten Verfahren zur C-Bestimmung in pulvermetallurgischen Sinterstählen und die damit verbundenen Probleme näher erläutert.

### 2.3.1 C-Bestimmung mittels Härtemessung

Die Härtebestimmung gehört zu den am meisten angewandten Verfahren der Werkstoffprüfung. Sie zeichnet sich aus durch eine einfache und schnelle Durchführbarkeit ohne aufwendige Probenpräparation des Prüfkörpers. Die Härteprüfverfahren werden vor allem in der Qualitätssicherung eingesetzt und eignen sich besonders gut zur Kontrolle von Wärmebehandlungen,

wie z.B. dem Härten von Stahl. Die Härte einer Stahlprobe korreliert mit dessen Kohlenstoffgehalt, wobei der Stahl mit steigendem C-Gehalt härter wird. Die Härte des Stahls hängt jedoch nicht nur vom C-Gehalt des Werkstücks, sondern auch von der Abkühlgeschwindigkeit während des Härtens ab. Beim Abschrecken von Stahl aus dem Austenitbereich mit entsprechend hohen Abkühlgeschwindigkeiten entsteht ab einem bestimmtem C-Gehalt Martensit. Dieser zeichnet sich durch ein sehr hartes und relativ sprödes Gefüge aus. Durch den relativ scharfen Übergang zum Martensit innerhalb eines engen C-Fensters überdeckt sich das gemessene Härteprofil i.d.R. nicht genau mit dem C-Profil, sondern liefert nur einen groben Schätzwert für den C-Gehalt an einer bestimmten Stelle des Werkstücks. Das C-Profil ist ein typisches Diffusionsprofil, welches einen kontinuierlichen Verlauf innerhalb des Werkstücks aufweist. Das Härteprofil einer Stahlprobe hingegen liefert einen eher sprunghaft abfallenden Verlauf, bedingt durch die Bildung des martensitischen Randgefüges erst bei Überschreiten eines bestimmten C-Gehalts bei ausreichend hohen Abkühlgeschwindigkeiten.

### 2.3.2 C-Bestimmung mittels Verbrennungsanalyse

Bei der Verbrennungsanalyse mit Hilfe eines C/S-Analysators („C-LECO“) wird ein bestimmtes Probenvolumen des Werkstücks spanend abgetragen, im Sauerstoffstrom verbrannt, und die dabei entstehenden Verbrennungsgase ($CO_2$, $SO_2$) werden in entsprechenden Infrarotmesszellen detektiert. Ein großer Vorteil der Verbrennungsanalyse ist die Möglichkeit der sehr präzisen C-Gehalt-Bestimmung einer Stahlprobe. Diese Methode ist allerdings zerstörend, und man erhält lediglich einen Mittelwert des C-Gehalts über das entnommene Probenvolumen (zwischen 0,5-1 g). Demzufolge ist mit diesem Verfahren eine ortsaufgelöste Messung des C-Profils nicht möglich. Außerdem ist die Verbrennungsanalyse mit großem praktischem Aufwand verbunden, zumal die Probe vor der Messung erst schichtweise zerspant werden muss. Ein weiterer Nachteil des Verfahrens ist wie bereits erwähnt die stark limitierte Anwendbarkeit hinsichtlich komplexer Bauteilgeometrien.

## 2.4 LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy)

Die Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), auf Deutsch laserinduzierte Plasmaspektroskopie, ist im Vergleich zu den meist verbreiteten Varianten der Atomemissionsspektroskopie (OES), wie z.B. der konventionellen Flammen-OES oder ICP-OES, eine relativ moderne und noch wenig etablierte Analysemethode. Innerhalb der letzten Jahrzehnte hat sich die LIBS jedoch als analytisches Verfahren stark weiterentwickelt und durch ihre einzigartigen Eigenschaften sowohl in der Forschung als auch für industrielle Anwendungen zunehmend durchgesetzt.
Das grundlegende Messprinzip der OES basiert auf der spektralen Analyse charakteristischer Atom- und Ionenemissionslinien. Die Atomisierung und thermische Anregung der Probe geschieht durch Flammen, Lichtbogenentladungen, Hochspannungs-Funkenentladungen oder heiße Plasmen. Beim Relaxieren der angeregten Atome in den Grundzustand erfolgt unter bestimmten Voraussetzungen die Energieabgabe durch Emission charakteristischer Strahlung. Die spektrale Analyse dieser Emissionsstrahlung ermöglicht den Rückschluss auf die in der Probe enthaltenen Atome.
Als Atomisierungseinheit bei der LIBS dient ein heißes Plasma, welches mit Hilfe von kurzen Laserimpulsen (Laser-OES) generiert wird. Das Hauptmerkmal eines LIBS-Systems ist seine unkomplizierte und vielseitige Anwendbarkeit. Prinzipiell kann jede Art von Matrix mittels LIBS gemessen werden, zumal in jedem Aggregatzustand ein Laserplasma gezündet werden kann. Außerdem ist in den meisten Fällen kaum oder gar keine Probenaufbereitung notwendig, was die Kosten und Arbeitszeit für einzelne Messungen erheblich reduziert. Zudem erlauben die Arbeits- bzw. Funktionsweise und die Möglichkeit zur kompakten Bauweise eines LIBS-Systems die Herstellung von mobilen Apparaturen, wodurch analytische Messungen vor Ort durchgeführt werden können. LIBS kann zur ortsaufgelösten Multielementanalyse von Proben eingesetzt werden. Um allerdings quantitative Bestimmungen einer Probe durchführen zu können, ist eine entsprechende Kalibrierung des Systems unumgänglich.

### 2.4.1 Aufbau und Funktionsweise der LIBS

Der generelle Aufbau einer LIBS Apparatur ist in *Abb.3* schematisch dargestellt, bestehend aus:

- ✓ einer Ablationskammer, in der die Probe gelagert ist
- ✓ einer Lasereinheit, die hochenergetische Laserimpulse generiert
- ✓ einer Fokussierlinse, die die Laserpulse gezielt auf die Probe leitet
- ✓ einer Sammeloptik aus Spiegeln für die emittierte Strahlung
- ✓ ein Spektrometer bestehend aus Monochromator und Detektor

Die LIBS-Apparatur ist mit einem Computer verknüpft, über den die Messung gesteuert und die erhaltenen Spektren ausgewertet werden können. Obwohl die angeführten Grundkomponenten in jedem LIBS-System ähnlich sind, können die einzelnen Bauelemente je nach Einsatzgebiet variieren (siehe *2.4.2 Instrumentierung*).

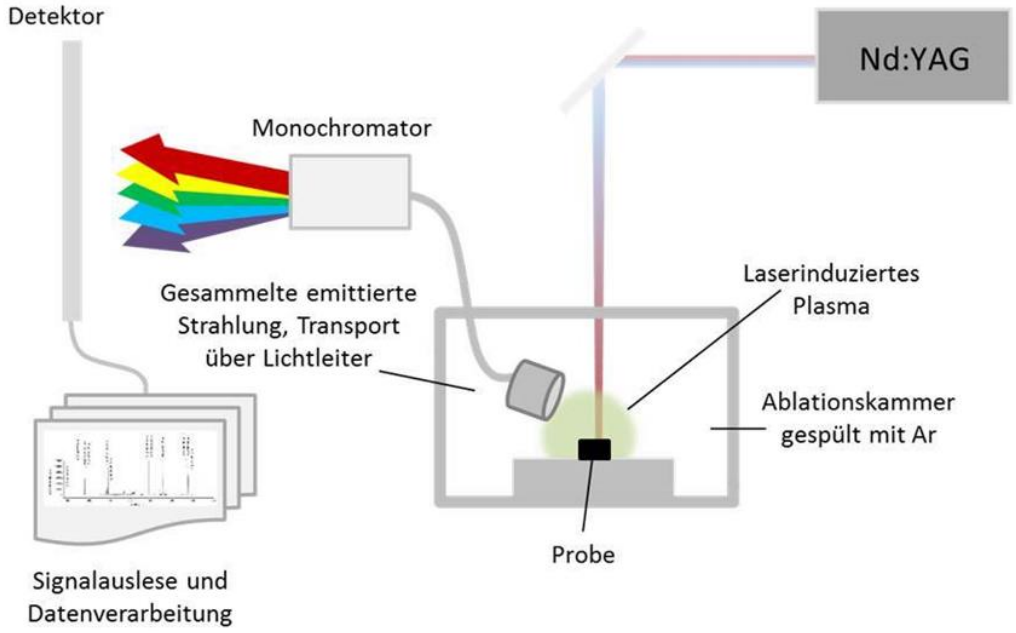



*Abb.3) Schematischer Aufbau einer LIBS-Apparatur*

Die Probe ist bei einer LIBS Messung in der Ablationskammer gelagert. Diese wird vor der Messung luftdicht verschlossen und i.d.R. mit einem Trägergas wie Argon oder Helium gespült. Anschließend wird die Probenoberfläche mit kurzen (ns-Bereich), fokussierten Laserimpulsen (typischerweise im 2- oder 3-stelligen mJ-Bereich) beschossen. Beim Beschuss der Oberfläche heizt sich diese lokal auf, und ein kleines Probenvolumen wird verdampft („ablatiert“). Durch die lokale Erwärmung auf >10000 °C bildet sich auf der Probenoberfläche ein Plasma aus, das aus Elektronen, Atomen und Ionen der Probe besteht. Der schrittweise Ablauf einer Laserablation und Plasmaentstehung auf der Probenoberfläche ist in *Abb.4* schematisch dargestellt. Erlischt der Laserstrahl, so expandiert und kühlt das generierte Plasma auf der Probenoberfläche innerhalb von wenigen µs wieder ab. Beim Zerfall des Plasmas gehen die angeregten Atome und Ionen wieder in ihren Grundzustand über und emittieren dabei Licht. Im Frühstadium des Plasmazerfalls (einige 100 ns) wird zunächst ein kontinuierliches Spektrum ausgesandt, das primär aus unspezifischer Bremsstrahlung und Rekombinationsstrahlung besteht. Nach einigen 100 ns rekombinieren die angeregten Ionen unter Aussendung eines Linienspektrums (siehe *Abb.5*). Dieses ist charakteristisch für die enthaltenen Elemente in der Probe.

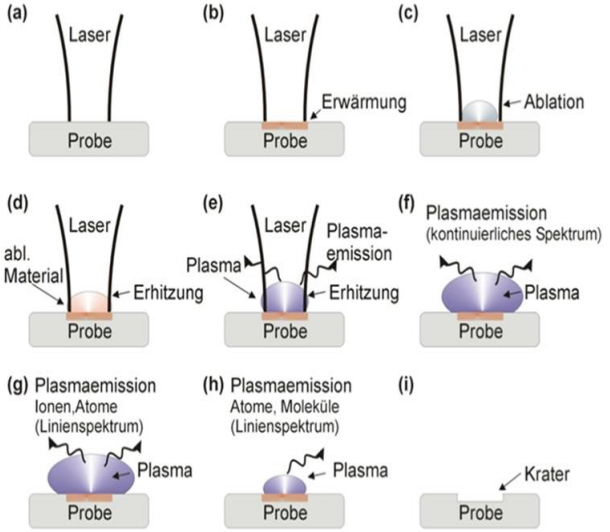



*Abb.4) Laserablation und Plasmabildung schematisch dargestellt*[11]

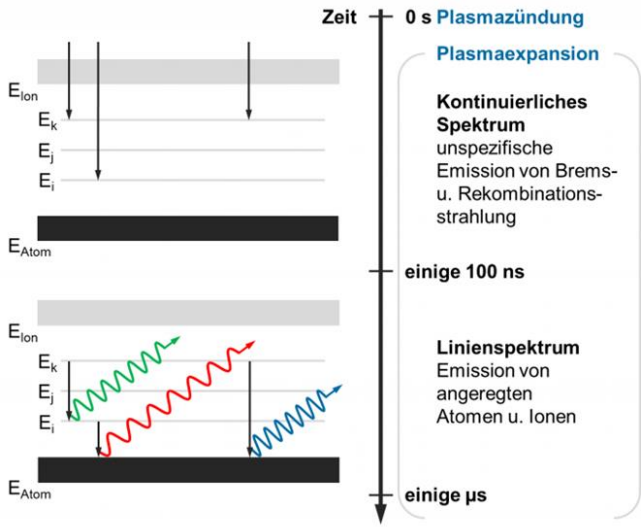



*Abb.5) Emittierte Strahlung während der Plasmaexpansion*[12]

Die elementspezifische Emission wird erst nach einer gewissen Verzögerungszeit („gate delay“) für einen bestimmten Zeitraum („gate width“) detektiert [13]. Eine zeitaufgelöste Detektion ist für die Optimierung des S/N-Verhältnisses und somit die Realisierung niedriger Nachweisgrenzen unumgänglich. Der gate delay und die gate width sind proben- und experimentspezifische Parameter, die über das S/N-Verhältnis einer ausgewählten zu untersuchenden Emissionslinie optimiert werden können. Bei Multielementanalysen muss deshalb ein Kompromiss bei der Wahl des Zeitfensters getroffen werden. Die meisten LIBS-Experimente werden mit Pulsfrequenzen von 10 Hz oder mehr durchgeführt, was zu einer periodisch wiederholenden Plasmaentstehung und Lichtaussendung auf der Probenoberfläche führt [14]. Die gewählte Anzahl der Laserschüsse sowie die Pulsfrequenz sind von der jeweiligen Fragestellung und Ausstattung der LIBS-Apparatur abhängig. Im einfachsten Fall reicht bei optimaler Instrumentierung theoretisch ein Laserschuss aus, um die gesamte elementspezifische Information über die vorliegende Probe zu erhalten. In der Praxis werden mehrere Messungen bzw. Laserschüsse durchgeführt und die resultierenden Intensitäten gemittelt, um ein reproduzierbares Ergebnis zu erhalten. Jedes Element kann im LIBS-Spektrum mit Hilfe von Spektraldatenbanken bestimmten Emissionspeaks zugeordnet werden. So bietet eine LIBS-Messung sofortige qualitative Information über die chemische Zusammensetzung der gemessenen Probe. Die Intensität eines Emissionspeaks im Spektrum ist proportional zur Menge des jeweiligen Elements in der Probe [13]. Eine korrekte Quantifizierung kann jedoch erst nach Kalibrierung des Systems durchgeführt werden (siehe *2.4.3*).

Die Wechselwirkung zwischen der Probenoberfläche und dem Laserstrahl sowie die daraus resultierende Plasmaentstehung sind komplexe Vorgänge, die sowohl von den Eigenschaften des Lasers und der Probe als auch von der Gasatmosphäre, in der sich die Probe befindet, abhängen.

Einer der wichtigsten Parameter bei der Plasmaentstehung ist die Strahlungsintensität des Lasers, die durch folgende Gleichung beschrieben werden kann:[15]

$$I = \frac{\pi \cdot E \cdot D^2}{4 \cdot \tau \cdot f^2 \lambda^2 (M^2)^2} \qquad \textit{Gleichung 1}$$

E … Laserenergie [mJ]
D … Blendendurchmesser der Fokussierlinse [µm]
τ … Pulsdauer [ns]
f … Brennweite [µm]
λ … Wellenlänge des Laserstrahls [nm]
$M^2$ … Beugungsmaßzahl

Um ein Plasma generieren zu können, werden hohe Strahlungsintensitäten benötigt. Aus *Gleichung 1* geht dementsprechend hervor, dass Kurzpulslaser mit hohen Pulsenergien, guter Fokussierbarkeit und niedrigen Wellenlängen benötigt werden. Häufig wird auch die sogenannte Fluenz statt der Strahlungsintensität angegeben, die den flächenbezogenen Energieeintrag über die Pulsdauer des Lasers integriert, beschreibt. Die Intensität des Laserstrahls und somit der Signale im Spektrum korreliert auch mit der gewählten Spotgröße des Lasers, wobei größere Spotgrößen zu höheren Intensitäten führen. Die Spotgröße des Lasers liegt i.d.R. im 2- bis 3-stelligen µm-Bereich, was zu unterschiedlichen lateralen Auflösungen führt. Bei einer ortsaufgelösten Messung muss deshalb immer ein Kompromiss aus Signalintensität und Auflösungsvermögen getroffen werden. Nach der Messung bleibt auf der Probe ein Krater, der ca. der Größe der Spotgröße des Lasers entspricht, zurück (*siehe Abb.4, f*). Folglich erlaubt die Wahl eines Laserstrahls mit kleinem Durchmesser, eine quasi-nichtzerstörende Analyse der Probe durchzuführen.

### 2.4.2 LIBS-Instrumentierung

Kurz nach Erfindung des Lasers [16] wurde im Jahr 1962 [17] die erste LIBS-Messung mit Hilfe eines Rubinlasers (694 nm) durchgeführt. Innerhalb der letzten Jahrzehnte haben sich die Eigenschaften der verwendeten Laser jedoch stark weiterentwickelt und so auch zu erheblichen Verbesserungen dieses Bauelements für die LIBS geführt. Zwei der wichtigsten Eigenschaften eines Lasers hinsichtlich der Verwendung in einer LIBS-Messung sind dessen Wellenlänge und die Pulsdauer eines Laserschusses. Die Wellenlänge von gängigen LIBS-Lasern liegt im IR- oder UV-Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Je niedriger die Wellenlänge des Laser, desto höher wird die Temperatur und Ablationsrate auf der Probe und desto geringer ist das ausgestrahlte kontinuierliche Spektrum. Der einfallende Laserstrahl wird von der Probe teilweise absorbiert und teilweise reflektiert. Der Absorptionskoeffizient hängt von der Art der Probe und der Wellenlänge des Laserstrahls ab. Grundsätzlich steigen der Absorptionskoeffizient und die Probenunabhängigkeit der Absorption mit sinkender Wellenlänge. Dementsprechend wird der Anteil der reflektierten Strahlung kleiner. Außerdem kann mit einem Laserstrahl im UV-Bereich eine höhere laterale Auflösung erzielt werden als mit einem Laserstrahl im IR-Bereich. Der meist verwendete Laser für LIBS ist derzeit der Nd:YAG Laser (1064 nm, NIR-Bereich) [18]. Da die Wellenlänge des Lasers mittels Frequenzvervielfacher zu niedrigeren Werten verschoben werden kann, sind auch häufig

frequenzvervielfachte Nd:YAG Laser (532 nm, 355 nm oder 266 nm) im Einsatz. Andere Beispiele für häufig verwendete Laser sind der $CO_2$-Laser (10,6 µm; MIR-Bereich) und Excimerlaser (UV-Bereich)[19]. Die zweite wichtige genannte Eigenschaft eines Lasers ist dessen Pulsdauer. Die Laserpulsdauer beeinflusst maßgeblich die Plasmaentstehung und –eigenschaften. Die meist verwendeten Laser heutzutage haben eine Pulsdauer im ns-Bereich. Es wurden auch fs-laser (Ultra-Kurzpulslaser) entwickelt, die deutlich bessere Ablationseigenschaften wie z.B. höhere Ablationsraten, höhere Strahlungsintensitäten und weniger unspezifische Emissionsstrahlung aufweisen. Durch die hohen Kosten und einen hohen Energiebedarf haben fs-Laser in der Praxis jedoch noch keine breite Anwendung gefunden.

Die Auflösung eines Emissionsspektrums und der erfasste Wellenlängenbereich der emittierten Strahlung hängen von zwei Bauelementen eines LIBS-Systems ab: dem Monochromator und dem Detektor. Zur Detektion der emittierten Strahlung werden meist Gitter-Spektrometer in Czerny-Turner- oder Paschen-Runge-Konfiguration mit charge-coupled devices (CCD), intensified charge-coupled device (ICCD) Flächensensoren oder Photodioden-Arrays (PDA) eingesetzt. Ein optimaler Monochromator kombiniert die Abbildung eines großen Wellenlängenbereichs mit gutem spektralem Auflösungsvermögen. Mit den gängigen genannten Monochromatoren ist es jedoch nur möglich, einen Teil des Wellenlängenbereichs mit hoher Auflösung oder einen großen Wellenlängenbereich mit geringer Auflösung abzubilden. Bei zu geringem Auflösungsvermögen können sich einzelne Emissionslinien überlagen, was die Auswertung erschwert oder sogar unmöglich macht. Trotz der genannten Limitation werden Gitter-Spektrometer in Czerny-Turner- oder Paschen-Runge-Konfiguration vielfach eingesetzt, da sie eine kostengünstige und kompakte Bauweise erlauben. Der Einsatz eines spektral hochauflösenden und breitbandigen Detektors, wie z.B. eines Echelle-Spektrometers [20], ermöglicht die gleichzeitige Detektion einer Vielzahl von Elementen, sofern sich die Emissionslinien nicht gegenseitig überlagern. Somit ermöglicht LIBS unter Voraussetzung der optimalen Instrumentierung eine echte Einzelschuss-Multielementanalyse. Als Detektoren werden meist CCD-, ICCD-Kameras oder PDA eingesetzt. Beide Detektoren bestehen jeweils aus mehreren Sensoren in einem Bauelement, was die simultane Erfassung von Emissionslinien über einen weiten Wellenlängenbereich erlaubt. Je höher die Anzahl der Sensoren eines Detektors, desto höher ist die Auflösung im erfassten LIBS-Spektrum im jeweiligen Wellenlängenbereich. Für spezielle Anwendungen werden auch einzelne Photodioden oder Photomultiplier eingesetzt.

### 2.4.3 Quantitative Analyse

Wie am Anfang des Kapitels bereits erwähnt, lassen sich mit LIBS auch quantitative Informationen über die vorliegende Probe gewinnen. Die quantitative Analyse ist jedoch mit wesentlich höherem praktischem Aufwand bezüglich Probenvorbereitung und Auswertung verbunden als die qualitative Analyse. Die bisher häufigste angewandte Quantifizierungsmethode basiert auf Kalibrationsmessungen des Analyten mit unterschiedlichen Konzentrationen in Referenzmaterialien, sogenannten Kalibrationsstandards. Mit der Annahme, dass die Anzahl der angeregten Atome und

Ionen im Plasma proportional zur Anzahl der Atome in der Probe ist, lässt sich der Gehalt des jeweiligen Elementes in der Probe aus ihrer Intensität im gemessenen LIBS Spektrum ableiten. Die Kalibrationsstandards sollen dabei eine möglichst ähnliche Matrix wie die zu untersuchende Probe aufweisen und unter vergleichbaren Versuchsbedingungen gemessen werden, um matrixabhängige Messunterschiede zu vermeiden. Durch die starke Abhängigkeit der Laser-Material-Wechselwirkung von den Matrixelementen können schon geringe, nicht vermeidbare Schwankungen in der Laserenergie die Emission verändern. Aus diesem Grund gibt es keine universellen Kalibrationsstandards für unterschiedliche Matrices. Außerdem sind geeignete Standards in den meisten Fällen nicht kommerziell erhältlich, sondern müssen speziell für den vorliegenden Sachverhalt selbst hergestellt werden. Zusätzlich werden bei LIBS-Messungen häufig interne Standards eingesetzt, um mögliche Änderungen der Signale durch Matrixeffekte und Geräteschwankungen auszugleichen.

### 2.4.4 Anwendungsmöglichkeiten und Vorteile der LIBS

Die LIBS ist eine Besonderheit in der elementspezifischen Oberflächenanalytik, die durch ihre speziellen Eigenschaften in vielen Anwendungsfeldern ein attraktives Verfahren darstellt. Im Folgenden werden mögliche Analyseaufgaben und die wichtigsten Charakteristika der LIBS näher beschrieben.

Mit LIBS können Proben in jedem beliebigen Aggregatzustand gemessen werden, wobei sich die überwiegende Zahl von LIBS-Anwendungen mit der Untersuchung von Festkörpern beschäftigt [20][14][21]. Eine Direktanalyse mit wenig bis gar keiner Probenaufbereitung erleichtert die Untersuchung von Refraktärmetallen erheblich und bringt große Vorteile in der Prozessanalytik mit sich. Konventionelle Verfahren wie die optische Emissionsspektroskopie oder Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES/MS) weisen zwar bessere Sensitivität bei der Detektion geringer Elementkonzentrationen als LIBS auf [22][23], jedoch müssen die Proben für die Messung in flüssigem Zustand vorliegen. Der Aufschluss bzw. die feine Dispersion kann je nach Art des Feststoffs oft mühsam und problematisch sein. Ein häufiges Einsatzgebiet der LIBS ist z.B. die Analyse von Eisen- und Nichteisenmetallen. Ein wesentlicher Verfahrensschritt in der Stahlfertigung ist die Kontrolle der Gehalte an Legierungselementen wie Kohlenstoff, Schwefel oder verschiedener Metalle [24][25][26], um die Qualität des jeweiligen Produkts zu gewährleisten. Für diese Art von Analyse wird derzeit überwiegend die Funken-OES und Röntgenfluoreszenz (RFA) eingesetzt. Diese Verfahren zeichnen sich ebenso wie LIBS durch die Möglichkeit zur Multielementanalyse aus, wodurch die Messzeit erheblich verringert werden kann. Ein großer Vorteil der LIBS stellt hier mitunter die berührungsfreie Analyse an schwer zugänglichen Orten, z.B. in flüssigen Metallschmelzen und gesundheitsgefährdender Umgebung dar, zumal die Laserstrahlung auch über eine Entfernung von mehreren Metern fokussiert werden kann. Die Funkenspektrometrie ist zwar seit Jahrzehnten in der Stahlindustrie etabliert, der große Nachteil dieses Verfahrens ist aber die relativ schlechte Fokussierbarkeit des elektrischen Funkens auf den gewünschten Messbereich. Im Gegensatz zur LIBS wird durch eine elektrische Entladung zwischen 2 Elektroden ein Plasma aus einem kleinen Anteil des

verdampften Elektrodenmaterials und des durchschlagenen Gasgemisches zwischen den Elektroden erzeugt.

Ein weiterer Vorteil der LIBS ist, dass alle Elemente des Periodensystems (PSE) detektiert werden können. Neben der Anwendung in der Produktionskontrolle von Metalllegierungen kann LIBS z.B. beim Recycling von Kunststoffen [27][28], der Prüfung von Schweißnähten [27] oder für extraterrestrische Elementanalysen [30] sinnvoll eingesetzt werden.

Außerdem ermöglicht LIBS eine orts- und tiefenaufgelöste Mikroanalyse von Oberflächen, wodurch Inhomogenitäten einer Probe nachgewiesen werden können. Insofern ist LIBS nicht nur für die Prozessanalytik in der Fertigung, sondern auch für die Qualitätskontrolle der Rohstoffe und Endprodukte geeignet. Als weitere Anwendungsmöglichkeiten sind an dieser Stelle noch die Analyse von archäologischen Funden [31] und die Untersuchung von Mineralen [32] zu nennen. Obwohl LIBS nicht die Tiefen- oder Ortsauflösung klassischer oberflächenanalytischer Verfahren wie z.B. XPS (Röntgenphotoelektronenspektroskopie) oder SIMS (Sekundärionen-Massenspetrometrie) aufweist, ermöglicht das Verfahren einen höheren Probendurchsatz und hat wesentlich weniger Anforderungen an die Vorbehandlung der Probe bzw. die Messung selber. Um eine Probe mittels LIBS analysieren zu können, muss diese lediglich an die geometrischen Abmessungen der Ablationskammer angepasst sein. Außerdem muss der zu messende Bereich eine ebene Oberfläche sein.

Grundsätzlich kann mit LIBS jedes Element des PSE detektiert werden, da alle Atome charakteristische Übergänge besitzen, die durch laserinduziertes Plasma angeregt werden können. Allerdings liegen viele intensive Emissionslinien, besonders von Nichtmetallen, im Vakuum-UV-Bereich (VUV, $\lambda<200$ nm). Für den empfindlichen Nachweis dieser Elemente muss der gesamte optische Lichtweg evakuiert oder mit einem nicht absorbierenden Gas gespült werden, was die Untersuchung dieser Elemente sehr aufwendig macht.

# 3 Praktische Durchführung

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die Materialien und Geräte, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Außerdem werden die Probenpräparation, Charakterisierung der Proben und die analytische Methodenentwicklung mit Verwendung von LIBS näher erläutert.

## 3.1 Probenherstellung

### 3.1.1 Mischen der verwendeten Pulverlegierungen

Es wurden drei unterschiedliche, mit Cr und/oder Mo vorlegierte Eisenpulver der Marken Astaloy CrA, CrM und 0.85Mo der Firma Höganäs AB als Ausgangsmaterialien verwendet. Die nominellen Zusammensetzungen der verwendeten Pulver sind in *Tab.1* aufgelistet. Zusätzlich wurde jeder Pulvermischung ein bestimmter Anteil an Kohlenstoff (als Naturgraphit UF4) zugesetzt.

*Tab.1) Zusammensetzung der Ausgangpulver*

| | |
|---|---|
| Astaloy CrA | 1,8 Gew.% Cr<br><0,01 Gew.% C - 0,15 Gew.% $O_{tot}$ |
| Astaloy CrM | 3 Gew.% Cr - 0,5 Gew.% Mo<br><0,01 Gew.% C - 0,2 Gew% $O_{tot}$ |
| Astaloy 0.85Mo | 0,85 Gew.% Mo<br><0,01 Gew.% C - 0,1 Gew.% $O_{tot}$ |

Durch Einwägen der Astaloy-Pulver mit der entsprechenden Menge an Graphit wurden die Ausgangspulver für die Presslinge hergestellt. Es wurden von jedem Astaloy-Pulver zehn Mischungen mit jeweils unterschiedlichem nominellem C-Gehalt $C_{nom}$ (0,1–1,0 Gew.% C in 0,1 % Schritten) hergestellt. Die hergestellten Proben werden im Folgenden mit den Abkürzungen CrA, CrM und 0.85Mo (der Stahlsorte entsprechend) bezeichnet. Je nach $C_{nom}$-Gehalt werden die einzelnen Proben der gleichen Stahlsorte untereinander mit den Zahlen 1–10 gekennzeichnet (z.B. hat CrA1 einen $C_{nom}$-Gehalt von 0,1 Gew.%). Die zugesetzte Menge an Graphit wurde so berechnet, dass von jeder Pulvermischung eine Gesamtmenge von 300 g erhalten wurde. Jede der 30 Pulvermischungen wurde direkt in eine Plastikflasche eingewogen. Danach wurde in jede der Plastikflaschen eine Handvoll Stahlkugeln und eine Stahlspirale zugegeben, die Plastikflasche kurz per Hand geschüttelt und anschließend im Taumelmischer für etwa 10 min gemischt. Nach dem Mischvorgang wurden sowohl die Stahlkugeln als auch die Spiralen mit Hilfe eines feinmaschigen Siebes wieder abgetrennt.

### 3.1.2 Pressen der Proben (Matrizenpressen)

Es wurden von jeder der 30 Pulvermischungen 6 Proben mit Hilfe einer hydraulischen 1500 kN-Presse der Firma Jessernigg & Urban hergestellt (insgesamt 180 Proben). Die Proben wurden dabei zu Schlagbiegeproben nach Charpy (ISO 5754, 55 x 10 x 5-7 mm) gepresst. Vor jedem Pressvorgang

wurde die Matrize mit etwas Pressschmiermittel (MULTICAL) geschmiert. Es wurde uniaxial in einem Presswerkzeug mit Schwebematrize gepresst, und der Pressdruck betrug 600 MPa. Der Stempeldruck gibt jene Kraft an, die auf das Pulver wirkt. Er ist abhängig von der Grundfläche der Matrize. In *Tab.2* sind die während des Pressvorgangs vorliegenden Parameter angeführt.

*Tab.2) Pressparameter für die Charpy-Presslinge*

| | |
|---|---|
| Pressdruck [MPa] | 600 |
| Grundfläche der Matrize [$mm^2$] | 550 |

Nach dem Pressvorgang wurden die auf den Grünkörpern entstandenen Grate mittels Schleifpapier vorsichtig entfernt. Außerdem wurden alle Grünkörper mit der Rückseite einer Spatel angeritzt und mit Codes bezeichnet, um sie später voneinander unterscheiden zu können. Anschließend wurden alle Presslinge mit Hilfe eines Messschiebers vermessen, um die Gründichte berechnen zu können.

## 3.2 Wärmebehandlung der Presslinge (Sintern)

Nach dem Pressvorgang wurden alle hergestellten Charpy-Proben der gleichen Wärmebehandlung unterzogen. Die Presslinge wurden in einem Silitstabofen (AHT Austria) für ca. 30 min bei 1150°C in $N_2$-Atmosphäre gesintert. Die Wärmebehandlung wurde im Chargen- und Durchschubbetrieb durchgeführt. Dabei wurden pro Charge 12 Charpy-Proben in einem hitzeresistenten Stahlschiffen in die bereits aufgeheizte Heizzone des Ofenrohrs geschoben. Nach 30 min Sinterzeit unter $N_2$-Atmosphäre (Qualität 5.0) wurden die Stahlschiffchen in die Kühlzone des Ofens weitergeschoben. Mittels Massflow-Controller kann zwischen neutraler ($N_2$) und reduzierender ($H_2$) Atmosphäre gewechselt werden. Der Durchfluss betrug immer ca. 2 l/min.
Zuvor wurden mehrere Versuche durchgeführt, in denen die Proben unter $H_2$ gesintert wurden. Diese Chargen mussten jedoch wegen starker auftretender Randentkohlung (siehe *Kap. 3.3.3*) verworfen werden. Grundsätzlich lässt sich die carbothermische Reduktion von Oxiden, die vom natürlichen Sauerstoffgehalt der Pulver kommen, während des Sinterns – wodurch ein gewisser, unerwünschter C-Verlust entsteht – nicht vermeiden. Durch Sintern in $H_2$-Atmosphäre ist der C-Verlust jedoch im Prinzip geringer als beim Sintern in $N_2$-Atmosphäre, weil ein Teil des Sauerstoffs als $H_2O$ weggeht, wodurch diese Sinteratmosphäre anfänglich eher in Frage kam. Randentkohlung bei Stahlproben ist in den meisten Fällen auf eine feuchte Ofenatmosphäre während des Sinterns zurückzuführen, die durch Reaktion von $H_2$ mit $O_2$ im Ofen zustande kommt. Der $O_2$ gelangte möglicherweise durch eine undichte Ofenmuffel, schlecht isolierte Schlauchanschlüsse oder etwaige Lecks in die Ofenatmosphäre. Die Ursache ist jedoch oft schwer zu finden, oder es ist mit großem praktischem Aufwand verbunden, das Problem zu beheben. Deshalb wurde auf die weniger kritische Stickstoffatmosphäre umgestellt, in der zwar etwas stärkerer, aber dafür gleichmäßigerer C-Abbrand auftrat. Nach dem Sintervorgang konnten die Proben schließlich charakterisiert werden.

## 3.3 Charakterisierung der Proben

### 3.3.1 Berechnung der Gründichte

Nach dem Pressen der Proben wurden die Grünlinge gewogen und mit Hilfe eines Messschiebers vermessen, um die Gründichte $\rho_G$ zu berechnen (siehe *Gleichung 2*). Zusätzlich zur Länge wurden die Höhe und Breite an beiden Seiten der Probe gemessen und daraus der Mittelwert gebildet.

$$\rho_G = \frac{m_G}{V_G} \qquad \textit{Gleichung 2}$$

$\rho_G$ … Gründichte [g/cm$^3$]
$m_G$ … Masse des Grünlings [g]
$V_G$ … Volumen des Grünlings [cm$^3$]

### 3.3.2 Berechnung der Sinterdichte nach Archimedes

Von den gesinterten Charpy-Proben wurde die Sinterdichte nach Archimedes $\rho_A$ berechnet (*Gleichung 3*). Zu diesem Zweck wurden die Proben erneut mittels Messschieber vermessen und sowohl in Wasser als auch an Luft gewogen. Alle Proben wurden vor der Messung in Wasser mit einem käuflichen Imprägnierspray imprägniert, sodass sie während der Messung kein Wasser aufnehmen konnten.

$$\rho_A = \frac{m_L}{(m_L - m_{H_20})} \cdot \rho_{H_20} \qquad \textit{Gleichung 3}$$

$\rho_A$ … Sinterdichte nach Archimedes [g/cm$^3$]
$m_L$ … Probenmasse an Luft [g]
$m_{H20}$ … Probenmasse in Wasser [g]
$\rho_{H20}$ … Dichte des Wasser bei Messtemperatur [g/cm$^3$]

### 3.3.3 Metallographie

Um metallographische Untersuchungen durchführen zu können, mussten die Proben zunächst zu einem Schliff präpariert werden. Dazu wurde von einem Ende der gesinterten Charpy-Proben ein kleines, rechteckiges Stück (ca. 5 mm dick) abgeschnitten und warm eingebettet. Es wurde nur jeweils eine von 6 Charpy-Proben mit gleicher Zusammensetzung zu einem Schliff präpariert (insgesamt 30). Geschnitten wurde mit Hilfe der Präzisionstrennmaschine Accutom-50 von Struers mit Aluminiumoxid-Trennscheiben (30A15) und eingebettet mit der Citopress-1 von Struers. Als Einbettmittel fungierte ein Phenol-Formaldehydharz (Bakelit). Die abgeschnittenen und eingebetteten Proben wurden mittels Struers TegraPol-31, einer halbautomatischen Schleifmaschine, wie in folgender Tabelle (*Tab.3)* angeführt, in mehreren Schritten mit unterschiedlichen Schleif- bzw. Polierscheiben desselben Herstellers geschliffen und poliert.

