



Lehrstuhl für Stahl design

Masterarbeit



Struktur - Eigenschaftsbeziehungen eines Ti -
legierten PH 13-8 Mo Maraging Stahls

Jadranko Zivkovic, BSc

Februar 2019

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 20.02.2019



Unterschrift Verfasser/in
Jadranko, Zivkovic
Matrikelnummer: 01035218

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Masterarbeit unterstützt und motiviert haben.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Ronald Schnitzer, für die Übertragung, für die Betreuung und für die Korrektur der vorliegenden Arbeit. Des Weiteren möchte ich ihm gerne für seine Hilfestellungen danken.

Mein großer Dank gilt Frau Dipl.-Ing. Dr. mont. Christina Hofer, die mich über die gesamte Dauer meiner Masterarbeit stets unterstützt hat und mir zahlreiche Ratschläge zu offenen Fragen gegeben hat. Die unzähligen Gespräche und Diskussionen waren ausschlaggebend für das Gelingen der vorliegenden Arbeit.

Auf Seiten der Firma voestalpine Böhler Edelstahl GmbH möchte ich mich gerne bei Herrn Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr. mont. Harald Leitner und Herrn Dipl.-Ing. Dr. mont. Horst Zunko für die Kooperation bedanken.

Mein Dank gilt auch jenen Mitarbeitern des Departments Werkstoffwissenschaft, die mich bei den Untersuchungen tatkräftig unterstützt haben.

Mein größter Dank gilt meiner Familie, die mir sowohl in guten als auch in schlechten Zeiten Rückhalt gaben. Ganz herzlich möchte ich meinen Eltern danken, die mir mein Studium ermöglicht haben und mich über die gesamte Studienzeit unterstützt haben.

Abschließend bedanke ich mich bei meiner Freundin Tatjana Hirtler, die immer ein offenes Ohr für meine Sorgen hat und mir immer zur Seite steht.

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit war es die mechanischen Eigenschaften und das Ausscheidungsverhalten eines, nach drei verschiedenen Herstellrouten erzeugten, Ti legierten PH 13-8 Mo Maraging Stahls zu charakterisieren. Die mechanischen Eigenschaften wurden mittels Härte-, Zug- und Kerbschlagbiegeversuchen ermittelt. Überdies wurden der Phasenanteil des Austenites mittels XRD-Messungen und der δ -Ferrit-Anteil mit Hilfe von LIMI-Auswertungen bestimmt. Die Charakterisierung und Entwicklung der Ausscheidungen, nach verschiedenen Wärmebehandlungen, wurde mittels Atomsondentomographie ermittelt. Dabei zeigte sich, dass die Ti-legierten PH 13-8 Mo Varianten höhere Härte-, Zugfestigkeits- und Kerbschlagarbeitswerte als der konventionelle PH 13 8 Mo Maraging Stahl aufweisen. Des Weiteren weist der Ti-legierte PH 13-8 Mo Stahl einen höheren Phasenanteil an Austenit auf, als der konventionelle PH 13-8 Mo. Darüber hinaus konnte nachgewiesen werden, dass der Zustand ohne Umschmelzung den höchsten δ -Ferrit-Anteil besitzt. Die Atomsondentomographieuntersuchungen zeigten, dass im lösungsgeglühten Zustand keine Inhomogenitäten oder Anreicherung von Legierungselementen vorhanden sind. Nach einer kurzen Auslagerungszeit von 0,25 h bildet sich zunächst eine Vorphase. Ausgehend von der Vorphase entwickeln sich zwei neue Phasen, die η -Phase $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Al})$ und die G-Phase $\text{Ti}_6\text{Si}_7\text{Ni}_{16}$.

