



Thomas Hönigmann, BSc

**Einfluss der Probenaufbereitung und der Messparameter
auf die quantitative Phasenanteilsbestimmung
mittels Röntgendiffraktometrie,
sowie Abschätzung der Messunsicherheit**

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieurin

Masterstudium Technische Physik

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Ao. Univ. -Prof. Dipl. Ing. Dr. techn. Gernot Pottlacher

Institut für Experimentalphysik, Technische Universität Graz

in Kooperation mit
Voestalpine Böhler Edelstahl GmbH & Co KG

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

26.05.2019

Datum

Thomas Hönlmann

Unterschrift

Abstract

X-ray diffraction is a common practice for the non-destructive determination of phase fractions in steel. In this work the sample preparation and the measurement parameters for the determination of retained austenite in austenitic-ferritic steels are optimized. This is achieved by variation of the preparation quality, as well as the step size, dwell time and width of the divergent slit for the $\frac{\Theta}{2\Theta}$ measurement in the x-ray diffractometer. The evaluation is carried out by Rietveld method and ASTM E975. The latter is automated via a script in MATLAB/Octave. A method for determining the uncertainty by looking at the different combinations of peaks of the diffraction profile is proposed and tested for ASTM E975. The optimization of the preparation and measurement parameters is done by comparison of the uncertainties of both evaluation methods and the R-factors, goodness of fit and Durbin Watson parameter of the Rietveld method. As a precursor for future experiments electrolytic extraction of carbides is carried out in a hydrochloric acid - ethanol electrolyte, and the effect of different amounts of material removal during preparation of rolled samples on preferred orientation is studied.

Kurzfassung

Die Röntgendiffraktometrie ist ein Industriestandard zur zerstörungsfreien quantitativen Phasenanteilsbestimmung in Stählen. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Optimierung der Probenaufbereitung und der Messparameter für die Restaustenitbestimmung in austenitisch-ferritischen Stählen. Dazu werden mehrere unterschiedliche Werkstoffe betrachtet und abwechselnd die Feinheit der Probenaufbereitung, sowie die Schrittweite, Verweildauer und Breite des Divergenzschlitzes für die $\frac{\Theta}{2\Theta}$ im Röntgendiffraktometer variiert. Die Auswertung erfolgt nach Rietveldmethode und ASTM E975. Letztere wird über ein MATLAB/Octave Skript automatisiert. Eine Methode zur Bestimmung der Unsicherheit anhand von unterschiedlichen Kombinationen der Reflexe des Streumusters wird für ASTM E975 vorgestellt und getestet. Die Optimierungen der Parameter für Probenpräparation und Messung werden anhand der Unsicherheiten nach beiden Auswertungsmethoden und den R-Faktoren, der Anpassungsgüte und dem Durbin-Watson Parameter der Rietveldmethode beurteilt. Zusätzlich werden als Vorlauf für zukünftige Untersuchungen Karbidextraktionen durch Elektrolyse in einem Salzsäure - Ethanol Elektrolyten durchgeführt und der Einfluss von unterschiedlich großem Materialabtrag bei gewalzten Probenstücken untersucht.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie und Literatur	3
2.1	Phasen	3
2.2	Röntgendiffraktometrie	3
2.3	ASTM Norm E975 zur Auswertung von Restaustenit	5
2.4	Rietveldmethode	15
2.4.1	Reflexionsprofilfunktion	16
2.4.2	Gütefaktoren und Unsicherheit	18
2.5	Probenpräparation	20
2.6	Karbidextraktion	21
3	Experimentelles	22
3.1	Röntgendiffraktometer	22
3.2	Proben	22
3.3	Skript zur Auswertung nach ASTM E975	25
3.4	Auswertung nach Rietveldmethode	33
3.5	Versuche zur Optimierung der Restaustenitbestimmung	34
3.5.1	Variieren der Schrittweite und Verweildauer	34
3.5.2	Variieren der Probenpräparation	34
3.5.3	Variieren der Schleiftiefe	35
3.5.4	Variieren der Spaltbreite	35
3.5.5	Unsicherheit	35
3.6	Karbidextraktion	35
4	Ergebnisse	38
4.1	Überprüfen der Flächenwahl zur Auswertung nach ASTM E975	38
4.2	Probenpräparation	38
4.3	Schleiftiefe	50
4.4	Schrittweite und Verweildauer	52
4.5	Spaltbreite	59
4.6	Unsicherheit	60
4.7	Karbidextraktion	63
5	Diskussion	66
6	Zusammenfassung	70
7	Anhang	73

1 Einleitung

Bei der Röntgendiffraktometrie handelt es sich um einen Industriestandard für zerstörungsfreie Phasenanteilsbestimmungen in Stahl. Sie ermöglicht genaue Bestimmungen bis zu Volumenanteilen von wenigen Prozent. Die benötigte Probenaufbereitung, die Messung, sowie die Auswertung der Messdaten sind relativ kurz. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Optimierung der Messparameter, sowie der Probenpräparation. Die Auswertung der Messdaten erfolgt dabei nach ASTM E975 und Rietveldmethode. Es wird versucht die Auswertung nach ASTM E975 durch ein Skript zu automatisieren um sie zu vereinfachen und die Anzahl an Fehlerquellen bei der Durchführung zu reduzieren. Zuletzt wird als Einleitung für weitere Untersuchungen, welche die Auswertung nach Rietveldmethode optimieren sollen, versucht, die in den vermessenen Werkstoffen enthaltenen Karbide zu extrahieren.

Bei der Auswertungsmethode nach ASTM E975 werden die Intensitäten unter den einzelnen Reflexen der Messung aufsummiert. Nach Normierung mit den theoretisch berechneten Werten von einphasigen Proben wird aus dem Verhältnis eines Reflexes der ersten Phase mit einem Reflex der zweiten Phase auf das Verhältnis der Volumenanteile geschlossen.

Es wird eine Methode vorgestellt, welche die hierbei auftretende Unsicherheit beschreiben soll, indem die Unsicherheit aufgrund des Rauschens anhand des 'Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement' mit einer Abschätzung der Unsicherheit aufgrund von (durch diese Auswertungsmethode) nicht quantifizierbaren Einflüssen kombiniert wird. Die Abschätzung beruht darauf, dass jeder Reflex einer Phase zur Bestimmung des Restaustenitgehaltes herangezogen werden kann, und dass Verhältnisse von Reflexen die derselben Phase entspringen, den Verhältnissen der theoretischen Werte entsprechen müssen.

Anhand der Verhältnisse lassen sich zusätzlich einzelne Reflexe identifizieren, die sich aufgrund von unterschiedlichen Fehlerquellen wie Überlagerung mit Reflexen von Karbiden oder vorhandenen Vorzugsrichtungen nicht für die Auswertung nach ASTM E975 eignen.

Es wird ein Skript entworfen, dass den Restaustenitgehalt zusammen mit einem Vergleich der Verhältnisse ausgibt, um das Ausschließen von einzelnen Reflexen aus der Auswertung zu unterstützen. Durch Einbeziehen mehrerer Reflexe unter Ausschluss von ungeeigneten, kann die Auswertung verbessert und die Unsicherheit reduziert werden.

Um die Anzahl an möglichen Fehlerquellen zu reduzieren, wird zusätzlich die für die Bestimmung des Restaustenitgehaltes notwendige Auswahl der Reflexgrenzen automatisiert.

Die Rietveldmethode ist eine weitere Möglichkeit die Messdaten auszuwerten. Es wird versucht aus kristallographischen Informationen über die vorhandenen Phasen, sowie Informationen über den Messaufbau einen Fit zu erstellen, der die Messkurve möglichst gut beschreibt. Die verfeinerbaren Parameter des Fits spiegeln dabei verschiedene Eigenschaften der Phasen, sowie deren Volumenanteile wider. Die Qualität des Fits wird anhand von unterschiedlichen Gütefaktoren beurteilt. Die Unsicherheit wird von Rietveld Auswertungsprogrammen automatisch berechnet, kann jedoch nur als zuverlässig betrachtet werden, wenn die Gütefaktoren zufriedenstellende Werte annehmen.

Um bei Auswertungen nach Rietveldmethode passende Gütefaktoren zu erzielen ist eine möglichst genaue Kenntnis der kristallographischen Informationen von in der Probe vorhandenen Phasen notwendig. Die Phasen Ferrit und Austenit sind hierbei leicht in der Literatur

auffindbar. Für die in den Proben enthaltenen Karbide konnten kristallographische Informationen gefunden werden, welche die Auswertung zwar gelingen lassen, allerdings die Karbide nur annähernd beschreiben. Dies resultiert in verschlechterten Gütefaktoren. Deshalb wird in dieser Arbeit als erster Schritt versucht die Karbide mittels elektrolytischem Auflösen der Probe in einem Salzsäure-Glykol Elektrolyten zu extrahieren. Die Isolierung ist notwendig, da die Reflexe von Karbiden sich oft mit denen von Ferrit und Austenit überlagern und in den interessanten Werkstoffen geringere Intensitäten aufweisen als diese.

Die Beurteilung der Messparameter, sowie der Probenvorbereitung erfolgt anhand von Auswertung nach ASTM E975 und Rietveldmethode.

Die untersuchten Parameter sind die Verweildauer pro Messschritt, sowie die Schrittweite zwischen ihnen. Zusätzlich wird eine passende Breite des Divergenzspaltes der Röntgenquelle gesucht.

Die untersuchten Schritte der Probenvorbereitung beinhalten alle Schleif- und Polierschritte ab Planschleifen der Probe.

2 Theorie und Literatur

2.1 Phasen

Physikalisch einheitliche Bereiche eines Festkörpers werden als Phasen bezeichnet. Im Rahmen der Metallurgie bezieht sich der Ausdruck Phase insbesondere auf Bereiche gleicher chemischer Zusammensetzung und Kristallstruktur. Die Beschreibung erfolgt über sogenannte Einheitszellen (Bsp.: Abb. 1). Sie sind die jeweils kleinste Gruppe an Atomen, die alle Symmetrien des Kristallgitters beinhaltet, sodass durch ihre Wiederholung in drei Dimensionen das gesamte Gitter aufgebaut werden kann.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Phasenanteilsbestimmung der Phasen:

- Austenit (' γ Eisen', kubisch flächenzentrierte Gitterstruktur [1], Einheitszelle: Abb. 1a)
- Ferrit (' α Eisen', kubisch raumzentrierte Gitterstruktur [2], Einheitszelle: Abb. 1b)

Zusätzlich sind in einigen untersuchten Werkstoffen Karbide in den stöchiometrischen Zusammensetzungen MC , M_6C , M_7C_3 und M_8C_7 enthalten, wobei M hier als Platzhalter für verschiedene im Werkstoff enthaltene Metalle steht.

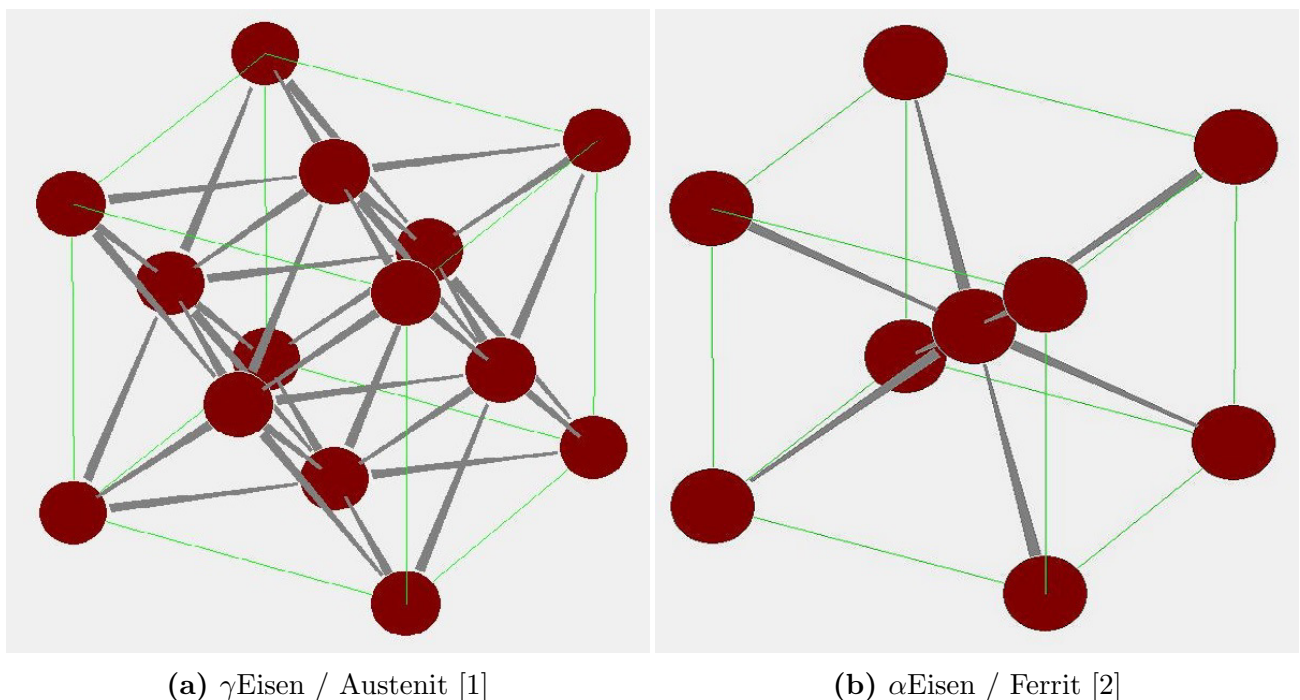


Abbildung 1: Einheitszellen von γ Eisen und α Eisen
erstellt mit powdercell 3.2.

2.2 Röntgendiffraktometrie

In der Röntgendiffraktometrie wird ausgenutzt, dass aufgrund der Kristallstruktur eines Festkörpers einfallende Röntgenstrahlen an den Netzebenen des Gitters gebeugt werden. Aufgrund der zufälligen Orientierung der Kristalle liegen dabei immer ausreichend viele beugende

Ebenen parallel zur Oberfläche. Durch die Periodizität des Gitters tritt zwischen Strahlen, die an unterschiedlichen Netzebenen gleicher Indizierung gestreut werden, Interferenz auf (Abb. 2).

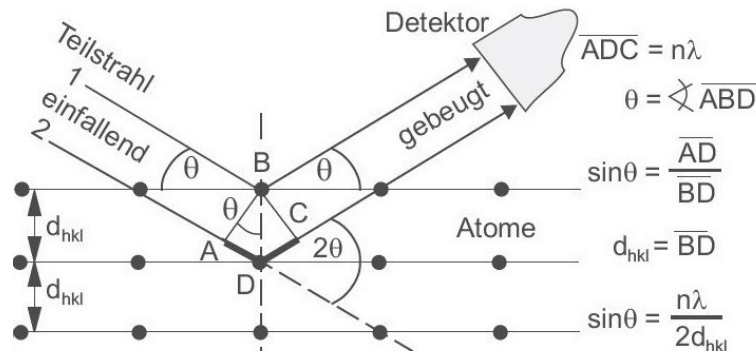


Abbildung 2: Reflexion von Röntgenstrahlen [3]
a) Reflexion an einem Punktgitter, b) Reflexion an Netzebenen

Der Wegunterschied ist dabei vom Einfallswinkel der Strahlung und dem Netzebenenabstand abhängig. Maxima des Beugungsmusters werden erzielt, wenn der Wegunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge beträgt.

Dieser Zusammenhang wird durch die Bragg Gleichung beschrieben:

$$2d_{hkl}\sin(\Theta_{hkl}) = n\lambda \quad [3] \quad (2.1)$$

$n\lambda$: ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge der Röntgenstrahlung

d_{hkl} : Netzebenenabstand,

Θ : Streuwinkel

In kubischen Kristallsystemen stehen die Netzebenenabstände mit den Miller-Indizes (h,k,l) der streuenden Ebene und den Gitterkonstanten (a,b,c) in folgendem Zusammenhang:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad [3] \quad (2.2)$$

h,k,l: Miller-Indizes der streuenden Ebene

a, b, c : Gitterkonstanten (Betrag der aufspannenden Vektoren der Einheitszelle)

Wird in Bragg-Brentano Geometrie (siehe Abb. 3) gemessen, kann unter Änderung des Einstrahl- und Detektionswinkels ein eindimensionales Reflexionsmuster erzeugt werden, welches die reflektierte Intensität über den Streuwinkel darstellt. Dies wird als $\frac{\Theta}{2\Theta}$ Messung bezeichnet (Abb. 4). Die einzelnen Reflexe können mit Hilfe der Bragg-Gleichung der bei dem entsprechenden Streuwinkel streuenden Netzebene (und der Phase in der sie enthalten ist) zugewiesen werden.[3]

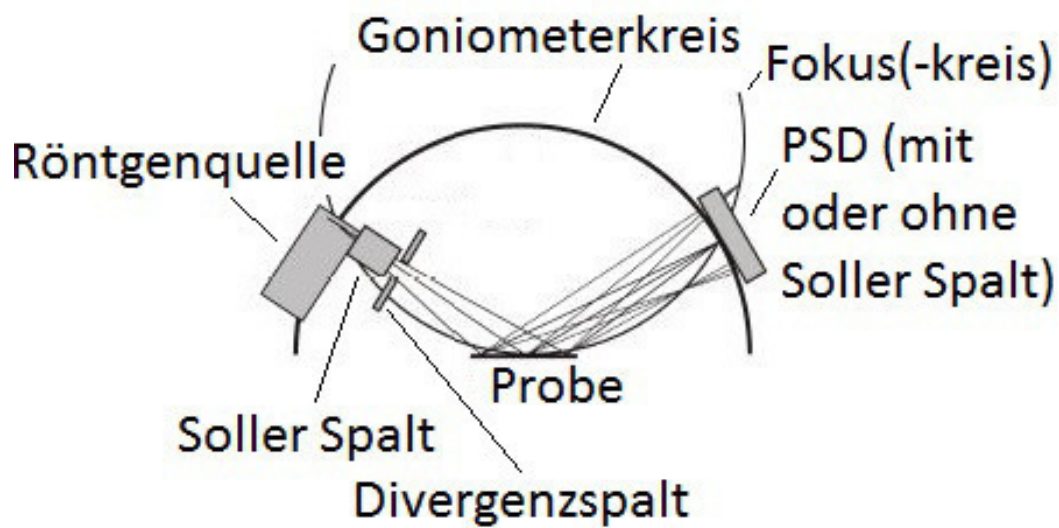


Abbildung 3: Aufbau des Röntgendiffraktometers. [4]

PSD: positionssensitiver Detektor, Soller Spalt: Kollimator mit vielen parallelen Spalten

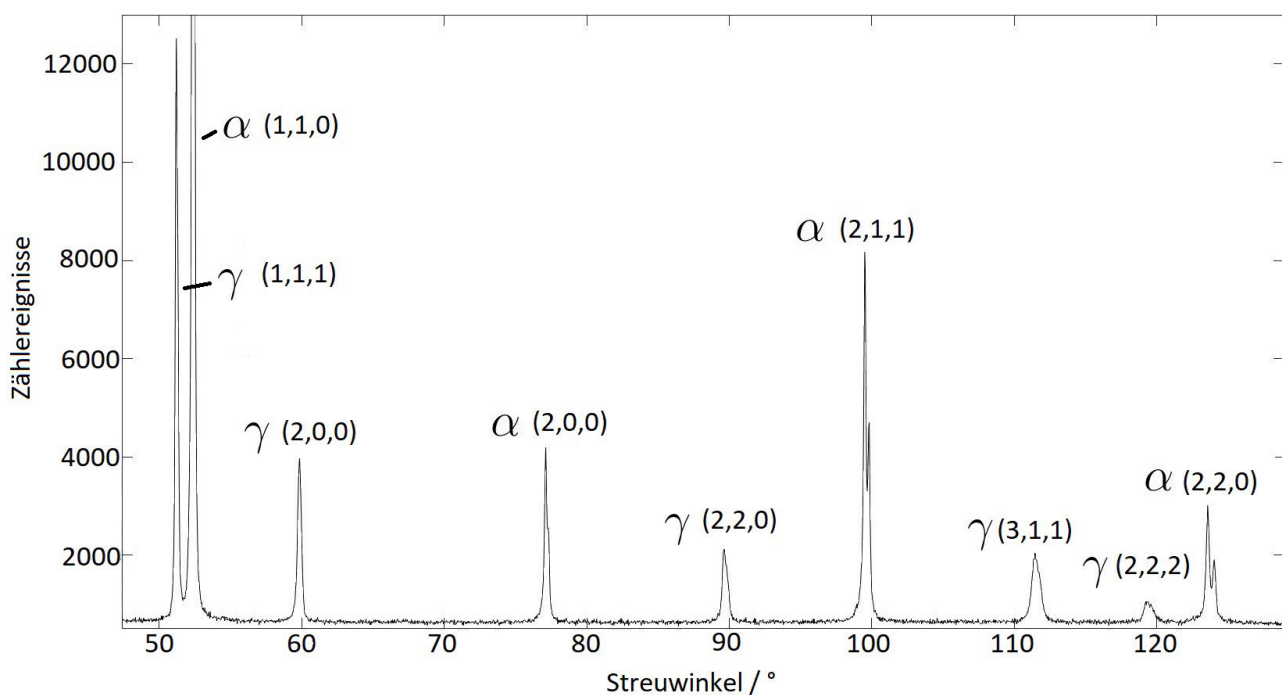


Abbildung 4: Beispiel einer $\frac{\Theta}{2\Theta}$ Messung

Zeigt eine Messung eines Werkstoffes mit α - und γ -Eisen

2.3 ASTM Norm E975 zur Auswertung von Restaustenit

Unter der Voraussetzung von zufälliger Orientierung der Kristallite kann eine quantitative Bestimmung des Restaustenitgehalts in Stahl durch Vergleich der Flächen unter den Reflexen einer $\frac{\Theta}{2\Theta}$ Messung durchgeführt werden. Es wird ausgenutzt, dass die Flächen unter den gemessenen Reflexen proportional zu den Volumenanteilen der zugehörigen Phasen sind. Voraussetzungen

für diese Art der Bestimmung sind gute Trennbarkeit der relevanten Reflexe voneinander und von Fremdphasen, sowie das Fehlen von Vorzugsrichtungen in der Kristallstruktur.

Mögliche Fehlerquellen und bestimmend für die untere Grenze der Nachweisbarkeit des Restaustenitanteils sind unzulängliche Probenpräparation, schlechte Messparameter (zu große Schrittweite, zu kurze Verweildauer) und schlechter Messaufbau (zu breiter Spalt gewählt, Probe nicht genau im Fokus / auf dem Goniometerkreis, ...).[5]

Die Proportionalitätsfaktoren für die quantitative Bestimmung der Phasenanteile werden R Werte genannt. Es handelt sich um die berechneten relativen Intensitäten der Reflexe einer Phase. Sie können wie folgt bestimmt werden [5]:

$$R_x^{hkl} = \frac{|F|^2 p L P e^{-2M}}{v^2} \quad (2.3)$$

R_x^{hkl} : R Wert eines hkl Reflexes der Phase x

$|F|^2$: Produkt des Strukturfaktors mit seiner komplex konjugierten

p : Multiplizität des Reflexes (Entartungsgrad bei Betrachtung aus verschiedenen reziproken Raumrichtungen)

LP : Lorentz Polarisationsfaktor (Gl. 2.4)

e^{-2M} : Debye Waller Faktor (Gl. 2.6)

v : Volumen der Einheitszelle

Der Lorentz Polarisationsfaktor berücksichtigt die Polarisierung aufgrund des Auftreffwinkels des einfallenden Röntgenstrahls und wird für die Bragg-Brentano Geometrie wie folgt beschrieben:

$$LP = \frac{1 + \cos^2(2\Theta)}{\sin(2\Theta)} \quad (2.4)$$

Θ : Streuwinkel

Der Debye-Waller Faktor ist ein Temperaturfaktor, der von der mittleren quadratischen Verschiebung der Atome gegen ihre mittlere Position abhängt. Er wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$e^{-2M} = e^{\frac{-16\pi^2 \mu_s^2 \sin^2(\Theta)}{\lambda^2}} \quad (2.5)$$

$$\mu_s^2 = 0.0045 \quad (2.6)$$

μ_s^2 : mittlere quadratische Verschiebung der Atome gegen ihre mittlere Position. [5]

λ : Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung

Der Strukturfaktor F kann unter Kenntnis der Struktur und des Atomformfaktors nach folgender Gleichung bestimmt werden. [6]-[8]

$$F = \sum_j f_j(\vec{G}) e^{-i\vec{G}\vec{r}_j} \quad (2.7)$$

f_j : Atomformfaktor des Atoms

\vec{G} : reziproker Gittervektor

r_j : Basisvektoren des Gitters

Dazu werden die Basisvektoren des Gitters \vec{r}_j (Tab. 1) benötigt.

Tabelle 1: Basisvektoren des bcc und fcc Gitters [6]

Gitter	\vec{r}_j Vektoren
bcc	(0 0 0)
	$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$
fcc	(0 0 0)
	$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$
	$(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$
	$(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$

Für einatomige ($f_j(\lambda, \vec{G}) = f(\lambda, \vec{G})$) bcc Gitter ergibt sich mit den entsprechenden Basisvektoren \vec{r}_j für den Strukturfaktor:

$$F = \sum_j f_j(\lambda, \vec{G}) e^{-i\vec{G}\vec{r}_j} = f(\lambda, \vec{G}) (e^{-i2\pi(h,k,l)(0,0,0)} + e^{-i2\pi(h,k,l)(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})}) \quad (2.8)$$

Da für Basisvektoren und reziproke Gittervektoren gilt, dass

$$b_i g_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.9)$$

b_i : Komponenten der Basisvektoren \vec{r}_j

g_i : Komponenten des reziproken Gittervektors der streuenden Ebene

wird folgende Gleichung erhalten:

$$f(\lambda, \vec{G}) (e^{-i2\pi(0,0,0)(h,k,l)} + e^{-i2\pi(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})(h,k,l)}) = f(\lambda, \vec{G}) (1 + e^{-i\pi(h+k+l)}) \quad (2.10)$$

Folgende Relation wird ausgenutzt:

$$e^{-i\pi(h+k+l)} = \begin{cases} 1 & \text{wenn } (h+k+l) = \text{gerade} \\ -1 & \text{wenn } (h+k+l) = \text{ungerade} \end{cases} \quad (2.11)$$

Somit ergibt sich bei einatomigen bcc Gittern für Vektorkomponenten h,k,l deren Ziffernsumme gerade ist, ein Strukturfaktor von

$$F = 2f(\lambda, \vec{G})$$

Für Vektorkomponenten h,k,l deren Ziffernsumme ungerade ist, verschwindet der Ausdruck und es tritt kein Reflex auf.

Für einatomige fcc Gitter ergibt sich in gleicher Weise für den Strukturfaktor F

$$F = \sum_j f_j(\lambda, \vec{G}) e^{-i\vec{G}\vec{r}_j} =$$

$$= f(\lambda, \vec{G}) (e^{-i2\pi(0,0,0)(h,k,l)} + e^{-i2\pi(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)(h,k,l)} + e^{-i2\pi(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})(h,k,l)} + e^{-i2\pi(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})(h,k,l)}) \quad (2.12)$$

vereinfacht mit Gl. 2.9

$$F = f(\lambda, \vec{G}) (1 + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(k+l)}) \quad (2.13)$$

Wodurch abhängig von den Vektorkomponenten $\mathbf{h}, \mathbf{k}, \mathbf{l}$

$$F = 3f(\lambda, \vec{G})$$

oder

$$F = 4f(\lambda, \vec{G})$$

vorkommen kann.

Der Atomformfaktor $f(\lambda, \vec{G})$ setzt sich aus drei Termen zusammen [11]

$$f = f_0(\lambda, \vec{G}) + \Delta f'(\lambda) + i\Delta f''(\lambda) \quad (2.14)$$

f_0 ist abhängig von der Kernladungszahl des streuenden Atoms und dem Verhältnis $\frac{\sin(\Theta)}{\lambda}$ (wiederum abhängig von \vec{G} und der Wellenlänge der Röntgenstrahlung (siehe Tab. 2)). Er entspricht der Fouriertransformation der Elektronendichteverteilung des streuenden Atoms. Die Abhängigkeit vom Streuwinkel folgt aus Interferenzen von an verschiedenen Positionen gestreuten Strahlen. Bei einem Streuwinkel von 0° ist f_0 gleich der Kernladungszahl des streuenden Atoms. Durch Anregung von kernnahen Elektronen kann es zur Ionisierung des Atoms durch Freiwerden eines Photoelektrons kommen. Bei der Rekombination dieser entstehen Röntgenstrahlen, die ebenfalls zum Atomformfaktor beitragen. Dieser Effekt wird anomale oder dispersive Streuung genannt und ist von der Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung abhängig. Die dispersiv gestreute Röntgenstrahlung setzt sich aus einem Anteil mit $(\Delta f'(\lambda))$ und einem Anteil ohne $(\Delta f''(\lambda))$ Phasenverschiebung gegenüber dem ursprünglichen Röntgenstrahl zusammen und kann als imaginäre Zahl dargestellt werden.[9] [10]

Der Atomformfaktor ist für zahlreiche Wellenlängen experimentell bestimmt und gut dokumentiert (Tab. 3, Tab. 4) [11] und kann durch Interpolation für beliebige Werte ausgelesen werden (Abb. 5).

Somit können die R Werte berechnet werden (Tab. 5, Abb. 6).

Nach Bestimmung der R Werte und Ausmessen der Flächen unter den Reflexen kann auf den Volumenanteil der Phasen geschlossen werden (Gl. 2.15).

Um die Auswertung zu verbessern, können die Volumenanteile anhand von mehreren Reflexen bestimmt werden. [5]

$$V_\gamma = (1 - V_k) \frac{\frac{I_\gamma}{R_\gamma}}{\frac{I_\gamma}{R_\gamma} + \frac{I_\alpha}{R_\alpha}} \quad (2.15)$$

V: Volumenanteil

I: Aufsummierte Intensitäten (Fläche) unter dem Reflex

R: R Wert

α, γ : Phasen des Eisens

k: Fremdphasen

Tabelle 2: $\frac{\sin(\Theta)}{\lambda}$ Positionen der γ und α Eisen Reflexe und Multiplizität [5]

Die unter Verwendung einer Kobaltquelle auftretenden Reflexe sind fett markiert. γ : γ Eisen, α : α Eisen, p: Multiplizität, Θ : Winkel bei dem der Reflex gemessen wird, λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung

γ	$\frac{\sin(\Theta)}{\lambda}$	p	γ	$\frac{\sin(\Theta)}{\lambda}$	p	α	$\frac{\sin(\Theta)}{\lambda}$	p	α	$\frac{\sin(\Theta)}{\lambda}$	p
111	0.2406	8	551	0.9919	24	110	0.2467	12	532	1.0753	48
200	0.2778	6	640	1.0015	24	200	0.3489	6	620	1.1032	24
220	0.3928	12	642	1.0394	48	211	0.4273	24	541	1.1305	48
311	0.4606	24	553	1.0668	24	220	0.4934	12	622	1.1571	24
222	0.4811	8	800	1.1111	6	310	0.5516	24	631	1.1831	48
400	0.5556	6	733	1.1368	24	222	0.6043	8	444	1.2085	8
331	0.6054	24	644	1.1453	24	321	0.6527	8	543	1.2334	48
420	0.6211	24	660	1.1785	12	400	0.6527	6	640	1.2579	24
422	0.6804	24	555	1.2028	8	330	0.7401	12	552	1.2818	24
333	0.7217	8	662	1.2108	24	420	0.7401	24	642	1.3054	48
440	0.7857	12	840	1.2423	24	332	0.8182	24	730	1.3285	24
531	0.8217	48	753	1.2653	48	422	0.0855	24	651	1.3735	48
442	0.8333	24	842	1.2729	48	431	0.8894	48			
620	0.8784	24	664	1.3029	24	521	0.9554	48			
533	0.9108	24	931	1.3249	48	440	0.9868	12			
622	0.9213	24	844	1.3608	24	433	1.0171	24			
444	0.9623	8	755	1.3819	24	442	1.0466	24			

Tabelle 3: Atomformfaktoren von Eisen [11] f_0 : Atomformfaktor, Θ : Winkel bei dem der Reflex gemessen wird, λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung.

