

Montanuniversität Leoben

# Rückumgewandelter Austenit in Maraging Stählen



Die vorliegende Arbeit wurde am Department Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanuniversität Leoben in Kooperation mit Böhler Edelstahl GmbH durchgeführt.

**Leoben, September 2009**

**Eidesstattliche Erklärung:**

Ich erkläre an Eides statt, die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angeführten Literatur erstellt zu haben.

Leoben, September 2009

(Matthias Nöhner)

## Danksagung

Zunächst möchte ich Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Clemens, Vorstand des Departments Metallkunde und Werkstoffprüfung danken, dass er meine Arbeit an seinem Institut ermöglicht hat. Im weiteren möchte ich mich für die Begutachtung der vorliegenden Diplomarbeit bedanken.

Ein besonderer Dank gilt meinen Betreuern Herrn Dipl.-Ing. Dr. mont Harald Leitner und Herrn Dipl.-Ing. Ronald Schnitzer für die Übertragung dieser Arbeit. Meinen speziellen Dank möchte ich Herrn Dipl.-Ing Ronald Schnitzer aussprechen, der mir jederzeit fachlich zur Seite stand und für alle Probleme ein offenes Ohr hatte.

Ein Dankeschön auch an alle Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Departments für Metallkunde und Werkstoffprüfung, die mir bei den Versuchdurchführungen geholfen haben. Im Besonderen möchte ich Herrn Dipl.-Ing Rainer Hochfellner für die Unterstützung bei der Aufnahme der TEM-Bilder danken.

Meinen Eltern möchte ich für die Ermöglichung dieses Studiums danken, sowie meinen Großeltern und Freunden, dass sie mich auf meinem Weg immer unterstützt haben.



<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>GESCHICHTLICHE ENTWICKLUNG DER MARAGING STÄHLE</b> .....	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>THEORETISCHE GRUNDLAGEN</b> .....	<b>6</b>
3.1	Wirkungsweise von Legierungselementen in Maraging Stählen.....	6
3.2	Wärmebehandlung von Maraging Stählen.....	9
3.2.1	Gefügeentwicklung beim Lösungsglühen.....	9
3.2.2	Gefügeentwicklung bei der Auslagerung.....	11
3.3	Rückumgewandelter Austenit in Maraging Stählen .....	15
3.4	Mechanische Eigenschaften von Maraging Stählen .....	19
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTELLES</b> .....	<b>22</b>
4.1	Untersuchte Legierung .....	22
4.2	Angewendete Wärmebehandlungen .....	23
4.3	XRD-Messungen .....	24
4.3.1	Messtechnik und Probenvorbereitung .....	24
4.4	Transmissionselektronenmikroskop und Energiedispersive Röntgenspektroskopie.....	29
4.4.1	Messtechnik TEM.....	29
4.4.2	Probenpräparation .....	30
4.4.3	Messtechnik EDX.....	31
<b>5</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b> .....	<b>33</b>
5.1	Transmissionselektronenmikroskop und Energiedispersive Röntgenspektroskopie.....	33
5.1.1	Lösungsgeglühter Zustand .....	34
5.1.2	Zustand nach einer Auslagerung bei 575°C für 3 Stunden .....	36
5.1.3	Zustand nach einer Auslagerung bei 575°C für 5 Stunden .....	38
5.1.4	Zustand nach einer Auslagerung bei 575°C für 10 Stunden .....	41
5.1.5	Zustand nach einer Auslagerung bei 575°C für 100 Stunden.....	44
5.1.6	Vergleich der verschiedenen Zustände .....	50
5.1.7	Vergleich der Ergebnisse mit Atomsondenmessungen .....	54
5.2	Bestimmung der Aktivierungsenergie der RA Bildung .....	58
5.3	Theorie zur Bildung des RA.....	62
5.4	Empirische Wachstumsgleichung des Phasenanteils des RA.....	63

<b>5.5</b>	<b>Untersuchung zum Phasenanteil des Restaustenits durch Variation der Lösungsglühtemperatur.....</b>	<b>65</b>
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>67</b>

## Abkürzungsverzeichnis

$\alpha$	Martensit
$\gamma$	Austenit
$\lambda$	Wellenlänge der Röntgenstrahlung in Å
$\vartheta$	Beugungswinkel des Strahles an der Probe
$v$	Wachstumsrate
$\theta$	Beugungswinkel
$A_{(hkl)}$	Fläche unter dem Peak
at. %	Atomprozent
$C_{\beta}$	Konzentration von Ni im RA
$C_r$	Konzentration von Ni in der Matrix
$C_0$	Konzentration des Ni nach dem Lösungsglühen
D	Diffusionskonstante
$e^{-M}$	Temperaturfaktor
E-Modul	Elastizitätsmodul
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
$f_j$	Atomfaktor des Atoms j in der Elementarzelle
$F_{(hkl)}$	Strukturamplitude
k	Schnittpunkt der Geraden mit der y-Achse
kfz	kubisch flächenzentriert
krz	kubisch raumzentriert
H	Flächenhäufigkeitsfaktor
HB	Härte nach Brinell
HRC	Härte nach Rockwell
hkl	Millerindizes
I	Intensität des Strahles der durch die Probe geht
$I_0$	Intensitäts mit der der Strahl auf die Probe fällt
$I_1$	Intensität des gebeugten Strahles
K-S-Orientierungsbeziehung	Kurdjumov-Sachs-Orientierung

L	Lorentzfaktor
m. %	Massenprozent
$M_f$	Martensitfinishtemperatur
$M_s$	Martensitstarttemperatur
n	Steigung der Geraden
N-W-Orientierungsbeziehung	Nishiyama-Wassermann-Orientierung
P	Polarisationsfaktor
PH	precipitation hardening
Q	Aktivierungsenergie
r	halbe Austenitlamellenbreite
R	Allgemeine Gaskonstante
$R_{(hkl)}$	Intensitätsfaktor
RA	rückumgewandelter Austenit
%RA	prozentueller Gefügeanteil an RA
t	Auslagerungszeit [s]
T	Temperatur [°C]
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
V	Volumen der Elementarzelle in $m^3$
vol%	Volumsprozent
WDX	Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie
$x_j, y_j, z_j$	Gitterkoordination des Atoms j in der Elementarzelle
XRD	Röntgenbeugung



# 1 Einleitung

Für Hochleistungsanforderungen werden Werkstoffe entwickelt und eingesetzt, die hohe Festigkeitswerte bei gleichzeitig guten Zähigkeitseigenschaften besitzen. Als Gütekriterium für Werkstoffe wird häufig das Produkt aus Zugfestigkeit und Bruchdehnung herangezogen, welches bei Maraging Stählen verglichen mit anderen Werkstoffklassen sehr hoch ist. Der Name „Maraging“ setzt sich aus „martensite“ und „age-hardening“ zusammen. Durch den zunehmenden Markt in der Flugzeugbranche und der Werkzeugindustrie werden immer mehr und bessere Maraging Stähle entwickelt. Im Zuge dieser Entwicklung kommt es in der Forschung nicht nur zur Untersuchung von neuen Legierungen, sondern auch zur Untersuchung der zugrundeliegenden Mechanismen, die für die guten Eigenschaften verantwortlich sind.

Maraging Stähle weisen ein hohes Potential für den Einsatz als Werkstoff für Kunststoffformen auf, da sie ihre Festigkeit, verglichen mit anderen hochfesten Stählen, nicht durch Karbide, sondern durch die Ausscheidung nanometergroßer intermetallischer Phasen erzielen. Diese beeinflussen im Vergleich zu Karbiden die Polierbarkeit der Kunststoffformen, die für die Oberflächengüte der Kunststoffherzeugnisse von Bedeutung sind, nicht negativ.

Maraging Stähle sind martensitischhärtende, kohlenstoffarme, hochlegierte, korrosionsbeständige Stähle, deren Zusammensetzung und Legierungselementeanteile je nach Anwendungsanforderungen sehr unterschiedlich sein kann. Aufgrund dieser unterschiedlichen Legierungselemente und der unterschiedlichen Legierungselementenanteile ist es wichtig, zu ermitteln, welche Auswirkungen diese im Stahl haben. Durch Verständnis der Auswirkungen der Legierungselemente auf die Phasen im Stahl und damit auf die Eigenschaften, die sich daraus ergeben, können die Elemente gezielt eingesetzt werden, um optimale Eigenschaften zu schaffen.

Projektpartner der vorliegenden Arbeit ist die Firma Böhler Edelstahl GmbH, die an der Entwicklung von Werkstoffen für Kunststoffformen arbeitet. Für die Entwicklung von Werkstoffen ist eine grundlegende Kenntnis der Mikrostruktur, deren Einfluss auf die Eigenschaften und der Gefügeentstehung erforderlich. Die Mikrostruktur von Maraging Stählen besteht aus einer martensitischen Matrix, in der sich beim Auslagern intermetallische Ausscheidungen bilden, die für die Härtesteigerung verantwortlich sind. Es können sich aber weitere Phasen bilden, wie z.B. Restaustenit,  $\delta$ -Ferrit und rückumgewandelter Austenit (RA). Der Phasenanteil des

RA beeinflusst maßgeblich die Zähigkeit von Maraging Stählen. Der Bildungsprozess des RA wird in der Literatur häufig kontroversiell diskutiert.

Morphologie, Größe, Orientierung und chemische Zusammensetzung von rückumgewandelten Austenit sind hauptsächlich in Co haltigen Maraging Stählen bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit soll auf den rückumgewandelte Austenit eingegangen werden, der sich in einem Co-freien Maraging Stahl bildet. Der Stahl der dabei verwendet wird, ist ein PH 13-8 Mo Maraging Stahl. Die Untersuchungen umfassen die auftretende Morphologie, die Größe, die chemische Zusammensetzung, die Orientierung zur Matrix und den Bildungsprozess des RA. Um die Gefügeentstehung und –veränderung während des Auslagerns zu erfassen, wurden diese Untersuchungen an unterschiedlich lang ausgelagerten Proben durchgeführt. Zur Ermittlung des Mechanismus, der für die Bildung des RA verantwortlich ist, wurde ein Arrhenius-Plot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des RA erstellt. Die Untersuchungen der Morphologie, der Größe, der chemischen Zusammensetzung und der Orientierungsbeziehung zur Matrix erfolgten mittels TEM und EDX. Im Zuge dieser Messungen wurden auch die Ausscheidungen und die Matrix untersucht. Diese Ergebnisse werden mit Atomsondenmessungen, die von Dipl.-Ing. Ronald Schnitzer durchgeführt wurden, verglichen. Zusätzlich wird auch versucht, ein Wachstumsgesetz für die Größe des RA nach dem Auslagern zu finden sowie eine mathematische Beziehung für den Mengenanteil des RA in Abhängigkeit der Auslagerungszeiten und –temperatur zu erstellen. Ein weiterer Teil dieser Diplomarbeit ist die Untersuchung des Phasenanteils des Restaustenits nach unterschiedlichen Lösungsglühungen, um in der Folge gezieltere Wärmebehandlungen im industriellen Einsatz durchführen zu können.

## **2 Geschichtliche Entwicklung der Maraging Stähle**

Die Entwicklung von Maraging Stählen begann in den 40-iger Jahren des 20igsten Jahrhunderts durch Clarence Bieber (USA) mit der Arbeit an magnetischen Fe-Ni-Legierungen [1]. Er fand heraus, dass manche dieser Stähle durch Auslagern eine höhere Härte erlangten. In den 1950er Jahren wurden 25 Ni-Legierungen (die Zahl bezieht sich auf den Ni-Gehalt in Massenprozent) entwickelt. Diese enthielten einen geringen Gehalt an Ti und Al, um eine bessere Duktilität zu erreichen. Kurz darauf wurde eine 20 Ni-Legierung hergestellt, bei der nur noch eine Glühstufe notwendig war, um die gewünschte Härte zu erreichen. Im Vergleich dazu waren bei der 25 Ni-Legierung 2 Stufen notwendig: Die erste, um eine martensitische Matrix zu erhalten und die zweite, um die gewünschte Härte zu erlangen. Es bildete sich ein Stahl mit guter Festigkeit und Bruchzähigkeit für den Einsatz im Flugzeug- und Raketenbau. 1960 wurde entdeckt, dass sich durch Zugabe von Mo und Co die Festigkeit und die Zähigkeit gegenüber den 20 Ni- und 25 Ni-Legierungen stark verbessern ließ. Dies führte zur Entwicklung der ersten 18 Ni (200)-, 18 Ni (250)- und 18 Ni (300)-Legierungen. Die Zahl in der Klammer steht für die Streckgrenze in ksi (1 ksi entsprechen 6,895 MPa). Diese Stähle bestanden somit aus Fe-Ni-Co-Mo-Ti-Al. Aufgrund der Bedeutung dieser Stähle wurde sehr viel Forschung betrieben, um zu verstehen, wie es zu dieser Eigenschaftsverbesserung kommt. Es wurden die Mechanismen untersucht, die dahinter stecken, und versucht, dieses Wissen für die Prozessführung zu verwenden. Im Zug dessen wurden 18 Ni (350)- und 18 Ni (400-500) Legierungen entwickelt. In den 60er Jahren kristallisierte sich der Markt heraus, in dem diese Stähle vorzugsweise Anwendung fanden. Zum Einen im Flugzeugbau und beim Militär, zum Anderen im Werkzeugbau. Ab den 70er Jahren reduzierte sich die Forschung und Entwicklung der Maraging Stähle. Die Entwicklung erfolgte größtenteils in Russland und Japan. Die Produktion richtete sich nach der Nachfrage der Militär- und Flugzeugindustrie. Zu einem großen Umbruch, und damit zu neuen Aufgaben für Forschung und Entwicklung, kam es 1980, als sich der Co-Preis schlagartig erhöhte. Die Entwicklung ging zu den so genannten PH-Stählen (PH = precipitation hardening). Diese weisen einen hohen Cr-Gehalt aufweisen, um die Korrosionsbeständigkeit zu erreichen und einen niedrigeren Ni-Gehalt als die Stähle zuvor. Auf Co wird bei dieser Variante vollkommen verzichtet [2, 3]. Die derzeit am Markt erhältlichen Maraging Stähle sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

**Tabelle 2.1.** Chemische Zusammensetzung der derzeit am Markt erhältliche Maraging Stähle in m.%.

	C	Ni	Cr	Mo	Co	Cu	Mn	Al	Ti	Si	Nb
15-5PH	0,07	3,5-5,5	14-15,5	0,5	-	2,5-4,5	1	-	-	1	-
17-4PH	0,07	3,0-5,0	15-17,5	-	-	3,0-5,0	1	-	-	1	-
17-7PH	0,09	6,5-7,75	16-18	-	-	-	1	0,75-1,5	-	1	-
13-8PH	0,05	7,5-8,5	12,25-13,25	2-2,5	-	-	0,1	0,9-1,35	0,04	0,1	-
Corrax	0,03	9,2	12	1,4	-	-	0,3	1,6	-	0,3	-
Maraging 250	0,03	17-19	0,5	4,6-5,2	7-8,5	0,5	0,1	0,05-0,15	0,3-0,5	0,1	-
Maraging 300	0,03	18-19	0,5	4,6-5,2	8,5-9,5	0,5	0,1	-	0,5-0,8	0,1	-
Maraging 350	0,03	18-19	0,5	4,6-5,2	11,5-12,5	0,5	0,1	0,05-0,15	1,3-1,6	0,1	-
Ultrafort	0,03	8,5-11	8,5-10,5	4,5-5,5	-	-	0,3	-	0,5-1	0,3	-
Vasco Max C-200	0,03	18,5	-	3,25	8,5	-	0,1	0,1	0,2	0,1	-
Vasco Max C-250	0,03	18,5	-	4,8	7,5	-	0,1	0,1	0,4	0,1	-
Vasco Max C-300	0,03	18,5	-	4,8	9	-	0,1	0,1	0,6	0,1	-
Vasco Max C-350	0,03	18,5	-	4,8	12	-	0,1	0,1	1,4	0,1	-
Nanoflex	0,02	9	12	4	-	2	0,5	0,4	0,9	0,5	-
9RU10	0,08	7,5	16,5	-	-	-	0,9	1	-	0,5	-
Durinox	0,03	8,5-11	8,5-10,5	4,5-5,5	-	-	0,3	-	0,5-1	0,3	-
Durnico	0,03	17-19	-	4,5-5,5	8,0-10,0	-	0,1	0,05-0,15	0,5-0,8	0,1	-
W720	0,005	18,5	-	5	9	-	0,1	0,1	0,7	0,05	-
15-7PH	0,09	6,5-7,75	14-16	2,0-3,0	-	-	1	0,75-1,5	-	1	-
Exell 17-4PH	0,04	4,5	15,5	0,25	-	4	0,75	-	-	0,3	-
Exell 15-5PH	0,04	4,8	15,2	0,25	-	3,7	0,7	-	-	0,3	-
SUS 630	0,02	3,9	16	-	-	3,8	0,8	-	-	0,8	0,2
NSSHT 1770 M	0,04	7	13,8	0,8	-	0,7	-	-	0,3	1,5	-
Custom 450	0,035	6,5	14,9	0,8	-	1,5	-	-	-	-	0,75
Custom 465	0,02	10,8	11-12,5	0,75-1,2	-	-	-	-	1,5-1,8	-	-
Almat 362	0,03	6,5	14,5	-	-	-	-	-	0,8	-	-

**Tabelle 2.2.** Fortsetzung Chemische Zusammensetzung der derzeit am Markt erhältliche Maraging Stähle in m.%.  
erhältliche Maraging Stähle in m.%.

	<b>C</b>	<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>	<b>Co</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>Al</b>	<b>Ti</b>	<b>Si</b>	<b>Nb</b>
AM363	0,05	4,5	11,5	-	-	-	-	-	0,4	-	-
C455		7,9	12,3	0,3	-	1,8	-	0,14	1,3	0,18	-
1RK91	0,05	8,63	12,82	2,32	-	1,74	0,28	0,69	1,16	0,26	-
Marval X12	0,01	9,05	12,15	2,03	-	-	0,03	0,7	0,35	0,05	-
AISI 304 L	0,03	9,5	18,55	-	-	-	1,8	0,06	-	0,54	-

### **3 Theoretische Grundlagen**

In den folgenden Kapiteln wird näher auf die Phasen eingegangen, die sich bei der Wärmebehandlung von Maraging-Stählen bilden. Im Weiteren wird auch auf die Legierungselemente eingegangen, die bei diesen Stahltypen verwendet werden und welchen Einfluss sie auf die Phasen und Eigenschaften haben.

#### **3.1 Wirkungsweise von Legierungselementen in Maraging Stählen**

Maraging Stähle sind hochlegierte Stähle, bei deren Legierungszusammensetzung darauf geachtet werden muss, welche Eigenschaften die einzelnen Elemente besitzen und wie sie sich gegenseitig beeinflussen. Es sind hier die wichtigsten Legierungselemente und ihre Eigenschaften in Maraging Stählen angeführt.

**Kohlenstoff (C)** ist ein  $\gamma$ -Stabilisator. Bei martensitaushärtenden Stählen wird der C-Gehalt mit ca. 0.01 bis 0.05 m.% so niedrig wie möglich gehalten. C bleibt gelöst in der Matrix oder bildet Karbide mit dem stärkst vorhandenen Karbidbildner. Bleibt C in der Matrix, wird die Lösungsglüh Temperatur erhöht und erschwert damit die Bearbeitbarkeit. Kommt es zwischen Cr und C zur Bildung von Karbiden werden die Korrosionsbeständigkeit und die Schweißbarkeit verschlechtert [4].

**Chrom (Cr)** gehört zu den  $\alpha$ -Stabilisatoren und wird dazugegeben, um die Korrosionsbeständigkeit zu verbessern. Es wird ein Cr-Gehalt von mindestens 12 m.% benötigt, um über der Resistenzgrenze zu liegen. Wenn der Restkohlenstoff sich mit Chrom verbindet, kommt es bevorzugt zur Bildung von Karbiden im Korngrenzenbereich. Damit wird die Resistenzgrenze in diesen Bereichen unterschritten und es kann zu lokaler Korrosion kommen. Liegt zu viel Chrom in der Matrix vor, kommt es zur Bildung der Sigma-Phase während der Auslagerung und dadurch zur Versprödung. Diese wird weiters durch die Elemente Mo, Si, Nb und Ti begünstigt [4].

**Nickel (Ni)** ist ein starker  $\gamma$ -Stabilisator. Im Fall von Maraging Stählen wird aufgrund des geringen C-Gehaltes bei der Abkühlung von der Lösungsglüh Temperatur Nickelmartensit gebildet, welcher kubisch raumzentriert vorliegt. Nickel ist

weitere wichtig, da es mit sehr vielen Elementen intermetallische Phasen bildet. Weiters wird durch Mischkristallbildung die Härte des Lösungsglühzustandes erhöht [4, 5].

**Aluminium (Al)** ist ein  $\alpha$ -Stabilisator und ein mittelmäßig aushärtendes Element. In Maraging Stählen ist Al für die Härte sehr wichtig, da es für die Ausscheidung von intermetallischen Phasen von hoher Bedeutung ist. Beim Vorliegen von Stickstoff bildet Aluminium Nitride [4].

**Titan (Ti)** gehört zu den  $\alpha$ -Stabilisatoren. Es ist eines der stärksten aushärtenden Elemente. Mit Eisen bildet es  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  und mit Nickel die  $\eta\text{-Ni}_3\text{Ti}$ -Phase. Titan wird auch dazu verwendet, den restlichen C abzubinden, da es ein stärkerer Karbidbildner als Cr ist und dadurch die oben erwähnte Resistenzgrenze nicht unterschritten wird [2, 4, 6].

**Molybdän (Mo)** ist ein weiterer  $\alpha$ -Stabilisator. In Kombination mit Kobalt kommt es zu einem Härteanstieg. Bei einem Gehalt von 1-2 m.% wird die Kerbschlagzähigkeit verbessert. Ist der Gehalt zu hoch, können Seigerungen entstehen, die die Zähigkeitseigenschaften verschlechtern. Mo verzögert auch das Wachstum von  $\text{Ni}_3(\text{Ti,Al})$ -Ausscheidungen [2, 4, 7-9].

**Kobalt (Co)** gehört zu den  $\gamma$ -Stabilisatoren. In martensitaushärtenden Stählen wird durch Kobalt die Löslichkeit von Molybdän herabgesetzt, wodurch Molybdän zur Ausscheidung gedrängt wird. Die Kombination von Molybdän und Kobalt führt zu einer stärkeren Aushärtung, als wenn beide Elemente allein zulegiert wären. Kobalt bildet keine intermetallischen Phasen, sondern bleibt in der Matrix gelöst. Beim Vorhandensein von Restaustenit kann Kobalt hinzugegeben werden, weil es die Martensitstarttemperatur erhöht [2, 4, 10].

**Vanadium (V)** ist ein  $\alpha$ -Stabilisator und ein mittelmäßig aushärtendes Element und wird in Maraging Stählen in seltenen Fällen zur Ausscheidungsbildung eingesetzt [4].

**Kupfer (Cu)** bildet keine Verbindung mit anderen Elementen sondern liegt elementar vor, es bildet in Maraging Stählen Ausscheidungen mit der 9R Struktur. Die Cu-Cluster dienen als Keimstelle für Ausscheidungen. Es ist ein schwach aushärtendes Element. Ein großer Nachteil von Kupfer ist, dass er sich aus dem Stahl beim Recycling nicht entfernen lässt [4, 9, 11].

**Zirkon (Zr)** gehört zu den schwach aushärtenden Elementen [4].

**Niob (Nb)** ist ein starker Karbidbildner und wird daher hinzugegeben um den restlichen Kohlenstoff abzubinden. Diese NbC-Partikel scheiden sich bevorzugt an den Korngrenzen aus und wirken dem Kornwachstum beim Lösungsglühen entgegen. Das ist der Grund, warum Niob in Maraging Stählen als Kornstabilisator eingesetzt wird. Wichtig ist dabei, dass der C-Gehalt niedrig ist, sonst kommt es zur rascheren Vergrößerung der Partikel und die Wirkung als Kornstabilisator geht verloren. Niob wird aber auch als aushärtendes Element hinzugegeben [4].

**Wolfram (W)** dient zur  $\alpha$ -Stabilisierung und wird als aushärtendes Element zugegeben [4].

**Tantal (Ta)** gehört zu den  $\alpha$ -Stabilisatoren. Wie Titan bildet Tantal die  $\eta$ -Phase [2, 4].

**Silizium (Si)** ist ein  $\alpha$ -Stabilisator und wird im Stahl als Desoxidationsmittel beigegeben. In Verbindung mit Nickel bildet Silizium intermetallische Phasen. In martensitaushärtenden Stählen bildet sich eine Dreikomponentenphase, die G-Ni<sub>16</sub>Si<sub>7</sub>Ti<sub>6</sub> Phase [4, 12].

**Mangan (Mn)** ist einer der  $\gamma$ -Stabilisatoren. Mit Mangan bildet sich im Fe-Mn-System ein Manganmartensit und könnte somit den Nickelmartensit in Maraging Stählen ersetzen. Mangan ist jedoch ein schwächerer Austenitbildner und kann daher Nickel nur bedingt ersetzen, ohne dass es zur Bildung von  $\delta$ -Ferrit kommt. Mit Nickel bildet Mangan intermetallische Phasen [4, 13].

**Beryllium (Be)** ist ein stark aushärtendes Element und bereits geringe Gehalte führen zu einer großen Härtesteigerung. Aufgrund der hohen Toxizität wird dieses Element jedoch selten verwendet [4].

**Stickstoff (N)** gehört zu den  $\gamma$ -Stabilisatoren. Durch Stickstoff wird die Korrosionsbeständigkeit erhöht, jedoch kommt es zu einem Anstieg der Lösungsglühhärtigkeit. Bei Legierungen mit hohem Stickstoff-Gehalt können keine starken Nitridbildner verwendet werden, denn das aushärtende Element würde grobe Nitride bilden [4].



## 3.2 Wärmebehandlung von Maraging Stählen

Die Wärmebehandlung erfolgt bei Maraging Stählen in 2 Schritten (siehe Abbildung 3.1). Der erste Schritt ist das Lösungsglühen im  $\gamma$ -Gebiet, mit anschließender Abkühlung an Luft oder in Öl. Dadurch bildet sich weicher krz-Ni-Martensit, der eine hohe Versetzungsdichte aufweist. In diesem Zustand kann die Legierung leicht bearbeitet, und, falls erforderlich, kaltverformt werden. Beim zweiten Schritt handelt es sich um eine Auslagerung im  $\alpha$ -Gebiet bei unterschiedlichen Temperaturen, abhängig davon welche mechanischen Eigenschaften eingestellt werden sollen. Die Eigenschaften sind auch von den Wärmebehandlungszeiten abhängig. Der große Vorteil von Maraging Stählen ist, dass die Wärmebehandlung einfach durchzuführen ist und es dabei nur zu geringem Verzug kommt.

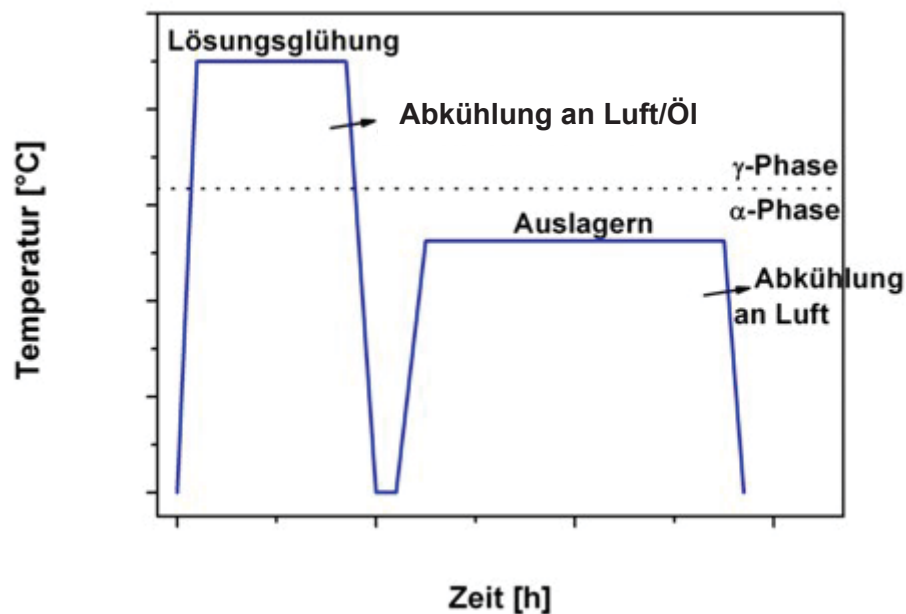


Abbildung 3.1 Wärmebehandlung von Maraging Stählen.