*Tab.3) Schleif- und Polierschritte, Scheiben des Herstellers*

| | |
|---|---|
| 1.Schritt: Schleifen | MD-Piano 220 |
| 2.Schritt: Polieren | MD-Allegro, 9 µm Diamant |
| 3.Schritt: Polieren | MD-Dac, 3 µm-Diamant |

Der erste Schritt (Schleifen) wurde durchgeführt, um die Probe plan zu schleifen. Die Schritte 2.-3. (Polieren) sollen die Kratzer auf der Oberfläche der Proben minimieren und die Poren freilegen. Zwischen den einzelnen Schritten wurden die Schliffe mit Wasser, Seife und im Ultraschallbad gereinigt, um die Polierplatten nicht zu verunreinigen. Es konnten immer 6 Proben gleichzeitig geschliffen bzw. poliert werden. Anschließend wurden für die Gefügeanalyse die verschiedenen Phasen sichtbar gemacht. Dies erfolgte durch eine Ätzung mit 1 bzw. 3 %iger Nitallösung ($HNO_3$ in EtOH). Die Dauer der Ätzung war von Probe zu Probe unterschiedlich, gestoppt wurde die Reaktion jeweils durch Abspülen des Schliffes mit Wasser. Die Gefügeanalyse der geätzten Schliffe wurde mit dem Lichtmikroskop Olympus GX 51 und der Stream Motion-Software durchgeführt. Es wurden Bilder der Gefüge in 50-, 100-, 200-, 500- und 1000-facher Vergrößerung aufgenommen. In *Abb.6* ist der Vergleich von zwei geätzten Stahlproben mit gleichem C-Gehalt, aber in unterschiedlichen Sinteratmosphären gesintert, dargestellt. Dabei ist gut zu erkennen, dass eine $H_2$-haltige Sinteratmosphäre eine inhomogene C-Verteilung in der Probe nach sich zieht und deshalb nicht zur Herstellung von Standards geeignet ist. Es konnte mittels metallographischer Untersuchung gezeigt werden, dass die Proben nach dem Sintern unter $N_2$-Atmosphäre auf makroskopischer Ebene homogen zu sein scheinen (*Abb.6, rechts*)

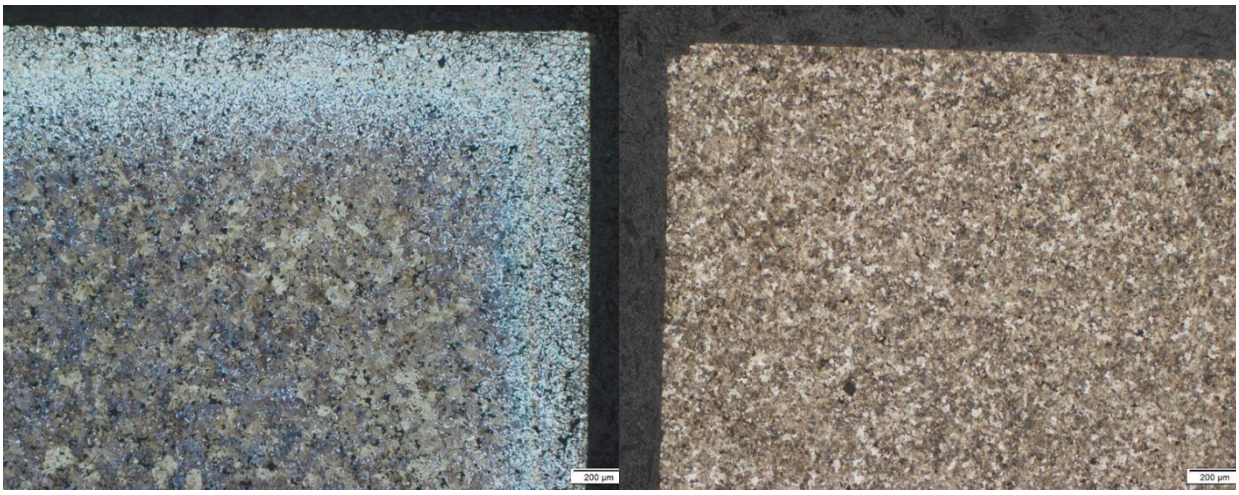



*Abb.6) links: ASC100.29 (Testprobe mit 0,9 Gew.% $C_{nom}$) in $H_2$-Atmosphäre gesintert; rechts: CrA9 (0,9 Gew.% $C_{nom}$) in $N_2$-Atmosphäre gesintert*

**3.3.4 Mikrohärtemessung nach Vickers**

Die Mikrohärte der Proben wurde ermittelt, indem eine pyramidenförmige Diamantspitze einige Sekunden lang mit einer Last von 0,1 kg (HV0,1) auf die Probenoberfläche gedrückt wurde. Die Messungen wurden mit dem Gerät ecoHARD XM1270 der Firma AHOTEC durchgeführt. Nach Abmessen der Diagonalen des Abdrucks mit dem integrierten Mikroskop wurde die Vickershärte

berechnet (*Gleichung 4*). Von jeder Probe wurden 8 Messungen durchgeführt, die berechneten Mittelwerte sind in *Tab.13* aufgelistet. Analog zu *3.3.3* wurde nur jeweils eine von 6 Charpy-Proben mit gleicher Zusammensetzung gemessen.

$$HV = 0{,}1891 \cdot \frac{F}{\left(\frac{d_1 + d_2}{2}\right)^2} \qquad \textit{Gleichung 4}$$

*HV* … *Vickers Härte [N/mm]*
*F* … *Prüfkraft [N]*
$d_{1/2}$ … *Diagonale 1/2 [mm]*

**3.3.5 Verbrennungsanalyse (C-Analyse)**

Die Bestimmung des realen C-Gehalts $C_{real}$ der gesinterten Charpy-Proben erfolgte mittels Verbrennungsanalysator Leco CS-230 (Wie erwähnt geht beim Sintern etwas C durch Reaktion mit O verloren). Analog zu *Kap. 3.3.3* wurde nur jeweils eine von 6 Charpy-Proben mit gleicher Zusammensetzung gemessen. Dazu mussten von einem Ende der gesinterten Charpy-Proben mit automatischer Schneidemaschine (Accutom-50) zuvor 3 Stücke abgeschnitten werden, die jeweils ungefähr 0,5-1 g wogen. Jedes Probenstück wurde zusammen mit Wolframgranulat in einem $Al_2O_3$ Tiegel als Messgefäß induktiv erhitzt (2000-3000°C) und geschmolzen. Die C-Bestimmung basiert auf der Verbrennung der Probe in reiner Sauerstoffumgebung, wobei der frei werdende Kohlenstoff zu CO und $CO_2$ reagiert. In der Pt-Katalysatorheizung wird schließlich noch CO in $CO_2$ umgewandelt und dieses in weiterer Folge mit einem IR-Detektor gemessen. Als Blindprobe und zur Bestimmung des Untergrunds im IR-Spektrum wurde eine Leerlaufmessung durchgeführt, in der lediglich Wolframgranulat aufgeschmolzen wurde. Die Konzentrationsbestimmung der 3 Stahlproben erfolgte über das Flächenintegral der erhaltenen C-Peaks und eine entsprechende Kalibration des Gerätes. Die Kalibrierung erfolgte mit den beiden Standards vom Typ „502-364“ mit 0,809 ±0,01 Gew.% C und „501-676“ mit 0,134 ±0,003 Gew.% C, da diese im Bereich der typischen Probenkonzentrationen lagen. Die genannten Standards wurden 3 Mal vor den C-Bestimmungen der geschnittenen Stahlproben vermessen. Anhand der so erstellten Kalibration wurden die Messsignale ausgewertet. Die Mittelwerte der 3 Messungen pro Stahlsorte wurden für alle weiteren Messungen als wahrer C-Gehalt ($C_{real}$ ) herangezogen.

## 3.4 Instrumentelle Analytik: LIBS

### 3.4.1 Instrumentierung

Nach der Herstellung, Wärmebehandlung und Charakterisierung der Proben wurden diese schließlich mittels LIBS untersucht. Alle analytischen Messungen wurden mit dem Modell „J200 Tandem“ der Firma Applied Spectra Instruments durchgeführt. Die Gerätesteuerung wie z.B. Parametereinstellungen, Gasflow-Kontrolle, Verschiebung der Probenbühne wurde mit Hilfe der Systemsoftware Axiom durchgeführt. Die Datenerfassung und -auswertung erfolgte mit der Software Aurora v18. In *Abb.7* ist das verwendete LIBS-Modell dargestellt.

*Abb.7) LIBS Modell „Tandem J200“*

Zur Detektion der emittierten Strahlung wurde ein Gitter-Spektrometer in Czerny-Turner-Konfiguration mit CCD-Sensoren eingesetzt. Der Einsatz dieses breitbandigen Multikanal-Detektors ermöglicht die Abbildung des Wellenlängenbereichs zwischen 190 und 1040 nm und eine Adjustierung der Verzögerungszeit (gate delay) an die gegebene Problemstellung. Das emittierte Licht wird über einen Glasfaserleiter zum Detektor transportiert.

Das verwendete LIBS-Modell ist mit einem gepulsten, frequenzvervierfachten Nd:YAG Laser (λ=266 nm) zur Plasmaerzeugung ausgestattet. Die Pulsenergie dieses Nanosekundenlasers beträgt bei voller Leistung ca. 24 mJ pro Puls. Die variierbaren Laserparameter (Laserenergie, Pulsfrequenz, Laserdurchmesser, Anzahl der Laserschüsse usw.) wurden durch diverse Probemessungen an die hergestellten Stahlproben angepasst. Dabei musste ein Kompromiss aus Signalintensität des gewählten C-Peaks und Messdauer gewählt werden.

### 3.4.2. Durchführung einer LIBS-Messung

Die eingebetteten, polierten Stahlproben wurden händisch in der Ablationskammer des LIBS Geräts an der gewünschten Stelle positioniert. Es konnten bis zu 10 Proben gleichzeitig in der Kammer gelagert werden. Durch Ansteuern der Bühne in xyz-Richtung über die Gerätesoftware konnten die gewünschten Messbereiche der Probe in den Laserfokus genommen werden. Nach manuellem Schließen der Kammertür musste die Ablationskammer vor jeder Messung ca. 10 min mit Ar (Qualität 5.0) gespült werden, um eine sauerstofffreie Atmosphäre zu erschaffen. Anschließend konnten die gewünschten Messparameter eingestellt und die Messung gestartet werden.

### 3.4.3. Optimierung der Standardmessung

Um eine quantitative Bestimmung von Stahlproben mit unbekanntem C-Gehalt durchführen zu können, musste zunächst eine entsprechende Kalibration für die vorliegenden Stahlsorten erstellt werden. Die hergestellten Proben müssen dabei 2 Anforderungen genügen, um als Standards für die Kalibration eingesetzt werden zu können: der wahre C-Gehalt muss bekannt und die Homogenität der Proben gewährleistet sein. Die Bestimmung des C-Gehalts mittels Verbrennungsanalyse wurde bereits in *Kapitel 3.3.5* beschrieben, und die Ergebnisse daraus wurden als tatsächliche C-Konzentration der Standards angenommen. Um die Homogenität der Standards nachweisen zu können, musste der C-Gehalt über einen repräsentativen Bereich der Probe reproduzierbar gemessen werden können. Es konnte zwar anhand der geätzten Schliffe (Metallographie, *Kapitel 3.3.3*) schon gezeigt werden, dass die Stahlproben auf makroskopischer Ebene homogen sind. Es ist jedoch unmöglich, mit dem Lichtmikroskop lokale Änderungen des C-Gehalts anhand der auftretenden Phasen im Gefüge hinreichend genau zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurden im ersten Schritt die Messparameter empirisch optimiert, um das Signal des C-Peaks mit möglichst hoher Auflösung und Intensität zu messen. Die gewählten Messparameter, um die bestmöglichen C-Signale zu generieren, sind in *Tab.4* aufgelistet. Zur Auswertung wurde das Flächenintegral des C-Peaks bei 193 nm (siehe *Abb.8*) berechnet. In der folgenden Abbildung ist ein gemessenes LIBS-Spektrum dargestellt.

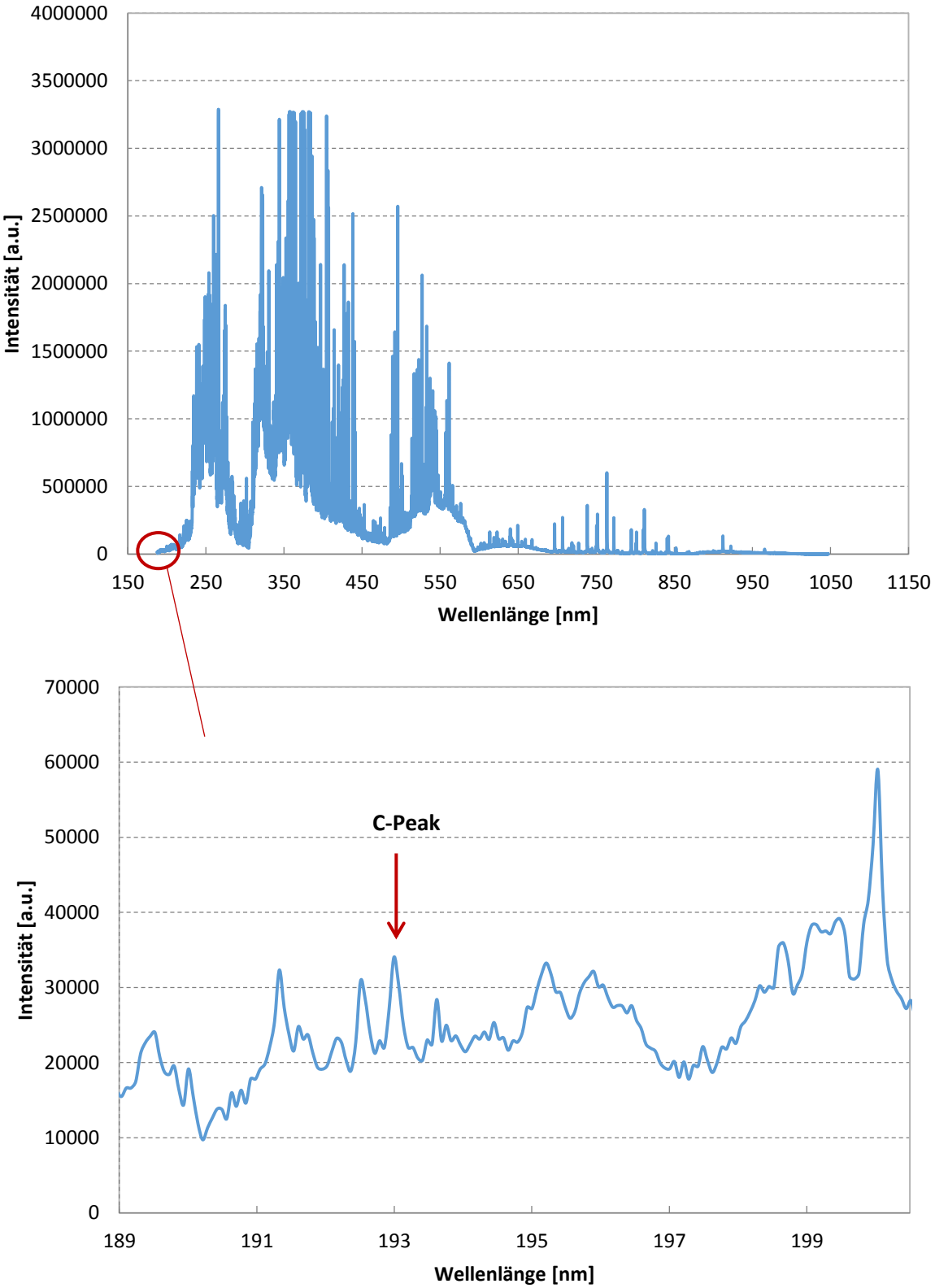



*Abb.8) LIBS-Spektrum*

*Tab.4) Optimierte Messparameter zur Standardmessung*

| | |
|---|---|
| **Laserparameter** | |
| Wellenlänge des Lasers [nm] | 266 |
| Laserdurchmesser [µm] | 100 |
| Pulsfrequenz [Hz] | 10 |
| Verzögerungszeit (gate delay) [µs] | 1 |
| gate width [µs] | 3 |
| Pulsenenergie [mJ] | 19.2 (80 % der vollen Laserleistung) |
| Gasfluss Ar [l/min] | 1 |
| **Messraster** | |
| Messbereich [$mm^2$] | 0,4 x 0,6 |
| Anzahl der Linien | 5 |
| Laserschüsse pro Linie | 300 (akkumuliert) |
| Messgeschwindigkeit [mm/s] | 0,0201 |
| **Preablation** | |
| Laserschüsse pro Linie | 120 (akkumuliert) |
| Messgeschwindigkeit [mm/s] | 0,052 |
| Anzahl der Laserdurchgänge | 8 |

Außerdem wurde der Laser mit einem bestimmten Muster über einen definierten Bereich der Probe gerastert. Um die Messergebnisse miteinander vergleichen zu können, wurden alle Standards mit den gleichen Parametern und mit dem gleichen Muster gemessen. Gemäß *Abb. 9* wurde bei jedem Standard entlang 5 nebeneinanderliegender, gleich langer Linien ablatiert und die aufsummierten Intensitäten der einzelnen Linien miteinander verglichen. Die Messung entlang einer Linie besteht aus 300 Laserschüssen, deren Signal in einem Spektrum aufsummiert und ausgewertet wurde.

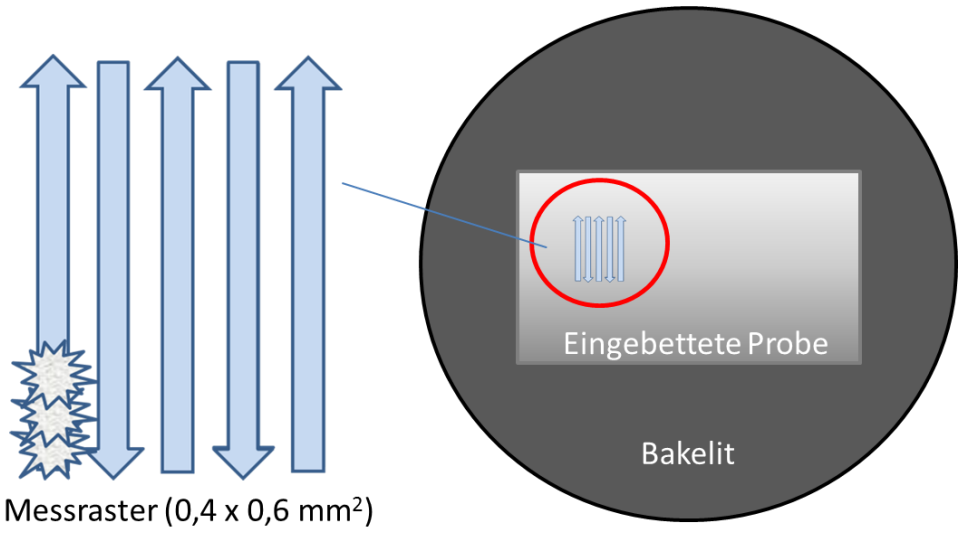



*Abb.9) verwendetes Messraster zur Standardmessung*

Im Zuge der durchgeführten Versuche konnte festgestellt werden, dass die Probenpräparation (Schleifen und Polieren mit Diamant-Scheiben) C-Kontaminationen an der Probenoberfläche einbringt, die die Messwerte maßgeblich beeinflussen. Um zu testen, ab welcher Probentiefe keine C-Verunreinigungen mehr vorliegen, wurden mehrere Schichten der Probe mit dem Laser abgetragen. Um einen gleichmäßigen Tiefenabtrag über den gesamten Messbereich zu erreichen, wurde der Laser in mehreren Durchgängen entlang des gewählten Linienmusters über die Probenoberfläche gerastert. Die Änderung der Signalintensität des C-Peaks mit zunehmender Abtragstiefe ist beispielhaft für eine der gemessenen Standards in *Abb.10* dargestellt. Dabei gibt jeder Punkt im Diagramm die gemittelte Intensität des C-Peaks einer ganzen ablatierten Ebene wieder, d.h. ein Punkt ist der gemittelten Intensität aus 5 gemessenen Linien zuzuordnen. Die Fehlerbalken in *Abb.10* entsprechen dabei den Standardabweichungen. Die Intensität einer einzelnen gemessenen Linie wiederum besteht aus 300 Laserschüssen, deren gemessene Spektren in einem Gesamtspektrum aufsummiert wurden. Im Diagramm ist deutlich zu erkennen, dass die Signalintensität des C-Peaks mit zunehmender Abtragstiefe sinkt und erst nach mehreren abgetragenen Ebenen konstant bleibt. Das eben beschriebene Konzept - die Probenoberfläche zunächst so weit abzutragen, bis ein repräsentativer Bereich der Probe freigelegt ist - nennt man Preablation („Vor-Abtrag“). Um nun die C-Signale der Stahlproben reproduzierbar messen zu können, wurden alle weiteren Versuche mit einer solchen Preablation durchgeführt. Die gewählten Messparameter für die Preablation sind in *Tab. 4* angeführt. Es wurde bei allen folgenden Messungen der Stahlstandards die 9. abgetragene Ebene zur Auswertung herangezogen, um garantiert in einer unkontaminierten Ablationsebene zu liegen.

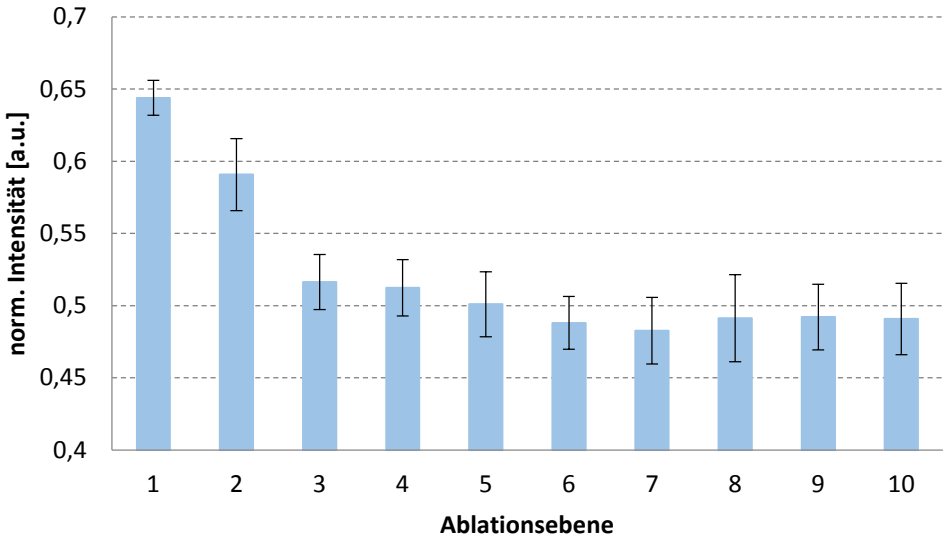



*Abb.10) Konzept der Preablation*

Da nach diesem Optimierungsschritt ein nicht signifikant unterschiedliches C-Signal in Abhängigkeit von der Probentiefe erhalten wurde, kann davon ausgegangen werden, dass der C-Gehalt im gewählten Messbereich der Probe homogen verteilt vorliegt. Nach Anpassung aller genannten Versuchsparameter konnten im nächsten Schritt die Standards der 3 Versuchsreihen wie beschrieben

mittels LIBS gemessen werden. Aus zeitlichen Gründen wurden von jeder Standardreihe lediglich 6 Kalibrationsstandards mit unterschiedlichem C-Sollgehalt (0,1 Gew.%; 0,2 Gew.%; 0,4 Gew.%; 0,6 Gew.%; 0,8 Gew.%; 1,0 Gew%) gemessen. Auf Basis der erhaltenen Messergebnisse konnte für jede der 3 Stahlsorten eine univariate Kalibration erstellt werden.

### 3.4.4 Präparation der gas- und niederdruckaufgekohlten Stahlproben

Nach Erstellen der Kalibrationsfunktionen wurden aufgekohlte Stahlproben mit unbekanntem C-Verlauf mittels LIBS gemessen. Es wurden 3 unterschiedliche Produktionsteile der Firma Miba Sinter Austria GmbH bereitgestellt, die hinsichtlich ihres C-Gehalts an definierten Stellen geprüft werden sollten. Dabei handelte es sich um ein gasaufgekohltes Zahnrad der Stahlsorte Astaloy 0.85Mo, ein niederdruckaufgekohltes Zahnrad (Astaloy CrA) und eine niederdruckaufgekohlte Synchronnabe der Stahlsorte Astaloy CrM. Das gasaufgekohlte Zahnrad wurde oberflächenverdichtet und im Rahmen des Härteprozesses in Öl abgeschreckt. Die beiden niederdruckaufgekohlten Bauteile wurden in Gas abgeschreckt und nicht oberflächenverdichtet. In *Abb.11* sind ein gesintertes Zahnrad und eine Synchronnabe dargestellt.

*Abb.11.) Symbolbilder von aufgekohlten Bauteile der Firma Miba Sinter Austria GmbH; links: gasaufgekohltes Zahnrad (0.85Mo); rechts: niederdruckaufgekohlte Synchronnabe (CrM)*

Die 3 Proben mussten vor der Messung erst zurechtgeschnitten werden, um den gewünschten Messbereich freizulegen. Geschnitten wurde mit Hilfe der beiden Trennmaschinen Labotom-5 und Accutom-50 von Struers mit den $Al_2O_3$-Trennscheiben vom Typ 40A25 bzw. 50A15. Von den beiden Zahnrädern wurde jeweils ein Stück mit 3 Zähnen herausgeschnitten. Außerdem wurden die Zahnradstücke zusätzlich parallel zu den Pressflächen (Bildebene in *Abb.12*) durchtrennt, um den Probenquerschnitt (pressneutrale Zone) für die Messung zugänglich zu machen. Die Synchronnabe wurde wie die Zahnräder parallel zur Pressfläche durchgeschnitten, um im Inneren der Probe messen zu können. Die geschnittenen Probenstücke sind in *Abb.12* abgebildet.

### 3.4.5 Messung der aufgekohlten Proben

Nach dem Schneiden der Proben konnte am freigelegten Bereich an den gewünschten Stellen gemessen werden. Im Fall der Zahnräder wurde jeweils auf 2 unterschiedlichen Zähnen in

Zahnfußnähe von Rand zu Rand gemessen. Bei der Synchronnabe wurde an 3 Stellen der Probe von einer Ecke ins Innere der Probe gemessen. Durch das Aufkohlen der Proben ist in diesen Bereichen ein C-Verlauf mit abfallendem C-Gehalt zur Mitte der Probe hin zu erwarten. An der gleichen Stelle der Probenstücke wurden jeweils 3 Messdurchgänge hintereinander mit den gleichen Messparametern durchgeführt. Die Messbereiche der 3 Proben sind in den *Abb.12 (a, b, c)* mit Hilfe von roten Linien schematisch dargestellt. Die 3 Messpositionen auf der Synchronnabe werden im Folgenden mit 1.Eck, 2.Eck und 3.Eck gekennzeichnet.

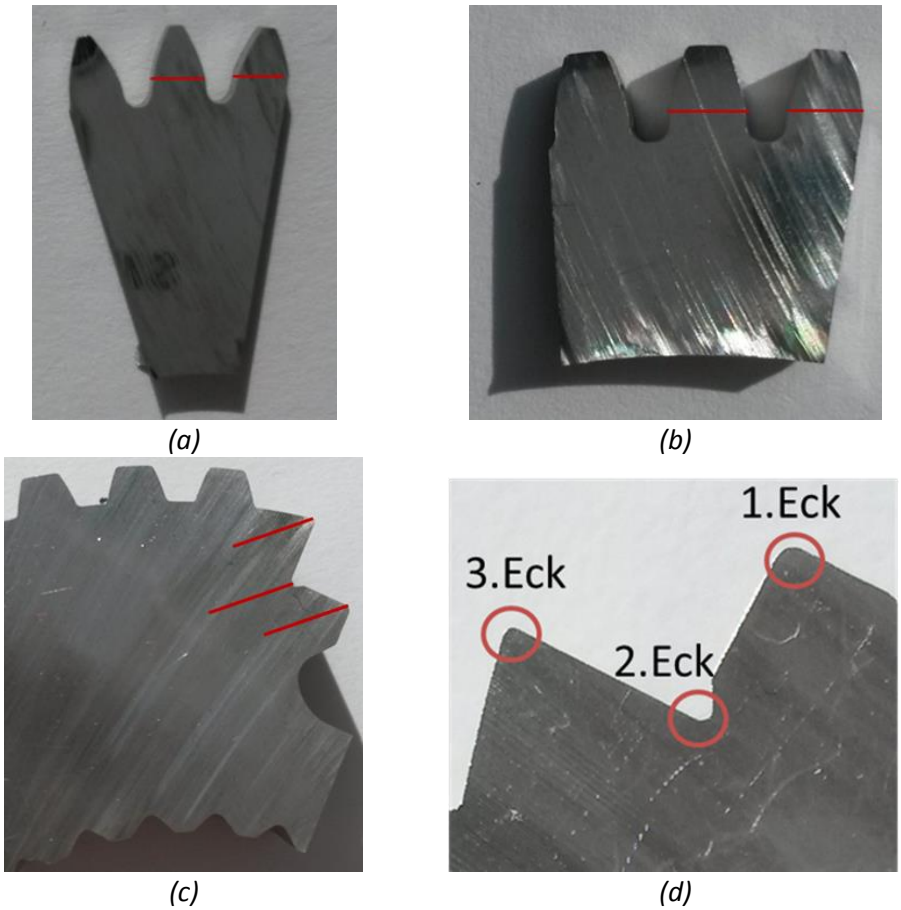



*Abb.12) Messpositionen der 3 aufgekohlten Proben: (a) gasaufgekohltes Zahnrad, 0.85Mo; (b) niederdruckaufgekohltes Zahnrad, CrA; (c) niederdruckaufgekohlte Synchronnabe, CrM, (d) Kennzeichnung der 3 unterschiedlichen Messpositionen der Synchronnabe*

Für alle Messungen wurden die Laserparameter aus *Tab.4* verwendet, die im Zuge der Optimierung der Standardmessungen ermittelt wurden. Das Messraster und die Größe des Messbereichs mussten an die jeweilige Probengeometrie der unterschiedlichen Produktionsstücke angepasst werden und sind in *Tab. 5-7* angeführt. Dabei wurde analog zur Standardmessung in *Kapitel 3.4.3* ein Linienmuster mit 300 Laserschüssen/Linie gewählt. Da die Proben nach dem Schneiden bereits eine ebene Oberfläche aufwiesen und nicht zusätzlich geschliffen und poliert werden mussten, konnte die Preablation auf einen Laserdurchgang pro Messraster reduziert werden.

*Tab.5) Messparameter für das niederdruckaufgekohlte Zahnrad (CrA)*

| | **1.Messposition** | **2. Messposition** |
|---|---|---|
| Messbereich [$mm^2$] | 3,06 x 0,3 | 3,06 x 0,3 |
| Anzahl der Linien | 35 | 35 |
| Laserschüsse pro Linie | 300 | 300 |
| Messgeschwindigkeit [mm/s] | 0,0101 | 0,0101 |
| Anzahl der Messdurchgänge | 3 | 3 |
| **Preablation** | | |
| Laserschüsse pro Linie | 103 | 103 |
| Messgeschwindigkeit [mm/s] | 0,03 | 0,03 |

*Tab.6) Messparameter für das gasaufgekohlte Zahnrad (0.85Mo)*

| | **1. Messposition** | **2. Messposition** |
|---|---|---|
| Messbereich [$mm^2$] | 2,45 x 0,2 | 2,45 x 0,2 |
| Anzahl der Linien | 30 | 30 |
| Laserschüsse pro Linie | 300 | 300 |
| Messgeschwindigkeit [mm/s] | 0,0067 | 0,0067 |
| Anzahl der Messdurchgänge | 3 | 3 |
| **Preablation** | | |
| Laserschüsse pro Linie | 103 | 103 |
| Messgeschwindigkeit [mm/s] | 0,02 | 0,02 |

*Tab.7) Messparameter für die niederdruckaufgekohlte Synchronnabe (CrM)*

| | **1.Eck** | **2.Eck** | **3.Eck** |
|---|---|---|---|
| Messbereich [$mm^2$] | 2,45 x 0,2 | 2,49 x 0,2 | 2,45 x 0,15 |
| Anzahl der Linien | 30 | 30 | 30 |
| Laserschüsse pro Linie | 300 | 300 | 300 |
| Messgeschwindigkeit [mm/s] | 0,0067 | 0,0067 | 0,0052 |
| Anzahl der Messdurchgänge | 3 | 3 | 3 |
| **Preablation** | | | |
| Laserschüsse pro Linie | 103 | 103 | 103 |
| Messgeschwindigkeit [mm/s] | 0,02 | 0,02 | 0,015 |

# 4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aller durchgeführten Versuche präsentiert und diskutiert.
Im ersten bzw. zweiten Abschnitt werden die Ergebnisse der Probencharakterisierung und die erstellten Kalibrationsgeraden der drei Standardreihen eingehend besprochen.
Im dritten Abschnitt dieses Kapitels werden die quantifizierten C-Profile, die Mikrohärteprofile und die metallographischen Untersuchungen der gas- und niederdruckaufgekohlten Proben der Firma Miba Sinter Austria diskutiert und miteinander verglichen.

## 4.1 Charakterisierung der Standards

### 4.1.1 Gründichte der Presslinge

Nach dem Pressen der gemischten Pulver wurde die Gründichte der Proben berechnet. Die Ergebnisse der Gründichtebestimmung sind in *Abb.13* graphisch dargestellt.

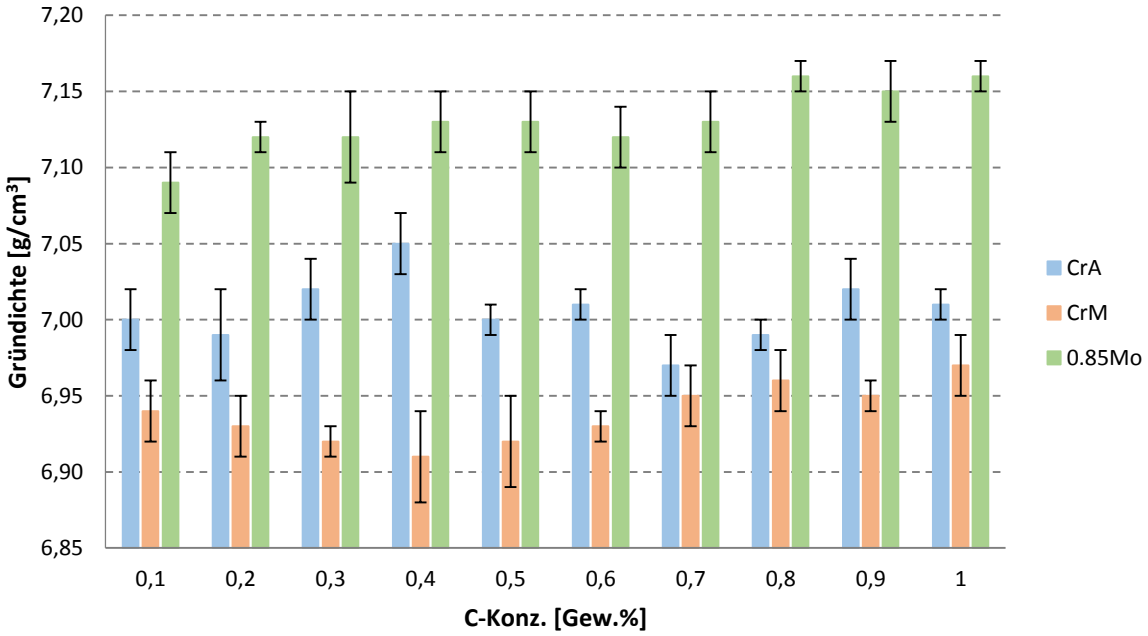



*Abb.13) Gründichte der Presslinge (n=6 pro Probe)*
*Gepresst mit 600 MPa, Matrizenschmierung*

Grundsätzlich hängt die Dichte im gepressten Zustand bei gegebenem Pressdruck hauptsächlich von der Zusammensetzung der Pulvermischung ab. Aus *Abb.13* geht hervor, dass die 0.85Mo-Standardreihe die höchsten Dichtewerte aufweist, während die Proben der Sorte CrM die niedrigsten Dichtewerte aufweisen. Die hohen Dichtewerte der 0.85Mo-Reihe sind auf das Legierungselement Molybdän zurückzuführen. Niedrige Gehalte an Mo bewirken nur geringe Mischkristallverfestigung der vorlegierten Pulverpartikel [33]. Dadurch ist jedes einzelne Partikel so weich, dass mit relativ geringen Pressdrücken hohe Gründichten erreicht werden. Die Gründichtewerte der CrM- und CrA-

Reihe liegen deutlich niedriger, was auf eine schlechtere Verpressbarkeit der Proben durch Mischkristallverfestigung mit Chrom als Legierungselement zurückzuführen ist, wobei zu berücksichtigen ist, dass 1 Masse% Cr in Atom% fast doppelt so viel ergibt wie 1 Masse% Mo, und für die Mischkristallverfestigung zählt der Gehalt in Atom%. Auffällig ist, dass die Ergebnisse relativ großen Schwankungen unterworfen sind und sich die Gründichten aller 3 Standardreihen bei steigendem C-Gehalt nicht signifikant ändern. Die Gründichtebestimmung wurde über händisches Abmessen und mit der Annahme einer perfekten Quadergeometrie der Proben durchgeführt. Dadurch sind die Ergebnisse immer mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Die Ergebnisse aller Dichtemessungen aus Kapitel *4.1.1, 4.1.2* und *4.1.3* sind im *Anhang* tabellarisch (*Tab.10*, *Tab.11* und *Tab.12*) aufgelistet.