$\frac{\sin(\Theta)}{\lambda} / \text{\AA}$	f_0	$\frac{\sin(\Theta)}{\lambda} / \text{\AA}$	f_0	$\frac{\sin(\Theta)}{\lambda} / \text{\AA}$	f_0	$\frac{\sin(\Theta)}{\lambda} / \text{\AA}$	f_0
0	26	0.16	21.465	0.38	14.384	1.2	5.775
0.01	25.97	0.17	21.104	0.4	13.845	1.3	5.42
0.02	25.882	0.18	20.748	0.42	13.328	1.4	5.07
0.03	25.738	0.19	20.395	0.44	12.835	1.5	4.725
0.04	25.543	0.2	20.046	0.45	12.598	1.6	4.388
0.05	25.304	0.22	19.359	0.46	12.367	1.7	4.062
0.06	25.026	0.24	18.685	0.48	11.922	1.8	3.753
0.07	24.719	0.25	18.354	0.5	11.502	1.9	3.463
0.08	24.387	0.26	18.025	0.55	10.557	2	3.195
0.09	24.038	0.28	17.378	0.6	9.753	2.5	2.197
0.1	23.678	0.3	16.744	0.65	9.077	3	1.658
0.11	23.31	0.32	16.127	0.70	8.512	3.5	1.377
0.12	22.939	0.34	15.527	0.8	7.645	4	1.213
0.13	22.568	0.35	15.233	0.9	7.023	5	0.955
0.14	22.197	0.36	14.945	1	6.545	6	0.813
0.15	21.829			1.1	6.143		

Tabelle 4: Dispersionsfaktoren für anomale Streuung von Eisen[11] $\Delta f'$: Dispersionsfaktor ohne Phasenverschiebung, $\Delta f''$: Dispersionsfaktor mit Phasenverschiebung

Wellenlänge / \AA	$\Delta f'$	$\Delta f''$
2.74851	-0.8901	1.0521
2.28962	-1.2935	0.762
1.93597	-2.0554	0.5649
1.788965	-3.3307	0.4901
1.54052	-1.1336	3.1974
0.70926	0.3463	0.8444
0.55936	0.2886	0.5448
0.21594	0.0438	0.084
0.20901	0.0386	0.0787
0.180195	0.0173	0.0582

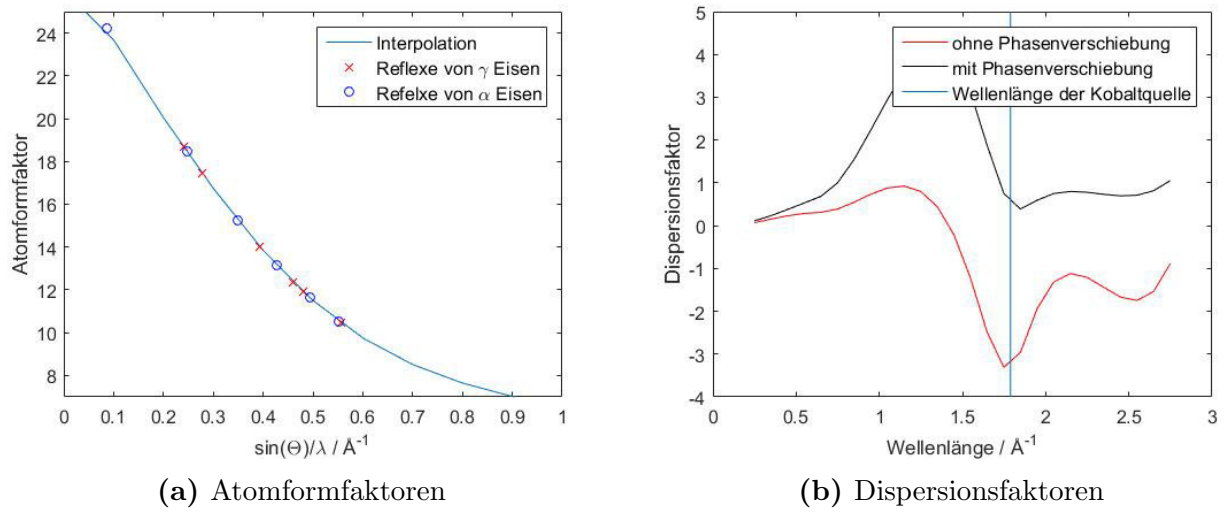


Abbildung 5: Atomform- und Dispersionsfaktoren von Eisen
Werte aus Tab. 2 bis Tab. 4

Tabelle 5: R Werte der Reflexe von γ Eisen und α Eisen unter Verwendung einer Kobaltquelle

γ	R Wert	α	R Wert
111	110.97	110	149.22
200	48.84	200	19.52
220	25.84	211	40.08
311	36.33	220	18.06
222	112.00		

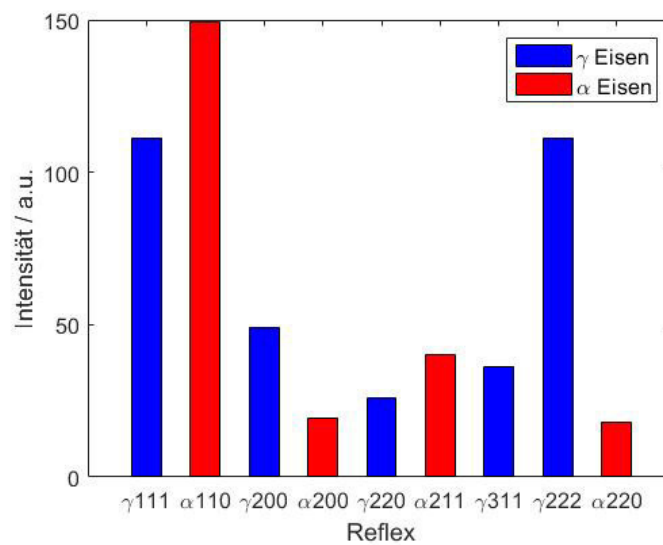


Abbildung 6: R Werte der Reflexe von γ Eisen und α Eisen unter Verwendung einer Kobaltquelle

Die Unsicherheit bei Auswertung nach ASTM E975 kann durch Addition der Unsicherheit aufgrund des Signalrauschens mit der Unsicherheit aufgrund von Probeneigenschaften abgeschätzt werden.

Die Verhältnisse der Intensitäten unter den Reflexen einer Phase sollten den Verhältnissen ihrer R Werte möglichst gut entsprechen, da Abweichungen auf störende Einflüsse der Probe wie Vorzugsrichtungen und Überlagerung von Reflexen hindeuten. Je größer die Abweichung der Verhältnisse ist, desto größer ist die Unsicherheit aufgrund dieser Einflüsse.

Die aus ihnen resultierende Unsicherheit kann abgeschätzt werden, indem bei Auswertung nach ASTM E975 verschiedene Kombinationen an Reflexen verwendet werden. Die erhaltenen Austenitgehalte werden gemittelt und die erhaltene Standardabweichung ist ein Maß für die Unsicherheit (Abb. 7). Weisen einzelne Reflexe besonders schlechte und die restlichen Reflexe gute Verhältnisse auf, können die schlechten Reflexe aus der Auswertung ausgeschlossen werden. Dies ist möglich, da laut ASTM E975 bereits ein Austenit- und ein Ferritreflex ausreichen um den Austenitgehalt zu bestimmen, wenn die Voraussetzungen von zufälliger Orientierung und keinen überlagernden Phasen erfüllt sind. Es wird gefordert, dass die Abweichung der Verhältnisse jedes in die Auswertung miteinbezogenen Reflexes nicht mehr als 10 % beträgt [5]. Dementsprechend führt das Mitteln über mehrere Reflexe unter Ausschluss von Reflexen, deren Verhältnisse um mehr als 10 % von jenen der R Werte abweichen, zur Verbesserung der Auswertung und der Unsicherheit.

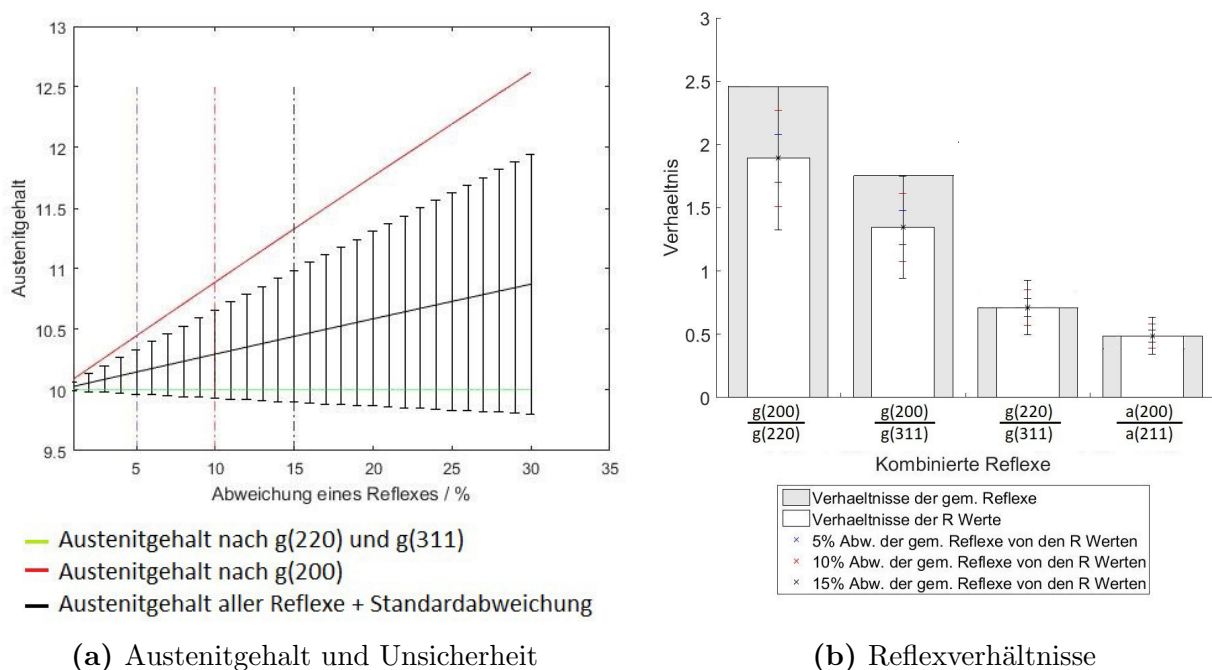


Abbildung 7: Änderung der Unsicherheit und der Reflexverhältnisse bei vergrößertem g(200) Reflex.

Der Einfluss des Rausch-Signal Verhältnisses kann nach dem 'Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement Framework' (GUM) oder mittels Simulation einer großen Messstatistik durch Verrauschen der Daten (Bootstrapping) durch Monte Carlo Methode (MCM) bestimmt werden.[12]

Im Falle einer $\frac{\Theta}{2\Theta}$ im Röntgendiffraktometer kann das Rauschen durch eine Poisson Verteilung beschrieben werden, deren Mittelwert dem Messwert entspricht. Aufgrund der hohen Anzahl an Messereignissen kann diese durch eine Gauß Verteilung genähert werden. Die Varianz σ entspricht hierbei der Wurzel des Messwertes, und die Unsicherheit deren Quadrat. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Varianz für jeden Messpunkt des Reflexes einzeln bestimmt werden und diese dann für die Unsicherheit der Gesamtintensität unter dem Reflex aufaddiert werden muss; sowie, dass sich die Unsicherheit aus der des Messwertes und der des Untergrundes zusammensetzt, da der Untergrund bei der Berechnung abgezogen wird:

$$I_{Reflex} = \sum_{p=1}^P I_p = \sum_{p=1}^P (I_{C,p} - I_{B,p}) \quad (2.16)$$

$$\Delta I_{Reflex} = \sum_{p=1}^P \Delta I_p = \sum_{p=1}^P (\Delta I_{C,p} + \Delta I_{B,p}) \quad (2.17)$$

P: Anzahl an Messpunkten unter dem Reflex

$I_{C,p}$: gemessene Intensität einzelner Messpunkte unter dem Reflex

$I_{B,p}$: Untergrundintensität einzelner Messpunkte unter dem Reflex

I_p : gemessene Intensität abzüglich der Untergrundintensität einzelner Messpunkte unter dem Reflex

I_{Reflex} : Summe der Intensitäten aller Messpunkte unter dem Reflex

Beim 'Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement Framework' (GUM) wird die Auswertungsfunktion F nach allen unsicherheitssensiblen Parametern x_i jeweils einfach abgeleitet. Die Beträge aller erhaltenen Faktoren werden mit den Unsicherheiten der entsprechenden Variablen Δx_i multipliziert und die Ergebnisse aufsummiert. [12]

$$\Delta F = \sum_i \left| \frac{\partial F}{\partial x_i} \right| \Delta x_i \quad (2.18)$$

Die Auswertungsfunktion F entspricht der Funktion für den Volumenanteil V_γ (Gl. 2.15) nach ASTM E975. Es ist zu beachten, dass die Unsicherheit für jeden Messpunkt unter dem Reflex (Gl. 2.16) einzeln bestimmt werden muss. Die unsicherheitssensiblen Parameter sind die Intensitäten der einzelnen Messpunkte und deren Untergrund. Da es sich bei GUM um eine Größtfehlermethode handelt, können die Unsicherheit des Messwertes und des Untergrundes zusammengefasst werden (Gl. 2.17). Somit ergibt sich für die Auswertungsfunktion und die Parameter für eine Reflexkombination eines Austenitreflexes γ und eines Ferritreflexes α :

$$\Delta F = \Delta V_\gamma = \sum_{p,\gamma} \sum_{p,\alpha} \left| \frac{\partial}{\partial I_{p,\gamma}} \left((1 - V_k) \frac{\frac{I_{p,\gamma}}{R_\gamma}}{\frac{I_{p,\gamma}}{R_\gamma} + \frac{I_{p,\alpha}}{R_\alpha}} \right) \right| \Delta I_{p,\gamma} + \left| \frac{\partial}{\partial I_{p,\alpha}} \left((1 - V_k) \frac{\frac{I_{p,\gamma}}{R_\gamma}}{\frac{I_{p,\gamma}}{R_\gamma} + \frac{I_{p,\alpha}}{R_\alpha}} \right) \right| \Delta I_{p,\alpha} \quad (2.19)$$

V_γ : Volumenanteil Austenit

$I_{p,\gamma}$: gemessene Intensität abzüglich der Untergrundintensität einzelner Messpunkte des Austenitreflexes

$I_{p,\alpha}$: gemessene Intensität abzüglich der Untergrundintensität einzelner Messpunkte des Ferritreflexes

R_γ : R Wert des Austenitreflexes

R_α : R Wert des Ferritreflexes

V_k : Volumenanteil an Fremdphasen

Werden mehrere Reflexkombinationen zur Bestimmung des Austenitgehaltes herangezogen, so können die Unsicherheiten der einzelnen Kombinationen addiert werden um die Unsicherheit des Mittelwertes zu erhalten. Soll die Unsicherheit von Fremdphasen miteinbezogen werden muss die Bestimmungsgleichung auch nach V_k abgeleitet werden. In dieser Arbeit wird bei Auswertung nach ASTM E975 ausschließlich das Verhältnis von Austenit und Ferrit betrachtet, wodurch dies nicht notwendig ist.

Die Unsicherheit kann auch durch Simulation einer großen Messstatistik und anschließender Mittelwertbildung mit Standardabweichung bestimmt werden ('Bootstrapping' mittels Monte Carlo Methode (MCM)). Aufgrund der Messstatistik von Röntgenstrahlen bei einer $\frac{\Theta}{2\Theta}$ Messung kann dies durch das Ziehen einer poissonverteilten Zufallszahl erzielt werden. Der Messwert wird als Mittelwert der Verteilung angenommen, was bei einer Poissonverteilung gleichzeitig der Varianz entspricht.

$$P_{Y_m}(Y_r) = \frac{Y_m^{Y_r}}{Y_r!} e^{-Y_r} \quad (2.20)$$

P: Wahrscheinlichkeit

Y_m : Messwert

Y_r : verbrauchter Messwert

Das Ziehen kann in Octave und Matlab über eine vorinstallierte Funktion 'poissrnd(Mittelwert der Poissonverteilung)' erfolgen.

$$Y_r = \text{poissrnd}(Y_m) \quad (2.21)$$

Für jeden Messwert wird dabei eine neue Zufallszahl generiert.

Die erhaltenen Werte werden wie gewöhnlich ausgewertet. Dieser Prozess wird oft wiederholt und die Standardabweichung der Ergebnisse bestimmt:

$$\Delta MCM = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - X)^2} \quad (2.22)$$

ΔY : Unsicherheit nach MCM

x_i : Messwert

X : Mittelwert

n : Anzahl Wiederholungen

Dies spiegelt die Unsicherheit der Messung wieder. Ein zuverlässiges Ergebnis wird bei 10^6 Wiederholungen erzielt [12].

2.4 Rietveldmethode

Das beobachtete Beugungsmuster einer $\Theta/2\Theta$ Messung kann mit Funktionen mit verfeinerbaren Parametern modelliert werden (Gl. 2.23). Das Modell und seine Parameter spiegeln, nach Verfeinerung der Parameter durch Minimierung der Fehlerquadrate zwischen Messkurve und Fit [3] [4] [8], die Eigenschaften der Probe und des Messaufbaus wieder (Tab. 6).

$$y_{ci} = s \sum_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \Phi(2\Theta - 2\Theta_{hkl}) P_{hkl} A + y_{bi} \quad (2.23)$$

y_{ci} : berechnete Intensität am Messpunkt i

s : Skalierungsfaktor

hkl : Miller Indizes des Braggreflexes

L_{hkl} : Lorentz-, Polarisations-, Multiplizitäts-, und Oberflächenrauhigkeitsfaktor

F_{hkl} : Strukturfaktor,

Φ : Reflexionsprofilfunktion (Sektion 2.4.1)

P_{hkl} : Vorzugsrichtungen,

A : Absorptionsfaktor abhängig vom Messaufbau,

y_{bi} : Untergrundintensität

Um die Rietveldmethode zur quantitativen Phasenanalyse einsetzen zu können, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein [3]:

- bekannte Kristallstruktur aller Phasen im Kristallgemisch
- kristallographisch korrekte Besetzungszahlen
- feinkristalline Proben (ausreichend Körner um eine zufällige Orientierung annähern zu können), jedoch möglichst keine Profilverbreiterung durch die Korngröße
- keine Texturen / Vorzugsrichtungen (andernfalls Arbeit mit Korrekturfaktoren)
- keine amorphe Phase

Tabelle 6: Verfeinerbare Parameter bei Auswertung nach Rietveldmethode [3] [8]

Parameter einzelner Phasen	Globale Parameter
Skalierung (quantitativer Anteil der Phase)	2 Θ -Nullpunktverschiebung
Atompositionen in der Einheitszelle	Instrumentprofil
Besetzungszahlen der Atompositionen	Untergrund
Gitterparameter	Position der Probe
Temperaturfaktoren für einzelne Atome	Profilasymmetrie
Temperaturfaktor der gesamten Phase	Absorption
Auslöschung (destruktive Interferenzen)	
Vorzugsrichtungen	
Kristallitgröße und -spannung/-dehnung	

2.4.1 Reflexionsprofilfunktion

Die Reflexionsprofilfunktion $\Phi(2\Theta_i - 2\Theta_{hkl})$ (Gl. 2.23) wird in dem Rietveld Auswertungsprogramm DIFFRAC.TOPAS durch Faltung mehrerer Funktionen ([3] [8]), die den Einfluss verschiedener Eigenschaften der Probe (S) und des Messaufbaus (G) auf das Reflexionsprofil beschreiben, mit dem Emissionsprofil der Röntgenquelle (W) erhalten (Gl. 2.24, Abb. 8).

$$Y(2\Theta) = (W \otimes G) \otimes S \quad (2.24)$$

Diese Methode wird auch 'Fundamental Parameters Profile Fitting' (FPPF) genannt ([4] [13]). Die Funktionen des Emissionsprofils der Röntgenquelle (W) und des Messaufbaus (G) werden fixiert, wodurch sich die Verfeinerung des Profils (aufgrund der reduzierten Anzahl an zu verfeinernden Parametern) erleichtert. Die FPPF Methode konvergiert bei der Verfeinerung aufgrund ihrer geringeren Anzahl an Parametern schneller und führt zu besseren Gütefaktoren (Sektion 2.4.2) als andere Methoden (Approximation, Fourier, Lagrange [3] [8]). Dies tritt vor allem bei Verfeinerung von Messungen mit großen Mess- / Winkelbereichen zum Vorschein. [3] [14]

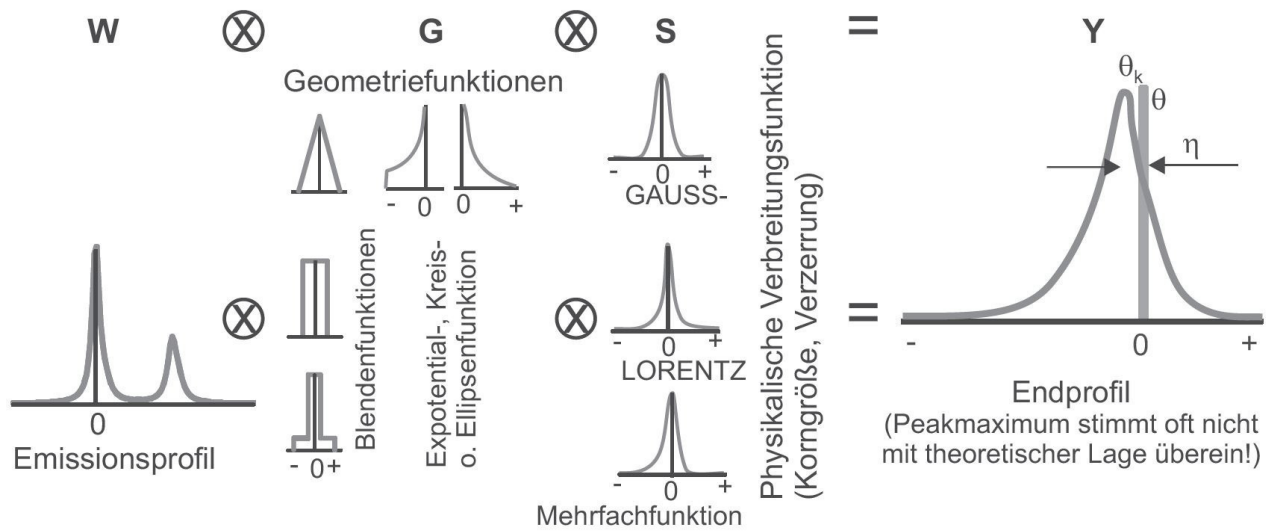


Abbildung 8: Faltung von Funktionen zur Bestimmung der Reflexionsprofilfunktion nach FPPF Methode [3]

2.4.2 Gütefaktoren und Unsicherheit

Als Maß für die Verlässlichkeit des Ergebnisses werden folgende Gütefaktoren ([3], [4] [7] [8] [15]) verwendet:

- R Wert der Struktur - gewichtet (R_{WP} : R weighted pattern)
Der R_{WP} Wert (Gl. 2.25) ist ein Maß für den absoluten Fehler zwischen Messkurve und Fit. Bei seiner Minimierung muss jedoch darauf geachtet werden, ihn nicht durch Freigabe zu vieler verfeinerbarer Parameter zu verkleinern, da die Aussagekraft des Modells dabei geschwächt werden kann.

$$R_{WP} = \sqrt{\left(\frac{\sum_i w_i (y_{mi} - y_{ci})^2}{\sum_i w_i (y_{mi})^2} \right)} \quad (2.25)$$

(nicht zu verwechseln mit den R Werten in ASTM E975)

w_i : Gewichtung des i-ten Messpunktes (oft $w_i = y_{mi}$)

y_{mi} : gemessene Intensität des i-ten Messpunktes

y_{ci} : berechnete Intensität des i-ten Messpunktes

- Anpassungsgüte (GOF: Goodnes of Fit)
Die GOF (Gl. 2.26) ist das Verhältnis des aufgrund des Rausch Signal Verhältnisses möglichen kleinsten Fehlers zwischen Messkurve und Fit (R_{exp} , Gl. 2.27) und des Fehlers, der tatsächlich erhalten wird. Für die GOF wird ein Wert von 1.3 als gut betrachtet. Bei Werten weit über 1.5 ist
 - entweder das Modell korrekt und die Unsicherheiten als zu klein eingeschätzt,
 - das Modell unvollständig (es sind unerklärte systematische Effekte / Fehler vorhanden),
 - das Modell falsch,
 - oder die Zählstatistik so groß, dass der Einfluss von kleinen Fehlern weit überschätzt wird.

Während Werte unter 1 einen zu großen Beitrag des Untergrunds, aufgrund von

- zu kleiner Zählstatistik oder
- zu groß eingeschätzten Unsicherheiten

bedeuten.

Die GOF sollte zwischen einzelnen Verfeinerungsschritten stets abnehmen.

$$GOF = \frac{R_{WP}}{R_{exp}} \quad (2.26)$$

$$R_{exp} = \left(\frac{(N - P)}{\sum_i w_i (y_{mi})^2} \right) \quad (2.27)$$

R_{exp} : kleinster möglicher R Wert

N: Anzahl an Messpunkten

P: Anzahl an verfeinerten Parametern

w_i : Gewichtung des i-ten Messpunktes (oft $w_i = y_{mi}$)

y_{mi} : gemessene Intensität des i-ten Messpunktes

y_{ci} : berechnete Intensität des i-ten Messpunktes

- Durbin Watson Wert (DW)

Der DW Wert (Gl. 2.28) untersucht die aufeinanderfolgenden Fehler auf Korrelation. Da die Messpunkte voneinander unabhängig sind, sollten die Fehler ebenfalls nicht in Korrelation stehen. Passen die gemessene und berechnete Profilform jedoch nicht gut zusammen, kann eine starke serielle Korrelation der Fehler entstehen. Der Idealwert des DW Wertes beträgt 2. Ein großer oder kleiner DW Wert ist ein Anzeichen dafür, dass das Modell, auf dem die berechnete Profilform basiert, fehlerhaft ist. Selbst bei optimaler Deckung der beiden Kurven durch starke Anpassung der Parameter, kann der DW Parameter diese Unstimmigkeit aufdecken.

$$DW = \frac{\sum_{i=2}^N ((y_{mi} - y_{ci}) - (y_{mi-1} - y_{ci-1}))^2}{\sum_{i=1}^N (y_{mi} - y_{ci})^2} \quad (2.28)$$

y_{mi} : gemessene Intensität des i-ten Messpunktes

y_{ci} : berechnete Intensität des i-ten Messpunktes

Die Gütefaktoren können als Maß für die Präzision der Auswertung (jedoch nicht ihrer Genauigkeit) verstanden werden. Die Differenzkurve zwischen Messkurve und Fit ist ebenfalls ein wichtiger Indikator für eine erfolgreiche Auswertung.

Bei schlechter Zählstatistik können die Fehler des Modells vom Rauschen verschleiert werden. Hierbei wird die Aussagekraft des verfeinerten Modells vermindert. Eine zu große Zählstatistik kann andererseits dazu führen, dass die Gütefaktoren GOF und DW verfälscht werden. (Sie sagen aufgrund des kleinen Rauschens einen sehr guten Fit voraus. Kleine Fehler, die in jedem Fit vorhanden sind, werden dann zu stark gewichtet.)

Die Unsicherheit wird in Rietveld Auswertungsprogrammen anhand der Standardabweichung σ ausgegeben, die sich aus den Diagonalelementen der Kovarianzmatrix berechnen lässt (Gl. 2.29).

Die Kovarianzmatrix ist die Invertierung der Normalmatrix, welche zum Lösen des Gleichungssystems beim Minimieren der Fehlerquadrate aufgestellt wird. Die Diagonalelemente der Kovarianzmatrix entsprechen den Varianzen der verfeinerten Parameter, die restlichen Elemente beschreiben den Zusammenhang unterschiedlicher Parameter zueinander (Kovarianz).

Die Standardabweichung der Parameter ist ein Maß für den kleinstmöglichen Fehler aufgrund des Rauschens. Es muss beachtet werden, dass die Standardabweichung nur bei ausreichend guten Gütefaktoren aussagekräftig ist, da ein fehlerhaftes Modell zu falschen (oft zu kleinen) Standardabweichung führen kann.

$$\sigma_j = \left(M_{jj}^{-1} \frac{\sum w_i (y_{mi} - y_{ci})^2}{N - P} \right)^2 \quad (2.29)$$

σ_j : Standardabweichung einzelner Parameter

M_{jj}^{-1} : Diagonalelement der invertierten Normalmatrix (=Kovarianzmatrix) aus der Minimierung der Fehlerquadrate. Entspricht der Varianz des Parameters.

N: Anzahl an Messpunkten

P: Anzahl an verfeinerten Parametern

w_i : Gewichtung des i-ten Messpunktes (oft $w_i = y_{mi}$)

y_{mi} : gemessene Intensität des i-ten Messpunktes

y_{ci} : berechnete Intensität des i-ten Messpunktes

Eine Signalstärke von 10^4 Messereignissen pro Messpunkt und eine Schrittweite, die beim schmalsten Reflex etwa 5 Messpunkte erzeugt, führen oft zu zufriedenstellenden Messergebnissen.

2.5 Probenpräparation

Die ASTM Norm E975 ([5]) empfiehlt die folgende Aufbereitung der Proben.

- Beim Schneiden der Probe muss darauf geachtet werden, ausreichend zu kühlen, um ein Transformieren der Phasen zu vermeiden.
- Das grobe Planschleifen der Probe sollte nicht mehr als 0.245 mm der Probe abtragen, um Umwandlungen zu vermeiden.
- Zum Schleifen der Probe sollten Siliziumkarbid und Aluminiumoxidscheiben mit Körnungen von 80, 120, 240, 320, 400 und 600 verwendet werden.
- Die Politur wird mit einer Diamantsuspension von 6 μm Körnung durchgeführt. Wenn der Restaustenitgehalt an der Oberfläche bestimmt werden soll, wird keine Politur benötigt.
- Zwischen Aufbereitungsschritten kann, wenn eine Umwandlung aufgrund von abgenutzten Tüchern oder zu langer Politur vermutet wird, eine Elektropolitur durchgeführt werden. Für den Aufbereitungsschritt mit einer Körnung von 600 wird H_2CrO_4 zum Elektropolieren vorgeschlagen. Für 6 μm sollte eine Chemikalie verwendet werden, die mit dem behandelten Werkstoff kompatibel ist.

2.6 Karbidextraktion

Um möglichst gute Unsicherheiten und Gütefaktoren bei Auswertung nach Rietveldmethode zu erreichen, muss die kristallographische Struktur der enthaltenen Phasen bekannt sein.

Da die Reflexe der Karbide zum Teil mit denen von Ferrit und Austenit überlagert sind und aufgrund ihres geringen Volumenanteils schwer auswertbar sein können, kann eine Extraktion die Bestimmung erleichtern. Zu diesem Zweck wurde in dieser Arbeit als Einleitung für weitere Untersuchungen versucht, die in den Werkstoffen enthaltenen Karbide zu extrahieren.

Dies kann unter anderem durch elektrolytisches Auflösen der Probe erfolgen. Hierbei ist es wichtig den richtigen Elektrolyten und Versuchsaufbau zu finden, um ein rasches Auflösen der Probe zu erzielen, ohne dabei den karbidhaltigen Niederschlag aufzulösen.

K. Tamaki und J. Suzuki ([16]) beschrieben einen möglichen Versuchsaufbau (Abb. 9) mit einer Kupferkathode und 0.5 molarer Salzsäure als Elektrolyt. Die Stromdichte wurde auf $10 \frac{mA}{cm^2}$ eingestellt.