### 3.2.1 Gefügeentwicklung beim Lösungsglühen

Abhängig von der Lösungsglüh-temperatur und Legierungszusammensetzung kann es beim Lösungsglühen zu verschiedenen Phasen kommen. Nach dem Abschrecken entsteht Nickelmartensit, der eine hohe Versetzungsdichte aufweist, wobei teilweise auch Mikrozwillinge, die normalerweise nur in höher C-hältigen Martensit auftreten, in der Matrix zu finden sind. Der Nickelmartensit hat eine krz-Kristallstruktur und ist

nicht tetragonal verzerrt. Er ist lattenförmig angeordnet und die Breite der Latten liegt in einem Bereich von 100 bis 250 nm [6, 14, 15]. Weiters können Verunreinigungen wie S- und N-Ausscheidungen bewirken; in Ti-hältigen Legierungen kann es zum Beispiel zur Bildung von Ti(N,S)-Ausscheidungen kommen [12, 16, 17]. Abhängig von der Martensitstart- ( $M_s$ ) und Martensitfinish- ( $M_f$ ) Temperatur kommt es auch zum Entstehen von Restaustenit. Ist nach dem Lösungsglühen Restaustenit vorhanden, sinkt die Härte. Es gibt in der Literatur sehr viele empirische Formel zur Ermittlung von  $M_s$ , jedoch sind diese nur für eine bestimmte Legierung anwendbar. Für Legierungen mit geänderter Zusammensetzung sind diese nur als Abschätzung zu verwenden. Es können aber Aussagen darüber getroffen werden, welche Elemente  $M_s$  erhöhen oder erniedrigen.

Bei Maraging Stählen bewirken folgende Legierungselemente eine Erhöhung von  $M_s$  [14, 18]:

- Vanadium
- Titan
- Wolfram
- Kobalt
- Aluminium

Demgegenüber stehen [14, 18]:

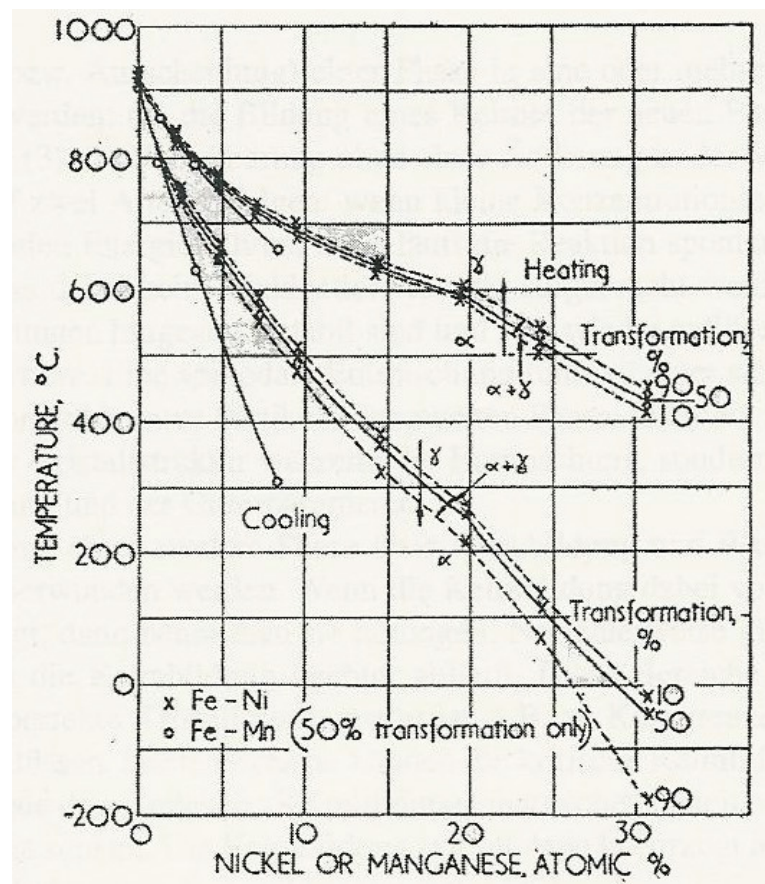
- Kohlenstoff
- Mangan
- Niob
- Chrom
- Nickel
- Kupfer
- Molybdän
- Silizium

die eine Reduzierung von  $M_s$  bewirken.

Bereits beim Lösungsglühen können, abhängig von der Temperatur und Legierungszusammensetzung, intermetallische Phasen entstehen. Diese bewirken eine Härtesteigerung im lösungsgeglühten Zustand. Für die Härtesteigerung nach dem Auslagern ist die Bildung von intermetallischen Phasen während der Lösungsglühung nachteilig, da Elemente abgebunden werden, die für die Ausscheidungshärtung wichtig sind [2, 19].

### 3.2.2 Gefügeentwicklung bei der Auslagerung

Die Auslagerungsglühung erfolgt unterhalb der  $\alpha$ - $\gamma$ -Umwandlungstemperatur. Ein Effekt, der bei Maraging Stählen auftritt ist, dass durch Legierungselemente, vor allem Ni und Mn, die Umwandlung von  $\gamma \rightarrow \alpha$  bei tieferen Temperaturen stattfindet als die  $\alpha \rightarrow \gamma$  Umwandlung. Je höher der Ni- oder Mn-Gehalt wird, desto größer ist die Temperaturdifferenz zwischen den Umwandlungstemperaturen (siehe Abbildung 3.2). Diese Umwandlungshysterese ermöglicht ein Auslagern in der martensitischen Matrix [2, 20]. Durch das Auslagern werden die erforderliche Festigkeit und Zähigkeit für die Anwendung eingestellt. In Abhängigkeit von der Auslagerungszeit und –temperatur sowie der Legierungszusammensetzung entstehen verschiedene Phasen und Phasenanteile während des Auslagerns. Es bilden sich intermetallische Ausscheidungen, die für die Festigkeit verantwortlich sind, und eventuell rückumgewandelter Austenit (RA), der die Zähigkeit des Materials verbessert.



**Abbildung 3.2.** Phasenumwandlungstemperaturen in Abhängigkeit vom Nickel- oder Mangan-Gehalt [21].

Charakteristisch für Maraging Stähle ist, dass sie einen sehr niedrigen Kohlenstoffgehalt aufweisen und ihre Festigkeit, verglichen mit anderen hochfesten, martensitischen Stählen, nicht durch die Ausscheidung feiner Karbide, sondern durch nanometergroße intermetallische Phasen erzielen. Durch die hohe Versetzungsdichte kommt es in der Matrix zur Bildung von feinverteilten Ausscheidungen. Diese können aber neben den Versetzungen auch an den Martensitlatten und den ehemaligen Austenitkorngrenzen entstehen. Die Zeit, die zur Bildung der Ausscheidungen benötigt wird sowie die Art der Ausscheidungen sind von den Legierungselementen und deren Menge abhängig.

In den Co-reichen Maraging Stählen bildet Co keine Ausscheidungen. Co unterstützt aber die Bildung von feinen Ausscheidungen durch das Herabsetzen der Löslichkeit von anderen Elementen in der Matrix, wie z.B. Mo. Die Legierungselemente Ti, Ni und Mo sind in diesen Stählen wichtig für die Ausscheidungsbildung. Cr wird bei den Co-Maraging-Varianten nicht als Legierungselement verwendet. He et al. [22] berichtete, dass es durch einen höheren Ni-Gehalt zu einer höheren Versetzungsdichte kommt. Weiters wird die Ausscheidungsdichte der  $Ni_3(Mo,Ti)$ -Ausscheidungen durch Ansteigen der Co- und Ti-Gehalte erhöht. Diese Ausscheidungen können sich bei einem 18%Ni (350) Maraging Stahl nicht nur in der Matrix bilden, sondern auch an den ehemaligen Austenitkorngrenzen und an den Martensitlatten. Farooque et al. [23] beschreibt die Bildung von  $\eta$ - $Ni_3Ti$ -Ausscheidungen in einem 18%Ni (350) Stahl. Zu Beginn der Bildung dienen Mo-reiche Cluster als Keimstelle für die Ausscheidungen, die zu Beginn somit sehr Mo-reich sind. Nach längeren Auslagerungszeiten verringert sich der Mo-Gehalt der  $\eta$ - $Ni_3Ti$ -Teilchen und durch Auflösung der  $Ni_3Ti$ -Ausscheidung bilden sich  $Fe_2Mo$ -Ausscheidungen [24]. Die Bildung von  $Fe_2Mo$  erfolgt nach Li et al. [25] erst bei längeren Auslagerungszeiten und simultan zur Bildung von rückumgewandeltem Austenit. Die  $\eta$ - $Ni_3Ti$ -Ausscheidungen sind stäbchenförmig und in der Matrix fein verteilt. Sie haben eine hexagonale Struktur und bilden mit der Matrix die Orientierungsbeziehung  $\{011\}_{\alpha}||\{0001\}_{\eta}$  und  $\langle 111 \rangle_{\alpha}||\langle 1120 \rangle_{\eta}$ . Nach Viswanathan et al. [26] haben die  $Ni_3(Mo,Ti)$ -Ausscheidungen in einem 18%Ni (350) Maraging Stahl nach einer Auslagerung bei 640°C und 2 h eine Länge von 130 nm und eine Breite von 16 nm. Die  $Fe_2Mo$ -Ausscheidungen haben eine globulare Morphologie und eine hexagonale Struktur [26, 27]. Rusanenko et al. [28] untersuchte eine Versuchslegierung aus Fe-Ni-Co-Mo-V, wobei zu erwähnen ist, dass V selten als Legierungselemente in Maraging Stählen eingesetzt wird. Bei dieser Legierung kommt es zu hexagonalen  $Ni_3(Mo,V)$ -Teilchen und  $Fe_2(Mo,V)$ -Laves Phasen. Die Größe dieser Teilchen ist ungefähr 20-50 nm.

Wie bereits erwähnt, gibt es neben den Co-hältigen Maraging-Varianten auch Legierungen die Co-frei sind. Bei diesen Varianten sind Ni, Cr, Mo, Cu, Al und Ti die Hauptlegierungselemente. 17-4 PH Maraging Stähle gehören zu den Co-freien Maraging Stählen, wobei Cu-reiche Ausscheidungen für die Festigkeitssteigerung verantwortlich sind. Die Cu-Ausscheidungen sind zu Beginn kubisch raumzentriert wie die Matrix und bilden erst bei längeren Auslagerungszeiten eine kubisch flächenzentrierte Struktur. Nach Hsiao et al. [14] bilden die Cu-Ausscheidungen bei einer Auslagerung bei 480°C und 1 h eine elliptische Form. Die durchschnittliche Größe, die sich dabei ergibt, ist 25 nm x 15 nm. Bei längeren Auslagerungszeiten und höheren Temperaturen vergrößern die Ausscheidungen und bilden eine kugelförmig Morphologie aus. Diese Ausscheidungen weisen mit der Martensitmatrix eine Kurdjumov - Sachs Orientierungsbeziehung (K-S-Orientierung)  $(110)_{\text{bcc}} \parallel (111)_{\text{fcc}}$  und  $[111]_{\text{krz}} \parallel [110]_{\text{kfz}}$  auf [12, 14]. Bei Murayama et al. [12] tritt bei 400°C und einer Auslagerungszeit von 5000 h zusätzlich zu den Cu-Ausscheidungen die G-Phase auf. Die G-Phase hat die Zusammensetzung  $\text{Ni}_{16}\text{X}_6\text{Si}_7$ , wobei X für Fe, Mn und Si steht. Diese Phase wird durch heterogene Keimbildung an den Cu-Ausscheidungen gebildet und hat wie die Cu-Ausscheidungen eine kubisch flächenzentrierte Struktur. Ein weiterer Effekt, der bei diesem Stahl auftritt ist, dass es bei langen Auslagerungszeiten von 100 h bei 400°C zur spinodalen Entmischung des Martensits kommt. Es bildet sich ein Fe-reicher und ein Cr-reicher Martensit, wodurch es zu einem Anstieg der Festigkeit kommt. Neben den 17-4 PH Maraging Stählen kommt es auch bei den 15-5 PH Maraging Stählen zu Cu-Ausscheidungen. Auch bei diesem Stahl sind diese Ausscheidungen für die Festigkeit verantwortlich. Habibi et al. [11, 29] beschreibt die Bildungsstufen der Cu-Ausscheidungen. Zu Beginn bilden sich kubisch raumzentrierte Cu-Ausscheidungen, die sich bei längeren Zeiten in eine 9R-Struktur umwandeln ( $9\text{R} \rightarrow \text{ABC/BCA/CAB/A}..$ ). Aus dieser 9R-Struktur formt sich nach einer Auslagerung bei 500°C und 2 h eine Zwillings-9R-Struktur, die eine Fischgrätenanordnung hat, wobei die Größe dieser Ausscheidungen bei 4 bis 12 nm liegt. Bei höheren Temperaturen im Bereich von 650-750°C sind die Teilchen kugelförmig und in kubisch flächenzentrierter Struktur in der Matrix verteilt und weisen mit der Matrix eine K-S-Orientierung auf. Das Wachstum der Cu-Ausscheidungen erfolgt diffusionsgesteuert über den Letch-Mechanismus (Stufen-Mechanismus). Die Cu-Ausscheidungen entstehen nicht nur in der martensitischen Matrix, sondern auch im Restaustenit. Bei langen Auslagerungszeiten (500°C/128h) bilden sich auch kubisch flächenzentrierte Karbide mit der Zusammensetzung  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . Die Karbide bilden sich an der Grenzfläche zwischen dem Restaustenit und dem Martensit sowie in den Martensitlatten. Sie gehen mit der Matrix eine  $\{100\}_{\text{M}_{23}\text{C}_6} \parallel \{100\}; <001>_{\text{M}_{23}\text{C}_6} \parallel <001>$  Orientierungsbeziehung ein.

Bei den PH 13-8 Mo Stählen wird Cu nicht als Legierungselement hinzugegeben. Im Vergleich zu den 17-4 PH und 15-5 PH-Stählen sind andere Legierungselemente für die Ausscheidungsbildung verantwortlich. Durch Ni und Al kommt es bei diesen Stählen zur Bildung von geordneten NiAl-Ausscheidungen mit B2 Struktur [30]. Nach Seetharaman et al. [15] entstehen die NiAl-Ausscheidungen durch homogene Keimbildung. Zuerst bilden sich Guinier Preston Zonen, die bei weiterer Auslagerung zur B2-Struktur wachsen. Die Grenzfläche zwischen Matrix und Ausscheidungen ist zu Beginn kohärent und wird erst nach langen Auslagerungszeiten inkohärent. Ping et al. [31] beschreibt, dass durch Mo- und Cr-Segregationen an der Grenzfläche zwischen der Matrix und den Ausscheidungen eine Vergrößerung der NiAl-Ausscheidungen verhindert wird. Wenn Mo in der Matrix gelöst ist, wird die Grenzflächenspannung der Ausscheidungen herabgesetzt, wodurch es zu einer Vergrößerung der Teilchen kommt. Es wurde festgestellt, dass die Größe der Ausscheidungen bei einer Auslagerungstemperatur von 450-620°C mit 1-6 nm konstant ist. Weiters wurde beobachtet, dass sich Karbide bilden. Die Zusammensetzung dieser ist  $(Cr,Mo)_2C$  bei 510°C und 4 stündiger Auslagerung. Sie haben eine hexagonale Struktur und sind kleiner als 10 nm. Bei 550°C und einer Auslagerungszeit von 4 h treten kubisch flächenzentrierte kugelförmige Karbide auf, die die Struktur  $(Cr,Mo)_{23}C_6$  haben. Diese Karbide sind mit 20-50 nm wesentlich größer als jene, die sich bei 510°C und 4 h bilden. Wie schon bei den 17-4 PH-Stählen festgestellt wurde, kommt es auch bei diesen Stählen zu einer Entmischung des Martensits. Es entsteht eine Fe-reichere und Cr-reichere Phase, die zu einer Erhöhung der Festigkeit führt. Bei PH-Stählen wird Ti nicht als Legierungselement verwendet. Ti besitzt jedoch eine große Neigung zur Bildung von intermetallischen Ausscheidungen und wird daher bei einigen Legierungstypen zugesetzt. Nach Kim et al. [6] kommt es in Fe-Ni-Mn-Ti Legierungen zu hexagonalen, nadelförmigen  $\eta$ - $Ni_3Ti$ -Ausscheidungen. Sie bilden sich an den Versetzungen im Martensit und an den Martensitlatten. Die Ausscheidungen haben bei einer Auslagerung von 400°C bei 10 h eine Größe von 2,2-5 nm. Bei höheren Temperaturen und längeren Auslagerungszeiten kommt es zu einer Vergrößerung der Ausscheidungen.

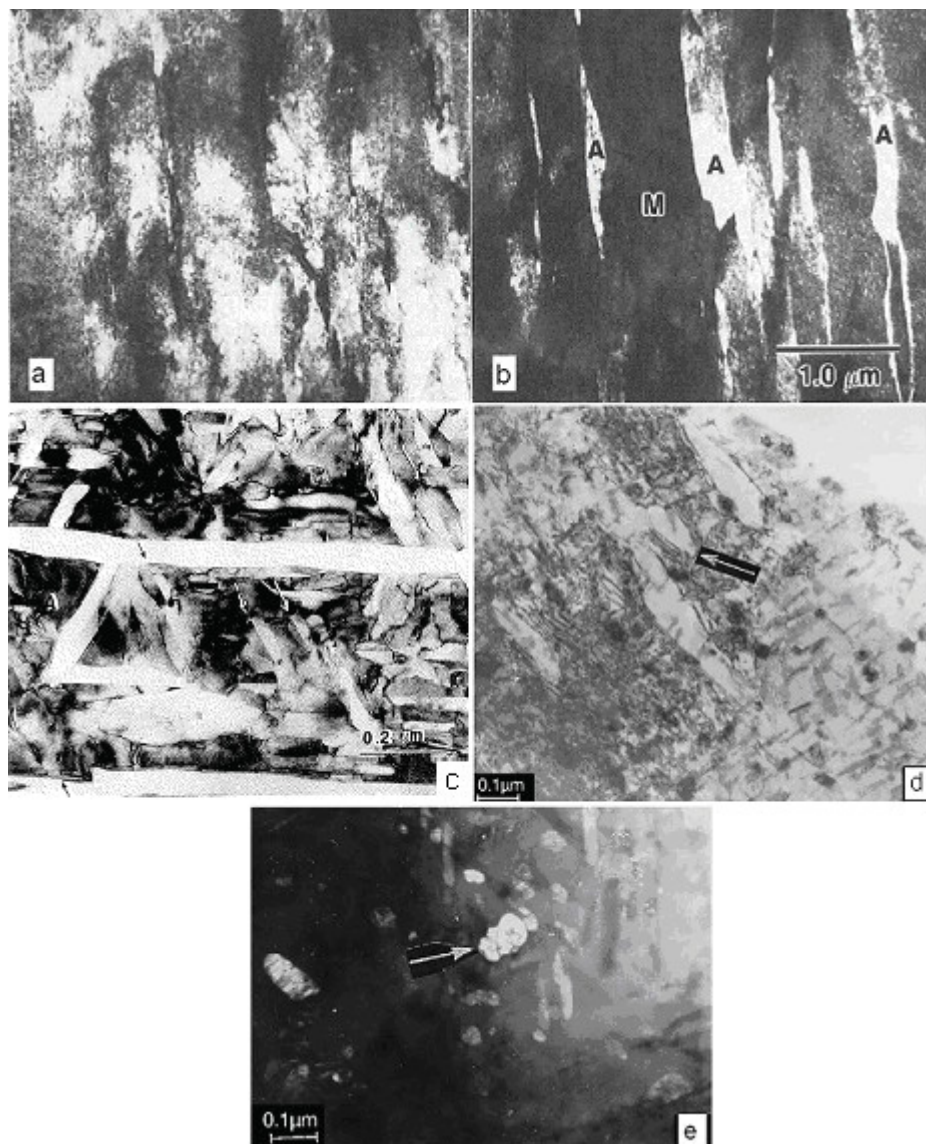
Ein weiteres Legierungssystem, das Maraging-Verhalten aufweist, ist Fe-Ni-Mn. In dieser Legierung kommt es nach Nedjad et al. [32] und Shiang et al. [33] zu tetragonalen  $\theta$ -NiMn-Ausscheidungen, die durch homogene Keimbildung in der Matrix entstehen. Die auftretende Morphologie der Ausscheidungen ist abhängig von der Auslagerungstemperatur. Bei geringen Temperaturen bilden sich nadelförmige Ausscheidungen, bei höheren Temperaturen scheibenförmige Ausscheidungen. Es kann auch zur Bildung von  $Ni_3Mn$ -Ausscheidungen kommen, die eine kubisch flächenzentrierte Struktur haben und sich ebenfalls durch homogene Keimbildung bilden.

### **3.3 Rückumgewandelter Austenit in Maraging Stählen**

Um die gewünschte Zähigkeit in Maraging Stählen zu erreichen, wird beim Auslagern die Bildung von rückumgewandelten Austenit angestrebt. In Maraging Stählen kann es beim Auslagern lokal zu Ni-Anreicherungen kommen. Da Ni ein starker  $\gamma$ -Stabilisator ist, wird lokal die  $\alpha \rightarrow \gamma$  Umwandlungstemperatur herabgesetzt. Dadurch entsteht beim Auslagern ein bei Raumtemperatur stabiler Austenit, der als rückumgewandelter Austenit (RA) bezeichnet wird [2]. Wie es zu dessen Bildung kommt und welche Mechanismen für die Bildung des RA verantwortlich sind, sowie welche Folgen die Bildung des RA auf die Zusammensetzung der Matrix hat, wird in der Literatur oft kontroversiell diskutiert.

Es wird häufig berichtet, dass der Bildungsmechanismus einem diffusionsgesteuerten Ablauf unterliegt. In der Literatur wird jedoch auch von anderen Mechanismen, die für die Bildung des RA verantwortlich sind, ausgegangen. Farooque et al. [23], Hsiao et al. [14], Li et al. [25], Sinha et al. [34] und Viswanathan et al. [24, 26] berichten, dass sich RA rein durch Diffusionsvorgänge bildet. Shiang et al. [35] beschreibt, dass RA auch durch einen Scherprozess entstehen kann, oder wie bei He et al. [36], Kim et al. [6] und Shiang et al. [35] durch eine Mischform der beiden Prozesse. Bei der diffusionsgesteuerten RA Bildung lösen sich die Ni-reichen Ausscheidungen während des Auslagerns auf, dadurch entstehen Stellen mit erhöhtem Ni-Gehalt. In diesem Bereich kommt es zur Bildung des RA [14, 15, 17, 23-26, 34, 36]. Bei 18-Ni (350) Stählen lösen sich die Ni-reichen  $\text{Ni}_3(\text{Mo,Ti})$ -Ausscheidungen auf und es bildet sich RA. In derselben Zeit, in der RA entsteht, bilden sich  $\text{Fe}_2\text{Mo}$ -Ausscheidungen [23, 25]. Dieser Ablauf tritt bei allen Maraging-Varianten auf, die Ausscheidungen mit Ni oder Mn bilden. Somit stellen Ausscheidungen mit austenitstabilisierenden Elementen eine Keimstelle für das RA-Wachstum dar. Eine andere Theorie der RA-Bildung ist, dass Ni zu Defekten wie Versetzungen, Martensitlatten, ehemaligen Austenitkorngrenzen oder Ausscheidungen diffundiert. Dort ist Ni so stark angereichert, dass es wiederum zur RA-Bildung kommt [6, 14, 24-26, 34, 35]. Bei Maraging Stählen in denen Cu-Ausscheidungen vorliegen, wie in den PH 17-4 Stählen, dienen diese als Keimstelle für die Bildung von RA [14]. Das Entstehen von RA an ehemaligen Austenitkorngrenzen und Martensitlatten wird bei allen Maraging-Varianten beobachtet. Kim et al. [6] hingegen beschreibt die Bildung von Lattenaustenit in hoch Ni-hältigen Legierungen durch Scherprozesse, die durch Diffusion unterstützt werden. Erfolgt die Bildung von RA durch Scherprozesse, ist der Gehalt an  $\gamma$ -stabilisierenden Elementen geringer, als wenn diese nur durch Diffusion erfolgt. Um

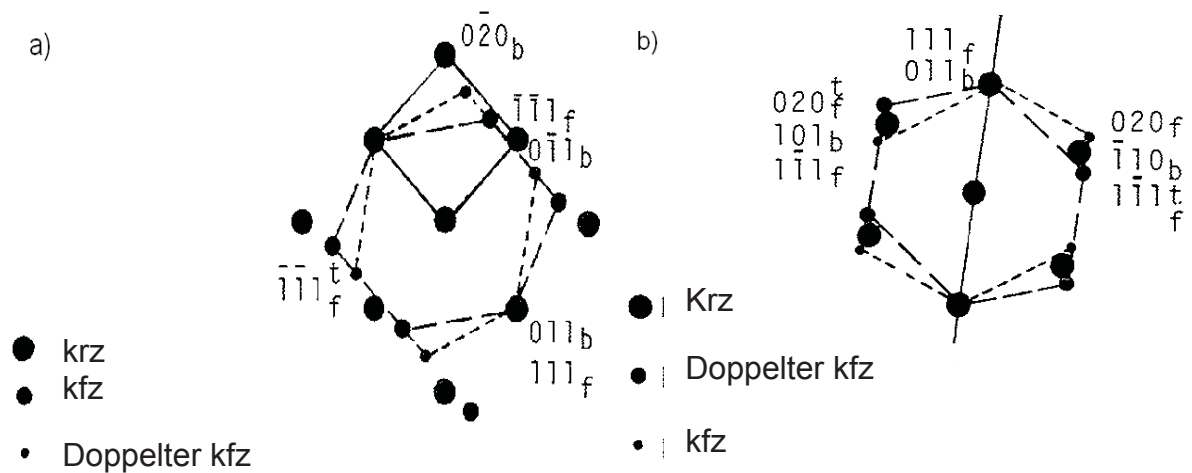
festzustellen, in wie weit die Bildung des RA durch Scherprozesse erfolgt, ist die Änderung der chemischen Zusammensetzung der Phasen zu ermitteln. Je geringer diese ist, desto intensiver erfolgt die Umwandlung über Scherprozesse. Weitere Indizien für das Auftreten des Scherprozesses für die RA-Bildung sind die Habitusebene, die sich nicht ändert, die Wachstumsrichtung der Phase und die Orientierungsbeziehung, die auf eine Umverteilung schließen lässt [35, 36]. In den Arbeiten von Peters et al. [20] und Sinha et al. [34] wird beschrieben, dass sich die Matrix bei der Bildung von RA, in RA und eine Matrix mit einem geringeren Gehalt an austenitstabilisierenden Elemente umwandelt.



**Abbildung 3.3.** Morphologien von RA. a) Hellfeld eines Lattenaustenit, b) Dunkelfeld eines Lattenaustenits (Lattenaustenit ist mit A und Martensit ist mit M gekennzeichnet) [6], c) Widmanstätten-Austenit in Martensitlatten [37], d) rekristallisierter Austenit, e) globularer Austenit [24].