### 4.1.2 Sinterdichte (volumetrisch) der Standards

Die Sinterdichte wurde auf 2 unterschiedliche Arten - volumetrisch und über die Auftriebsmethode nach Archimedes - bestimmt. Die volumetrische Dichtebestimmung wurde analog zur Gründichtebestimmung durchgeführt. Folglich sind die resultierenden Messergebnisse ebenfalls mit einem relativ großen Fehler behaftet, dessen Ursprung in der Art der Berechnung (Annahme einer perfekten Quadergeometrie der Proben) liegt. Bei der Sinterung ist immer ein gewisser Verzug der Probengeometrie zu erwarten. Diese große Fehleranfälligkeit der Dichtebestimmung äußert sich hier sogar in einem Absinken der Probendichte nach der Sinterung, die aber außer in speziellen Ausnahmefällen beim Sintervorgang immer steigen muss.

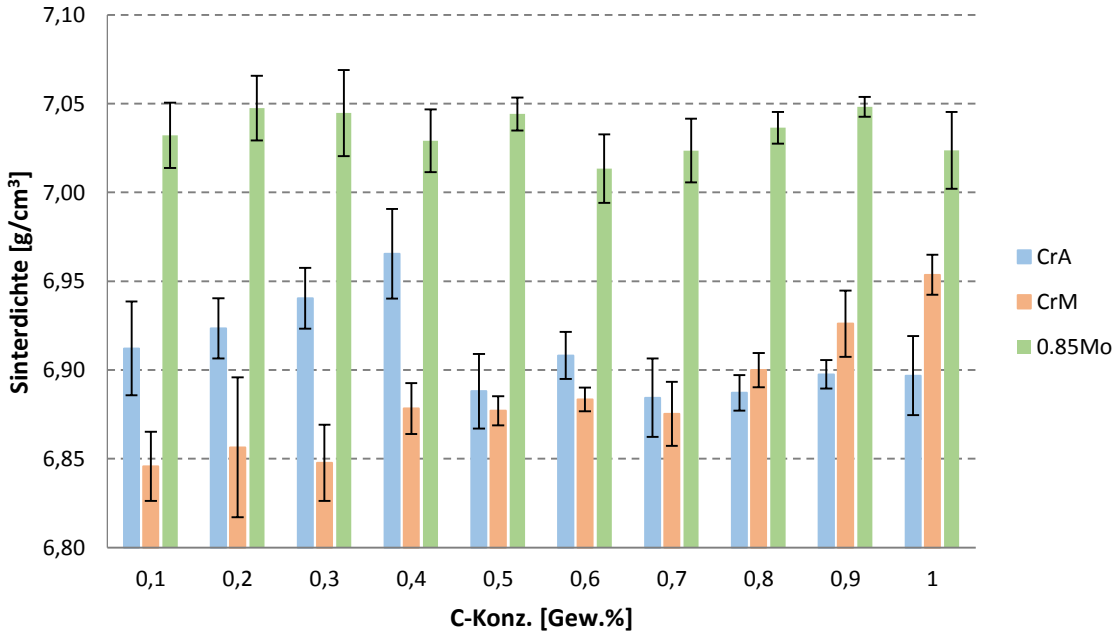



*Abb.14) volumetrisch bestimmte Sinterdichte der Standards (n=6 pro Probe)*
*Gepresst mit 600 MPa, gesintert 30 min bei 1150°C in $N_2$*

Die Sinterdichtewerte zeigen ein ähnliches Bild wie die Gründichtewerte, allerdings scheinen die Sinterdichtewerte der CrA-und CrM-Reihe etwas stärker zu schwanken. Analog zur

Gründichtebestimmung sind die Änderungen der Dichtewerte mit steigendem C-Gehalt jedoch nicht signifikant.

### 4.1.3 Sinterdichte nach Archimedes

Die Dichtebestimmung nach Archimedes ist deutlich präziser als die volumetrische Dichtebestimmung. Das Volumen wird hierbei nicht durch manuelles Abmessen der Proben, sondern durch den statischen Auftrieb des Körpers in Wasser genauer bestimmt. Dadurch verfälschen mögliche Abweichungen der Probengeometrie von der exakten Quaderform (Verzug durch Sintern) die Messwerte nicht. Aus *Abb.15* geht hervor, dass wie bei der Gründichte keine signifikante Änderung der Sinterdichte in Abhängigkeit vom C-Gehalt vorliegt. Die einzige Ausnahme bilden die 2 CrM-Proben mit den höchsten C-Gehalten (CrM9, CrM10). Der sprunghafte Abfall der Sinterdichte dieser beiden Proben ist vermutlich auf die Ausbildung eines martensitischen Gefüges bei der Abkühlung zurückzuführen (siehe *Kap. 4.1.4*). Die martensitischen Umwandlung führt zu einer gewissen Volumenausdehnung und somit zu einem Dichteabfall (wobei hier zu beachten ist, dass sich die Porosität nicht ändert). Darüber hinaus wird im Vergleich zur volumetrischen Dichtebestimmung der Unterschied zwischen den 3 Standardreihen untereinander deutlicher. Um eine Wasseraufnahme der offenporigen Proben während der Messung zu verhindern, musste auf eine sorgfältige Imprägnierung der Proben geachtet werden.

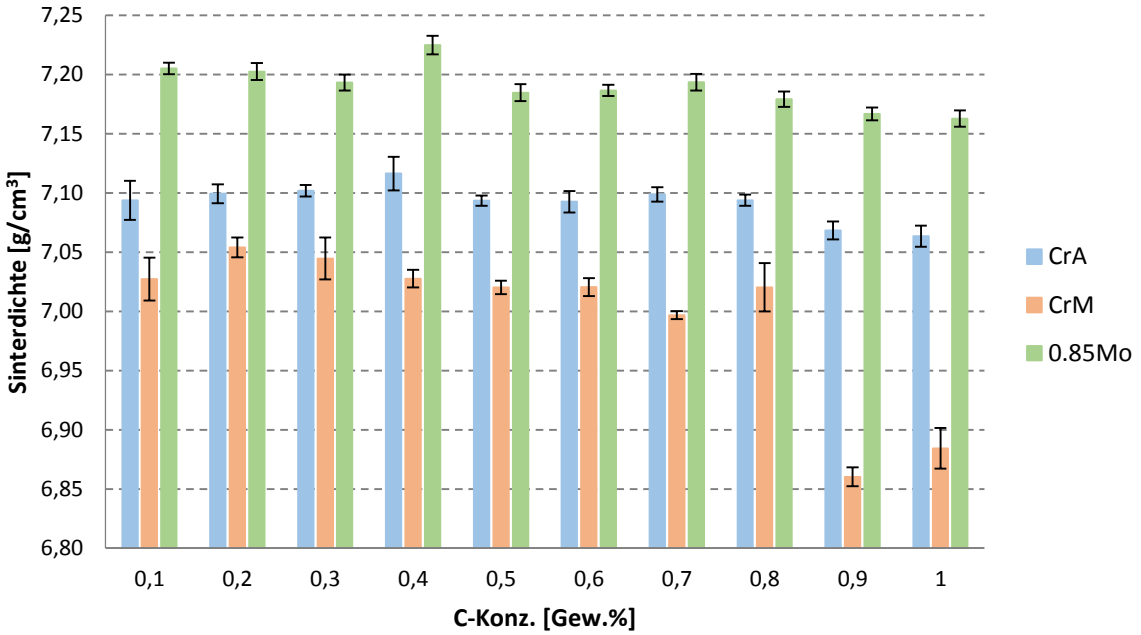
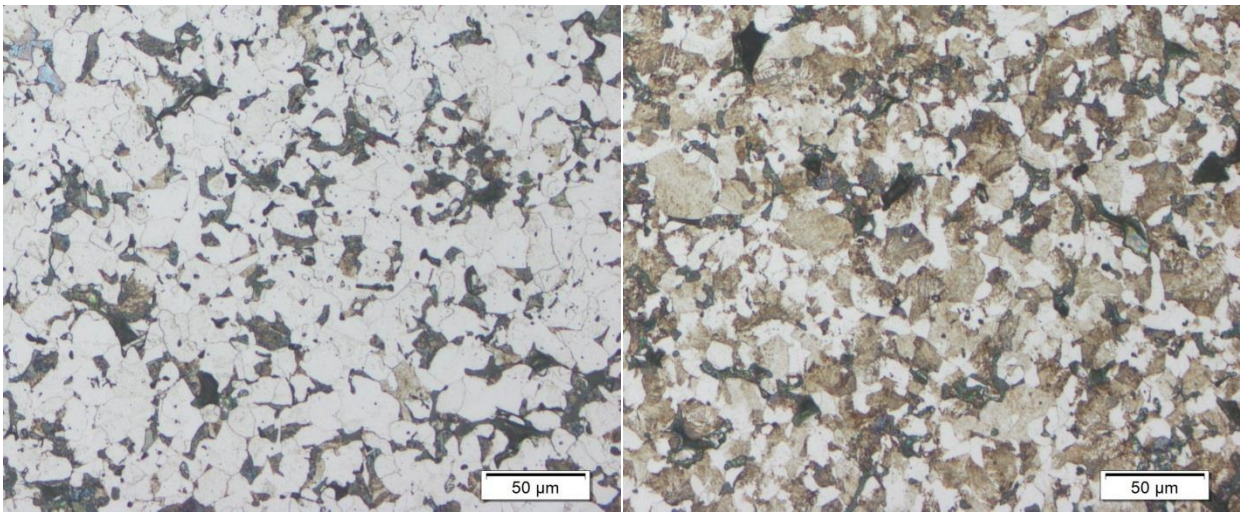



*Abb.15) Sinterdichte nach Archimedes der Standards (n=6 pro Probe) Gepresst mit 600 MPa, gesintert 30 min bei 1150°C in $N_2$*

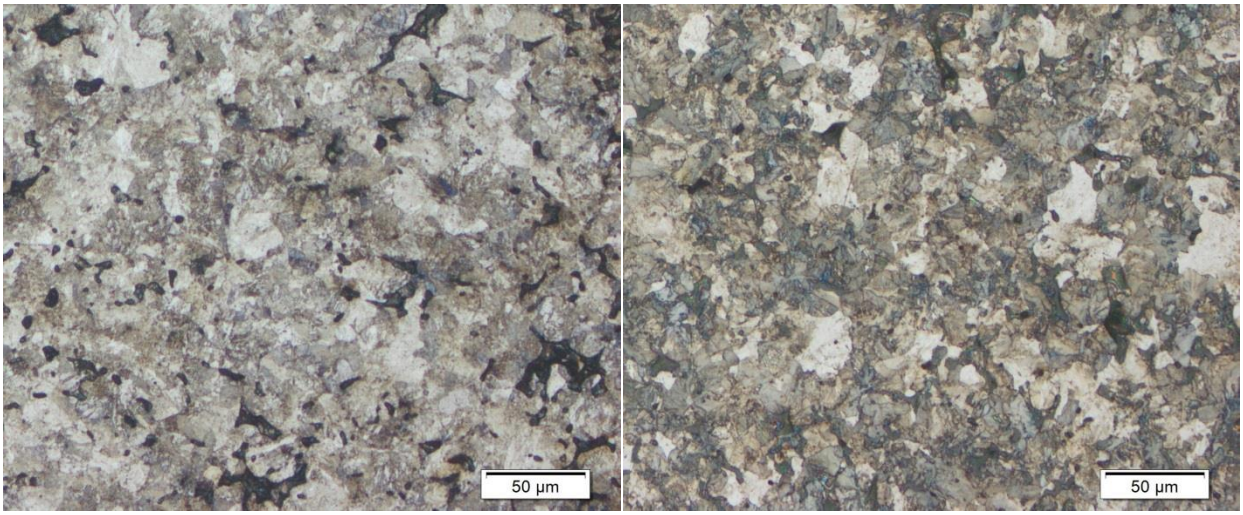
### 4.1.4 Metallographie

Durch lichtmikroskopische Untersuchungen der geätzten Schliffe konnte die Veränderung des Stahlgefüges mit unterschiedlichen C-Gehalten dargestellt werden. Im Folgenden werden 4 Gefügebilder je Stahlsorte mit unterschiedlichen C-Gehalten dargestellt. Diese Bilder sind nur ein kleiner Ausschnitt aus den durchgeführten metallographischen Untersuchungen und sollen an dieser Stelle als Beispiele für die Durchführung der Gefügeanalyse dienen. Im *Anhang* (siehe *Abb. 35*, *Abb.36* und *Abb.37*) sind die Gefügebilder aller 30 Proben in 2 unterschiedlichen Vergrößerungen angeführt.

In *Abb.16* sind die Schliffbilder der CrA-Reihe zu sehen. In *(a)* und *(b)* ist das typische Gefüge eines untereutektoiden Stahls zu erkennen: Diese weisen bei Raumtemperatur ein perlitisches Grundgefüge mit Ferritkörnern auf. Bei den dunklen (grauen bzw. braunen) Bereichen des Gefüges handelt es sich um Perlit. Dieser ist ein lamellar angeordneter, eutektoider Gefügebestandteil des Stahls, der als Phasengemisch aus nebeneinanderliegenden Ferrit– und Zementitlamellen auftritt. Die feinen Zementitlamellen im Perlit sind lichtmikroskopisch nur schwer aufzulösen und erscheinen deshalb oft einfarbig. Bei den weißen Bereichen im Gefüge handelt es sich um C-armen Ferrit. Da Probe CrA4 über eine höhere Kohlenstoffkonzentration verfügt als CrA2, ist im Gefüge auch ein deutlich höherer Perlitanteil zu erkennen. Bei untereutektoiden (und unlegierten) Stählen lässt sich über das Gefüge der C-Gehalt der vorliegenden Probe grob abschätzen. Bei übereutektoiden Stählen ist das allerdings deutlich schwerer, weil sich dort der zusätzliche C als Korngrenzenzementit ausscheidet.




*(a)* *(b)*



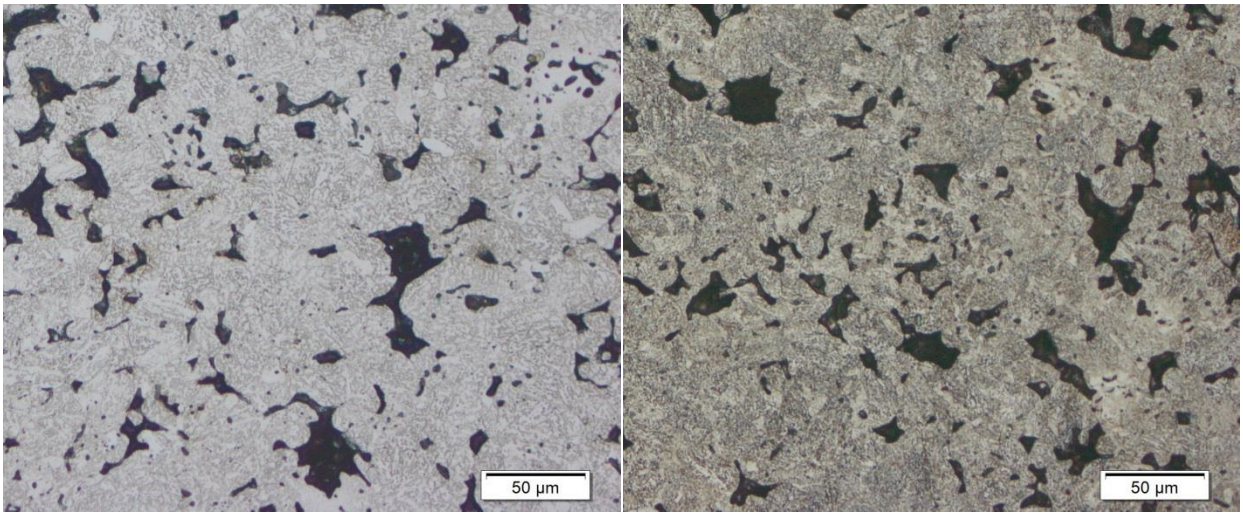

*(c)* *(d)*

*Abb.16) (a) CrA2; (b) CrA4; (c) CrA8; (d) CrA10; in 200-facher Vergrößerung*
*Gepresst mit 600 MPa, gesintert 30 min bei 1150°C in $N_2$, Sinterzustand*

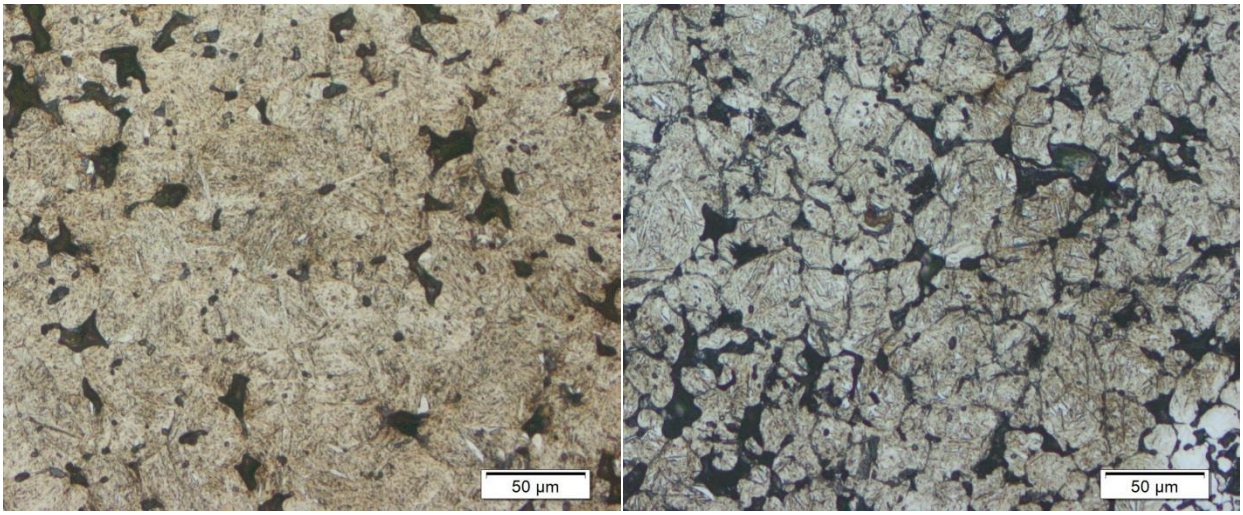
Die beiden Bilder *(c)* und *(d)* in *Abb.16* zeigen die Proben mit 0,8 Gew.% bzw. 1 Gew.% eingewogenen Kohlenstoff. Laut den Ergebnissen der Verbrennungsanalyse (*Kap. 4.1.6*) liegen die C-Konzentrationen aller Proben nach dem Sintern deutlich niedriger als die eingewogenen C-Konz. Beispielsweise verfügt Probe CrA8 nach der Wärmebehandlung nur noch über einen $C_{real}$-Gehalt von 0,714 Gew.%. Gemäß dem Fe-C-Diagramm sind alle (unlegierten) Stähle mit einem C-Gehalt von weniger als 0,8 Gew.% untereutektoid. Bei genauer Betrachtung des Gefüges von Probe CrA8 (*Abb.16, c*) sind jedoch keine weißen, ferritischen Bereiche mehr zu erkennen, die auf einen untereutekoiden Stahl hinweisen. Grund dafür ist die Beeinflussung des γ-α-Umwandlungsverhaltens (Perliteutektoid) durch die Legierungselemente im Stahl. Das Fe-C-Diagramm gilt streng genommen nur für unlegierte Stähle („Kohlenstoffstähle“) und ändert sich entsprechend den zugesetzten Legierungselementen. Chrom, welches sowohl im Legierungspulver CrA als auch CrM vorkommt, fungiert im Stahl als ferritstabilisierendes Element, das die Eutektoidtemperatur erhöht und den C-Gehalt des Eutektoids herabsetzt, indem das Austenitgebiet 'eingeschnürt' wird. Das Element Mo, welches in den beiden Legierungspulvern CrM und 0.85Mo enthalten ist, fungiert ebenfalls als Ferritstabilisator. Je höher der Anteil der stabilisierenden Legierungselemente im Stahl, desto stärker wird das γ-α-Umwandlungsverhaltens der jeweilige Legierung beeinflusst. Dieses Phänomen lässt Stähle mit (rein) perlitischem (eutektoidem) Gefüge entstehen, obwohl ihr C-Gehalt unter 0,8 Gew.% liegt. Infolgedessen ist das Fehlen der weißen, ferritischen Bereiche in *Abb.16 (c)* trotz eines $C_{real}$-Gehalts der Probe CrA von nur 0,714 Gew.% vermutlich auf die Verschiebung des Perliteutektoids zu kleineren C-Gehalten zurückzuführen. Das Gefüge der Probe CrA10 in *Abb.16 (d)* ist (entsprechend dem Fe-C-Diagramm) mit einem $C_{real}$-Gehalt von 0,902 Gew% einem übereutektoiden Erscheinungsbild zuzuordnen. Das typische Gefüge eines übereutektoiden Stahls besteht aus Perlitkörnern (dunkel) und an den Korngrenzen ausgeschiedenem, weißem Zementit (Sekundärzementit). Bei genauer Betrachtung der Lichtbildaufnahme von CrA10 mit 1000-facher Vergrößerung (*Anhang, Abb.35*) ist der weiße Korngrenzenzementit teilweise erkennbar.

Bei der metallographischen Untersuchung der Stahlsorte CrM kommt die Beeinflussung des γ-α-Umwandlungsverhaltens durch den höheren Legierungsanteil noch deutlicher zum Ausdruck. In *Abb.17 (a)* sind trotz des geringen C-Anteils (0,152 Gew.%) nur noch vereinzelt ferritische Bereiche sichtbar. In *(b)* ist bereits kein voreutektoid ausgeschiedener Ferrit mehr eindeutig zu erkennen. Außerdem hat sich im Vergleich zur CrA-Reihe kein charakteristisches Perlitgefüge ausgebildet. Vermutlich hat die Abkühlgeschwindigkeit beim Sintern ausgereicht, um ein zumindest teilweise bainitisches Gefüge zu bilden. Bainit besteht ebenso wie Perlit aus den Phasen Ferrit und Zementit. Die 2 Hauptformen des Bainits sind der untere und der obere Bainit, die sich stark in ihrer Morphologie unterscheiden. Im Fall der CrM-Proben könnte sich unterer Bainit gebildet haben. Dieser zeichnet sich durch eine relativ feinnadelige Struktur, ähnlich der martensitischen Morphologie, aus. In *Abb.17* (*a, b*) könnte eine Mischung aus Perlit und unterem Bainit oder nur unterer Bainit vorliegen. Bei steigendem C-Gehalt kommt die nadelförmige Gefügestruktur noch deutlicher zum Ausdruck. Dies liegt daran, dass Kohlenstoff der wesentliche Einflussfaktor bezüglich der Bainitmorphologie ist. Bei steigendem Kohlenstoffgehalt kommt das Breitenwachstum der Bainitnadeln wegen der erschwerten Kohlenstoffdiffusion früher zum Erliegen, und die Bainitnadeln bilden sich dünner und zahlreicher aus.[34] Die beiden Bilder *(c, d)* in *Abb. 17* zeigen ein martensitisches Gefüge. Bei Berücksichtigung der Mikrohärtewerte (siehe *Kap. 4.1.5*) bildete sich ab einem nominellen C-Gehalt von 0,7 Gew.% Martensit.

Bei Stahlsorte 0.85Mo konnten ähnliche Beobachtungen gemacht werden wie bei der CrM-Reihe. Wie aus *Abb.18 (b)* hervorgeht, sind bereits ab einem $C_{real}$-Gehalt von 0,357 Gew.% keine ferritischen Bereiche mehr eindeutig erkennbar. Außerdem hat sich kein charakteristisches Perlitgefüge ausgebildet. Es handelt sich in allen 4 Gefügebildern um oberen Bainit. Dieser zeichnet sich typischerweise durch eine grobnadelige Struktur aus. Es könnte sich eine Mischung aus oberem Bainit und Perlit oder nur oberer Bainit gebildet haben. Beim Vergleich von *Abb.17 (a, b)* und *Abb.18* wird deutlich, dass die Erscheinungsformen des Bainits sehr unterschiedlich sein können.

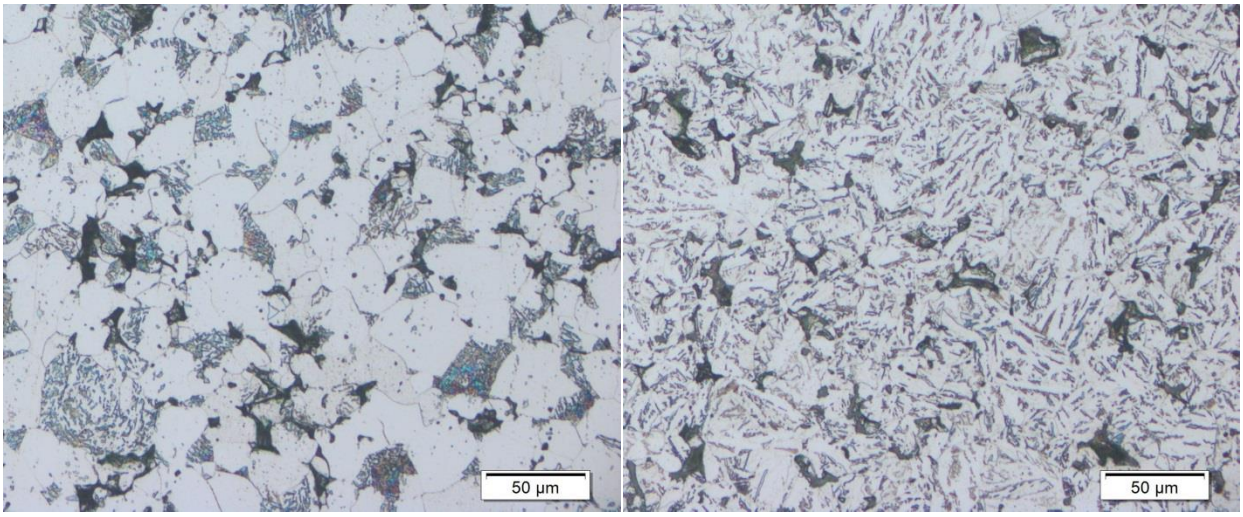



*(a)* *(b)*

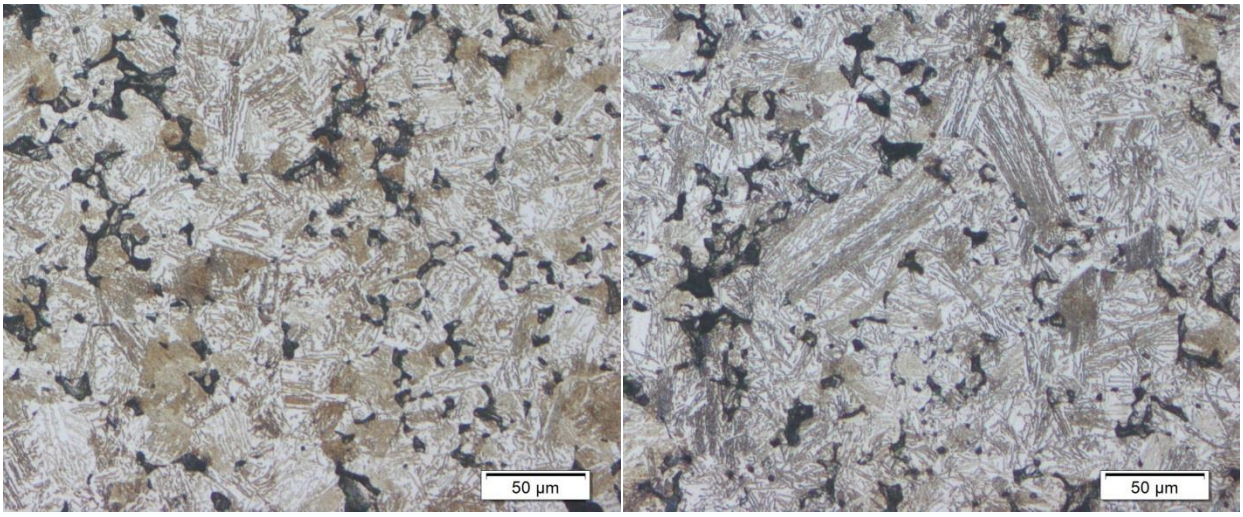



*(c)* *(d)*

*Abb.17) (a) CrM2 x200; (b) CrM4 x200;(c) CrM7 x200; (d) CrM10 x200*
*Gepresst mit 600 MPa, gesintert 30 min bei 1150°C in $N_2$, Sinterzustand*




*(a)* *(b)*




*(c)* *(d)*

*Abb.18) (a) 0.85Mo2 x200; (b) 0.85Mo4 x200; (c) 0.85Mo8 x200; (d) 0.85Mo10 x200*
*Gepresst mit 600 MPa, gesintert 30 min bei 1150°C in $N_2$, Sinterzustand*

### 4.1.5 Mikrohärte

Die Mikrohärtewerte HV0,1 der 3 Standardreihen wurden im Kern der Proben gemessen und sind in *Abb.19* graphisch dargestellt. Dabei ist bei allen Versuchsreihen wie erwartet eine Erhöhung der Härtewerte mit zunehmenden C-Gehalt zu verzeichnen. Die Stahlsorte CrM weist die höchsten Härtewerte der 3 Stahlsorten auf, während die beiden Legierungspulver CrA und 0.85Mo in einem ähnlichen Bereich liegen. Der sprunghafte Mikrohärteanstieg der CrM-Reihe ab einem $C_{nom}$-Gehalt von 0,7 Gew.% ist auf die Ausbildung eines martensitischen Gefüges beim Abkühlen der Proben zurückzuführen (siehe *Anhang, Abb.36*). In Anbetracht dieser Ergebnisse wäre eine deutliche Dichteabnahme (siehe *4.1.2*) der CrM-Reihe bereits ab 0,7 Gew.% $C_{nom}$ zu erwarten gewesen. Die Diskrepanz zwischen diesen beiden Ergebnissen lässt sich nicht genau erklären. Die Schwankungen der Mikrohärtewerte der CrM Proben ab einem $C_{nom}$-Gehalt von 0,7–1,0 Gew.% sind nicht signifikant. In *Abb.20* sind zusätzlich die Mikrohärtewerte der 3 Standardproben gegen den realen C-Gehalt (siehe *Kap. 4.1.6*) aufgetragen. Die Mikrohärtewerte sind in *Tab.13* im Anhang zu finden. Die Anzahl der durchgeführten Messungen variierte im Bereich zwischen 8 – 10 Messungen.

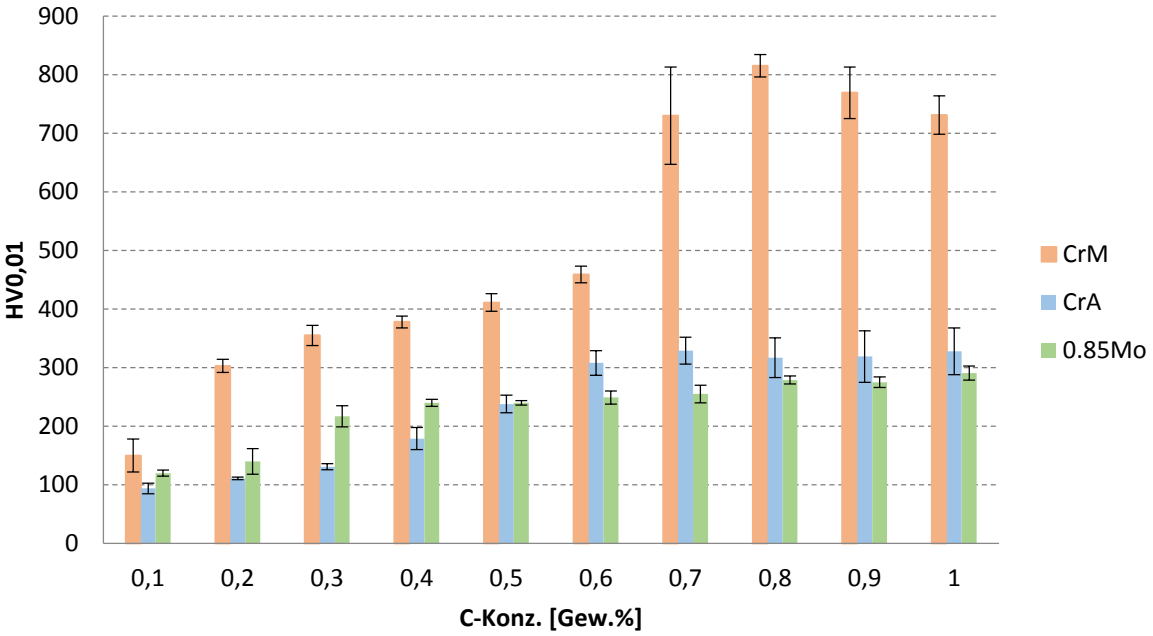



*Abb.19) Mikrohärte der Standardproben, $C_{nom}$-Gehalt als Sollwert angegeben*
*Gepresst mit 600 MPa, gesintert 30 min bei 1150°C in $N_2$, Sinterzustand*

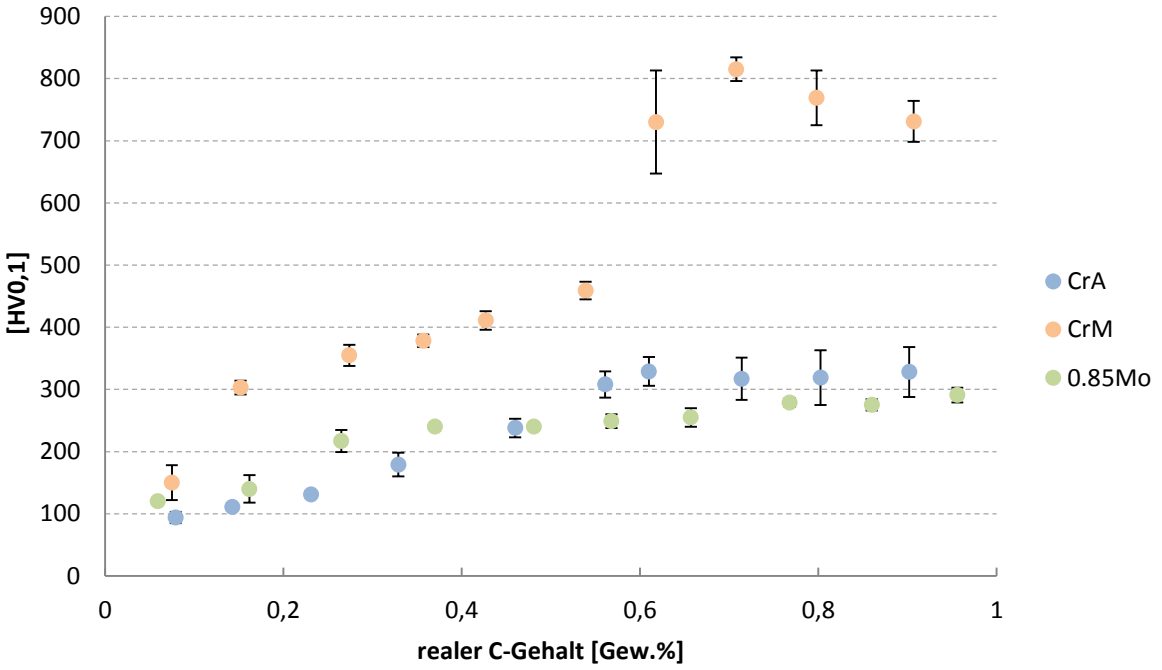



*Abb.20) Mikrohärte der Standardproben, $C_{real}$-Gehalt als Sollwert angegeben Gepresst mit 600 MPa, gesintert 30 min bei 1150°C in $N_2$, Sinterzustand*

### 4.1.6 Bestimmung des C-Gehalts (Verbrennungsanalyse)

Die Ergebnisse der Verbrennungsanalyse sind in *Abb.21* als Säulendiagramm dargestellt. Da die gemessenen C-Gehalte die Basis für alle weiteren analytischen Messungen darstellen, sind die Ergebnisse für eine bessere Übersicht zusätzlich in *Tab.8* zusammengefasst. Bei den gemessenen C-Werten ist ein relativer C-Verlust im Bereich von 5-25 % im Vergleich zu den eingewogenen C-Gehalten festzustellen. Bei niedrigeren C-Gehalten ist der prozentuelle C-Verlust ungefähr doppelt so groß wie bei höheren C-Gehalten. Dieser Trend ist bei allen 3 Standardreihen ähnlich. Der C-Verlust beim Sintern ist unerwünscht und entsteht durch carbothermische Reduktion von Metalloxiden in und am Stahl während der Wärmebehandlung. Wie in *Kap. 3.1.3* bereits besprochen, ist der relativ hohe C-Verlust der Proben systemimmanent und auf den natürlichen Sauerstoffgehalt der Ausgangspulver zurückzuführen, der bei den Cr-vorlegierten Pulvern tendenziell höher liegt als bei den Mo-vorlegierten (oder auch Reineisen). Im Folgenden werden für alle weiteren Messungen die in *Tab.8* angegebenen Werte als wahre C-Gehalte der Stahlproben herangezogen.