Abstract

The aim of this work was to characterize the mechanical properties and precipitation evolution of a Ti-alloyed PH 13-8 Mo maraging steel produced by three different production routes. The mechanical properties were determined by means of hardness, tensile and notch-bar impact tests. In addition, the austenite content was determined via XRD measurements and the δ -ferrite content by optical microscope evaluations. The characterization and development of the precipitates, after various heat treatments, was determined by atom probe tomography. It was found that the Ti-alloyed PH 13-8 Mo variants have higher hardness, tensile strength and impact energy values than the conventional PH 13 8 Mo maraging steel. Furthermore, the Ti-alloyed PH 13-8 Mo steel has a higher austenite content than the conventional PH 13-8 Mo. In addition, it could be demonstrated that the condition without remelting shows the highest δ -ferrite content. The atom probe measurements showed that there are no inhomogeneities or enrichments of alloying elements in the solution-annealed state. After short-time ageing an undefined precursor phase forms first. Starting from the precursor phase, two new phases are formed independently, the η -phase $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Al})$ and the G-phase $\text{Ti}_6\text{Si}_7\text{Ni}_{16}$.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis und verwendete Symbole	I
1 Einleitung und Problemstellung	1
2 Theoretische Grundlagen	2
2.1 Einleitung zu Maraging Stählen	2
2.2 Wärmebehandlung von Maraging Stählen	3
2.3 Einfluss der Legierungselemente	5
2.4 Mikrostruktur	6
2.4.1 Ausscheidungen.....	7
2.5 Mechanische Eigenschaften von Maraging Stählen	9
3 Experimentelles.....	11
3.1 Wärmebehandlung	12
3.2 Bestimmung der mechanischen Eigenschaften	13
3.3 Ermittlung des Austenit- und δ-Ferrit-Anteils.....	14
3.4 Charakterisierung der nichtmetallischen Einschlüsse	14
3.5 Charakterisierung des Ausscheidungsverhaltens.....	15
4 Ergebnisse	19
4.1 Mechanische Eigenschaften	19
4.2 δ-Ferrit-Anteil	22
4.3 Charakterisierung der nichtmetallischen Einschlüsse	23
4.4 Atomsondenmessungen des lösungsgeglühten Zustandes	26
4.5 Atomsondenmessungen der ausgelagerten Zustände	28
4.5.1 Auslagerung bei 500°C für 0,25 h	28
4.5.2 Auslagerung bei 500°C für 3 h	30
4.5.3 Auslagerung bei 500°C für 10 h	35
4.5.4 Auslagerung bei 500°C für 100 h	40
4.5.5 Vergleich der verschiedenen Auslagerungszustände.....	44
5 Diskussion	47

6 Zusammenfassung	50
Literaturverzeichnis.....	II

Abkürzungsverzeichnis und verwendete Symbole

1D	Eindimensional
3D	Dreidimensional
A	Bruchdehnung
APT	Atomsondentomographie (engl. A tom P robe T omography)
at%	Atomprozent
BSE	Rückstreuelektronen (engl. B ackscattered E lectrons)
d_0	Probendurchmesser
DESU	Druck-Elektroschlackeumschmelzen
E	Elektrisches Feld
ECD	Äquivalenter Kreisdurchmesser (engl. E quivalent C ircular D iameter)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. E nergy D ispersive X -ray Spectroscopy)
k	Korrekturfaktor
kfz	Kubisch flächenzentriert
krz	Kubisch raumzentriert
L_0	Anfangsmesslänge
LEAP	Lokalelektroden-Atomsonde (engl. L ocal E lectrode A tom P robe)
LIMI	Lichtmikroskop
m%	Massenprozent
μ	Pearson-Koeffizient
OES	Funkenspektrometrie (engl. O ptical E mission S pectrometry)
PH	Ausscheidungshärtung (engl. P recipitation H ardening)
r	Radius
REM	Rasterelektronenmikroskop
R_m	Zugfestigkeit
$R_{p0.2}$	Dehngrenze
U	Spannung
VAR	Vakuumlichtbogenofen (engl. V acuum A rc R emelting)
VIM	Vakuuminduktionsschmelzofen (engl. V acuum I nduction M elting)
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. X - R ay D iffraction)
Z	Brucheinschnürung