Abhängig von der Auslagerungstemperatur und -zeit entstehen unterschiedliche Arten von RA-Morphologien. Diese Morphologien unterscheiden sich durch die Stellen, an denen sie sich bevorzugt bilden und ihrer Orientierung zur Matrix [26]. Generell unterscheidet man zwei Arten von RA-Morphologien, nämlich globularen oder lattenförmigen RA [35]. Bildet sich RA in Kontakt mit Restaustenit, hat der RA dieselbe Orientierung wie der Restaustenit [35]. Der lattenförmige RA (siehe Abbildung 3.3a und b) bildet sich an oder in den Martensitlatten, oder an den ehemaligen Austenitkorngrenzen [28, 35]. Die Wachstumsrichtung des Lattenaustenits ist parallel zu den Martensitlatten, unabhängig davon, ob er in oder an den Martensitlatten entsteht. Bei einem größeren Anteil an lamellaren RA bilden sich Lamellenpakete aus Martensit und RA [34]. Der globulare RA (siehe Abbildung 3.3e) wächst entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen, den Martensitlatten, oder falls nach dem Lösungsglühen Restaustenit vorhanden ist, von diesem weg [6, 25]. Beide Morphologien haben eine hohe Versetzungsdichte, um die Gitterfehlpasungen mit dem Martensit auszugleichen [6, 25]. Diese beiden Morphologien werden bevorzugt gebildet. Bei Temperaturen nahe der Austenitisierungstemperatur bildet sich rekristallisierter Austenit. (siehe Abbildung 3.3d). Dieser hat eine geringe Versetzungsdichte. Die Triebkraft zur Bildung von rekristallisiertem Austenit liegt darin, die Gitterfehler aufzuheben [35]. Diese Art des RA hat eine globulare Morphologie und entsteht in und an den Martensitlatten [24, 26, 35]. Eine weitere Art von RA, die beobachtet wurde, ist Widmannstätten-Austenit (siehe Abbildung 3.3c). Dieser tritt bevorzugt in Ti-hältigen Maraging Stählen auf, die  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ -Ausscheidungen besitzen. Er scheidet sich in Form von Platten an den Martensitlatten und innerhalb dieser aus [6, 24, 26, 33]. Die am häufigsten auftretenden Orientierungsbeziehungen zwischen rückumgewandelten Austenit und Martensit sind die Nishiyama-Wassermann-Orientierung (N-W-Orientierung)  $(110)_{\text{krz}} \parallel (111)_{\text{kfz}}$  und  $[100]_{\text{krz}} \parallel [110]_{\text{kfz}}$  (siehe Abbildung 3.4a) und die Kurdjumov–Sachs-Orientierung (K-S-Orientierung)  $(110)_{\text{krz}} \parallel (111)_{\text{kfz}}$  und  $[111]_{\text{krz}} \parallel [110]_{\text{kfz}}$  (siehe Abbildung 3.4b).



**Abbildung 3.4.** Orientierungsbeziehungen zwischen RA und Matrix. a) N-W-Orientierung, b) K-S-Orientierung [35].

Lattenaustenit bildet mit der Matrix die N-W-Orientierungsbeziehung, wenn dieser in den Martensitlatten vorliegt. Die K-S-Orientierung kann er sowohl aufweisen, wenn er in den als auch an den Martensitlatten liegt [23, 25, 33, 38].

Mit längeren Auslagerungszeiten erhöht sich der Anteil an Austenit und es wird bevorzugt Widmanstätten-Austenit gebildet [25]. Noch zu erwähnen ist, dass sich in allen Morphologien keine Ausscheidungen befinden, die aus austenitstabilisierenden Elementen bestehen, wie z.B. NiAl. Viswanathan et al. [26] beschreibt, dass es bei höheren Temperaturen schneller zur Bildung von RA kommt, als zur Bildung von Ausscheidungen. Bei niedrigeren Temperaturen jedoch bilden sich Ausscheidungen früher als RA. Weiters ist bei der Bildung des RA noch zu erwähnen, dass bei höheren Temperaturen die Triebkraft für die Diffusion höher ist und daher weniger Ni zur RA-Bildung benötigt wird [6, 23-26, 35]. Der Wachstumprozess des RA ist abhängig von der Legierungszusammensetzung, der Auslagerungstemperatur und –zeit. Dadurch ist es schwer, eine für alle Maraging Stähle allgemein gültige Formel für dessen Wachstum zu finden. Nach Sinha et al. [34] kann der prozentuelle Anteil von RA in Zusammenhang mit der Temperatur und der Zeit entsprechend der rein empirischen Formel 3.1 beschrieben werden.

$$\%RA = kt^n \quad 3.1$$

t ist dabei die Auslagerungszeit, n beschreibt die Steigung der Geraden bei doppeltlogarithmischer Darstellung und ist für alle Auslagerungstemperaturen gleich. Der k-Wert steht für den Schnittpunkt der Geraden bei doppeltlogarithmischer Darstellung mit der y-Achse. Dieser Wert ist für jede Temperatur unterschiedlich.

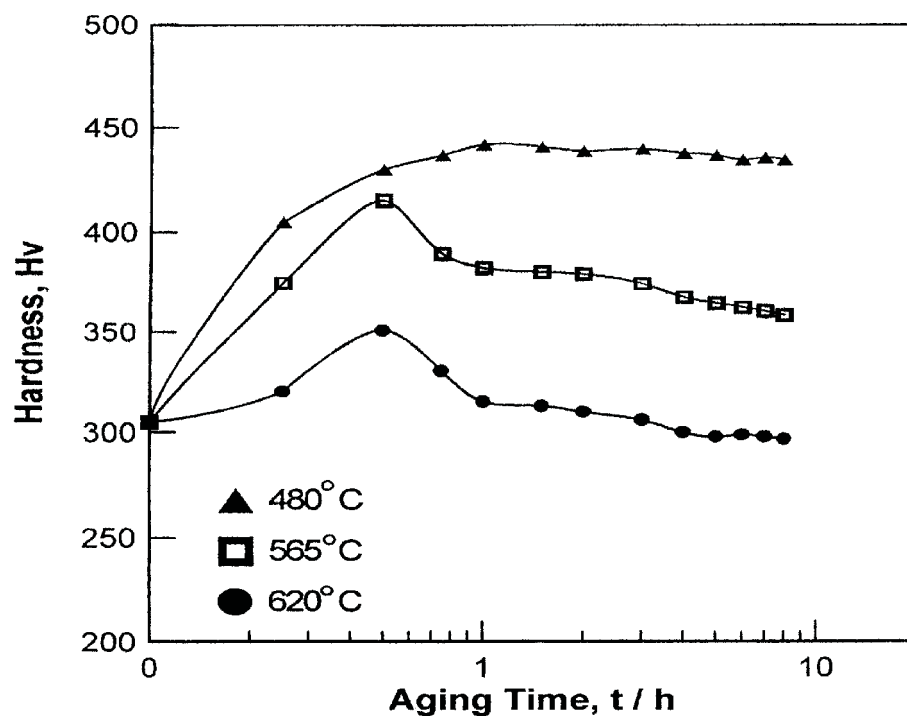
### **3.4 Mechanische Eigenschaften von Maraging Stählen**

Die Festigkeits- und Zähigkeitseigenschaften von Maraging Stählen sind stark von der Zeit und Temperaturlage der Wärmebehandlungen sowie von der Legierungszusammensetzung abhängig. Die mechanischen Eigenschaften ergeben sich hauptsächlich durch die Größe, Anzahl und Art der Ausscheidungen und dem Anteil an Austenit, der sich bildet. Wie bereits erwähnt, ist der maßgeblich wirkende festigkeitssteigernde Mechanismus die Bildung von Ausscheidungen. Es werden bei der Auslagerung intermetallische Ausscheidungen im nm-Bereich gebildet [39]. Werden die Teilchen geschnitten oder umgangen, kommt es dadurch zu unterschiedlichen Verfestigungsraten und Streckgrenzen. Werden sie vorzugsweise geschnitten, kommt es zur Ausbildung einer hohen Streckgrenze und einer niedrigen Verfestigungsrate. Im anderen Fall, wenn die Teilchen umgangen werden, kommt es zu einer niedrigen Streckgrenze, aber zu einer hohen Verfestigung. Der Grund dafür ist, dass die Teilchen beim Umgehen nicht plastisch verformt werden und ein Versetzungsring zurückbleibt, der die weiteren Versetzungen behindert und dadurch den Verfestigungsexponenten erhöht [5]. Bei unterschiedlichen Temperaturen kommt es unterschiedlich schnell zum Erreichen eines Härtemaximums, siehe Abbildung 3.5. In dieser Abbildung ist der Härteverlauf eines PH 17-4 bei unterschiedlichen Auslagerungstemperaturen zu sehen. Die Aushärtung erfolgt in Maraging Stählen sehr schnell. Grund dafür ist die hohe Versetzungsdichte in der Matrix, wodurch es zu kurzen Keimbildungszeiten und einer beschleunigten Diffusion kommt. Bei niedrigen Temperaturen wird mehr Zeit benötigt um das Härtemaximum zu erreichen, weil die Triebkraft für die Ausscheidungsbildung geringer ist. Das Härtemaximum ist aber höher, da die Ausscheidungen feiner sind und sich kein RA bildet. Bei höheren Temperaturen wird das Härtemaximum schneller erreicht. Die Härte fällt jedoch aufgrund von stärkerer RA-Bildung rascher ab. Bei längeren Zeiten werden aber auch die Ausscheidungen größer und tragen ab einer bestimmten Größe nicht mehr zur Festigkeitssteigerung bei [33, 40]. Ping et al. [31], Kim et.al. [41] und Tavares et al. [42] haben festgestellt, dass die Bildung von RA einen stärkeren Einfluss auf den Festigkeitsabfall hat als die Vergrößerung der Ausscheidungen. Es können also zwei gegenläufige Mechanismen auftreten. Zum eine kommt es durch die Ausscheidungen zu einer Steigerung der Härte und Festigkeit, zum anderen wird die Härte und Festigkeit niedriger durch das Vorhandensein von Austenit (siehe Abbildung 3.6a). Das bedeutet aber nicht, dass die Bildung von Austenit unerwünscht ist, da durch Austenit die Zähigkeitseigenschaft verbessert werden (siehe Abbildung 3.6b) [2, 9, 10, 31, 43].

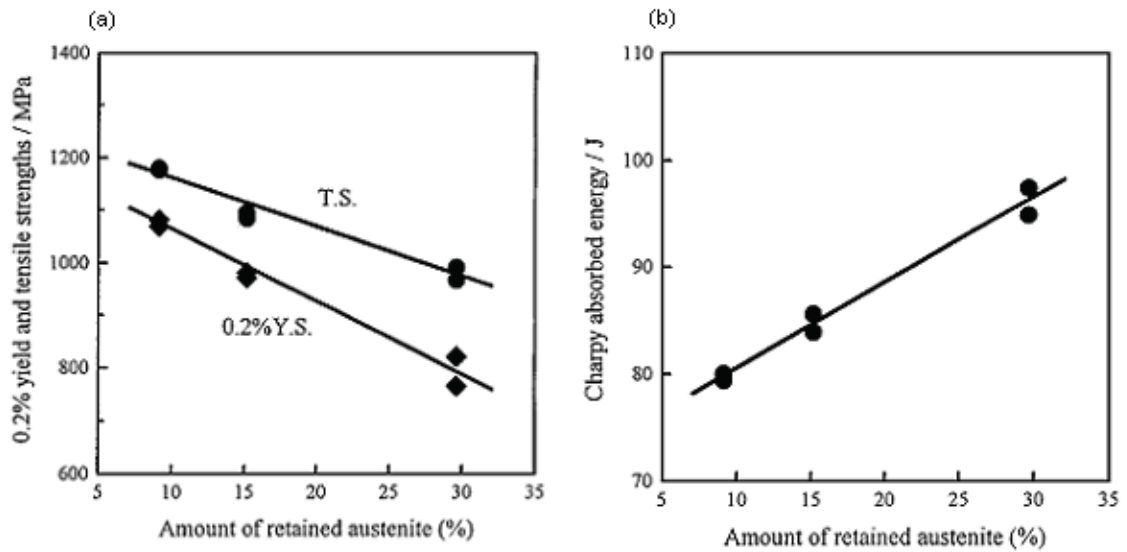
Ein weiterer Effekt der auftreten kann, ist dass es bei höheren Lösungsglühzeiten und -temperaturen zu einem Wachstum der Austenitkörner kommt. Dabei ändert sich

jedoch die Morphologie des Martensits nicht, wodurch es auch nur zu einem geringen Abfall der mechanischen Eigenschaften kommt. Nach dem Auslagern kann es aber zu einem starken Abfall der mechanischen Eigenschaften kommen, wenn sich die Ausscheidungen vermehrt an den ehemaligen Austenitkorngrenzen ausscheiden. In diesem Fall kann die Abhängigkeit der Streckgrenze mit der ehemaligen Austenitkorngröße durch die Hall-Petch Beziehung beschrieben werden. Scheiden sich die Teilchen in der martensitischen Matrix aus, kommt es zu keinem Einfluss der ehemaligen Austenitkörner [17, 44].

Bei Mo hältigen Maraging Stählen können sich bei langen Auslagerungszeiten spröde Mo-Ausscheidungen an den ehemaligen Austenitkorngrenzen bilden. Dadurch werden die mechanischen Eigenschaften verschlechtert, vor allem die Festigkeit wird herabgesetzt [9]. Martensitahärtende Stähle weisen auch einen TRIP-Effekt auf. Der vorliegende Austenit wird bei Verformung in Martensit umgewandelt. Durch die Martensitumwandlung wird die Festigkeit erhöht und die Rissbildung und der Rissfortschritt werden behindert [5, 45].



**Abbildung 3.5** Härteverlauf eines 17-4 PH Stahles bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen in Abhängigkeit von der Zeit [14].



**Abbildung 3.6.** (a) Verlauf der Dehngrenze und Zugfestigkeit in Abhängigkeit vom Austenitgehalt. (b) Verlauf der Kerbschlagarbeit in Abhängigkeit vom Austenitgehalt einer Co-freien Versuchslegierung [19].

## 4 Experimentelles

### 4.1 Untersuchte Legierung

Im Zuge dieser Arbeit wurde die Legierung N709 der Firma Böhler Edelstahl GmbH & Co KG untersucht. Dabei handelt es sich um einen korrosionsbeständigen PH 13–8 Mo Maraging Stahl, der die Normbezeichnung EN/DIN 1.4534 trägt (Zusammensetzung siehe Tabelle 4.1). Die Wirkung der Elemente in der Legierung sind in Kapitel 3.1.1 beschrieben.

**Tabelle 4.1.** Zusammensetzung der Legierung N709 in Massenprozent.

Element	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Al	Fe
Spezifikation [m.%]	0,03	0,04	0,06	12,7	8,2	2,2	1,1	Rest

Bei diesem Stahl handelt es sich um einen Maraging Stahl, der bis etwa 315°C hochfest ist. Anwendung findet dieser in der Flugzeug- und Raketeneindustrie, z.B. bei hochfesten Schrauben, Bolzen und Fahrwerksteilen. Die Warmumformung erfolgt durch Schmieden bei 1000°C bis 1200°C mit anschließender Luftabkühlung. Das Lösungsglühen erfolgt laut Hersteller bei 925°C mit anschließender Abkühlung an Luft oder Öl (<16°C). Spezifizierte Auslagerungs-Glühbehandlungen sind:

- I. 510°C / 4h / Luft
- II. 540°C / 4h / Luft
- III. 565°C / 4h / Luft

Die mechanischen Eigenschaften, die sich nach diesen Wärmebehandlungen einstellen, sind in Tabelle 4.2 angegeben. Die Dichte liegt im lösungsgeglühten Zustand bei 7740 kg/m<sup>3</sup>, im ausgehärteten Zustand bei 7,76 kg/dm<sup>3</sup>. Der E-Modul liegt bei etwa 202GPa bei 20°C.

**Tabelle 4.2.** Mechanische Eigenschaften von N709 bei Raumtemperatur [46].

Zustand	Härte	0,2-Dehngrenze	Zugfestigkeit	Dehnung A <sub>5</sub>	Einschnürung
		N/mm <sup>2</sup>	N/mm <sup>2</sup>	%	%
<b>Lösungsgeglüht</b>	363 HB	-	-	-	-
<b>Ausgehärtet I</b>	40 - 45 HRC	1140	1210	12	50
<b>Ausgehärtet II</b>	43 - 48 HRC	1310	1410	9	50
<b>Ausgehärtet III</b>	45 - 50 HRC	1410	1520	9	45

## **4.2 Angewendete Wärmebehandlungen**

Die Lösungsgeglühungen erfolgten in einem Carbolite Kammerofen RHF 16/15 und die Aushärtung erfolgte in einem Carbolite Umluftofen HRF/45. Zusätzlich wurde zur Temperaturmessung ein Thermoelement verwendet, um exakte Temperaturen einstellen zu können, da es bei diesem Material bereits bei  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  zu signifikanten Gefügeänderungen kommen kann.

Die Lösungsgeglühung erfolgte für die TEM – Untersuchungen und bei den Proben für die Bestimmung der Aktivierungsenergie des RA bei  $900^{\circ}\text{C}$ , 1,5 h lang. Anschließend wurden die Proben bei einer Temperatur von  $575^{\circ}\text{C}$  für 3, 5, 10 und 100 h ausgelagert, um die Gefügeänderung bei verschiedenen Zeiten beobachten zu können. Bei den Untersuchungen zum Einfluss der Lösungsgeglühparameter auf den Phasenanteil des Restaustenits erfolgte die Lösungsgeglühung bei unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten (siehe Tabelle 4.3). Da  $900^{\circ}\text{C}$  bei allen Untersuchungen als Lösungsgeglühtemperatur verwendet wurde, wurden die Proben bei dieser Temperatur bei 1,5, 5 und 12 lösungsgeglüht, um den Einfluss der Zeit zu ermitteln. Bei  $1000$  und  $1100^{\circ}\text{C}$  wurde 1,5h lösungsgeglüht, um einen Vergleich mit der Probe bei  $900^{\circ}\text{C}$  zu bekommen. Da sich bei keiner dieser Untersuchungen Restaustenit bildete wurde nach der Überlegung, dass der Restaustenit bei hohen Temperaturen und langen Lösungsgeglühzeiten stabiler ist, eine Lösungsgeglühung bei  $1100^{\circ}\text{C}$  und 18h durchgeführt.

**Tabelle 4.3.** Angewendete Temperaturen und Glühzeiten für das Lösungsglügen bei der Bestimmung des Phasenanteils an Restaustenit

Temperatur [°C]	Zeiten [h]
900	1,5 / 5 / 12
1000	1,5
1100	1,5 / 18

Für die Bestimmung der Aktivierungsenergie der RA-Bildung wurden verschiedene Auslagerungszeiten ausgewählt, die unterhalb der  $\alpha \rightarrow \gamma$  Umwandlung liegen. Die Auslagerungszeiten wurden variiert, um einen konstanten Austenitgehalt von 20 Prozent des Gleichgewichtsanteils an rückumgewandelten Austenit bei unterschiedlichen Temperaturen einzustellen. Die entsprechenden Zeiten, Temperaturen und der einzustellende RA-Anteil sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Die Abkühlung erfolgte bei allen Wärmebehandlungen an Luft.

**Tabelle 4.4.** Temperaturen, Zeiten und RA-Phasenanteil für die Bestimmung der Aktivierungsenergie der Bildung des RA.

Temperatur [°C]	Zeit [h]	20% des Gleichgewichtsanteils an RA [%]
500	-	-
525	-	-
550	20	2,4
575	4	5,2
585	2,5	6,6
600	1,5	9
615	0,75	11

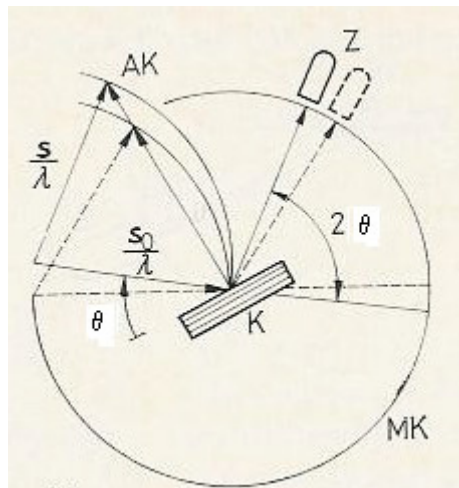
## 4.3 XRD-Messungen

### 4.3.1 Messtechnik und Probenvorbereitung

Die XRD-Messungen wurden mit einem Diffraktometer Kristalloflex D500 der Firma Siemens durchgeführt. Verwendet wurde dabei  $\text{CuK}_{\alpha}$ -Strahlung mit einer



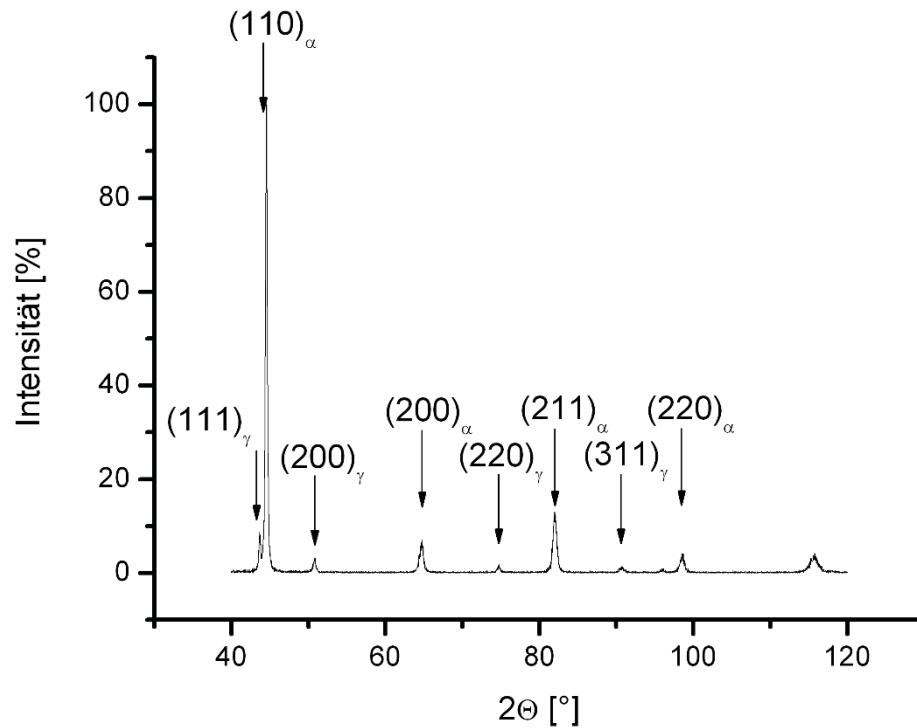
Wellenlänge von  $1,542 \text{ \AA}$ . Die Röntgenröhre wurde mit einer Spannung von 40 kV und einem Strom von 25 mA betrieben. Die Messungen erfolgten über die  $\theta$ - $2\theta$  Probe-Detektor-Anordnung (siehe Abbildung 4.1). Das bedeutet, dass die  $\theta$ - und die  $2\theta$ -Achse gekoppelt betätigt werden und der Detektor sich mit doppelter Winkelgeschwindigkeit im Vergleich zur Probe bewegt. Bei jeder Probenstellung ist die Strahlengeometrie der Bragg-Reflexion gegeben [47].



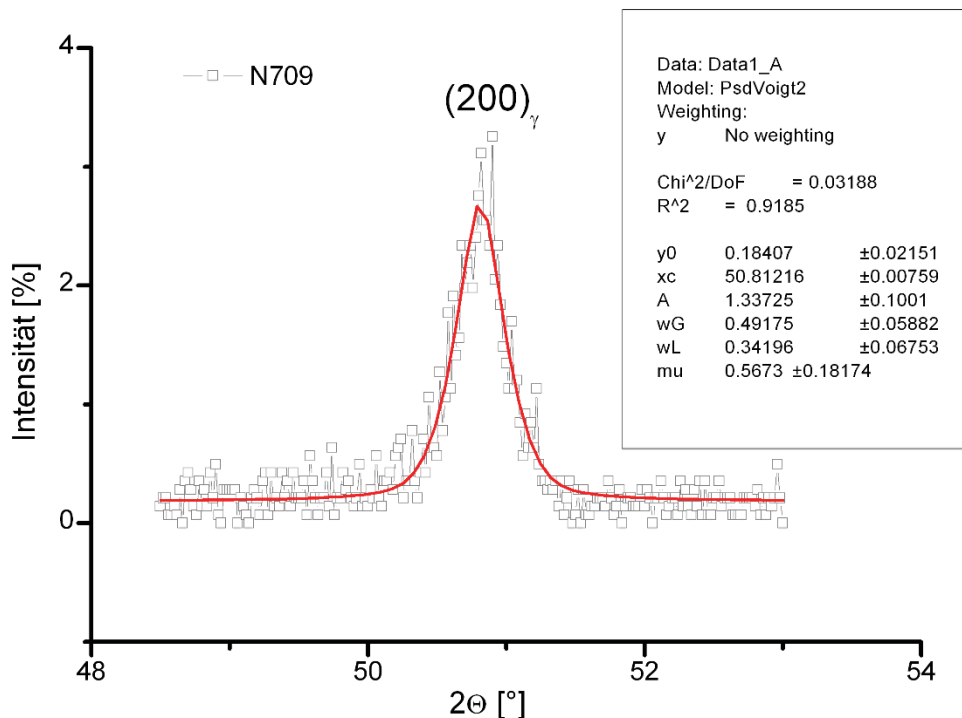
**Abbildung 4.1.**  $\theta$ - $2\theta$  Messvariante für die Röntgendiffraktometrie [47].

Um die Oxidschicht nach dem Wärmebehandeln zu entfernen und eine möglichst verformungsfreie Oberfläche für die XRD-Messungen zu erhalten, wurden die Proben geschliffen und poliert. Beim Schleifen wurde darauf geachtet, dass nicht zu viel Druck auf die Probe ausgeübt wurde, da es bei Maraging Stählen zu dehnungsinduzierten Umwandlungen des RA in Martensit kommen kann. Der Schleif- sowie der Poliervorgang erfolgten per Hand. Beim Schleifen wurde nur eine Schleifpapierkörnung verwendet und zwar ein Schleifpapier mit einer Körnung von 1200, um die Zunderschicht zu entfernen. Nach dem Schleifen wurde die Probe mit einer  $3 \mu\text{m}$  und  $1 \mu\text{m}$  Diamantsuspension poliert. Die Bearbeitung der Proben, vom Schleifvorgang bis zum Ende des Poliervorganges benötigte ca. 20 min.

Die Auswertung der XRD-Spektren erfolgten mit Hilfe der quantitativen, röntgenographischen Phasenanalyse. In Abbildung 4.2 ist beispielhaft ein XRD-Spektrum einer Probe dargestellt, die bei  $615^\circ\text{C}$  für 0,75h ausgelagert wurde. Es sind Peaks der  $\alpha$ -Phase und der  $\gamma$ -Phase gekennzeichnet. Zur Phasenanteilsbestimmung wurden alle Peaks herangezogen, ausgenommen den teilweise überlappenden  $(111)_\gamma$ - und  $(110)_\alpha$ -Peaks. Die Fläche unter dem Peak wurde mit der Software Origin Pro 7.5 durch Fitten mit der Funktion PsvVoigt2 ermittelt (siehe Abbildung 4.3).



**Abbildung 4.2.** XRD-Spektrum des untersuchten Stahls nach einer Lösungsglühung bei 900°C für 1,5h und einer Auslagerung bei 615°C/0,75h.



**Abbildung 4.3.**  $(200)_\gamma$  Peak von N709 bei einer Lösungsglühung bei LG 900°C/1,5h und einer Auslagerung bei 615°C/0,75h. Die rote Linie zeigt die gefittete Kurve der Messpunkte.