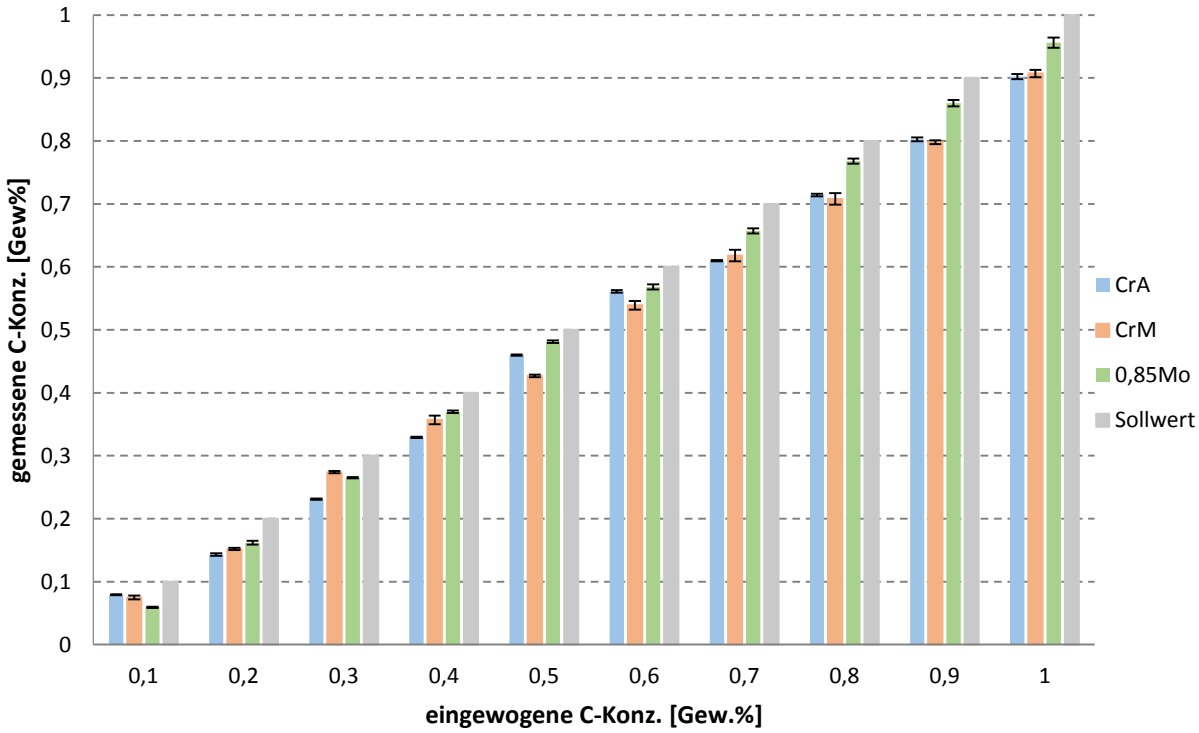



*Abb.21) $C_{real}$-Gehalt (LECO) der Standards (n=3 pro Probe) gegen Sollwert ($C_{nom}$-Gehalt)*

*Tab.8) Ergebnisse der Verbrennungsanalyse (C-LECO)*

| | CrA | | CrM | | 0,85Mo | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C-Gehalt Sollwert [Gew.% C] | C-Gehalt Istwert [Gew.% C] | STABW [±Gew.% C] | C-Gehalt Istwert [Gew.% C] | STABW [±Gew.% C] | C-Gehalt Istwert [Gew.% C] | STABW [±Gew.% C] |
| 0,1 | 0,079 | 0,001 | 0,075 | 0,003 | 0,059 | 0,001 |
| 0,2 | 0,143 | 0,002 | 0,152 | 0,002 | 0,162 | 0,003 |
| 0,3 | 0,231 | 0,001 | 0,274 | 0,002 | 0,265 | 0,001 |
| 0,4 | 0,329 | 0,001 | 0,357 | 0,007 | 0,370 | 0,002 |
| 0,5 | 0,460 | 0,001 | 0,427 | 0,002 | 0,481 | 0,002 |
| 0,6 | 0,561 | 0,002 | 0,539 | 0,007 | 0,568 | 0,004 |
| 0,7 | 0,610 | 0,001 | 0,618 | 0,009 | 0,657 | 0,004 |
| 0,8 | 0,714 | 0,002 | 0,708 | 0,009 | 0,768 | 0,004 |
| 0,9 | 0,802 | 0,003 | 0,798 | 0,003 | 0,860 | 0,005 |
| 1,0 | 0,902 | 0,004 | 0,907 | 0,006 | 0,956 | 0,008 |

## 4.2 Erstellen einer LIBS Kalibration

Für die untersuchten Standards im Konzentrationsbereich zwischen 0,059 und 0,956 Gew.% C (siehe *Tab.8*) konnte eine Zunahme des C-Signals mit steigendem C-Gehalt beobachtet werden. Speziell bei den Proben mit den niedrigsten C-Gehalten bewegt man sich jedoch sehr nahe an der Nachweisgrenze. Um die Messungen der 3 Standardreihen untereinander vergleichbar zu machen und eventuell vorkommende lokale Inhomogenitäten (z.B. Poren) beim Messen auszugleichen, wurden die Intensitäten des C-Peaks (bei 193 nm) bei jeder durchgeführten Messung auf das Fe-Signal bei 200 nm normiert. Außerdem könnte auf diese Weise gezeigt werden, ob eventuell auftretende Matrixeffekte durch die Normalisierung ausgeglichen werden können. Im vorliegenden Fall lieferten die (nicht normalisierten) Rohdaten keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zu den normalisierten Werten, d.h. der Poreneinfluss scheint gering zu sein. Für die Standards bei mittleren C-Gehalten (0,5-0,6 Gew.% C) wurden gut reproduzierbare Ergebnisse der Intensitäten erhalten. Die relative Standardabweichung (RSD) in diesem Bereich der Kalibrationsgeraden beträgt ca. 10 %. Diese RSD sowie die erhaltenen Bestimmtheitsmaße der 3 Kalibrationsgeraden sind für diese Art der feststoffanalytischen Methode gute Werte. Die laterale Auflösung des Verfahrens ist bedingt durch den Durchmesser des Laserstrahls und beträgt 100 µm.
Auf Basis der gemessenen Kalibrationsstandards wurde für jede der 3 Stahlsorten eine univariate Kalibration erstellt. Dabei wurden die als wahr angenommen C-Konzentrationen der Standards (siehe *Kapitel 4.1.6*) mit den gemessenen Intensitäten der C-Peaks verglichen und graphisch dargestellt (*Abb.22*). Außerdem sind die erhaltenen Achsenabschnitte und Steigungen der 3 Kalibrationsfunktionen in *Tab.9* zusammengefasst. Es konnte für jede der 3 Stahlsorten ein annähernd linearer Zusammenhang gefunden werden. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass alle 3 Kalibrationsgeraden eine ähnliche Steigung und ähnlichen Achsenabschnitt aufweisen und sich bei Berücksichtigung der entsprechenden Streubereiche nicht signifikant voneinander unterscheiden. Die Matrixeffekte der unterschiedlichen Legierungselemente dieser 3 Stahlsorten beeinflussen das C-Signal der LIBS-Messung also nur in solcher Weise, dass sie in einem Messfehler resultieren, der kleiner als der statistische Fehler bei der Auswertung ist. Alle 3 Kalibrationsgeraden sind für die C-Bestimmung an Bauteilen dieser Stahlsorten somit verwendbar.

Hauptproblem der Messung ist das schlechte S/N-Verhältnis des C-Signals der gemessenen LIBS-Spektren. Dadurch bewegt man sich im Rahmen der Messungen nahe der Nachweisgrenze (ca. 0,05 Gew.% C) der Methode, wodurch sich ein hoher Fehler der 2. Art ergibt, der tatsächliche C-Signale dem Untergrund zuordnet. Dadurch wird der C-Gehalt in den Proben allgemein unterbestimmt. Durch eine verbesserte LIBS-Ausrüstung könnte das S/N-Verhältnis verbessert werden. Konkret wären dazu ein C-sensitiverer Detektor mit einer höheren Sensorenanzahl zur Signalerhöhung und Verbesserung der Auflösung notwendig.

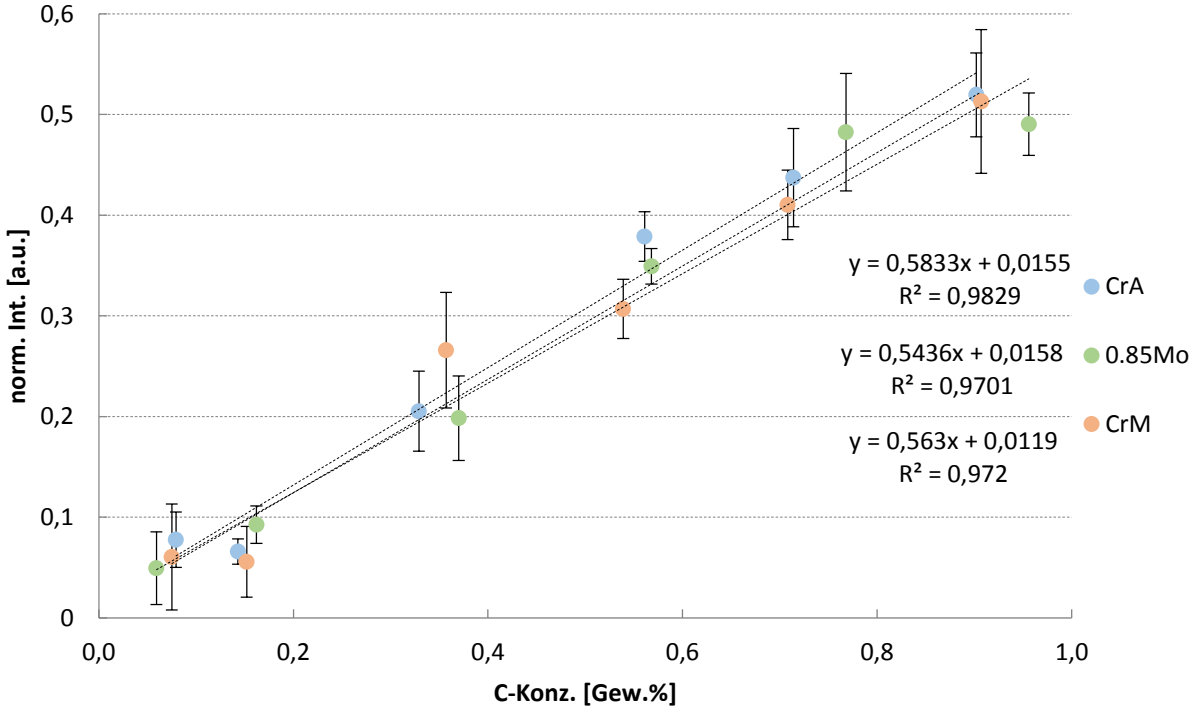



*Abb.22) Kalibrationsgeraden und –funktionen der 3 Standardreihen*

*Tab.9) Achsenabschnitt und Steigung der 3 Kalibrationsgeraden*

| | **CrA** | **CrM** | **0.85Mo** |
|---|---|---|---|
| **Achsenabschnitt [a.u.]** | 0,0155 | 0,0119 | 0,0158 |
| STABW [±a.u.] | 0,002 | 0,025 | 0,034 |
| **Steigung** | 0,583 | 0,563 | 0,543 |
| STABW [±] | 0,0389 | 0,059 | 0,059 |

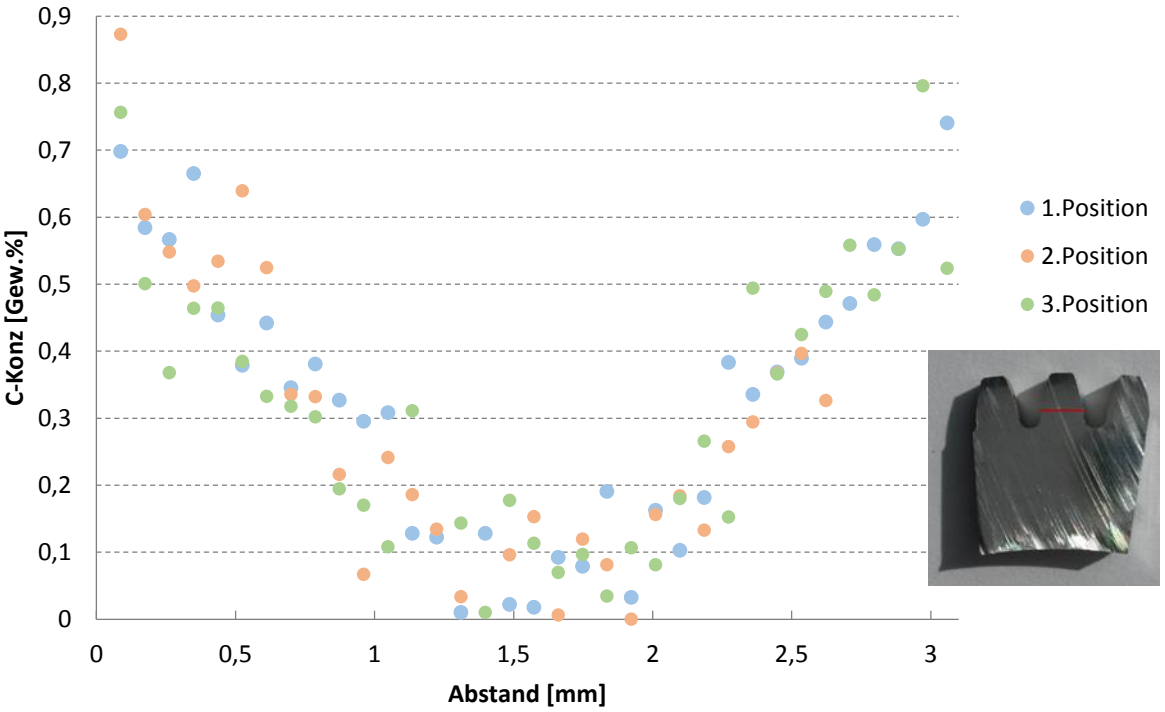
## 4.3 Messungen an den aufgekohlten Proben

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 3 Produktionsteile der Firma Miba Sinter Austria hinsichtlich ihres C-Gehalts an definierten Stellen mittels LIBS untersucht. Zusätzlich wurden Mikrohärteprofile und metallographische Untersuchungen in den gleichen Bereichen durchgeführt und mit den Ergebnissen der LIBS-Messungen verglichen. Bei den Produktionsteilen der Firma handelt es sich wie bereits beschrieben um ein oberflächenverdichtetes und dann gasaufgekohltes Zahnrad der Stahlsorte Astaloy 0.85Mo, ein niederdruckaufgekohltes Zahnrad der Stahlsorte Astaloy CrA und eine niederdruckaufgekohlte Synchronnabe der Stahlsorte Astaloy CrM.

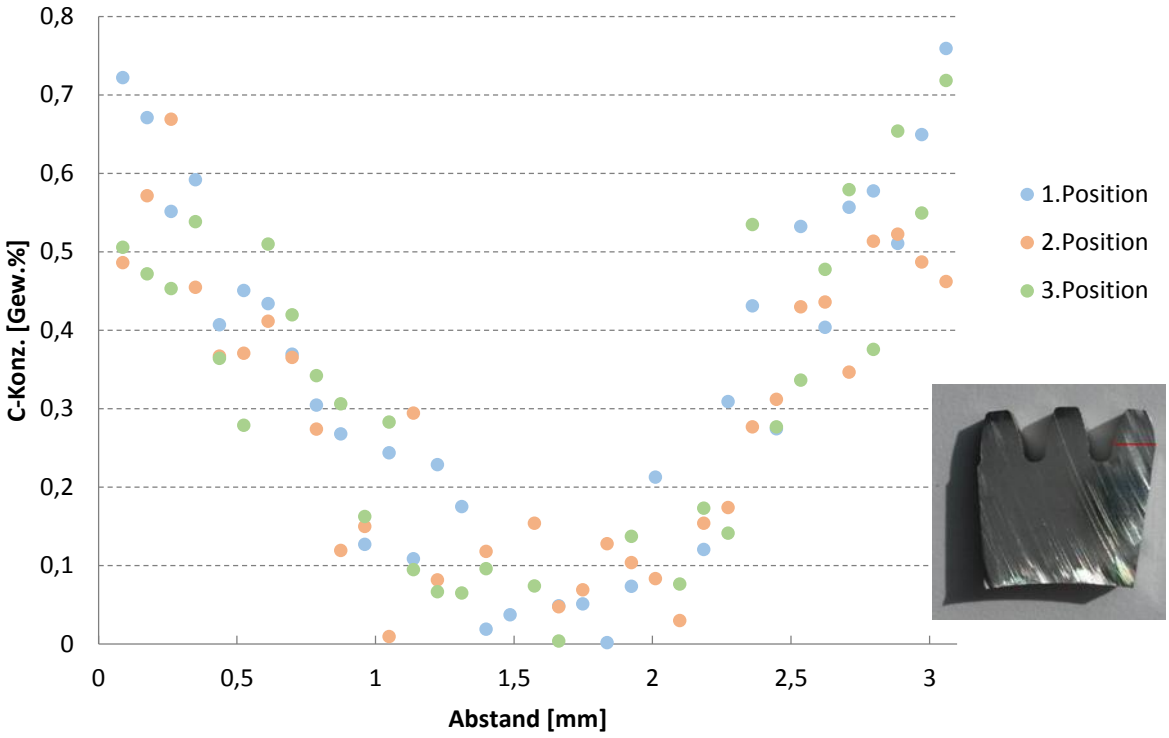
### 4.3.1 Quantifizierung der gemessenen Profile mittels LIBS

Die beiden Zahnräder wurden wie in *Kapitel 3.4.4* beschrieben am Querschnitt von 2 verschiedenen Zähnen gemessen. Die Messungen wurden in Zahnfußnähe von Rand zu Rand durchgeführt. Im Falle der Synchronnabe wurde von 3 verschiedenen Ecken ins Innere der Probe gemessen. Die gemessenen Profile wurden über die entsprechenden Kalibrationsfunktionen quantifiziert und der C-Verlauf vom Rand ins Innere der Probe graphisch dargestellt. In den nachfolgenden Diagrammen (*Abb.23*, *Abb.24* und *Abb.26*) sind jeweils 3 gemessene C-Profile abgebildet, die mit den Positionen 1,2 und 3 gekennzeichnet wurden. Obwohl die Messungen jeweils 3 Mal an der gleichen Stellen (exakt gleiche Zahnfußhöhe) durchgeführt wurden, müssen die einzelnen C-Profile durch den Tiefenabtrag während der Messung unabhängig voneinander betrachtet werden. Man kann davon ausgehen, dass sich der C-Gehalt mit zunehmender Abtragstiefe (lokale Inhomogenitäten z.B. Poren) und durch die Ablation selbst (anfallende Ablationsprodukte) geringfügig ändert. Durch die Art der Durchführung (Akkumulation der Spektren) konnte kein Streubereich für die einzelnen Messpunkte angegeben werden.

Die gemessenen C-Profile des niederdruckaufgekohlten Zahnrades wurden über die Kalibrationsfunktion der CrA-Standardreihe quantifiziert. Die quantifizierten C-Profile sind in *Abb.23* dargestellt, wobei jedem Diagramm 3 Messungen an einem Zahn zugeordnet werden können. Die Messungen zeigen, dass der C-Gehalt vom Rand (zwischen 0,7-0,8% C) ins Innere der Probe kontinuierlich sinkt und ab einem gewissen Abstand vom Rand konstant bleibt. Dieser Trend ist bei allen durchgeführten Messungen an den 2 verschiedenen Zähnen ähnlich. Die 2. Messung am mittleren Zahn (*Abb.23, a*) musste wegen eines technischen Fehlers abgebrochen werden. Die Ergebnisse dieser Messungen stimmen mit der Theorie der Aufkohlung überein und zeigen, dass die Niederdruckaufkohlung ein geeignetes Verfahren darstellt, um den gewünschten C-Verlauf einzustellen. Außerdem entsprechen die erhaltenen Rand-C-Gehalte der Proben in etwa den Herstellerangaben von 0,6-0,8 Gew.% C (für den C-Gehalt der aufgekohlten Randschicht), was als Validierung der Messmethode angesehen werden kann. Die Ergebnisse der Quantifizierung erscheinen auch plausibel, wenn man sie mit den gemessenen Mikrohärteprofilen in *Kap. 4.3.2* vergleicht.




*(a)*



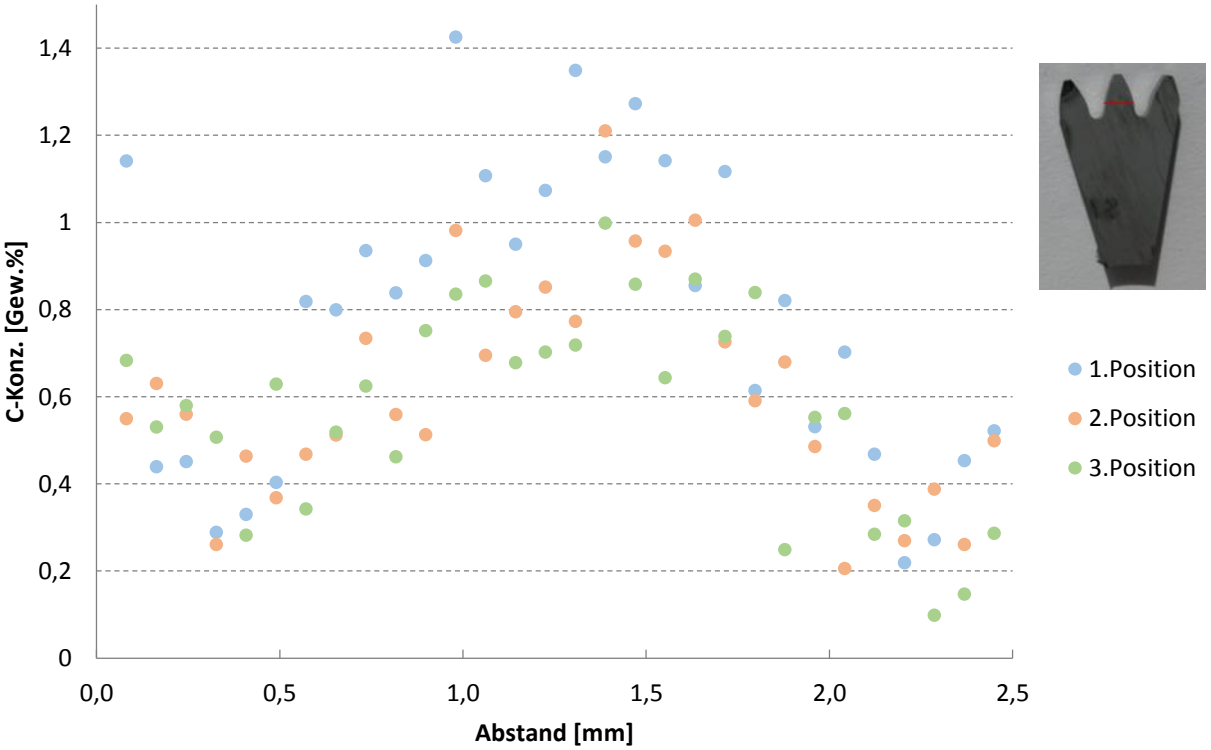

*(b)*

*Abb.23) Quantifizierte C-Profile von 2 unterschiedlichen Zähnen des niederdruckaufgekohlten Zahnrades (CrA)*

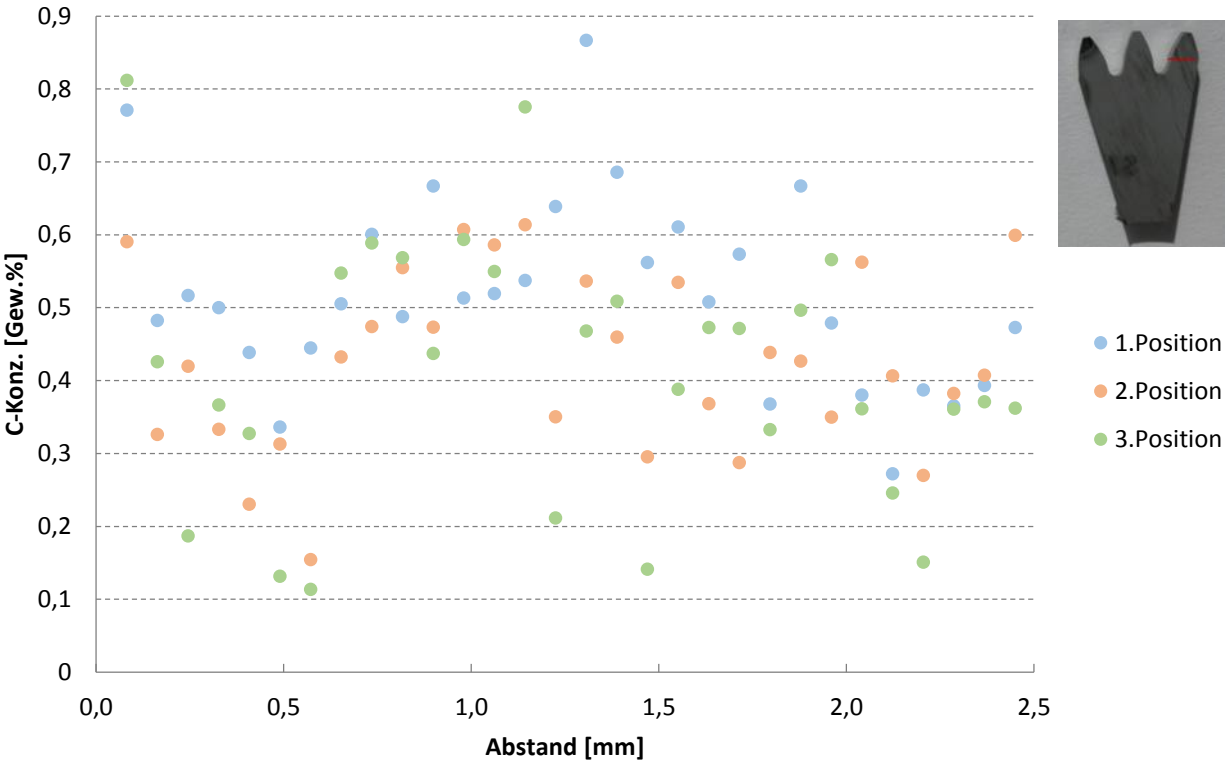
Die Variation der Ergebnisse an den 3 unterschiedlichen Messpositionen kann 2 Ursachen haben. Zum einen können lokale Inhomogenitäten der Probe, wie z.B. Poren, die Messung beeinflussen. Da die einzelnen Messlinien (siehe *Tab.5*) nur einen kleinen Bereich der Probe abdecken, wirken sich

lokale Inhomogenitäten relativ stark auf das Messsignal aus. Der zweite Grund für die Messunterschiede an den unterschiedlichen Messpositionen könnte die Änderung der Probenoberfläche durch die LIBS Messung selbst sein. Während der Messung bilden sich Ablationsprodukte auf der Probenoberfläche, die alle weiteren Messungen beeinflussen.

Analog zum niederdruckaufgekohlten Zahnrad wurden die gemessenen LIBS-Profile des gasaufgekohlten Zahnrades über die Kalibrationsfunktion der gleichen Stahlsorte (0.85Mo) quantifiziert. Die quantifizierten C-Profile sind in *Abb.24* dargestellt, wobei wieder jedem Diagramm 3 Messungen an einem Zahn zugeordnet werden können.




*(a)*




*(b)*

*Abb.24) Quantifizierte C-Profile von 2 unterschiedlichen Zähnen des gasaufgekohlten Zahnrades (0.85Mo)*

Die C-Profile des gasaufgekohlten Zahnrades weisen im Vergleich zum niederdruckaufgekohlten Zahnrad ein gegenläufiges Erscheinungsbild auf. In *Abb.24 (a*) ist deutlich zu erkennen, dass der C-Gehalt im Inneren der Probe ein Maximum aufweist und an den Rändern niedriger zu sein scheint. In *(b)* ist der C-Verlauf etwas diffuser, aber es ist ein ähnlicher Trend erkennbar. Der Grund für die sehr hohen C-Gehalte im Inneren der Probe ist vermutlich auf das Abschrecken der Proben im Härteöl zurückzuführen. Wegen unzureichender Reinigung könnten sich Spuren des Härteöls im Inneren von Poren der Probe befinden, die das C-Signal beeinflussen. Die Zahnflanken des Zahnrades wurden oberflächenverdichtet, während der Rest des Zahnrades porös blieb. Dadurch befindet sich das Härteöl vorwiegend im Inneren der Probe. *Abb.25* zeigt beispielhaft ein oberflächenverdichtetes Zahnrad. Die Entölung des Bauteils wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht selbst durchgeführt, wodurch auf die Reinheit des Zahnrades (bzw. der Poren im Zahnkern) kein Einfluss genommen werden konnte. Überkohlung ist keine Erklärung für die unerwartet hohen C-Gehalte im Kern – z.T. >1.2 Masse% - des gasaufgekohlten Zahnrades. Die Gasaufkohlung ist ein Gleichgewichtsprozess, bei dem mit einem definierten C-Pegel gearbeitet wird. Daher kann der Kern-C-Gehalt im Gleichgewichtszustand maximal gleich dem Rand-C-Gehalt sein, aber nicht höher. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass bei ölabgeschreckten Sinterbauteilen die LIBS-Analyse erst nach sehr sorgfältiger Entölung sinnvoll ist. Der gemessene Rand-C-Gehalt der Probe erscheint plausibel, wenn man ihn mit den Herstellerangaben (0,6-0,8 Gew.% C) vergleicht.

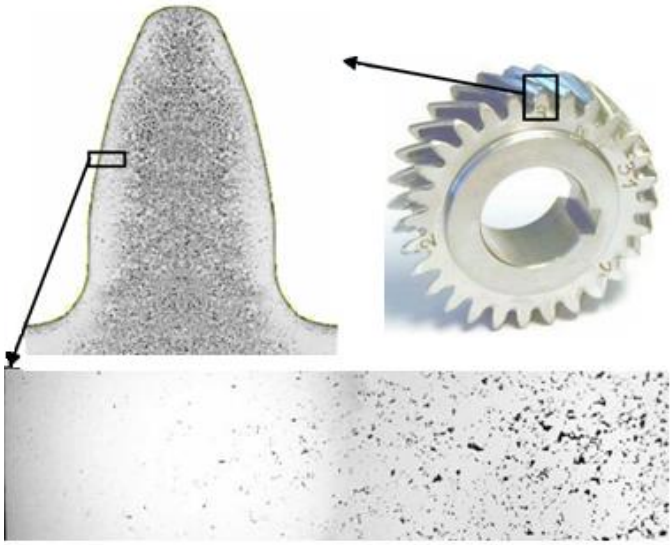
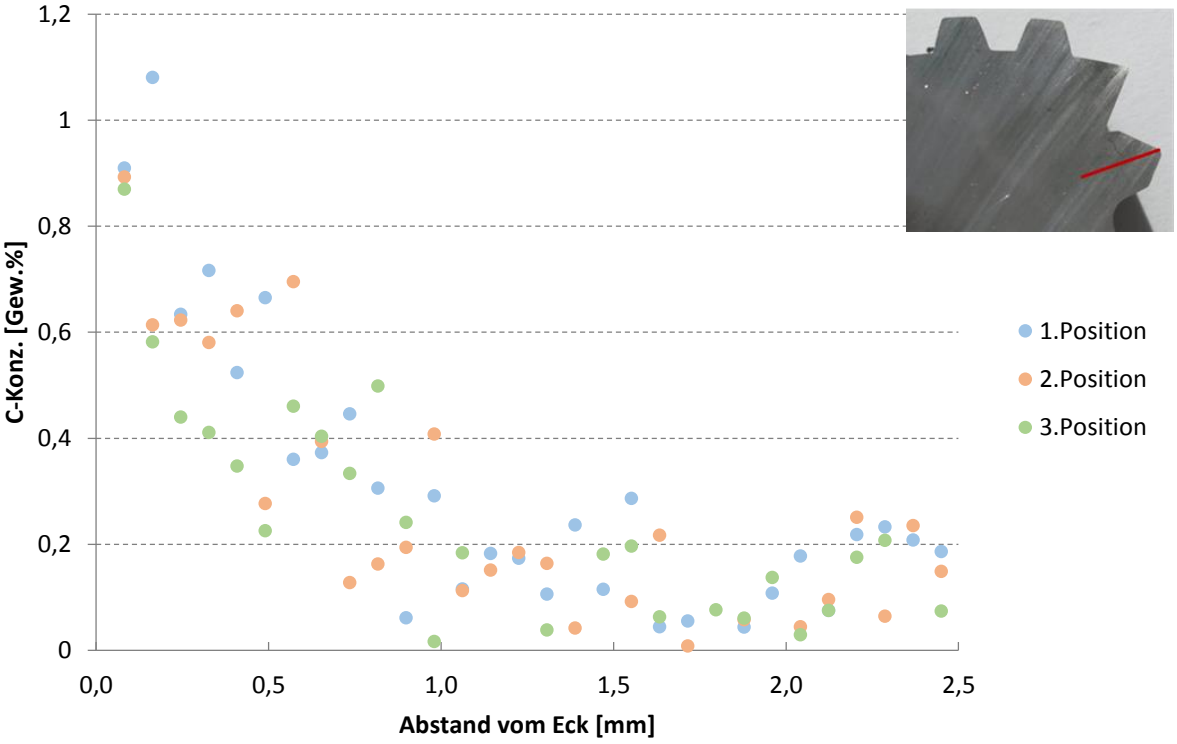


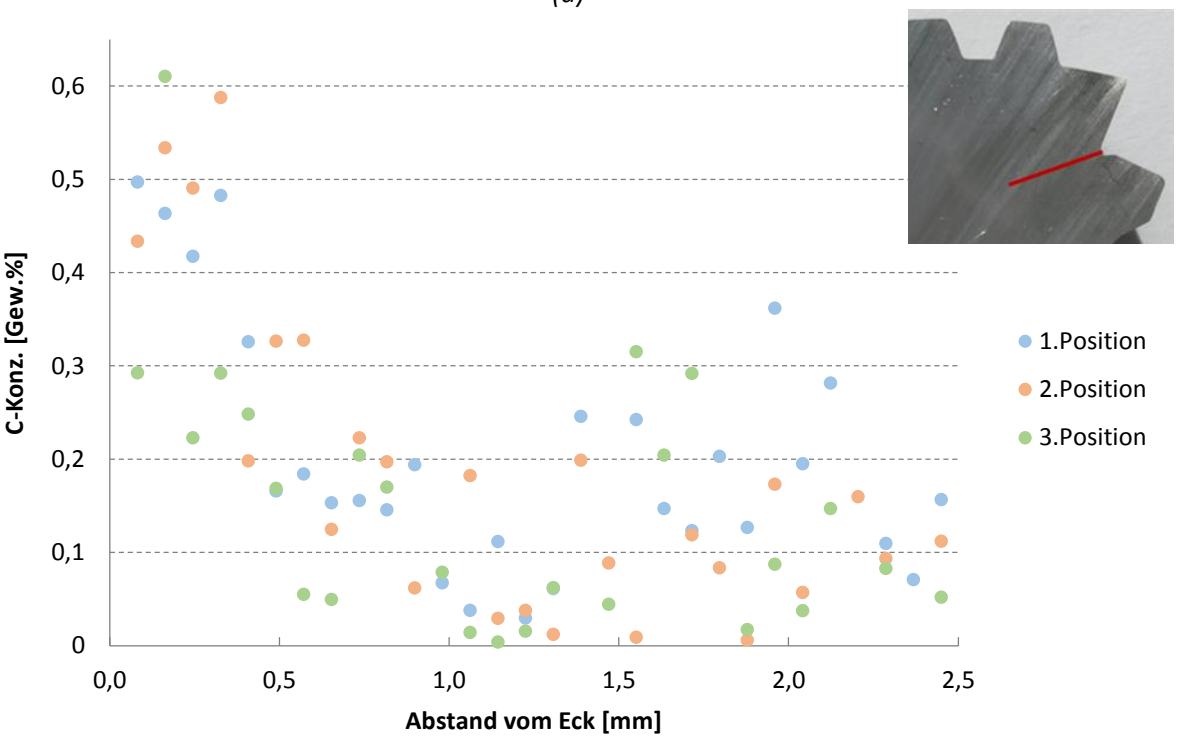
*Abb.25) Schematische Darstellung eines oberflächenverdichteten Zahnrades (Höganäs AB)*

Die gemessenen C-Profile der niederdruckaufgekohlten Synchronnabe wurden über die Kalibrationsfunktion der CrM-Standardreihe quantifiziert. Dabei wurde 3 Mal ausgehend von einer Ecke des Bauteils entlang einer Linie ins Innere der Probe gemessen. Die quantifizierten C-Profile sind in *Abb.26* dargestellt, wobei wieder jedem Diagramm 3 Messungen an der gleichen Stelle zugeordnet werden können.