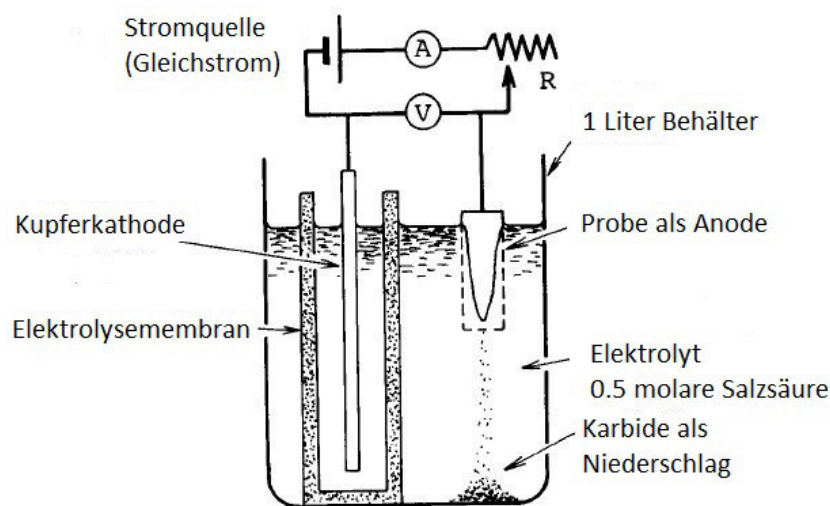


Abbildung 9: Aufbau der Elektrolysezelle zur Karbidextraktion [16]

K. Lennartz und G. Bungardt ([17]) untersuchten einen Salzsäure Ethanol Elektrolyten und A. Bäumel und W. Thomich ([18]), darauf aufbauend, einen Salzsäure Glykol und einige weitere Elektrolyten. Beide Salzsäureelektrolyten wurden im Verhältnis von 1 Teil konzentrierter Salzsäure und 9 Teilen Ethanol/Glykol hergestellt.

Für eine Stromstärke von 10 mA und einer Versuchsdauer von 24 Stunden ergab sich eine gute Ausbeute an Karbiden. Bei höheren Stromstärken wurde eine Abnahme der relativen Ausbeute im Vergleich zum aufgelösten Stahl festgestellt. Ein Teil der Karbide löste sich im Elektrolyten auf. Es wurde eingeschätzt, dass dieses Auflösen hauptsächlich mit dem Temperaturanstieg in der Elektrolysezelle aufgrund des höheren Stroms zusammenhing. Unter Verwendung einer Spannungsquelle musste nach den ersten Minuten die Spannung nachgeregelt werden, da zu Beginn eine Schwankung der Stromstärke auftrat. ([18])

3 Experimentelles

3.1 Röntgendiffraktometer

Für die Messungen wurde ein D8-Advance Röntgendiffraktometer von Bruker AXS verwendet. Bei der Röntgenquelle handelte es sich um eine Kobaltquelle (Tab. 7), die mit einer Spannung von 40 kV betrieben wurde. Der Messkreis- / Goniometerradius betrug 330 mm. Im Strahlengang befand sich vor der Probe ein Divergenzspalt von entweder 0.6 mm oder 0.1 mm und ein Soller Spalt mit 4.1 mm. Im Strahlengang nach der Probe befand sich ein Sollerspalt von 4.1 mm und ein niedrig- k_β -Eisenfilter. Die Detektion der Röntgenstrahlen erfolgte mit einem positionssensitivem Halbleiterdetektor (Lynxeye-XE-T-LPSD). Die Probe wurde durch Pressen auf einen plastischen Kunststoffklumpen auf dem Probenhalter befestigt. Der Probenhalter wurde während allen Messungen mit 15 Umdrehungen pro Minute rotiert um den Einfluss von eventuell vorhandenen Bereichen mit schlechter Kornstatistik zu verringern.

Tabelle 7: Co K_α Emissionslinien der Röntgenquelle
[19]

Faktor	Wellenlänge / Angström	Halbwertsbreite (Lorenz)
0.378	1.7889847	0.4633522
0.144	1.7892524	0.6958819
0.127	1.7896946	1.1767380
0.088	1.7888515	0.2085420
0.197	1.7927905	0.6237179
0.095	1.7930637	0.7190761
0.050	1.7934738	1.1578452

3.2 Proben

Bei den vermessenen Proben handelte es sich um 11 verschiedene Stahllegierungen. Die Proben WS1, WS2 und WS4 wurden speziell für diese Arbeit wärmebehandelt. Dazu wurde die Probe WS1 bei 690 und 850 °C für jeweils 10 Minuten, sowie bei 1000 und 1050 °C für jeweils 5 Minuten (Abb. 10), und die Proben WS2 und WS4 bei 690 und 850 °C für jeweils 10 Minuten, sowie bei 1100 und 1150 °C für jeweils 5 Minuten (Abb. 11) gehalten.

ss:optimierung

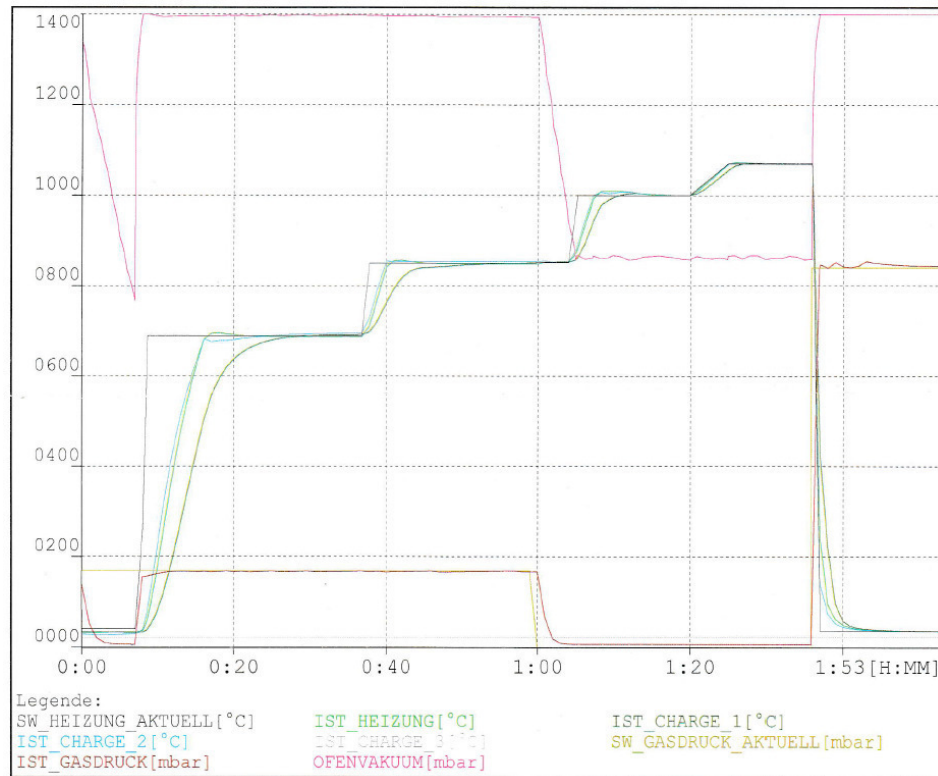


Abbildung 10: Wärmeebehandlung der Probe WS1

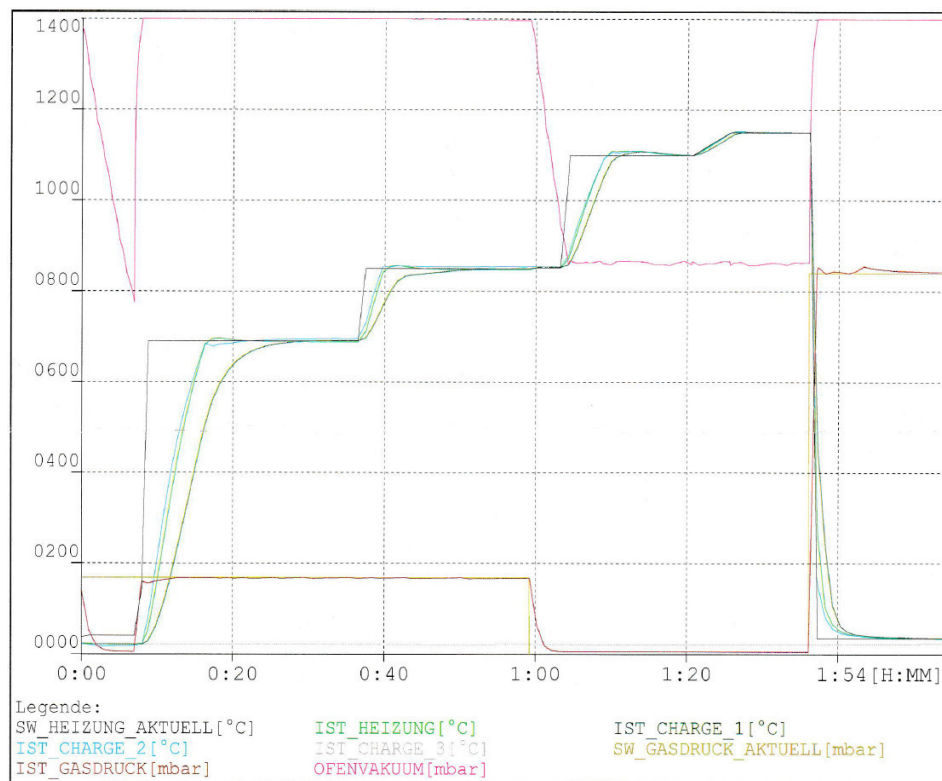


Abbildung 11: Wärmeebehandlung der Proben WS2 und WS4

Die restlichen Proben (WS3, WS5 bis WS9) wurden dem Normalbetrieb der Firma Voestalpine Böhler GmbH & Co KG entnommen, wobei Werkstoffe mit für die Versuchsreihen interessanten Eigenschaften gewählt wurden. Im folgenden werden die Proben, gegliedert nach den Versuchsreihen in denen sie vermessen wurden (Tab. 9), angeführt:

- WS1, WS2, WS4 und WS5 enthielten Karbide, die anhand von Karbidextraktionen isoliert wurden.
- WS1, WS2 und WS3 wurden zur Optimierung der Schrittweite und Verweildauer ausgewählt. WS1 enthält einen hohen Austenitgehalt und Karbide, die nicht mit den Reflexen von Ferrit und Austenit überlappen. WS2 enthält ebenfalls viel Austenit, allerdings überlappen die enthaltenen Karbide mit den Ferrit- und Austenitreflexen. WS3 enthält einen sehr kleinen Austenitgehalt und keine Karbide.
- Zur Überprüfung verschiedener Probenpräparationen wurden WS1, WS4, WS5, WS6, WS7 und WS8 verwendet. Insbesondere für WS7 und WS8 wurde eine starke Tendenz für Phasenumwandlungen im Zuge der Probenpräparation erwartet.
- Bei WS9 handelte es sich um ein gewalztes Werkstück mit starken Spannungen und Vorzugsrichtungen. Es wurden vier Proben präpariert um zu überprüfen, ob unterschiedlich großer Materialabtrag beim Planschleifen der Probe eine Verringerung dieser Störfaktoren bewirken kann (Tab. 8).

Tabelle 8: Dicken der Proben von WS9
Unsicherheit = ± 0.1 mm

Probe	Dicke / mm
unbehandelt	2.7
WS9 - 1	2.3
WS9 - 2	2.0
WS9 - 3	1.7
WS9 - 4	1.5

- Anhand von WS1 und Norm487 (NBS, Standard Reference Material, 487, 30 % Austenit in Ferrite, Sep.20.1983, U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington D.C. 20234, ID195, 34.05 %) wurde der Einfluss von unterschiedlichen Breiten des Divergenzspalts auf die Unsicherheit untersucht.
- Norm488 (NBS, Standard Reference Material, 488, 2 % Austenit in Ferrite, Sep.20.1983, U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington D.C. 20234, ID104, 2.23 %) wurde verwendet um die Unsicherheit unter Anwendung aller gefundener Optimierungen zu bestimmen.

Tabelle 9: Probentabelle

Zeigt die an den unterschiedlichen Proben durchgeführten Untersuchungen.

Probe	Karbide	Messparameter	Präparation	Spaltbreite	Schleiftiefe	Unsicherheit
WS1	x	x	x	x		
WS2	x	x				
WS3		x				
WS4	x		x			
WS5	x		x			
WS6			x			
WS7			x			
WS8			x			
WS9		x			x	
Norm487				x		
Norm488						x

3.3 Skript zur Auswertung nach ASTM E975

Bei der Auswertung nach ASTM E975 müssen zunächst die Reflexe der $\frac{\Theta}{2\Theta}$ Messung ausgelesen und die Flächen unter ihnen bestimmt werden. Anfangs- und Endpunkt der Reflexe werden gewählt und eine Gerade zwischen diese gelegt, welche als Untergrund abgezogen wird. Anschließend kann die Berechnung des Volumenanteils (Gl. 2.15) erfolgen.

Der (1,1,1) Austenit Reflex und der (1,1,0) Ferrit Reflex überlagern sich bei Messungen mit dem verwendeten Messaufbau stets und werden daher aus der Auswertung ausgeschlossen. Die Bestimmung der Intensität unter dem (2,2,2) Austenit Reflex und dem (2,2,0) Ferrit Reflex ist beim verwendeten Messaufbau aufgrund einer verstärkten winkelabhängigen Abnahme der Intensität bei großen Winkeln problematisch. Grund hierfür ist, dass der Untergrund von einzelnen Reflexen als Gerade modelliert wird. Da der (2,2,2) Austenitreflex etwas geringer betroffen ist, wird der R Wert dennoch mitberechnet und nur der (2,2,0) Ferrit Reflex ausgeschlossen. Daher eignen sich von den sichtbaren Reflexen nur der (2,0,0), (2,2,0) und (3,1,1) Reflex des Austenits, und der (2,0,0) und (2,1,1) Reflex des Ferrits für die Auswertung.

Um gute Reproduzierbarkeit zu ermöglichen und Fehler durch das manuelle Auswählen der Grenzen der Reflexe zu vermeiden (besonders bei schlechtem Signal-Rausch Verhältnis kann ein zu niedriger Untergrund erhalten werden, da die Tendenz besteht Minima als Grenzen zu wählen), wurden ein MATLAB/Octave Skript und ein zugehöriges Steuerelement in Visual Basic (Abb. 12) erstellt, die das Auswählen der Reflexe automatisieren und die Auswertung erleichtern sollen. Das MATLAB/Octave Skript kann im Anhang gefunden werden. (Die Formatierungen und das Speichern der Ausgabe wurden im Skript auf Octave abgestimmt. Zum Anwenden in MATLAB müssen diesbezüglich leichte Änderungen durchgeführt werden.) Die Funktionsweise wird im Anschluss beschrieben.

Zunächst wird ein Hilfs-Untergrund der gesamten Messung mit einem Filter bestimmt, der

Messpunkte ausschließt, die um mehr als das $\sqrt{2}$ -fache der Standardabweichung des Signals vom Mittelwert vorheriger Messpunkte abweichen. Bei manchen Messkurven kann es von Vorteil sein, den Filter nur höhere Werte, die das Kriterium nicht erfüllen, ausschließen zu lassen, sodass der Untergrund nach unten immer folgt (im Steuerelement als 'Verbessertes Folgen der Untergrundkurve gekennzeichnet). Die erhaltene Kurve wird durch einen Savitzky Golay Fit geglättet.

Die Anfangs- und Endpunkte der Reflexe werden durch die Schnittpunkte der Messkurve mit diesem Hilfs-Untergrund festgelegt. Der Hilfs-Untergrund kann hierbei auch um ein Vielfaches von sich selbst erhöht werden, um den Einfluss des Rauschens auf die Auswahl der Reflexe zu verringern (Verbreiterung).

Die Wahl muss hierbei abhängig vom Signal-Rausch Verhältnis getroffen werden. Ist dieses zu schlecht, muss der Faktor in Gl. 3.1 trotz größerer Wahrscheinlichkeit für zu breit bestimmte Reflexe niedrig gewählt werden, da ansonsten kleine Reflexe übersehen werden können (Tab. 10). Die Erhöhung des Untergrundes entspricht einem Hypothesentest 1. Art. Dieser beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass ein zu kleiner Wert aufgrund des Rauschens über die Detektionsschwelle erhoben wird (Fehler 1. Art).

$$Untergrund_{neu} = (1 + k)Untergrund_{alt} \quad (3.1)$$

k: Faktor unterschiedlicher Wahrscheinlichkeiten für Fehler 1. Art

Tabelle 10: Wahrscheinlichkeit und Faktoren bei Hypothesentest auf Fehler 1. Art

P(Fehler 1. Art)	Faktor k
50 %	0
33 %	0.44
25 %	0.67
15 %	1.04
10 %	1.29

Eine weitere Möglichkeit um die Erkennung von kleinen Reflexen zu verbessern ist eine größere Starrheit beim Savitzky Golay Fit des Hilfsuntergrundes zu verwenden. Dadurch können kleine Reflexe manchmal besser erkannt werden. Die Starrheit darf jedoch nicht so groß gewählt werden, dass sich der Fit nicht mehr ausreichend an den Untergrund anschmiegt.

Die zur Berechnung verwendeten Untergründe jedes einzelnen Reflexes werden anschließend als Verbindungsgeraden zwischen den Reflexgrenzen festgelegt. Dieser Untergrund entspricht dem Untergrund bei manueller Auswahl der Reflexgrenzen im Analyseprogramm 'Diffrac.EVA'. Um zusätzlich den Einfluss durch Rauschen zu mildern, werden jeweils drei Werte, jeweils einer links und rechts der Reflexgrenze, gemittelt.

Anschließend werden zur Auswertung mehrere Schleifen durchlaufen:

- Zur Unsicherheitsbestimmung nach MCM wird eine Schleife durchlaufen, die bei jeder Iteration die Messdaten neu verrauscht (Gl. 2.21).

- Innerhalb der ersten Schleife wird eine weitere Schleife durchlaufen, die über alle Messpunkte der Reflexe läuft. Die Untergründe werden von den Messdaten abgezogen und die Unsicherheit bestimmt. Anschließend wird der Austenitgehalt (Gl. 2.15) berechnet. Beim ersten Durchlauf der oberen Schleife (unverrauscht) wird die Unsicherheit nach GUM (Gl. 2.19) berechnet.
- Die redundanten Austenitgehalte aus der Schleife für die Unsicherheitsbestimmung nach MCM werden gemittelt und deren Standardabweichung bestimmt (Gl. 2.21). Wird die Unsicherheit nicht nach MCM bestimmt wird diese Schleife zur schnelleren Auswertung nur einmal durchlaufen.

Das Skript gibt die Messkurve der Stammdaten (Abb. 13), einen Savitzky Golay Fit dieser, sowie die bestimmten Reflexgrenzen und Hilfs-Untergrund aus (Abb. 14, Abb. 15), um eine Kontrolle zu ermöglichen (Es wurde ein Savitzky Golay Fit gewählt, da dieser ebenfalls in 'Diffrac.EVA' implementiert ist und sich gut für Fits von Röntgendiffraktometerdaten eignet). Werden die Reflexgrenzen vom Skript nicht gut automatisch erkannt, können diese auch manuell fixiert werden. Unter Umständen kann es bei kleinen Reflexen hilfreich sein, anstelle der Stammdaten den Savitzky Golay Fit der Daten auszuwerten. Dies ist allerdings nur als Hilfestellung zum Finden und anschließenden manuellen Fixieren der Reflexgrenzen anzuwenden, da der erhaltene Austenitgehalt sich hierbei von dem der Stammdaten unterscheiden kann.

Der Austenitgehalt und die Unsicherheit werden für alle Reflexkombinationen und den Mittelwert als Abbildung (Abb. 16) und als .csv Datei ausgegeben. Zusätzlich werden die Reflexverhältnisse den Verhältnissen der R Werte gegenübergestellt (Abb. 17). Anhand der Verhältnisse und großen Abweichungen im bestimmten Austenitgehalt von Reflexkombinationen können einzelne Reflexe, die sich schlecht für die Auswertung eignen, leicht identifiziert werden. Sind die Verhältnisse der restlichen Reflexe ausreichend nah an denen der R Werte, so kann ein schlechter Reflex aus der Auswertung ausgeschlossen werden um die Unsicherheit des bestimmten Austenitgehalts zu verbessern (Sektion 2.3).


Octave Steuerung

Steuerelement für quantitative Phasenanteilsbestimmungen aus Röntgenifraktometerdaten nach ASTM E975 in Octave

Messdaten auswählen

Auszuwertende Datei im .xy Format (Zum konvertieren von '.raw' zu '.xy' das Programm 'POWDLN Converter' verwenden und 'Load values from source file' anklicken)

Durchsuchen



Reflexe für die Auswertung

☐ 200 Austenit
☐ 200 Ferrit
☐ 220 Austenit
☐ 211 Ferrit
☐ 311 Austenit

☐ Bilder speichern
☐ Unsicherheit nach GUM anzeigen
☐ Unsicherheit nach Monte Carlo anzeigen

Eingaben aktualisieren

☒ aktualisiert?

11111 (Überprüfung)

Auswahl der Reflexgrenzen

Manuelle Eingabe verwenden?

☐ 200 Austenit
☐ 200 Ferrit
☐ 220 Austenit
☐ 211 Ferrit
☐ 311 Austenit

Linke Begrenzung	Rechte Begrenzung
57 < >	62 < >
72 < >	82 < >
87 < >	92 < >
93 < >	103 < >
108 < >	115 < >

00000 (Überprüfung)

Parameter

Anzahl der Durchgänge für Monte Carlo

100 < >

☒ Schnelltest

Strenge für Ausschluss von falschen Positiven (Hypothesentest für Fehler 1. Art)

2 < >

☐ Fit statt Originaldaten auswerten

Starrheit der Untergrundkurve

2 < >

Starrheit des Savitzky Golay Fits

300 < >

Anzahl an Stützstellen der x Achse

20 < >

☐ Verbessertes Folgen der Untergrundkurve

Abbildung 12: Steuerelement für das Skript zur Auswertung nach ASTM E975

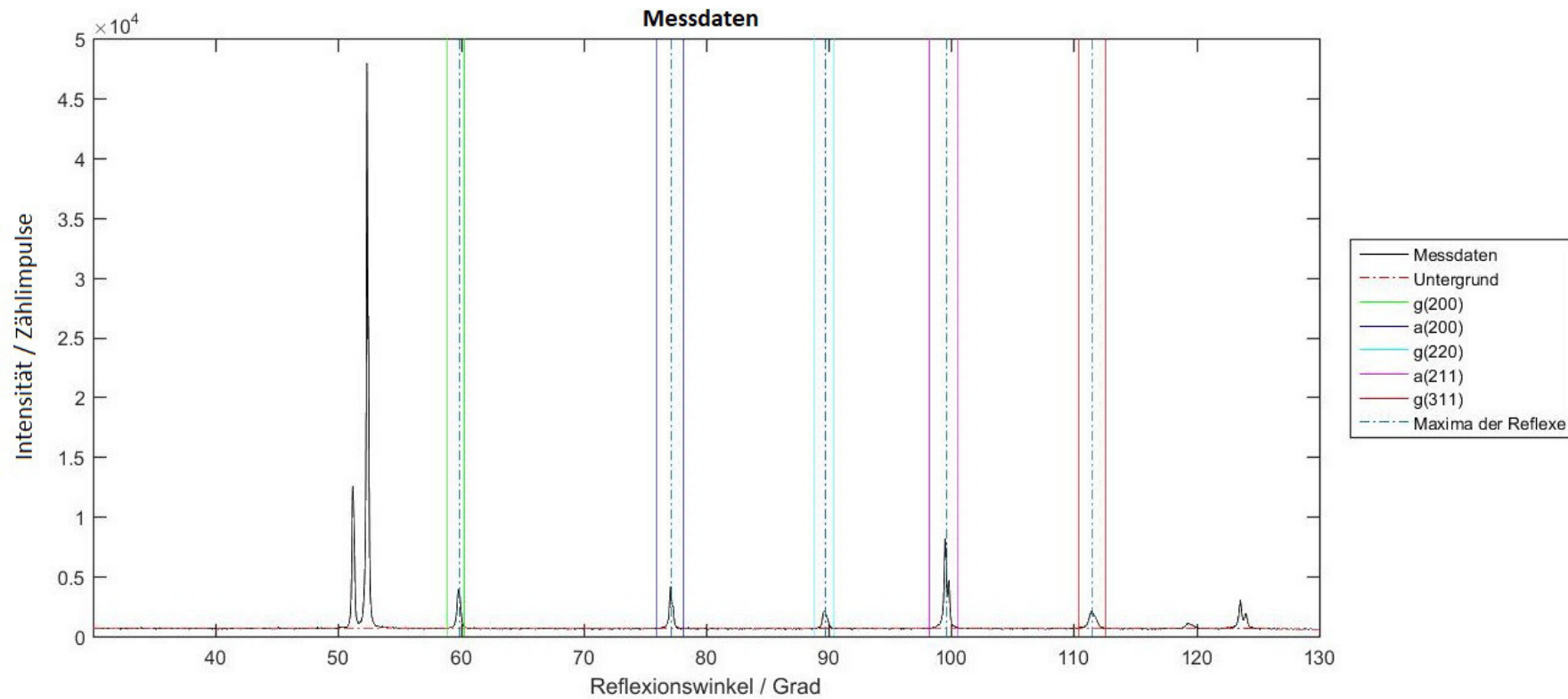


Abbildung 13: Ausgabe der Messdaten und des Hilfsuntergrunds zur Auswertung nach ASTM E975

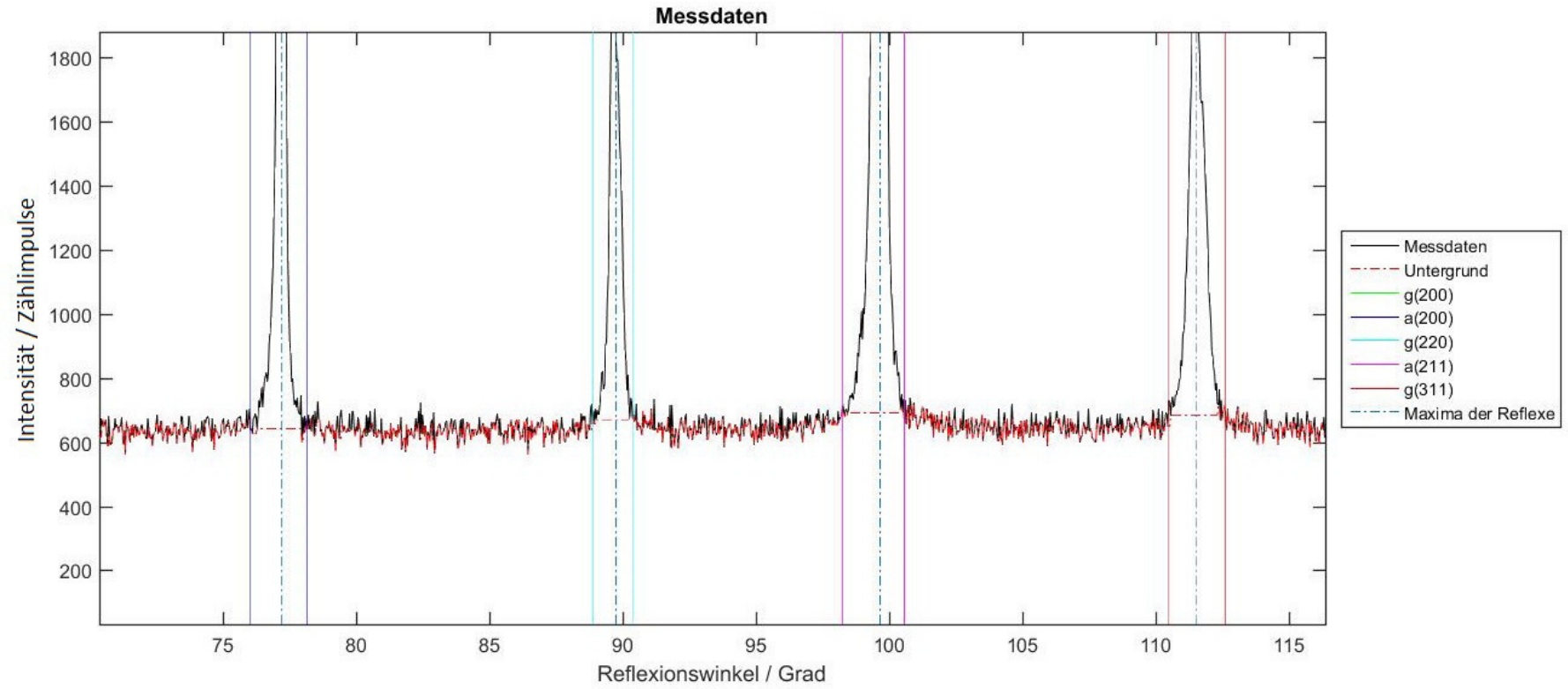


Abbildung 14: Ausgabe der Messdaten und des Hilfsuntergrunds zur Auswertung nach ASTM E975
 Zoom auf Alpha (200), Gamma(220), Alpha(211) und Gamma(311) Reflex. Die Reflexe werden ab einer Wahrscheinlichkeit für Fehler 1. Art von 33 % abgegrenzt.

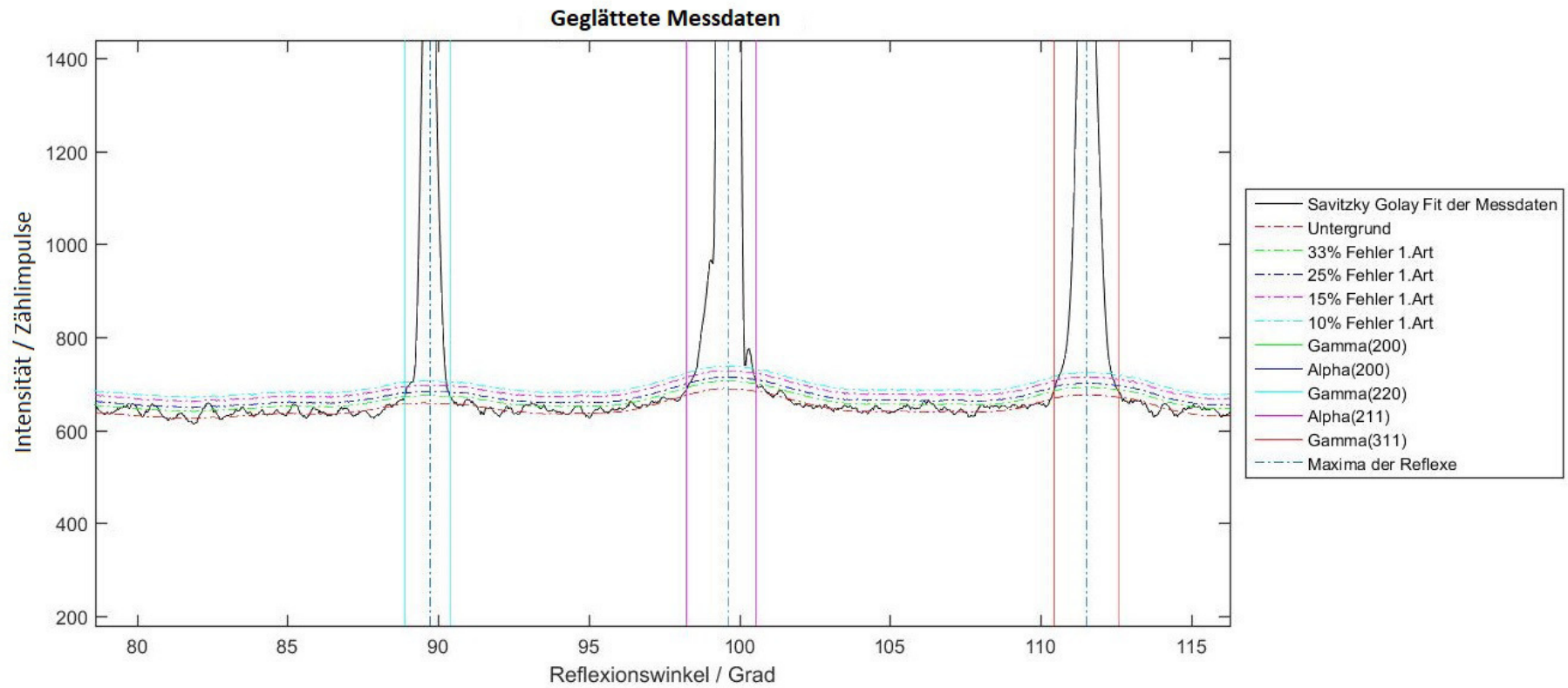


Abbildung 15: Ausgabe des Fits der Messdaten und des Hilfsuntergrunds zur Auswertung nach ASTM E975
 Zoom auf Gamma(220), Alpha(211) und Gamma (311) Reflex. Die Reflexe werden ab einer Wahrscheinlichkeit für Fehler 1. Art von 33 % abgegrenzt.