Um die Phasenanteile des RA ermitteln zu können, benötigt man zur Korrektur der Wertigkeit der Flächen unter der Kurve den Intensitätsfaktor (R-Wert) für jeden Reflex. Die Berechnung des Phasenanteiles an RA erfolgte anhand von Gleichung 4.1 [48]. Für die Berechnung des R-Wertes wurden die Gleichungen 4.2-4.5 [48] verwendet. Die Daten, die für die Berechnung des R-Wert benötigt werden, sind der Tabelle 4.5 zu entnehmen.

$$\text{Phasenanteil RA \%} = 100 * \left( 1 + \frac{1/3 * \left( \frac{A_{(200)\alpha}}{R_{(200)\alpha}} + \frac{A_{(211)\alpha}}{R_{(211)\alpha}} + \frac{A_{(220)\alpha}}{R_{(220)\alpha}} \right)}{1/3 * \left( \frac{A_{(200)\gamma}}{R_{(200)\gamma}} + \frac{A_{(220)\gamma}}{R_{(220)\gamma}} + \frac{A_{(311)\gamma}}{R_{(311)\gamma}} \right)} \right)^{-1} \quad 4.1$$

$$R_{(hkl)} = |F_{hkl}|^2 * H * P * L * \frac{1}{V^2} \quad 4.2$$

$$F_{hkl} = \sum_j f_j * e^{-M} * e^{2\pi i * (hx_j + ky_j + lz_j)} \quad 4.3$$

$$M = \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 * (0,29 + T * 30^{-3}) \quad 4.4$$

$$L * P = \frac{1 + \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta * \cos \theta} \quad 4.5$$

$A_{(hkl)}$  : Fläche unter dem Peak

$R_{(hkl)}$  : Intensitätsfaktoren

$F_{(hkl)}$  : Strukturamplitude

$f_j$  : Atomfaktor des Atoms j in der Elementarzelle

$e^{-M}$  : Temperaturfaktor

$x_j, y_j, z_j$  : Gitterkoordination des Atoms j in der Elementarzelle

hkl : Millersche Indizes

$\lambda$  : Wellenlänge der Röntgenstrahlung in Å

T : Temperatur in °C

$\theta$  : Beugungswinkel in grad

H : Flächenhäufigkeitsfaktor

L : Lorentzfaktor

P : Polarisationsfaktor

V : Volumen der Elementarzelle in m<sup>3</sup>

Der  $|F|$ -Wert ist der Strukturfaktor, der bei der R-Wert Berechnung die Beziehung zwischen der Interferenz-Intensität und Atomanordnung in der Elementarzelle herstellt. Der Atomfaktor  $f$  beschreibt das Streuvermögen ruhender Atome, das von der Ladungsverteilung im Atom bestimmt wird. Weiters ist dieser abhängig von der Wellenlänge der Röntgenstrahlung und vom Beugungswinkel. Der Temperaturfaktor  $e^{-M}$ , steht für die Intensitätsverminderung der gebeugten Strahlung infolge der Wärmeschwingung der Atome im Kristallgitter. Der Flächenhäufigkeitsfaktor  $H$  berücksichtigt die Anzahl der äquivalenten Netzebenen, die unter demselben Beugungswinkel zu einem Reflex beitragen. Durch den Lorentzfaktor  $L$  wird die Aufnahmeanordnung berücksichtigt. Der Polarisationsfaktor  $P$  beschreibt die Beugung von unpolarisierter Röntgenstrahlung am Kristall [48].

**Tabelle 4.5.** Werte für die R-Wert Berechnung, teilweise aus [48].

	Martensit $\alpha$			Austenit $\gamma$		
$\frac{1}{V^2}$	1,8*10 <sup>57</sup>			4,59*10 <sup>56</sup>		
Netzebenen (hkl)	(200)	(211)	(220)	(200)	(220)	(311)
Braggwinkel $\Theta$	32,51	41,17	49,47	25,34	37,34	45,34
$L \cdot P$	4,84	3,12	2,728	8,406	3,66	2,813
H	6	24	12	6	12	24
$\sum_j e^{2\pi i s(hx_j + ky_j + lz_j)}$	2	2	2	4	4	4
M	0,0567	0,00851	0,1135	0,0360	0,0723	0,0994
t	177					
$\lambda_{Cu}$	1,542					
$e^{-M}$	0,945	0,918	0,893	0,965	0,930	0,905
f	15,218	13,133	11,7	17,422	14,004	12,355
R	432	783,6	257,3	1047	547,1	619,9

## **4.4 Transmissionselektronenmikroskop und Energiedispersive Röntgenspektroskopie**

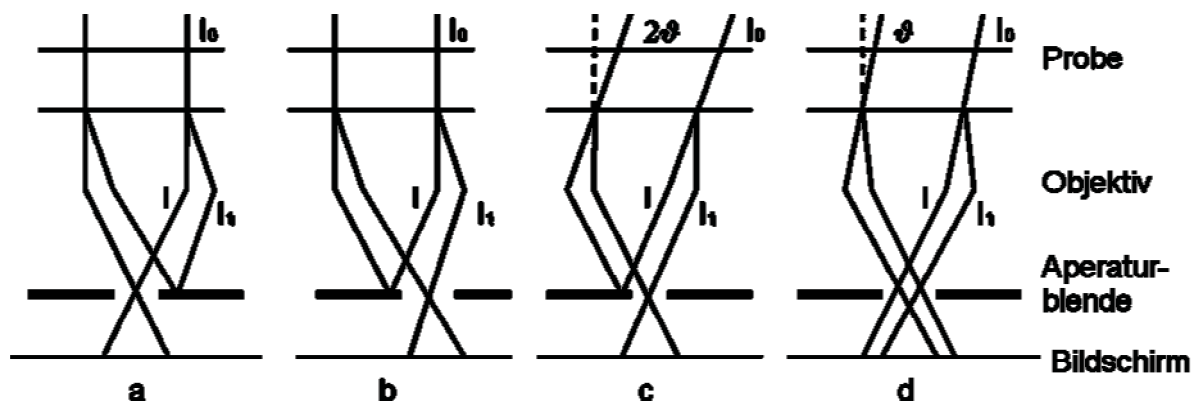
In dieser Arbeit wurde ein Teil der Untersuchungen mit Hilfe eines Transmissions=elektronenmikroskopes (TEM) und Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt. Der Grund für die Verwendung eines TEMs liegt darin, dass man Vergrößerungen im nm-Bereich bekommt und somit auch kleinste Bestandteile der Mikrostruktur betrachten kann. Ein weiterer Punkt warum dieses Gerät verwendet wurde ist, dass hiermit Beugungsbilder aufgenommen werden können und dadurch eine Strukturanalyse bei den jeweiligen Phasen durchgeführt werden kann. In Verbindung mit einem TEM steht meistens eine energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX). Mit ihrer Hilfe können chemische Analyse von Phasen, die man im TEM beobachtet, gemacht werden.

### **4.4.1 Messtechnik TEM**

Das Grundprinzip eines TEM ist, dass Elektronen mit einer hohen Energie von 50-200 kV und einer Wellenlänge von  $4-5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$  durch magnetische bzw. elektrische Felder fokussiert werden und auf eine zu durchstrahlende Probe gerichtet werden. Durch diese Voraussetzungen erhält man direkt eine elektronenoptische Abbildung eines submikroskopischen Bereichs eines Festkörpers. Es ist darauf zu achten, dass die Elektronen dieses Energiebereiches je nach zu untersuchendem Material nur eine Dicke von einigen Zehntel  $\mu\text{m}$  durchdringen können. Die Bildentstehung erfolgt durch physikalische Wechselwirkungsprozesse der Elektronenstrahlung mit dem Festkörper. Der entscheidende Prozess ist dabei die Streuung der Elektronen an den Atomkernen bzw. Elektronen. Es gibt verschieden Möglichkeiten zur Erzeugung eines Bildes. Diese sind davon abhängig, ob der direkt durchgehende Strahl, der gebeugte Strahl oder beide für die Abbildung verwendet werden. Abbildung 4.4 zeigt schematisch die Strahlungsverläufe die bei einem TEM für die Bildentstehung verwendet werden können.  $I_0$  ist der Strahl mit der Intensität, mit der er auf die Probe auftrifft,  $I$  ist der durchgehende Strahl durch die Probe.  $I_1$  ist ein Beugungsreflex, der durch Wechselwirkung des Strahles mit der Probe entsteht.  $\vartheta$  ist der Beugungswinkel, um den die Probe zum Strahl verdreht werden kann. Bei der Hellfeldabbildung wird nur der durchgehende Strahl zur Bildentstehung verwendet (siehe Abbildung 4.4 a). Die Abbildung der Mikrostruktur kann auch durch den gebeugten Strahl erfolgen, indem die Intensität des durchgehenden Strahles mit der Blende aufgefangen wird. Stellen, an denen sich kein Probenmaterial befindet erscheinen dann dunkel. Daher bezeichnet man jene Bildgebung auch als

Dunkelfeldabbildung (siehe Abbildung 4.4 b und c). Wird die Intensität des gebeugten und ungebeugten Strahles durch die Blende hindurchgelassen, kommt es zum Phasenkontrast. Es wird eine direkte Abbildung der Ebene des Kristallgitters erzeugt (siehe Abbildung 4.4 d) [49].

Die TEM-Untersuchungen in dieser Arbeit erfolgten mithilfe eines PHILIPS CM 12 – TEMs am Erich Schmid Institut für Materialwissenschaften in Leoben. Zur Aufnahme von Hellfeld, Dunkelfeld und Beugungsbildern wurde eine CCD-Kamera (GATAN Model 794 MSC BioScan) verwendet.



**Abbildung 4.4.** a) Hellfeldabbildung, b) Dunkelfeldabbildung durch exzentrisches Verschieben der Blende, c) Dunkelfeldabbildung durch Verkippen der Strahlenquelle, d) Abbildung durch Interferenz zweier Strahlenbündel [49].

#### 4.4.2 Probenpräparation

Um die Probe durchstrahlen zu können, muss diese eine Dicke von 50 – 500  $\mu\text{m}$ , abhängig von der Dichte des Materials und der Beschleunigungsspannung, aufweisen. Das Ziel der Probenpräparation ist es, eine möglichst große Fläche mit dieser Dicke zu erhalten. Zur Probenentnahme wurde aus einem wärmebehandelten Rundstahl eine Scheibe mit einer Dicke von ca. 200  $\mu\text{m}$  mit Hilfe einer Präzisionstrennscheibe abgeschnitten. Dabei ist zu beachten, dass es zu keiner Wärmeentwicklung kommt, die in der Probe zu einer Gefügeveränderung führen kann. Aus dieser Probe wurden Scheiben mit einem Durchmesser von 3 mm herausgestanzt. Diese Scheiben wurden dann zunächst mit einem Schleifpapier mit einer Körnung von 1200, 2500 und 4000 beidseitig auf eine Dicke von 100  $\mu\text{m}$  abgeschliffen. Die Proben wurden danach elektrolytisch mit einem Struers Tenupol-5 unter Verwendung des Elektrolyten A-2 von Struers gedünnt, bis ein kleines Loch entstanden ist. Es hat sich als günstig erwiesen, wenn die Probe bei diesem Vorgang poliert ist, damit der Elektrolyt die Probe ganzflächig dünnt und nicht vorzugsweise in

den Schleifriefen. Der Lochrand weist dann die nötige Dicke auf, um ihn mit dem vorhandenen Gerät durchstrahlen zu können. Vor der Begutachtung im TEM wurde die Probenoberfläche noch mit Ionen beschossen, um etwaige Verunreinigungen zu entfernen.

#### **4.4.3 Messtechnik EDX**

EDX gehört zu den Methoden der Elektronenstrahl – Mikroanalyse, mit der es möglich ist, qualitativ und quantitativ die Zusammensetzung einer Probe zu bestimmen. Durch die Einwirkung von energiereichen, elektrisch geladenen Teilchen emittiert das Material Röntgenstrahlung. Die so entstehende charakteristische Röntgenstrahlung, deren Wellenlänge in einer festen Beziehung zur Ordnungszahl des angeregten Atoms steht, führt zu einer qualitativen Bestimmung der Elemente. Die quantitative Analyse erfolgt mittels primär angeregter Röntgenspektren über die Intensitätsmessung der Röntgenlinien.

Es wird prinzipiell unterschieden, ob die Röntgenintensität als Funktion der Wellenlänge (wellenlängendispersiv WDX) oder der Energie (energiedispersive EDX) gemessen wird. Beim EDX wird die gesamte emittierte Röntgenstrahlung direkt im Detektor analysiert, ohne dass ein dispergierendes Medium wie bei WDX erforderlich ist. Probleme bei der Detektierung gibt es, wenn die Elemente eine kleine Ordnungszahl haben. Um eine quantitative Analyse durchführen zu können, sind an die Probe einige Voraussetzungen geknüpft. Sie muss hochvakuumbeständig sein und es darf unter Belastung des Elektronenstrahles zu keiner Veränderung, wie Oberflächenabtrag, lokales Verdampfen oder Schrumpfen kommen. Es darf auch nicht durch Elektronenbeschuss zu einem Aufladungsprozess kommen, der z.B. zu einer Änderung des Sondendurchmessers und der Anregungsspannung führt. Die Probe sollte auch optisch eben sein, um die Anregungsbedingungen über den gesamten zu messenden Bereich konstant zu halten [47].

In der vorliegenden Arbeit wurden die EDX-Messungen mit Hilfe eines EDAX AMETEK PV9761/75ME-EDX durchgeführt, die Quantitativanalyse der EDX-Kurve erfolgte mit dem Programm EDAX Genesis. Bei den Ergebnissen ist darauf zu achten, dass innerhalb des Messpunktes auch störende Phasenanteile auftreten können. Zum Beispiel wird bei der Ausscheidungscharakterisierung aufgrund der Anregungsbirne und der Größe der Ausscheidungen auch die Matrix mit detektiert. Weiters können auch nur Elemente, die große Unterschiede in der Ordnungszahl haben, quantitativ eindeutiger miteinander verglichen werden. Bei der Messung entstehen, abhängig vom Anteil der Elemente, unterschiedlich hohe Peaks (siehe

Abbildung 4.5. Vergleich zweier EDX Analysen, rot - Austenit, grün – Matrix). Mit der Fläche unter der Kurve lässt sich die Zusammensetzung ermitteln.

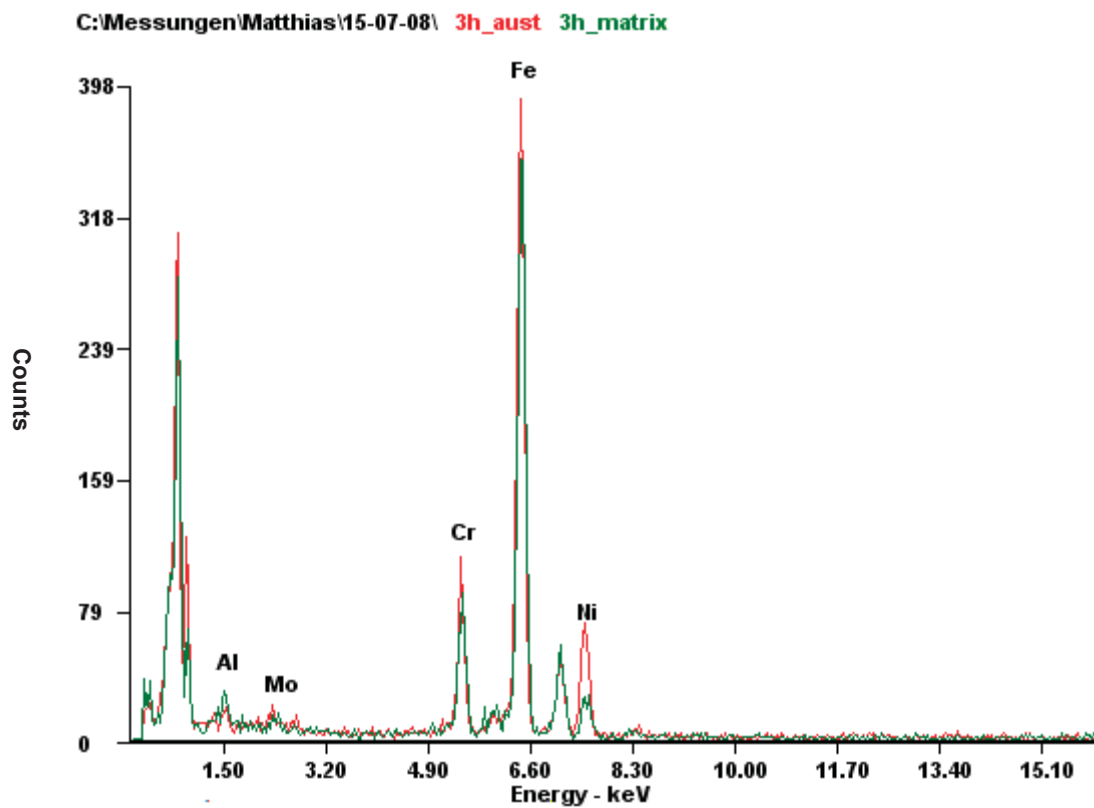


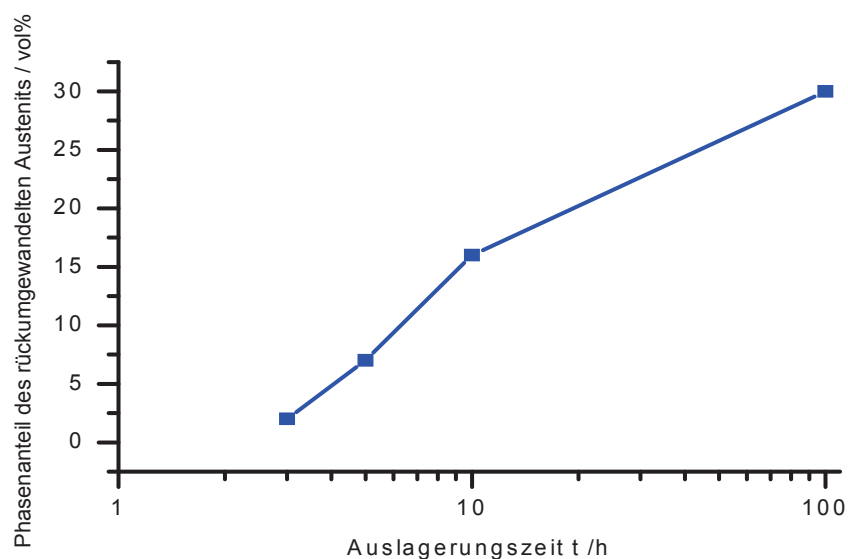
Abbildung 4.5. Vergleich zweier EDX Analysen, rot - Austenit, grün – Matrix.



## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Transmissionselektronenmikroskop und Energiedispersive Röntgenspektroskopie

TEM-Untersuchungen und EDX-Messungen wurden durchgeführt, um die Größe, die chemische Zusammensetzung, die Nukleationsstelle des RA und die zeitliche Änderung des Gefüges beurteilen zu können. Mithilfe der TEM-Untersuchungen ist eine Abbildung des Gefüges im nm Bereich möglich und zudem durch Aufnahme von Beugungsbildern eine Charakterisierung der Kristallstruktur der Phasen möglich. Weiters kann bei der Untersuchung des Gefüges mit einem TEM durch EDX-Messungen auf die chemische Zusammensetzung der beobachteten Phasen geschlossen werden. Es wurden der lösungsgeglühte Zustand sowie Proben, die bei 575°C für 3, 5, 10 und 100 h ausgelagert wurden, untersucht. Abbildung 5.1 zeigt den Phasenanteil des rückumgewandelten Austenits, der sich abhängig von der Auslagerungszeit bei 575°C ergibt. Die RA-Phasenanteile wurden mit Hilfe von XRD-Messungen bestimmt. Nach einer Auslagerungszeit von 3 h stellt sich ein Phasenanteil von ca. 2 % ein, nach 5 h ca. 7 %, nach 10 h ca. 16 % und nach 100 h tritt ein Phasenanteil von ca. 30 % auf.

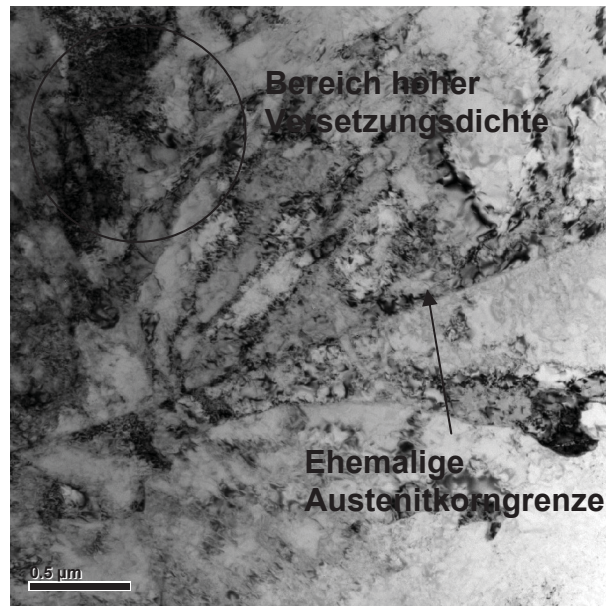


**Abbildung 5.1.** Mittels XRD bestimmter Phasenanteil des rückumgewandelten Austenits als Funktion der Auslagerungszeit bei einer Auslagerungstemperatur von 575°C.

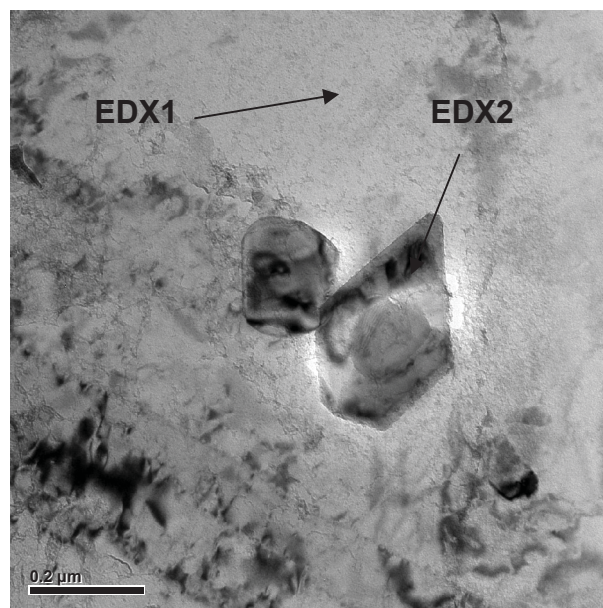
Um den Austenit zu identifizieren wurden zunächst bei einem Auslagerungszustand von 100 h bei 575°C mit Hilfe des TEM Beugungsbilder aufgenommen. Die Beugungsbilder wurden deswegen bei diesem Zustand aufgenommen, da hier der größte Phasenanteil an RA vorliegt und damit die Beugungspunkte eindeutig zuzuordnen waren. Der RA besitzt eine kubisch flächenzentrierte Struktur und die martensitische Matrix weist eine kubisch raumzentrierte Struktur auf. Anschließende EDX-Analysen zeigten, dass der Ni-Gehalt im RA meist doppelt so hoch ist als im Martensit. In weiterer Folge wurde die Charakterisierung der Phasen an kürzer ausgelagerten Proben, durch Messen des Ni-Gehaltes mit Hilfe von EDX-Analysen, durchgeführt.

### **5.1.1 Lösungsgeglühter Zustand**

Obwohl laut XRD Messungen im lösungsgeglühten Zustand kein RA vorhanden ist, wurde auch die lösungsgeglühte Probe untersucht. Durch Vergleich dieses Zustandes mit den ausgelagerten Proben, kann darauf geschlossen werden, welche Phasen sich während des Auslagerns bilden und welche bereits vorhanden waren. Abbildung 5.2 zeigt eine TEM-Hellfeldaufnahme, in der zu erkennen ist, dass in diesem Zustand eine vollständige martensitische Matrix vorliegt. In der linken oberen Ecke ist zu sehen, dass die Matrix-Bereiche hoher Versetzungsdichten aufweisen. Diese Bereiche erscheinen dunkel, da sie aufgrund der Störungen im Gitter schlechter zu durchstrahlen sind. Die ehemaligen Austenitkorgrenzen sind ebenfalls gut erkennbar. Ausscheidungen, die sich bei diesem Zustand gebildet haben, sind obwohl Ti nur in Spuren und als Verunreinigung vorliegt, sehr Ti reich. Abbildung 5.3, bei der es sich um eine TEM-Hellfeldaufnahme handelt, zeigt eine solche Ausscheidung in der Matrix. Die Anzahl dieser Ausscheidungen im lösungsgeglühten Zustand ist jedoch sehr gering. Ergebnisse von EDX-Messungen, welche an den Stellen 1 und 2 in Abbildung 5.3 durchgeführt wurden, sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. EDX1 bezeichnet dabei den Messbereich der Matrix und EDX2 den Messbereich der Teilchen. Es ist erkennbar, dass die Teilchen Ti- und Al-reich sind. Bei diesen Ti-reichen Ausscheidungen handelt es sich vermutlich um TiN. Eine genaue Bestimmung ist nicht möglich, da N mit EDX nicht detektiert werden kann. Diese Teilchen entstehen wahrscheinlich bereits beim Erstarren und wurden beim Lösungsglühen nicht aufgelöst.



**Abbildung 5.2.** TEM-Hellfeldaufnahme des lösungsgeglühten Zustandes.



**Abbildung 5.3.** TEM-Hellfeldaufnahme einer TiAl-Ausscheidung in der Matrix. EDX1 kennzeichnet eine Messung der Matrix des eingezeichneten Bereiches. EDX2 bezeichnet den Messbereich der TiAl-Ausscheidung.

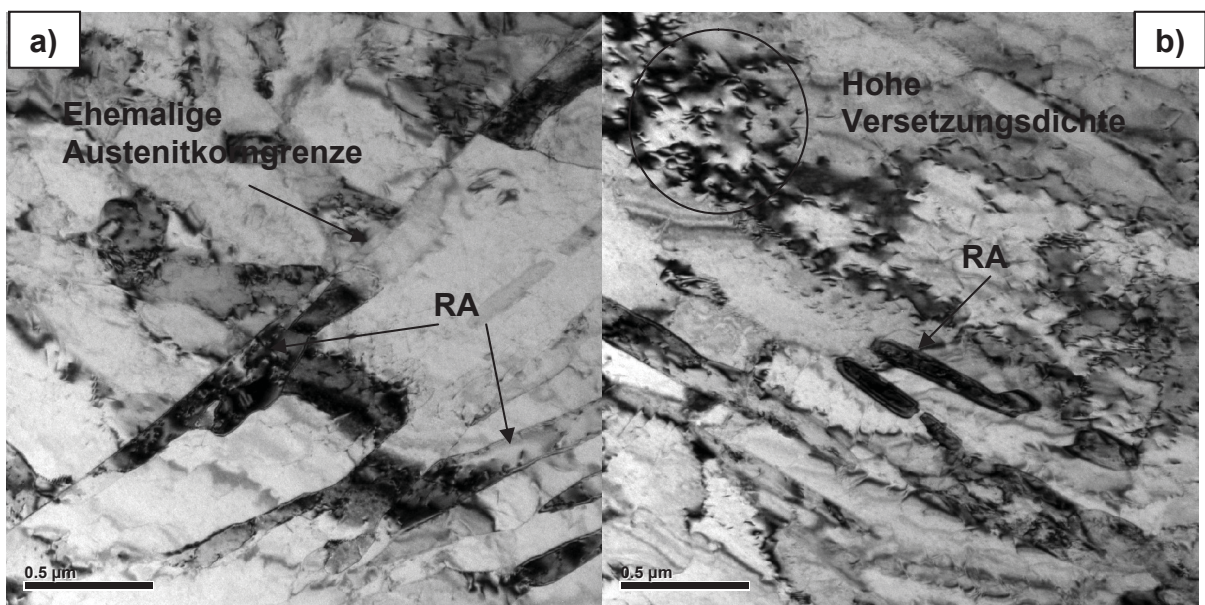
**Tabelle 5.1.** Chemische Zusammensetzung der Matrix und der Ausscheidung aus Abbildung 5.3 in Atomprozent (at.%).