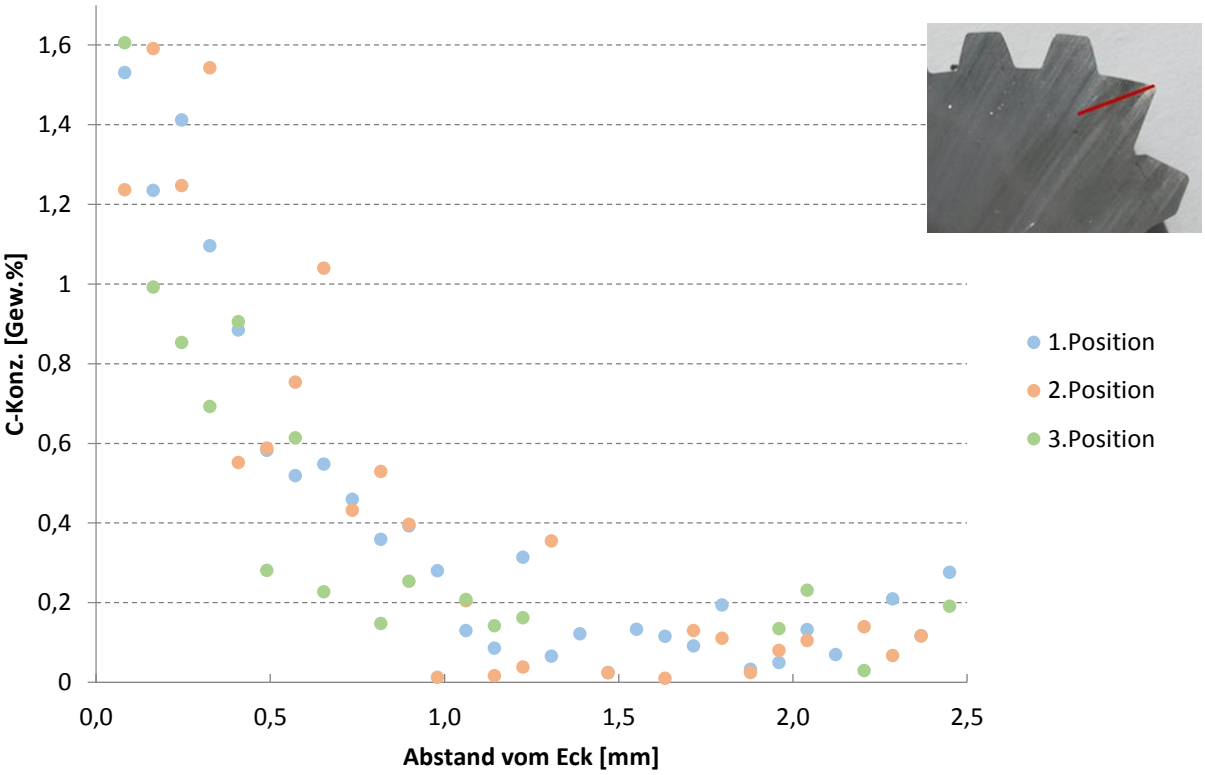
Die Messungen zeigen, dass der C-Gehalt von den Kanten ins Innere der Probe abfällt und im Falle des 1. und 3. Ecks *(Abb.26; a bzw. c)* ab einem gewissen Abstand vom Rand (ca. 1 mm) konstant bleibt. Dieser abfallende Trend ist bei allen durchgeführten Messungen ähnlich, allerdings ist in *(b)* ab einer Probentiefe von 1 mm eine diffusere C-Verteilung festzustellen. Es liegt die Vermutung nahe, dass die Probengeometrie an der Oberfläche die Aufnahme des Kohlenstoffs beeinflusst. An der spitzesten der 3 Kanten (3.Eck) waren die höchsten Kohlenstoffwerte zu verzeichnen, während in der runden Vertiefung des Bauteils (2.Eck) nur halb so viel C nachgewiesen werden konnte. Es konnte erneut gezeigt werden, dass mittels Niederdruckaufkohlung eine gezielte Erhöhung des C-Gehalts am Rand der Probe erfolgreich eingestellt werden kann.


1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
C-Konz. [Gew.%]
0,0
0,5
1,0
1,5
2,0
2,5
Abstand vom Eck [mm]
1.Position
2.Position
3.Position

*(a)*


0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
C-Konz. [Gew.%]
0,0
0,5
1,0
1,5
2,0
2,5
Abstand vom Eck [mm]
1.Position
2.Position
3.Position

*(b)*




*(c)*

*Abb.26) Quantifizierte C-Profile der niederdruckaufgekohlten Synchronnabe (CrM): beginnend am (a) 1.Eck, (b) 2.Eck, (c) 3.Eck*

### 4.3.2 Mikrohärteprofile

Um die Mikrohärte der Proben mit den quantifizierten C-Profilen vergleichen zu können, wurden Messungen an den gleichen Stellen der Proben durchgeführt. Es wurde von jedem der beiden Zahnräder ein Mikrohärteprofil gemessen, die in *Abb.27* und *Abb.28* graphisch dargestellt sind. Streubereiche können nicht angegeben werden, da aufgrund der Limitierung des Messbereichs entlang der Eindruckflächen zu wenige Eindrücke nebeneinander gemacht werden konnten

Die Mikrohärte des niederdruckaufgekohlten Zahnrades zeigt den gleichen Trend wie dessen C-Profil: die Mikrohärte sinkt vom Rand ins Innere der Probe und weist in der Mitte der Probe ein Minimum auf.

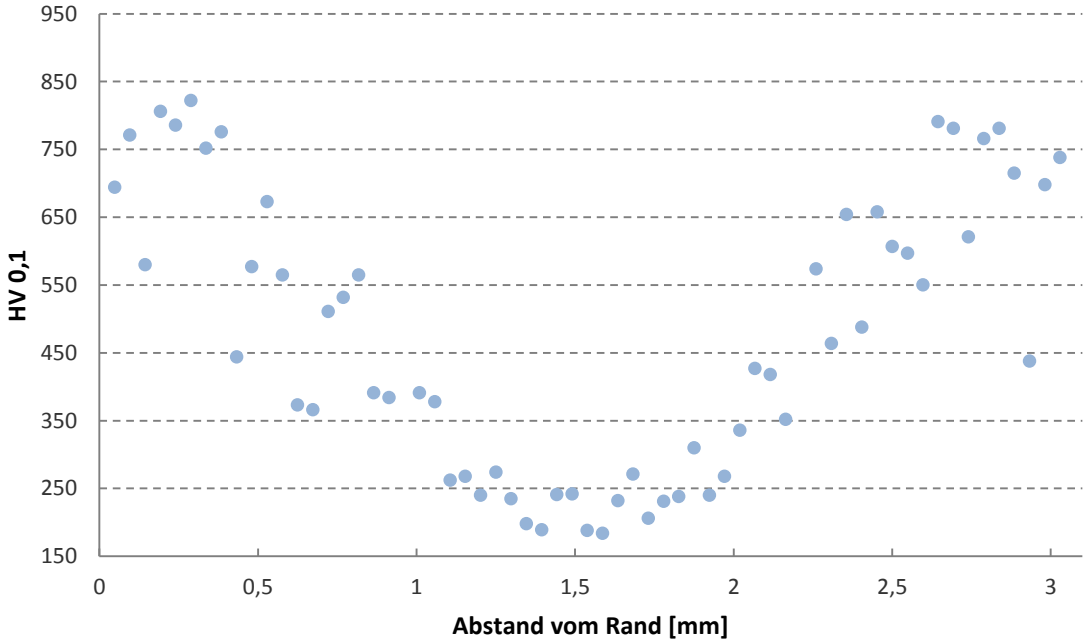



*Abb.27) Mikrohärteprofil des niederdruckaufgekohlten Zahnrades*

Auffallend sind die hohen Härtewerte am Rand der Probe im Vergleich zu den gemessenen Standards derselben Stahlsorte. Gemäß den durchgeführten LIBS-Messungen liegt am Rand der Probe ein C-Gehalt von ca. 0,6-0,7 Gew.% vor. Die Mikrohärtewerte der Standards liegen bei einem C-Gehalt von 0,6 Gew.% bei knapp über 300 HV0,1, während die Härtewerte am Rand des niederdruckaufgekohlten Zahnrades mehr als doppelt so hoch sind (750 HV0,1). Dieses Ergebnis lässt sich aber sehr einfach dadurch erklären, dass die Härte des Stahls natürlich nicht nur vom C-Gehalt des Werkstücks abhängt, sondern auch von der Abkühlgeschwindigkeit während des Härtens. Beim Abschrecken von Stahl mit entsprechend hohen Abkühlgeschwindigkeiten aus dem Austenitgebiet entsteht martensitisches und/oder bainitisches Gefüge. Die Martensitphase zeichnet sich durch ein sehr hartes und sprödes Gefüge aus und entsteht vorwiegend am Rand des Bauteils, weil dort die Abkühlgeschwindigkeit am größten ist. Die Kalibrierproben wurden im Sinterzustand gemessen, also nach sehr viel langsamerer Abkühlung, als es beim niederdruckaufgekohlten Zahnrad der Fall war.

Im Falle des gasaufgekohlten Zahnrades der Stahlsorte 0.85Mo zeigt sich ebenfalls ein abfallender Trend des Mikrohärteprofils zur Mitte des Werkstücks hin.

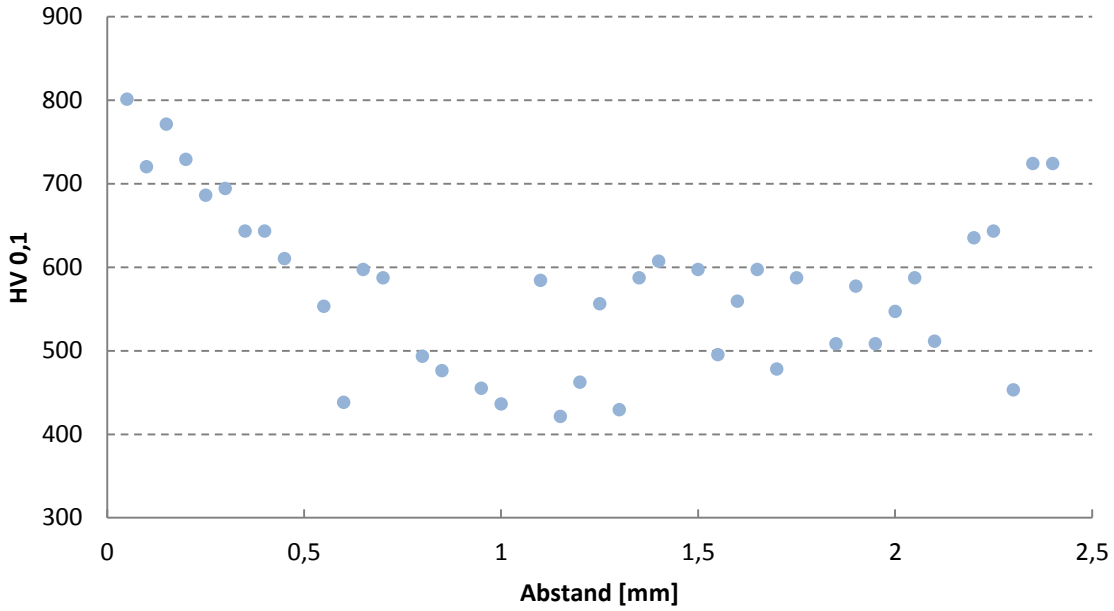
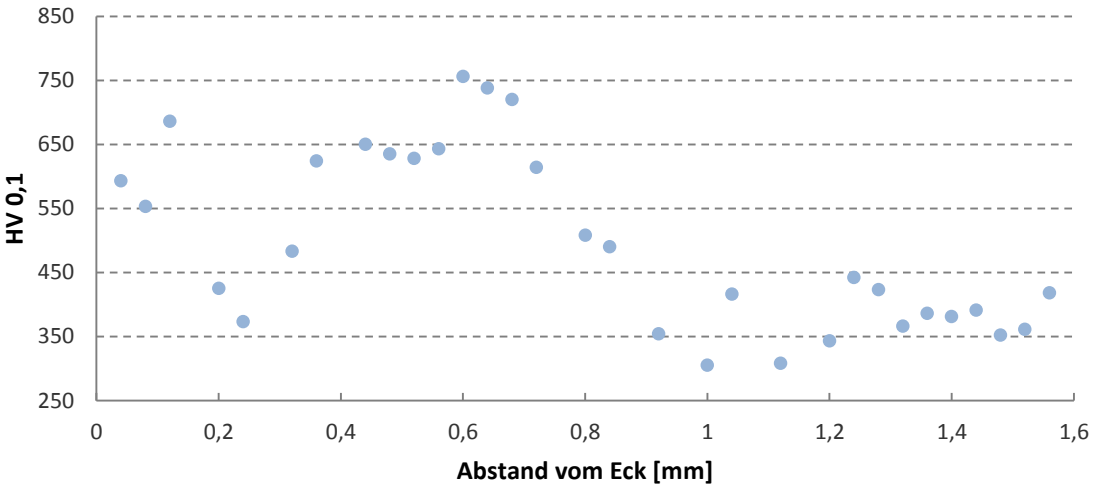



*Abb.28) Mikrohärteprofil des gasufgekohlten Zahnrades*

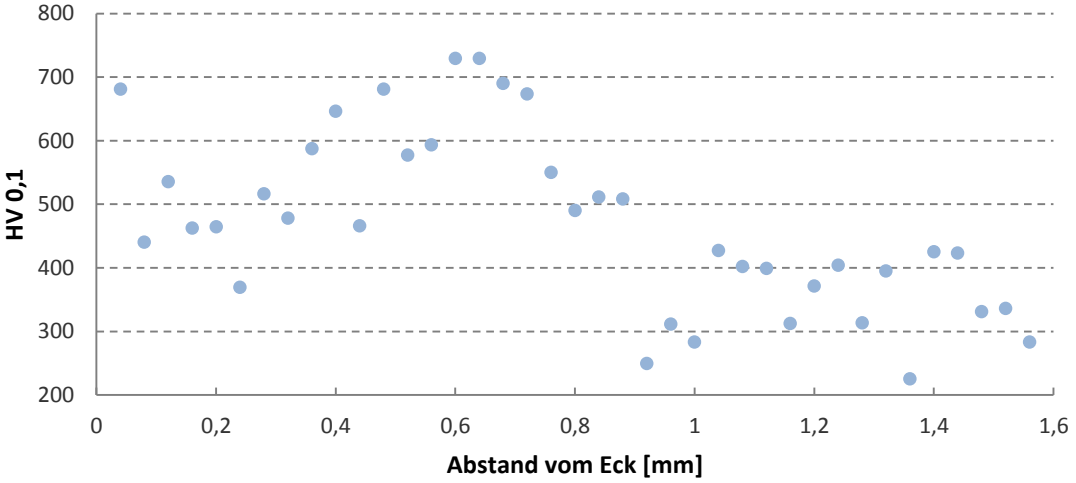
Der Abfall ist jedoch etwas flacher, und die Härtewerte im Inneren des Zahns sind deutlich höher als beim Zahnrad der Stahlsorte CrA. Im Vergleich zum C-Profil (*Abb.24*) weist das Mikrohärteprofil ein gegenläufiges Erscheinungsbild auf. Bei der hohen Abschreckwirkung des Öls und einer Zahndicke von lediglich 2,5 mm ist auszuschließen, dass die Abkühlrate im Kern des Zahns zu niedrig war, um die Martensitbildung zu triggern. Theoretisch könnte die niedrige Härte im Kern des Zahns durch Restaustenit verursacht sein, für den Fall, dass die gemessenen C-Gehalte (*Kap. 4.3.1, Abb.24*) tatsächlich stimmen. Wie in *Kap. 4.3.1* jedoch bereits besprochen, sind die hohen C-Gehalte im Zahnkern vermutlich auf Härteölreste zurückzuführen, die das C-Signal verfälschen. Außerdem konnten im Rahmen der metallographischen Untersuchungen dieser gasaufgekohlten Probe (siehe *Kap. 4.3.3, Abb. 32*) keine wesentlichen Mengen an Restaustenit eindeutig festgestellt werden. Aller Wahrscheinlichkeit nach reichte der C-Gehalt im Kern nicht oder nur teilweise aus, um ein hartes, martensitisches Gefüge zu generieren. Es könnte sich auch eine Mischung aus Martensit und unterem Bainit ausgebildet haben, die in ihrer Morphologie schwer zu unterscheiden sind. Die Mikrohärte am Rand der Probe ist deutlich höher, was auf eine Martensitbildung in diesem Bereich schließen lässt.

Die ersten beiden Mikrohärteprofile der Synchronnabe (1.Eck und 2.Eck) weisen einen ähnlichen Verlauf und ähnliche Härtewerte auf (*Abb.29: a, b*). Die Mikrohärte fällt nach einem Abstand von 1 mm vom Rand auf Werte zwischen 300 und 400 HV 0,1 ab. Diese Ergebnisse passen gut mit den C-Profilen überein, bei denen der C-Gehalt ebenfalls abfällt und ca. ab 1 mm Randabstand im gleichen

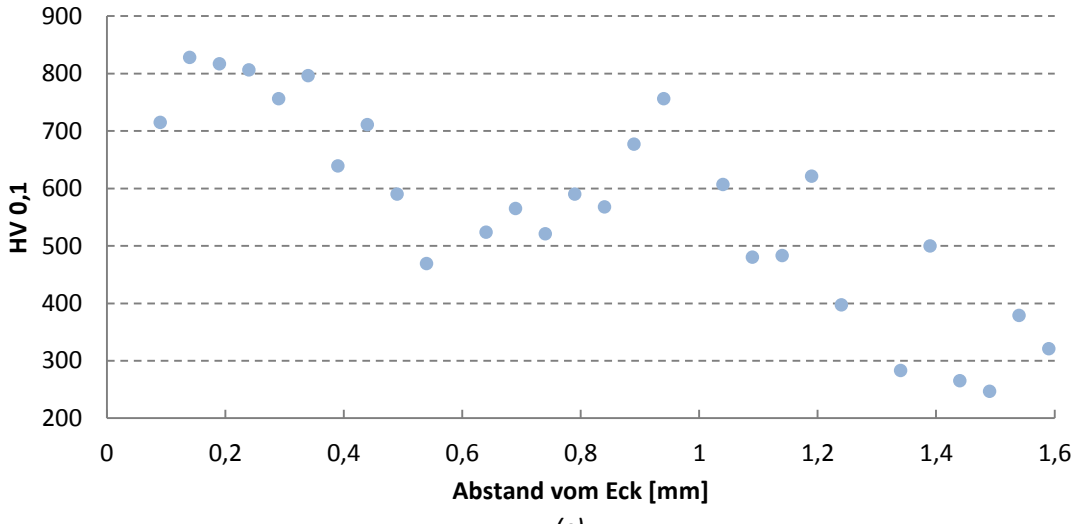
Bereich bleibt. Das Mikrohärteprofil, das beginnend vom 3.Eck gemessen wurde, weist im Randbereich etwas höhere Härtewerte auf als an den beiden anderen Ecken. Dies stimmt auch mit den LIBS-Messungen überein, bei denen ein höherer C-Gehalt am 3.Eck gemessen werden konnte als bei den anderen beiden Ecken. Es ist generell bekannt, dass bei spitzen Kanten eines Bauteils gerade bei der Niederdruckaufkohlung die Gefahr der Überkohlung höher ist. Die Aufkohlungsfronten treffen innerhalb des Bauteils nahe der Kante aufeinander, sodass lokal zu viel Kohlenstoff eingetragen wird, der nicht weiter ins Innere des Werkstücks diffundiert [35]. Auffallend ist der Knick im Anfangsbereich der Mikrohärteprofile bei allen 3 Messungen. Im Falle der ersten beiden Kanten (*Abb.29 a, b*) findet der Härteabfall ca. 0,2 mm vom Rand statt, während im Härteprofil der 3.Kante erst bei einer Entfernung von 0,5 mm vom Rand ein Abfall erkennbar ist. Diese Ergebnisse sind vermutlich auf die lokal vorliegenden hohen Gehalte an Korngrenzencarbiden zurückzuführen, die sich durch den Kohlenstoffüberschuss in diesen Bereichen gebildet haben könnten. Bei Betrachtung der metallographischen Aufnahmen sind diese Bereiche deutlich von den anderen abzugrenzen (siehe *Abb.33, 34*).




*(a)*




*(b)*

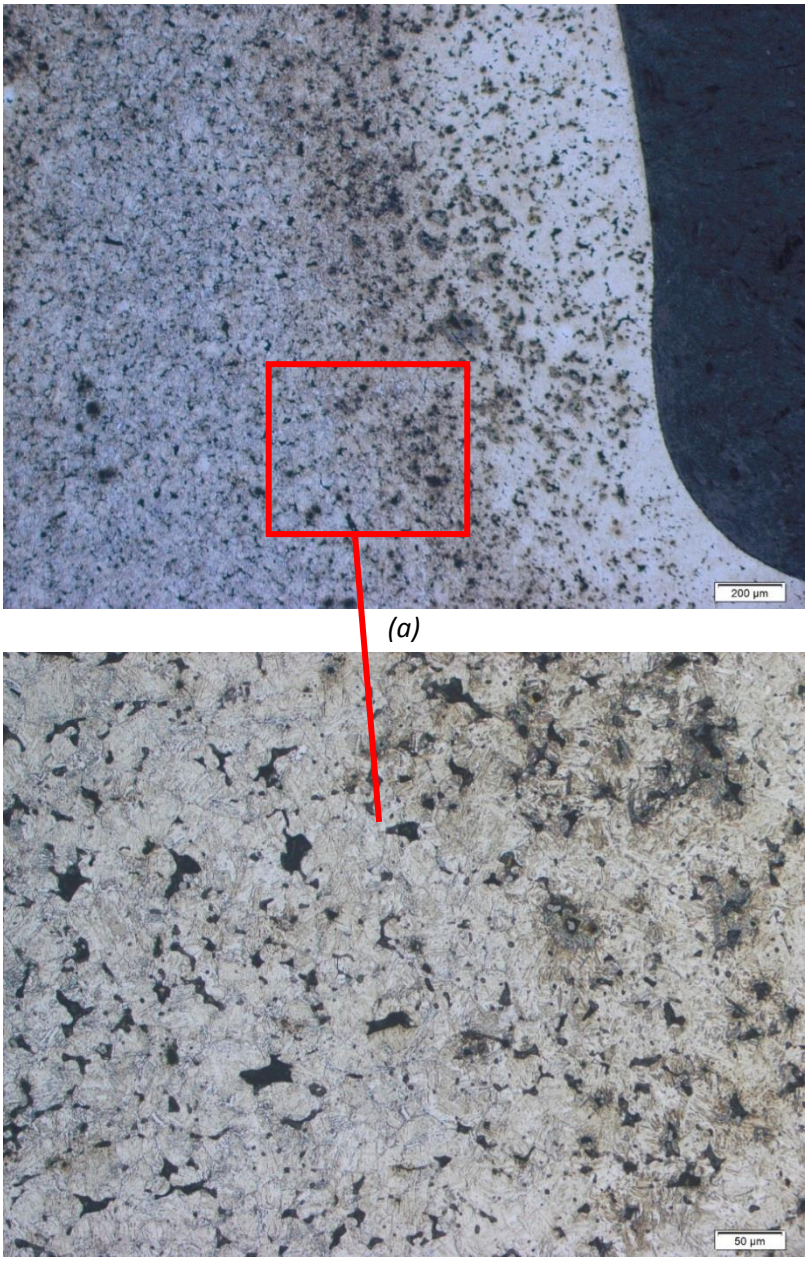



*(c)*

*Abb.29) Mikrohärteprofile der Synchronnabe, beginnend am (a) 1.Eck, (b) 2.Eck, (c) 3.Eck*

### 4.3.3 Metallographie

In *Abb.30* ist der Ausschnitt eines Zahns des niederdruckaufgekohlten Zahnrades in 2 unterschiedlichen Vergrößerungen zu sehen. In *(a)* ist deutlich zu erkennen, dass der Randbereich der Probe viel schlechter angeätzt werden konnte als der Kern des Zahns. Wie schon bei der Betrachtung des entsprechenden Mikrohärteprofils angenommen wurde, handelt es sich beim Gefüge am Rand des Zahns um Martensit. In *(b)* ist ein vergrößerter Ausschnitt des Übergangs von der martensitischen zur stärker angeätzten Phase dargestellt. Dabei könnte es sich um Bainit oder ein Mischgefüge aus Bainit und Perlit handeln.

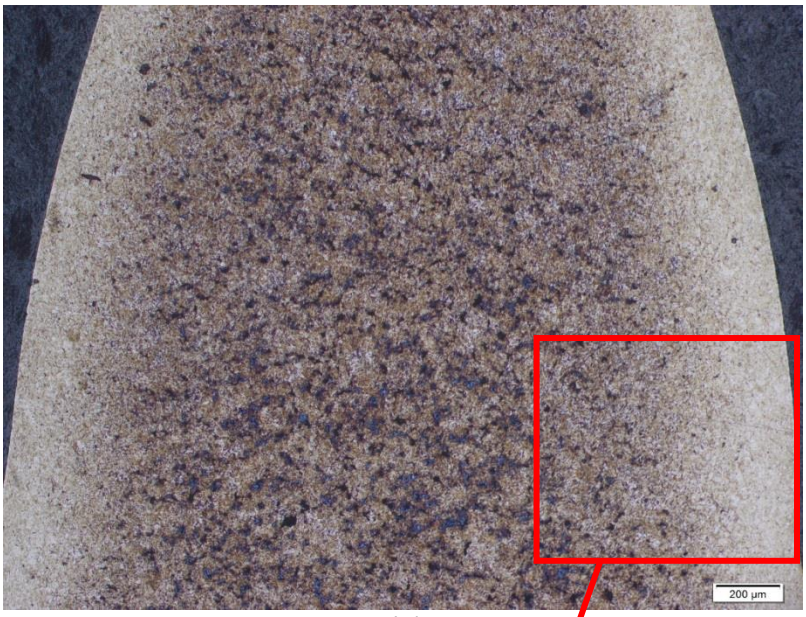



*(a)*

*(b)*

*Abb.30) geätzte Schliffe des niederdruckaufgekohlten Zahnrades (CrA): (a) 50-fache Vergrößerung; (b) 200-fache Vergrößerung*

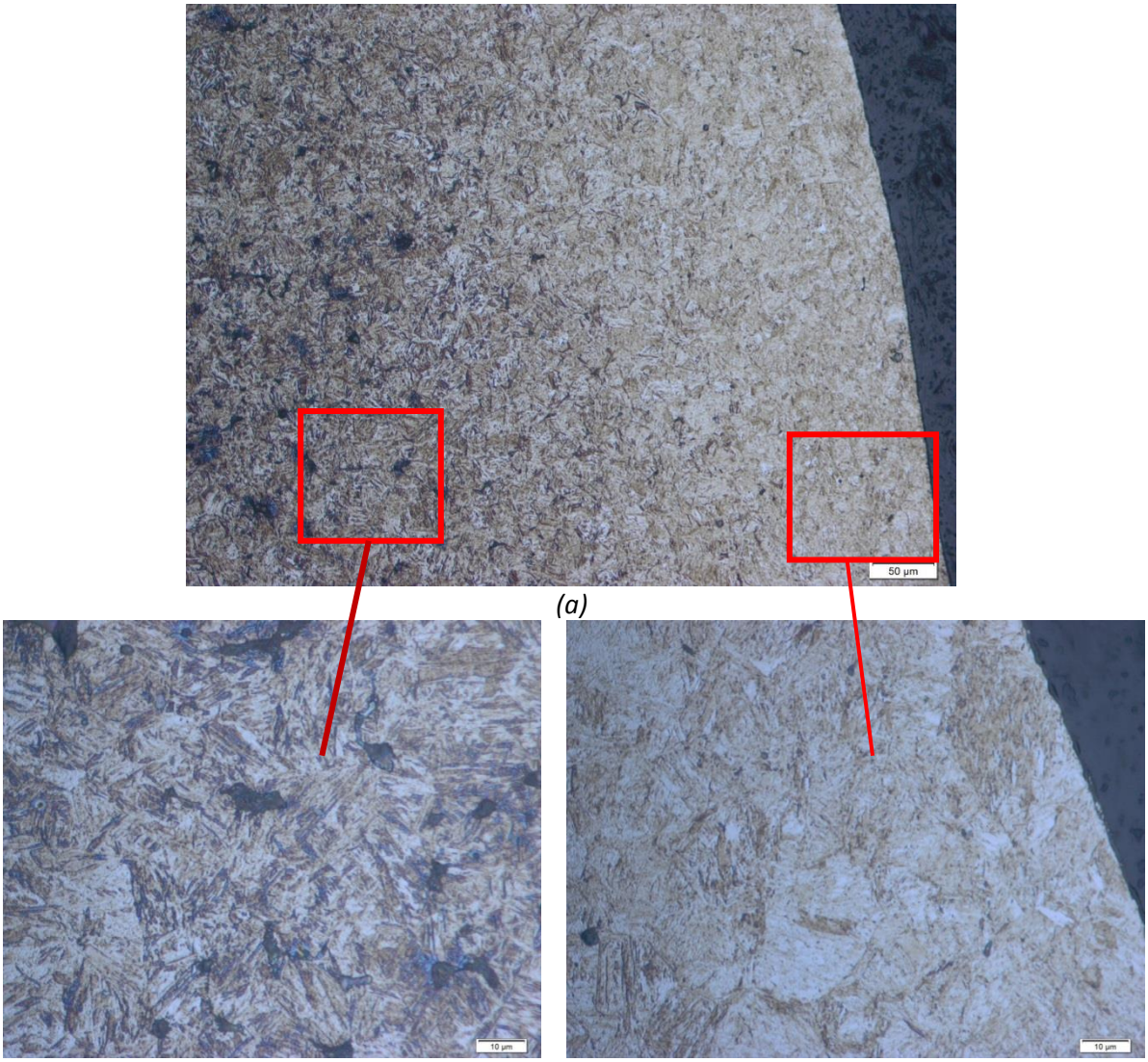
In *Abb.31 (a, b)* sind 2 metallographische Ausschnitte des gasaufgekohlten Zahnrades dargestellt. In beiden Bildern ist deutlich erkennbar, dass die Porosität am Rand des Zahns durch die Oberflächenverdichtung deutlich geringer ist als in der Mitte. Wie beim niederdruckaufgekohlten Zahnrad wurde der Kern des Zahns viel stärker angeätzt als die Randbereiche. Bei Berücksichtigung der entsprechenden C-Profile und der hohen Mikrohärtewerte, die am Rand der Probe gemessen wurden, handelt es sich um martensitisches Gefüge. Bei den dunklen Bereichen des Gefüges handelt es sich eventuell auch um Martensit oder eine Mischung aus Martensit und unterem Bainit, die in ihrer Morphologie schwer zu unterscheiden sind. In *Abb.31* sind jeweils ein Ausschnitt des Rand- und Kernbereichs der gasaufgekohlten Probe bei 1000-facher Vergrößerung dargestellt.




*(a)*

*(b)*

*Abb.31) geätzte Schliffe des gasaufgekohlten Zahnrades (0.85Mo): (a) 50-fache Vergrößerung; (b) 200-fache fache Vergrößerung*



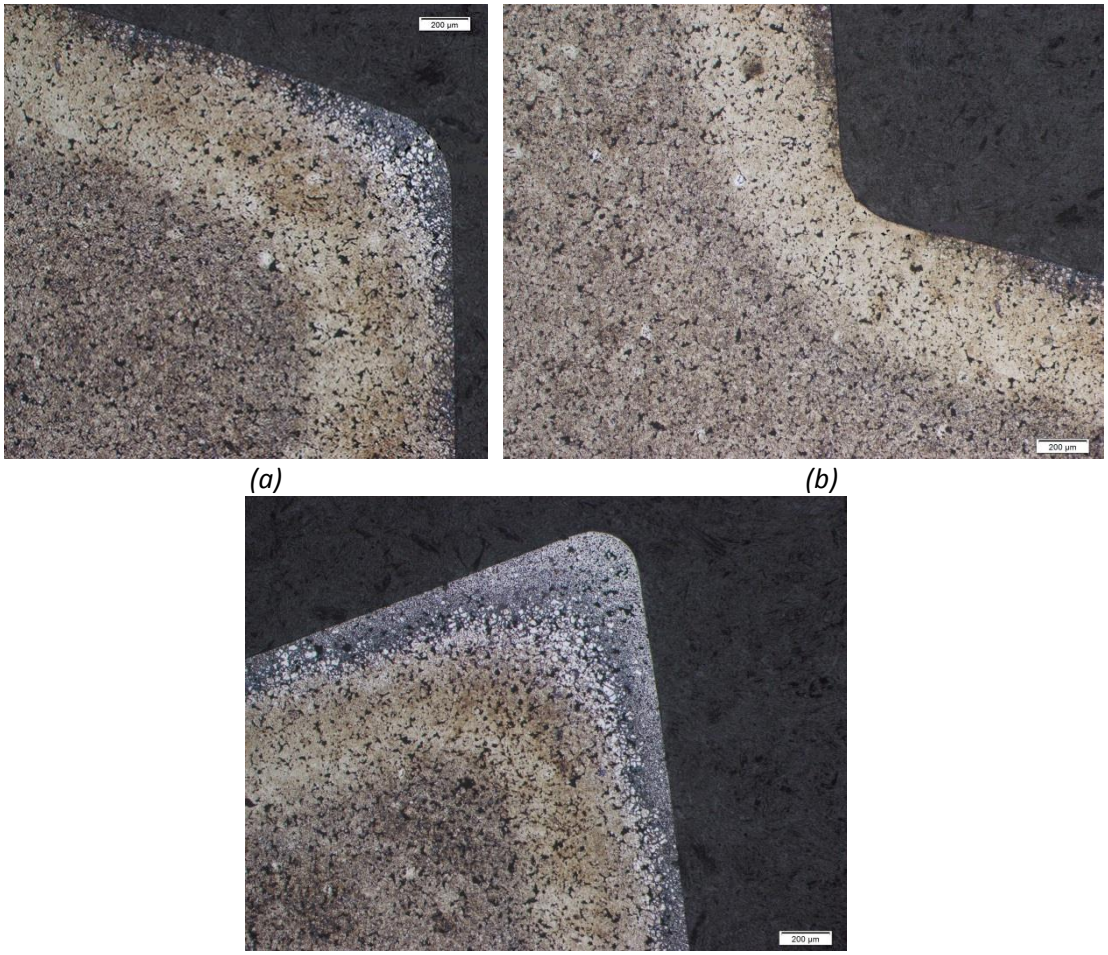

*(a)*

*(b)*

*Abb.32) geätzte Schliffe des gasaufgekohlten Zahnrades (0.85Mo): (a) 200-fache Vergrößerung; (b) 1000-fache fache Vergrößerung (lins: Kern der Probe; rechts: Rand der Probe)*

Abhängig von der Temperatur und dem Legierungsgehalt (insbesondere dem Kohlenstoffgehalt) können unterschiedliche Gefügemodifikationen des Martensits im Werkstoff entstehen, die sich hinsichtlich ihrer Härte unterscheiden. Wie in *Kap. 4.3.2* bereits besprochen, können in *Abb.32* keine wesentlichen Mengen an Restaustenit eindeutig festgestellt werden, die gegebenenfalls zu einem Härteabfall im Zahnkern (*Abb.28*) führen könnten.

In *Abb.33* ist deutlich erkennbar, dass die Probengeometrie einen Einfluss auf die Aufkohlung zu haben scheint. Je spitzer die Kante des Bauteils ist, desto stärker wird im Bereich dieser Kante aufgekohlt. Dies konnte schon anhand der LIBS-Messungen nachgewiesen werden, wo an der spitzesten Kante (3.Eck) ein C-Gehalt von ca. 1,6 Gew.% gemessen wurde. Die überkohlten Bereiche im Randbereich sind dunkler als die anderen Phasen und in *Abb.33 (a, c)* sehr gut erkennbar.