1 Einleitung und Problemstellung

Der Begriff „Maraging“ ist eine Kombination aus den Begriffen „Martensit“ und „Aging“ und wird deshalb auch Martensitaushärten genannt [1]. Maraging Stähle zeichnen sich durch eine hohe Festigkeit bei gleichzeitig hoher Zähigkeit aus und gehören daher zur Gruppe der hochfesten Stähle. Aufgrund der hohen Festigkeit und hohen Zähigkeit, finden Maraging Stähle breite Anwendung im Bereich des Maschinenbaus und der Luft- und Raumfahrttechnik. Durch Lösungsglühen im Austenitgebiet und anschließendem einmaligen Auslagern unterhalb der α - γ -Umwandlungstemperatur können Maraging Stähle durch nanometergroße intermetallische Ausscheidungen ausgehärtet werden. Die intermetallischen Phasen ermöglichen diesen Stählen Festigkeiten bis zu 2000 MPa und eine thermische Beständigkeit bis zu 500°C. Die Mikrostruktur von Maraging-Stählen besteht aus einem weichen Ni-Martensit mit hoher Versetzungsdichte, intermetallischen Ausscheidungen, rückumgewandeltem Austenit und δ -Ferrit. Um das Eigenschaftsprofil eines konventionellen PH 13-8 Mo Maraging Stahls zu verbessern, wurde dem Stahl Ti zulegiert.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ein umfassendes Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Maraging Stählen zu gewinnen. Des Weiteren soll festgestellt werden, wie das Zulegieren von Ti die mechanischen Eigenschaften, verglichen mit einem konventionell hergestellten PH 13-8 Mo Maraging Stahl, beeinflusst. Dazu sollen die mechanischen Eigenschaften des großtechnisch, nach verschiedenen Herstellrouten, erzeugten Ti-legierten PH 13-8 Mo Stahls mittels Härte-, Zug- und Kerbschlagbiegeversuchen bestimmt werden. Des Weiteren soll im Zuge dieser Arbeit der Austenit-Anteil mittels Röntgendiffraktometriemessungen und der δ -Ferrit-Anteil durch Auswerten von lichtmikroskopischen Aufnahmen festgestellt werden. Abschließend wird das Ausscheidungsverhalten, bei unterschiedlichen Auslagerungszeiten, mittels Atomsondentomographie, charakterisiert. Aus den gewonnenen Erkenntnissen sollen Rückschlüsse auf die Struktur- Eigenschaftsbeziehungen eines Ti-legierten PH 13-8 Mo Maraging Stahls gezogen werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Einleitung zu Maraging Stählen

Bereits in den 1940er Jahren begann die Entwicklung von Maraging Stählen durch Clarence Bieber [2]. Durch Arbeiten an magnetischen Fe-Ni-Ti-Al Legierungen konnte er feststellen, dass man höhere Härtewerte durch eine Auslagerung erzielen kann.

Um die Duktilität zu verbessern wurden in weiterer Folge Maraging Stähle mit 20-25 m% Ni und einem geringeren Gehalt an Ti und Al entwickelt. Als man 1960 durch Zugabe von Mo und Co eine Verbesserung bezüglich Festigkeit und Zähigkeit erreichen konnte, wurden die ersten Maraging Stähle kommerziell hergestellt. Diese Stähle kamen unter anderem in der Luft- und Raumfahrttechnik, sowie im Werkzeugbau zum Einsatz. Da sich in den 1980er Jahren der Co-Preis aufgrund der geringen Verfügbarkeit schlagartig erhöhte, forschte man intensiv an Co-freien Alternativen mit zufriedenstellenden mechanischen Eigenschaften. Das Ergebnis der intensiven Forschungen waren die PH-Stählen (PH = precipitation hardening), unter anderem die Co-freie PH 13-8 Mo Legierung [3]. Dabei stellt 13 den Cr-Gehalt und 8 den Ni-Gehalt in Massenprozent dar. Diese Legierung weist einen niedrigeren Ni-Gehalt und einen höheren Cr-Gehalt auf, um Korrosionsbeständigkeit zu gewährleisten. Dieser Stahltyp weist eine geringe Formänderung nach der Wärmebehandlung, eine gute Zerspanbarkeit und Schweißbarkeit auf. Außerdem können Oberflächen glatt poliert werden, da kein nennenswerter Karbidanteil im Gefüge enthalten ist. Alle angeführten Eigenschaften machen diese Stahlgruppe interessant für Hersteller von Werkzeugstählen [4]. Sie finden vor allem in der Kunststoff- und Glasindustrie Verwendung, wo hochwertige Oberflächen benötigt werden.

2.2 Wärmebehandlung von Maraging Stählen

Um die vorteilhaften mechanischen Eigenschaften eines Maraging Stahls zu erhalten, bedarf es einer zweistufigen Wärmebehandlung, welche in Abbildung 1 dargestellt ist. Während der ersten Stufe wird das Ausgangsmaterial bei einer Temperatur von 1000°C im Austenitgebiet lösungsgelöst und anschließend an Luft abgekühlt. Durch Zugabe von Legierungselementen, insbesondere Ni, kommt es zu einer Umwandlungsverzögerung, sodass niedrige Abkühlgeschwindigkeiten ausreichen, um ein vollmartensitisches Gefüge mit hoher Versetzungsdichte zu erhalten. Daher findet nicht nur eine oberflächennahe Umwandlung in Martensit statt, sondern auch bis in große Materialtiefen [5]. Nach dem Abkühlen liegt eine martensitische Matrix vor, welche einen geringen Anteil an Restaustenit aufweisen kann [6]. Im Anschluss an die Lösungsglühung erfolgt die Auslagerung. Dieser Vorgang wird unterhalb der α - γ -Umwandlungstemperatur durchgeführt, mit anschließender Abkühlung der Legierung an Luft. Erst durch das Auslagern werden die gewünschte Festigkeit und Zähigkeit eingestellt.