[at.%]	Al	Mo	Cr	Fe	Ni	Ti
Matrix (EDX1)	1,2	1,6	14,0	75,3	7,9	0,0
Ausscheidung (EDX2)	48,6	1,5	3,6	8,9	1,2	36,3

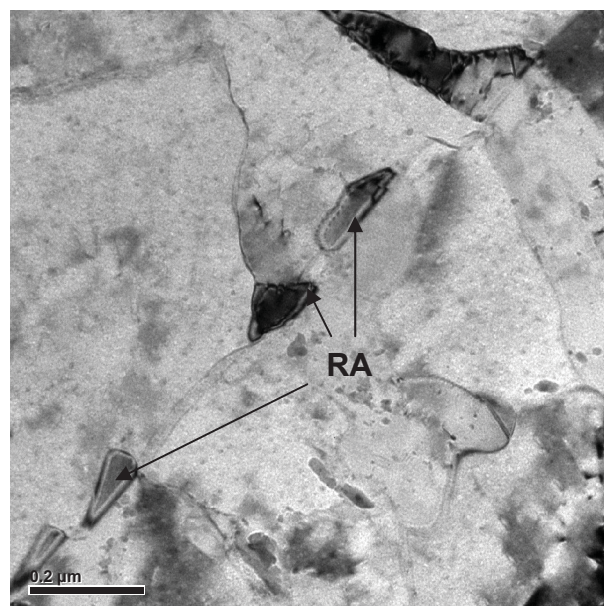
### **5.1.2 Zustand nach einer Auslagerung bei 575°C für 3 Stunden**

Wie aus Abbildung 5.1 zu sehen ist, bildet sich nach einer Auslagerung bei 575°C für 3 h ein Phasenanteil von 2 vol.%. Abbildung 5.4a zeigt in einer TEM-Hellfeldaufnahme, dass der RA lattenförmig an den ehemaligen Austenitkorngrenzen liegt. Im unteren Teil des Bildes ist zu erkennen, dass er sich auch an den Martensitlatten bildet. In Abbildung 5.4b, die ebenfalls eine TEM-Hellfeldaufnahme zeigt, liegt der RA in der Matrix, damit ist innerhalb der Martensitlatten gemeint, vor und zeigt ebenfalls eine lamellare Morphologie (in der weiteren Arbeit wird als Matrix der Nickelmartensit bezeichnet und im speziellen der Bereich innerhalb der Martensitlatten). Über diesen ist ein Bereich in der Matrix mit hoher Versetzungsdichte erkennbar. Basierend auf weitere untersuchte Bereiche kann festgestellt werden, dass sich der lattenförmige RA vorzugsweise an den ehemaligen Austenitkorngrenzen und an den Martensitlatten befindet, seltener ist der lamellare RA zwischen den Martensitlatten zu beobachten. Abbildung 5.5 zeigt in einer TEM-Hellfeldaufnahme, dass sich auch globularer RA, in diesem Fall in der Matrix, nach dem Auslagern bei 575°C für 3 h gebildet hat. Der globularer RA ist hauptsächlich an diesen Stellen zu finden und nur vereinzelt an den ehemaligen Austenitkorngrenzen und an den Martensitlatten. Aus den durchgeführten Untersuchungen geht hervor, dass zwei Morphologien vorhanden sind, lattenförmiger und globularer RA. Bei diesem Wärmebehandlungszustand erreicht der lamellare RA eine durchschnittliche Länge von 469 nm und eine Breite von 115 nm, der globularer RA kommt hingegen auf eine Länge von 342 nm und eine Breite von ca. 133 nm. Der globulare RA ist damit etwas kleiner als der lattenförmige RA. Tabelle 5.2 zeigt die chemische Zusammensetzung der Matrix und der gefundenen RA-Morphologien in at.%, wobei die Werte durch EDX-Analysen ermittelt wurden. Der Ni-Gehalt des RA liegt in einem Bereich von 12-14 at.%, in der Matrix hingegen bei ca. 7 at.%. Weiters kann aus den Messergebnissen entnommen werden, dass der Ni-Gehalt des globularen RA um ca. 2 at.% höher ist als jener des lattenförmigen RA. Erwähnenswert ist auch, dass der Al-Gehalt in der Matrix höher ist als in den beiden RA Morphologien. Der Mo-Anteil im globularen, im lamellaren RA und in der Matrix haben einen ähnlichen Wert, die Unterschiede sind auf Messeffekte zurückzuführen. Das gilt auch für den Cr-Gehalt, der im lattenförmigen RA mit 15,4 at.% um 1 at.% höher ist als in der Matrix und im globularen RA. Abbildung 5.6 zeigt eine TEM-Hellfeldaufnahme einer Ausscheidung innerhalb der Matrix. Um die Ausscheidung zu identifizieren und den Unterschied zur Matrix zu bestimmen, wurde an dieser eine EDX-Analyse durchgeführt. Die Auswertung der Messung ist in Tabelle 5.3 zu sehen. Die Mo- und Cr-Werte sind höher als in der Matrix (Zusammensetzung der Matrix siehe Tabelle 5.2). Um diese Ausscheidung sind vermutlich fein verteilt NiAl-Ausscheidungen in der Matrix zu

finden. Solche Ausscheidungen wurden schon durch Seetharam et al. [15] detektiert. Diese konnten in dieser Diplomarbeit mit EDX nicht detektiert werden, da sie mit einer Größe von ca. 10 nm zu klein sind. Bei einer Messung wäre der Einfluss der Matrix zu stark, um ein repräsentatives Ergebnis zu erhalten. Wie aus den TEM Aufnahmen zu entnehmen ist, sind NiAl-Ausscheidungen nur in der Matrix zu finden. Im RA konnten hingegen keine NiAl-Teilchen gefunden werden. Das lässt darauf schließen, dass sich die NiAl-Teilchen an den Stellen, an denen sich der RA bildet, auflösen.



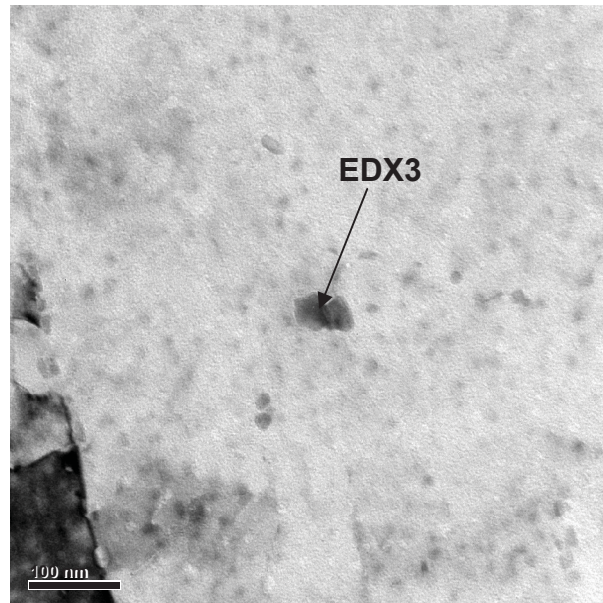
**Abbildung 5.4.** a) TEM-Hellfeldaufnahme eines RA an den ehemaligen Austenitkorngrenzen und an den Martensitlatten, b) TEM-Hellfeldaufnahme eines RA in der Matrix.



**Abbildung 5.5.** TEM-Hellfeldaufnahme eines globularer RA in der Matrix.

**Tabelle 5.2.** Mittels EDX bestimmte chemische Zusammensetzung der Matrix und der RA-Morphologien in Atomprozent (at.%).

[at.%]	Al	Mo	Cr	Fe	Ni
<b>Matrix</b>	2,3	1,5	14,5	74,4	7,3
<b>RA lamellar</b>	1,8	2,2	15,4	68,4	12,2
<b>RA globular</b>	1,3	1,4	14,4	68,7	14,2



**Abbildung 5.6.** TEM-Hellfeldaufnahme einer Ausscheidungen, an der eine EDX-Analyse durchgeführt wurde.

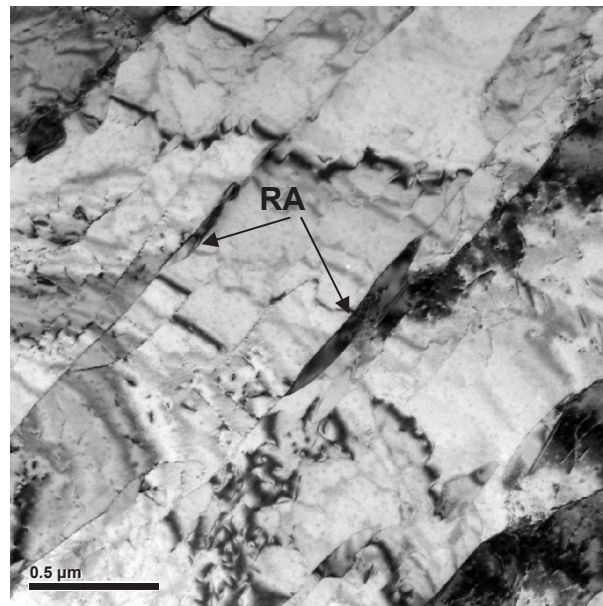
**Tabelle 5.3.** Chemische Zusammensetzung der Ausscheidung aus Abbildung 5.6 in Atomprozent (at.%).

[at.%]	Al	Mo	Cr	Fe	Ni
<b>Ausscheidung (EDX3)</b>	3,6	5,1	26,1	57,1	8,1

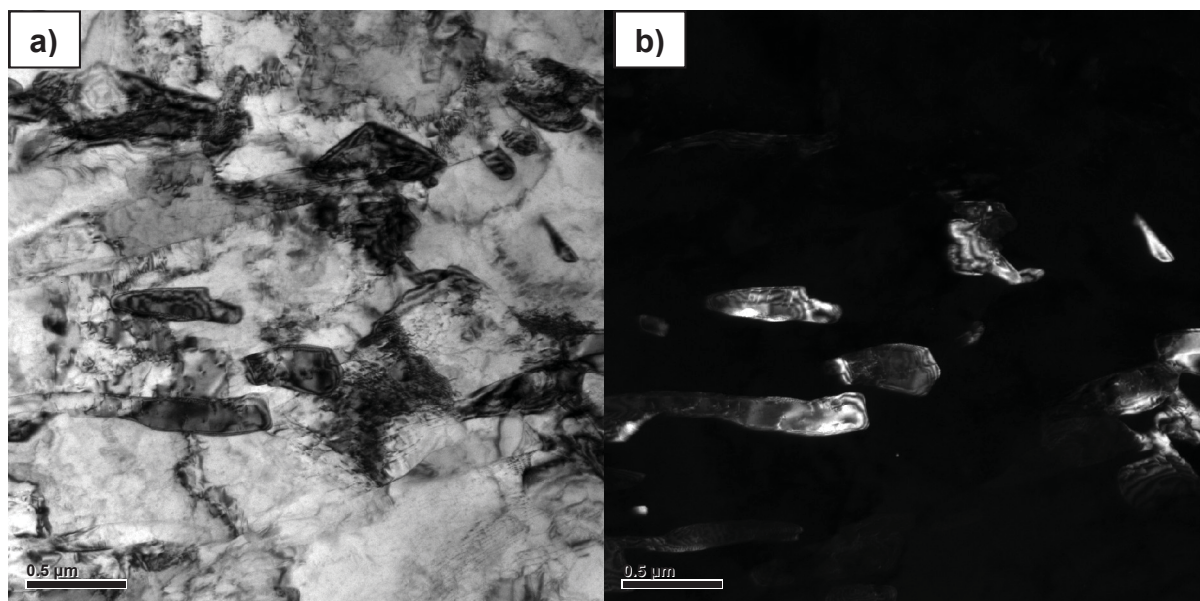
### **5.1.3 Zustand nach einer Auslagerung bei 575°C für 5 Stunden**

Nach einer Auslagerung bei 575°C von 5 h beträgt der Anteil des RA 7 vol.% (siehe Abbildung 5.1). Abbildung 5.7 zeigt eine TEM-Hellfeldaufnahme eines solchen Zustandes. In Abbildung 5.7 ist ein lamellarer RA, der sich an Martensitlatten gebildet hat, zu erkennen. In dieser Abbildung kann auch eine parallele Anordnung der Martensitlatten und des RA beobachtet werden. Weitere Untersuchungen haben

gezeigt, dass der lattenförmige RA sich nicht nur an den Martenitlatten bildet, sondern auch an den ehemaligen Austenitkorngrenzen und in der Matrix. Diese Morphologie des RA ist bei diesem Zustand in der Matrix jedoch nur selten zu finden. Abbildung 5.8a zeigt eine TEM-Hellfeldaufnahme von vorwiegend globularem RA in der Matrix. Die entsprechende TEM-Dunkelfeldaufnahme zu Abbildung 5.8a ist in Abbildung 5.8b ((111) Reflex) dargestellt. Die hell aufleuchtenden Felder entsprechen dem RA, da nur jene Bereiche hell abgebildet werden, die bestimmte kfz Bragg-Reflexe aufweisen. Der globulare RA wird hauptsächlich in der Matrix gebildet und nur selten an den Martensitlatten sowie an den ehemaligen Austenitkorngrenzen. Wie aus diesen Untersuchungen zu sehen ist, bilden sich bei diesem Zustand ebenfalls zwei Morphologien. Der lattenförmige Austenit hat eine Länge von 542 nm und eine Breite von 143 nm. Globularer RA wächst auf eine Länge von ca. 340 nm und eine Breite von 190 nm an. Daraus ist zu erkennen, dass der lamellare RA deutlich größer ist als der globulare RA. Tabelle 5.4 beinhaltet die chemische Zusammensetzung der Matrix und der unterschiedlichen RA-Morphologien. Aus dieser Tabelle ist zu erkennen, dass der Ni-Gehalt der RA-Morphologien, mit 14-16 at.%, doppelt so groß ist wie jener in der Matrix. Der Cr-Gehalt ist in der Matrix und in den RA-Morphologien ähnlich, Unterschiede sind auf Messeffekte zurückzuführen. Dasselbe gilt für den Al-Gehalt in den unterschiedlichen Phasen. Bei diesem Zustand war erstmals eine Ausscheidung im RA zu finden, wie Abbildung 5.9 in einer TEM-Hellfeldaufnahme zeigt. Diese Ausscheidung hat sich in globularem RA gebildet, der in der Matrix vorliegt. Es wurden EDX-Messungen der Ausscheidung und des reinen RA durchgeführt. EDX4 zeigt den Messbereich der Ausscheidung und EDX5 den Messbereich des reinen RA. Diese Messungen wurden durchgeführt, um die chemische Zusammensetzung der Ausscheidung und einen Vergleich zum RA, in dem sich die Ausscheidung befindet, zu erhalten. In Tabelle 5.5 sind die Ergebnisse dieser EDX-Messungen angeführt. Aus dem Vergleich ist zu erkennen, dass die Cr- und Mo-Gehälter höher sind als in reinem RA. Diese Ausscheidungen wurden nur in globularem RA gefunden, lattenförmiger RA ist hingegen ausscheidungsfrei. Weiters ist zu erwähnen, dass auch hier NiAl-Ausscheidungen nur in der Matrix vorhanden sind, denn in keiner der beiden RA-Morphologien konnten NiAl-Ausscheidungen beobachtet werden.



**Abbildung 5.7.** TEM-Hellfeldaufnahme eines RA an den Martensitlatten.

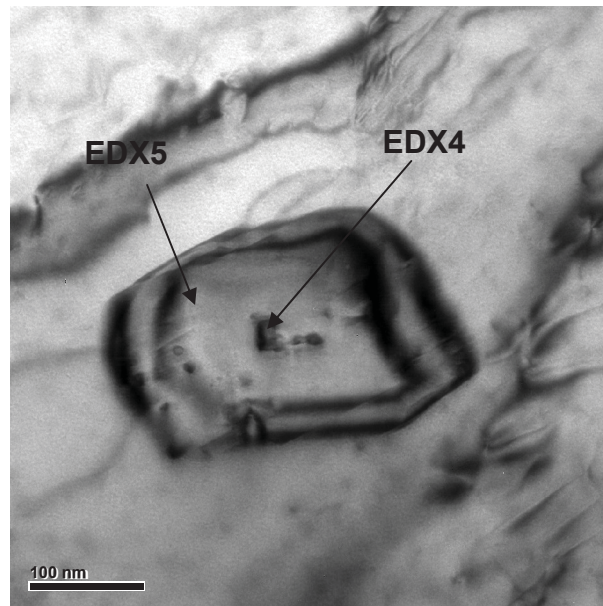


**Abbildung 5.8.** a) TEM-Hellfeldaufnahme eines globularen RA in der Matrix, b) TEM-Dunkelfeldaufnahme der Abbildung 5.8a.

**Tabelle 5.4.** Mittels EDX bestimmte chemische Zusammensetzung der Matrix und der RA-Morphologien in Atomprozent (at.%).

[at.%]	Al	Mo	Cr	Fe	Ni
Matrix	1,9	1,1	13,4	76,0	7,6
RA lamellar	0,8	1,4	14,6	67,0	16,2
RA globular	1,2	1,2	14,9	68,0	14,7





**Abbildung 5.9.** TEM-Hellfeldaufnahme eines globularen RA in der Matrix mit einer Mo- und Cr-reichen Ausscheidung.

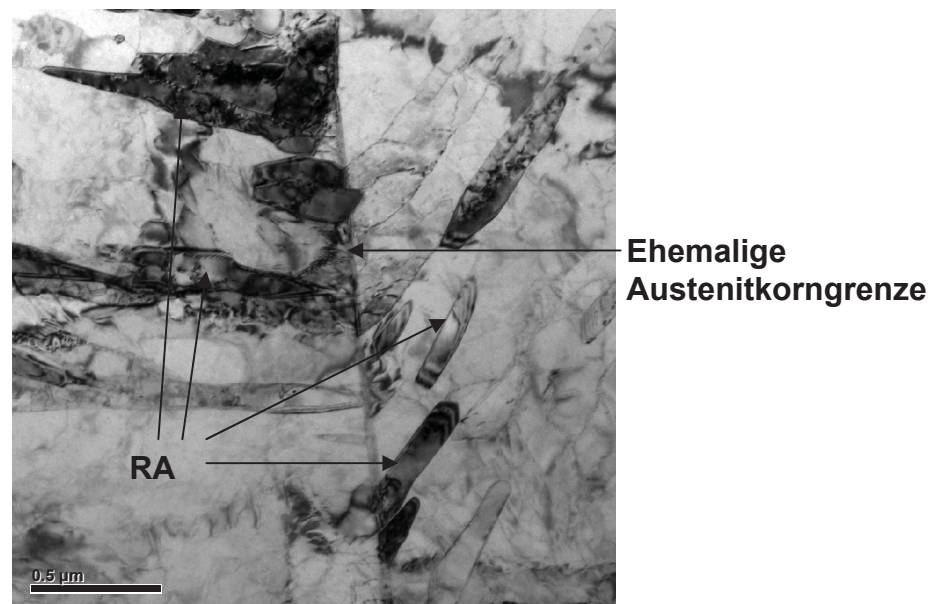
**Tabelle 5.5.** Mittels EDX chemische Zusammensetzung der Ausscheidung und des globularen RA aus Abbildung 5.9 in Atomprozent (at.%).

[at.%]	Al	Mo	Cr	Fe	Ni
<b>Ausscheidung (EDX4)</b>	0,8	2,0	18,4	65,5	13,2
<b>RA (EDX5)</b>	0,7	0,8	14,5	68,6	15,4

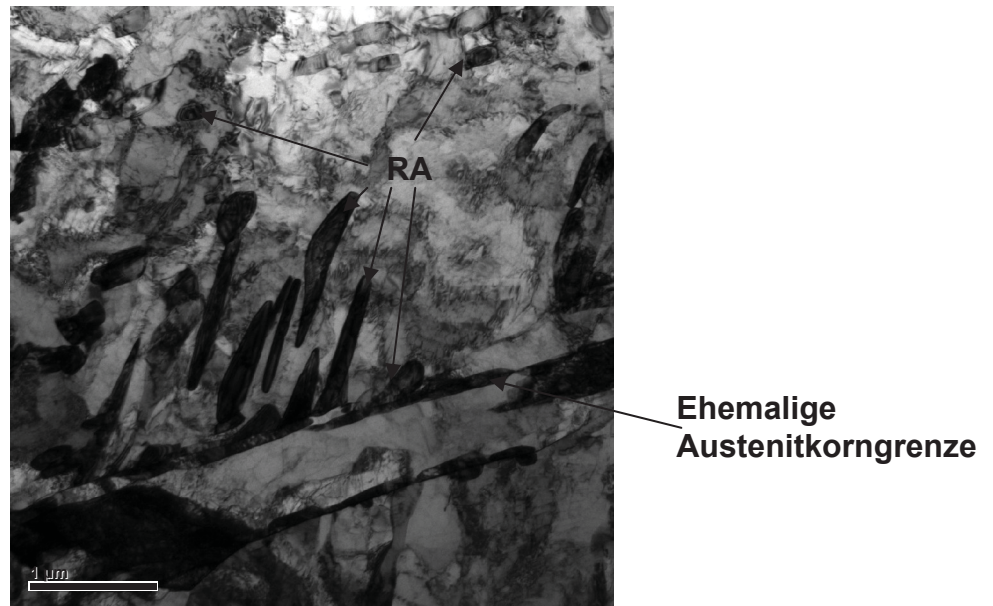
#### **5.1.4 Zustand nach einer Auslagerung bei 575°C für 10 Stunden**

Bei einer Wärmebehandlung bei 575°C für 10 Stunden steigt der RA-Gehalt auf 16 vol.% an, wie in Abbildung 5.1 zu sehen ist. In der TEM-Hellfeldaufnahme in Abbildung 5.10 ist lamellarer RA erkennbar. Dieser wächst von den Martensitlatten und den ehemaligen Austenitkorngrenzen parallel zu den Martensitlatten. Vor allem im linken oberen Bereich des Bildes sind die Martensitlatten und der RA gut zu erkennen. Abbildung 5.11 zeigt eine TEM-Hellfeldaufnahme, in der ebenfalls lamellarer RA abgebildet ist, der hier zum einen entlang der ehemaligen Austenitkorngrenze wächst und zum anderen von der Korngrenze weg in die Matrix orientiert ist. Im oberen Bereich der Abbildung befindet sich globularer Austenit, der sich in der Matrix gebildet hat. Den lattenförmigen RA findet man auch bei diesem Zustand vorwiegend an den ehemaligen Austenitkorngrenzen und an den Martensitlatten. In der Matrix ist er nur selten zu beobachten. Die TEM-

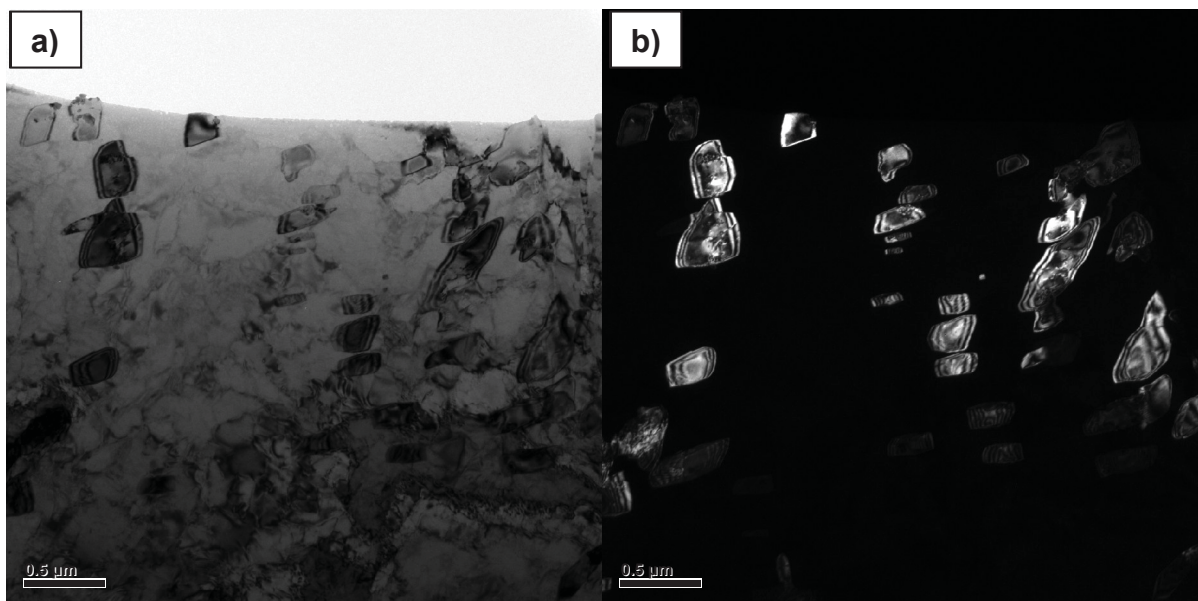
Hellfeldaufnahme in Abbildung 5.12a zeigt globularen RA, der sich in der Matrix gebildet hat. Abbildung 5.12b stellt die TEM-Dunkelfeldaufnahme von Abbildung 5.12a dar, wobei die hell aufleuchtenden Felder den RA entsprechen. Um den globularen RA erscheint die Matrix schwarz und leuchtend nicht auf, weil bei dieser Abbildung nur Bereiche abgebildet werden, die einen kfz-Reflex von (111) aufweisen. Der globulare RA, der sich nach 10 h Auslagerung bildet, ist vorwiegend in der Matrix zu finden. Nach einer 10-stündigen Auslagerung bei 575°C ist der lamellare RA bedeutend größer als der globulare RA. Der lattenförmige RA hat eine Länge von ca. 724 nm und einer Breite von 136 nm. Der globulare RA hat hingegen nur eine Länge von 226 nm und eine Breite von 125 nm. Aus diesen Untersuchungen kann gefolgert werden, dass die Zunahme des Phasenanteils des RA vorwiegend durch den lamellaren RA zustande kommt. Die chemischen Zusammensetzungen des RA und der Matrix sind in Tabelle 5.6 wiedergegeben. Daraus ist erkennbar, dass der Ni-Gehalt in den beiden Austenitmorphologien mit 12-15 at.% wiederum mindestens doppelt so hoch ist, als in der Matrix. Im globularen RA ist der Ni-Gehalt um 3 at.% höher als im lamellaren RA. Die weiteren Legierungselemente Al, Mo und Cr sind sowohl in den beiden RA-Morphologien als auch in der Matrix nur gering unterschiedlich. Abbildung 5.13 zeigt eine TEM-Hellfeldaufnahme, die den RA in der Matrix abbildet. In der Matrix befinden sich fein verteilte NiAl-Ausscheidungen. Die Ausscheidungen haben einen Durchmesser von ungefähr 20 nm. Im Gegensatz zur Matrix gibt es im RA keine NiAl-Ausscheidungen, wie Abbildung 5.13 zeigt.



**Abbildung 5.10.** TEM-Hellfeldaufnahme eines lamellaren RA an einer ehemaligen Austenitkorngrenze.



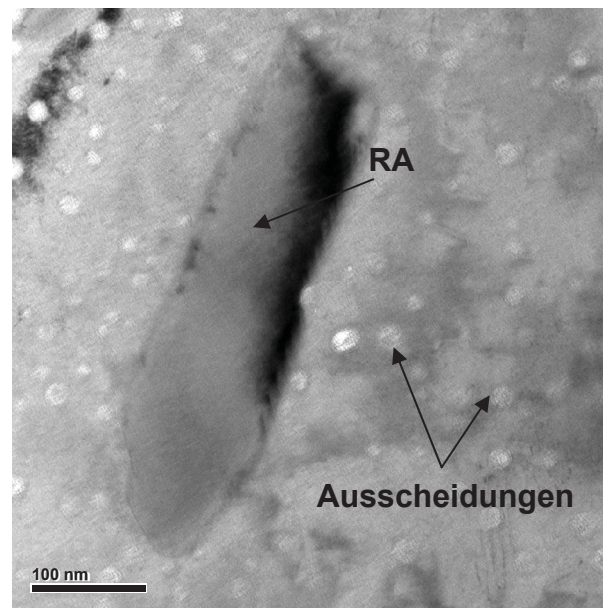
**Abbildung 5.11.** TEM-Hellfeldaufnahme eines lamellaren RA entlang ehemaliger Austenitkorngrenzen und in der Matrix.



**Abbildung 5.12.** a) TEM-Hellfeldaufnahme eines globularen RA in der Matrix, b) TEM-Dunkelfeldaufnahme der Abbildung 5.12a.