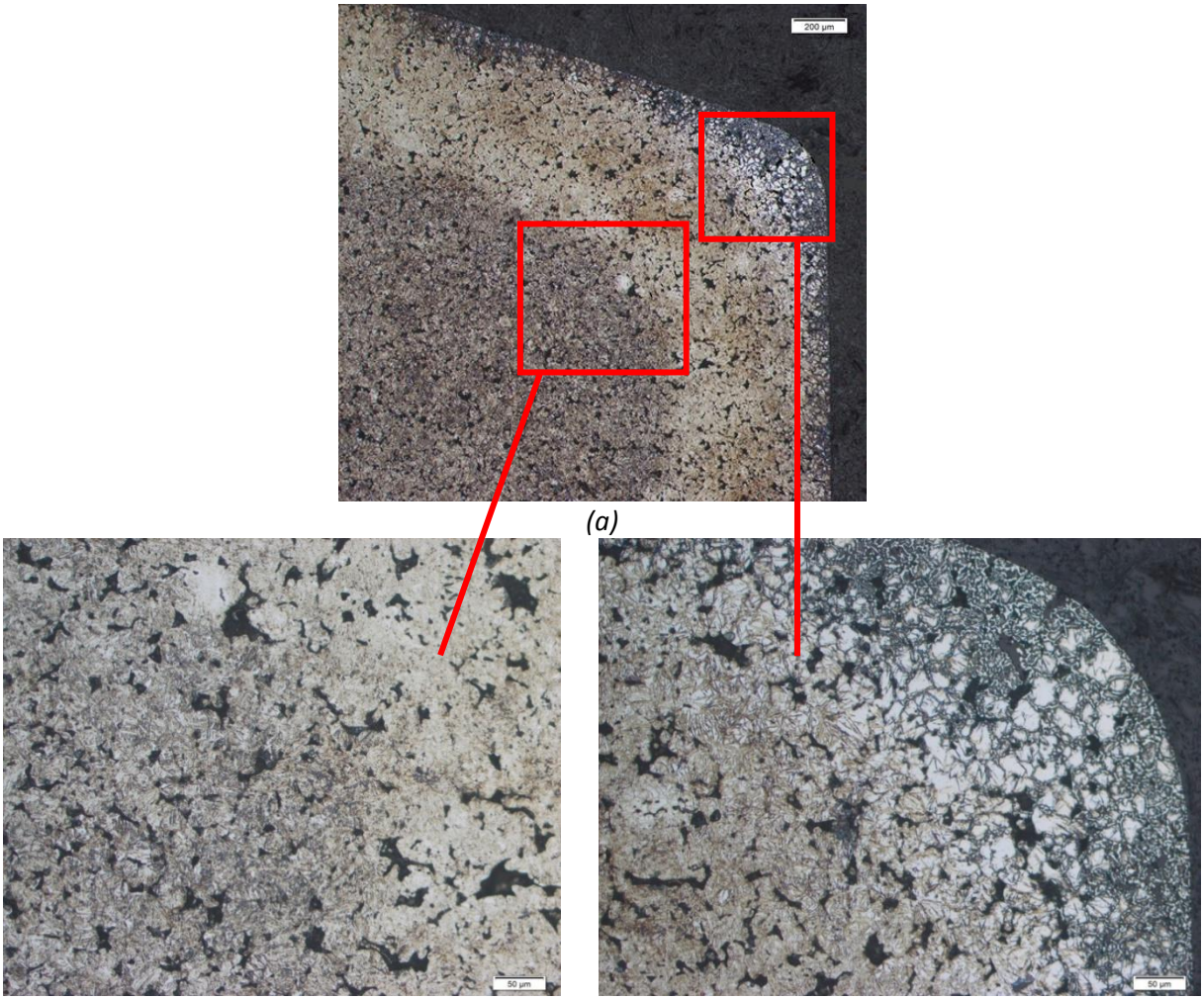



*(a)* *(b)*

*(c)*

*Abb.33) geätzte Schliffe der niederdruckaufgekohlten Synchronnabe (CrM) in 50-facher Vergrößerung: (a) 1.Eck; (b) 2.Eck; (c) 3.Eck*

In *Abb.34 (b, c)* sind 2 Bereiche einer Kante (1.Eck) der Synchronnabe vergrößert dargestellt. Die weißen Bereiche in *(a, c)* sind vermutlich wie vorhin erwähnt Korngrenzencarbide, die sich durch einen lokalen Kohlenstoffüberschuss gebildet haben. Diese Bereiche ließen sich mit 3 %iger Nitallösung nicht anätzen und sind für den lokalen Abfall des Mikrohärteprofils verantwortlich. Der Grund für die Bildung einer solchen carbidischen Randschicht ist die hohe Kohlenstoffaffinität der Legierungselemente Chrom und Molybdän [34]. Der helle Streifen entlang des Randes (*Abb.34, a*) wurde deutlich schlechter vom Ätzmittel angegriffen als das Innere der Probe. Dabei handelt es sich um martensitisches Gefüge. In den beiden Vergrößerungen (*b, c*) ist die typische nadelige Martensitstruktur gut erkennbar. Der stark angeätzte Bereich im Inneren der Probe weist kein charakteristisches Perlitgefüge auf, und bei Berücksichtigung der Mikrohärtewerte liegt in diesem Bereich auch kein hartes, martensitisches Gefüge mehr vor. Wie bei den Kalibrationsstandards derselben Stahlsorte schon diskutiert wurde, könnte es sich hier um unteren Bainit handeln. Dieser bildet ähnlich wie Martensit feine Nadeln aus. Es könnte sich auch um ein Mischgefüge aus unterem Bainit und Martensit handeln.




*(a)*

*(b)* *(c)*

*Abb.34) geätzte Schliffe der niederdruckaufgekohlten Synchronnabe (CrM, 1.Eck): (a) 50-fache Vergrößerung; (b, c) 200-fache fache Vergrößerung*

# 5 Zusammenfassung und Ausblick

Aus den 3 vorlegierten Metallpulvern der Marken Astaloy CrA, CrM und 0.85Mo wurden Standardproben mit abgestuften C-Gehalten zwischen 0,1 und 1 Gew.% hergestellt. Mit Hilfe unterschiedlicher Verfahren wie Mikrohärtemessung und Lichtmikroskopie wurden diese Standardproben charakterisiert. Die Bestimmung des Gesamt-C-Gehalts der Proben erfolgte mittels Verbrennungsanalyse in Sauerstoff (LECO). Die ermittelten C-Gehalte wurden für die nachfolgenden LIBS-Messungen als wahre C-Konzentration der Kalibrierstandards angenommen. In der nachfolgenden Parameteroptimierung der LIBS-Messungen konnte eine C-Verunreinigung der Probenoberflächen festgestellt werden. Diese verfälscht die erhaltenen C-Messsignale und konnte auf die Probenpräparation (Schleifen, Polieren mit SiC bzw. Diamant, also C-haltigem Material) zurückgeführt werden. Um eine für die Probe repräsentative Analyse durchführen zu können, wurde deshalb Material von der Oberfläche so lange mittels Laser ablatiert, bis ein konstantes C-Signal erhalten wurde. Die 9. abgetragene Ebene wurde sodann zur Auswertung herangezogen. Zusätzlich kann durch diese Vorgehensweise eine homogene Verteilung des Kohlenstoffs in den Standardproben nachgewiesen werden.

Auf Basis der durchgeführten Messungen wurden univariate Kalibrationen mit einem Arbeitsbereich zwischen ca. 0,05 und 0,95 Gew.% C erstellt. Dabei konnte für jede der 3 Stahlsorten ein linearer Zusammenhang zwischen C-Gehalt und Messsignal gefunden werden. Die Nachweisgrenze der Methode liegt bei ca. 0,05 Gew.% C für einen Strahldurchmesser von 100 µm. Außerdem konnte gezeigt werden, dass sich die 3 erhaltenen Kalibrationsgeraden nach der Normalisierung auf Fe als Matrixelement nicht signifikant voneinander unterscheiden. Die Matrixeffekte der unterschiedlichen Legierungselemente dieser 3 Stahlsorten beeinflussen das C-Signal der LIBS-Messung also nur in solcher Weise, dass sie in einem Messfehler resultieren, der kleiner als der statistische Fehler bei der Auswertung ist. Alle 3 Kalibrationsgeraden sind für die C-Bestimmung an Bauteilen dieser Stahlsorten somit verwendbar. Damit kann in erster Näherung auch angenommen werden, dass zumindest bei niedriglegierten Stahlsorten eine einzige Kalibrierfunktion genügt, z.B. auch für 16MnCr5. Diese Annahme müsste aber durch weitere Versuche noch verifiziert werden. Die relative Standardabweichung (RSD) der Kalibrationsgeraden beträgt ca. 10 %. Die laterale Auflösung des Verfahrens ist bedingt durch den Durchmesser des Laserstrahls und beträgt 100 µm.

Nach der Kalibration des LIBS-Systems wurden 3 aufgekohlte Sinterstahlproben aus der industriellen Produktion – ein niederdruckaufgekohltes Zahnrad (Astaloy CrA), ein oberflächenverdichtetes und gasaufgekohltes Zahnrad (Astaloy 0.85Mo) und eine niederdruckaufgekohlte Synchronnabe (Astaloy CrM) – die von der Firma Miba Sinter Austria bereitgestellt wurden, hinsichtlich ihres C-Gehalts untersucht. Die Messungen der C-Profile an den gas- und niederdruckaufgekohlten Sinterstählen wurden mit einer lateralen Auflösung von 100 µm durchgeführt. Die mittels LIBS gemessenen C-Profile der Proben wurden über die entsprechenden Kalibrationsfunktionen quantifiziert.

Das niederdruckaufgekohlte Zahnrad (CrA) zeigte ein vom Rand (zwischen 0,7-0,8% C) ins Innere der Probe kontinuierlich sinkendes C-Profil, das ab einem gewissen Abstand vom Rand konstant bleibt. Die Ergebnisse dieser Quantifizierung stimmen in etwa mit den Herstellerangaben überein und sind mit gemessenen Mikrohärteprofilen (HV0,1) und den metallographischen Untersuchungen vereinbar.

Die quantifizierten C-Profile des gasaufgekohlten Zahnrades zeigten einen diffuseren Verlauf und einen höheren C-Gehalt im Inneren der Probe, der auf Reste von Abschreckmedium (Härteöl) im porösen Kern des Werkstücks hindeutet. Durch Überkohlung lassen sich die sehr hohen C-Gehalt im Kern – z.T. >1.2 Masse% - gerade bei gasaufgekohlten Bauteilen nicht erklären. Die Mikrohärte am Rand der Probe ist dann auch deutlich höher, was auf eine Martensitbildung in diesem Bereich schließen lässt, aber nicht oder zumindest weniger im Kern. Dies weist darauf hin, dass gerade bei ölabgeschreckten Sinterbauteilen die LIBS-Analyse erst nach sehr sorgfältiger Entölung sinnvoll ist.

Die C-Profile der niederdruckaufgekohlten Synchronnabe (CrM) weisen alle 3 einen abfallenden Verlauf von der Kante ins Innere der Probe auf. Dieser Trend ist bei allen durchgeführten Messungen ähnlich. Hier scheint – wie von der NIederdruckaufkohlung bekannt - die Probengeometrie die Aufnahme des Kohlenstoffs an der Oberfläche stark zu beeinflussen; an Ecken und Kanten wird deutlich mehr C aufgenommen als in Hohlkehlen. Die Mikrohärteprofile stimmen gut mit den quantifizierten C-Profilen überein. Gerade bei solchen komplex geformten Bauteilen zeigt sich die LIBS-Analyse als das Verfahren der Wahl für die Bestimmung der C-Verteilung.

Grundsätzlich konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Quantifizierung eines C-Profils von PM-Stählen mittels LIBS über eine univariate Kalibration erfolgen kann und bereits gute Ergebnisse liefert. Die Untersuchungen an den komplex geformten Bauteilen bestätigten jedenfalls, dass sich mit LIBS über die aufgenommenen Kohlenstoffprofile der Einfluss der Probengeometrie auf die C-Aufnahme gut quantifizieren lässt, was mit den bisher verwendeten Methoden nicht möglich war.
Hauptproblem der Messung ist das schlechte S/N-Verhältnis des C-Signals der gemessenen LIBS-Spektren, weil das für die Messung herangezogene C-Signal im Vergleich zu den Signalen der metallischen Komponenten sehr schwach ist. Dadurch bewegt man sich im Rahmen der Messungen nahe der Nachweisgrenze der Methode. Durch eine verbesserte LIBS-Ausrüstung könnte das S/N-Verhältnis verbessert werden. Konkret wären dazu ein C-sensitiverer Detektor mit einer höheren Sensorenanzahl zur Signalerhöhung und Verbesserung der Auflösung notwendig.

# Abkürzungen

| | | |
|---|---|---|
| °C | … | Grad Celsius |
| µm | … | Mikrometer |
| Abb. | … | Abbildung |
| OES | … | Atomemissionsspektroskopie (optical emission spectrometry) |
| $Al_2O_3$ | … | Aluminiumoxid |
| bzw. | … | beziehungsweise |
| C | … | Kohlenstoff |
| $C_{nom}$ | … | nomineller C-Gehalt |
| $C_{real}$ | … | realer C-Gehalt |
| ca. | … | circa |
| CCD | … | charge-coupled device |
| CO | … | Kohlenstoffmonoxid |
| $CO_2$ | … | Kohlenstoffdioxid |
| Cr | … | Chrom |
| EtOH | … | Ethanol |
| g | … | Gramm |
| Gew.% | … | Gewichtsprozent |
| $H_2$ | … | Wasserstoff |
| $HNO_3$ | … | Salpetersäure |
| Hz | … | Hertz |
| i.d.R. | … | in der Regel |
| Int. | … | Intensität |
| IR | … | Infrarot |
| Kap. | … | Kapitel |
| kN | … | Kilonewton |
| LIBS | … | Laser Induced Breakdown Spectrometry |
| min | … | Minute(n) |
| mJ | … | Millijoule |
| $mm^2$ | … | Quadratmillimeter |
| Mo | … | Molybdän |
| MPa | … | Megapascal |
| $N_2$ | … | Stickstoff |
| Nd:YAG | … | Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser |
| ns | … | Nanosekunden |
| $O_2$ | … | Sauerstoff |
| OES | … | Optische Emissionsspektroskopie |
| PDA | … | Photodiodenarray |
| PM | … | Pulvermetallurgie |
| PSE | … | Periodensystem der Elemente |
| RFA | … | Röntgenfluoreszenzanalyse |
| S | … | Schwefel |
| S/N | … | Signal/Rausch |
| SIMS | … | Sekundärionen-Massenspektrometrie |
| $SO_2$ | … | Schwefeldioxid |
| STABW | … | Standardabweichung |
| Tab. | … | Tabelle |
| UV | … | Ultraviolett |
| XPS | … | Röntgenphotoelektronenspektroskopie |
| µs | … | Mikrosekunde |

# Literaturverzeichnis


[1] F. J. Esper, Hrsg., Pulvermetallurgie: das flexible und fortschrittliche Verfahren für wirtschaftliche und zuverlässige Bauteile ; mit 15 Tabellen. Renningen-Malmsheim: expert-Verl, 1996.

[2] R. M. German, Powder metallurgy of iron and steel. New York: Wiley, 1998.

[3] H.-W. Zoch und G. Spur, Hrsg., Handbuch Wärmebehandeln und Beschichten, 2., Vollständig neu bearbeitete Auflage. München: Hanser, 2015.

[4] D. Kohtz, Wärmebehandlung metallischer Werkstoffe: Grundlagen und Verfahren. Düsseldorf: VDI-Verl, 1994.

[5] D. Liedtke, Hrsg., Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen. 2: Nitrieren und Nitrocarburieren: mit 28 Tabellen, 6., Durchges. Aufl. Renningen: expert-Verl, 2014.

[6] M. Dlapka, C. Gierl, H. Danninger, H. Altena, P. Orth, und G. Stetina, „Niederdruckaufkohlung von Sinterstahl-Präzisionsteilen mit gradierter Porosität“, Berg Huettenmaenn Monatsh, Bd. 154, Nr. 5, S. 200–204, Mai 2009.

[7] H. Altena und F. Schrank, „Low Pressure Carburizing with High Pressure Gas Quenching“, VDI Verlag GmbH, Nr. 1665, 2002.

[8] M. Dlapka, C. Gierl, H. Danninger, H. Altena, G. Stetina, und P. Orth, „Porosity effects in low pressure carburizing of sintered steels“, Proc. PM2010 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition, Florence; European Powder Metallurgy Association, Shrewsbury, Nr. 2, S. 459–466, 2010.

[9] M. Dlapka, „Mikrostruktureffekte bei der Niederdruckaufkohlung von Sinterstahl“. Diplomarbeit, TU Wien, Institut für Chemische Technologien und Analytik, 2008.

[10] M. Dlapka, H. Danninger, C. Gierl, H. Altena, G. Stetina, und P. Orth, „Niederdruckaufkohlung von chromhaltigen Sinterstählen für Zahnräder“, HTM - Journal of Heat Treatment and Materials, Bd. 67, Nr. 2, S. 158–165, 2012.

[11] „LIBS / Laser Spectroscopy / Technologies / SECOPTA GmbH Berlin“. [Online]. Verfügbar unter: http://www.secopta.com/technologies/laser-spectroscopy/libs. [Zugegriffen: 31-Juli-2017].

[12] „LTB Lasertechnik Berlin“. [Online]. Verfügbar unter: http://www.ltb-berlin.de. [Zugegriffen: 31-Juli-2017].

[13] C. Pasquini, J. Cortez, L. M. C. Silva, und F. B. Gonzaga, „Laser Induced Breakdown Spectroscopy“, Journal of the Brazilian Chemical Society, Bd. 18, Nr. 3, S. 463–512, 2007.

[14] D. A. Cremers und L. J. Radziemski, Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy, Second edition. Hoboken: Wiley, 2013.

[15] A. W. Miziolek, V. Palleschi, und I. Schechter, Hrsg., Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): fundamentals and applications, Digitally printed version. Cambridge: Cambridge University Press, 2008.

[16] T. H. Maiman, „Stimulated Optical Radiation in Ruby“, Nature, Bd. 187, Nr. 4736, S. 493–494, Aug. 1960.

[17] F. Brech und L. Cross, „Optical Micro Emission Stimulated by a Ruby MASER“, Appl. Spectrosc., Bd. 16, Nr. 59, 1962.

[18] W. Koechner, Solid-State Laser Engineering. New York, NY: Springer, 2006.

[19] F. Anabitarte, A. Cobo, und J. M. Lopez-Higuera, „Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges“, International Scholarly Research Notices, 2012. [Online]. Verfügbar unter: https://www.hindawi.com/journals/isrn/2012/285240/. [Zugegriffen: 31-Juli-2017].

[20] S. Musazzi und U. Perini, Hrsg., Laser-induced breakdown spectroscopy: theory and applications. Berlin ; New York: Springer, 2014.

[21] E. Tognoni, V. Palleschi, M. Corsi, und G. Cristoforetti, „Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches“, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Bd. 57, Nr. 7, S. 1115–1130, Juli 2002.

[22] L. J. Radziemski und D. A. Cremers, Hrsg., Laser-induced plasmas and applications. New York: M. Dekker, 1989.

[23] J. D. Winefordner, I. B. Gornushkin, T. Correll, E. Gibb, B. W. Smith, und N. Omenetto, „Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star“, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, Bd. 19, Nr. 9, S. 1061, 2004.

[24] L. Peter, V. Sturm, und R. Noll, „Liquid steel analysis with laser-induced breakdown spectrometry in the vacuum ultraviolet“, Appl. Opt., AO, Bd. 42, Nr. 30, S. 6199–6204, Okt. 2003.

[25] M. A. Khater, J. T. Costello, und E. T. Kennedy, „Optimization of the Emission Characteristics of Laser-Produced Steel Plasmas in the Vacuum Ultraviolet: Significant Improvements in Carbon Detection Limits“, Applied Spectroscopy, Bd. 56, Nr. 8, S. 970–983, Aug. 2002.

[26] J. Wormhoudt, F. J. Iannarilli, K. D. Jones, K. D. Annen, und A. Freedman, „Determination of Carbon in Steel by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Using a Microchip Laser and Miniature Spectrometer“, Applied Spectroscopy, Bd. Vol. 59, Nr. 9, S. 1098–1102, 2005.

[27] D. R. Anderson, C. W. McLeod, und T. A. Smith, „Rapid survey analysis of polymeric materials by laser-induced plasma emission spectrometry“, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, Bd. 9, Nr. 2, S. 67, 1994.

[28] M. A. Gondal und M. N. Siddiqui, „Identification of different kinds of plastics using laser-induced breakdown spectroscopy for waste management“, Journal of Environmental Science and Health, Part A, Bd. 42, Nr. 13, S. 1989–1997, Nov. 2007.

[29] D. Bulajic u. a., „Diagnostics of high-temperature steel pipes in industrial environment by laser-induced breakdown spectroscopy technique: the LIBSGRAIN project“, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Bd. 57, Nr. 7, S. 1181–1192, Juli 2002.

[30] F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, und A. Paolini, „LIBS application for analyses of martian crust analogues: search for the optimal experimental parameters in air and $CO_2$ atmosphere“, Applied Physics A, Bd. 79, Nr. 1, S. 143–152, Juni 2004.

[31] A. Giakoumaki, K. Melessanaki, und D. Anglos, „Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science—applications and prospects“, Analytical and Bioanalytical Chemistry, Bd. 387, Nr. 3, S. 749–760, Jan. 2007.

[32] K. Novotný u. a., „Mapping of different structures on large area of granite sample using laser-ablation based analytical techniques, an exploratory study“, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Bd. 63, Nr. 10, S. 1139–1144, Okt. 2008.

[33] P. Beiss, Pulvermetallurgische Fertigungstechnik. Berlin: Springer Vieweg, 2013.

[34] H. Schumann und H. Oettel, Hrsg., Metallografie, 14. Aufl., 3. Nachdr. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.

[35] S. Kremel, H. Danninger, und H. Altena, „Low-pressure carburizing of sintered alloy steels with varying porosity“, Powder Metallurgy Progress 4.3, S. 119–131, 2004.

# Anhang

*Tab.10) Gründichte der gepressten Proben*

| | CrA | | CrM | | 0.85Mo | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **C-Gehalt [Gew.%]** | **Gründichte [g/cm³]** | **STABW [±g/cm³]** | **Gründichte [g/cm³]** | **STABW [±g/cm³]** | **Gründichte [g/cm³]** | **STABW [±g/cm³]** |
| 0,1 | 7,00 | 0,02 | 6,94 | 0,02 | 7,09 | 0,02 |
| 0,2 | 6,99 | 0,02 | 6,93 | 0,03 | 7,12 | 0,01 |
| 0,3 | 7,02 | 0,01 | 6,92 | 0,02 | 7,12 | 0,03 |
| 0,4 | 7,05 | 0,03 | 6,91 | 0,02 | 7,13 | 0,02 |
| 0,5 | 7 | 0,03 | 6,92 | 0,01 | 7,13 | 0,02 |
| 0,6 | 7,01 | 0,01 | 6,93 | 0,01 | 7,12 | 0,02 |
| 0,7 | 6,97 | 0,02 | 6,95 | 0,02 | 7,13 | 0,02 |
| 0,8 | 6,99 | 0,02 | 6,96 | 0,01 | 7,16 | 0,01 |
| 0,9 | 7,02 | 0,01 | 6,95 | 0,02 | 7,15 | 0,02 |
| 1 | 7,01 | 0,02 | 6,97 | 0,01 | 7,16 | 0,01 |

*Tab.11) Volumetrisch bestimmte Sinterdichte der Proben*

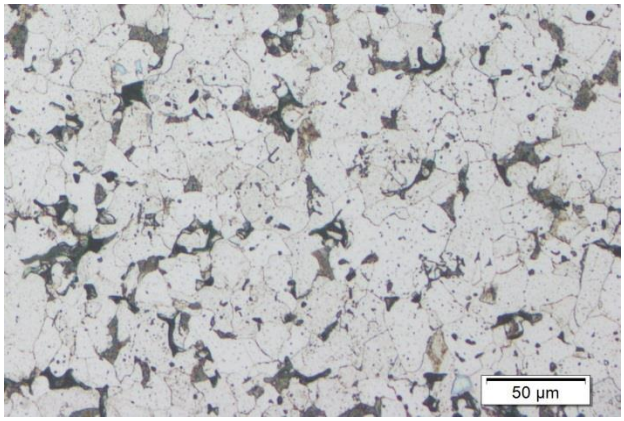
| | CrA | | CrM | | 0.85Mo | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **C-Gehalt [Gew.%]** | **Sinterdichte [g/cm³]** | **STABW [±g/cm³]** | **Sinterdichte [g/cm³]** | **STABW [±g/cm³]** | **Sinterdichte [g/cm³]** | **STABW [±g/cm³]** |
| 0,1 | 6,91 | 0,03 | 6,85 | 0,02 | 7,03 | 0,02 |
| 0,2 | 6,92 | 0,02 | 6,86 | 0,04 | 7,05 | 0,02 |
| 0,3 | 6,94 | 0,02 | 6,85 | 0,02 | 7,04 | 0,02 |
| 0,4 | 6,97 | 0,03 | 6,88 | 0,01 | 7,03 | 0,02 |
| 0,5 | 6,89 | 0,02 | 6,88 | 0,01 | 7,04 | 0,01 |
| 0,6 | 6,91 | 0,01 | 6,88 | 0,01 | 7,01 | 0,02 |
| 0,7 | 6,88 | 0,02 | 6,88 | 0,02 | 7,02 | 0,02 |
| 0,8 | 6,89 | 0,01 | 6,90 | 0,01 | 7,04 | 0,01 |
| 0,9 | 6,90 | 0,01 | 6,93 | 0,02 | 7,05 | 0,01 |
| 1 | 6,90 | 0,02 | 6,95 | 0,01 | 7,02 | 0,02 |

*Tab.12) Sinterdichte nach Archimedes*

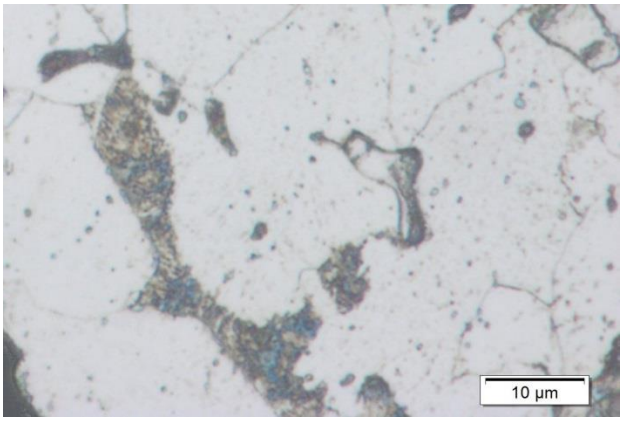
| | CrA | | CrM | | 0.85Mo | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **C-Gehalt [Gew.%]** | **Sinterdichte [g/cm³]** | **STABW [±g/cm³]** | **Sinterdichte [g/cm³]** | **STABW [±g/cm³]** | **Sinterdichte [g/cm³]** | **STABW [±g/cm³]** |
| 0,1 | 7,094 | 0,017 | 7,027 | 0,018 | 7,205 | 0,005 |
| 0,2 | 7,099 | 0,008 | 7,054 | 0,008 | 7,203 | 0,007 |
| 0,3 | 7,102 | 0,005 | 7,045 | 0,018 | 7,193 | 0,007 |
| 0,4 | 7,116 | 0,014 | 7,028 | 0,007 | 7,225 | 0,008 |
| 0,5 | 7,093 | 0,004 | 7,020 | 0,006 | 7,185 | 0,007 |
| 0,6 | 7,093 | 0,009 | 7,021 | 0,008 | 7,187 | 0,005 |
| 0,7 | 7,099 | 0,006 | 6,997 | 0,003 | 7,194 | 0,007 |
| 0,8 | 7,094 | 0,005 | 7,020 | 0,020 | 7,179 | 0,006 |
| 0,9 | 7,068 | 0,008 | 6,860 | 0,008 | 7,167 | 0,005 |
| 1 | 7,063 | 0,009 | 6,884 | 0,017 | 7,163 | 0,007 |

*Tab.13) Mittelwerte der Mikrohärtemessungen*

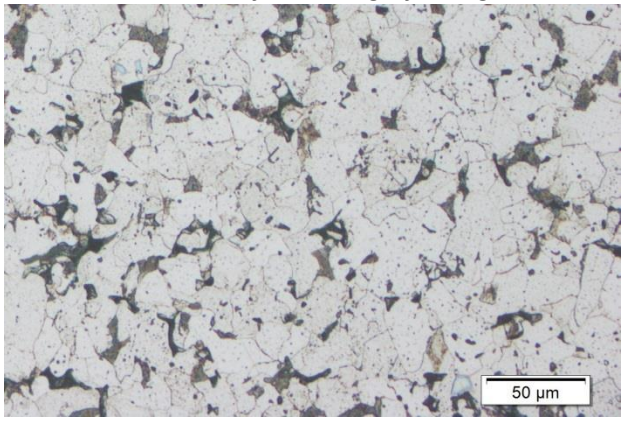
| | CrA | | CrM | | 0,85Mo | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **C-Gehalt [Gew.% C]** | **Mikrohärte [HV0,1]** | **STABW [±HV0,1]** | **Mikrohärte [HV0,1]** | **STABW [±HV0,1]** | **Mikrohärte [HV0,1]** | **STABW [±HV0,1]** |
| 0,1 | 94 | 9 | 150 | 28 | 120 | 5 |
| 0,2 | 111 | 2 | 303 | 11 | 140 | 22 |
| 0,3 | 131 | 5 | 355 | 17 | 217 | 18 |
| 0,4 | 179 | 19 | 378 | 10 | 240 | 6 |
| 0,5 | 238 | 15 | 411 | 15 | 240 | 4 |
| 0,6 | 308 | 21 | 459 | 14 | 249 | 11 |
| 0,7 | 329 | 23 | 730 | 83 | 255 | 15 |
| 0,8 | 317 | 34 | 815 | 19 | 279 | 7 |
| 0,9 | 319 | 44 | 769 | 44 | 275 | 9 |
| 1 | 328 | 40 | 731 | 33 | 291 | 12 |