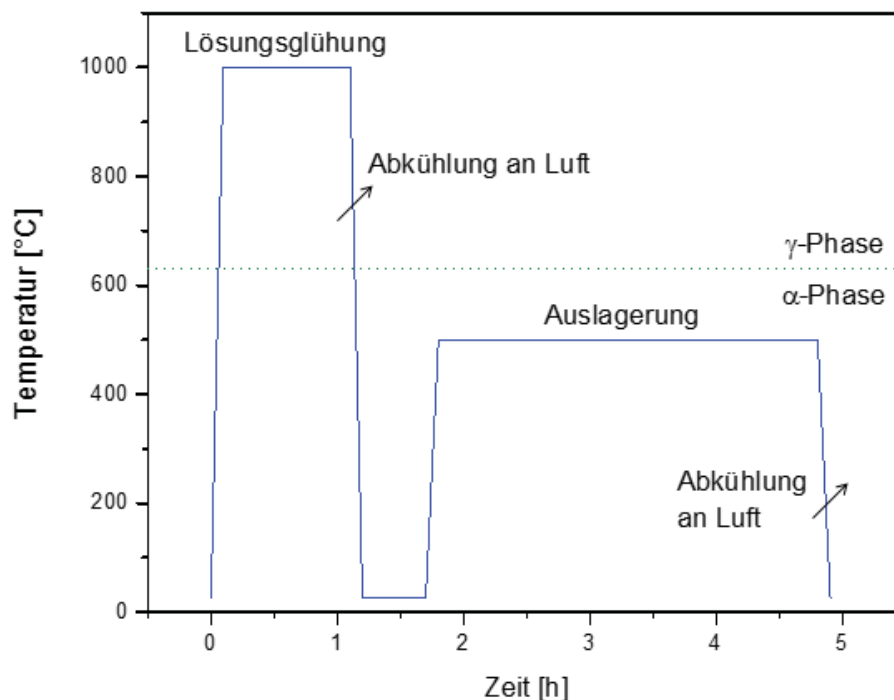


Abbildung 1: Wärmebehandlungsschema eines Maraging Stahls.

Nach der Wärmebehandlung setzt sich das Gefüge aus folgenden Phasen zusammen [7]:

- Kubischer Martensit
- Restaustenit und rückumgewandelter Austenit
- Nanometergroße intermetallische Ausscheidungen

Während des Auslagerns werden die intermetallischen Ausscheidungen, welche für die Festigkeit verantwortlich sind, homogen in der Matrix ausgeschieden. Aufgrund von lokalen Ni-Anreicherungen im Gefüge kommt es zur Rückumwandlung von Martensit in Austenit, welcher rückumgewandelter Austenit genannt wird und die Zähigkeit begünstigt [8,9].

Wie man Abbildung 2 entnehmen kann liegt eine Temperaturdifferenz zwischen den Umwandlungstemperaturen beim Aufheizen und Abkühlen vor. Dieser Effekt wird Umwandlungshysterese genannt. Je höher der Ni- oder Mn-Gehalt des Stahls ist, desto höher ist die Temperaturdifferenz zwischen den Umwandlungstemperaturen [10]. Dadurch werden Auslagerungsvorgänge in einem Temperaturbereich zwischen 400°C und 600°C in der martensitischen Matrix ermöglicht, ohne dass sich der kubische Martensit in Austenit umwandelt [3,8].