**Tabelle 5.6.** Mittels EDX bestimmte chemische Zusammensetzung der Matrix und der RA-Morphologien in Atomprozent (at.%).

[at.%]	Al	Mo	Cr	Fe	Ni
Matrix	1,6	1,2	14,8	75,8	6,6
RA lamellar	1,1	1,2	15,3	70,1	12,3
RA globular	1,0	1,6	14,6	67,6	15,2



**Abbildung 5.13.** TEM-Hellfeldaufnahme eines ausscheidungsreichen Austenits und NiAl-Ausscheidung innerhalb der Matrix.

### **5.1.5 Zustand nach einer Auslagerung bei 575°C für 100 Stunden**

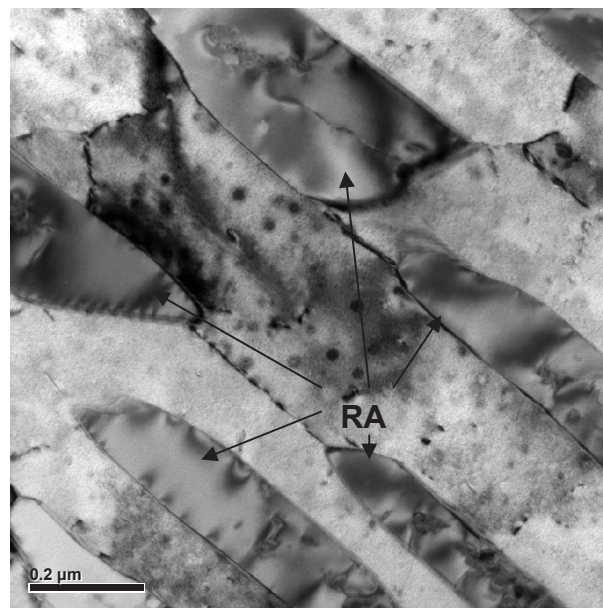
Nach 100 stündiger Auslagerung bei 575°C besteht das Gefüge aus 30 vol.% RA. Abbildung 5.14 zeigt eine TEM-Hellfeldaufnahme des lattenförmigen RA, der parallel zu den Martensitlatten angeordnet ist. Die Austenitlatten haben ungefähr dieselbe Breite wie die Martensitlatten. Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, ist der RA in diesem Zustand ausscheidungsreich. In der Matrix hingegen können die Ausscheidungen als schwarze Punkte identifiziert werden. Den lamellaren RA findet man nur mehr an den Martensitlatten und an den ehemaligen Austenitkorngrenzen, globulärer RA hingegen bildet sich vorwiegend in der Matrix. Die Größenunterschiede sind bei diesem Auslagerungszustand eklatant. Der lamellare RA hat eine Länge von mehr als 2000 nm und eine Breite von 227 nm. Der globuläre RA ist sehr viel kleiner und hat eine Länge von 413 nm und eine Breite von 183 nm. Die TEM-Hellfeldaufnahme, Abbildung 5.15 zeigt, dass es zu Ausscheidungen an den Grenzflächen zwischen Matrix und globularem RA kommt. Die Ausscheidungen wachsen bis auf eine Größe von 200 nm an. Zur Identifizierung der Ausscheidungen wurden zwei EDX-Messungen durchgeführt. EDX6 und EDX7 markieren diese Stellen in Abbildung 5.15, wobei zusätzlich eine EDX-Messung an der Grenzfläche zwischen der Matrix und dem RA durchgeführt wurde, die mit EDX8 markiert ist. In Tabelle 5.8 sind die chemischen Zusammensetzungen der Ergebnisse der EDX-Messungen aufgelistet. Es ist ersichtlich, dass die Ausscheidungen Mo-reich sind

und sich der Anteil an Cr und Al gegenüber der Matrix nicht ändert. Der Ni-Gehalt ist hingegen geringer als in der Matrix. EDX-Messungen an den Grenzflächen wurden durchgeführt, um Aussagen über eine Verarmung oder eine Anreicherung von Ni zu treffen. Es konnte dabei jedoch keine Anreicherung oder Verarmung an Ni detektiert werden. Im Zuge dieser Untersuchung hat sich herausgestellt, dass der Mo-Gehalt an der Grenzfläche so gering ist, dass man ihn nicht messen konnte. Abbildung 5.16 zeigt eine TEM-Hellfeldaufnahme in der zu sehen ist, dass sich die Ausscheidungen nicht nur an den Grenzflächen bilden, sondern auch im RA. Es handelt sich dabei um globularen RA, der sich in der Matrix befindet. An der Ausscheidung und dem RA wurden zum Vergleich der chemischen Zusammensetzung EDX-Messungen durchgeführt. EDX9 in Abbildung 5.16 beschreibt die Messstelle der Ausscheidung und EDX10 die Stelle, an der der RA gemessen wurde. Den EDX-Messungen zufolge, deren Auswertung in Tabelle 5.9 aufgelistet ist, sind die Ausscheidungen Mo-reich und verarmt an Al. Auch der Cr-Gehalt ist mit 17,1 at.% höher als im reinen RA, der Ni-Gehalt ist hingegen mit 11,5 at.% geringer. Im RA konnte kein Mo detektiert werden. Daraus lässt sich schließen, dass der RA durch die Bildung von Mo-reichen Ausscheidungen an Mo verarmt. Solche Ausscheidungen wurden nur in globularem RA gefunden, der lamellare RA ist hingegen ausscheidungsfrei. Wie in der TEM-Hellfeldaufnahme in Abbildung 5.17 erkennbar ist, bildet sich entlang der ehemaligen Austenitkorn Grenzen ein Saum. Zur Charakterisierung wurden wiederum EDX-Messungen durchgeführt (EDX11). Die chemische Zusammensetzung des Saums ist in Tabelle 5.10 ersichtlich. Die Tabelle zeigt, dass nicht nur der Mo-Gehalt mit 14,2 at.%, sondern auch der Cr-Gehalt mit 17,6 at.% höher ist als in der Matrix. Der Ni-Gehalt an der Korngrenze ist signifikant geringer als in der Matrix.

Abbildung 5.18 zeigt eine TEM-Hellfeldaufnahme mit einer NiAl-Ausscheidung, die vergrößert ist und deren Größe ca. 30 nm beträgt. Aufgrund der Größe dieser Ausscheidung konnte sie mittels EDX detektiert werden. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 5.11 zu sehen. Die Ausscheidung besteht aus Ni und Al, aber auch Fe ist eingebaut. Die chemische Zusammensetzungen der Matrix und der beiden RA-Morphologien sind in Tabelle 5.7 aufgelistet. Der Ni-Gehalt ist mit ca. 13 at.% in beiden RA-Morphologien doppelt so hoch wie in der Matrix, in der er 6 at.% beträgt. Der Al-Gehalt ist mit 3,3 at.% in der Matrix doppelt so hoch als im RA. Weiters ist noch zu bemerken, dass der Mo-Gehalt im globularen RA mit 0,5 at.% geringer ist als in der Matrix und im lamellaren RA, wo er 1,5 at.% beträgt. Der Grund dafür liegt darin, dass sich Mo-reiche Ausscheidungen im globularen RA bilden und es deswegen zu einer Verarmung an Mo kommt.

Um die Kristallstruktur der Phasen und die Orientierungsbeziehung zwischen der Matrix und dem RA zu bestimmen, wurden Beugungsaufnahmen durchgeführt. Die Bereiche der Messungen findet man in der TEM-Hellfeldaufnahme in Abbildung 5.19.

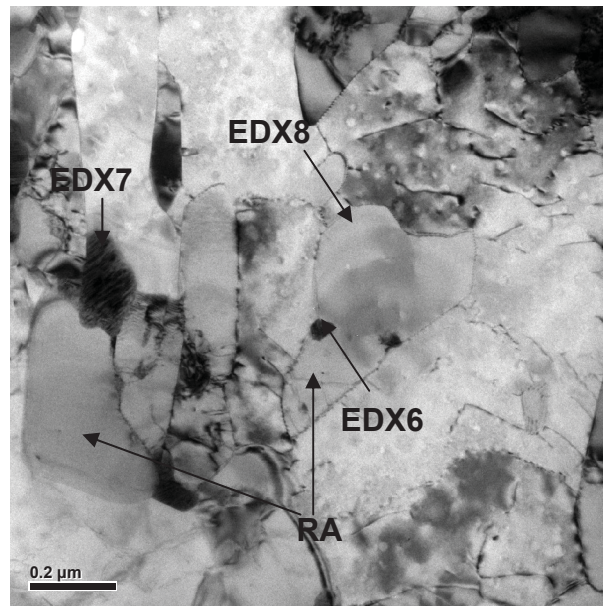
SAD1 ist die Aufnahme der Matrix und des RA, SAD2 ist eine Aufnahme der Matrix und SAD3 eine Aufnahme eines globularen RA. In Abbildung 5.20 sind die Beugungsbilder der verschiedenen Messungen dargestellt. Abbildung 5.20a zeigt das Beugungsbild der Matrix und des RA, Abbildung 5.20b repräsentiert das Beugungsbild der Matrix und Abbildung 5.20c ist das Beugungsbild des RA. Aus den Messungen ergibt sich die Orientierungsbeziehung zu  $(110)_{\text{krz}} \parallel (011)_{\text{kfz}}$  und  $[111]_{\text{krz}} \parallel [211]_{\text{kfz}}$ . Diese Orientierung tritt nicht sehr häufig in Maraging Stählen auf, ist aber in der Literatur bei Kumar [50] zu finden.



**Abbildung 5.14.** TEM-Hellfeldaufnahme eines lattenförmigen, ausscheidungsfreien RA.

**Tabelle 5.7.** Mittels EDX ermittelte chemische Zusammensetzung der Matrix und der RA-Morphologien in Atomprozent (at.%).

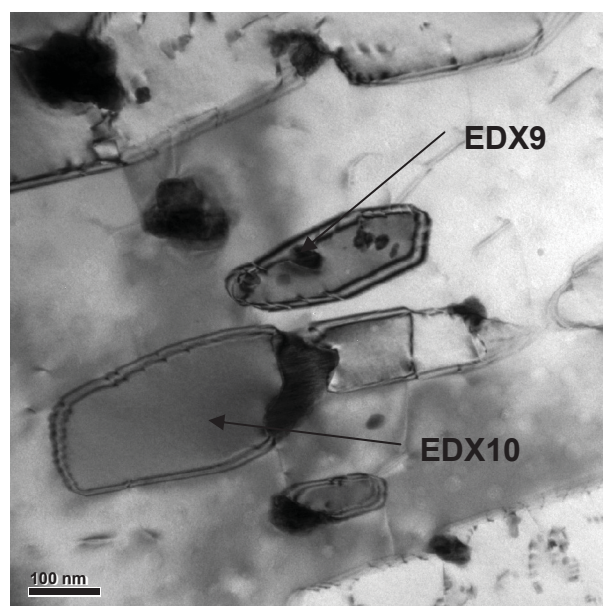
[at.%]	Al	Mo	Cr	Fe	Ni
<b>Matrix</b>	3,3	1,3	13,1	76,3	6,0
<b>RA lamellar</b>	1,3	1,5	14,8	69,2	13,3
<b>RA globular</b>	1,4	0,5	14,1	70,6	13,5



**Abbildung 5.15.** TEM-Hellfeldaufnahme der Mo-Ausscheidungen am Rand des RA.

**Tabelle 5.8.** Mittels EDX ermittelte chemische Zusammensetzung der Ausscheidungen und der Grenzfläche zwischen RA und der Matrix aus Abbildung 5.15 in Atomprozent (at.%).

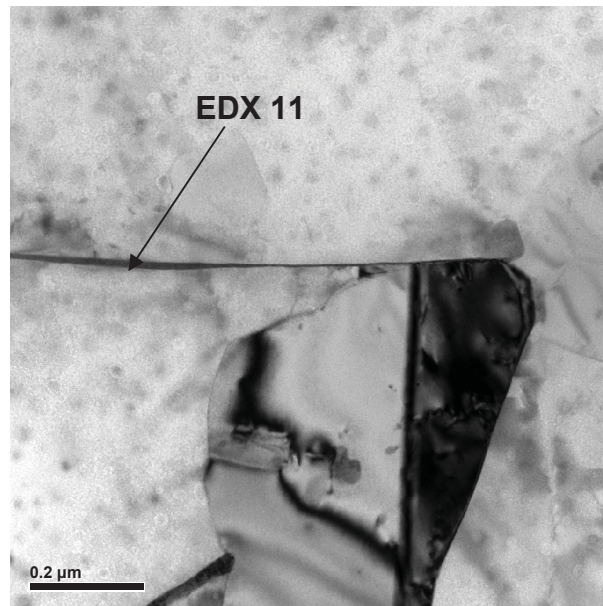
[at.%]	Al	Mo	Cr	Fe	Ni
<b>Ausscheidungen (EDX6)</b>	1,9	13,2	16,4	61,8	6,7
<b>Ausscheidungen (EDX7)</b>	1,6	26,2	18,3	51,0	2,8
<b>Grenzfläche RA-Matrix (EDX8)</b>	1,3	0,0	16,5	74,4	7,8



**Abbildung 5.16.** TEM-Hellfeldaufnahme des globularem RA in der Matrix, der Ausscheidungen enthält.

**Tabelle 5.9.** Mittels EDX ermittelte chemische Zusammensetzung der Ausscheidungen und des RA aus Abbildung 5.16 in Atomprozent (at.%).

[at.%]	Al	Mo	Cr	Fe	Ni
<b>Ausscheidung (EDX9)</b>	0,0	7,4	17,1	64,1	11,5
<b>RA (EDX10)</b>	1,3	0,0	14,4	70,7	13,6

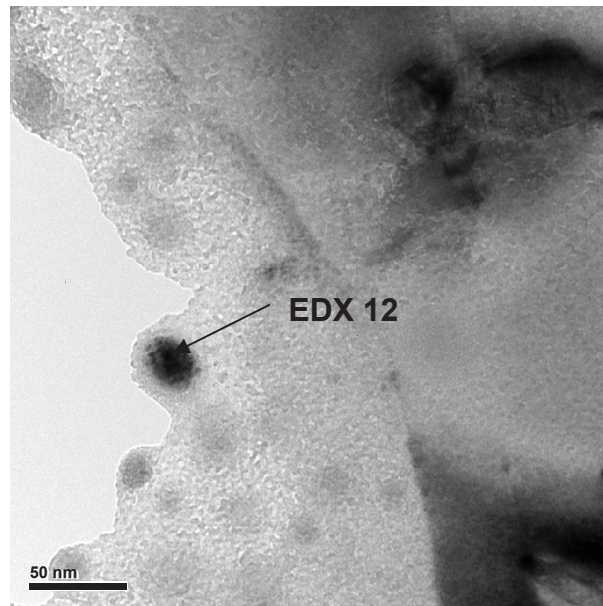


**Abbildung 5.17.** TEM-Hellfeldaufnahme eines Mo-Saums an den ehemaligen Austenitkorngrenzen.

**Tabelle 5.10.** Mittels EDX ermittelte chemische Zusammensetzung des Korngrenzensaum aus Abbildung 5.17 in Atomprozent (at.%).

[at.%]	Al	Mo	Cr	Fe	Ni
<b>Korngrenzensaum (EDX11)</b>	1,4	14,2	17,6	65,1	1,8

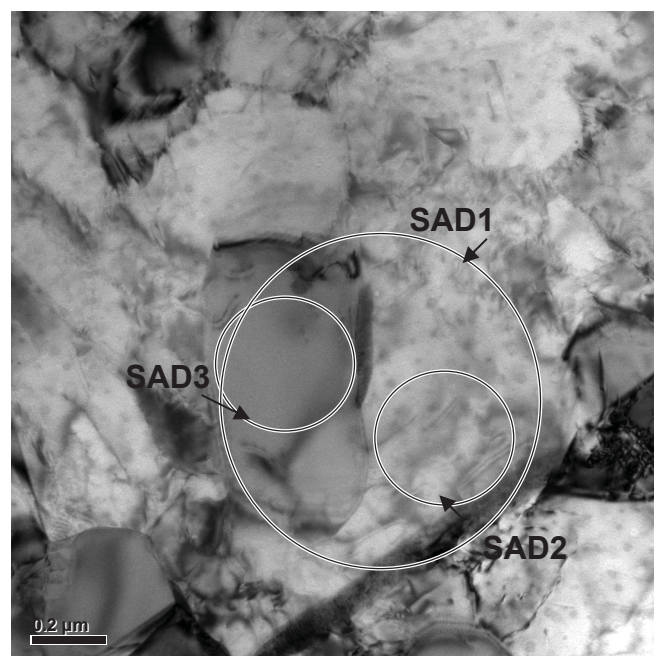




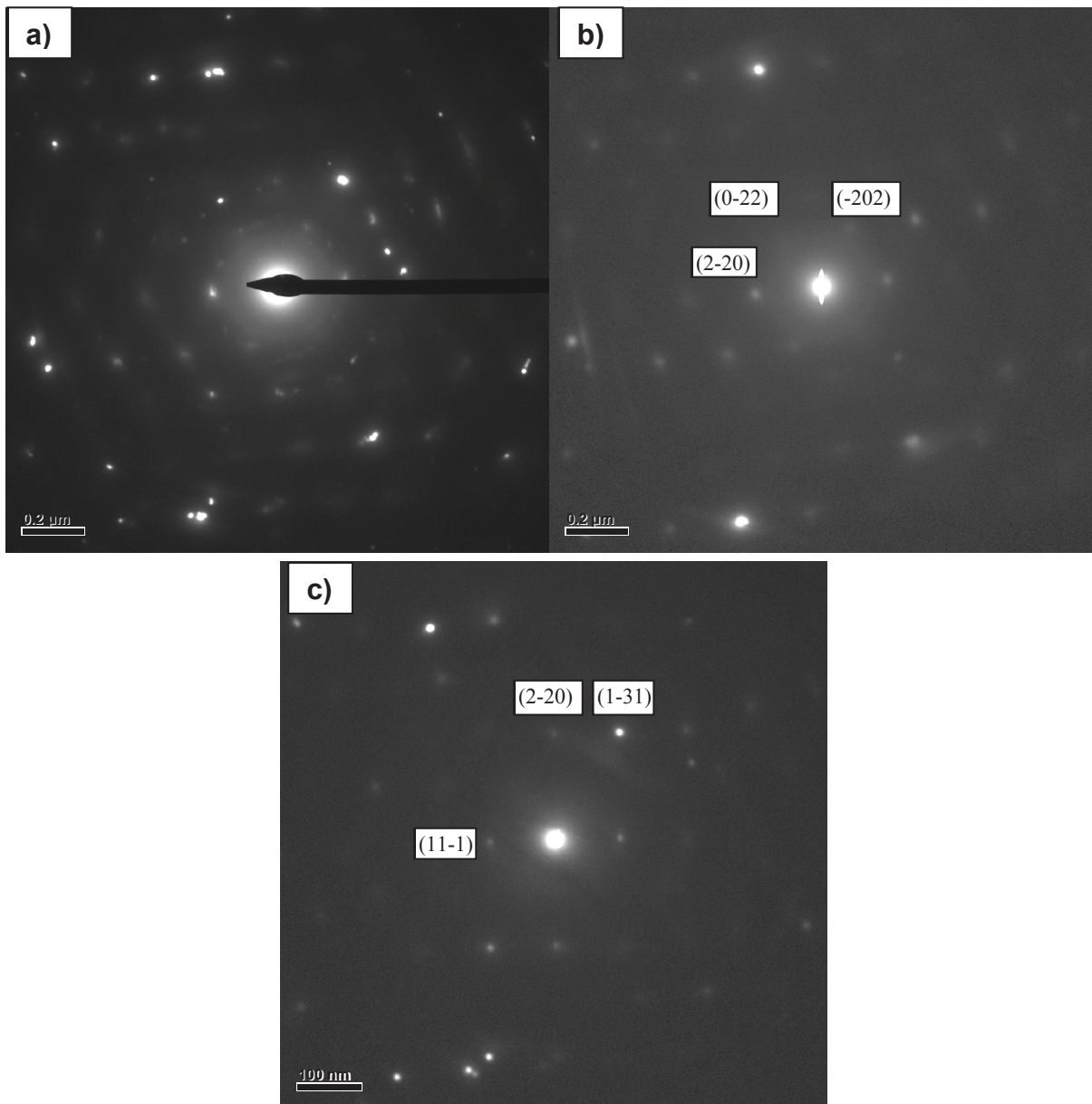
**Abbildung 5.18.** TEM-Hellfeldaufnahme einer Ausscheidung in der Matrix.

**Tabelle 5.11.** Mittels EDX ermittelte chemische Zusammensetzung der Ausscheidung aus Abbildung 5.18 in Atomprozent (at.%).

[at.%]	Al	Mo	Cr	Fe	Ni
NiAl-Ausscheidung (EDX 12)	23,7	0,0	5,0	18,3	53,0



**Abbildung 5.19.** TEM-Hellfeldaufnahme des globularen RA in der Matrix. Mit Kreisen sind die Messstellen der Beugungsaufnahmen des RA (SAD3), der Matrix (SAD2) und der beiden zusammen (SAD1) gekennzeichnet.



**Abbildung 5.20.** TEM-Beugungsbilder, a) Matrix und RA (SAD1)  $(110)_{krz} \parallel (011)_{kfz}$  und  $[111]_{krz} \parallel [211]_{kfz}$  Orientierungsbeziehung, b) Matrix (SAD2)  $[111]$ -Orientierung und c) RA (SAD 3)  $[211]$ -Orientierung.

### 5.1.6 Vergleich der verschiedenen Zustände

Wie aus Abbildung 5.1 zu erkennen ist, steigt der Phasenanteil des RA mit längeren Auslagerungszeiten an. Dieser Anstieg ist vor allem auf die bevorzugte Bildung von lamellaren RA zurückzuführen. Nach kurzen Auslagerungszeiten hat sich großteils RA innerhalb der Martensitlatten gebildet. Je länger die Wärmebehandlungszeiten sind, desto mehr lattenförmiger Austenit liegt vor, der sich an den ehemaligen

Austenitkorgrenzen und Martensitlatten bildet. Er ist nach einer Auslagerung von 100 h die dominierende Morphologie der beiden auftretenden RA-Arten. In Tabelle 5.12 sind die Dimensionen des lamellaren und globularen RA angeführt. Daraus sieht man, dass die Größe des globularen RA mit der Zeit nur schwach anwächst. Die Länge beträgt nach einer Auslagerungszeit von 3 h 342 nm und nach 100 h 413 nm. Die Breite ändert sich von 133 nm bei 3 h auf 183 nm bei 100 h. Hingegen nimmt die Größe des lattenförmigen Austenits mit der Zeit stark zu. Nach einer Auslagerungszeit von 3 h beträgt die Länge 469 nm und die Breite 115 nm. Nach 100 h wächst die Länge auf über 2000 nm und die Breite auf 227 nm an. Die Breite der Austenitlatten entspricht dann ungefähr der Breite der Martensitlatten. Ein genauerer Wert kann nicht angegeben werden, da der lattenförmige RA bei 100 h eine Länge hat, die schwer mit TEM-Bildern auszuwerten ist. Im Zuge der Bestimmung der Größe des RA wurde versucht das Wachstum durch ein Gesetz zu beschreiben. Für den globularen RA wurde keine Größenwachstumsformel eingesetzt, da die Größe mit der Zeit konstant bleibt. Für das Wachstum des lamellaren RA wurde Gleichung 5.1 [51] verwendet.

$$v = \frac{D}{C_{\beta} - C_r} * \frac{C_0 - C_r}{k * r} \quad 5.1$$

Bei dieser Gleichung handelt es sich um die Wachstumsrate einer länglichen Ausscheidung.  $v$  ist die Wachstumsrate,  $D$  steht für den Diffusionskoeffizienten, in diesem Fall der von Ni in Fe ( $1,92E-20 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , dieser Wert wurde durch MathCalc 5.30 Berechnungen ermittelt).  $C_{\beta}$  ist die Konzentration von Ni im RA (13,6 at.%),  $C_r$  ist die Konzentration von Ni in der Matrix (3,43 at.%), wenn diese an Ni verarmt ist.  $C_0$  ist der Ni-Gehalt der Matrix nach dem Lösungsglühen (5 at.%) (die Konzentrationswerte wurden aus Atomsondenmessungen entnommen) [52]. Es wurden die Werte für Ni herangezogen, da Ni für das RA-Wachstum verantwortlich ist.  $K$  ist eine Konstante, die in diesem Fall den Wert 1 besitzt [51],  $r$  bezeichnet die halbe Lamellenbreite des lamellaren RA, wobei diese mit 70 nm gewählt wurde. Aus diesen Werten ergibt sich eine Wachstumsrate von  $4,29E-14 \text{ m/s}$ . Wenn man diese Wachstumsrate mit der Zeit in Sekunden und einem konstanten Faktor multipliziert, sollte sich die Länge des lamellaren RA ergeben. Es wurde jedoch keine Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen gefunden. Die berechneten Werte waren um das ca. 10fache höher als die aus den TEM-Bildern ermittelten Größen. Nach diesem Wachstumsgesetz wird ein schnelleres Wachsen des RA erwartet. Für diesen Unterschied gibt es mehrere Gründe. Zum einen berücksichtigt die Formel nicht die Auflösung von NiAl-Ausscheidungen während des RA-

Wachstums. Weiters muss Ni, das von den aufgelösten Ausscheidungen stammt zum RA diffundieren. Zusätzlich kommt es nach Shiang et al. [35] beim Wachsen der Austenitlatten zu einer gegenseitigen Behinderung, die das Wachstum verzögert. Weiters berücksichtigt diese Gleichung nur das Längswachstum und keine Verbreiterung.

Durch die unterschiedlichen Auslagerungszeiten kommt es zu Veränderungen der Phasenzusammensetzung. Tabelle 5.13 zeigt die chemische Zusammensetzung der Matrix nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten. Es ist erkennbar, dass der Ni-Gehalt abnimmt. Der Al-, Mo- und Cr-Gehalt bleibt in der Matrix konstant. Nur bei Al wurden bei 100 h ein höherer Wert von 3,3 at.% gegenüber den anderen Auslagerungszeiten gemessen, dieser Wert ist aber auf die Ausscheidungen in der Matrix zurückzuführen, die zwangsweise mitgemessen wurden. Im Gegensatz zu den Messungen von Ping et al. [31] wurden bei diesen Untersuchungen keine Bildung einer Cr-reicheren und Cr-ärmeren Matrix detektiert. Tabelle 5.14 zeigt die Änderung der chemischen Zusammensetzung des lamellaren RA. Der Ni-Gehalt ist bei einer Auslagerungszeit von 5 h mit 16,2 at.% um bis zu 3 at.% höher als bei den anderen Zuständen. Dieses Ergebnis ergibt sich daraus, dass bei der Bildung von RA unterschiedliche Nukleationsstellen zur Verfügung stehen, wie z.B. Martensitlatten, ehemalige Austenitkorgrenzen oder innerhalb der Martensitlatten. Abhängig von der Nukleationsstelle wird für die Bildung von stabilen RA unterschiedlich viel Ni benötigt. Bei den weiteren Legierungselementen sind keine Tendenzen oder besondere Änderungen zu finden. Die zeitliche Änderung der chemischen Zusammensetzungen des globularen RA ist in Tabelle 5.15 zu finden. Hier ist zu erwähnen, dass nach einer Auslagerung von 100 h der Mo-Gehalt geringer ist als bei allen anderen Zuständen. Dieses Ergebnis ist auf die Mo-reichen Ausscheidungen im Austenit zurückzuführen. Die weiteren Legierungselemente Al und Cr ändern sich nicht signifikant. Aufgrund der Ergebnisse der chemischen Zusammensetzung des RA kann darauf geschlossen werden, dass es zu keiner Umverteilung der Elemente während der Auslagerung kommt. Ein zu erwartender Effekt, der auftritt ist, dass es mit zunehmender Auslagerungszeit zu einer Vergrößerung der NiAl-Ausscheidungen kommt. Nach einer Auslagerung von 3 h Stunden haben sie eine Größe von ca. 10 nm, nach einer Auslagerung von 100 h sind diese ungefähr 30 nm groß. NiAl-Ausscheidungen liegen nur in der Matrix vor. In beiden RA-Morphologien wurden keine NiAl-Ausscheidungen gefunden. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Ping et al. [31], Cloue et al. [30] und Seethraman et al. [15]. Bei den Auslagerungszuständen von 5 h und 100 h wurden Mo- und Cr-Ausscheidungen im globularen RA gefunden. Solche Ausscheidungen sind auch bei der 10 h Probe zu erwarten, wurden bei diesem Zustand jedoch nicht gefunden. Im Gegensatz zum globularen RA wurde beim lattenförmigen RA bei keiner der verschiedenen

Auslagerungszustände Mo- und Cr-reiche Ausscheidungen gefunden. Dass es in PH 13-8 Mo Maraging Stählen zur Bildung von Mo-reichen Ausscheidungen kommen kann, wurde durch Ping et al. [31] beschrieben, wobei aber diese Ausscheidungen nur an der Phasengrenzfläche gefunden wurden und nicht im RA. Bei den Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit wurden die Mo-reichen Ausscheidungen sowohl an der Phasengrenzfläche als auch innerhalb des RA gefunden. Nur nach der 100 h Auslagerung wurde ein Mo-Saum entlang der ehemaligen Austenitkorngrenzen beobachtet. Daher kann man davon ausgehen, dass für die Bildung des Mo-Saums sehr lange Auslagerungszeiten benötigt werden. Entlang der Phasengrenzfläche zwischen dem RA und der Matrix kommt es zu keiner Bildung von Ausscheidungen, einzig große Mo-reiche Teilchen wurden gefunden. Über unterschiedliche Orientierungsbeziehungen bei verschiedenen Auslagerungszeiten kann keine Aussage getroffen werden, da nur bei der Probe nach einer Auslagerungszeit von 100 h Beugungsbilder aufgenommen werden konnten, die eindeutig auszuwerten waren. Der Grund dafür ist, dass der Phasenanteil des RA nach 100 h am höchsten ist. Daher ist bei einer Aufnahme eines Beugungsbildes der Einfluss der Matrix am geringsten und die Aufnahme eines eindeutigen Beugungsbildes des reinen RA möglich.