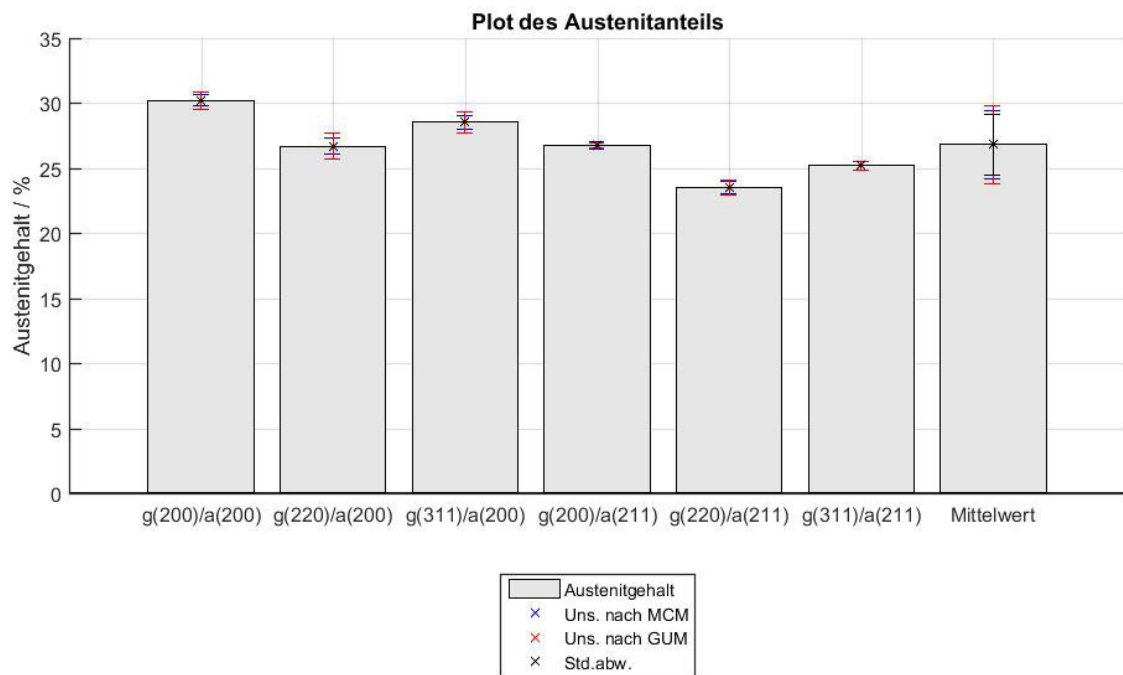


Abbildung 16: Ausgabe der Austenitgehalte des Skripts zur Auswertung nach ASTM E975

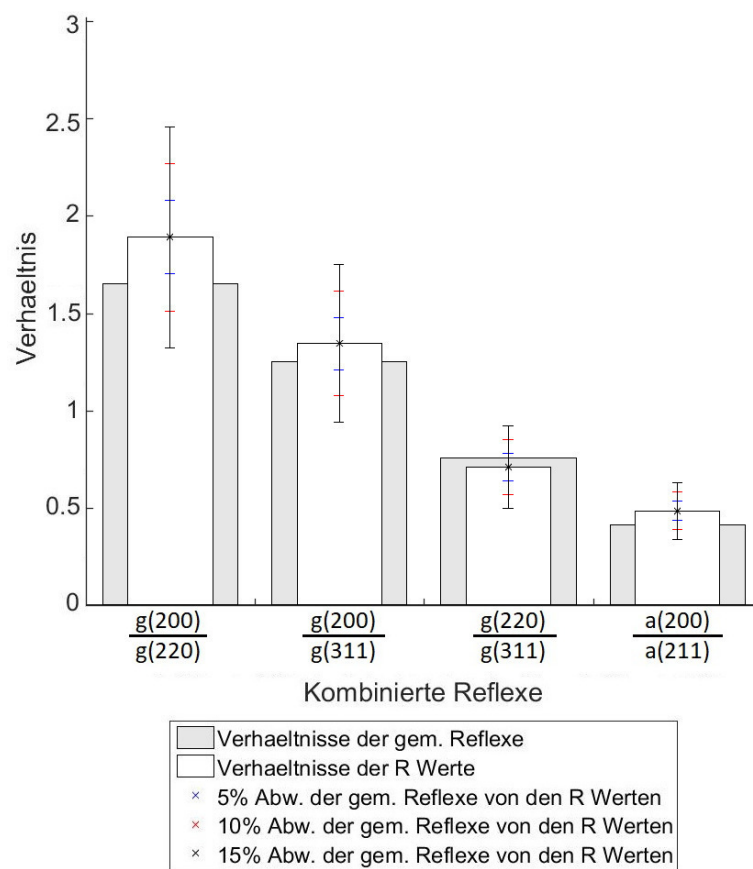


Abbildung 17: Ausgabe der Reflexverhältnisse des Skripts zur Auswertung nach ASTM E975

Zur Überprüfung der automatischen Flächenwahl wurden die Reflexe von $\frac{\Theta}{2\Theta}$ Messkurven 42 unterschiedlicher Proben des gleichen Werkstoffes ausgemessen. Die Begrenzungen der Reflexe wurden sowohl manuell, als auch durch die automatische Flächenwahl bestimmt. Dies wurde von zwei verschiedenen Personen durchgeführt um eine Verfälschung der Ergebnisse bei der manuellen Flächenwahl zu vermeiden.

3.4 Auswertung nach Rietveldmethode

Sind die enthaltenen Phasen nicht bekannt, können sie mit Hilfe von Programmen zur Phasenanalyse wie etwa 'DIFFRAC.SUITE - EVA' direkt aus der $\frac{\Theta}{2\Theta}$ Messung bestimmt werden. Dabei werden die Verhältnisse der Reflexe der Messung mit Datenbanken verglichen. [20] Die kristallographischen Informationen der gefundenen Phasen stimmen dabei oft nur grob, dienen allerdings als guter Anhaltspunkt für eine genauere Literatursuche oder einer gefilterten Suche in weiteren Datenbanken wie der 'crystallographic open database' - <http://www.crystallography.net/cod/>, oder der 'american mineralogist crystal structure database' - <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>. Die gefundenen kristallographischen Informationen werden im 'crystallographic information file' (CIF) Format an TOPAS übergeben.

Bei der Auswertung werden zuerst alle Phasen, das Emissionsprofil der Röntgenquelle und die Spezifikationen des Messaufbaus eingegeben. Dann werden die einzelnen Parameter in folgender Reihenfolge zur Verfeinerung freigegeben:

- Skalierung der Phasen (im Programm als 'Strukturen' bezeichnet)
- Die Parameter für Mikrostrukturverbreiterung
- Parameter für Spannungen
- Parameter für Vorzugsrichtungen

Bei jedem Schritt wird darauf geachtet, dass keiner der Parameter divergiert. Tritt dies auf, werden Begrenzungen eingeführt. Nimmt ein Parameter bei Verfeinerung Werte an, die sehr nahe an die festgelegten Begrenzungen fallen, müssen diese eventuell versetzt, oder der Parameter aus der Verfeinerung ausgeschlossen und mit weiteren Schritten fortgefahren werden.

Der R_{WP} Wert und die Passform des Fits (graphische Kontrolle) sollen sich von Schritt zu Schritt verbessern. Die restlichen Gütefaktoren werden am Ende der Verfeinerung kontrolliert und etwaige Korrekturen durchgeführt. [8] [21]

Bei einer $\Theta/2\Theta$ Messung liegt aufgrund der Breite des Strahls nicht der gesamte vermessene Bereich der Probe im Fokus / auf dem Goniometerkreis und die Größe des vermessenen Bereichs ändert sich abhängig vom Winkel. Besonders stark fällt dies bei kleinen Reflexionswinkeln ins Gewicht.

Durch Reduzierung der Breite des Divergenzspalts können diese Effekte abgemildert werden. Bei Auswertung nach Rietveldmethode in Topas 5 werden Beide in der Verfeinerung der Parameter zusätzlich berücksichtigt. Außerdem beachtet Topas die Abweichung des Detektors vom

Fokus / Goniometerkreis, die bei Messungen im 1D Modus auftritt und sich ähnlich äußert, wie die Abweichung der Probe vom selbigen.

3.5 Versuche zur Optimierung der Restaustenitbestimmung

3.5.1 Variieren der Schrittweite und Verweildauer

Um die Auswirkung unterschiedlicher Schrittweiten und Verweildauern einschätzen zu können, wurden die Schrittweiten 0.009° , 0.017° , 0.035° , 0.07° , und 0.14° , sowie Verweildauern von 0.5 s, 1 s, 2 s, 3 s, 4 s, 5 s und 10 s eingestellt. Die vermessenen Proben waren WS1, WS2 und WS3, die wie in Sektion 2.5 beschrieben, aufbereitet wurden. Die Proben waren auf $1\text{ }\mu\text{m}$ Körnung poliert. Da der Einfluss unterschiedlicher Probenpräparationen erst zu einem späteren Zeitpunkt untersucht wurde, wurde eine feinere Politur durchgeführt als in ASTM E975 empfohlen (Sektion 2.5).

3.5.2 Variieren der Probenpräparation

Um den Einfluss der Probenpräparation in Form von möglichen Umwandlungen an der Oberfläche und der Oberflächenrauigkeit auf die Restaustenitbestimmung festzustellen wurden WS1, WS4, WS5, WS6, WS7 und WS8 aufbereitet und zwischen den einzelnen Präparationsschritten vermessen. Die einzelnen Schleif- und Politurschritte waren:

- P800 SiC Papier
- Politurtuch und Diamantschleifmittel mit $6\text{ }\mu\text{m}$ Körnung
- Politurtuch und Diamantschleifmittel mit $3\text{ }\mu\text{m}$ Körnung
- Politurtuch und Diamantschleifmittel mit $1\text{ }\mu\text{m}$ Körnung

Der größte Schritt wurde hierbei etwas feiner gewählt als der letzte Schleifschritt, der in ASTM E975 vor dem Polieren der Probe empfohlen wird. Grund hierfür war die Verfügbarkeit des notwendigen Schleifpapiers.

WS1, WS4, WS5 und WS6 wurden mit Wasser gekühlt. Die Gleit- und Kühlmittel bei den gegenüber Korrosion empfindlicheren Proben WS7 und WS8 waren wasserfrei. WS7 und WS8 wurden zusätzlich wie folgt aufbereitet:

- OPS (ph neutrale $0.05\text{ }\mu\text{m}$ Al_2O_3 Oxidpoliersuspension) Politur und Reinigung im Ultraschallbad
- Elektropolitur mit 'Electrolyte A3' (Methanol, 2-butoxyethanol) bei einer Stromstärke von 4 A

Zwischen den Aufbereitungsschritten wurden alle Proben mit Isopropanol gespült und mit Heißluft getrocknet. Die Probe WS5 wurde drei mal neu aufbereitet, um einen Eindruck über die Unsicherheit des Austenitgehalts zu erhalten.

3.5.3 Variieren der Schleiftiefe

Es wurden 4 gewalzte Proben aus dem selben Stahlstück des Werkstoffes WS9 verschieden stark abgeschliffen. Der Unterschied zwischen den Proben 1 bis 4 betrug dabei jeweils 0.5 mm. Es sollte untersucht werden, ob die starken Vorzugsrichtungen die beim Walzen entstehen können an der Oberfläche stärker sind und durch größere Materialabtragung beim Schleifen reduziert werden können. Nach dem Schleifen wurden die Proben auf 1 μm poliert. Sie wurden nach ASTM E975 ausgewertet und die Änderung der Verhältnisse der Reflexe betrachtet. Die Schrittweite beim Vermessen betrug 0.035 °, die Verweildauer 5 s. Der Divergenzspalt betrug 0.6 mm.

3.5.4 Variieren der Spaltbreite

Es wurden Spaltbreiten von 0.6 mm und 0.1 mm anhand von Vermessungen der Proben WS1 und Norm487 verglichen. Die Verweildauer wurde beim 0.6 mm Spalt zu 2 s und beim 0.1 mm Spalt zu 4 s gewählt. Die Probe WS1 war auf 1 μm poliert.

3.5.5 Unsicherheit

Zur Bestimmung der Unsicherheit wurde die Probe Norm488 mit allen in den vorherigen Untersuchungen gefundenen Optimierungen 15 mal vermessen. Die Position der Probe wurde zwischen den Messungen nicht verändert. Die Wahl einer genormten Probe ermöglichte es den ermittelten Austenitgehalt auf seine Richtigkeit kontrollieren zu können. Durch den geringen Austenitgehalt der Probe war sichergestellt, dass das Rauschen einen großen Anteil zur Unsicherheit beitrug und somit das vorausgesagte Modell für das Rauschen kontrolliert werden konnte. Die Probe enthielt keine Vorzugsrichtungen, wodurch sie sich gut nach ASTM E975 auswerten ließ. Die Parameter der Messung waren eine Schrittweite von 0.07 ° und eine Verweildauer von 4 s mit einer Breite des Divergenzspalts von 0.1 mm.

3.6 Karbidextraktion

Der Versuchsaufbau richtet sich nach dem von K. Tamaki und J. Suzuki (siehe Sektion 2.6 und Abb. 9). Vor jedem Versuch wird die Kationentauschermembran (fumasep, F-10100 Membran) durch Einlegen in Wasser gereinigt. Das Wasser sollte ab dem zweiten Versuch je nach Verunreinigung einige Male gewechselt werden.

Ein Nickeldraht wird als Halterung durch Punktschweißen an der aktuellen Probe (Anode) angebracht. Die Probe wird samt dem Nickeldraht abgewogen. Als Kathode dient ein Kupferplättchen. Die Oberflächen des Kupferplättchens und der Probe sind in etwa gleich.

Der Elektrolyt wird zu 9 Teilen 96 % -igem Ethanol und 1 Teil 37 % -iger Salzsäure hergestellt und in ein 700 ml Becherglas gefüllt (Bei diesem Volumen wurde nach durchgeführtem Elektrolyseversuch mit ph-Streifen keine relevante Änderung des ph-Wertes festgestellt).

Die Kationentauschermembran wird so in das Becherglas eingesetzt, dass zwei möglichst gut voneinander getrennte Hälften entstehen. Ein Parafilm wird über das Becherglas gestülpt, wobei Schlitz für Anode, Kathode und Kationentauschermembran ausgespart werden. Dies soll ein Verdampfen des Ethanols im Dunstabzug verhindern. Kathode und Anode werden in den Elektrolyten eingeführt. Die Probe soll hierbei nur bis knapp unter die Oberkante eintauchen, um eine Korrosion des Nickeldrahts zu vermeiden (Abb. 18). Die Anode wird mit dem negativen und die Kathode mit dem positiven Pol der Stromquelle verbunden (Abb. 19).

Die Stromstärke wird auf 10 mA eingestellt (5 mA wurden getestet, brachten aber eine zu geringe Niederschlagsmenge hervor). Die Versuchsdauer beträgt 24 Stunden. Die Stromstärke und Spannung werden vermessen und dokumentiert.



Abbildung 18: Aufbau der Elektrolyse

Das linke Bild zeigt die Abdeckung mit Parafilm, sowie die Kunststoffisolierung der Querstange des Stativs. Das mittlere und rechte Bild zeigen Kathode, Anode, und deren Eintauchtiefen. Die Färbung des Elektrolyten tritt im Laufe des Versuches auf. An der nicht eingetauchten Oberseite der Probe kann Korrosion erkannt werden.

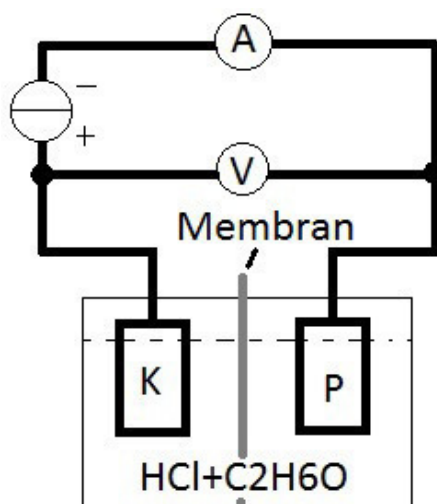


Abbildung 19: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der Elektrolyse

K: Kupferkathode, P: Probe

Beim Entnehmen der Probe werden die Seiten und der Boden der Probe vorsichtig mit Ethanol in den Elektrolyten abgespült, da ein Teil des Karbidniederschlags an der Probe haften bleibt. Es muss darauf geachtet werden, die korrodierte Oberseite nicht abzuspielen. Die Probe wird vorsichtig getrocknet und abgewogen. Die Membran wird in Wasser eingelegt und der Elektrolyt mit Hilfe eines Cellulose-Acetat Filters filtriert (Abb. 20). Nach der Filtration wird der Filter getrocknet und beschwert, um das Entstehen von Wölbungen während des Trocknens zu

verhindern.

Der Versuch könnte durch größere Oberflächen von Kathode und Anode, sowie Optimierung der Stromstärke weiter verbessert werden.



Abbildung 20: Aufbau der Filtration

Die Untersuchung der extrahierten Karbide erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie. Hierbei wurden die Filter samt den sich darauf befindenden Karbiden vermessen. Zusätzlich wurde ein unbenutzter Filter vermessen, um einen Eindruck über das vorhandene Untergrundsignal zu erhalten. Die Schrittweite für die $\Theta/2\Theta$ Messung betrug 0.035° , die Verweildauer 10 s. Der Divergenzspalt wurde zu 0.6 mm gewählt.

4 Ergebnisse

4.1 Überprüfen der Flächenwahl zur Auswertung nach ASTM E975

Es zeigt sich, dass die automatische Auswahl die Flächen gut erfassen kann. Es werden auch Reflexe erkannt, bei denen mit freiem Auge keine eindeutige Aussage mehr möglich ist. Bei der manuellen Auswahl wird der Reflex oft etwas breiter beurteilt als bei der automatischen Auswahl. Abb. 21 zeigt die Messkurve von einer der 42 Messungen (Sektion ??) überlagert mit den bestimmten Reflexgrenzen aller Messungen.

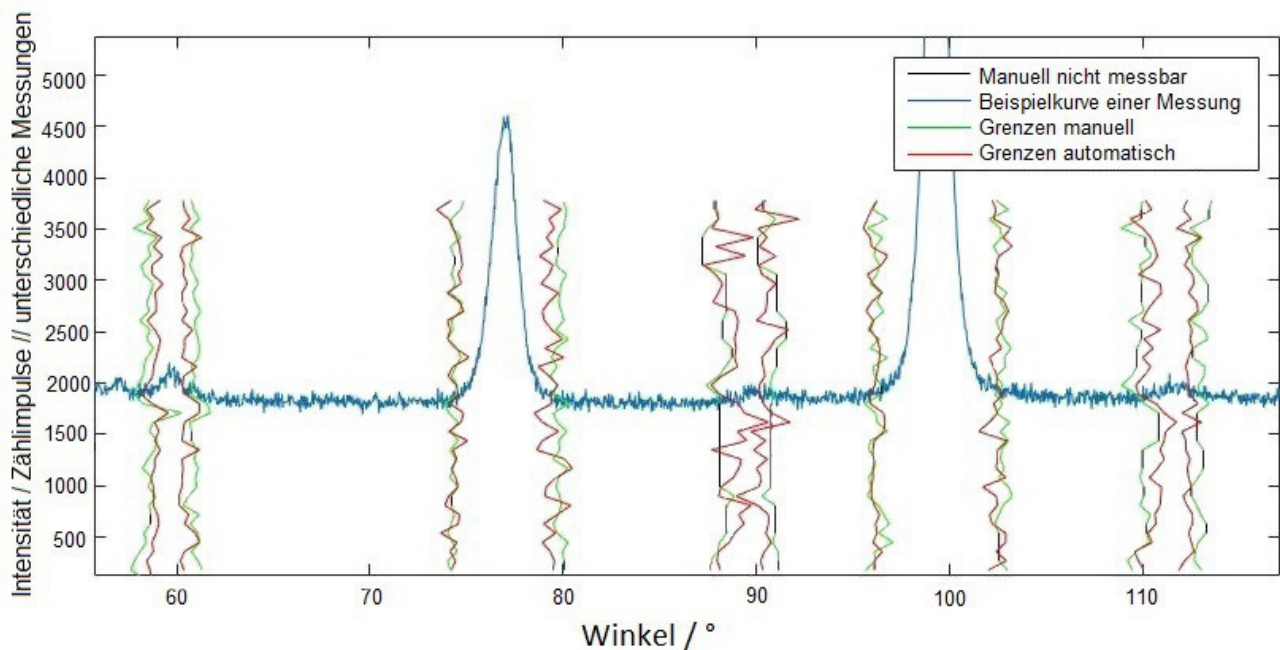


Abbildung 21: Test der automatischen Reflexwahl von Vermessungen 42 verschiedener Proben

Die y-Achse zeigt die Intensität der Beispielmessung einer der 42 Proben (blau), sowie die unterschiedlichen Begrenzungen jeder einzelnen Messung (grün/schwarz für manuell bestimmte, rot für automatisch bestimmte).

4.2 Probenpräparation

Die Ergebnisse für den Austenitgehalt nach Rietveldmethode (Tab 11) und nach ASTM E975 (Tab. 11) zeigten mit Ausnahme der Probe WS 7 (die einen sehr kleinen Austenitgehalt aufwies) bei gleicher Probenpräparation die gleichen Tendenzen. Die Unsicherheit des Rietveld Auswertungsprogramms war aufgrund schlechter Gütefaktoren nicht sinnvoll.

Bei den Proben WS1, WS4, WS5 und WS6 handelte es sich um Werkstoffe, bei denen keine Umwandlung aufgrund der Aufbereitung erwartet wurde. Bei den Proben WS7 und WS8 wurde eine Umwandlung zwischen Austenit und Martensit erwartet.

Die Probe WS5 (Abb. 24) wies keine Verbesserung der Gütefaktoren bei feinerer Politur auf, allerdings zeigte sich, dass Schwankungen des Austenitgehalts abnehmen. Die Anzahl an Wie-

derholungen war für eine zuverlässige Aussage über die Unsicherheit aber zu klein.

Bei der Probe WS1 (Abb. 22) wurde ebenfalls keine Verbesserung der Gütefaktoren bei feineren Polierstufen festgestellt. Es zeigten sich bei verschiedenen Aufbereitungsschritten aber große Unterschiede im vorhergesagten Austenitgehalt. Nach dem Schleifen wurde ein zu großer Austenitgehalt vorhergesagt. Nach Politur auf $6\text{ }\mu\text{m}$ wurde er zu klein bestimmt. Probe WS4 (Abb. 23) zeigte ein ähnliches Verhalten des Austenitgehalts.

Anhand der Proben WS4, WS7 (Abb. 25) und WS8 (Abb. 26) wurde bei Verfeinerung der Politur auf bis zu $6\text{ }\mu\text{m}$ eine Verbesserung der Gütefaktoren mit jedem Aufbereitungsschritt festgestellt. Bei Probe WS7 wurde nach dem Schleifen ein zu großer Austenitgehalt bestimmt. Nach Politur auf $6\text{ }\mu\text{m}$ änderte er sich bei Verfeinerung der Politur nur noch geringfügig.

Der Austenitgehalt von Probe WS8 war, ähnlich dem von Probe WS5, relativ unempfindlich gegenüber verschiedenen Aufbereitungsstufen. Lediglich beim Schleifen wurde ein etwas zu niedriger Austenitgehalt bestimmt. Die Auswertung der Probe WS8 nach ASTM E975 besaß wenig Aussagekraft, da die Reflexverhältnisse weit von denen der R Werte abwichen.

Anhand der Messkurven der Proben WS6 (Abb. 27) und WS8 (Abb. 28) ließ sich bei steigender Feinheit der Politur anhand des (311) Austenit Reflexes eine geringe Verbesserung der Auflösung erkennen. Probe WS6 enthielt ausschließlich Austenit, weshalb ihre Gütefaktoren und Austenitgehalte nicht aufgeführt wurden.

Der Schritt zur Elektropolitur bei den Proben WS7 und WS8 zeigte eine starke Ätzung der Proben, welche mit freiem Auge sichtbar war und sich bei der Messung durch eine leichte Rechtsverschiebung und Abschwächung des Signals der Reflexe äußerte. Offensichtlich war die zum Elektropolieren verwendete Chemikalie nicht mit den Werkstoffen kompatibel. Dies wurde jedoch nicht weiter verfolgt.

Tabelle 11: Untersuchung unterschiedlicher Probenpräparationen nach Rietveldmethode
 Schrittweite - 0.035 °, Verweildauer - 2 s, Spaltbreite - 0.6 mm, %: Volumenprozent, %: Volumenprozent, R_{WP} :
 R Wert gewichtet, GOF: Anpassungsgüte, DW: Durbin Watson Parameter

WS1						
Präparation	Austenit / %	M_7C_3 / %		R_{WP}	GOF	DW
Schleifen	43.2	7.3		4.5	2.1	0.7
6 μm	27.1	8.1		5.0	2.4	0.5
3 μm	33.6	7.1		5.8	2.8	0.6
1 μm	37.1	6.7		5.4	2.5	0.7
WS4						
Präparation	Austenit / %	M_6C / %	MC / %	R_{WP}	GOF	DW
Schleifen	21.9	8.6	3.6	3.6	3.9	0.3
6 μm	10.4	8.0	2.7	4.0	2.0	0.8
3 μm	14.6	8.1	2.8	4.2	2.1	0.7
1 μm	15.4	8.4	2.7	4.1	2.0	0.6
WS5						
Präparation	Austenit / %			R_{WP}	GOF	DW
Schleifen	6.8			4.8	2.1	0.5
Schleifen	7.3			5.6	2.4	0.5
Schleifen	6.6			5.1	2.2	0.6
6 μm	6.7			5.2	2.2	0.5
6 μm	6.8			5.1	2.2	0.5
6 μm	7.2			5.3	2.3	0.5
3 μm	6.8			5.1	2.2	0.6
3 μm	6.9			5.2	2.3	0.6
3 μm	7.0			5.1	2.2	0.6
1 μm	7.0			5.1	2.2	0.6
1 μm	7.0			5.2	2.3	0.6
1 μm	7.1			5.3	2.3	0.6

Tabelle 11: (Fortsetzung) Untersuchung unterschiedlicher Probenpräparationen nach Rietveldmethode
 Schrittweite - 0.035 °, Verweildauer - 2 s, Spaltbreite - 0.6 mm, %: Volumenprozent, R_{WP} : R Wert gewichtet,
 GOF: Anpassungsgüte, DW: Durbin Watson Parameter

WS7				
Präparation	Austenit / %	R_{WP}	GOF	DW
Schleifen	2.5	3.1	2.4	0.6
6 μm	1.1	4.2	1.5	1.1
1 μm	1.1	4.3	1.5	1.1
OPS	0.7	4.2	1.5	1.1
Elektropoliert	1.3	4.8	1.3	1.4
WS8				
Präparation	Austenit / %	R_{WP}	GOF	DW
Schleifen	12.7	2.5	2.0	0.8
6 μm	15.3	4.0	1.4	1.5
1 μm	15.8	4.0	1.4	1.6
OPS	15.9	3.5	1.2	1.6
Elektropoliert	15.5	5.0	1.3	1.9

Tabelle 12: Untersuchung unterschiedlicher Probenpräparationen nach ASTM E975

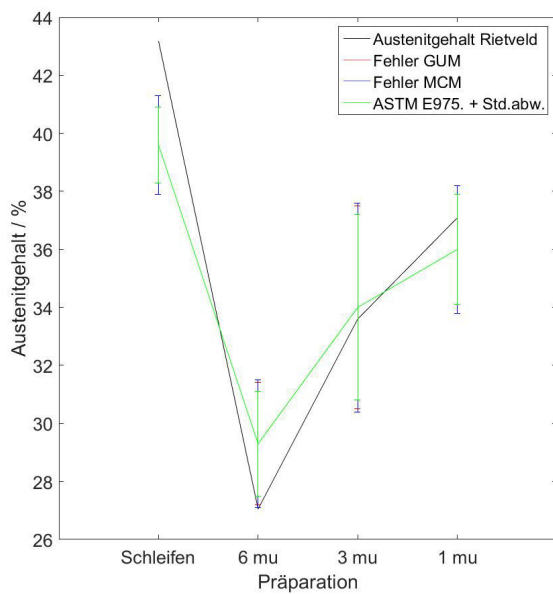
Schrittweite - 0.035 °, Verweildauer - 2 s, Spaltbreite - 0.6 mm, %: Volumenprozent, MCM: Bootstrapping mittels Monte Carlo Methode, GUM: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement Framework, Std. Abw.: Standardabweichung

WS1				
Präparation	Austenit / %	Δ MCM / %	Δ GUM / %	Std. Abw. / %
Schleifen	39.6	0.4	0.4	1.3
6 μm	29.3	0.4	0.3	1.8
3 μm	34.0	0.4	0.3	3.2
1 μm	36.0	0.3	0.3	1.9
WS4				
Präparation	Austenit / %	Δ MCM / %	Δ GUM / %	Std. Abw. / %
Schleifen	22.2	0.1	0.1	3.2
6 μm	14.0	0.3	0.2	0.8
3 μm	18.9	0.3	0.2	2.5
1 μm	21.7	0.3	0.2	0.9
WS5				
Präparation	Austenit / %	Δ MCM / %	Δ GUM / %	Std. Abw. / %
Schleifen	6.4	0.2	0.1	0.2
Schleifen	6.6	0.2	0.3	0.8
Schleifen	4.8	0.2	0.1	0.5
6 μm	5.9	0.2	0.1	0.6
6 μm	6.8	0.2	0.2	1.4
6 μm	6.5	0.2	0.2	0.9
3 μm	6.3	0.2	0.2	0.6
3 μm	5.8	0.2	0.1	0.4
3 μm	6.3	0.3	0.2	0.6
1 μm	6.5	0.2	0.2	0.4
1 μm	5.9	0.2	0.1	0.5
1 μm	6.9	0.2	0.1	0.7

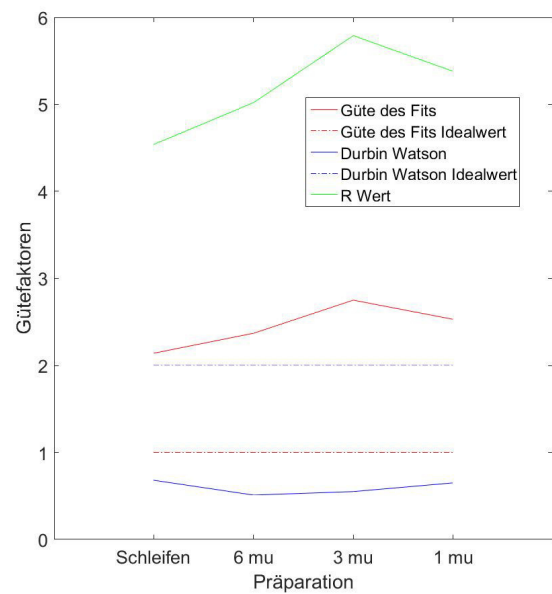
Tabelle 12: (Fortsetzung) Untersuchung unterschiedlicher Probenpräparationen nach ASTM E975
 Schrittweite - 0.035 °, Verweildauer - 2 s, Spaltbreite - 0.6 mm, %: Volumenprozent, Δ MCM: Unsicherheit
 nach Bootstrapping mittels Monte Carlo Methode, Δ GUM: Unsicherheit nach Guide to the Expression of
 Uncertainty in Measurement Framework, Std. Abw.: Standardabweichung