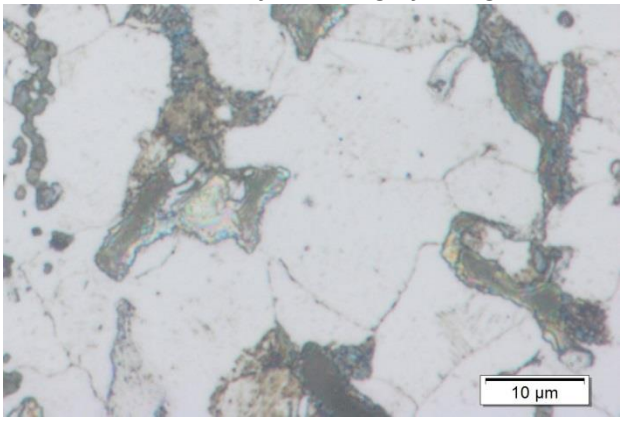

*CrA1; 200-fache Vergrößerung*



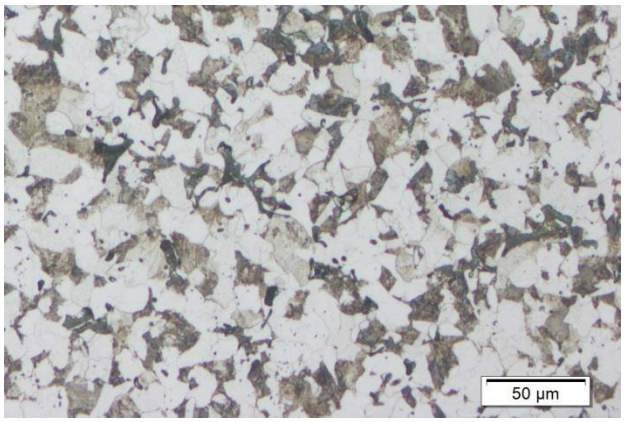

*CrA1; 1000-fache Vergrößerung*



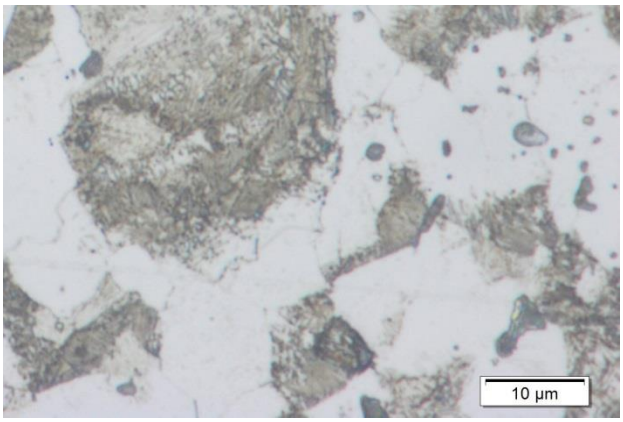

*CrA2; 200-fache Vergrößerung*



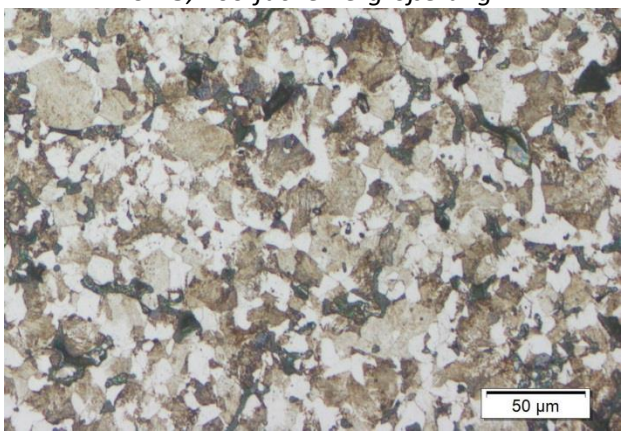

*CrA2; 1000-fache Vergrößerung*



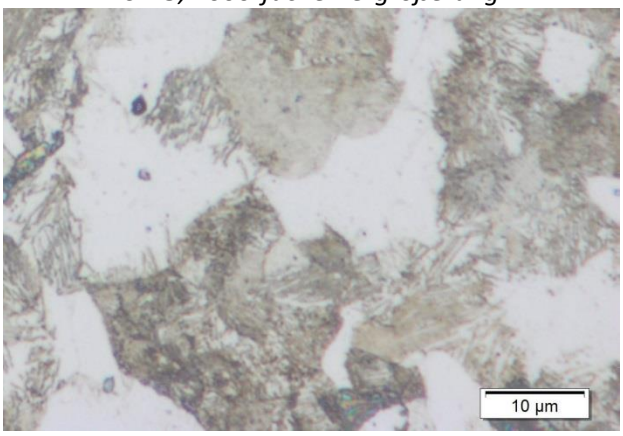

*CrA3; 200-fache Vergrößerung*



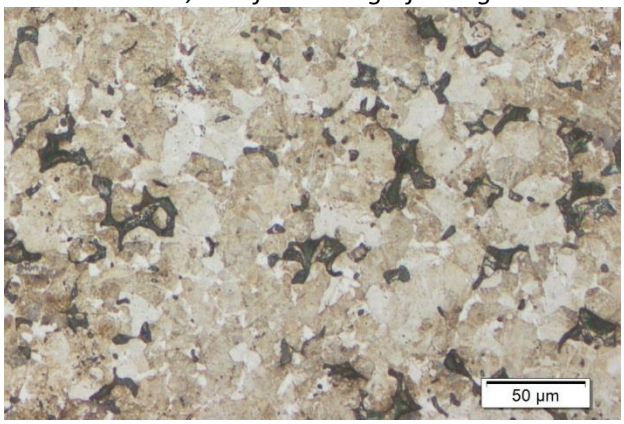

*CrA3; 1000-fache Vergrößerung*



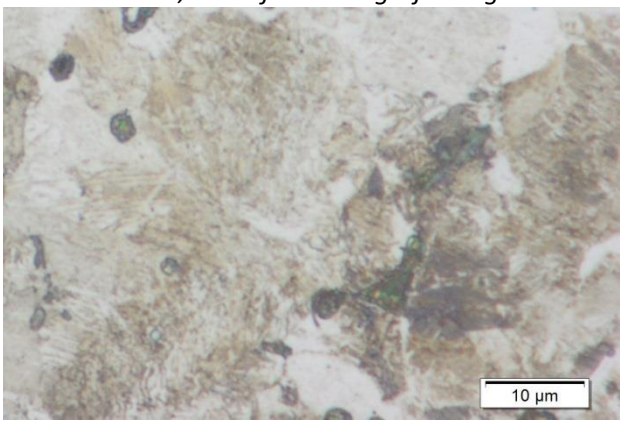

*CrA4; 200-fache Vergrößerung*



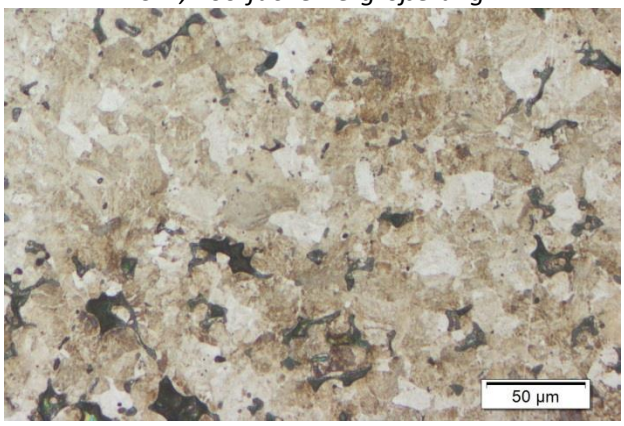

*CrA4; 1000-fache Vergrößerung*



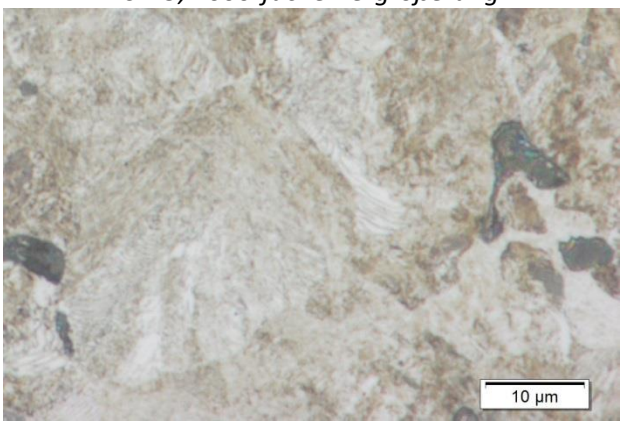

*CrA; 200-fache Vergrößerung*



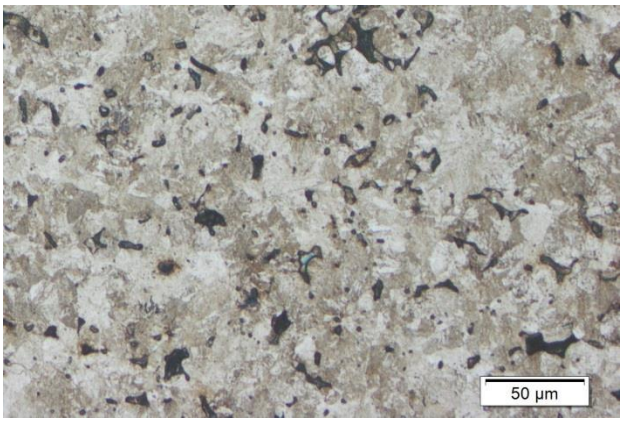

*CrA5; 1000-fache Vergrößerung*



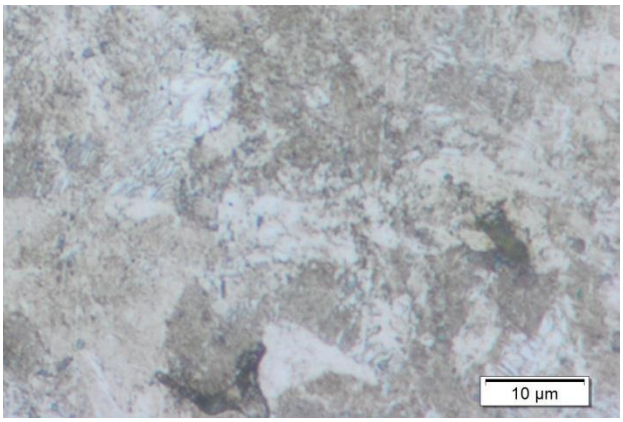

*CrA6; 200-fache Vergrößerung*



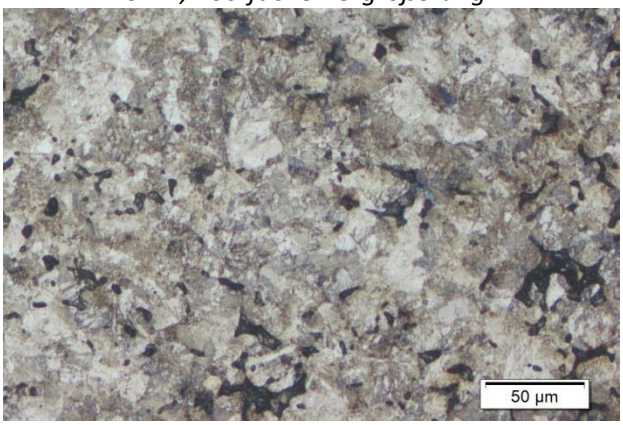

*CrA6; 1000-fache Vergrößerung*



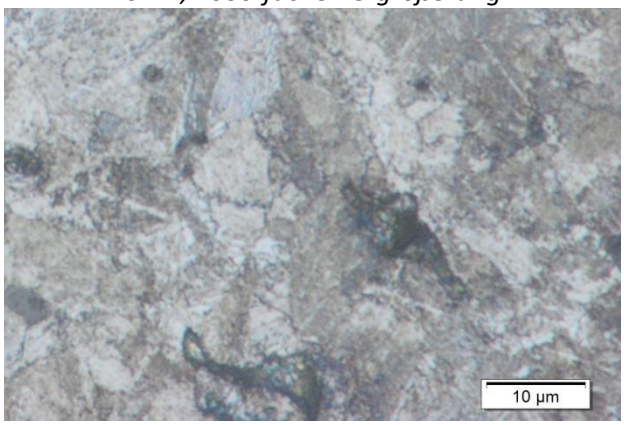

*CrA7; 200-fache Vergrößerung*



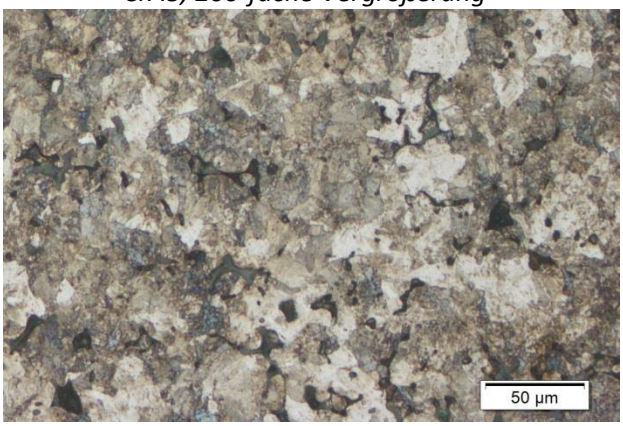

*CrA7; 1000-fache Vergrößerung*



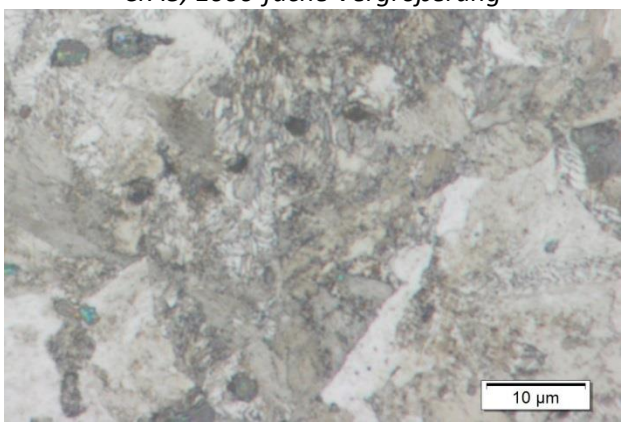

*CrA8; 200-fache Vergrößerung*



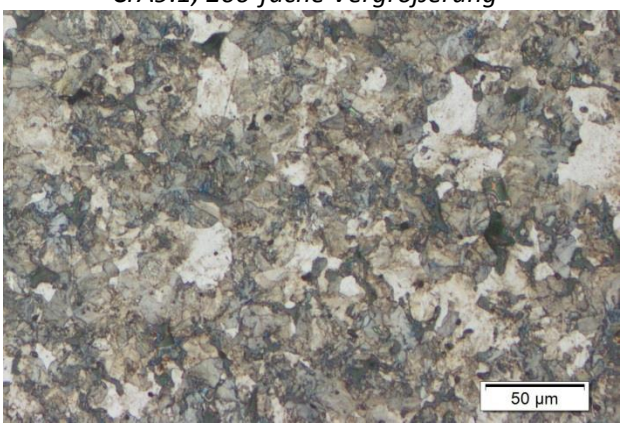

*CrA8; 1000-fache Vergrößerung*



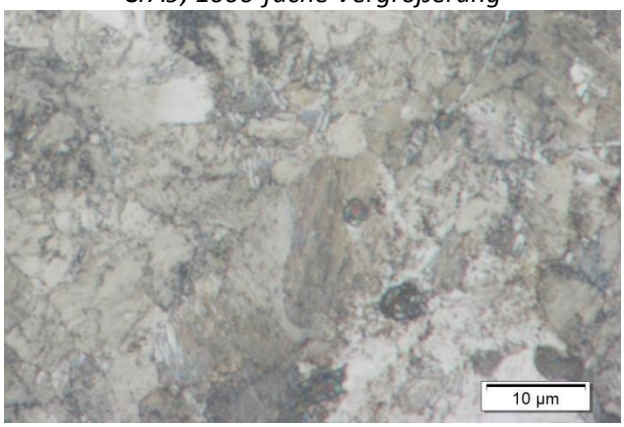

*CrA9.1; 200-fache Vergrößerung*




*CrA9; 1000-fache Vergrößerung*

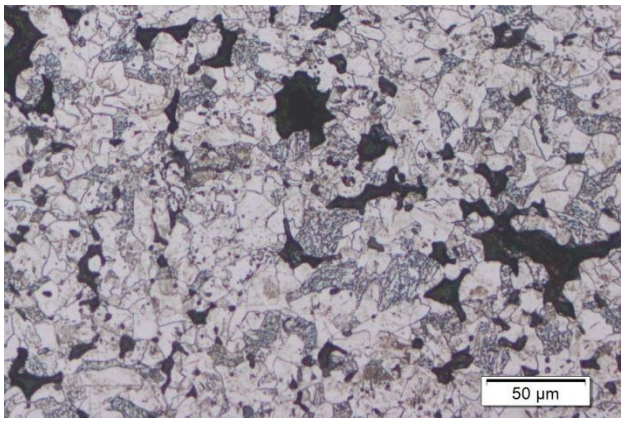



*CrA10; 200-fache Vergrößerung*

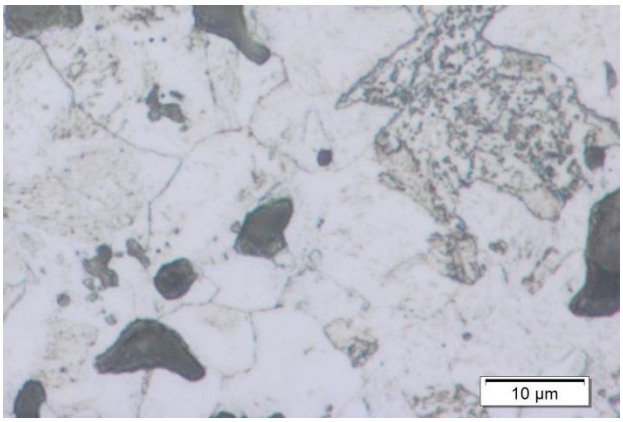



*CrA10; 1000-fache Vergrößerung*

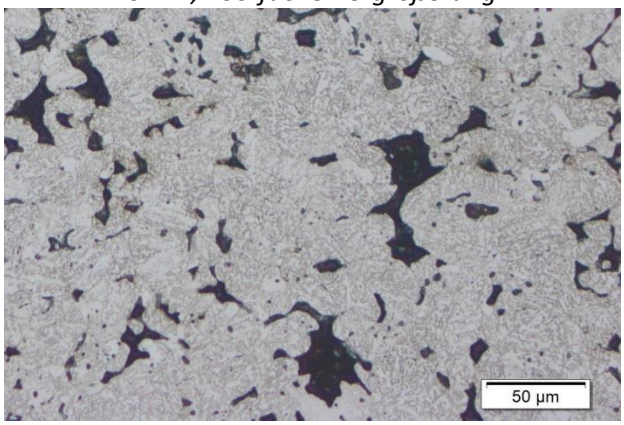
*Abb.35) Metallographische Schliffbilder der Standardreihe CrA*



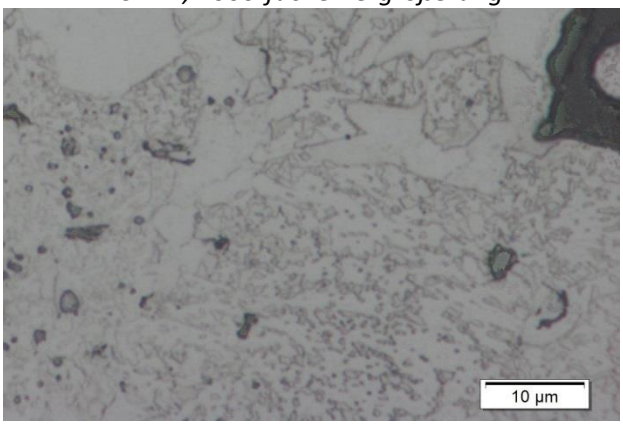

*CrM1; 200-fache Vergrößerung*



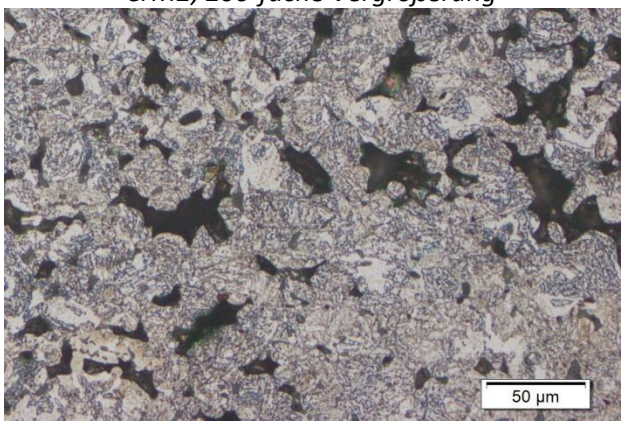

*CrM1; 1000-fache Vergrößerung*



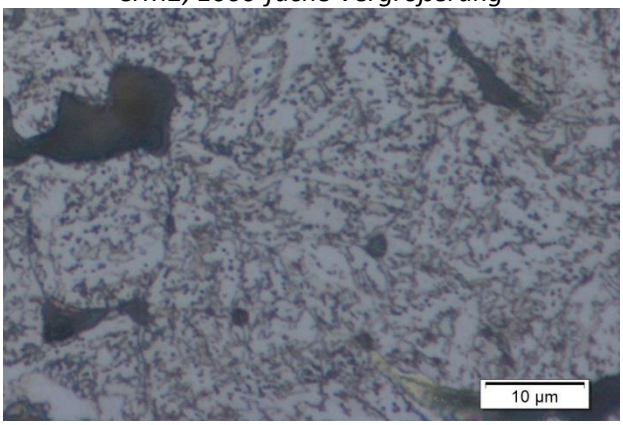

*CrM2; 200-fache Vergrößerung*



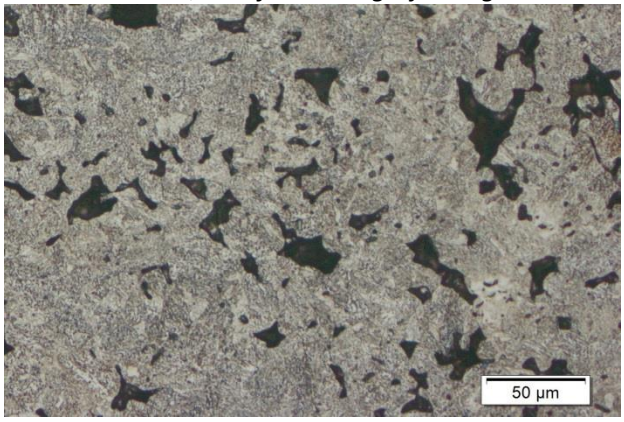

*CrM2; 1000-fache Vergrößerung*



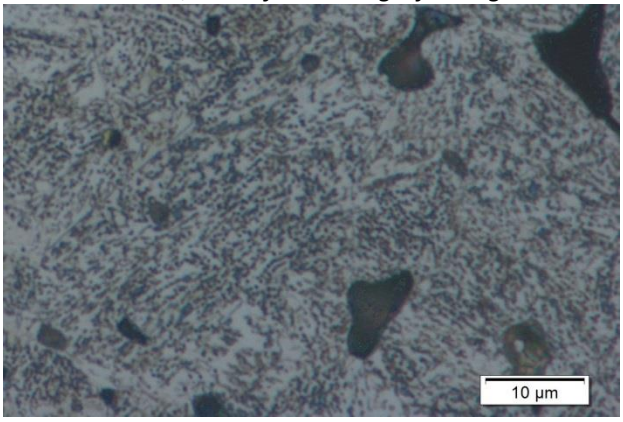

*CrM3; 200-fache Vergrößerung*



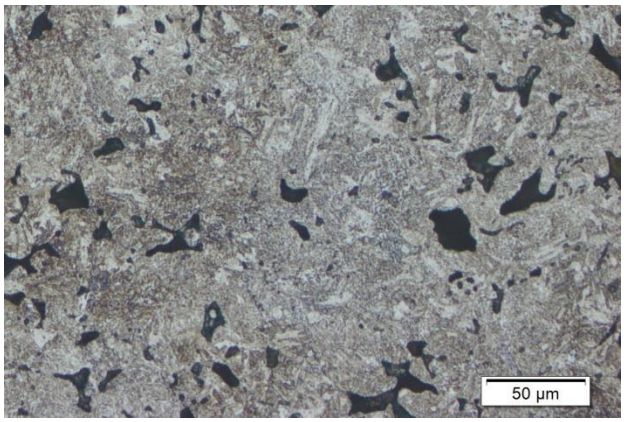

*CrM3; 1000-fache Vergrößerung*



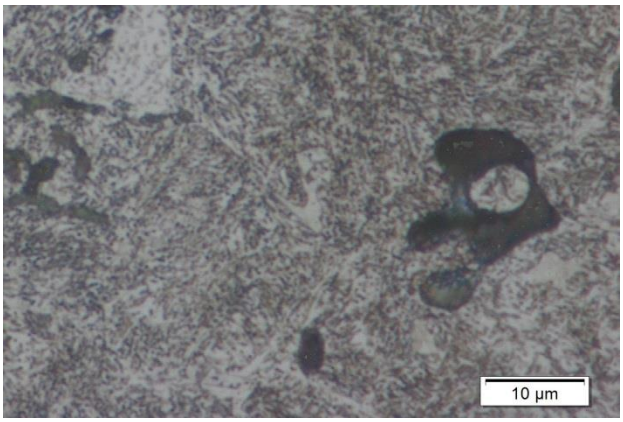

*CrM4; 200-fache Vergrößerung*



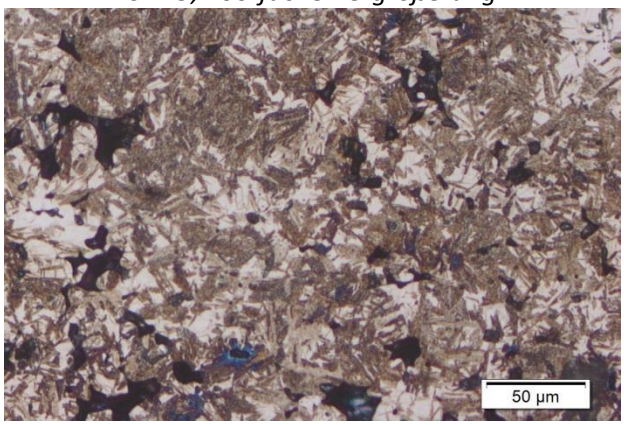

*CrM4; 1000-fache Vergrößerung*



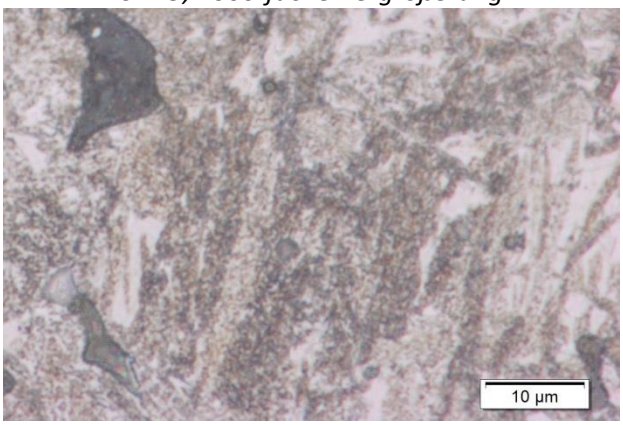

*CrM5; 200-fache Vergrößerung*



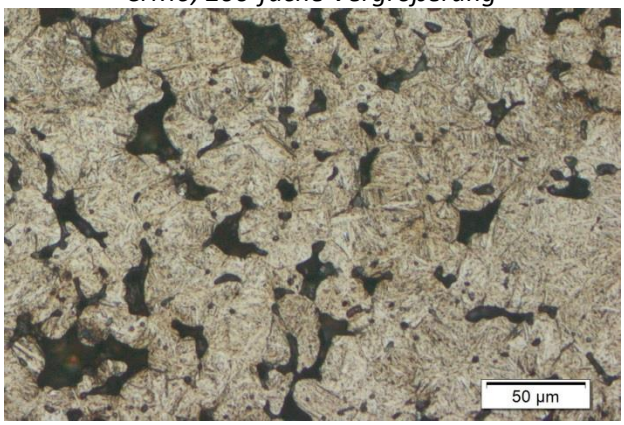

*CrM5; 1000-fache Vergrößerung*



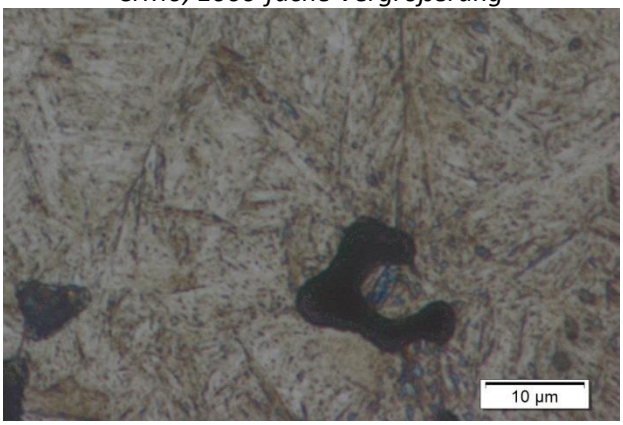

*CrM6; 200-fache Vergrößerung*



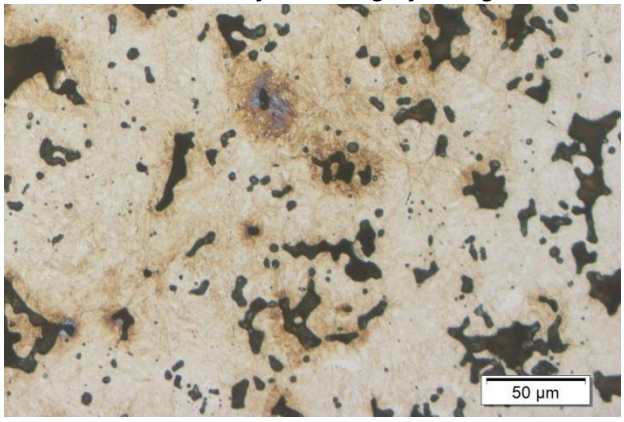

*CrM6; 1000-fache Vergrößerung*



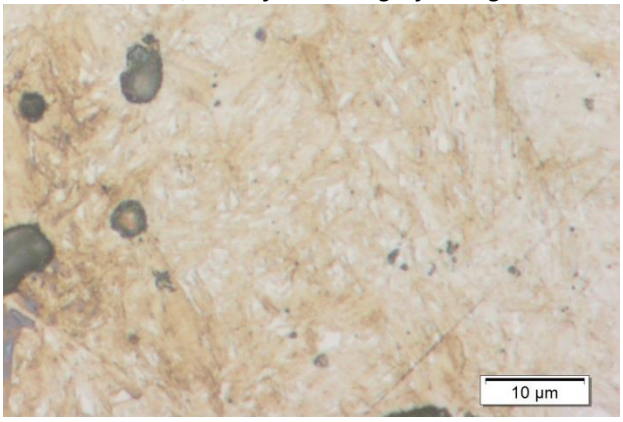

*CrM7; 200-fache Vergrößerung*



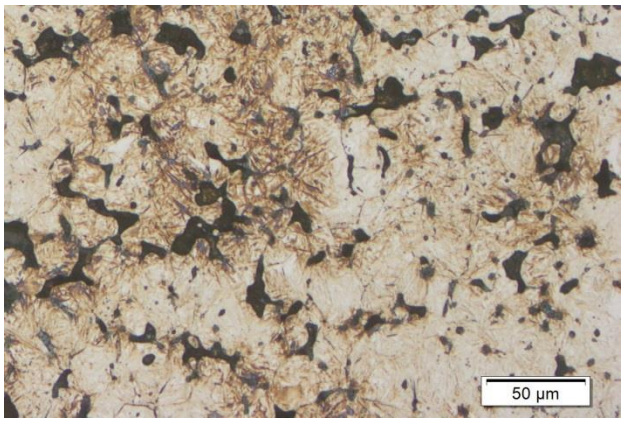

*CrM7; 1000-fache Vergrößerung*



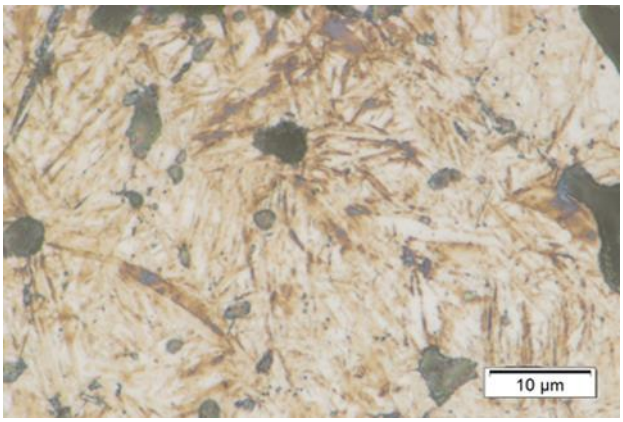

*CrM8; 200-fache Vergrößerung*



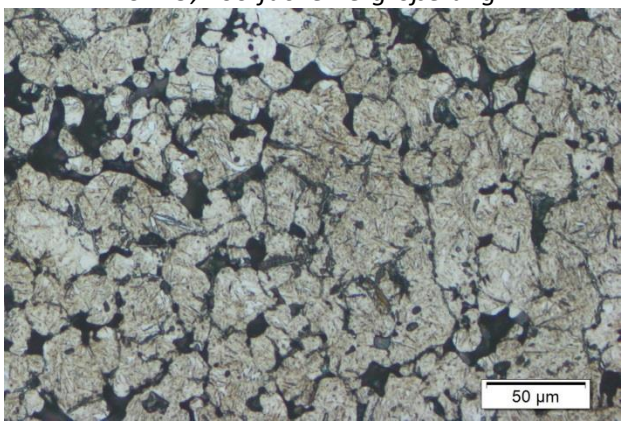

*CrM8; 1000-fache Vergrößerung*



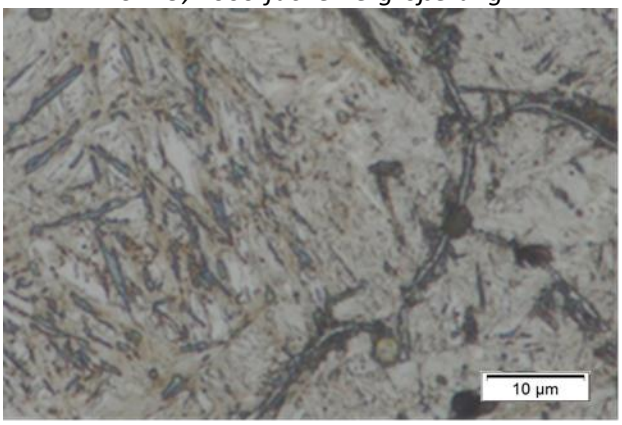

*CrM9; 200-fache Vergrößerung*




*CrM9; 1000-fache Vergrößerung*

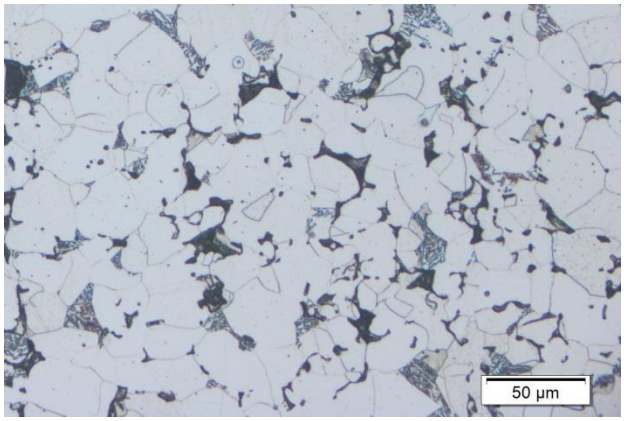



*CrM10; 200-fache Vergrößerung*

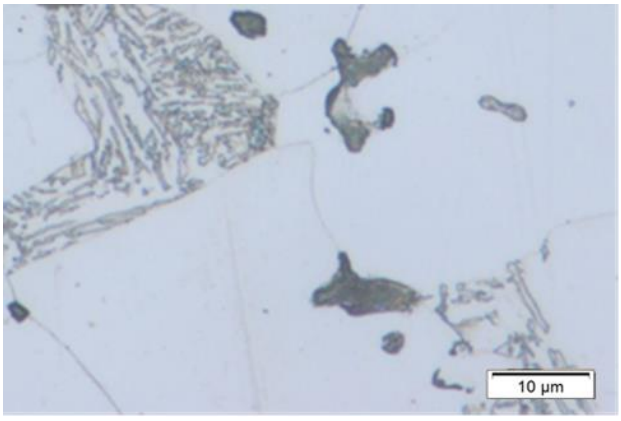



*CrM10; 1000-fache Vergrößerung*

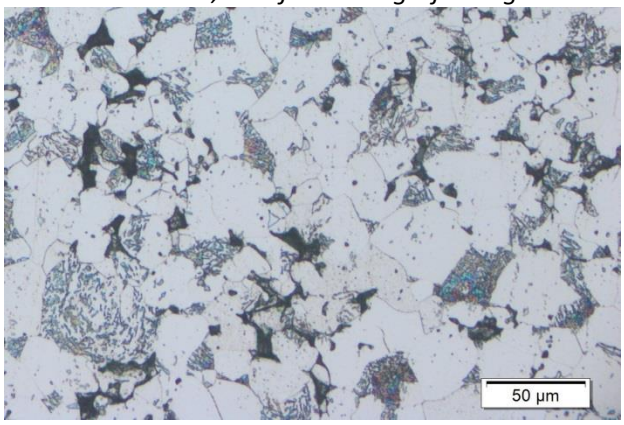
*Abb.36) Metallographische Schliffbilder der Standardreihe CrM*