**Tabelle 5.12.** Größenverteilung der RA Morphologien bei unterschiedlichen Auslagerungszeiten.

	Morphologie	Länge [nm]	Breite [nm]
<b>3h</b>	globular	342	133
	lamellar	469	115
<b>5h</b>	globular	340	190
	lamellar	542	143
<b>10h</b>	globular	226	125
	lamellar	724	136
<b>100h</b>	globular	413	183
	lamellar	~2000	227

**Tabelle 5.13.** Mittels EDX ermittelte chemische Zusammensetzung der Matrix bei unterschiedlichen Wärmebehandlungen in Atomprozent (at.%).

[at.%]	Al	Mo	Cr	Fe	Ni
Lg	1,2	1,6	14,0	75,3	7,9
Lg+3h	2,3	1,5	14,5	74,4	7,3
Lg+5h	1,9	1,1	13,5	76,0	7,5
Lg+10h	1,6	1,2	14,8	75,8	6,6
Lg+100h	3,3	1,3	13,1	76,3	6,0

**Tabelle 5.14.** Mittels EDX ermittelte chemische Zusammensetzung von lamellaren RA bei unterschiedlichen Wärmebehandlungen in Atomprozent (at.%).

[at.%]	Al	Mo	Cr	Fe	Ni
Lg+3h	1,8	2,2	15,4	68,4	12,2
Lg+5h	0,8	1,4	14,6	67,0	16,2
Lg+10h	1,1	1,2	15,3	70,1	12,3
Lg+100h	1,3	1,5	14,8	69,2	13,3

**Tabelle 5.15.** Mittels EDX ermittelte chemische Zusammensetzung von globularen RA bei unterschiedlichen Wärmebehandlungen in Atomprozent (at.%).

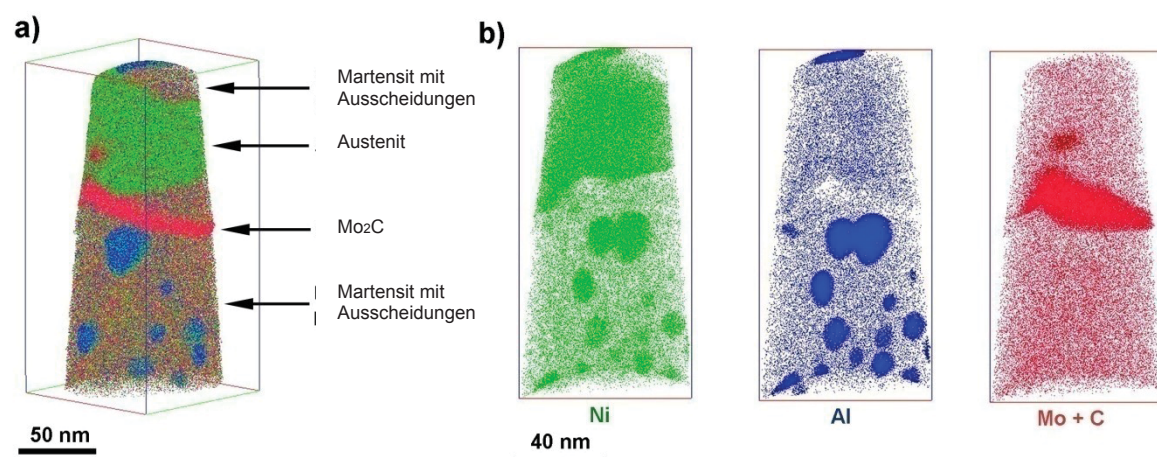
b) [at.%]	Al	Mo	Cr	Fe	Ni
Lg+3h	1,3	1,4	14,4	68,7	14,2
Lg+5h	1,2	1,2	14,9	68,0	14,7
Lg+10h	1,0	1,6	14,6	67,6	15,2
Lg+100h	1,4	0,5	14,1	70,6	13,5

### **5.1.7 Vergleich der Ergebnisse mit Atomsondenmessungen**

Die Ergebnisse der TEM- und EDX-Messungen wurden mit Atomsondenmessungen verglichen, die von Dipl.-Ing. Ronald Schnitzer durchgeführt wurden [52]. Alle Abbildungen und Daten in diesem Kapitel wurden aus Schnitzer et al. [52] übernommen, um sie mit den Ergebnissen dieser Arbeit zu vergleichen. Abbildung 5.21a zeigt ein mittels Atomsonde analysiertes Volumen, in dem die verschiedenen gemessenen Phasenanteile gekennzeichnet sind. Die Verteilung der Elemente Ni, Al und Mo+C in diesem gemessenen Volumen ist in Abbildung 5.21b zu sehen. Es ist

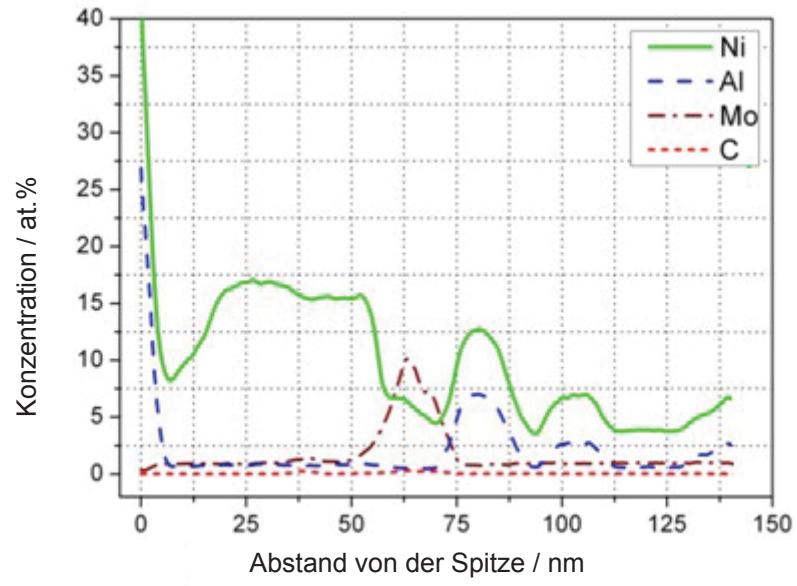
erkennbar, dass der Austenit Ni-reicher ist als die Matrix. Innerhalb und am Rand des Austenits sind Mo-reiche Ausscheidungen erkennbar. Abbildung 5.22 zeigt den Konzentrationsverlauf der einzelnen Elemente in dem in Abbildung 5.21 dargestellten Volumen. Es ist im Bereich des erhöhten Mo-Gehaltes auch ein leichter Anstieg des C-Gehaltes zu beobachten. Daraus wird geschlossen, dass es sich um ein Mo-Karbid handelt, das neben der austenitischen Phase vorliegt. Im Vergleich dazu wurden bei den TEM-Untersuchungen ebenfalls Mo-reiche Teilchen gefunden. Der C-Gehalt konnte mittels EDX jedoch nicht detektiert werden. Weiters sind die NiAl-Ausscheidungen in der Matrix in Abbildung 5.21 erkennbar. Wie auch schon bei den TEM-Bildern zu sehen war, ist der Austenit frei von NiAl-Ausscheidungen. Einzig Mo-reiche Ausscheidungen wurden in den TEM-Bildern im globularem RA gefunden. Aussagen über die Morphologie des RA können durch Atomsondenmessungen nicht getroffen werden. Tabelle 5.16 zeigt die mittels Atomsonde gemessenen chemischen Zusammensetzungen. Im Vergleich dazu wurden bei den EDX-Messungen die Elemente Mn, Si und C nicht berücksichtigt, da die Gehalte so gering sind, dass sie nicht detektiert werden konnten. Wie auch schon bei den EDX-Messergebnissen zu sehen war (Tabelle 5.13), kommt es in der Matrix zu einer Verarmung an Ni mit längeren Auslagerungszeiten. Bei den Atomsondenmessungen liegen die Ni-Gehalte niedriger, da bei den EDX-Messungen nicht nur die Matrix sondern auch zwangsweise die NiAl-Ausscheidungen mitgemessen werden. Dasselbe gilt für die Al-Gehälter, die bei den EDX-Messergebnissen höher sind als bei den Atomsondenmessungen. Die Tendenzen sind aber für den Al-Gehalt, der in der Matrix konstant bleibt, und für den Ni-Gehalt, der in der Matrix abnimmt, bei beiden Messmethoden gleich. Auch das Verhalten von Mo und Cr in der Matrix ist bei den EDX-Messungen und den Atomsondenmessungen übereinstimmend. Es wurde keine Veränderung mit der Zeit festgestellt. Für den Fe-Gehalt ergibt sich bei den EDX-Messergebnissen ein geringerer Wert als bei den Atomsondenmessungen, was wiederum auf die mitdetektierten NiAl-Ausscheidungen zurückzuführen ist. Mit Hilfe der Atomsonde konnten auch die Zusammensetzungen der NiAl-Ausscheidungen bei den verschiedenen Auslagerungszeiten ermittelt werden. Dabei ist zu erwähnen, dass der Al-Gehalt, der bei 3 h 25,93 at.% beträgt, auf 33,98 at.% bei 100 h anwächst. Der Ni-Gehalt nimmt von 41,46 at.% bei 3 h auf 45,23 at.% bei 100 h zu. Bei den Zuständen 3 h und 5 h gibt es bei den Atomsondenmessungen keine Angaben über den RA, da der Anteil an RA sehr gering ist und damit es schwer ist, diesen ohne Zielpräparation in der Atomsonde zu detektieren. Weiters muss bei dem Vergleich der beiden Messtechniken darauf geachtet werden, dass bei der Atomsonde keine Unterscheidung der Morphologien des RA verfügbar ist. Bei den EDX-Messungen wurde eine Unterscheidung zwischen lamellaren und globularem Austenit durchgeführt, wie in Tabelle 5.14 und Tabelle 5.15 zu sehen ist. Bei beiden

Varianten ist zu erkennen, dass der Ni-Gehalt im Austenit höher ist als in der Matrix. Beim EDX ist dieser Unterschied nur doppelt so hoch, bei der Atomsonde viermal so groß. Dieser Unterschied ist wieder auf die zwangsläufige Detektion der NiAl-Ausscheidungen beim EDX zurückzuführen. Die Ergebnisse für Cr, Al und Fe sind bei 10 h und 100 h bei den EDX-Messungen etwas höher. Einzig der Mo-Gehalt bei 100 h ergibt bei der Atomsondenmessung einen höheren Wert als bei der EDX-Messung. Der Grund dafür ist, dass sich in globularem RA Mo-reiche Ausscheidungen bilden und er deshalb an Mo verarmt. Grundlegend ist zu sagen, dass es zu keinen außergewöhnlichen Unterschieden der chemischen Zusammensetzungen mit den beiden Messmethoden kommt. Die Atomsonde lässt aber genauere Aussagen über die chemische Zusammensetzung zu. Der wesentliche Vorteil der TEM-Untersuchungen ist, dass Angaben über die Größe und die Morphologie des RA gemacht werden können. Weiters lässt sich durch Beugungstechnik im TEM auch Orientierungsbeziehungen bestimmen.



**Abbildung 5.21.** Atomsondenmessung einer Probe, die bei 575°C 100 h lang ausgelagert wurden, a) Gemessenes Volumen mit Kennzeichnung der verschiedenen detektierten Phasen, b) Darstellung der Verteilung der Elemente Ni, Al und Mo+C [52].





**Abbildung 5.22.** Konzentrationsverlauf der Elemente aus Abbildung 5.21 [52].

**Tabelle 5.16.** Chemische Zusammensetzungen der Phasen bei 575°C und unterschiedlichen Temperaturen, ermittelt mittels Atomsondenmessungen [52].

at. %		Fe	Cr	Ni	Mo	Al	Mn	Si	C
3h*	Matrix	79.65 ± 0.03	12.99 ± 0.01	5.02 ± 0.01	1.06 ± 0.003	0.77 ± 0.002	0.06 ± 0.001	0.04 ± 0.001	0.02 ± 0.0004
	Ausscheidungen	28.39 ± 0.09	3.32 ± 0.03	41.46 ± 0.11	0.29 ± 0.01	25.93 ± 0.08	0.53 ± 0.01	0.06 ± 0.003	0.02 ± 0.002
5h*	Matrix	80.16 ± 0.04	13.21 ± 0.01	4.78 ± 0.01	1.05 ± 0.004	0.70 ± 0.003	0.06 ± 0.0009	0.04 ± 0.0007	0.003 ±0.0002
	Ausscheidungen	24.67 ± 0.10	2.82 ± 0.03	43.84 ± 0.15	0.31 ± 0.01	27.77 ± 0.11	0.50 ± 0.01	0.05 ± 0.004	0.01 ± 0.002
10h	Matrix	81.75 ± 0.04	12.51 ± 0.01	3.98 ± 0.01	0.92 ± 0.003	0.72 ± 0.003	0.07 ± 0.001	0.04 ± 0.001	0.01 ± 0.0004
	Ausscheidungen	23.67 ± 0.08	2.29 ± 0.02	43.21 ± 0.12	0.28 ± 0.01	29.91 ± 0.10	0.50 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.03 ± 0.003
	Austenit	68.05 ± 0.13	14.03 ± 0.05	16.01 ± 0.05	0.90 ± 0.01	0.84 ± 0.01	0.13 ± 0.004	0.05 ± 0.003	0.001 ± 0.0005
100h	Matrix	82.40 ± 0.09	12.26 ± 0.03	3.43 ± 0.01	0.79 ± 0.01	1.01 ± 0.01	0.05 ± 0.002	0.04 ± 0.001	0.02 ± 0.0005
	Ausscheidungen	19.15 ± 0.10	1.00 ± 0.02	45.23 ± 0.16	0.15 ± 0.01	33.88 ± 0.13	0.47 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.03 ± 0.003
	Austenit	71.21 ± 0.18	13.59 ± 0.06	13.33 ± 0.06	0.86 ± 0.02	0.72 ± 0.01	0.15 ± 0.01	0.06 ± 0.004	0.08 ± 0.004
* Keine Messungen des RA									

## 5.2 Bestimmung der Aktivierungsenergie der RA Bildung

Um zu bestimmen welche Mechanismen zur Entstehung des RA führen, wurde die Aktivierungsenergie, die zur Bildung von RA benötigt wird, ermittelt. Unter der Annahme, dass der Bildungsprozess durch Diffusionsvorgänge stattfindet, kann die Aktivierungsenergie durch einen Arrhenius-Plot bestimmt werden. Die Annahme, dass die Bildung durch Diffusionsprozesse vonstatten geht, konnte dadurch getroffen werden, dass erkennbar ist, dass es zu einer Verarmung der Matrix an Ni kommt und damit zu einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung. Bei keiner

Veränderung der chemischen Zusammensetzung während des Auslagerns könnten auch Scherprozesse ausschlaggebend für eine RA-Bildung sein [33]. Zur Erstellung eines Arrhenius-Plots wurden Proben bei unterschiedlichen Temperaturen ausgelagert, wobei ein konstanter Phasenanteil an RA eingestellt werden sollte. Als Phasenanteil wurden willkürlich 20 % RA des Gleichgewichtszustandes der jeweiligen Temperatur gewählt. Die ermittelten Zeit- und Temperaturkombinationen konnten anschließend in einem Arrhenius-Plot aufgetragen werden, um die Aktivierungsenergie der RA-Bildung zu bestimmen.

Die Bestimmung der Phasenanteile des RA wurde durch XRD-Messungen durchgeführt. In Tabelle 5.17 sind die bei verschiedenen Zeit- und Temperaturkombinationen ermittelten RA-Gehalte aufgelistet, sowie die Gleichgewichtsanteil von RA bei der jeweiligen Temperatur. Bei 500°C und 525°C war die Temperatur zu gering, um RA zu bilden. Zur Erstellung des Arrhenius-Plots wurden die Ergebnisse verwendet, die bei den Temperaturen 575°C, 585°C, 600°C und 615°C gemessen wurden. Bei den einzelnen Temperaturen kam es zum Teil zu Messergebnissen, die nicht zu erwarten waren. Der Grund für diese Ausreißer ist, dass diese Legierung empfindlich auf Schwankungen im Wärmebehandlungsprozess und der chemischen Zusammensetzung ist. Sind die Legierungselemente in der Probe nach dem Lösungsglühen nicht homogen verteilt, kann es beim Auslagern an manchen Stellen schon bei niedrigeren Temperaturen zu einer verstärkten RA-Bildung kommen. Daher kann sich bereits bei niedrigeren Temperaturen und geringeren Auslagerungszeiten ein höherer RA-Anteil einstellen. Weiters führen bereits geringe Änderungen und Schwankungen der Temperatur beim Auslagern zu signifikanten Änderungen des RA. Solche Ergebnisse wurden nicht zur Auswertung herangezogen. Die Messergebnisse, die für sinnvoll erachtet wurden, sind in der Tabelle 5.17 gelb hinterlegt.

**Tabelle 5.17.** Ergebnisse der XRD-Messungen.

Temperatur [°] / Gleichgewichtsanteil RA [%]	Zeit [h]	Phasenanteil RA [%]	Temperatur [°] / Gleichgewichtsanteil RA [%]	Zeit [h]	Phasenanteil RA [%]	
500	30	0	585 /33	4	1,1	
	40	0,19		4	5,56	
	80	0		4,5	9,1	
	90	0		5	12,38	
	100	0		5	15,44	
525	15	0		600 /45	6	17,42
	20	0			7	8,23
	25	0			1	0,45
	30	0			1,5	4,46
	40	0			2	10,51
	50	0	2,5		15,31	
	60	0	3		16,16	
550 /12	12	1,9	615 /55		3	17,24
	15	2,21			4	16,64
	18	1,05			0,75	10,48
	18	3,36		1	12,57	
	25	4,59		1,5	19,29	
	25	3,27		2	23,55	
	35	3,37				
	45	4,62				
	45	2,73				
	50	11,23				
575 /26	4	7,51				
	5	5,98				
	5	6,89				
	5	5,1				
	5,5	7,76				
	6	10,43				
	7	15,29				

Die RA-Phasenanteile, die bei der jeweiligen Temperatur in der Gleichgewichtsphasenzusammensetzung vorliegen, wurden durch MatCalc-Simulation ermittelt. Die ermittelten Temperaturen und Auslagerungszeiten wurden in einen Arrhenius-Plot eingetragen, der folgende Form hat:

$$\ln(t) = \frac{Q}{RT} + \text{const}$$

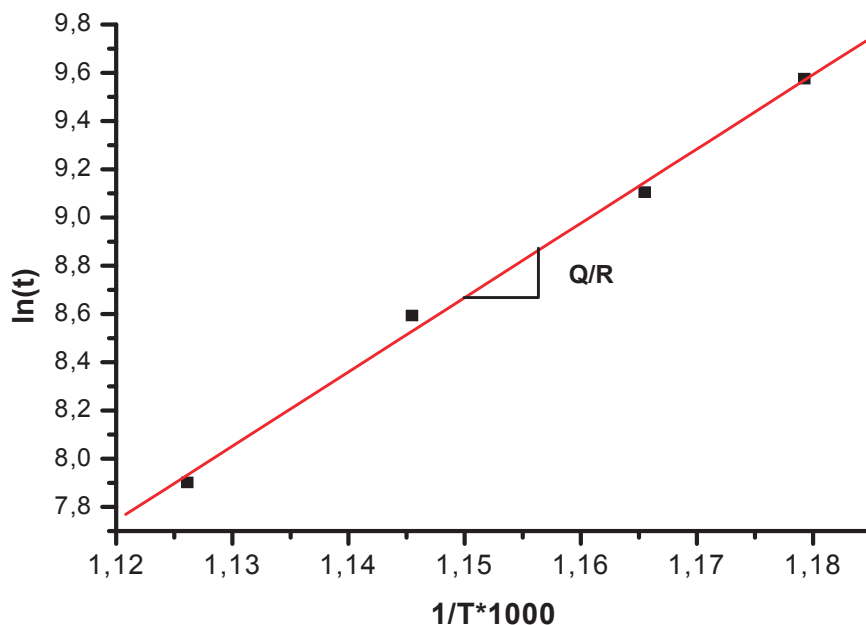
5.2

wobei t für die Zeit steht, in der sich ein Phasenanteil von 20 % RA der Gleichgewichtszusammensetzung bei einer bestimmten Temperatur T eingestellt hat. R ist die allgemeine Gaskonstante. Q ist die Aktivierungsenergie, die bei der Auswertung bestimmt wurde. Tabelle 5.18 zeigt die Messdaten und die Zeit nach der

sich der gewünschte RA-Phasenanteil eingestellt hat. Die Zeiten, die hier angegeben sind, ergaben sich durch Regressionen aus den durch XRD-Messungen ermittelten RA-Gehältern und den dazugehörigen Zeiten. In Abbildung 5.23 ist der Arrhenius-Plot dargestellt, der sich aus den Messdaten ergibt. Es wurde eine lineare Regression der Punkte durchgeführt und aus der Steigung die Aktivierungsenergie  $Q$  mit  $234 \pm 20$  kJ/mol ermittelt.

**Tabelle 5.18.** Messdaten für die Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Bildung des RA.

Temperatur [°C]	Zeit [h]	Phasenanteil RA [%]
575	4	5,2
585	2,5	6,6
600	1,5	9
615	0,75	11



**Abbildung 5.23.** Arrhenius-Plot für die Bestimmung der Aktivierungsenergie zur Bildung des RA. Messdaten siehe Tabelle 5.18.

Aus der Ermittlung der Aktivierungsenergie der RA Bildung durch Einstellen eines bestimmten Phasenanteils an RA ergab sich eine Aktivierungsenergie  $Q$  von  $234 \pm 20$  kJ/mol. Nakagawa et al. [16] und Sinha et al. [34] geben Werte von 240 kJ/mol und 250-274 kJ/mol in ihren Arbeiten für die Aktivierungsenergie an. Hier wurde jedoch

die Aktivierungsenergie für die Bildung des RA an einem 18%Ni Maraging Stahl ermittelt. Die Ergebnisse aus den Messungen entsprechen ungefähr der Aktivierungsenergie der Diffusion von Ni in reinem Fe. Diese beträgt 245,8 kJ/mol bei 873-953 K [53]. Die Angaben der Aktivierungsenergien für die Diffusion von Ni aus der Literatur sind gegenüber der hier ermittelten Aktivierungsenergie etwas unterschiedlich. Ein Grund dafür ist, dass die Zusammensetzungen der Materialien unterschiedlich sind und daher auch die Aktivierungsenergien nicht sein können. Berechnungen mit MatCalc 5.30 und der verwendeten Datenbank „mc\_sample\_fe“ ergeben eine Aktivierungsenergie von Ni in PH 13-8 Mo Maraging Stahl von 213 kJ/mol. Dieser Wert ist etwas geringer als das experimentell erhaltene Ergebnis. Ein Grund dafür ist, dass bei der Berechnung optimale Bedingungen und Voraussetzungen gegeben sind, die experimentell nicht erfüllt werden können. Es lässt sich jedoch daraus schlussfolgern, dass die Bildung von RA mit der Diffusion von Ni zusammenhängt. Nach Matcalc Berechnungen ist die Aktivierungsenergie für die Diffusion von Al in PH 13-8 Mo Maraging Stahl 218kJ/mol. Dieser Wert ist ähnlich dem der Aktivierungsenergie von Ni in PH 13-8 Mo Maraging Stahl. Daher wird gefolgert, dass die Diffusion dieser beiden Elemente ausschlaggebend für das Wachstum des RA ist.

### **5.3 Theorie zur Bildung des RA**

Aus den Messergebnissen, die aus TEM-, EDX- und Atomsonden-Messungen gewonnen wurden, lässt sich eine Theorie zur Bildung des RA erstellen. Diese Theorie besagt, dass zu Beginn der Auslagerung nur Lattenmartensit mit hoher Versetzungsdichte vorliegt und kein Restaustenit vorhanden ist. Bei der Auslagerung entstehen NiAl-Ausscheidungen in der martensitischen Matrix. Der RA entsteht zur gleichen Zeit wie die Ausscheidungen. Er bildet sich vorzugsweise an den ehemaligen Austenitkorngrenzen und Martensitlatten. Bei weiterer Auslagerung lösen sich kleinere Ausscheidungen zugunsten der größeren auf. Diese Auflösung ist nicht nur der Grund für die Vergrößerung der NiAl-Ausscheidungen sondern auch für das Wachstum des RA. Bei der Auflösung dieser Ausscheidungen entstehen Bereiche mit einer hoher Konzentration an Ni und Al. Der RA hat gegenüber der Matrix einen höheren Anteil an Ni, der Al-Gehalt ist jedoch gleich hoch wie in der Matrix. Wie aus den Messungen zu sehen ist, bleibt der Al-Gehalt in der Matrix und im RA über der Zeit konstant. Lösen sich die Ausscheidungen in der Nähe des RA auf, diffundiert Ni zum RA. Weiters kommt es bei längeren Auslagerungszeiten zu einer Verarmung der Matrix an Ni, wodurch zusätzlich Ni zur RA-Bildung zur

Verfügung steht. Al hingegen diffundiert zu den Ausscheidungen. Wie man in den Atomsondenuntersuchungen sehen kann, nimmt der Gehalt an Al und Ni mit der Auslagerungszeit zu, wobei jedoch der Al-Anteil stärker zunimmt. Aufgrund dieser Messergebnisse wird gefolgert, dass die Al-Atome der aufgelösten Ausscheidungen zu den anderen Ausscheidungen wandern und es dadurch zur Vergrößerung kommt. Die Ni-Atome diffundieren bei der Auflösung zum Teil zum RA wodurch es zum Wachstum des RA kommt. Ein weiterer Grund für das Wachstum des RA ist die Verarmung der Matrix an Ni. Ein geringer Anteil der Ni-Atome wandert zu den Ausscheidungen und begünstigt das Wachstum dieser. Der RA ist wie die TEM-Bilder zeigen frei von NiAl-Ausscheidungen.