WS7				
Präparation	Austenit / %	Δ MCM / %	Δ GUM / %	Std. Abw. / %
Schleifen	1.4	0.1	0.1	1.1
6 μm	2.0	0.1	0.1	0.5
1 μm	1.1	0.1	0.1	0.6
OPS	1.0	0.2	0.1	0.8
elektropol.	1.2	0.2	0.2	0.3

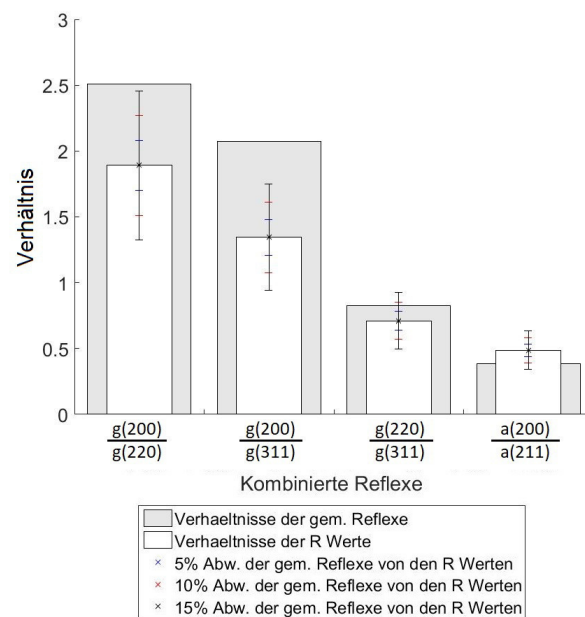
WS8				
Präparation	Austenit / %	Δ MCM / %	Δ GUM / %	Std. Abw. / %
Schleifen	11.0	0.1	0.1	7.2
6 μm	12.2	0.1	0.1	7.4
1 μm	12.8	0.1	0.1	8.7
OPS	11.8	0.1	0.1	7.4
elektropol.	12.3	0.2	0.2	7.3



(a) WS1 Austenitgehalt - Präparation

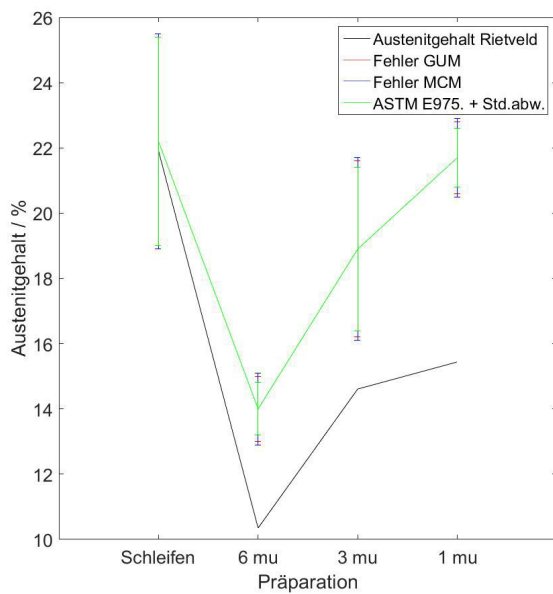


(b) WS1-Gütefaktoren-Präparation

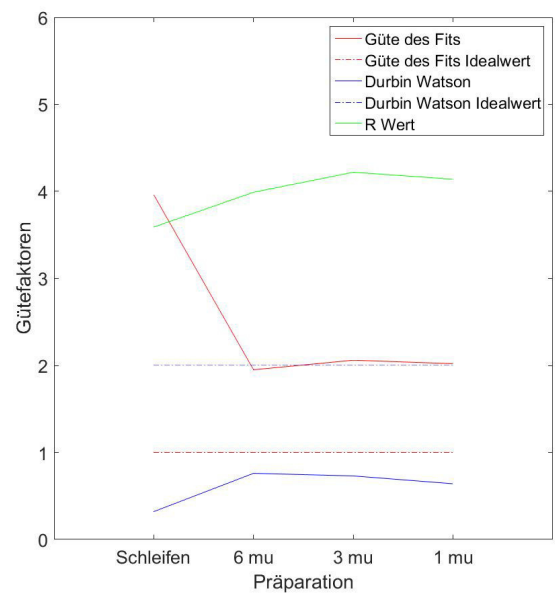


(c) Verhältnisse der Reflexe der Probe WS1

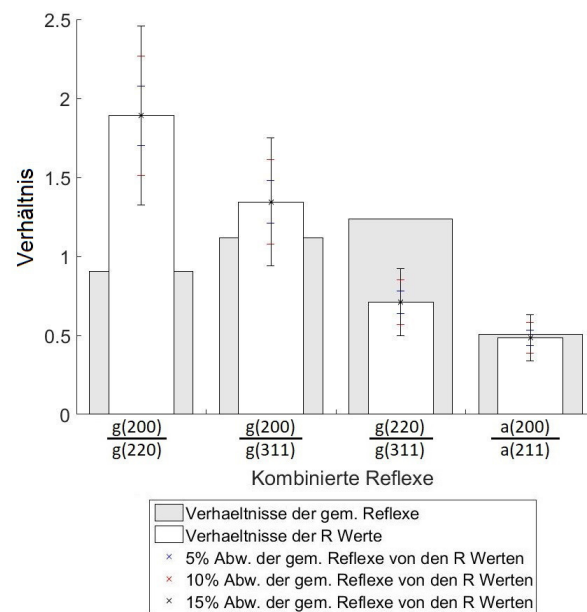
Abbildung 22: Änderung des Austenitgehalts und der Gütefaktoren der Probe WS1 bei Änderung der Probenpräparation



(a) WS4 Austenitgehalt - Präparation

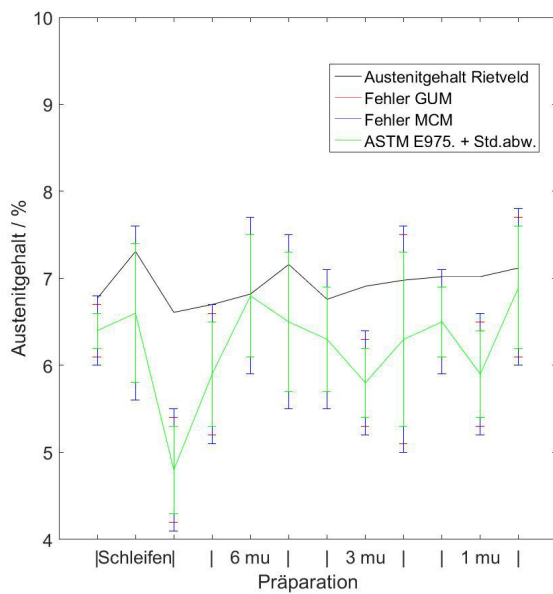


(b) WS4-Gütefaktoren-Präparation

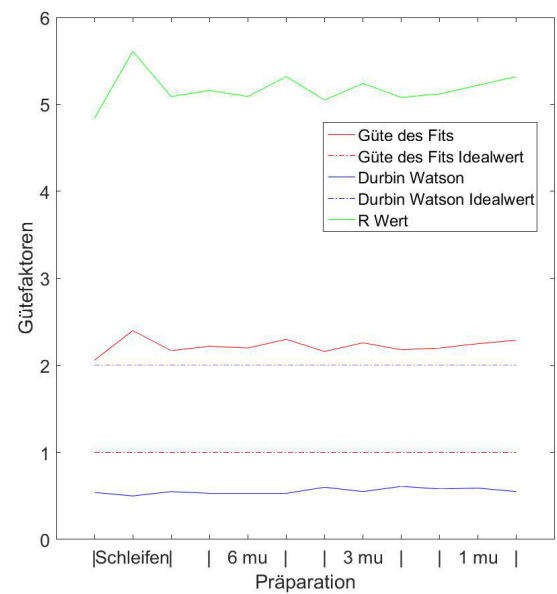


(c) Verhältnisse der Reflexe der Probe WS4

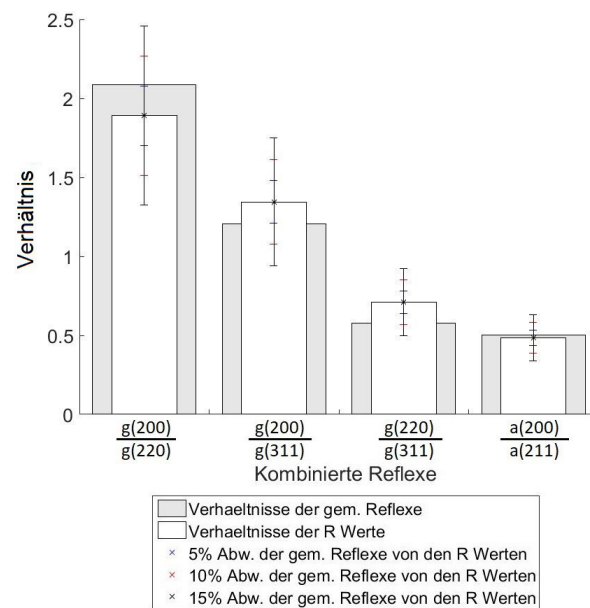
Abbildung 23: Änderung des Austenitgehalts und der Gütefaktoren der Probe WS4 bei Änderung der Probenpräparation



(a) WS5 Austenitgehalt - Präparation

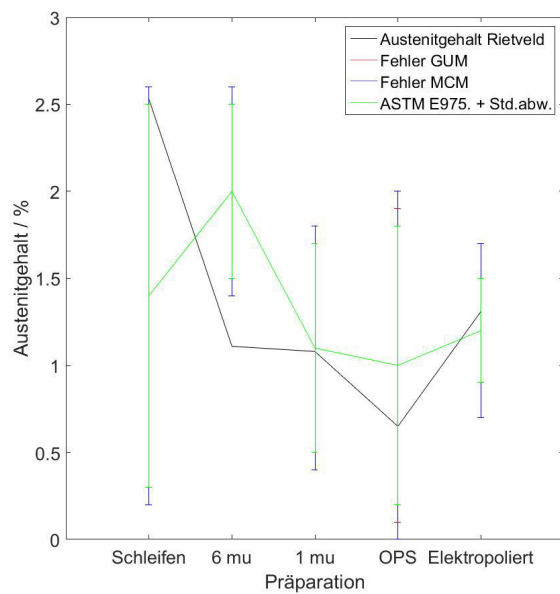


(b) WS5-Gütefaktoren-Präparation

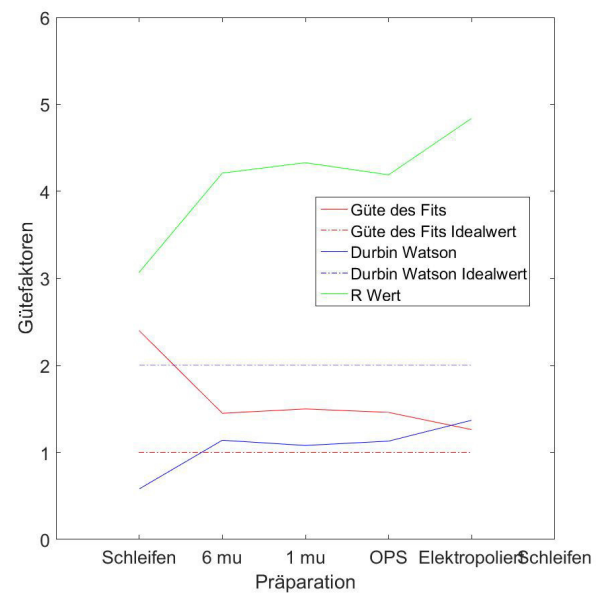


(c) Verhältnisse der Reflexe der Probe WS5

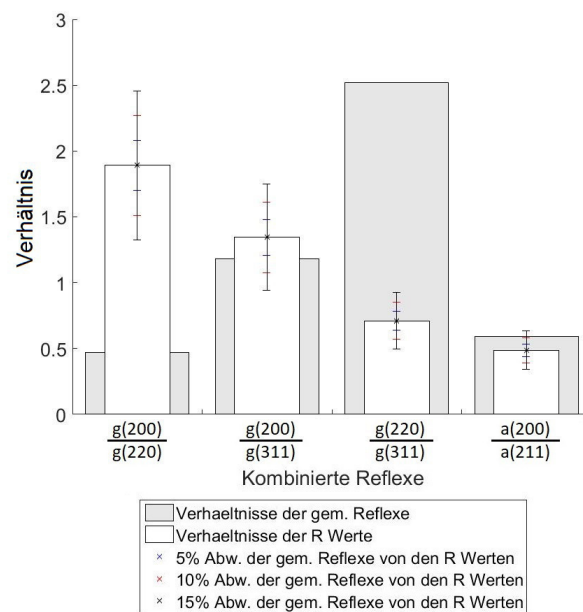
Abbildung 24: Änderung des Austenitgehalts und der Gütefaktoren der Probe WS5 bei Änderung der Probenpräparation



(a) WS7 Austenitgehalt - Präparation

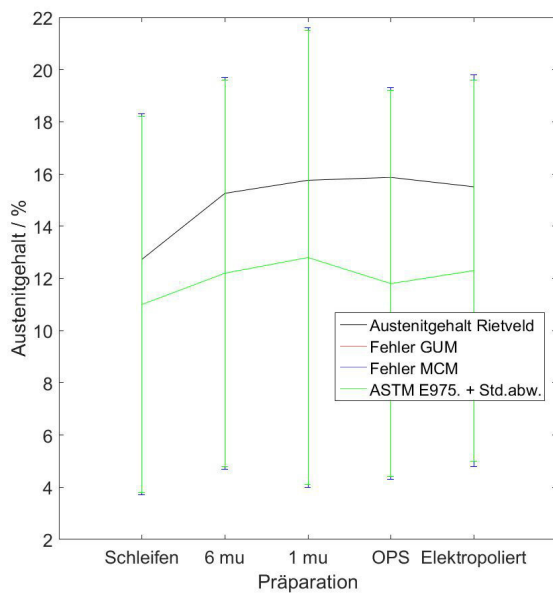


(b) WS7-Gütefaktoren-Präparation

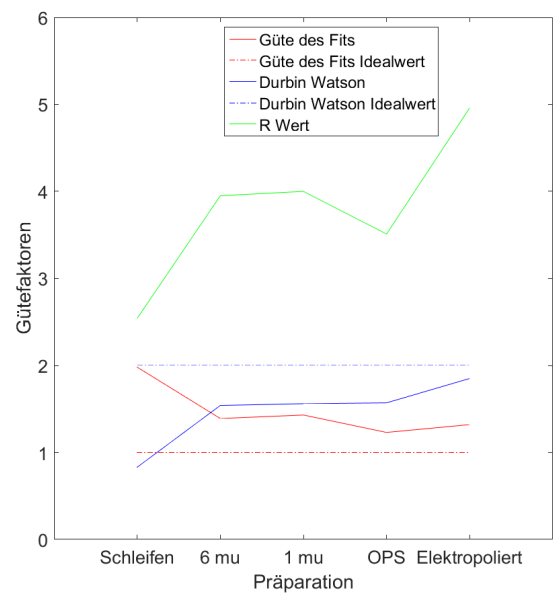


(c) Verhältnisse der Reflexe der Probe WS7

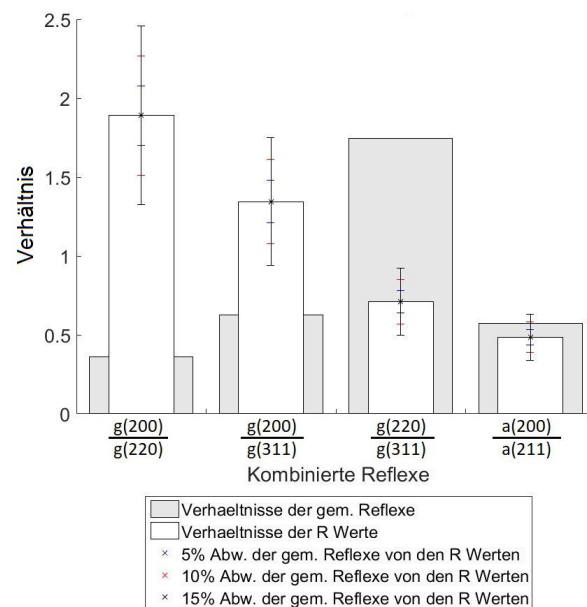
Abbildung 25: Änderung des Austenitgehalts und der Gütefaktoren der Probe WS7 bei Änderung der Probenpräparation



(a) WS8 Austenitgehalt - Präparation



(b) WS8-Gütefaktoren-Präparation



(c) Verhältnisse der Reflexe der Probe WS8

Abbildung 26: Änderung des Austenitgehalts und der Gütefaktoren der Probe WS8 bei Änderung der Probenpräparation

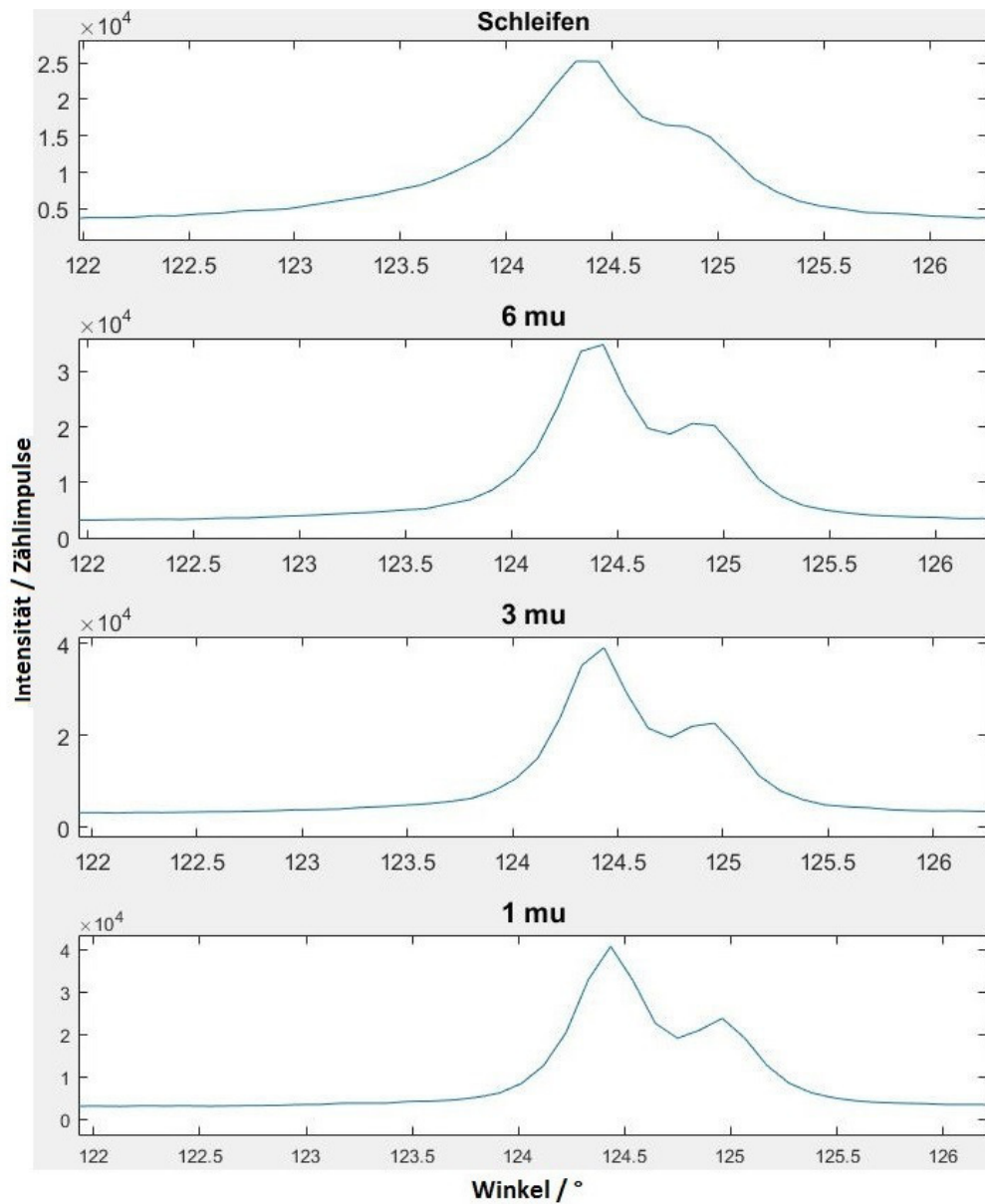


Abbildung 27: Verbesserung der Auflösung anhand des (311) Austenit Reflexes der Probe WS6

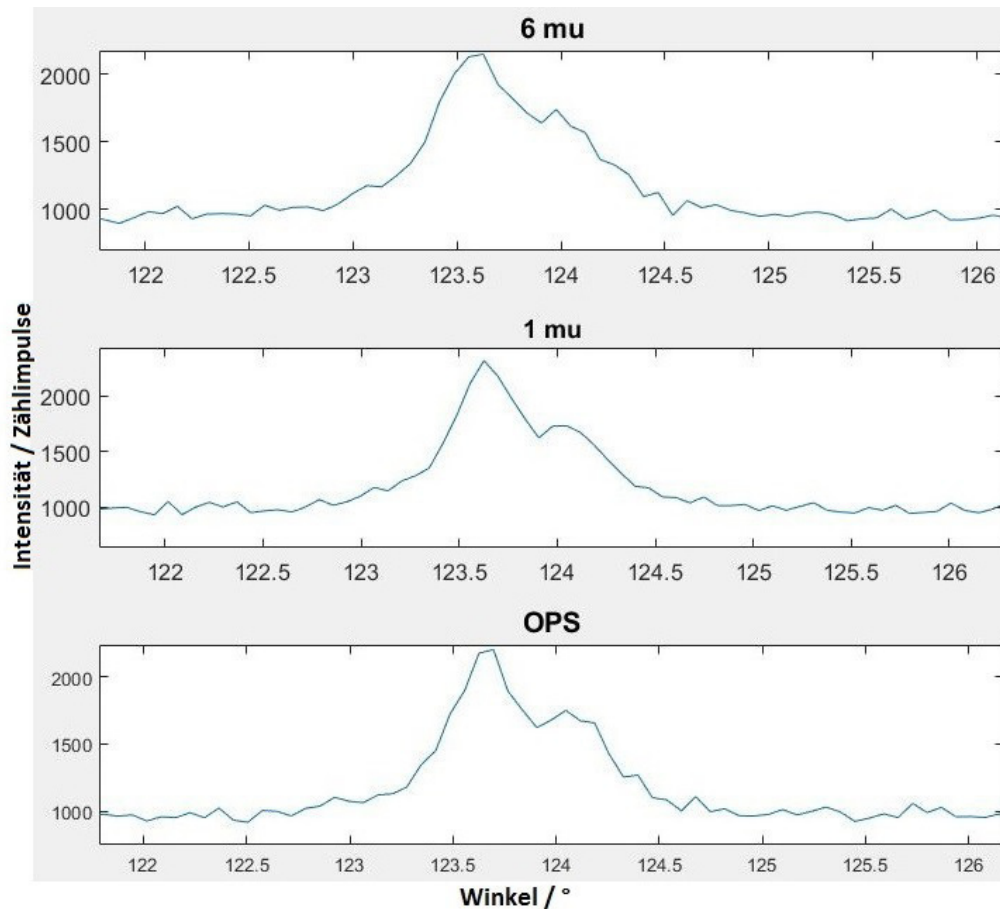


Abbildung 28: Verbesserung der Auflösung anhand des (311) Austenit Reflexes der Probe WS8
OPS: Kolloidale Siliziumoxidsuspension ($0.05 \mu\text{m SiO}_2$)

4.3 Schleiftiefe

Der $g(200)$ und der $g(311)$ Reflex zeigten anhand der Reflexverhältnisse eine Abnahme bei größeren Schleiftiefen. Der $g(220)$ Reflex wurde größer. Das Verhältnis des $a(200)$ Reflexes zum $a(211)$ Reflex nahm leicht zu (Abb. 29). Die Werte für den Austenitgehalt und die Unsicherheiten (Tab. 12) sind aufgrund der schlechten Reflexverhältnisse nicht zuverlässig, da sich laut ASTM E975 keiner der Reflexe für die Auswertung eignet.

Tabelle 13: Untersuchung unterschiedlicher Schleiftiefen nach ASTM E975
Verweildauer - 2 s, Schrittweite - 0.035° , Spaltbreite - 0.6 mm, %: Volumenprozent

Probe	Schleiftiefe / mm	Austenit / %	Δ MCM / %	Δ GUM / %	Std. Abw. / %
WS9 1	0.5	3.0	0.1	0.2	1.8
WS9 2	1	3.4	0.1	0.1	1.5
WS9 3	1.5	4.5	0.1	0.1	3.7
WS9 4	2	5.7	0.1	0.2	4.3

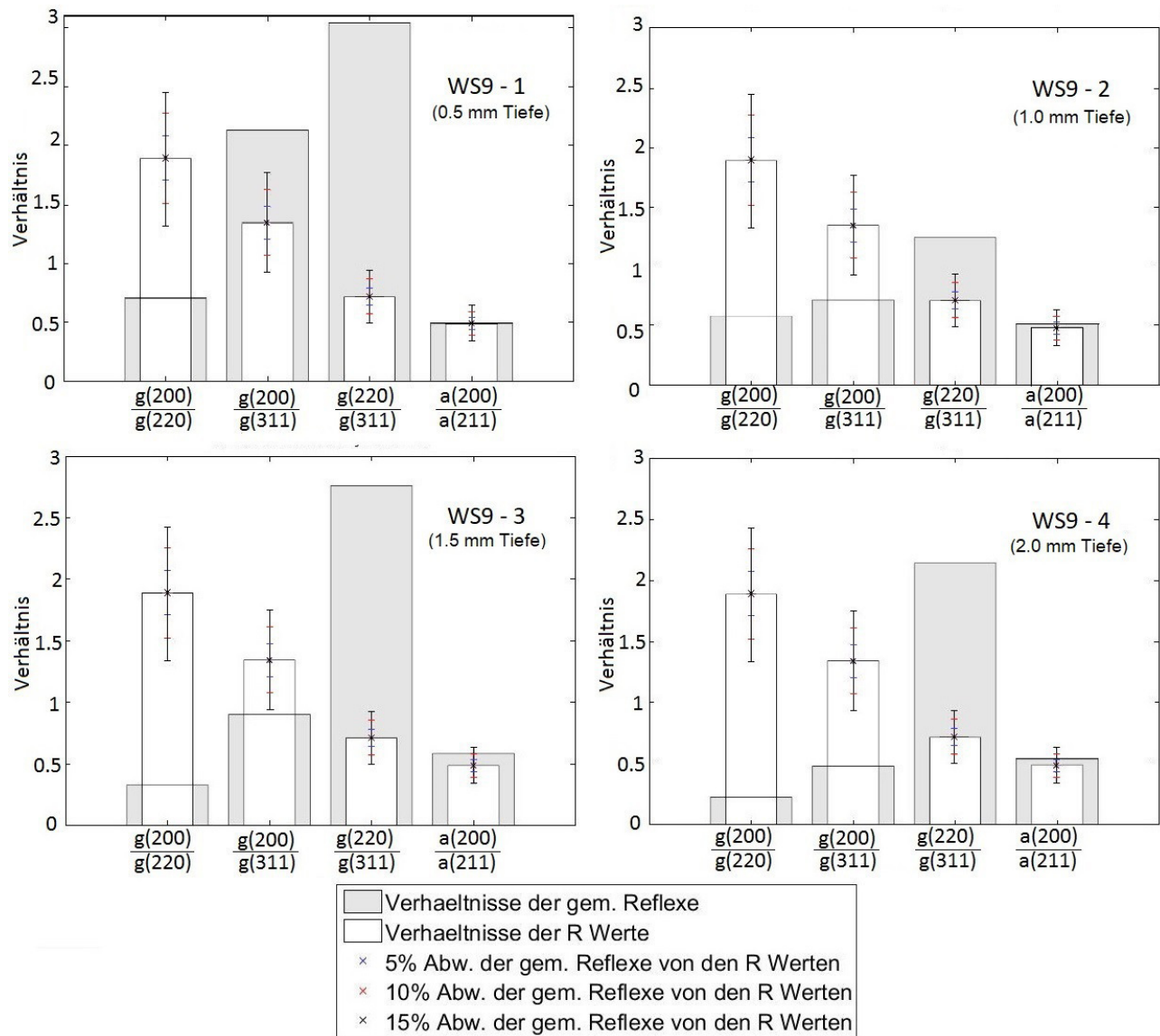


Abbildung 29: Reflexverhältnisse der Proben 1-4 aus Werkstoff WS9

4.4 Schrittweite und Verweildauer

Die folgenden Erkenntnisse wurden ausschließlich aus den Ergebnissen der Proben WS1 und WS2 erhalten (Tab. 13, Tab. 14), da der Austenitanteil der Probe WS3 zu klein war um ihn mittels Rietveldmethode oder ASTM E975 festzustellen. Zwar wurden bei Auswertung nach ASTM E975 Ergebnisse erhalten (Tab. 14), diese sind jedoch aufgrund großer Abweichungen der Reflexverhältnisse von weit über 10 % unzuverlässig (Abb. 36).

Da die Gütefaktoren der Rietveldmethode für keine der durchgeführten Messungen gute Werte annahmen, war die vom Rietveld Auswertungsprogramm ausgegebene Unsicherheit nicht sinnvoll und sie wurde in den Tabellen und Abbildungen weggelassen, um die Unsicherheiten nach ASTM E975 nicht in eine falsche Perspektive zu rücken. Diese Unsicherheiten lagen in der Größenordnung von 0.1 bis 1.

Bei Verkleinerung der Schrittweite auf weniger als 0.07° trat sowohl für die Unsicherheit bei Auswertung nach ASTM E975, als auch für die Gütefaktoren der Rietveldmethode keine merkliche weitere Verbesserung ein (Abb. 30a, Abb. 31a, Abb. 33a, Abb. 34a).

Anhand der Probe WS1 stellte sich eine Verweildauer von 0.5 s, wegen einem stark abweichenden Ergebnis für den Austenitgehalt nach beiden Auswertungsmethoden und einem großen R Wert bei Auswertung nach Rietveldmethode, als zu kurz heraus und wurde bereits nach Vermessung der Probe WS1 verworfen (Abb. 30b, Abb. 31b).

Bei Auswertung nach ASTM E975 wurde die Unsicherheit aufgrund des Signal-Rausch Verhältnisses ab einer ausreichenden Verweildauer von anderen Einflüssen dominiert, die vom Signal-Rausch Verhältnis unabhängig waren (Sektion 2.3). Eine weitere Erhöhung der Verweildauer über diesen Punkt hinaus führte daher nur zu einer geringen Verbesserung der Unsicherheit. Die starke Verbesserung zwischen Verweildauern von 1 s und 2 s entstand, da oft erst ab 2 s Verweildauer ein verlässliches Ausschließen von einzelnen Reflexen mit schlechten Verhältnissen aus der Auswertung möglich war. Erhöhen der Verweildauer auf bis zu 10 s bewirkte eine stetige, allerdings nur sehr kleine, Verbesserung der Unsicherheit (Abb. 30b, Abb. 32, Abb. 33b, Abb. 35).