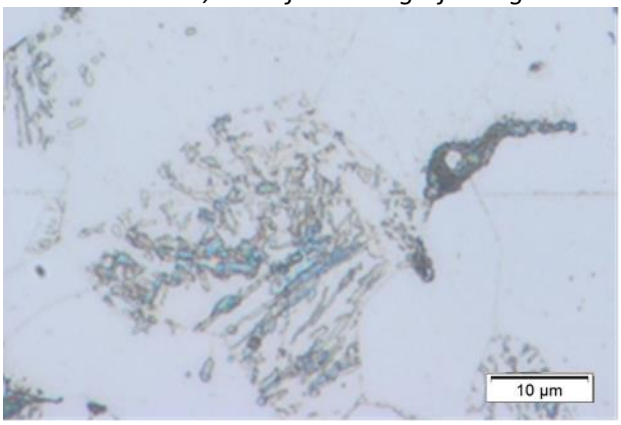

*0.85Mo1; 200-fache Vergrößerung*



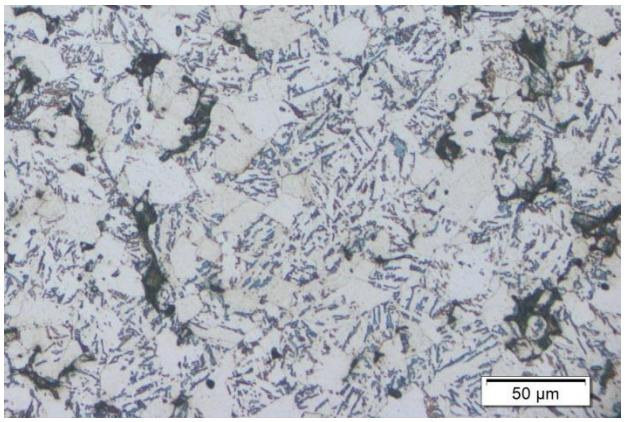

*0.85Mo1; 1000-fache Vergrößerung*



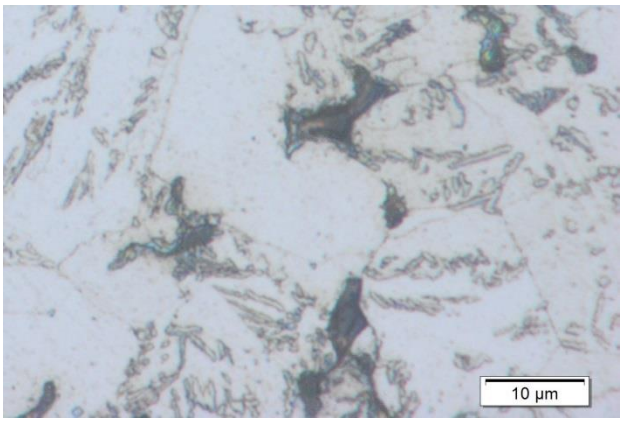

*0.85Mo2; 200-fache Vergrößerung*



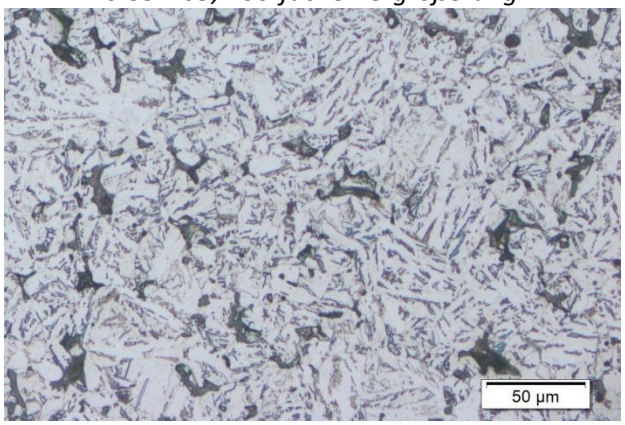

*0.85Mo2; 1000-fache Vergrößerung*



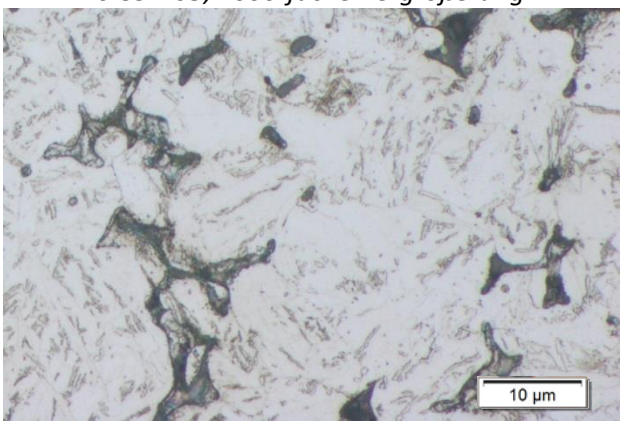

*0.85Mo3; 200-fache Vergrößerung*



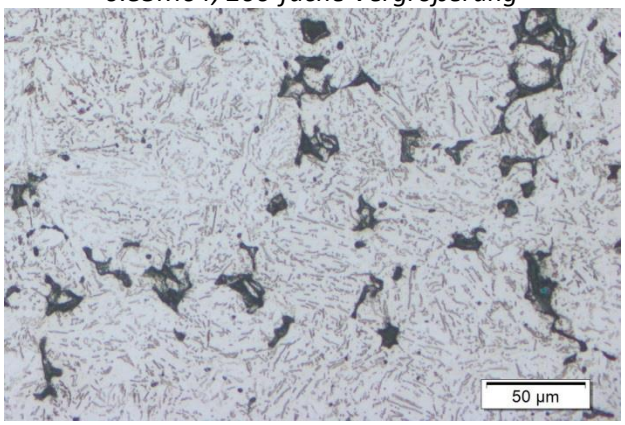

*0.85Mo3; 1000-fache Vergrößerung*



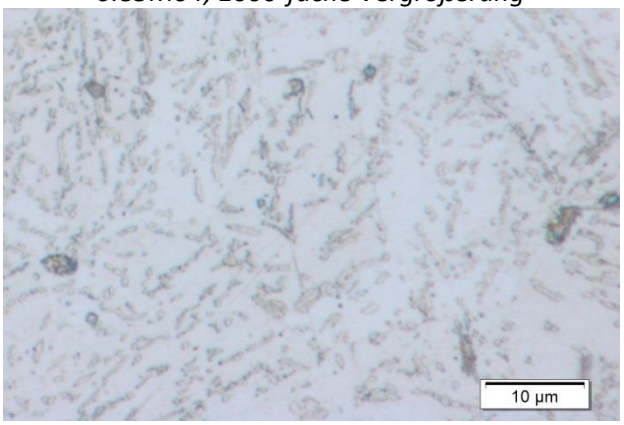

*0.85Mo4; 200-fache Vergrößerung*



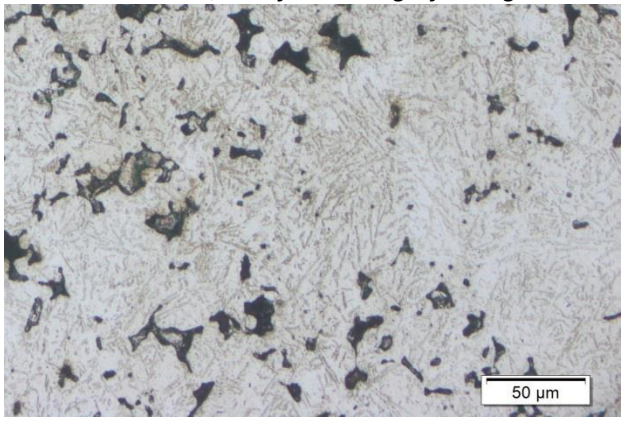

*0.85Mo4; 1000-fache Vergrößerung*



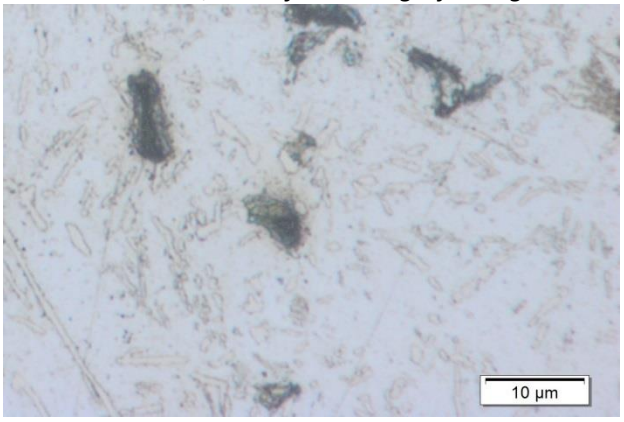

*0.85Mo5; 200-fache Vergrößerung*



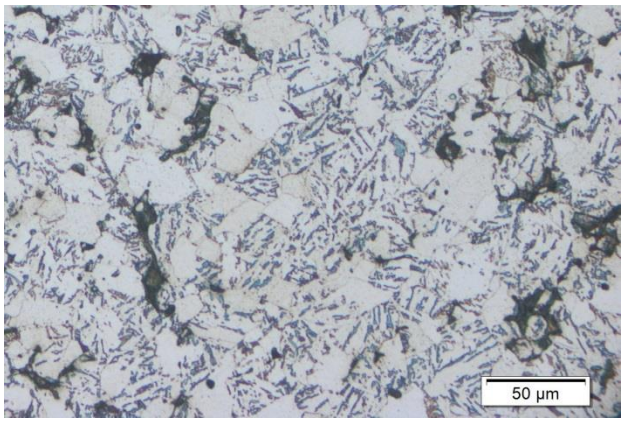

*0.85Mo5; 1000-fache Vergrößerung*



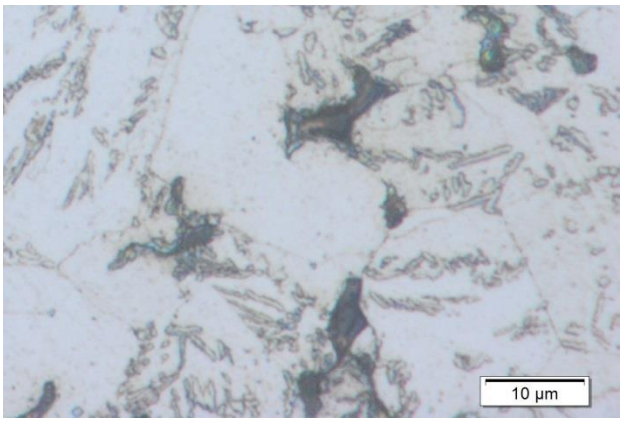

*0.85Mo6; 200-fache Vergrößerung*



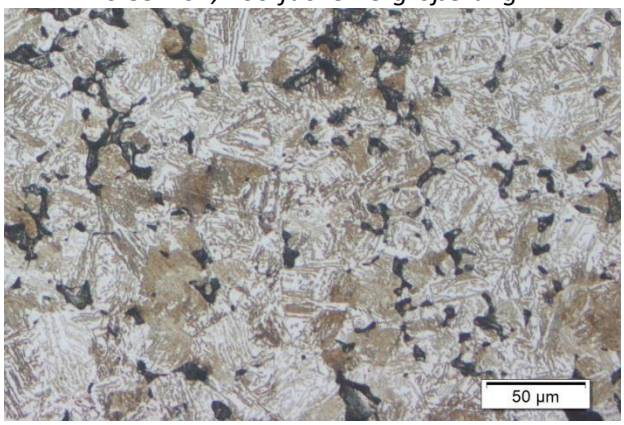

*0.85Mo6; 1000-fache Vergrößerung*



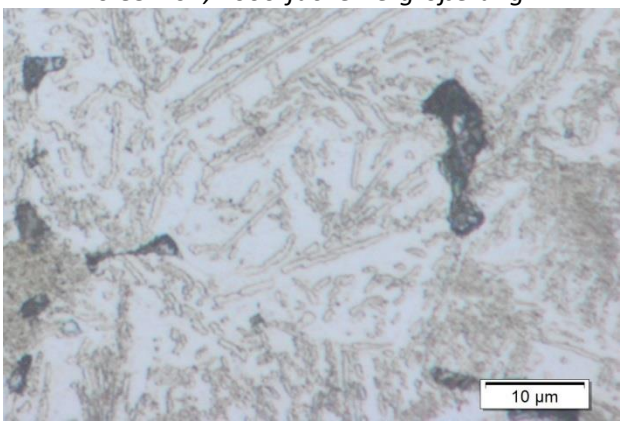

*0.85Mo7; 200-fache Vergrößerung*



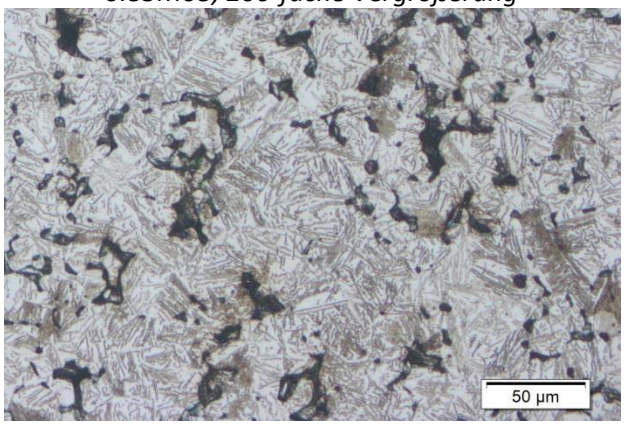

*0.85Mo7; 1000-fache Vergrößerung*



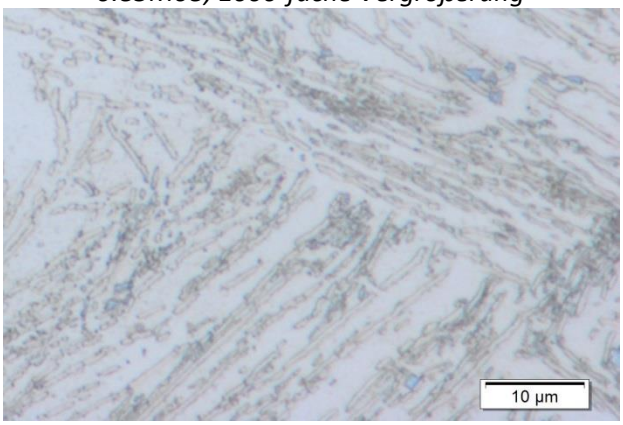

*0.85Mo8; 200-fache Vergrößerung*



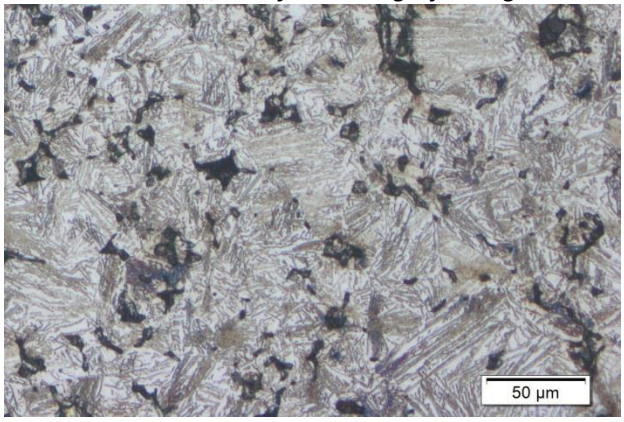

*0.85Mo8; 1000-fache Vergrößerung*



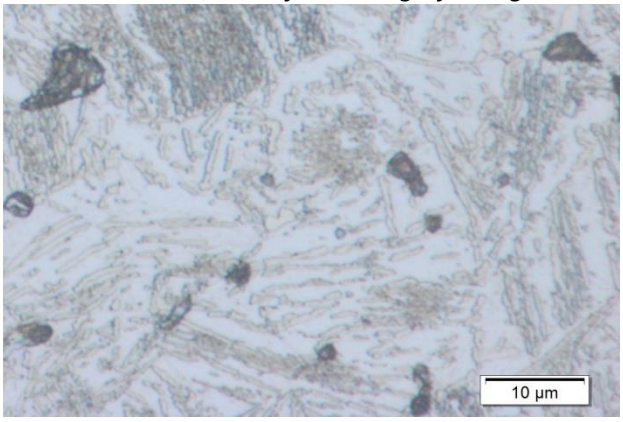

*0.85Mo9; 200-fache Vergrößerung*




*0.85Mo9; 1000-fache Vergrößerung*




*0.85Mo10; 200-fache Vergrößerung*




*0.85Mo10; 1000-fache Vergrößerung*

*Abb.37) Metallographische Schliffbilder der Standardreihe 0.85Mo*

*Tab.14) Intensitäten des C-Signals der Kalibrationsstandards*

| | CrA | | CrM | | 0.85Mo | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Standard | **Norm. Int. [a.u.]** | **STABW [±a.u.]** | **Norm. Int. [a.u.]** | **STABW [±a.u.]** | **Norm. Int. [a.u.]** | **STABW [±a.u.]** |
| 1 | 0,0776 | 0,027 | 0,0493 | 0,036 | 0,0606 | 0,0526 |
| 2 | 0,0658 | 0,0126 | 0,0924 | 0,0185 | 0,0557 | 0,0351 |
| 4 | 0,205 | 0,0397 | 0,198 | 0,0419 | 0,2658 | 0,0575 |
| 6 | 0,379 | 0,0246 | 0,349 | 0,0177 | 0,3070 | 0,0293 |
| 8 | 0,438 | 0,0488 | 0,482 | 0,0584 | 0,4104 | 0,0344 |
| 10 | 0,519 | 0,0416 | 0,491 | 0,0311 | 0,5130 | 0,0715 |

*Tab.15) Qualitative und quantitatives C-Profil des niederdruckaufgekohlten Zahnrades (CrA), 1.Zahn*

| **1.Messposition** | | **2.Messposition** | | **3.Messposition** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **norm. Int. [a.u.]** | **C-Gehalt [Gew.%]** | **norm. Int. [a.u.]** | **C-Gehalt [Gew.%]** | **norm. Int. [a.u.]** | **C-Gehalt [Gew.%]** | **Abstand vom Rand [mm]** |
| 0,422 | 0,698 | 0,525 | 0,873 | 0,457 | 0,756 | 0,09 |
| 0,356 | 0,584 | 0,368 | 0,604 | 0,308 | 0,501 | 0,17 |
| 0,346 | 0,567 | 0,335 | 0,548 | 0,230 | 0,368 | 0,26 |
| 0,403 | 0,665 | 0,305 | 0,497 | 0,286 | 0,464 | 0,35 |
| 0,280 | 0,454 | 0,327 | 0,534 | 0,286 | 0,464 | 0,44 |
| 0,236 | 0,379 | 0,388 | 0,639 | 0,240 | 0,385 | 0,52 |
| 0,273 | 0,442 | 0,321 | 0,524 | 0,210 | 0,333 | 0,61 |
| 0,217 | 0,345 | 0,211 | 0,335 | 0,201 | 0,318 | 0,70 |
| 0,238 | 0,381 | 0,209 | 0,332 | 0,192 | 0,302 | 0,79 |
| 0,206 | 0,327 | 0,141 | 0,216 | 0,129 | 0,194 | 0,87 |
| 0,188 | 0,295 | 0,055 | 0,067 | 0,115 | 0,170 | 0,96 |
| 0,195 | 0,308 | 0,156 | 0,241 | 0,078 | 0,108 | 1,05 |
| 0,090 | 0,128 | 0,124 | 0,186 | 0,197 | 0,311 | 1,14 |
| 0,087 | 0,122 | 0,094 | 0,134 | 0,004 | -0,020 | 1,22 |
| 0,021 | 0,010 | 0,035 | 0,033 | 0,099 | 0,143 | 1,31 |
| 0,090 | 0,128 | 0,010 | -0,044 | 0,021 | 0,010 | 1,40 |
| 0,028 | 0,022 | 0,072 | 0,096 | 0,119 | 0,177 | 1,49 |
| 0,026 | 0,018 | 0,105 | 0,153 | 0,082 | 0,113 | 1,57 |
| 0,069 | 0,092 | 0,019 | 0,006 | 0,056 | 0,070 | 1,66 |
| 0,061 | 0,079 | 0,085 | 0,120 | 0,072 | 0,097 | 1,75 |
| 0,127 | 0,191 | 0,063 | 0,081 | 0,036 | 0,035 | 1,84 |
| 0,035 | 0,033 | 0,016 | 0,000 | 0,078 | 0,107 | 1,92 |
| 0,110 | 0,162 | 0,107 | 0,156 | 0,063 | 0,081 | 2,01 |
| 0,075 | 0,103 | 0,123 | 0,184 | 0,120 | 0,180 | 2,10 |
| 0,121 | 0,182 | 0,093 | 0,133 | 0,170 | 0,265 | 2,19 |
| 0,239 | 0,383 | 0,166 | 0,258 | 0,104 | 0,152 | 2,27 |
| 0,211 | 0,335 | 0,187 | 0,294 | 0,304 | 0,494 | 2,36 |
| 0,231 | 0,369 | 0,230 | 0,367 | 0,229 | 0,366 | 2,45 |
| 0,243 | 0,389 | 0,247 | 0,396 | 0,263 | 0,425 | 2,54 |
| 0,274 | 0,443 | 0,206 | 0,326 | 0,301 | 0,489 | 2,62 |
| 0,290 | 0,471 | - | - | 0,341 | 0,558 | 2,71 |
| 0,342 | 0,559 | - | - | 0,298 | 0,484 | 2,80 |
| 0,338 | 0,553 | - | - | 0,338 | 0,552 | 2,89 |
| 0,363 | 0,597 | - | - | 0,480 | 0,796 | 2,97 |
| 0,447 | 0,740 | - | - | 0,321 | 0,524 | 3,06 |

*Tab.16) Qualitative und quantitatives C-Profil des niederdruckaufgekohlten Zahnrades (CrA), 2.Zahn*

| 1.Messposition | | 2.Messposition | | 3.Messposition | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| norm. Int. [a.u.] | C-Gehalt [Gew.%] | norm. Int. [a.u.] | C-Gehalt [Gew.%] | norm. Int. [a.u.] | C-Gehalt [Gew.%] | Abstand vom Rand [mm] |
| 0,436 | 0,722 | 0,299 | 0,486 | 0,310 | 0,506 | 0,09 |
| 0,407 | 0,671 | 0,348 | 0,571 | 0,290 | 0,471 | 0,17 |
| 0,337 | 0,551 | 0,405 | 0,669 | 0,280 | 0,453 | 0,26 |
| 0,360 | 0,591 | 0,281 | 0,455 | 0,329 | 0,538 | 0,35 |
| 0,253 | 0,407 | 0,229 | 0,367 | 0,228 | 0,364 | 0,44 |
| 0,278 | 0,450 | 0,232 | 0,370 | 0,178 | 0,279 | 0,52 |
| 0,268 | 0,434 | 0,255 | 0,411 | 0,313 | 0,509 | 0,61 |
| 0,231 | 0,369 | 0,228 | 0,365 | 0,260 | 0,419 | 0,70 |
| 0,193 | 0,304 | 0,175 | 0,274 | 0,215 | 0,342 | 0,79 |
| 0,172 | 0,268 | 0,085 | 0,119 | 0,194 | 0,306 | 0,87 |
| 0,089 | 0,127 | 0,103 | 0,150 | 0,110 | 0,162 | 0,96 |
| 0,158 | 0,244 | 0,021 | 0,009 | 0,180 | 0,283 | 1,05 |
| 0,079 | 0,109 | 0,187 | 0,294 | 0,071 | 0,095 | 1,14 |
| 0,149 | 0,228 | 0,063 | 0,081 | 0,054 | 0,066 | 1,22 |
| 0,118 | 0,175 | -0,002 | -0,029 | 0,053 | 0,065 | 1,31 |
| 0,026 | 0,019 | 0,084 | 0,118 | 0,071 | 0,096 | 1,40 |
| 0,037 | 0,037 | 0,002 | -0,024 | -0,008 | -0,039 | 1,49 |
| 0,010 | -0,009 | 0,105 | 0,154 | 0,058 | 0,074 | 1,57 |
| 0,044 | 0,049 | 0,043 | 0,047 | 0,018 | 0,004 | 1,66 |
| 0,045 | 0,051 | 0,056 | 0,069 | 0,002 | -0,027 | 1,75 |
| 0,016 | 0,002 | 0,090 | 0,128 | 0,002 | -0,022 | 1,84 |
| 0,058 | 0,073 | 0,076 | 0,104 | 0,095 | 0,137 | 1,92 |
| 0,139 | 0,213 | 0,064 | 0,083 | 0,009 | -0,010 | 2,01 |
| 0,004 | -0,019 | 0,033 | 0,030 | 0,060 | 0,076 | 2,10 |
| 0,086 | 0,120 | 0,105 | 0,154 | 0,116 | 0,173 | 2,19 |
| 0,196 | 0,309 | 0,117 | 0,174 | 0,098 | 0,141 | 2,27 |
| 0,267 | 0,431 | 0,177 | 0,277 | 0,327 | 0,534 | 2,36 |
| 0,175 | 0,274 | 0,197 | 0,311 | 0,177 | 0,277 | 2,45 |
| 0,326 | 0,532 | 0,266 | 0,430 | 0,211 | 0,336 | 2,54 |
| 0,251 | 0,403 | 0,270 | 0,436 | 0,294 | 0,477 | 2,62 |
| 0,340 | 0,556 | 0,217 | 0,346 | 0,353 | 0,579 | 2,71 |
| 0,352 | 0,577 | 0,315 | 0,513 | 0,234 | 0,375 | 2,80 |
| 0,313 | 0,510 | 0,320 | 0,522 | 0,397 | 0,653 | 2,89 |
| 0,394 | 0,649 | 0,299 | 0,487 | 0,336 | 0,549 | 2,97 |
| 0,458 | 0,759 | 0,285 | 0,462 | 0,434 | 0,718 | 3,06 |

*Tab.17) Qualitative und quantitatives C-Profil des gasaufgekohlten Zahnrades (0.85Mo), 1.Zahn*

| 1.Messposition | | 2.Messposition | | 3.Messposition | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **norm. Int. [a.u.]** | **C-Gehalt [Gew.%]** | **norm. Int. [a.u.]** | **C-Gehalt [Gew.%]** | **norm. Int. [a.u.]** | **C-Gehalt [Gew.%]** | **Abstand vom Rand [mm]** |
| 0,636 | 1,141 | 0,315 | 0,550 | 0,387 | 0,683 | 0,08 |
| 0,255 | 0,440 | 0,359 | 0,631 | 0,304 | 0,531 | 0,16 |
| 0,261 | 0,451 | 0,320 | 0,560 | 0,331 | 0,580 | 0,25 |
| 0,173 | 0,289 | 0,158 | 0,261 | 0,291 | 0,507 | 0,33 |
| 0,195 | 0,330 | 0,268 | 0,463 | 0,169 | 0,282 | 0,41 |
| 0,235 | 0,404 | 0,216 | 0,368 | 0,358 | 0,629 | 0,49 |
| 0,461 | 0,819 | 0,270 | 0,468 | 0,202 | 0,342 | 0,57 |
| 0,450 | 0,800 | 0,294 | 0,512 | 0,298 | 0,519 | 0,65 |
| 0,524 | 0,936 | 0,415 | 0,734 | 0,355 | 0,625 | 0,74 |
| 0,472 | 0,839 | 0,320 | 0,559 | 0,267 | 0,463 | 0,82 |
| 0,512 | 0,913 | 0,294 | 0,513 | 0,424 | 0,752 | 0,90 |
| 0,791 | 1,425 | 0,550 | 0,982 | 0,470 | 0,835 | 0,98 |
| 0,618 | 1,107 | 0,394 | 0,695 | 0,486 | 0,866 | 1,06 |
| 0,532 | 0,950 | 0,448 | 0,795 | 0,385 | 0,678 | 1,14 |
| 0,599 | 1,074 | 0,479 | 0,852 | 0,398 | 0,702 | 1,23 |
| 0,749 | 1,349 | 0,436 | 0,773 | 0,407 | 0,719 | 1,31 |
| 0,641 | 1,151 | 0,674 | 1,210 | 0,559 | 0,999 | 1,39 |
| 0,708 | 1,273 | 0,536 | 0,957 | 0,482 | 0,858 | 1,47 |
| 0,636 | 1,141 | 0,523 | 0,934 | 0,366 | 0,644 | 1,55 |
| 0,481 | 0,855 | 0,562 | 1,005 | 0,489 | 0,870 | 1,63 |
| 0,623 | 1,117 | 0,410 | 0,726 | 0,417 | 0,738 | 1,72 |
| 0,350 | 0,614 | 0,337 | 0,591 | 0,472 | 0,839 | 1,80 |
| 0,462 | 0,821 | 0,385 | 0,680 | 0,151 | 0,249 | 1,88 |
| 0,305 | 0,531 | 0,280 | 0,486 | 0,316 | 0,553 | 1,96 |
| 0,398 | 0,703 | 0,128 | 0,206 | 0,321 | 0,561 | 2,04 |
| 0,270 | 0,468 | 0,206 | 0,350 | 0,170 | 0,285 | 2,12 |
| 0,135 | 0,219 | 0,162 | 0,270 | 0,187 | 0,315 | 2,21 |
| 0,164 | 0,272 | 0,227 | 0,388 | 0,069 | 0,098 | 2,29 |
| 0,262 | 0,453 | 0,157 | 0,261 | 0,096 | 0,147 | 2,37 |
| 0,299 | 0,522 | 0,287 | 0,499 | 0,172 | 0,287 | 2,45 |

*Tab.18) Qualitative und quantitatives C-Profil des gasaufgekohlten Zahnrades (0.85Mo), 2.Zahn*

| 1.Messposition | | 2.Messposition | | 3.Messposition | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **norm. Int. [a.u.]** | **C-Gehalt [Gew.%]** | **norm. Int. [a.u.]** | **C-Gehalt [Gew.%]** | **norm. Int. [a.u.]** | **C-Gehalt [Gew.%]** | **Abstand vom Rand [mm]** |
| 0,435 | 0,771 | 0,337 | 0,590 | 0,457 | 0,812 | 0,08 |
| 0,278 | 0,482 | 0,193 | 0,326 | 0,247 | 0,426 | 0,16 |
| 0,297 | 0,517 | 0,244 | 0,420 | 0,117 | 0,187 | 0,25 |
| 0,288 | 0,500 | 0,197 | 0,333 | 0,215 | 0,366 | 0,33 |
| 0,254 | 0,439 | 0,141 | 0,230 | 0,194 | 0,327 | 0,41 |
| 0,199 | 0,336 | 0,186 | 0,313 | 0,087 | 0,132 | 0,49 |
| 0,257 | 0,445 | 0,100 | 0,154 | 0,077 | 0,113 | 0,57 |
| 0,290 | 0,505 | 0,251 | 0,432 | 0,313 | 0,548 | 0,65 |
| 0,342 | 0,601 | 0,274 | 0,474 | 0,336 | 0,589 | 0,74 |
| 0,281 | 0,488 | 0,317 | 0,555 | 0,325 | 0,569 | 0,82 |
| 0,378 | 0,667 | 0,273 | 0,473 | 0,253 | 0,437 | 0,90 |
| 0,295 | 0,513 | 0,346 | 0,607 | 0,338 | 0,593 | 0,98 |
| 0,298 | 0,519 | 0,334 | 0,586 | 0,315 | 0,550 | 1,06 |
| 0,308 | 0,537 | 0,349 | 0,614 | 0,437 | 0,775 | 1,14 |
| 0,363 | 0,639 | 0,206 | 0,350 | 0,131 | 0,212 | 1,23 |
| 0,487 | 0,867 | 0,307 | 0,537 | 0,270 | 0,468 | 1,31 |
| 0,388 | 0,686 | 0,266 | 0,460 | 0,292 | 0,509 | 1,39 |
| 0,321 | 0,562 | 0,176 | 0,295 | 0,093 | 0,141 | 1,47 |
| 0,348 | 0,610 | 0,306 | 0,535 | 0,227 | 0,388 | 1,55 |
| 0,292 | 0,508 | 0,216 | 0,368 | 0,273 | 0,473 | 1,63 |
| 0,327 | 0,573 | 0,172 | 0,287 | 0,272 | 0,472 | 1,72 |
| 0,216 | 0,368 | 0,254 | 0,438 | 0,197 | 0,332 | 1,80 |
| 0,378 | 0,667 | 0,248 | 0,426 | 0,286 | 0,496 | 1,88 |
| 0,276 | 0,479 | 0,206 | 0,350 | 0,323 | 0,566 | 1,96 |
| 0,222 | 0,380 | 0,321 | 0,562 | 0,212 | 0,361 | 2,04 |
| 0,164 | 0,272 | 0,237 | 0,406 | 0,149 | 0,246 | 2,12 |
| 0,226 | 0,387 | 0,162 | 0,270 | 0,098 | 0,151 | 2,21 |
| 0,214 | 0,365 | 0,224 | 0,382 | 0,212 | 0,361 | 2,29 |
| 0,230 | 0,393 | 0,237 | 0,407 | 0,217 | 0,371 | 2,37 |
| 0,273 | 0,473 | 0,341 | 0,599 | 0,213 | 0,362 | 2,45 |

*Tab.19) Qualitative und quantitatives C-Profil der Synchronnabe (1.Eck)*

| 1.Messposition | | 2.Messposition | | 3.Messposition | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **norm. Int. [a.u.]** | **C-Gehalt [Gew.%]** | **norm. Int. [a.u.]** | **C-Gehalt [Gew.%]** | **norm. Int. [a.u.]** | **C-Gehalt [Gew.%]** | **Abstand vom Rand [mm]** |
| 0,524 | 0,909 | 0,515 | 0,893 | 0,501 | 0,870 | 0,08 |
| 0,620 | 1,081 | 0,357 | 0,614 | 0,339 | 0,582 | 0,16 |
| 0,369 | 0,634 | 0,363 | 0,623 | 0,260 | 0,440 | 0,25 |
| 0,415 | 0,716 | 0,339 | 0,580 | 0,243 | 0,411 | 0,33 |
| 0,307 | 0,524 | 0,372 | 0,640 | 0,207 | 0,347 | 0,41 |
| 0,386 | 0,665 | 0,168 | 0,277 | 0,139 | 0,226 | 0,49 |
| 0,215 | 0,360 | 0,404 | 0,696 | 0,271 | 0,461 | 0,57 |
| 0,222 | 0,373 | 0,234 | 0,394 | 0,239 | 0,404 | 0,65 |
| 0,263 | 0,446 | 0,084 | 0,128 | 0,200 | 0,334 | 0,74 |
| 0,184 | 0,306 | 0,104 | 0,163 | 0,293 | 0,499 | 0,82 |
| 0,046 | 0,061 | 0,121 | 0,194 | 0,148 | 0,241 | 0,90 |
| 0,176 | 0,292 | 0,242 | 0,408 | 0,021 | 0,017 | 0,98 |
| 0,077 | 0,116 | 0,075 | 0,113 | 0,116 | 0,184 | 1,06 |
| 0,115 | 0,183 | 0,097 | 0,152 | -0,025 | -0,065 | 1,14 |
| 0,110 | 0,173 | 0,116 | 0,185 | 0,002 | -0,018 | 1,23 |
| 0,072 | 0,106 | 0,104 | 0,164 | 0,034 | 0,039 | 1,31 |
| 0,145 | 0,236 | 0,036 | 0,042 | -0,005 | -0,030 | 1,39 |
| 0,077 | 0,115 | -0,008 | -0,035 | 0,114 | 0,182 | 1,47 |
| 0,173 | 0,287 | 0,064 | 0,093 | 0,123 | 0,197 | 1,55 |
| 0,037 | 0,045 | 0,134 | 0,217 | 0,048 | 0,063 | 1,63 |
| 0,043 | 0,055 | 0,017 | 0,009 | -0,014 | -0,046 | 1,72 |
| -0,011 | -0,041 | 0,003 | -0,016 | 0,055 | 0,076 | 1,80 |
| 0,037 | 0,044 | 0,045 | 0,058 | 0,046 | 0,061 | 1,88 |
| 0,073 | 0,108 | -0,042 | -0,096 | 0,089 | 0,138 | 1,96 |
| 0,112 | 0,178 | 0,037 | 0,044 | 0,029 | 0,029 | 2,04 |
| 0,054 | 0,075 | 0,066 | 0,096 | 0,054 | 0,075 | 2,12 |
| 0,135 | 0,219 | 0,153 | 0,251 | 0,111 | 0,176 | 2,21 |
| 0,143 | 0,233 | 0,048 | 0,064 | 0,129 | 0,208 | 2,29 |
| 0,129 | 0,208 | 0,144 | 0,235 | 0,007 | -0,008 | 2,37 |
| 0,117 | 0,186 | 0,096 | 0,149 | 0,054 | 0,074 | 2,45 |

*Tab.20) Qualitative und quantitatives C-Profil der Synchronnabe (2.Eck)*

| 1.Messposition | | 2.Messposition | | 3.Messposition | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **norm. Int. [a.u.]** | **C-Gehalt [Gew.%]** | **norm. Int. [a.u.]** | **C-Gehalt [Gew.%]** | **norm. Int. [a.u.]** | **C-Gehalt [Gew.%]** | **Abstand vom Rand [mm]** |
| 0,292 | 0,497 | 0,256 | 0,433 | 0,177 | 0,293 | 0,08 |
| 0,273 | 0,463 | 0,312 | 0,534 | 0,355 | 0,610 | 0,16 |
| 0,247 | 0,417 | 0,288 | 0,491 | 0,137 | 0,223 | 0,25 |
| 0,284 | 0,483 | 0,343 | 0,588 | 0,176 | 0,292 | 0,33 |
| 0,195 | 0,326 | 0,123 | 0,198 | 0,152 | 0,248 | 0,41 |
| 0,105 | 0,166 | 0,196 | 0,326 | 0,107 | 0,169 | 0,49 |
| 0,115 | 0,184 | 0,196 | 0,328 | 0,043 | 0,055 | 0,57 |
| 0,098 | 0,153 | 0,082 | 0,125 | 0,040 | 0,049 | 0,65 |
| 0,099 | 0,155 | 0,137 | 0,223 | 0,127 | 0,204 | 0,74 |
| 0,094 | 0,146 | 0,123 | 0,197 | 0,108 | 0,170 | 0,82 |
| 0,121 | 0,194 | 0,047 | 0,062 | -0,040 | -0,093 | 0,90 |
| 0,050 | 0,067 | 0,003 | -0,015 | 0,056 | 0,079 | 0,98 |
| 0,033 | 0,038 | 0,115 | 0,182 | 0,020 | 0,014 | 1,06 |
| 0,075 | 0,111 | 0,028 | 0,029 | 0,014 | 0,004 | 1,14 |
| 0,029 | 0,030 | 0,033 | 0,038 | 0,021 | 0,015 | 1,23 |
| 0,046 | 0,061 | 0,019 | 0,012 | 0,047 | 0,062 | 1,31 |
| 0,150 | 0,246 | 0,124 | 0,199 | -0,127 | -0,247 | 1,39 |
| -0,008 | -0,034 | 0,062 | 0,088 | 0,037 | 0,044 | 1,47 |
| 0,148 | 0,242 | 0,017 | 0,009 | 0,189 | 0,315 | 1,55 |
| 0,095 | 0,147 | -0,005 | -0,029 | 0,127 | 0,204 | 1,63 |
| 0,081 | 0,123 | 0,079 | 0,119 | 0,176 | 0,292 | 1,72 |
| 0,126 | 0,203 | 0,059 | 0,084 | -0,024 | -0,065 | 1,80 |
| 0,083 | 0,127 | 0,015 | 0,006 | 0,022 | 0,017 | 1,88 |
| 0,216 | 0,362 | 0,109 | 0,173 | 0,061 | 0,087 | 1,96 |
| 0,122 | 0,195 | 0,044 | 0,057 | 0,033 | 0,037 | 2,04 |
| 0,170 | 0,281 | -0,005 | -0,029 | 0,095 | 0,147 | 2,12 |
| -0,003 | -0,026 | 0,102 | 0,160 | 0,012 | 0,000 | 2,21 |
| 0,074 | 0,109 | 0,064 | 0,093 | 0,059 | 0,083 | 2,29 |
| 0,052 | 0,071 | 0,002 | -0,018 | 0,009 | -0,005 | 2,37 |
| 0,100 | 0,156 | 0,075 | 0,112 | 0,041 | 0,052 | 2,45 |

*Tab.21) Qualitative und quantitatives C-Profil der Synchronnabe (3.Eck)*

| 1.Messposition | | 2.Messposition | | 3.Messposition | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **norm. Int. [a.u.]** | **C-Gehalt [Gew.%]** | **norm. Int. [a.u.]** | **C-Gehalt [Gew.%]** | **norm. Int. [a.u.]** | **C-Gehalt [Gew.%]** | **Abstand vom Rand [mm]** |
| 0,873 | 1,530 | 0,708 | 1,236 | 0,916 | 1,606 | 0,08 |
| 0,707 | 1,234 | 0,907 | 1,591 | 0,570 | 0,992 | 0,16 |
| 0,807 | 1,412 | 0,714 | 1,247 | 0,492 | 0,853 | 0,25 |
| 0,629 | 1,096 | 0,880 | 1,543 | 0,402 | 0,693 | 0,33 |
| 0,510 | 0,884 | 0,323 | 0,552 | 0,522 | 0,905 | 0,41 |
| 0,340 | 0,582 | 0,343 | 0,588 | 0,170 | 0,281 | 0,49 |
| 0,304 | 0,519 | 0,436 | 0,754 | 0,357 | 0,613 | 0,57 |
| 0,320 | 0,547 | 0,597 | 1,039 | 0,140 | 0,227 | 0,65 |
| 0,271 | 0,460 | 0,255 | 0,432 | -0,092 | -0,185 | 0,74 |
| 0,214 | 0,359 | 0,310 | 0,529 | 0,095 | 0,148 | 0,82 |
| 0,233 | 0,393 | 0,235 | 0,397 | 0,155 | 0,254 | 0,90 |
| 0,170 | 0,280 | 0,019 | 0,013 | -0,042 | -0,096 | 0,98 |
| 0,085 | 0,130 | 0,127 | 0,204 | 0,129 | 0,208 | 1,06 |
| 0,060 | 0,085 | 0,022 | 0,017 | 0,092 | 0,142 | 1,14 |
| 0,188 | 0,314 | 0,034 | 0,039 | 0,103 | 0,162 | 1,23 |
| 0,049 | 0,066 | 0,212 | 0,355 | -0,079 | -0,162 | 1,31 |
| 0,080 | 0,122 | -0,001 | -0,023 | -0,105 | -0,207 | 1,39 |
| 0,026 | 0,025 | 0,025 | 0,024 | -0,002 | -0,025 | 1,47 |
| 0,087 | 0,134 | -0,065 | -0,136 | -0,082 | -0,166 | 1,55 |
| 0,077 | 0,116 | 0,018 | 0,010 | -0,020 | -0,057 | 1,63 |
| 0,064 | 0,092 | 0,085 | 0,130 | -0,092 | -0,185 | 1,72 |
| 0,121 | 0,194 | 0,074 | 0,111 | -0,007 | -0,033 | 1,80 |
| 0,030 | 0,033 | 0,026 | 0,025 | -0,014 | -0,046 | 1,88 |
| 0,040 | 0,050 | 0,057 | 0,080 | 0,088 | 0,135 | 1,96 |
| 0,087 | 0,133 | 0,071 | 0,105 | 0,142 | 0,232 | 2,04 |
| 0,051 | 0,070 | -0,015 | -0,047 | -0,220 | -0,411 | 2,12 |
| 0,004 | -0,014 | 0,091 | 0,140 | 0,029 | 0,030 | 2,21 |
| 0,130 | 0,209 | 0,050 | 0,067 | 0,009 | -0,005 | 2,29 |
| 0,078 | 0,117 | 0,077 | 0,116 | -0,025 | -0,065 | 2,37 |
| 0,167 | 0,276 | 0,007 | -0,008 | 0,120 | 0,191 | 2,45 |