## **5.4 Empirische Wachstumsgleichung des Phasenanteils des RA**

Der Phasenanteil des RA, der sich während des Auslagerns einstellt, kann nach Sinha et al. [34] mit Formel 5.3 beschrieben werden, da es sich bei der Bildung von RA bei allen Temperaturen um denselben Wachstumsmechanismus handelt.

$$\%RA = kt^n \quad 5.3$$

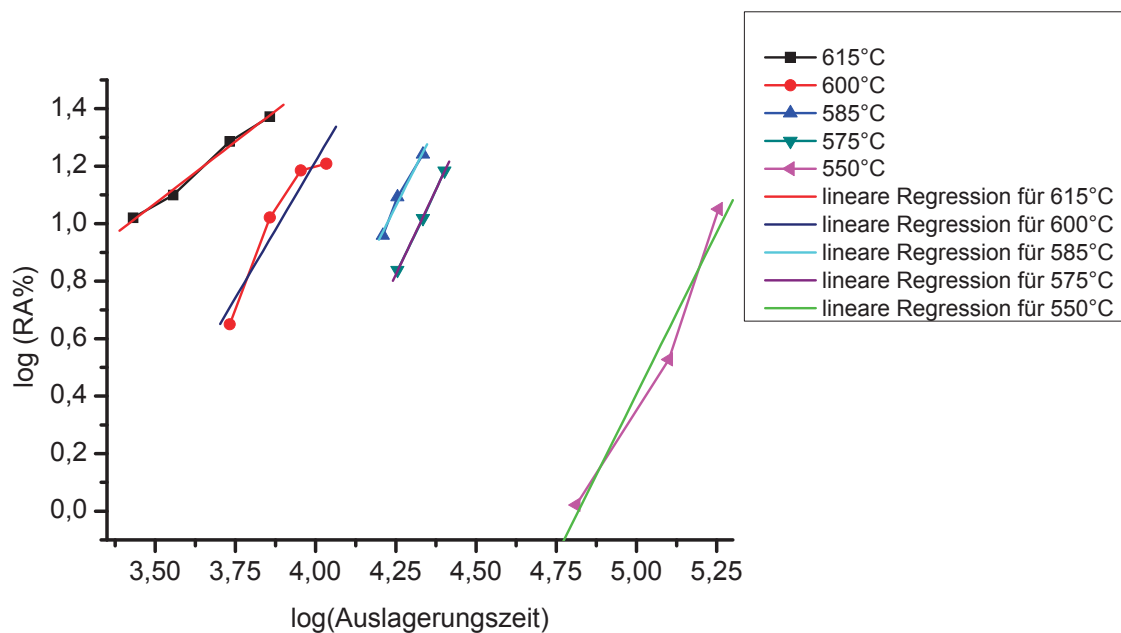
k ist der Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate, n ist der Wert der Steigung der Geraden. t ist die Auslagerungszeit. Die Werte aus Tabelle 5.17 wurden in einem doppelt logarithmisches Diagramm eingetragen, die Zeit wurde dabei in Sekunden umgerechnet. In Abbildung 5.24 ist dieses Diagramm dargestellt. Mit Hilfe einer linearen Regression wurden die Messpunkte durch eine Gerade angenähert. Aus diesen Geraden ergibt sich die empirische Wachstumsformel für den Phasenanteil des RA bei verschiedenen Temperaturen. Die Werte, die sich für n und k ergeben, findet man in Tabelle 5.19. Die Ergebnisse der Steigung n bis zu 600°C sind ähnlich, einzig bei 615°C kommt es zu einem starken Abfall der Steigung. Der Grund dafür ist, dass angenommen werden kann, dass sich bei dieser Temperatur bereits eine neue Morphologie des Austenits bildet. Aufgrund der hohen Temperatur wird angenommen, dass hier bereits rekristallisierter Austenit entsteht. Diese Temperatur wird für die Ermittlung der Konstanten der Wachstumsformel daher nicht weiter verwendet. Aus den Geraden für 550, 575, 585 und 600°C ergibt sich eine durchschnittliche Steigung von  $n=2,18 \pm 0,04$ . Der Wert k ist für jede Temperatur verschieden, da die Triebkräfte zur RA-Bildung bei jeder Temperatur verschieden sind. Daher wurden die k-Werte in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen.

Abbildung 5.25 zeigt, dass diese annähernd auf einer Geraden liegen. Durch Regression dieser Werte lässt sich schlussendlich eine empirische Wachstumsformel für den Phasenanteil des RA bilden, bei der durch Einsetzen der Temperatur T in °C und der Zeit t in s auf den gebildeten RA geschlossen werden kann:

$$\%RA = 10^{(-58,604+0,0864*T)+2,18*\log t} \quad 5.4$$

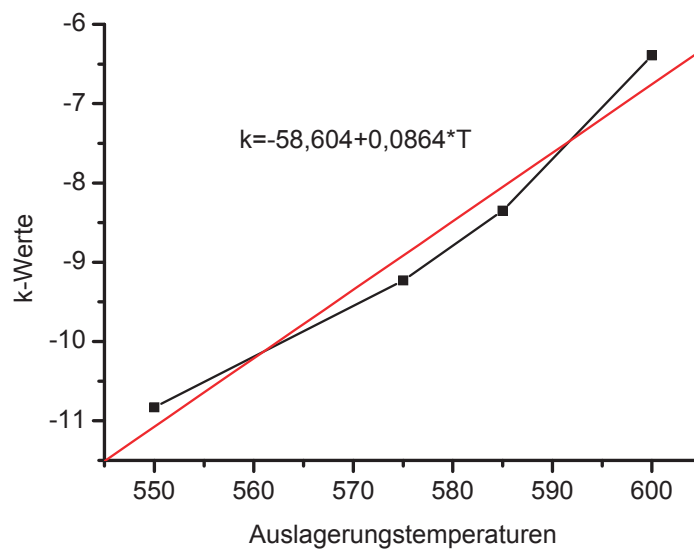
**Tabelle 5.19.** n- und k-Werte für der Geraden aus der Abbildung 5.24.

	n	k
615°C	0,86	-1,94
600°C	1,9	-6,38
585°C	2,21	-8,35
575°C	2,37	-9,23
550°C	2,25	-10,83



**Abbildung 5.24.** Doppelt logarithmische Darstellung der Phasenanteile des RA in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit.





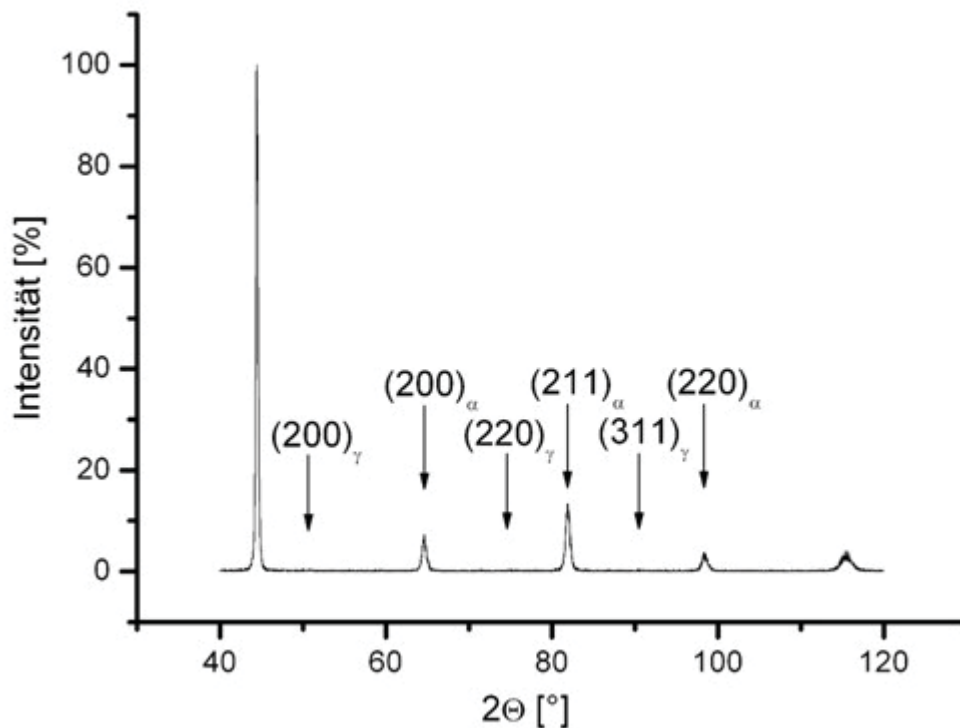
**Abbildung 5.25.** Lineare Regression der Ergebnisse der k-Werte der einzelnen Temperaturen.

## **5.5 Untersuchung zum Phasenanteil des Restaustenits durch Variation der Lösungsglühtemperatur**

Um die gewünschte Zähigkeit bei Maraging Stählen zu erreichen, ist es notwendig einen gewissen Phasenanteil an Austenit einzustellen. Bildet sich beim Auslagern aufgrund der Auslagerungstemperatur wenig rückumgewandelter Austenit, kommt es durch die Ausscheidungen zu einem enormen Härteanstieg, aber zu einer Verschlechterung der Zähigkeitseigenschaften. Daher wäre es von Vorteil, eine gewisse Menge an Austenit bereits nach dem Lösungsglühen einzustellen. Daher wurde untersucht welche Menge an Restaustenit nach dem Lösungsglühen, in Abhängigkeit der Lösungsglühtemperatur und der -zeit, eingestellt werden kann. Dabei wurden Wärmebehandlungen bei einer konstanten Zeit von 1,5 h und unterschiedlichen Temperaturen (900°C, 1000°C und 1100°C) durchgeführt. Die weiteren Wärmebehandlungen wurden bei konstanter Temperatur und unterschiedlichen Zeiten durchgeführt. Bei 900°C für 1,5 h, 5 h und 12 h.

Bei den Wärmebehandlungen bei einer konstanten Temperatur von 900°C bei 1,5 h, 5 h und 12 h wurde kein Restaustenit gemessen. Bei den Wärmebehandlungen mit konstanter Zeit und unterschiedlichen Temperaturen wurde ebenfalls kein Restaustenit detektiert. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde unter der Annahme versucht, dass bei Lösungsglühungen bei höheren Temperaturen und längeren

Zeiten die Austenitkorngröße zunimmt und der Restaustenit dadurch beim Abkühlen stabiler ist, eine Lösungsglühung bei 1100°C für 18 h durchgeführt. Wie in Abbildung 5.26 zu sehen ist, konnte auch bei dieser Lösungsglühung kein Restaustenit detektiert werden.



**Abbildung 5.26.** XRD-Messung einer Probe die bei 1100°C 18 Stunden lösungsgelüht wurde.

Es gibt drei ausschlaggebende Einflüsse, die für die Bildung von Restaustenit maßgeblich sind. Dazu gehört die Legierungszusammensetzung, die direkt die  $M_s$ -Temperatur beeinflusst. Die  $M_s$ -Temperatur sollte möglichst gering gehalten werden um Restaustenit einstellen zu können. Einen weiteren Einfluss laut Theorie hat die Lösungsglühtemperatur: je höher sie über der  $M_s$ -Temperatur liegt, desto stabiler ist der Restaustenit. Als letzter Punkt ist der Einfluss der Abkühlung zu erwähnen. Eine verlangsamte Abkühlung im Bereich von  $M_s$ - $M_f$  führt zu einer Stabilisierung von Austenit [54]. Die Ergebnisse haben jedoch gezeigt, dass kein Restaustenit durch Erhöhung der Lösungsglühtemperatur einstellbar ist. Weiters wurde die Abkühlung an Luft vorgenommen, um möglichst langsam abzukühlen. Nachdem eine Ofenabkühlung in der Industrie nicht relevant ist, wurde diese Möglichkeit auch nicht in Betracht gezogen.

## 6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Charakterisierung des rückumgewandelten Austenits (RA), der sich während des Auslagerns in Maraging Stählen bildet. Der Maraging Stahl, der für diese Untersuchungen verwendet wurde, gehört zur Gruppe der PH 13-8 Mo-Stähle und wurde von der Firma Böhler Edelstahl GmbH & Co KG zur Verfügung gestellt. Die Charakterisierung des RA wurde mit Hilfe von TEM- und EDX-Aufnahmen durchgeführt. Diese Analysemethoden wurden gewählt, da durch TEM-Untersuchungen eine Bestimmung der Morphologie, der Struktur und der Größenordnung möglich ist und durch EDX-Messungen auf die chemische Zusammensetzung geschlossen werden kann. Um die Gefügeentwicklung mit der Zeit zu erfassen, wurden Proben bei gleicher Temperatur unterschiedlich lang ausgelagert. Bei diesen Proben war zu erkennen, dass beim lösungsgeglühten Zustand das Gefüge aus einer martensitischen Matrix mit hoher Versetzungsdichte besteht, in der vereinzelt sehr grobe Ausscheidungen eingelagert sind. Diese Ausscheidungen bildeten sich aus Begleitelementen wie z.B. Ti. Nach einer Auslagerungszeit von 3 h kommt es zur Bildung von RA. Es wurden zwei verschiedene Morphologien detektiert, ein lattenförmiger und ein globularer RA. Diese beiden Morphologien waren bei allen Auslagerungszuständen zu finden. Der lattenförmige RA bildet sich vorzugsweise an den ehemaligen Austenitkorngrenzen und den Martensitlatten, und der globulare RA war hingegen hauptsächlich in der Matrix zu finden. Mit längeren Auslagerungszeiten nimmt der Phasenanteil des RA zu, wobei diese Zunahme hauptsächlich auf das Wachstum des lattenförmigen RA zurückzuführen ist. Der globulare RA bleibt bei allen Auslagerungszuständen annähernd konstant. Der lamellare RA wächst von 469 nm bei 3 h auf eine Länge von über 2000 nm bei 100 h und hat bei 100 h eine Breite von 227 nm, die ungefähr der Breite der Martensitlatten entspricht. Durch das Auslagern kommt es in der Matrix zu einer Verarmung an Ni. Die Konzentration der weiteren Elemente bleibt konstant. Beide RA-Morphologien haben einen höheren Ni-Gehalt als die Matrix. Der Al- und Cr-Gehalt ändert sich nicht bei unterschiedlichen Auslagerungszeiten. Mit zunehmender Auslagerungszeit kommt es auch zu einer Vergrößerung der NiAl-Ausscheidungen, die nur in der martensitischen Matrix vorhanden sind. Bei Auslagerungszeiten von mindestens 5 h bilden sich Mo-reiche Ausscheidungen im RA und an der Phasengrenzfläche zwischen dem RA und der Matrix. Nach einer Auslagerung von 100 h kommt es zu einer Verringerung des Mo im globularen RA gegenüber den kürzer ausgelagerten Zuständen, da sich im Austenit Mo-reiche

Ausscheidungen bilden. Weiters bildet sich an den ehemaligen Austenitkorngrenzen ein Mo-Saum. Die Orientierungsbeziehung zwischen der Matrix und dem globularen RA wurde mit  $(110)_{\text{krz}} \parallel (011)_{\text{kfz}}$  und  $[111]_{\text{krz}} \parallel [211]_{\text{kfz}}$  gefunden. Ein Vergleich der Ergebnisse mit Atomsondenmessungen zeigt, dass die Resultate dieselben Tendenzen aufweisen. Die Unterschiede zwischen den Messungen liegen darin, dass bei der EDX-Messung die Ni- und Al-Gehälter der Matrix deutlich höher sind als bei den Atomsondenmessungen. Der Grund dafür ist, dass bei den EDX-Messungen nicht die reine Matrix, sondern auch die NiAl-Ausscheidungen mitdetektiert wurden.

Um den Bildungsmechanismus des RA zu ermitteln wurde die Aktivierungsenergie zur Bildung des RA bestimmt. Dies erfolgte mithilfe eines Arrhenius-Plot. Zur Erstellung dieses Plotes wurde die erforderliche Zeit zur Bildung von 20 % RA des Gleichgewichtszustandes bei unterschiedlichen Temperaturen ermittelt. Aufgrund von Variationen in der chemischen Zusammensetzung, und da bereits geringfügige Schwankungen der Auslagerungstemperatur zu signifikanten Änderung des RA-Phasenanteils führen können, weisen diese Ergebnisse eine hohe Schwankungsbreite auf. Aus diesen Messungen konnte auch eine empirische Wachstumsformel für den Phasenanteil des RA gewonnen werden, welche die Menge an RA angibt, die sich in Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur und -zeit bildet. Die Formel ist aufgrund der Ungenauigkeit, die sich beim Auswerten der Messergebnisse ergeben hat, als Abschätzung zu sehen. Aus dem Arrhenius-Plot ergab sich eine Aktivierungsenergie von  $234 \pm 20$  kJ/mol. Diese Aktivierungsenergie entspricht in etwa der Aktivierungsenergie für die Diffusion von Al und Ni in einem PH 13-8 Mo Stahl. Die Aktivierungsenergie für die Diffusion nach MatCalc-Berechnung beträgt für Al 218 kJ/mol und für Ni 213 kJ/mol. Aus diesen Ergebnissen, die sich aus den TEM- und EDX-Messungen und dem Arrhenius-Plot ergaben, kann geschlossen werden, dass die Bildung des RA mit der Auflösung der NiAl-Ausscheidungen zusammenhängt. Der Al-Anteil der aufgelösten Ausscheidungen trägt zur Vergrößerung der NiAl-Ausscheidungen bei. Der Ni-Anteil wird zum Teil für die Vergrößerung der NiAl-Ausscheidungen verwendet und zum Teil für das Wachstum des RA.

## Literaturverzeichnis

1. Bieber, C.G.: Progress with 25% Nickel steels for high-strength applications, *Metal Progress*, (1960), 99-100.
2. Decker, R.F. and S. Floreen: Maraging steels-The first 30 years, in *Maraging Steels: Recent Developments and Applications*, (1988), Warrendale, Pennsylvania.
3. Aubuchon, E.L. and R.V. London: Ph 13-8 Mo - Alternative to cobalt containing casting alloys, *Metal Progress*, 119, (1981), 35-37.
4. Bargel, H.-J. and G. Schulze: *Werkstoffkunde*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (2005).
5. Gottstein, G.: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, Springer-Verlag, Berlin, (2001).
6. Kim, S.J. and C.M. Wayman: Precipitation behavior and microstructural changes in maraging Fe-Ni-Mn-Ti alloys, *Materials Science and Engineering A*, 128, (1990), 217-230.
7. Iwabuchi, Y.: Factors affecting on mechanical properties of soft martensitic stainless steel castings, *Jsmc International Journal Series A*, 46, (2003), 441-446.
8. Andersson, M., K. Stiller and M. Hattestrand: Comparison of early stages of precipitation in Mo-rich and Mo-poor maraging stainless steels, *Surface and Interface Analysis*, 39, (2007), 195-200.
9. Stiller, K., M. Hattestrand and F. Danoix: Precipitation in 9Ni-12Cr-2Cu maraging steels, *Acta Materialia*, 46, (1998), 6063-6073.
10. He, Y., K. Yang, W. Qu, F. Kong and G. Su: Strengthening and toughening of a 2800-MPa grade maraging steel, *Materials Letters*, 56, (2002), 763-769.
11. Habibi, H.R.: Atomic structure of the Cu precipitates in two stages hardening in Maraging steel, *Materials Letters*, 59, (2005), 1824-1827.
12. Murayama, M., Y. Katayama and K. Hono: Microstructural evolution in a 17-4 PH stainless steel after aging at 400 °C, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30, (1999), 345-353.
13. Bronfin, B., V. Ovchinnikov and I. Pyshmintsev: Phase transformations and composition of reverted austenite in a low-carbon steel alloyed with manganese and nickel, *Phys. Met. Metall.*, 66, (1988), 144-149.
14. Hsiao, C.N., C.S. Chiou and J.R. Yang: Aging reactions in a 17-4 PH stainless steel, *Materials Chemistry and Physics*, 74, (2002), 134-142.
15. Seetharam, V.: Precipitation hardening in a PH 13-8 Mo stainless steel, *Materials Science and Engineering*, 47, (1980), 1-11.
16. Nakagawa, H., T. Miyazaki and H. Yokota: Effects of aging temperature on the microstructure and mechanical properties of 1.8Cu-7.3Ni-15.9Cr-1.2Mo-low C, N martensitic precipitation hardening stainless steel, *Journal of Materials Science*, 35, (2000), 2245-2253.
17. He, Y., K. Yang, W.S. Qu, F.Y. Kong and G.Y. Su: Effects of solution treatment temperature on grain growth and mechanical properties of high strength 18%Ni cobalt free maraging steel, *Materials Science and Technology*, 19, (2003), 117-124.

18. Ishida, K.: Calculation of the effect of alloying elements on the M(S) temperature in steels, *Journal of Alloys and Compounds*, 220, (1995), 126-131.
19. Nakagawa, H. and T. Miyazaki: Effect of retained austenite on the microstructure and mechanical properties of martensitic precipitation hardening stainless steel, *Journal of Materials Science*, 34, (1999), 3901-3908.
20. Peters, D.T.: A study of austenite reversion during aging of maraging steels, *Asm Transactions Quarterly*, 61, (1968), 62-74.
21. Jamnig, B.D.: Dissertation, Montanuniversität Leoben / Department Metallkunde und Werkstoffprüfung: Leoben, Austria, (2005).
22. Sha, W., Y. He and Y. Yang: Transmission electron microscopy of new high-strength grade maraging steels, *Microscopy and Analysis*, 21, (2007), 5-7.
23. Farooque, M., H. Ayub, A. Ul Haq and A.Q. Khan: The formation of reverted austenite in 18% Ni 350 grade maraging steel, *Journal of Materials Science*, 33, (1998), 2927-2930.
24. Viswanathan, U.K., G.K. Dey and V. Sethumadhavan: Effects of austenite reversion during overageing on the mechanical properties of 18 Ni (350) maraging steel, *Materials Science and Engineering A*, 398, (2005), 367-372.
25. Li, X.D. and Z.D. Yin: Reverted austenite during aging in 18Ni(350) maraging-steel, *Materials Letters*, 24, (1995), 239-242.
26. Viswanathan, U.K., G.K. Dey and M.K. Asundi: Precipitation hardening in 350 grade maraging steel, *Metallurgical Transactions A*, 24A, (1993), 2429-2442.
27. Peters, D.T.: Precipitate reversion in 18 pct Ni-Co-Mo steels, *Transactions of the Metallurgical Society of Aime*, 239, (1967), 1981-1988.
28. Rusanenko, V.V., A.F. Edneral and M.A. Libman: Structure and properties of titanium-free maraging alloys, *Physics of Metals and Metallography*, 101, (2006), 66-74.
29. Habibi, H.R.: The effect of ageing upon the microstructure and mechanical properties of type 15-5 PH stainless steel, *Materials Science and Engineering*, A338, (2002), 142-159.
30. Cloue, J.M., B. Viguier and E. Andrieu: Effect of the metallurgical variables on the yield stress of PH 13-08 steel, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 36A, (2005), 2633-2639.
31. Ping, D.H., M. Ohnuma, Y. Hirakawa, Y. Kadoya and K. Hono: Microstructural evolution in 13Cr-M-2.5Mo-2Al martensitic precipitation-hardened stainless steel, *Materials Science and Engineering A*, 394, (2005), 285-295.
32. Hossein Nedjad, S., M.N. Ahmadabadi, R. Mahmudi, T. Furuvara and T. Maki: Analytical transmission electron microscopy study of grain boundary precipitates in an Fe-Ni-Mn maraging alloy, *Materials Science and Engineering A*, 438-440, (2006), 288-291.
33. Shiang, L.T. and C.M. Wayman: Maraging behavior in an Fe-19.5ni-5mn alloy .1: precipitation characteristics, *Metallography*, 21, (1988), 399-423.
34. Sinha, P.P., D. Sivakumar, N.S. Babu, K.T. Tharian and A. Natarajan: Austenite reversion in 18 Ni Co-free maraging-steel, *Steel Research*, 66, (1995), 490-494.
35. Shiang, L.T. and C.M. Wayman: Maraging behavior of an Fe-19.5ni-5mn alloy .2. evolution of reverse-transformed austenite during overaging, *Metallography*, 21, (1988), 425-451.

36. He, Y., K. Yang and W. Sha: Transmission electron microscopy of new high-strength grade maraging steels, *Microscopy and Analysis*, 21, (2007), 5-7.
37. Shiang, L.T. and C.M. Wayman: The formation of twinned widmanstatten austenite, *Metallography*, 18, (1985), 193-198.
38. Bajguirani, H.R.H.: The effect of ageing upon the microstructure and mechanical properties of type 15-5 PH stainless steel, *Materials Science and Engineering A*, 338, (2002), 142-159.
39. Hochanadel, P.W., C.V. Robino, G.R. Edwards and M.J. Cieslak: Heat-treatment of investment cast PH 13-8 Mo stainless-steel .1: mechanical-properties and microstructure, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 25, (1994), 789-798.
40. Liu, K., Y.Y. Shan, Z.Y. Yang, J.X. Liang, L. Lu and K. Yang: Effect of aging on microstructure and mechanical property of 1900 MPa grade maraging stainless steel, *Journal of Materials Science & Technology*, 23, (2007), 312-318.
41. Kim, S.J. and C.M. Wayman: Strengthening behaviour and embrittlement phenomena in Fe-Ni-Mn-(Ti) maraging alloys, *Materials Science and Engineering A*, 207, (1996), 22-29.
42. Tavares, S.S.M., M.R. da Silva, J.M. Neto, J.M. Pardal, M.P.C. Fonseca and H.F.G. Abreu: Magnetic properties of a Ni-Co-Mo-Ti maraging 350 steel, *Journal of Alloys and Compounds*, 373, (2004), 304-311.
43. Lee, Y.J., M.C. Kung, I.K. Lee and C.P. Chou: Effect of lath microstructure on the mechanical properties of flow-formed C-250 maraging steels, *Materials Science and Engineering A*, 454, (2007), 602-607.
44. Liu, K., Y.Y. Shan, Z.Y. Yang, J.X. Liang, L. Lu and K. Yang: Effect of heat treatment on prior grain size and mechanical property of a maraging stainless steel, *Journal of Materials Science & Technology*, 22, (2006), 769-774.
45. Nagayama, K., T. Terasaki, K. Tanaka, F.D. Fischer, T. Antretter, G. Cailletaud and F. Azzouz: Mechanical properties of a Cr-Ni-Mo-Al-Ti maraging steel in the process of martensitic transformation, *Materials Science and Engineering A*, 308, (2001), 25-37.
46. Böhler-Uddeholmgroup, N709 Data Sheet, in <http://www.busmi.com/files/N709DE.pdf>. Mai 2009.
47. Brümmer, O.: Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen, Dt. Verl. d. Wissenschaften, Berlin, (1980).
48. Faninger, G. and U. Hartmann: Physikalische Grundlagen der quantitativen röntgenographischen Phasenanalyse (RPA), 1972, 233-244.
49. Hornbogen, E.: Durchstrahlungs-Elektronenmikroskopie fester Stoffe, Verl. Chemie, Weinheim, (1971).
50. Kumar, B.R., A.K. Singh, B. Mahato, P.K. De, N.R. Bandyopadhyay and D.K. Bhattacharya: Deformation-induced transformation textures in metastable austenitic stainless steel, *Materials Science and Engineering A*, 429, (2006), 205-211.
51. Porter, D.A. and E. K.E.: Phase transformations in metals and alloys, Chapman&Hall, (1992).
52. Schnitzer, R., R. Radis, M. Nöhler, M. Schober, R. Hochfellner, S. Zinner, E. Kozeschnik and H. Leitner: Reverted austenite in PH 13-8Mo maraging steels, *Materials Chemistry and Physics*, submitted, (2009).
53. Le Claire, A.D., H. Bakker, J. Horvath, G. Neumann, C.M. Bruff and H. Mehrer: Gruppe 3: Kristall- und Festkörperphysik, Springer-Verlag, Berlin, (1990).

54. Jaczak, C.F., J.A. Larson and S.W. Shin: Retained austenite and its measurements by X-ray diffraction, Society of Automotive Engineers, (1980).



This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.  
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.  
This page will not be added after purchasing Win2PDF.