Die Ergebnisse bei Auswertung nach Rietveldmethode zeigten bei Erhöhung der Verweildauer auf über 1 s eine leichte Verbesserung des R Wertes und eine stärkere Verschlechterung der restlichen Gütefaktoren. Das Ergebnis für den Austenitgehalt blieb relativ stabil (Abb. 31, Abb. 34).

Tabelle 14: Untersuchung unterschiedlicher Schrittweiten und Verweildauern nach Rietveldmethode
 %: Volumenprozent, Schrittw.: Schrittweite, Verw.: Verweildauer, R_{WP} : R Wert gewichtet, GOF: Anpassungsgüte, DW: Durbin Watson Parameter

WS1							
Schrittw. / °	Verw. / s	Austenit / %	M_7C_3 / %		R_{WP}	GOF	DW
0.14	2	33.8	12.3		5.5	2.6	0.9
0.07	2	34.2	12.1		5.5	2.5	0.6
0.035	2	33.7	12.7		5.5	2.5	0.4
0.017	2	33.7	12.0		5.4	2.5	0.3
0.009	2	33.9	12.0		5.3	2.5	0.3
0.035	0.5	29.2	21.8		9.4	2.2	0.5
0.035	1	33.7	12.4		5.9	1.9	0.6
0.035	3	33.8	12.4		5.3	3.0	0.3
0.035	4	33.9	12.6		5.2	3.4	0.2
0.035	5	33.9	12.6		5.2	3.9	0.3
0.035	10	33.8	12.8		5.0	5.2	0.1
WS2							
Schrittw. / °	Verw. / s	Austenit / %	M_7C_3 / %	M_8C_7 / %	R_{WP}	GOF	DW
0.14	2	20.1	17.0	1.6	4.8	2.0	0.9
0.07	2	20.5	14.8	1.7	5.0	1.8	0.7
0.035	2	20.8	15.7	1.6	4.7	1.9	0.6
0.017	2	20.8	15.6	1.6	4.7	1.9	0.6
0.009	2	20.5	15.5	1.6	4.7	1.9	0.6
0.035	1	20.7	15.2	1.5	5.2	1.5	0.9
0.035	3	20.5	15.7	1.6	4.5	2.2	0.5
0.035	4	20.6	15.8	1.6	4.3	2.5	0.4
0.035	5	20.3	15.9	1.6	4.3	2.8	0.3
0.035	10	20.4	15.8	1.7	4.2	3.8	0.2

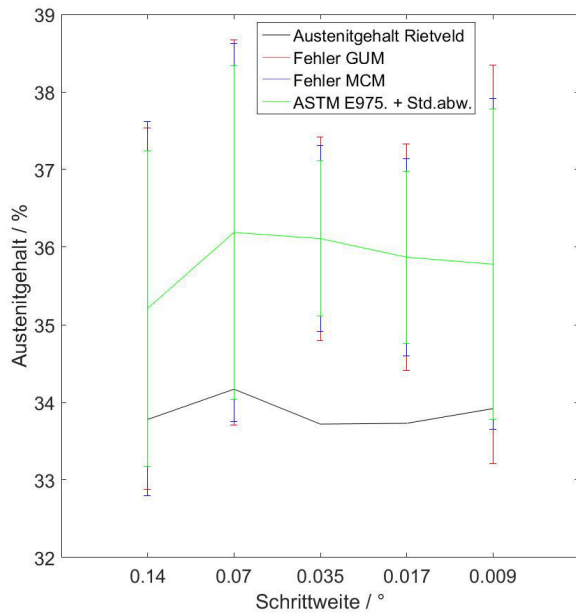
Tabelle 15: Untersuchung unterschiedlicher Schrittweiten und Verweildauern nach ASTM E975

%: Volumenprozent, Schrittw.: Schrittweite, Verw.: Verweildauer, Δ MCM: Unsicherheit nach Bootstrapping
 mittels Monte Carlo Methode, Δ GUM: Unsicherheit nach Guide to the Expression of Uncertainty in Measure-
 ment Framework, Std. Abw.: Standardabweichung

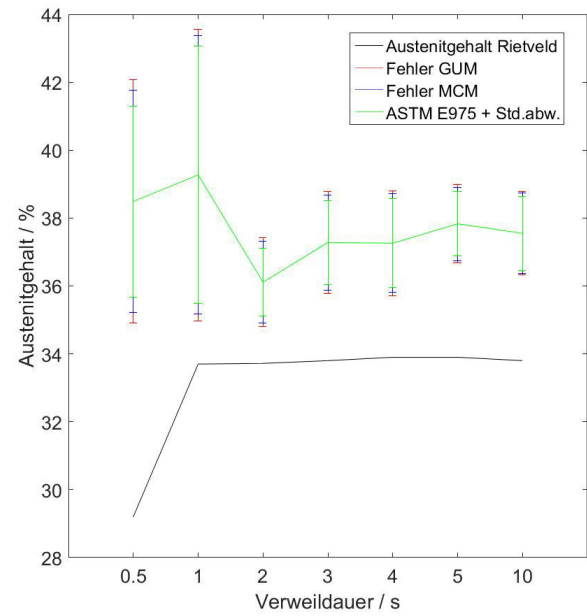
WS1					
Schrittw. / °	Verw. / s	Austenit / %	Δ GUM / %	Δ MCM / %	Std. Abw. / %
0.14	2	35.2	0.3	0.4	2.0
0.07	2	36.2	0.3	0.3	2.2
0.035	2	36.1	0.3	0.2	1.0
0.017	2	35.9	0.4	0.2	1.1
0.009	2	35.8	0.6	0.1	2.0
0.035	0.5	38.5	0.8	0.5	2.8
0.035	1	39.3	0.5	0.3	3.8
0.035	3	37.3	0.3	0.2	1.2
0.035	4	37.3	0.2	0.1	1.3
0.035	5	37.8	0.2	0.1	1.0
0.035	10	37.7	0.1	0.1	2.1
WS2					
Schrittw. / °	Verw. / s	Austenit / %	Δ GUM / %	Δ MCM / %	Std. Abw. / %
0.14	2	22.2	0.3	0.4	1.0
0.07	2	21.6	0.3	0.4	1.8
0.035	2	21.5	0.3	0.2	1.3
0.017	2	20.6	0.3	0.2	2.3
0.009	2	21.6	0.4	0.1	2.5
0.035	1	22.0	0.5	0.4	3.4
0.035	3	23.6	0.3	0.2	1.5
0.035	4	23.6	0.2	0.2	1.3
0.035	5	22.8	0.2	0.1	1.0
0.035	10	23.8	0.2	0.1	1.4

Tabelle 14: (Fortsetzung) Untersuchung unterschiedlicher Schrittweiten und Verweildauern nach ASTM E975
 %: Volumenprozent, Schrittw.: Schrittweite, Verw.: Verweildauer, Δ MCM: Unsicherheit nach Bootstrapping
 mittels Monte Carlo Methode, Δ GUM: Unsicherheit nach Guide to the Expression of Uncertainty in Measure-
 ment Framework, Std. Abw.: Standardabweichung

WS3					
Schrittw. / °	Verw. / s	Austenit / %	Δ GUM / %	Δ MCM / %	Std. Abw. / %
0.14	2	1.4	0.1	0.2	1.1
0.07	2	1.0	0.1	0.1	0.3
0.035	2	1.1	0.1	0.1	1.1
0.017	2	0.7	0.1	0.1	0.6
0.009	2	1.7	0.2	0.1	0.6
0.035	1	1.6	0.1	0.1	1.1
0.035	3	0.8	0.1	0.1	0.6
0.035	4	1.3	0.1	0.1	0.6
0.035	5	1.0	0.1	0.1	1.0
0.035	10	1.0	0.1	0.1	0.9
0.035	25	1.1	0.1	0.1	0.9

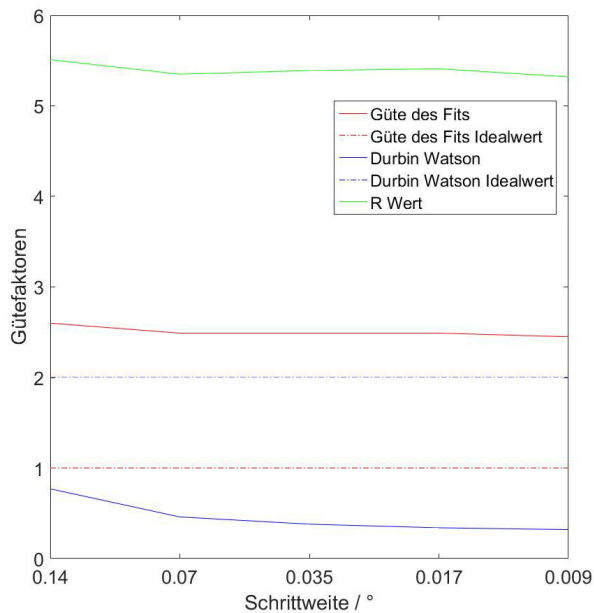


(a) WS1 Austenitgehalt - Schrittweite
Verweildauer = 2 s

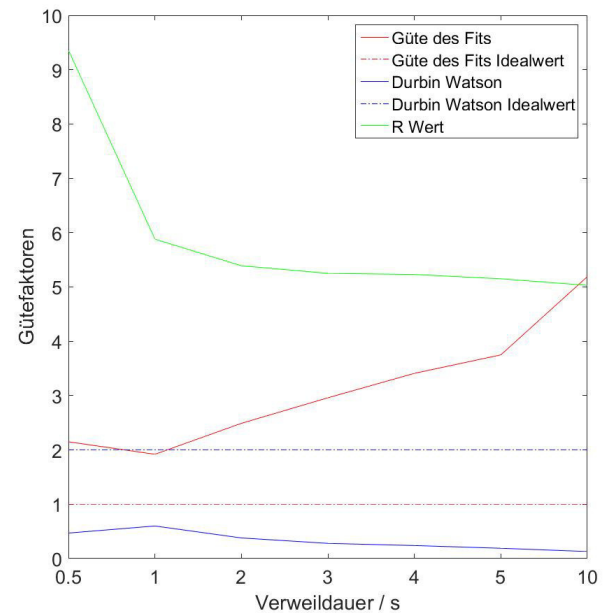


(b) WS1 Austenitgehalt - Verweildauer
Schrittweite = 0.035 °

Abbildung 30: Austenitgehalt der Probe WS1 bei Änderung der Schrittweite und der Verweildauer



(a) WS1 Gütefaktoren - Schrittweite
Verweildauer = 2 s



(b) WS1 Gütefaktoren - Verweildauer
Schrittweite = 0.035 °

Abbildung 31: Gütefaktoren des Fits der Probe WS1 bei Änderung der Schrittweite und der Verweildauer

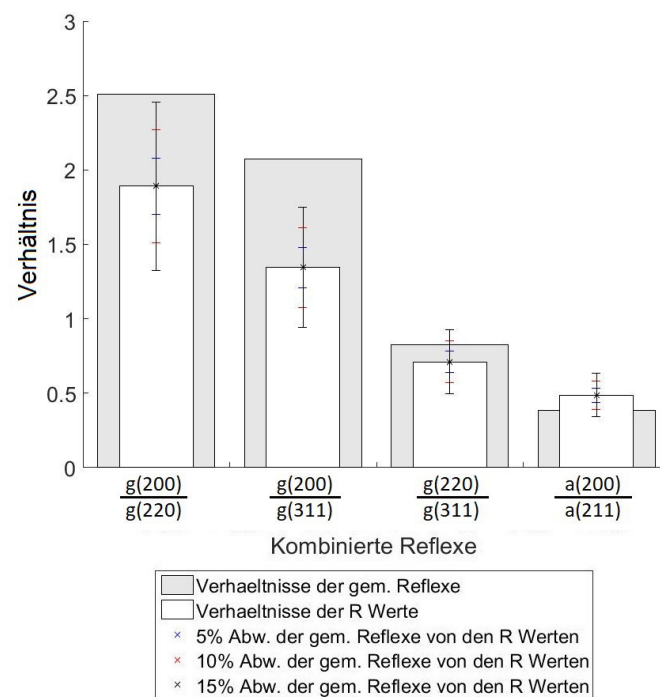


Abbildung 32: Reflexverhältnisse der Probe WS1

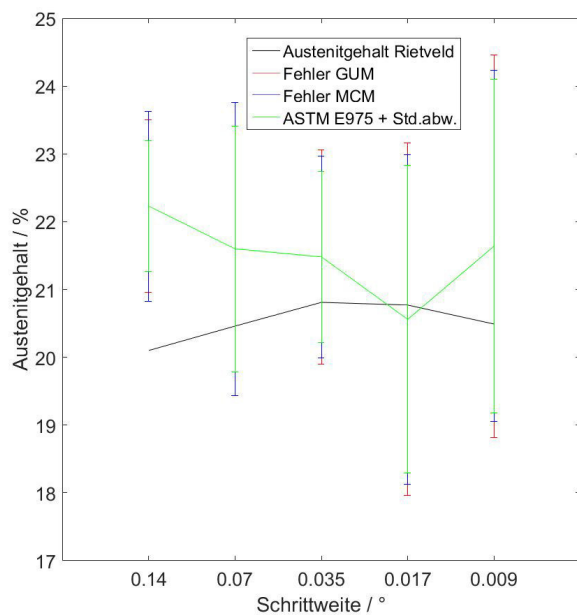
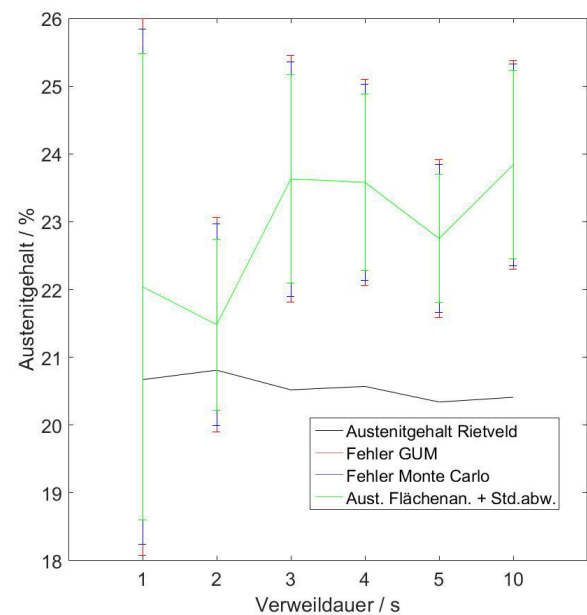
(a) WS2 Austenitgehalt - Schrittweite
Verweildauer = 2 s(b) WS2 Austenitgehalt - Verweildauer
Schrittweite = 0.035 °

Abbildung 33: Austenitgehalt der Probe WS2 bei Änderung der Schrittweite und der Verweildauer

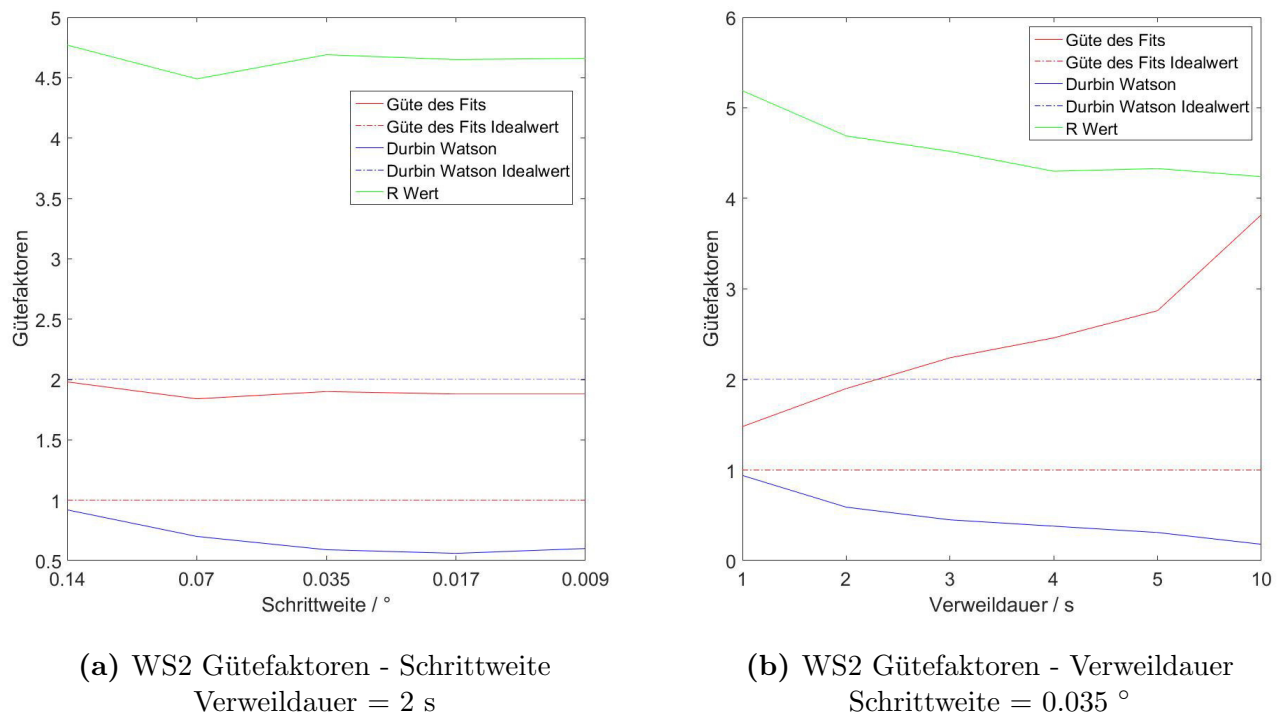


Abbildung 34: Gütefaktoren des Fits der Probe WS2 bei Änderung der Schrittweite und der Verweildauer

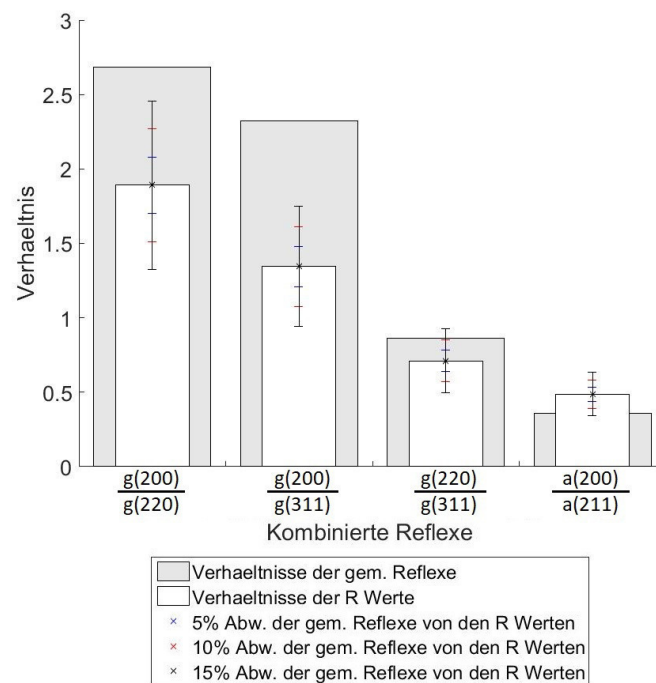


Abbildung 35: Reflexverhältnisse der Probe WS2

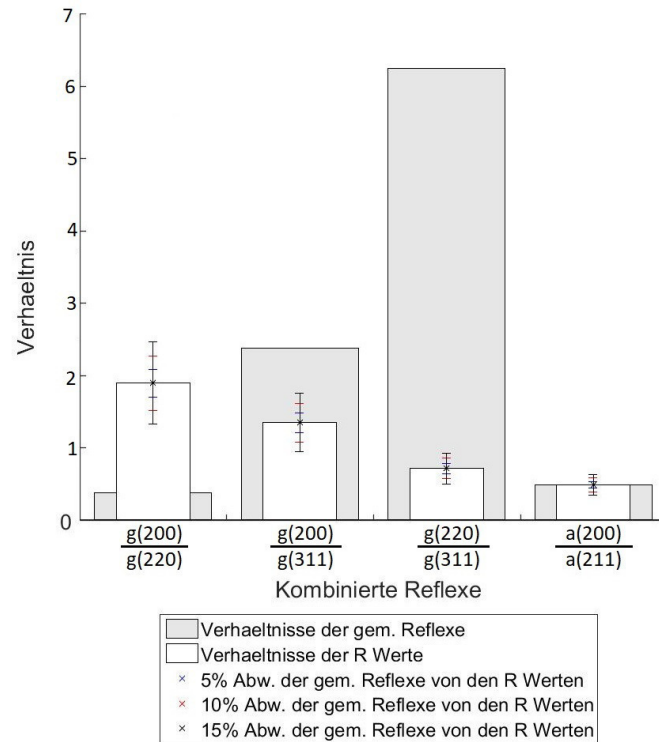


Abbildung 36: Reflexverhältnisse der Probe WS3

4.5 Spaltbreite

Bei einer Änderung des Spalts von 0.6 mm zu 0.1 mm zeigte sich bei der Auswertung mittels Rietveldmethode eine deutliche Verbesserung der Gütefaktoren (Tab. 15). Hierbei ist zu beachten, dass die Verbesserung teilweise aufgrund der Verringerung der Signalstärke auftritt (Sektion 4.4). Bei der Auswertung mittels ASTM E975 verschlechterte sich die Unsicherheit leicht. Dies trat hauptsächlich aufgrund der geringeren Signalstärke auf, die einen größeren Einfluss hatte als die Vorteile des schmalen Strahlengangs (Tab. 16).

Die beiden Messkonfigurationen erzielten Intensitäten nahe der Grenzen des in der Literatur empfohlenen Bereichs zwischen 10^4 und $1.5 \cdot 10^4$ Messereignissen pro Schritt ([8]).

Tabelle 15: Untersuchung unterschiedlicher Spaltbreiten nach Rietveldmethode
 Schrittweite - 0.07 °, Verweildauer - 4 s bei Divergenzspalt - 0.1 mm,
 Verweildauer - 2 s bei Divergenzspalt - 0.6 mm, %: Volumenprozent

Probe	Spalt / mm	Austenit / %	M ₇ C ₃ / %	R _{WP}	GOF	DW
WS1	0.6	34.2	12.1	5.4	2.5	0.5
WS1	0.1	32.0	10.6	9.4	1.8	0.8
Norm487	0.6	31.0		7.8	2.2	1.4
Norm487	0.1	30.3		11.7	1.3	1.8

Tabelle 16: Untersuchung unterschiedlicher Spaltbreiten nach ASTM E975
 Schrittweite - 0.07 °, Verweildauer - 4 s bei Divergenzspalt - 0.1 mm,
 Verweildauer - 2 s bei Divergenzspalt - 0.6 mm, %: Volumenprozent

Probe	Spalt / mm	Austenit / %	Δ GUM / %	Δ MCM / %	Std. Abw. / %
WS1	0.6	36.2	0.3	0.3	2.2
WS1	0.1	33.3	0.8	0.7	2.6
Norm487	0.6	29.3	0.2	0.2	1.0
Norm487	0.1	28.8	0.4	0.5	1.5

4.6 Unsicherheit

Für die Auswertung mittels Rietveldmethode bei kleinen Austenitgehalten und guten Gütefaktoren (R Werte zwischen 8.0 und 8.7, Werte für die Anpassungsgüte zwischen 1.4 und 1.5 und Werte des Durbin Watson Parameters zwischen 1.7 und 1.9) wurde statistisch eine Unsicherheit von 0.5 Volumenprozent erhalten (Tab. 17, Abb. 37a). Dies stimmte mit der vom Auswertungsprogramm ausgegebenen Unsicherheit überein, die zwischen 0.4 und 0.5 Volumenprozent betrug (Bis auf Messung 9, die eine Unsicherheit von 0.8 Volumenprozent aufwies).

Die Auswertungen nach ASTM E975 wiesen im Durchschnitt Unsicherheiten von 1.4 Volumenprozent laut GUM und 1.5 Volumenprozent laut MCM auf (Abb. 37b). Die Unsicherheit aufgrund der Statistik der durchgeführten Messungen betrug 1.12 Volumenprozent (Tab. 18). Die ermittelte Unsicherheit war stark davon abhängig, ob der (2,0,0) Reflex des Austenits aus der Auswertung ausgeschlossen werden konnte, da seine Verhältnisse zu den anderen Reflexen weit vom Idealwert abwichen. Dies war der Fall, wenn das Verhältnis des (2,2,0) und des (3,1,1) Reflexes gut mit dem Verhältnis der R Werte übereinstimmten (Abb. 37c).

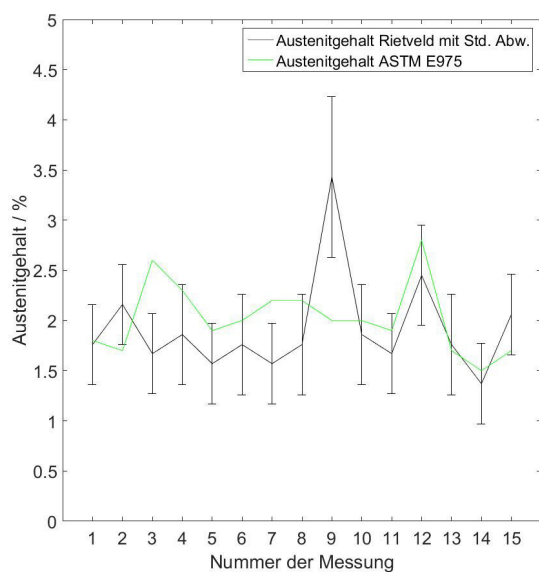
Im direkten Vergleich wiesen die Ergebnisse nach ASTM E975 größere Unsicherheiten und mehr Ausreißer auf, als die Ergebnisse nach Rietveldmethode.

Tabelle 17: Untersuchung der Unsicherheit anhand der Probe Norm488 nach Rietvelmethode
 Schrittweite - 0.07 °, Verweildauer - 4 s, Divergenzspalt - 0.1 mm, %: Volumenprozent

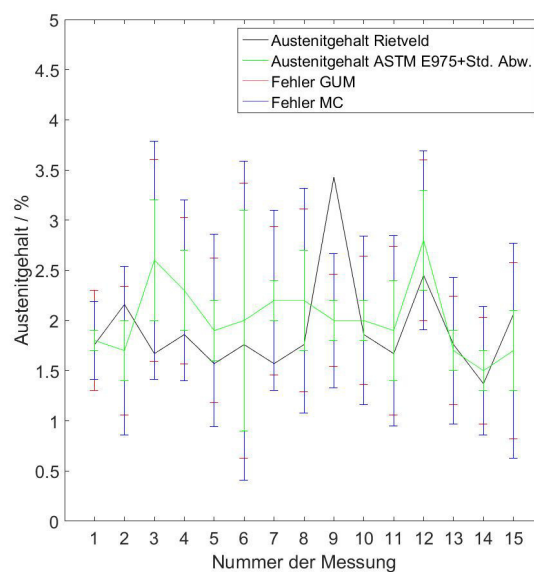
Messung	Austenit / %	R _{WP}	GOF	DW	Unsicherheit
1	1.8	8.4	1.4	1.9	0.4
2	2.2	8.2	1.4	1.7	0.4
3	1.7	8.5	1.4	1.8	0.4
4	1.9	8.4	1.4	1.7	0.5
5	1.6	8.2	1.4	1.8	0.4
6	1.8	8.6	1.5	1.8	0.5
7	1.6	8.4	1.4	1.7	0.4
8	1.8	8.4	1.4	1.8	0.5
9	3.4	8.7	1.5	1.8	0.8
10	1.9	8.1	1.4	1.7	0.5
11	1.7	8.2	1.4	1.7	0.4
12	2.5	8.6	1.5	1.7	0.5
13	1.8	8.5	1.4	1.7	0.5
14	1.4	8.0	1.3	1.8	0.4
15	2.1	8.3	1.4	1.8	0.4
Mittelwert	2.0	8.4	1.4	1.8	0.5
Std.abw. d. Mittelwerts	0.5				

Tabelle 18: Untersuchung der Unsicherheit anhand der Probe Norm488 nach ASTM E975
 Schrittweite - 0.07 °, Verweildauer - 4 s, Divergenzspalt - 0.1 mm, %: Volumenprozent, Δ_{Ges} : Summe des
 Mittelwertes der Standardabweichung und GUM, bzw. der Standardabweichung und MCM

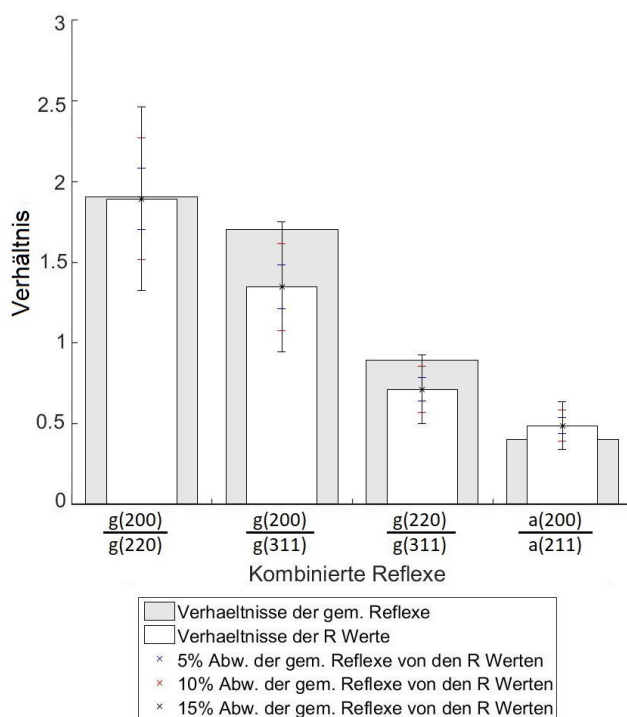
Messung	Austenit / %	Δ GUM	Δ MCM	Std. Abw. / %
1	1.8	0.2	0.4	0.1
2	1.7	0.2	0.3	0.3
3	2.6	0.4	0.6	0.6
4	2.3	0.3	0.5	0.4
5	1.9	0.4	0.7	0.3
6	2.0	0.5	0.7	0.2
7	2.2	0.2	0.4	0.2
8	2.2	0.4	0.6	0.5
9	2.0	0.3	0.5	0.2
10	2.0	0.4	0.6	0.2
11	1.9	0.3	0.5	0.5
12	2.8	0.3	0.4	0.5
13	1.7	0.3	0.5	0.5
14	1.5	0.3	0.4	0.2
15	1.7	0.5	0.7	0.4
Mittelwert	2.0	0.3	0.5	0.3
Std.abw. d. Mittelwerts	0.4			
Δ_{Ges}		0.6	0.8	



(a) Austenitgehalt und Unsicherheit Rietveld-methode



(b) Austenitgehalt und Unsicherheit ASTM E975



(c) Reflexverhältnisse

Abbildung 37: Austenitgehalt mit Unsicherheiten der Auswertungsmethoden und Reflexverhältnisse der Probe Norm488

4.7 Karbidextraktion

Je nach aufgelöstem Werkstoff wurden die Karbide als feines Pulver oder Agglomerate mit weniger als 0.5 mm Breite und weniger als 1.5 mm Länge erhalten. Die erhaltene Ausbeute war

recht klein (Tab. 19). Anhand des Anteils der Karbide am aufgelösten Teil der Probe WS1 war zu erkennen, dass durch die Filtration ein Teil des Niederschlags verloren ging. In den Rietveldauswertungen der Probe WS1 wurde ein Karbidanteil von ungefähr 12 Volumenprozent bzw. 11 Massenprozent bestimmt. Bei der Extraktion, die 180 mg der Probe auflöste, wurde ein Niederschlag von 0.7 mg erhalten. Dies entsprach nur etwa 3 Massenprozent. Bei der Extraktion, die 380 mg der Probe auflöste, wurde ein Niederschlag von 3.5 mg erhalten. Dies lag mit etwa 8 Massenprozent näher am erwarteten Anteil.

Bei Versuchsstart wurde ein einmaliges Ansteigen und wieder Absinken der Spannung festgestellt. Nach einigen Minuten stellte sich eine konstante Spannung ein, die höher war als die Spannung am Versuchsstart.

Tabelle 19: Versuchsergebnisse der Karbidextraktion

Probe	Strom	U_{start}	U_{spitze}	U_{ende}	Δm_{Probe}	Δm_{Filter}
WS1 (1)	5 mA	400 mV	463 mV	443 mV	(180 ± 20) mg	(0.7 ± 0.2) mg
WS1 (2)	10 mA	500 mV	670 mV	617 mV	(380 ± 20) mg	(3.5 ± 0.2) mg
WS2	10 mA	440 mV	625 mV	535 mV	(440 ± 20) mg	(2.2 ± 0.2) mg
WS4	10 mA	620 mV	630 mV	602 mV	(180 ± 20) mg	(13.0 ± 0.2) mg
WS5	10 mA	560 mV	/	576 mV	(240 ± 20) mg	(1.7 ± 0.2) mg

Da die enthaltenen Karbide bekannt waren, konnten kristallographische Informationsdateien (CIF Dateien), die diese möglichst gut beschrieben ohne vorherige Phasenanalyse mittels Diffrac.EVA in der Datenbank von Böhler, der crystallography open database und der american mineralogist crystal structure database gesucht werden. Die extrahierten Niederschläge wurden mittels Rietveldmethode unter Verwendung der unterschiedlichen gefundenen CIF Dateien ausgewertet (Tab. 20). Die Strukturen, die zu den besten Gütefaktoren führten werden in Tab. 21 angeführt. Es zeigte sich, dass keine der gefundenen Strukturen die Karbide sehr gut beschreiben konnte. Nur durch Freigeben von vielen Fitparametern, insbesondere solchen für starke Vorzugsrichtungen, konnten die Messkurven mit den Strukturen aus den CIF Dateien gefittet werden. Offensichtlich wurde dadurch nur die schlechte Passgenauigkeit der Strukturen überdeckt. Dies spiegelt sich in schlechten Gütefaktoren wider, wodurch die erhaltenen Volumenanteile vorsichtig zu betrachten sind und die vom Auswertungsprogramm ausgegebene Unsicherheit von ± 0.1 Volumenprozent (gerundet) wenig Aussagekraft hat.

Tabelle 20: Ergebnisse der Auswertung der extrahierten Karbide
Die Anteile sind in Volumenprozent angegeben.

Probe	Karbidtyp				Gütefaktoren		
	MC	M_6C	M_7C_3	M_8C_7	R_{WP}	GOF	DW
WS1			100		2.1	1.7	1.7
WS2			81	19	1.7	1.4	2.1
WS4	23	77			3.1	2.6	1.3
WS5	100				1.4	1.3	1.3

Tabelle 21: Krystallographische Daten der Phasen.
die Daten zu M_6C und M_8C_7 stammen aus der Datenbank von Böhler

Phase	Raumgruppe	Elemente	Wyckoff	x	y	z
Austenit [1]	225	Fe	4a	0	0	0
Ferrit [2]	229	Fe	2a	0	0	0
M_7C_3 [22]	62	Cr	8d	0.064	0.811	0.056
			4c	0.25	0.626	0.057
			4c	0.25	0.206	0.250
			4c	0.25	0.416	0.261
			8d	0.065	0.021	0.250
		C	4c	0.25	0.562	0.459
			8d	0.029	0.342	0.028
M_6C	227	Fe	16d	0.625	0.625	0.625
			32e	0.825	0.825	0.825
		V, W, Mo	48f	0.1875	0	0
		C	16c	0.125	0.125	0.125
M_8C_7	212	Cr	8c	0.875	0.875	0.875
			24e	0.125	0.375	0.125
		C	4a	0.125	0.125	0.125
			12d	0.125	0.625	0.625
			12d	0.125	0.375	0.875
MC [23]	225	Nb, V	4a	0	0	0
		C	4b	0.5	0.5	0.5

5 Diskussion

Die automatisierte der Auswahl der Flächen führte bei Austenitgehalten von über 10 Volumenprozent zu verlässlicher Abgrenzung der Reflexe. Die Reflexgrenzen werden bei kleinen Reflexen oft etwas enger am Reflex gewählt als bei manueller Auswahl. Grund dafür ist, dass bei manueller Auswertung die Tendenz besteht Punkte als Reflexgrenzen zu wählen, die durch Rauschen niedriger liegen als der mittlere Untergrund. Dies verfälscht die bestimmte Fläche bei kleinen Reflexen merklich, da der abgezogene Untergrund anhand der Reflexgrenzen bestimmt wird. Dies führt dazu, dass kleine Austenitgehalte durch falsche manueller Auswahl der Reflexgrenzen häufig überschätzt werden können.

Bei kleineren Austenitgehalten kam es vor, dass die Kriterien für die automatische Reflexwahl variiert werden mussten. Dies beinhaltete eine größere Starrheit der Untergrundkurve sowie eine größere Wahrscheinlichkeit für aufgrund von Rauschen verbreiterten Reflexen (Fehler 1. Art). Bei manchen Messkurven wurden die Reflexe besser erkannt, wenn der Hilfsuntergrund so eingestellt wurde, dass er bei sich erniedrigenden Werten der Messkurve immer folgte.

Bei kleinen Austenitgehalten mit schlechtem Rausch-Signal Verhältnis mussten die Reflexgrenzen teilweise manuell ausgewählt werden. In diesem Fall war der Fit der Messdaten hilfreich, da die Reflexgrenzen durch das starke Signalrauschen schwer zu erkennen waren. Wurde ein Reflex manuell falsch abgegrenzt, war dies sowohl an den berechneten Austenitgehalten des entsprechenden Reflexes, als auch an seinen Reflexverhältnissen zu erkennen. Bei sehr kleinen Austenitgehalten konnte es sogar zu negativen Reflexverhältnissen kommen, wenn die Grenzen des Reflexes auf durch Rauschen stark erhöhte Werte fielen, sodass Fehler beim manuellen Abgrenzen leicht erkennbar waren.

Die untere Grenze für die quantitative Bestimmung von Restaustenit wurde von der Probe WS3 unterschritten. Bei Auswertung nach Rietveldmethode konnte kein Austenitanteil festgestellt werden. Die Ergebnisse der Auswertung nach ASTM E975 waren aufgrund zu schlechter Reflexverhältnisse aller Austenitreflexe nicht zuverlässig, da sich laut den Vorgaben von ASTM E975 keiner von ihnen für die Auswertung eignete. Das Rausch-Signal Verhältnis kann als Ursache ausgeschlossen werden, da die Reflexe gut abgrenzbar waren und selbst eine Erhöhung der Verweildauer auf 25 s keine Verbesserung hervorbrachte.

Für die Präparation der Proben wird in ASTM E975 als feinsten Schritt eine Politur mit einer 6 μm Suspension empfohlen. Anhand der durchgeführten Versuche nahm durch feinere Politur mit einer 3 μm Suspension die Unsicherheit der Austenitgehalte aber weiter ab. Die Gütefaktoren der Rietveldmethode verbesserten sich dadurch nicht.

Bei gegen Umwandlung unempfindlicheren Proben zeigte sich bei Politur mit 6 μm Suspension eine Abnahme des Austenitgehalts. Dies trat vermutlich aufgrund der Oberflächenrauigkeit der Probe auf. Feinere Politur als mit 6 μm Suspension bewirkte ein Ansteigen des Austenitgehalts. Der Grund dafür könnte die Umwandlung des Austenits in einer dünnen Schicht der Oberfläche sein, die erst bei feinerer Politur mit 3 μm Suspension wieder abgetragen wurde.

Bei gegen Umwandlung empfindlichen Proben wurde keiner dieser Effekte beobachtet. Es wird vermutet, dass die stärkere Umwandlung zu geringerer Oberflächenrauigkeit führte. Grund dafür könnte eine größere Härte der Endprodukte sein. Gleichzeitig reichte die Umwandlung tiefer, wodurch der Materialabtrag bei feineren Polituren nicht ausreichte um die ursprüngliche Zusammensetzung der Probe freizulegen (Abb. 38). Da bei den Probenpräparationen der mini-

male Anpressdruck des Poliergerätes von 20 N und eine geringe Geschwindigkeit von 150 Umdrehungen pro Minute gewählt wurde, wäre anstelle einer noch schonenderen Behandlung für zukünftige Untersuchungen eine Erhöhung der Polierdauer eine Möglichkeit, die umgewandelte Schicht abzutragen.

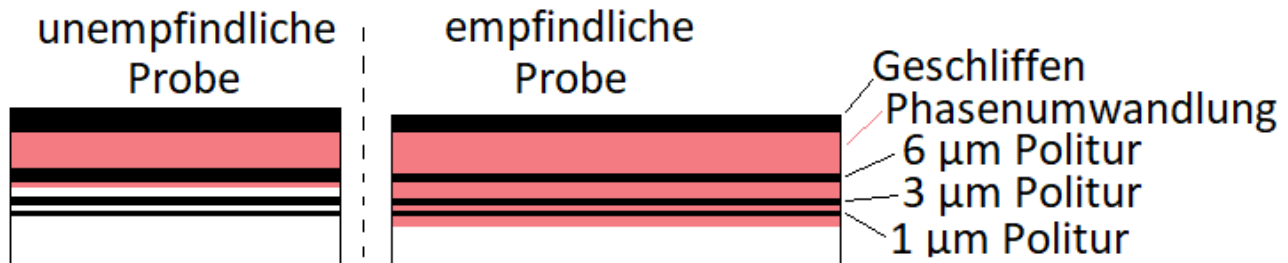


Abbildung 38: Phasenumwandlung in empfindlichen und unempfindlichen Proben
Dickere Linien repräsentieren größere Oberflächenrauigkeit

Bei gewalzten Proben konnte durch Variation des Materialabtrags beim Planschleifen der Proben eine Änderung der Vorzugsrichtungen bewirkt werden. Anhand der durchgeführten Versuche kann jedoch keine Vorhersage über die Art der Änderung getroffen werden. Durch Erstellen von Polfiguren der Proben könnte versucht werden, die Entwicklung der Vorzugsrichtungen bei verschiedenen Schleiftiefen zu quantifizieren.

Als Schrittweiten und Signalstärken werden in der Literatur ([8]) Werte von 0.07° und 10^4 bis $1.5 \cdot 10^4$ Messereignisse empfohlen. Diese Werte wurden anhand der durchgeführten Versuche bestätigt.

Bei der Auswertung nach Rietveldmethode wurden hier die besten Gütefaktoren erzielt. Für die Auswertung nach ASTM E975 bewirkte eine Erhöhung der Signalstärke noch eine kleine Verbesserung der Unsicherheit. Da diese Verbesserung allerdings sehr gering war und keine Verringerung der unteren Nachweisgrenze bewirkt wurde, kann die oben genannte Signalstärke empfohlen werden.

Bei Verwendung eines kleineren Divergenzspalts musste darauf geachtet werden die Verweildauer ausreichend zu erhöhen, um eine ausreichende Signalstärke zu gewährleisten. Da unter Verwendung eines 0.6 mm Spalts die obere Grenze des Intervalls für eine zufriedenstellende Signalstärke erreicht wurde, fiel die Wahl unter Verwendung eines 0.1 mm Spalts auf eine Verweildauer von 4 s. Die geringere Signalstärke wies einen stärkeren Einfluss auf, als die Vorteile eines schmäleren Strahlengangs, wodurch eine kleine Verschlechterung der Unsicherheit bei Auswertung nach ASTM E975 auftrat. Die Gütefaktoren der Rietveldmethode verbesserten sich durch den kleineren Divergenzspalt. Grund hierfür waren vermutlich sowohl der kleinere Strahlengang als auch die Verringerung der Signalstärke (Sektion 2.4.2).

Die Unsicherheit aufgrund von Rauschen für die Auswertung nach ASTM E975 wurde nach dem GUM Framework (GUM) und durch Bootstrapping mittels Monte Carlo Methode (MCM) bestimmt.

Weitere Einflüsse wie Vorzugsrichtungen, überlagernde Fremdphasen, abweichende Zusammensetzung der Phasen und Einflüsse aus der Probenpräparation wie Rauigkeit oder Phasenum-

wandlungen wurden durch die Standardabweichung bei getrennter Auswertung mehrerer Reflexe mit anschließender Mittelwertbildung eingeschätzt. Durch Vergleich der Reflexverhältnisse mit den Verhältnissen der R Werte konnten weit abweichende Reflexe aus der Auswertung ausgeschlossen und somit die Unsicherheit reduziert werden.

Die MCM wurde implementiert, da zu Beginn der Arbeit nicht sicher war, ob andere Einflüsse außer dem Rauschen durch sie beschrieben werden konnten. Nachdem die Entscheidung auf die oben vorgestellte Methode der Unsicherheitsbestimmung fiel, wurde die MCM weiterhin durchgeführt, da sie während der Auswertungen als Kontrolle der Unsicherheitsbestimmung nach GUM weiterhin nutzen fand.

Obwohl in der Literatur eine Anzahl an Wiederholungen von 10^6 empfohlen wird, wurde bereits bei 10^4 Durchläufen ein stabiler Wert für die Unsicherheit erhalten.

Da die Implementation der MCM im Skript über eine Schleife realisiert wurde, welche die Messdaten vor jeder Auswertung neu verrauschte, entstand durch das erneute Laden und Abspeichern der Messdaten aus den und in die Variablen ein großer Zeitaufwand. Der Versuch die Wiederholungen in eine zusätzliche Dimension zu speichern und somit ohne die Schleife eine einzige Variable zu erhalten, führte zu drastisch reduzierten Auswertungszeiten. Allerdings ist die mögliche Anzahl an Wiederholungen durch die Größe des verfügbaren Arbeitsspeichers nach oben begrenzt. Dieser Effekt wird dadurch verstärkt, dass das Programm Octave unter Windows weniger Arbeitsspeicher nutzen kann als MATLAB, da es nicht über multi-threading verfügt. Damit das Skript auch mit weniger freiem Arbeitsspeicher nicht abbricht, fiel die Entscheidung auf die Methode Schleifen zu durchlaufen.

In zukünftigen Arbeiten könnte versucht werden den Zusammenhang zwischen den Reflexverhältnissen und den störenden Einflüssen zu bestimmen und die Unsicherheitsbestimmung dadurch, oder durch unterstützende Messungen zu verbessern. In diesem Fall könnte sich die MCM als nützlicher erweisen als GUM. Bei der aktuellen Methode zur Bestimmung der Unsicherheit ist die Auswertung nach MCM allerdings redundant und langsamer (einige Minuten) als die Auswertung nach GUM (einige Sekunden).

Anhand der vermessenen Probe mit einem Austenitgehalt von 2.0 Volumenprozent trug das Rauschen 0.3 Volumenprozent (GUM) und die wie oben beschrieben ermittelte Standardabweichung 0.3 Volumenprozent zur Unsicherheit bei.

Die so ermittelten Unsicherheiten sind für kleine Austenitgehalte etwas größer als die aufgrund von Messstatistik erhaltene Unsicherheit von 0.4 Volumenprozent. Die Unsicherheit beträgt bei einem Konfidenzintervall von 67 % 0.6 Volumenprozent (GUM), was 30 % des Messwertes entspricht.

Die Unsicherheit, die bei der Rietveldmethode vom verwendeten Programm Topas 5 ausgegeben wird, ist nur bei ausreichend gutem Fit und entsprechenden Gütefaktoren sinnvoll. Für einen Austenitgehalt von 2.0 Volumenprozent wird bei ausreichenden Gütefaktoren ($R_{WP} = 8.4$, $GOF = 1.4$, $DW = 1.8$) eine Unsicherheit von ± 0.5 Volumenprozent erzielt. Dies stimmt gut mit der aus der Messstatistik erhaltenen Unsicherheit von ± 0.5 Volumenprozent (mit Konfidenzintervall von 67 %) überein und entspricht 25 % des Messwertes.

Die Versuche zur Karbidextraktion führten nur zu geringen Ausbeuten. Zur Verbesserung könnte ein Versuchsaufbau mit Proben von größerer Oberfläche und höherer Stromstärke verwendet werden (eventuell unter Kühlung, da ein Erwärmen der Probe vermieden werden sollte).

- siehe Sektion 2.6). Filter mit kleineren Poren könnten die Ausbeute erhöhen, da ein Teil des Niederschlags sehr feinkörnig war. Statt der Filtration könnte eine Trennung durch eine Zentrifuge eine bessere Methode darstellen. Der nachgewiesene Verlust an Niederschlag durch die Filtration, sowie mögliche Verformungen des Filters beim Trocknen, die $\frac{\Theta}{2\Theta}$ Messungen stark verfälschen können, sprechen für eine filterfreie Methode.

Die Spannungsschwankungen während der Extraktionsversuche traten vermutlich aufgrund einer sich einstellenden Oberflächenschicht auf ([18]).

Die Wichtigkeit einer genaueren Bestimmung der Karbide wurde bestätigt, da keine kristallographischen Informationsdateien gefunden werden konnten, die die extrahierten Karbide genau beschrieben. Die für die vorhergehenden Auswertungen verwendeten Strukturen, waren eine ausreichend gute Näherung für den Vergleich unterschiedlicher Messparameter und Probenpräparationen, da es sich um einen systematischen Fehler handelt, der von diesen nicht stark beeinflusst wird. Allerdings könnte die Unsicherheit der Auswertungen von karbidhaltigen Werkstoffen durch genauere Bestimmung der Atompositionen und Stöchiometrie der Karbidphasen weiter verbessert werden.

6 Zusammenfassung

Anhand der durchgeführten Messungen bei unterschiedlichen Probenpräparationen zeigte sich, dass Schleifen mit P800 SiC Papier und anschließende Politur mit Diamantschleifmittel von $6\text{ }\mu\text{m}$ und $3\text{ }\mu\text{m}$ Körnung für Restaustenitbestimmungen an gegenüber Phasenumwandlung unempfindlichen Werkstoffen am besten geeignet war. Bei weniger feinen Behandlungen verfälschten Oberflächenrauigkeit und Umwandlung von Austenit zu Martensit den Austenitgehalt. Feinere Polituren von $1\text{ }\mu\text{m}$, OPS, sowie Elektropolitur zeigten keine Verbesserung der Ergebnisse. Die Präparationen von gegenüber Phasenumwandlung empfindlichen Proben zeigten eine geringere Oberflächenrauigkeit, waren aber dennoch problematisch, da die Phasenumwandlung aufgrund des Schleifens nicht von den feineren Politurstufen entfernt werden konnte. Dies äußerte sich in relativ konstanten Austenitgehalten für die unterschiedlichen Aufbereitungsstufen, die allerdings höchstwahrscheinlich zu groß eingeschätzt wurden.

Es konnte gezeigt werden, dass die gewalzten Proben abhängig von der Tiefe unterschiedliche Vorzugsrichtungen aufwiesen, die durch den Materialabtrag freigelegt wurden. Eine Quantifizierung war anhand der Röntgendiffraktometriedaten nicht möglich. Mittels Aufnahme von Polfiguren oder anhand von EBSD Messungen könnte die Änderung der Vorzugsrichtungen genauer betrachtet und versucht werden, einen quantitativen Zusammenhang zwischen der Tiefe und den Vorzugsrichtungen zu finden.

Die Variation der Messparameter der $\frac{\Theta}{2\Theta}$ Messung im Röntgendiffraktometer führte zu dem Ergebnis, dass sich eine Schrittweite von 0.07° und eine Verweildauer, die (je nach Messaufbau) zu $(1 - 1.5) \cdot 10^4$ Messereignissen am stärksten Reflex des Beugungsmusters führten, am besten für Restaustenitbestimmungen eigneten. Eine Erniedrigung der Schrittweite oder Verweildauer führte sowohl bei Auswertung nach ASTM E975, als auch bei Auswertung nach Rietveldmethode zu schlechteren Ergebnissen. Eine Erhöhung der Schrittweite zeigte für beide Auswertungsmethoden keine signifikante Verbesserung. Wurde die Verweildauer erhöht, so verbesserte sich das Ergebnis bei Auswertung nach ASTM E975 geringfügig. Gleichzeitig verschlechterte sich das Ergebnis der Auswertung nach Rietveldmethode, da die Anpassungsgüte und der Durbin Watson Parameter verfälscht wurden.

Die Verwendung eines möglichst kleinen Divergenzspalts führte für die Auswertung nach ASTM E975 zu einer größeren Unsicherheit und verbesserten Gütefaktoren nach Rietveldmethode. Unter Verwendung eines 0.1 mm Divergenzspalts stellte sich für das verwendete Röntgendiffraktometer eine Verweildauer von 4 s als ausreichend aus, um die gewünschte Anzahl an Messereignissen zu erreichen.

Eine Probe geringen Austenitgehalts wurde unter Berücksichtigung aller vorgeschlagenen Optimierungen vermessen. Die Auswertung nach ASTM E975 führte bei einem Austenitgehalt von $2.7\text{ Volumenprozent}$ zu einer Unsicherheit von $1.4\text{ Volumenprozent}$, bzw. $50\text{ }\%$ des Messwertes bei einem Konfidenzintervall von $67\text{ }\%$.

Die Bestimmung der Unsicherheit erfolgte dabei durch Addition der Unsicherheit aufgrund von Rauschen, die mittels GUM und mittels Simulation einer großen Messstatistik durch Monte Carlo Methode berechnet wurde, und der Unsicherheit aufgrund anderer Einflüsse.

Die Unsicherheit aufgrund anderer nicht mittels Auswertung einer $\frac{\Theta}{2\Theta}$ Messung nach ASTM E975 quantifizierbarer Einflüsse wie Vorzugsrichtungen, abweichender Stöchiometrie

und Überlagerung mit Fremdphasen konnte anhand unterschiedlicher Reflexkombinationen abgeschätzt werden. Dies ist möglich, da laut ASTM E975 jede Kombination von einzelnen Reflexen der Ferrit- und Austenitphasen miteinander zur Restaustenitbestimmung herangezogen werden kann. Somit kann die Abweichung unterschiedlicher Reflexkombinationen zueinander als Maß für die Unsicherheit aufgrund der nicht quantifizierbaren Einflüsse verwendet werden. Als zusätzliches Hilfsmittel wurden die Verhältnisse der Reflexe derselben Phasen genutzt. Wichen die Verhältnisse eines Reflexes von denen der theoretisch berechneten Reflexe (so genannte R Werte) ab, während die der anderen Reflexe ausreichend nahe an denen der R Werte lagen, so konnte der Reflex mit schlechten Verhältnissen als fehlerhaft identifiziert und ausgeschlossen werden. Dadurch konnte die abgeschätzte Unsicherheit verringert werden.

Bei kleinen Austenitgehalten von unter 10 - 15 Volumeprozent verursacht häufig das Rauschen etwa die Hälfte der Unsicherheit. Darüber dominiert die Unsicherheit aus anderen Einflüssen. Die Auswertung nach Rietveldmethode führte bei einem Austenitgehalt von 2.7 Volumenprozent zu einer Unsicherheit von 1.0 Volumenprozent, bzw. 37 % des Messwertes bei einem Konfidenzintervall von 67 %. Bei Auswertung nach Rietveldmethode wurde die vom Auswertungsprogramm TOPAS 5 ausgegebene Standardabweichung verwendet.

Bei Auswertung nach Rietveldmethode ist zu beachten, dass die ausgegebene Unsicherheit nur aussagekräftig ist, wenn die Gütefaktoren des Fits ausreichend gute Werte annehmen.

Die erhaltenen Unsicherheiten bei beiden Auswertungsmethoden werden von der statistisch ermittelten Unsicherheit der Messungen bestätigt.

Um möglichst gute Unsicherheiten und Gütefaktoren der Rietveldmethode zu erreichen, muss die kristallographische Struktur der enthaltenen Phasen bekannt sein. Die verwendeten Strukturen beschrieben die in den Werkstoffen enthaltenen Karbide jedoch nicht ausreichend genau. Dies stellte beim Vergleich unterschiedlicher Messparameter und Probenpräparationen kein Problem dar, da es sich um einen systematischen Fehler handelt. Allerdings könnten die Gütefaktoren und die Unsicherheit bei Auswertung nach Rietveldmethode noch verbessert werden. Der erste Schritt zur genaueren Bestimmung der Karbide ist deren Isolierung.

Die Extraktion der Karbide fand durch Elektrolyse in einem Bad aus 10 Prozent konzentrierter Salzsäure und 90 Prozent Ethanol statt. Die Karbide wurden vom Elektrolyten durch Filtration mit Celluloseacetatfiltern getrennt. Das Gewicht der Proben wurde vor und nach der Elektrolyse bestimmt.

Durch den Unterschied zwischen der erwarteten und tatsächlichen Masse der Ausbeute an Karbiden aufgrund der aufgelösten Masse der Proben wurde festgestellt, dass durch die Filtration ein signifikanter Anteil des Niederschlags verloren ging. Zukünftige Versuche sollten mit feineren Filtern oder anderen Methoden zur Trennung des Niederschlages vom Elektrolyten, wie Zentrifugieren, durchgeführt werden.

Die erhaltene Ausbeute war gering, reichte jedoch aus, um $\frac{\Theta}{2\Theta}$ Messungen im Röntgendiffraktometer zu ermöglichen. Diese wurden nach Rietveldmethode unter Verwendung einiger in Frage kommender kristallographischer Informationsdateien (CIF) ausgewertet. Anhand der Gütefaktoren der Auswertungen und daran, dass der Fit oft nur durch Freigabe vieler verfeinerbarer Parameter gelang, wurde bestätigt, dass die verwendeten CIF Dateien die untersuchten Karbide nicht ausreichend gut beschrieben.

Literatur

- [1] J. Haglund; A. Fernandez Guillermet; M. Korling; G. Grimvall. Theory of bonding in transition-metal carbides and nitrides. *Physica B: Condensed Matter (Amsterdam, Netherlands)*, 48(11685-11691), 1993.
- [2] I. Wood; L. Vocadlo; D. Dobson; G. Price; A. Fortes; F. Cooper; J. Neal; A. Walker; W. Marshall; M. Tucker; D. Francis; H. Stone; C-McCammon. Thermoelastic properties of magnesiowüstite, (Mg_{1-x}Fe_x)O: determination of the Anderson-Grüneisen parameter by time-of-flight neutron powder diffraction at simultaneous high pressures and temperatures. *Journal of Applied Crystallography*, 41:886–896, 2008.
- [3] L. Spieß; G. Teichert; R. Schwarzer; H. Behnken; C. Genzel. *Moderne Röntgenbeugung, Ausgabe 2*. Vieweg+Teubner, 2009.
- [4] Bruker AXS GmbH, Karlsruhe Germany. *DiffraSuite - User Manual - Topas 5 Technical Reference*, Oct 2014.
- [5] ASTM International. ASTM E975, Standard Practice for X-Ray Determination of Retained Austenite in Steel with Near Random Crystallographic Orientation. 2013.
- [6] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik, Ausgabe 15*. Oldenbourg Verlag, 2013.
- [7] H. Krischner; B. Koppelhuber-Bitschnau. *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode: Eine Einführung*. Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, 5 edition.
- [8] R. Young, editor. *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography.
- [9] W. Hendrickson. Anomalous diffraction in Crystallographic phase evaluation. *Q Rev Biophys*, 47(1):49–93, Feb 2014.
- [10] B. Henke; E. Gullikson; J. Davis. X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E = 50-30.000 eV, Z = 1-92. *Atomic data and nuclear data tables* 54, 181-342 (1993), 1993.
- [11] E. Prince, editor. *International Tables for Crystallography Volume C: Mathematical, physical and chemical tables*, volume 3. 2004.
- [12] *Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement*, 2008.
- [13] R. Cheary; A. Coelho; J. Cline. Fundamental Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 109(1):1–25, Jan-Feb 2004.
- [14] E. Mittemejer; P. Scardi. Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials. *Springer Series in Materials Science*, 68, 2004.
- [15] B. Toby. R Values in Rietveld Analysis: How good is good enough. *International Centre for Diffraction Data*, 2007.

- [16] K. Tamaki; J. Suzuki. Precipitation of Carbides during Tempering of Cr-Mo steels. *Res. Rep. Fac. Eng. Mie. Univ.*, 7:39–52, 1982.
- [17] K. Bungardt; G. Lennartz. *Arch. Eisenhüttenwes.*, 27:127/33, 1956. Werkstoffaussch. 1003.
- [18] Forschungsanstalten der Edelstahlwerke Gebr. Böhler & Co. AG A. Bäuml; W. Thomich; Düsseldorf. Über die Erprobung eines Salzsäure-Glykol-Elektrolyten für die Rückstandsisolierung bei chemisch beständigen Stählen. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 33(2):91–100, Februar 1962.
- [19] G. Hölzer; M. Fritsch; M. Deutsch; J. Härtwig; E. Förster. K alpha 1,2 and K beta 1,3 x-ray emission lines of the 3d transition metals. *Phys. Rev. A*, 56(6), december 1997.
- [20] Bruker AXS GmbH, Östliche Rheinbrückenstr. 49 76187 Karlsruhe, Germany. *DIFFRAC.SUITE Tutorial DIFFRAC.EVALUATION PACKAGE, DIFFRAC.EVA, Original Instructions*, 11 2014.
- [21] L. McCusker; R. Von Dreele; D. Cox; D. Louer; P. Scardi. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Cryst.*, 32:36 – 50, 1999.
- [22] M. Rouault; P. Herpin; M. Fruchart. Etude cristallographique des carbures Cr₇C₃ et Mn₇C₃. *Annales de Chimie*, 5:461–470, 1970.
- [23] K. Becker; F. Ebert. Die Kristallstrukturen einiger binärer Carbide und Nitride. *Zeitschrift für Physik*, 31:268–272, 1925.

7 Anhang

Im Folgenden werden die Skripten für den Savitzky Golay Fit und die Auswertung nach ASTM E975 angeführt.

```

function g = SavGol (f, nl, nr, M)

% SAVGOL SavGol smoothes the data in the vector f by means of a
% Savitzky-Golay smoothing filter.
%
% Input: f : noisy data
% nl: number of points to the left of the reference point
% nr: number of points to the right of the reference point
% M : degree of the least squares polynomial
%
% Output: g: smoothed data
%
% W. H. Press and S. A. Teukolsky,
% Savitzky-Golay Smoothing Filters,
% Computers in Physics, 4 (1990), pp. 669-672.

% matrix A
A = ones (nl+nr+1, M+1);
for j = M:-1:1,
    A (:, j) = [-nl:nr]' .* A (:, j+1);
end

% filter coefficients c
[Q, R] = qr (A);
c = Q (:, M+1) / R (M+1, M+1);

% smoothing of the noisy data
% Note that there are two equivalent ways to apply the Savitzky-Golay
% filter to the vector f. In the first case we use a for-loop whereas
% in the second case we use the faster built-in function filter.
%
% g = f;
% n = size (f);
% for i = 1+nl:n-nr,
%     g (i) = c' * f (i-nl:i+nr);
% end
%
n = length (f);
g = filter (c (nl+nr+1:-1:1), 1, f);
g (1:nl) = f (1:nl);
g (nl+1:n-nr) = g (nl+nr+1:n);
g (n-nr+1:n) = f (n-nr+1:n);

```

```
%Messdaten
dateiname=fileread('Prozessdateien/dateiname.txt');
dateiname=dateiname(1:end-2);
%Messdaten (in .xy Format, es dürfen keine (,) enthalten sein,
%Dezimalstellen mit (.) kennzeichnen

%Dateipfad der Messdatei
Messdatei=fileread('Prozessdateien/messdatei.txt');
Messdatei=Messdatei(1:end-5)

%Messdaten
S=load(dateiname);

%Positionen der Fenster (matlab= -250; octave= 0)
positionen=0;

%Anzahl Durchgaenge (mind 2 sonst div0, natuerliche zahl)
%Kontrolle: Wenn der Mittelwert der aus den Wiederholungen bestimmten
%Austenitgehalte nicht mit dem Austenitgehalt der Stammdaten übereinstimmt
%ist die Anzahl an Wiederholungen zu gering

u=load('Prozessdateien/montecarlo.txt');

%sollen die Unsicherheiten im Austenitgehaltplot angezeigt werden?
mcm_zeigen=load('Prozessdateien/mcm_zeigen.txt');
gum_zeigen=load('Prozessdateien/gum_zeigen.txt');

%Sollen Bilder gespeichert werden?
bilder=load('Prozessdateien/bilder.txt');

%Starrheit des Savitzky Golay fits (Bsp.: = 300)
n_fit=load('Prozessdateien/savitzkygolay.txt');

%Strenge Hypothesentest (1,2,3,4,5)=(50,33,25,15,10) Prozent
hypoth=load('Prozessdateien/hypothesentest.txt');

%Starrheit der Untergrundkurve (empfohlen 2)
starr=load('Prozessdateien/untergrund.txt');

%Untergrundkurve folgt zu niedrigeren Werten?
%bestimmt werden (1 / 0)
folgen=load('Prozessdateien/folgen.txt');
```

```

%Zur Übersicht Fit statt Stammdaten auswerten (1 / 0)
Fit_Auswerten=load('Prozessdateien/fit_verwenden.txt');

%Angezeigte Stuetzstellen der X Achse (natuerliche Zahl) (Standard = 20)
n_achs=load('Prozessdateien/xachse.txt');

%Erzwingen der Reflexgrenzen (ja_nein = 1 / 0)
ja_nein_n=load('Prozessdateien/manuelle_auswahl.txt');
ja_nein_m=load('Prozessdateien/manuelle_auswahl.txt');
n_force=[load('Prozessdateien/reflex1_anfang.txt'),load(...
'Prozessdateien/reflex2_anfang.txt'),...
    load('Prozessdateien/reflex3_anfang.txt'),load(...
    'Prozessdateien/reflex4_anfang.txt'),...
    load('Prozessdateien/reflex5_anfang.txt')];
m_force=[load('Prozessdateien/reflex1_ende.txt'),load(...
'Prozessdateien/reflex2_ende.txt'),...
    load('Prozessdateien/reflex3_ende.txt'),load(...
    'Prozessdateien/reflex4_ende.txt'),...
    load('Prozessdateien/reflex5_ende.txt')];

% Reflexe auswaehlen [g200,a200,g220,a211,g311]
L_ag=load('Prozessdateien/reflexe.txt');

%Ueberpruefung der Eingabewerte
if floor(starr)~=starr
    error('starrheit des Untergrunds muss eine natuerliche Zahl >=1 sein')
    return
elseif starr<=0
    error('starrheit des Untergrunds muss eine natuerliche Zahl >=1 sein')
    return
elseif floor(hypoth)~=hypoth
    error('hypothesentest muss eine natuerliche Zahl zwischen 1 und 5 sein')
    return
elseif hypoth <=0
    error('hypothesentest muss eine natuerliche Zahl zwischen 1 und 5 sein')
    return
elseif hypoth >=6
    error('hypothesentest muss eine natuerliche Zahl zwischen 1 und 5 sein')
    return

elseif Fit_Auswerten>1
    error('Fit_Auswerten darf nur 1 oder 0 sein')
    return

```



```
elseif Fit_Auswerten<0
    error('Fit Auswerten darf nur 1 oder 0 sein')
    return
elseif floor(Fit_Auswerten)~=Fit_Auswerten
    error('Fit Auswerten darf nur 1 oder 0 sein')
    return
elseif u<=1
    error('Anzahl an Monte Carlo Durchlaeufen muss >=2 sein')
    return
elseif floor(u)~=u
    error('Anzahl an Monte Carlo Durchlaeufen muss eine natuerliche Zahl sein')
    return
elseif folgen>1
    error('Verbessertes Folgen darf nur 1 oder 0 sein')
    return
elseif folgen<0
    error('Verbessertes Folgen darf nur 1 oder 0 sein')
    return
elseif numel(ja_nein_n)~=5
    error('ja_nein_n muss 5 Werte (1 oder 0) beinhalten')
    return
elseif numel(ja_nein_m)~=5
    error('ja_nein_m muss 5 Werte (1 oder 0) beinhalten')
    return
elseif numel(n_force)~=5
    error('n_force muss 5 Werte beinhalten')
    return
elseif numel(m_force)~=5
    error('m_force muss 5 Werte beinhalten')
    return
elseif numel(L_ag)~=5
    error('L_ag muss 5 Werte (1 oder 0) beinhalten')
    return
elseif n_achs<0
    error('n_achs muss eine natuerliche Zahl sein')
    return
elseif n_fit<0
    error('n_fit muss eine natuerliche Zahl sein')
    return
elseif floor(n_fit)~=n_fit
    error('n_fit muss eine natuerliche Zahl sein')
    return
elseif floor(n_achs)~=n_achs
```

```
        error('n_achs muss eine natuerliche Zahl sein')
    return
end
for k=1:5
    if ja_nein_n(k)>1
        error('ja_nein_n muss 5 Werte (1 oder 0) beinhalten')
        return
    elseif ja_nein_n(k)<0
        error('ja_nein_n muss 5 Werte (1 oder 0) beinhalten')
        return
    elseif floor(ja_nein_n(k))~=ja_nein_n(k)
        error('ja_nein_n muss 5 Werte (1 oder 0) beinhalten')
        return
    elseif ja_nein_m(k)>1
        error('ja_nein_m muss 5 Werte (1 oder 0) beinhalten')
        return
    elseif ja_nein_m(k)<0
        error('ja_nein_m muss 5 Werte (1 oder 0) beinhalten')
        return
    elseif floor(ja_nein_m(k))~=ja_nein_m(k)
        error('ja_nein_m muss 5 Werte (1 oder 0) beinhalten')
        return
    elseif L_ag(k)>1
        error('L_ag muss 5 Werte (1 oder 0) beinhalten')
        return
    elseif L_ag(k)<0
        error('L_ag muss 5 Werte (1 oder 0) beinhalten')
        return
    elseif floor(L_ag(k))~=L_ag(k)
        error('L_ag muss 5 Werte (1 oder 0) beinhalten')
        return
    end
end
if sum(size(S(1,:)))~=3
    error('Fehler beim Einlesen (Dezimalstellen mit (.) kennzeichnen)')
    return
end
```

```

%Berechnung
%
%Positionen Reflexe
L_a=logical([0,1,0,1,0]);
L_g=logical([1,0,1,0,1]);
%Vordefinierte Grenzen fuer Reflexe, Startwerte fuer Annaeherung.
%Fuer Cobalt Quelle
n=[57,72,86,93,108];
m=[62,82,92,103,115];

%Schnittweite
schritt=S(5,1)-S(4,1);

%Stuetzstellen der x Achse berechnen
n_achs=round(numel(S(:,1))/n_achs);
L_plot=zeros(size(S(:,1)));
L_plot(1)=1;
L_plot=logical(L_plot);
for k=1:numel(L_plot)/n_achs;
    L_plot(n_achs*k)=1;
end

%
%Glaetten der Messdaten
n_fit=round(numel(S(:,2))/n_fit);
uu=SavGol(S(:,2),n_fit,n_fit,3);

%Untergrund
%Ueberprueft ob  $a_{n+1}-a_n > \sqrt{2a_n}$  wenn Folgen = 0
%bzw.  $|a_{n+1}-a_n| > \sqrt{2a_n}$  wenn Folgen = 1

%Index ab dem Hilfsuntergrundbestimmung startet
n_back=round(numel(S(:,2))/60);

%Hilfsuntergrund
back=S(:,2);
for k=n_back:(numel(S(:,2)))
    if folgen==0
        if  $S(k,2) - (\text{sum}(\text{back}(k-n\_back+1:1:k-1))/(n\_back-1)) > \dots$ 
             $\sqrt{2 * (\text{sum}(\text{back}(k-n\_back+1:1:k-1))/(n\_back-1))}$ 

            back(k)=back(k-1);
        end
    end
end

```

```

        end
    else
        if abs(S(k,2)-(sum(back(k-n_back+1:1:k-1))/(n_back-1))) >...
            sqrt(2*(sum(back(k-n_back+1:1:k-1))/(n_back-1)))

            back(k)=back(k-1);

        end

    end
end

%Glaetten des Untergrunds + Hypothesentest
aa=zeros(numel(S(:,1)),5);
aa(:,1)=SavGol(back,starr*n_back,starr*n_back,3);
aa(:,5)=aa(:,1)+1.29*sqrt(2*back);
aa(:,4)=aa(:,1)+1.04*sqrt(2*back);
aa(:,3)=aa(:,1)+0.67*sqrt(2*back);
aa(:,2)=aa(:,1)+0.44*sqrt(2*back);

%Auswerten des Fits anstatt der Stammdaten
if Fit_Auswerten ==1
    S(:,2)=uu;
end

%
%R Werte einlesen
R_g=zeros(u,numel(n(L_g)));
R_a=zeros(u,numel(n(L_a)));
R_Werte=[48.8419,19.5,25.8385,40.1,36.3271];
R= repmat(R_Werte,u,1);

R_g=R(:,L_g);
R_a=R(:,L_a);

%
%Verhaeltnisse innerhalb der Phase und Abweichungen von R Werten
R_g12=R(1,1)/R(1,3);
d5R_g12=1/R(1,3)*0.05*R(1,1)+abs(-R(1,1)/(R(1,3)^2))*0.05*R(1,3);
d10R_g12=1/R(1,3)*0.10*R(1,1)+abs(-R(1,1)/(R(1,3)^2))*0.10*R(1,3);
d15R_g12=1/R(1,3)*0.15*R(1,1)+abs(-R(1,1)/(R(1,3)^2))*0.15*R(1,3);

R_g13=R(1,1)/R(1,5);

```

```

d5R_g13=1/R(1,5)*0.05*R(1,1)+abs(-R(1,1)/(R(1,5)^2))*0.05*R(1,5);
d10R_g13=1/R(1,5)*0.1*R(1,1)+abs(-R(1,1)/(R(1,5)^2))*0.1*R(1,5);
d15R_g13=1/R(1,5)*0.15*R(1,1)+abs(-R(1,1)/(R(1,5)^2))*0.15*R(1,5);

R_g23=R(1,3)/R(1,5);
d5R_g23=1/R(1,5)*0.05*R(1,3)+abs(-R(1,3)/(R(1,5)^2))*0.05*R(1,5);
d10R_g23=1/R(1,5)*0.1*R(1,3)+abs(-R(1,3)/(R(1,5)^2))*0.1*R(1,5);
d15R_g23=1/R(1,5)*0.15*R(1,3)+abs(-R(1,3)/(R(1,5)^2))*0.15*R(1,5);

R_a12=R(1,2)/R(1,4);
d5R_a12=1/R(1,4)*0.05*R(1,2)+abs(-R(1,2)/(R(1,4)^2))*0.05*R(1,4);
d10R_a12=1/R(1,4)*0.1*R(1,2)+abs(-R(1,2)/(R(1,4)^2))*0.1*R(1,4);
d15R_a12=1/R(1,4)*0.15*R(1,2)+abs(-R(1,2)/(R(1,4)^2))*0.15*R(1,4);

%
%Maxima innerhalb der Grenzen und verfeinern der Reflexgrenzen
%anhand des ersten Wertes (vom Maximum zu den Grenzen hin) der den
%Hypothesentest nicht besteht.

L_refl_start=zeros(1,5);
L_refl_end=zeros(1,5);
L_reflmax=zeros(1,5);
n_refl=zeros(1,5);
n_neu=n;
m_neu=m;
for k=1:5

    L_n=abs(S(:,1)-n(k))<schritt/2 ;
    L_n=find(L_n);
    L_m=abs(S(:,1)-m(k))<schritt/2 ;
    L_m=find(L_m);

    L_refl_start(k)=find(abs(S(:,1)-n(k))<schritt/2);
    L_refl_end(k)=find(abs(S(:,1)-m(k))<schritt/2);
    L_reflmax(k)=find(uu(L_refl_start(k):L_refl_end(k))==...
        max(uu(L_refl_start(k):L_refl_end(k))));
    pos_reflmax=L_refl_start+L_reflmax;
    n_refl(k)=numel(S(L_refl_start(k):L_refl_end(k),2))/2+10;

    for q=1:n_refl(k)

        if uu(L_n+L_reflmax(k)+q)>=aa(L_n+L_reflmax(k)+q,hypoth)
            if uu(L_n+L_reflmax(k)+q+1)>=aa(L_n+L_reflmax(k)+q+1,hypoth)

```

```

        m_neu(1,k)=S(L_n+L_reflmax(k)+q+2);
    else
        break
    end
else
    break
end
end
for q=1:n_refl(k)
    if uu(L_n+L_reflmax(k)-q)>=aa(L_n+L_reflmax(k)-q,hypoth)
        if uu(L_n+L_reflmax(k)-q)>=aa(L_n+L_reflmax(k)-q-1,hypoth)
            n_neu(1,k)=S(L_n+L_reflmax(k)-q-1);
        else
            break
        end
    else
        break
    end
end

if ja_nein_n(k)==1
    n_neu(k)=n_force(k);
    m_neu(k)=m_force(k);

end

end

%Indizes der Reflexgrenzen finden
%for q=1:numel(n)
%L_n=abs(S(:,1)-n_neu(q))<schritt/2 ;
%L_m=abs(S(:,1)-m_neu(q))<schritt/2 ;
%L_n=find(L_n);
%L_m=find(L_m);
%end

%
% _____
%Schleife fuer Monte Carlo (Verrauschen und wiederholen) und Flaechenberechnung
A1=zeros(u,5);
A1_gum=zeros(1,5);
A1_wert_gum=zeros(1,5);

```

```

S_mcm=S(:,2);
for t=1:u
    bb=S_mcm;
    if t>1
        bb=poissrnd(bb);
    end

    %Flaechen berechnen

    %Schleife fuer Untergrundgeraden aller Reflexe
    for q=1:numel(n)
        %Koeffizienten fuer Gerade
        k_1=0;
        d_1=0;
        L_n=abs(S(:,1)-n_neu(q))<schritt/2 ;
        L_m=abs(S(:,1)-m_neu(q))<schritt/2 ;
        L_n=find(L_n);
        L_m=find(L_m);
        %Mittelwert von 3 Werten um Verfaelschen durch Rauschen zu vermeiden
        for p=1:3

            L_n_mittel=L_n+1-p;
            L_m_mittel=L_m+1-p;
            S_n_1=S(L_n_mittel,1);
            if t>=1
                S_n_2=S(L_n_mittel,2);
            else
                S_n_2=bb(L_n_mittel);
            end
            S_m_1=S(L_m_mittel,1);
            if t>=1
                S_m_2=S(L_m_mittel,2);
            else
                S_m_2=bb(L_m_mittel);
            end
            k_1=k_1+(S_m_2-S_n_2)/(S_m_1-S_n_1);
            d_1=d_1+S_n_2-S_n_1*(S_m_2-S_n_2)/(S_m_1-S_n_1);
        end
        k_1=k_1/3;
        d_1=d_1/3;
    end
end

```

```

    %Untergrund abziehen und Flaechen aufsummieren

    %A = Flaechen: Wiederholungen in Zeilen, Reflexe in Spalten
    A1(t,q)=0;

    for k=n_neu(q):schritt:m_neu(q)
        L=abs(S(:,1)-k) < schritt/2;
        A1(t,q)=A1(t,q)+bb(L)-(S(L,1)*k_1+d_1);

        %Fehler aus GUM
        %Fehler der Messpunkte in Zeilen, zugehörige Reflexe in Spalten
        if t==1
            A1_gum(L,q)=sqrt(S(L,2))+sqrt(S(L,1)*k_1+d_1);
        else
            end
        end
    end
end

%Fehler der Messpunkte aufsummieren
A1_gum=sum(A1_gum);

%
%R_Werte und Verhaeltnisse
I_a=A1(:,L_a)./R_a;
I_g=A1(:,L_g)./R_g;

I_a12=A1(1,2)/A1(1,4);
I_g12=A1(1,1)/A1(1,3);
I_g13=A1(1,1)/A1(1,5);
I_g23=A1(1,3)/A1(1,5);

%Unsicherheit nach GUM
A1_gum_a=A1_gum(L_a)./R_a(1,:);
A1_gum_g=A1_gum(L_g)./R_g(1,:);
I_a_gum=I_a(1,:).*A1_gum_a;
I_g_gum=I_g(1,:).*A1_gum_g;

%Anteile bestimmen aus Kombination von je zwei Reflexen
Fehler_gum=zeros(1,7);

%V = Volumenanteil
V=zeros(u,7);

```



```

for l=1:numel(I_g(1,:))
    for k=1:numel(I_a(1,:))

        V(:,3*(k-1)+1)=I_g(:,l)/(I_g(:,l)+I_a(:,k));
        %gum
        A1_gum_abl_g(:,3*(k-1)+1)=abs((I_g(1,l)+I_a(1,k))^( -1) ./...
            R_g(1,l)-I_g(1,l).*(I_g(1,l)+I_a(1,k)).^(-2)./R_g(1,l));
        A1_gum_abl_a(:,3*(k-1)+1)=abs(-I_g(1,l)*(I_g(1,l)+I_a(1,k)).^...
            (-2)./R_a(1,k));

        Fehler_gum(:,3*(k-1)+1)=A1_gum_abl_g(:,3*(k-1)+1).*...
            A1_gum_g(l)+A1_gum_abl_a(:,3*(k-1)+1).*A1_gum_a(k);
    end
end

%
%-----
%Ausschliessen von nicht ausgewaehlten Reflexen und Berechnung des Mittelwerts
Norm=6;
if L_ag(2)==0 | L_ag(1)==0
    V(:,1)=0;
    Fehler_gum(:,1)=0;
    Norm=Norm-1;
end
if L_ag(2)==0 | L_ag(3)==0
    V(:,2)=0;
    Fehler_gum(:,2)=0;
    Norm=Norm-1;
end
if L_ag(2)==0 | L_ag(5)==0
    V(:,3)=0;
    Fehler_gum(:,3)=0;
    Norm=Norm-1;
end
if L_ag(4)==0 | L_ag(1)==0
    V(:,4)=0;
    Fehler_gum(:,4)=0;
    Norm=Norm-1;
end
if L_ag(4)==0 | L_ag(3)==0
    V(:,5)=0;
    Fehler_gum(:,5)=0;
    Norm=Norm-1;
end
end

```

```

if L_ag(4)==0 | L_ag(5)==0
    V(:,6)=0;
    Fehler_gum(:,6)=0;
    Norm=Norm-1;
end

%
%Mittelwert
V(:,7)=sum(V,2)/Norm;
%Standardabweichung Mittelwert
V_mittel_fehler=zeros(1,7);
for k=1:6
    if V(1,k)~= 0
        V_mittel_fehler(1,k)=V(1,k)-V(1,7);
    end
end
Standardabweich=sqrt(1/(Norm-1)*sum((V_mittel_fehler).^2));

%Gesamtunsicherheit GUM
Fehler_gum(:,7)=sum(Fehler_gum,2)/Norm;

%Unsicherheit Monte Carlo

%Mittelwerte für Monte Carlo
V_mittel=sum(V,1)/u;
%Fehler einzelner Wiederholungen
V_fehler=zeros(u,7);
for k=1:u
    V_fehler(k,:)=V(k,:)-V_mittel;
end
%Standardabweichung Monte Carlo
V_abw=sqrt(1/(u-1)*sum(V_fehler.^2,1));

%
%Plotten der Messdaten
f1=figure;
f1_pos=get(f1,'Position');
set(f1,'Position',[f1_pos(1)-75+positionen,f1_pos(2)+50+positionen,1500,600])
set(gcf,'name','Plot der Messdaten','numbertitle','off');

plot(S(:,1),S(:,2),'k-');

```

```

hold on

plot(S(:,1),back,'r-.');
line1_1=line([n_neu(1) n_neu(1)],get(gca,'ylim'));
line2_1=line([n_neu(2) n_neu(2)],get(gca,'ylim'));
line3_1=line([n_neu(3) n_neu(3)],get(gca,'ylim'));
line4_1=line([n_neu(4) n_neu(4)],get(gca,'ylim'));
line5_1=line([n_neu(5) n_neu(5)],get(gca,'ylim'));
line1=line([S(pos_reflmax(1),1) S(pos_reflmax(1),1)],get(gca,'ylim'));
line1_2=line([m_neu(1) m_neu(1)],get(gca,'ylim'));
line2_2=line([m_neu(2) m_neu(2)],get(gca,'ylim'));
line3_2=line([m_neu(3) m_neu(3)],get(gca,'ylim'));
line4_2=line([m_neu(4) m_neu(4)],get(gca,'ylim'));
line5_2=line([m_neu(5) m_neu(5)],get(gca,'ylim'));
line2=line([S(pos_reflmax(2),1) S(pos_reflmax(2),1)],get(gca,'ylim'));
line3=line([S(pos_reflmax(3),1) S(pos_reflmax(3),1)],get(gca,'ylim'));
line4=line([S(pos_reflmax(4),1) S(pos_reflmax(4),1)],get(gca,'ylim'));
line5=line([S(pos_reflmax(5),1) S(pos_reflmax(5),1)],get(gca,'ylim'));
set(line1_1,'color','g');
set(line1_2,'color','g');
set(line2_1,'color','b');
set(line2_2,'color','b');
set(line3_1,'color','c');
set(line3_2,'color','c');
set(line4_1,'color','m');
set(line4_2,'color','m');
set(line5_1,'color','r');
set(line5_2,'color','r');
set(line1,'linestyle','-');
set(line2,'linestyle','-');
set(line3,'linestyle','-');
set(line4,'linestyle','-');
set(line5,'linestyle','-');
legend('Messdaten', 'g(200)', 'a(200)', ...
      'g(220)', 'a(211)', 'g(311)', 'Maxima', 'location', 'eastoutside')
xlim([S(1,1) S(end,1)]);

ax=gca;

title('Messdaten')
xlabel('Reflexionswinkel / Grad');
ylabel('Intensitaet');

```

```

set(gca, 'fontsize', 12, 'linewidth', 1);

set(gcf, 'Paperposition', [0 0 11 6]);
if bilder==1
saveas(gcf, 'Ausgabe/Stammdaten', 'png')
end
f1_pos=get(f1, 'Position');
set(f1, 'Position', [f1_pos(1)-75+positionen, f1_pos(2)+50+positionen, 1500, 600])
set(gcf, 'name', 'Plot der Messdaten', 'numbertitle', 'off');

f3=figure;
f3_pos=get(f3, 'Position');
set(f3, 'Position', [f3_pos(1)-50+positionen, f3_pos(2)+positionen, 1500, 600])
set(gcf, 'name', 'Plot des Fits', 'numbertitle', 'off');
%Plotten Fit
plot(S(:,1), uu, 'k');
hold on
plot(S(:,1), aa(:,1), 'r-.');
plot(S(:,1), aa(:,2), 'g-.');
plot(S(:,1), aa(:,3), 'b-.');
plot(S(:,1), aa(:,4), 'm-.');
plot(S(:,1), aa(:,5), 'c-.');
hold on
line1_1=line([n_neu(1) n_neu(1)], get(gca, 'ylim'));
line2_1=line([n_neu(2) n_neu(2)], get(gca, 'ylim'));
line3_1=line([n_neu(3) n_neu(3)], get(gca, 'ylim'));
line4_1=line([n_neu(4) n_neu(4)], get(gca, 'ylim'));
line5_1=line([n_neu(5) n_neu(5)], get(gca, 'ylim'));
line1=line([S(pos_reflmax(1), 1) S(pos_reflmax(1), 1)], get(gca, 'ylim'));
line2=line([S(pos_reflmax(2), 1) S(pos_reflmax(2), 1)], get(gca, 'ylim'));
line3=line([S(pos_reflmax(3), 1) S(pos_reflmax(3), 1)], get(gca, 'ylim'));
line4=line([S(pos_reflmax(4), 1) S(pos_reflmax(4), 1)], get(gca, 'ylim'));
line5=line([S(pos_reflmax(5), 1) S(pos_reflmax(5), 1)], get(gca, 'ylim'));
line1_2=line([m_neu(1) m_neu(1)], get(gca, 'ylim'));
line2_2=line([m_neu(2) m_neu(2)], get(gca, 'ylim'));
line3_2=line([m_neu(3) m_neu(3)], get(gca, 'ylim'));
line4_2=line([m_neu(4) m_neu(4)], get(gca, 'ylim'));
line5_2=line([m_neu(5) m_neu(5)], get(gca, 'ylim'));
set(line1, 'linestyle', '-.');
set(line2, 'linestyle', '-.');
set(line3, 'linestyle', '-.');
set(line4, 'linestyle', '-.');
set(line5, 'linestyle', '-.');
```

```

set(line1_1,'color','g');
set(line1_2,'color','g');
set(line2_1,'color','b');
set(line2_2,'color','b');
set(line3_1,'color','c');
set(line3_2,'color','c');
set(line4_1,'color','m');
set(line4_2,'color','m');
set(line5_1,'color','r');
set(line5_2,'color','r');
legend('Savitzky Golay Fit', 'Untergrund', ...
      '33% Fehler 1.Art', ...
      '25% Fehler 1.Art', '15% Fehler 1.Art', '10% Fehler 1.Art', ...
      'Gamma(200)', 'Alpha(200)', 'Gamma(220)', 'Alpha(211)', 'Gamma(311)', ...
      'Maxima', 'location', 'eastoutside')
ax=gca;
xlim([S(1,1) S(end,1)]);

title('Geglaettete der Messdaten')
xlabel('Reflexionswinkel / Grad');
ylabel('Intensitaet');
set(gca, 'fontsize', 12, 'linewidth', 1);

set(gcf, 'Paperposition', [0 0 11 6]);
if bilder==1
saveas(gcf, 'Ausgabe/Fit', 'png')
end
f3_pos=get(f3, 'Position');
set(f3, 'Position', [f3_pos(1)-50+positionen, f3_pos(2)+positionen, 1500, 600])
set(gcf, 'name', 'Plot des Fits', 'numbertitle', 'off');

%Plotte Verhaeltnisse
f4=figure;
f4_pos=get(f4, 'Position');
set(f4, 'Position', [f4_pos(1)-25+positionen, f4_pos(2)-50+positionen, 700, 600])
set(gcf, 'name', 'Plot der Verhaeltnisse', 'numbertitle', 'off');
title('Verhaeltnisse der Reflexe von gleichen Phasen')
xlabel(' ')
ylabel('Verhaeltnis')
ylim([0 3])

```

```

set(gca, 'XTickLabel', {' ', 'g(200)/g(220)', ...
    'g(200)/g(311)', 'g(220)/g(311)', 'a(200)/a(211)'});

hold on
bar1=bar([I_g12, I_g13, I_g23, I_a12]);
set(bar1, 'facecolor', [0.9,0.9,0.9]);
bar2=bar([R_g12 R_g13 R_g23 R_a12],0.5, 'w');

errorbar(1:4, [R_g12 R_g13 R_g23 R_a12], ...
    [d5R_g12 d5R_g13 d5R_g23 d5R_a12], 'bx')
errorbar(1:4, [R_g12 R_g13 R_g23 R_a12], ...
    [d10R_g12 d10R_g13 d10R_g23 d10R_a12], 'rx')
errorbar(1:4, [R_g12 R_g13 R_g23 R_a12], ...
    [d15R_g12 d15R_g13 d15R_g23 d15R_a12], 'kx')

legend('Verhaeltnisse der gem. Reflexe', 'Verhaeltnisse der R Werte', ...
    '5% Abw. der gem. Reflexe von R Werten', ...
    '10% Abw. der gem. Reflexe von R Werten', ...
    '15% Abw. der gem. Reflexe von R Werten', 'Location', 'southoutside')

set(gca, 'fontsize', 12, 'linewidth', 1);
set(gcf, 'Paperposition', [0 0 11 6]);
if bilder==1
saveas(gcf, 'Ausgabe/Verhaeltnisse', 'png')
end
f4_pos=get(f4, 'Position');
set(f4, 'Position', [f4_pos(1)-25+positionen, f4_pos(2)-50+positionen, 700, 600])
set(gcf, 'name', 'Plot der Verhaeltnisse', 'numbertitle', 'off');

%Plotte Austenitanteil
f2=figure;
f2_pos=get(f2, 'Position');
set(f2, 'Position', [f2_pos(1)+positionen, f2_pos(2)-100+positionen, 1100, 600])
set(gcf, 'name', 'Plot des Austenitanteils', 'numbertitle', 'off');
ylabel('Austenitgehalt / %')
xlabel(' ')
title('Plot des Austenitanteils')
hold on
grid on
bar2=bar(V(1,:) * 100, 'facecolor', [0.9,0.9,0.9]);

```

```

ax=gca;

set(ax,'xtick',1:7)

set(gca,'XTickLabel',{ 'g(200)/a(200)',...
    'g(220)/a(200)', 'g(311)/a(200)',...
    'g(200)/a(211)', 'g(220)/a(211)',...
    'g(311)/a(211)', 'Mittelwert' });
V_abw_plot=[V_abw(1:6),V_abw(end)+Standardabweich];
Fehler_gum_plot=[Fehler_gum(1:6),Fehler_gum(end)+Standardabweich];
if mcm_zeigen==1 && gum_zeigen==1
errorbar(1:7,V(1,:)*100,V_abw_plot*100,'bx');
errorbar(1:7,V(1,:)*100,Fehler_gum_plot*100,'rx');

errorbar(1:7,V(1,:)*100,[0,0,0,0,0,0,Standardabweich*100],'kx');
legend('Austenitgehalt',...
    'Uns. nach MCM',...
    'Uns. nach GUM', 'Std.abw.',...
    'Location','southoutside')
elseif mcm_zeigen==1 && gum_zeigen==0
errorbar(1:7,V(1,:)*100,V_abw_plot*100,'bx');

errorbar(1:7,V(1,:)*100,[0,0,0,0,0,0,Standardabweich*100],'kx');
legend('Austenitgehalt',...
    'Uns. nach MCM',...
    'Std.abw.',...
    'Location','southoutside')
elseif mcm_zeigen==0 && gum_zeigen==1
errorbar(1:7,V(1,:)*100,Fehler_gum_plot*100,'rx');

errorbar(1:7,V(1,:)*100,[0,0,0,0,0,0,Standardabweich*100],'kx');
legend('Austenitgehalt',...
    'Uns. nach GUM','Std.abw.',...
    'Location','southoutside')
elseif mcm_zeigen==0 && gum_zeigen==0
errorbar(1:7,V(1,:)*100,[0,0,0,0,0,0,Standardabweich*100],'kx');
legend('Austenitgehalt',...
    'Standardabweichung des Mittelwerts',...
    'Location','southoutside')
end

set(gca, 'fontsize', 12, 'linewidth', 1);

```

```

set(gcf,'Paperposition',[0 0 11 6]);
if bilder==1
saveas(gcf,'Ausgabe/Austenitanteil','png')
end
f2_pos=get(f2,'Position');
set(f2,'Position',[f2_pos(1)+positionen,f2_pos(2)-100+positionen,1100,600])
set(gcf,'name','Plot des Austenitanteils','numbertitle','off');

Austenitanteil=V(1,:)*100
Unsicherheit_MonteCarlo=V_abw*100
Unsicherheit_GUM=Fehler_gum*100
Standardabweichung_Kombinationen=Standardabweich*100

%Tabellen erstellen und speichern

Reflexnamen={'g(200)';'a(200)';'g(220)';'a(211)';'g(311)'};
Linke_Reflexgrenzen=n_neu
Rechte_Reflexgrenzen=m_neu
Reflexgrenzen=[n_neu.',m_neu.'];

csvwrite('Ausgabe/Reflexgrenzen.csv',Reflexgrenzen);
Reflexe={'g(200)/a(200)';'g(220)/a(200)';'g(311)/a(200)';'g(200)/a(211)';...
'g(220)/a(211)';'g(311)/a(211)';'Mittelwert'};
csvwrite('Ausgabe/Austenitgehalt.csv',[ (V(1,:)*100).',...
(Fehler_gum_plot*100).',(V_abw_plot*100).')];

```