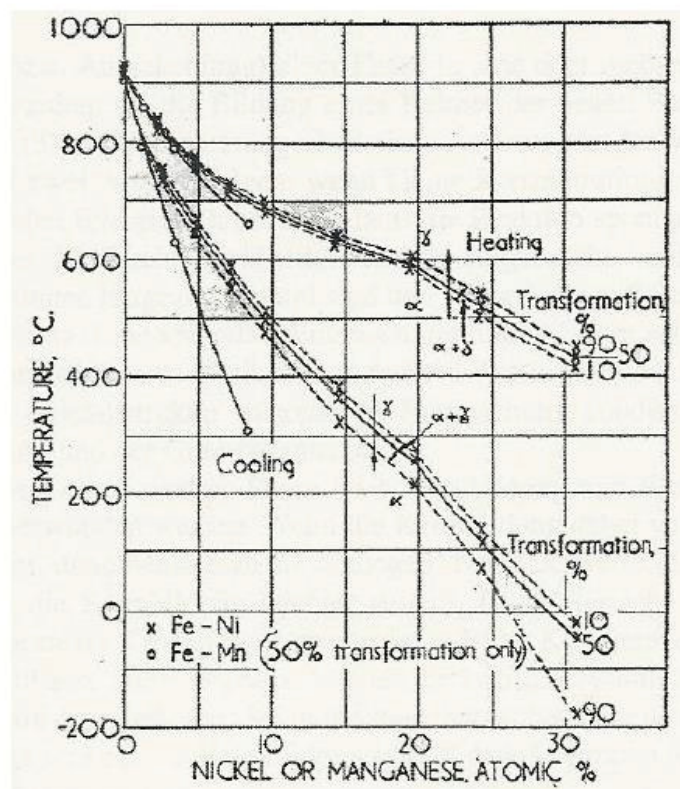


Abbildung 2: Phasenumwandlungstemperaturen in Abhängigkeit vom Ni- oder Mangan-Gehalt [3].

2.3 Einfluss der Legierungselemente

Die intermetallischen Ausscheidungen, welche bei der Auslagerung entstehen, werden durch die Legierungselemente, welche diesem Stahltyp hinzugefügt werden, beeinflusst. In weiterer Folge wirken sich diese Legierungselemente ebenfalls auf die Mikrostruktur und mechanischen Eigenschaften aus.

Durch Zugabe von Ni zu Fe kommt es zur Bildung eines kubischen Ni-Martensits. Des Weiteren stabilisiert Ni Austenit und ist daher entscheidend für die Bildung von rückumgewandeltem Austenit [11]. Ni bildet Ausscheidungen, da es intermetallische Verbindungen mit Elementen wie Al und Ti eingeht [12]. Des Weiteren wird Al zu Maraging Stählen hinzugefügt um die Mischkristallverfestigung zu begünstigen [13]. Der Nachteil eines höheren Al-Gehaltes ist jedoch, dass die Bildung von δ -Ferrit in der Mikrostruktur begünstigt wird, welcher sich nachteilig auf die mechanischen Eigenschaften und die Korrosionsbeständigkeit auswirkt [19,20]. Bereits in den ersten Maraging Stählen wurde Ti eingesetzt, da es Ausscheidungen bildet. Mo bewirkt ebenfalls eine Härtesteigerung nach der Auslagerung, da es mit Ni intermetallische Ausscheidungen bildet [9,10]. Eine Erhöhung der Mischkristallverfestigung und Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von hoch Cr-haltigen Maraging Stählen gehören zu den weiteren Vorteilen von Mo als Legierungselement [11,12]. Cr wird in erster Linie hinzugefügt um die Korrosionsbeständigkeit von Maraging Stählen zu verbessern. Die Korrosionsbeständigkeit ist bei Kunststoffformstählen ein entscheidender Faktor, da diese Stähle bei der Herstellung von Kunststoffen einem chemischen Angriff ausgesetzt sind. Allerdings kann ein erhöhter Cr-Gehalt eine spinodalen Entmischung in Fe-reiche und Cr-reiche Phasen bei längeren Auslagerungszeiten bewirken, wodurch die Kerbschlagzähigkeit sinkt [20]. C ist kein klassisches Legierungselement eines Maraging Stahls, da dieser Stahltyp seine Festigkeit nicht durch Karbide verliehen bekommt. Deshalb wird der C-Gehalt eines Maraging Stahls so gering wie möglich gehalten und liegt typischerweise im Bereich von 0,01 m%. Des Weiteren verschlechtert sich die Korrosionsbeständigkeit, wenn sich Cr-Karbide in nichtrostenden Maraging Stählen während des Schweißens ausbilden, da es zu einer Cr-Verarmung in der Matrix kommt [21]. In PH 13-8 Mo Maraging Stählen konnten Mo- und Cr-Karbide beobachtet werden [22]. Si bildet in Maraging Stählen ebenfalls intermetallische Phasen [23]. Bei Ti-legierten Maraging Stählen ist Si verantwortlich für die Bildung der G-Phase $Ni_{16}Si_7Ti_6$ [19,20]. Co geht selbst keine intermetallischen Verbindungen ein, sondern senkt die Löslichkeit für Mo in der Matrix [16,23]. Seit dem starken Preisanstieg in den 1980er Jahren wird Co als Legierungselement vermieden.

2.4 Mikrostruktur

Die Mikrostruktur von martensitahärtbaren Stählen besteht, wie in Abbildung 3 ersichtlich, im Wesentlichen aus einer martensitischen Matrix, rückumgewandeltem Austenit und nanometergroßen intermetallischen Ausscheidungen [12]. Des Weiteren konnte man durch lichtmikroskopische Untersuchungen an PH 13-8 Mo Maraging Stählen die Anwesenheit von δ -Ferrit feststellen [26,27].

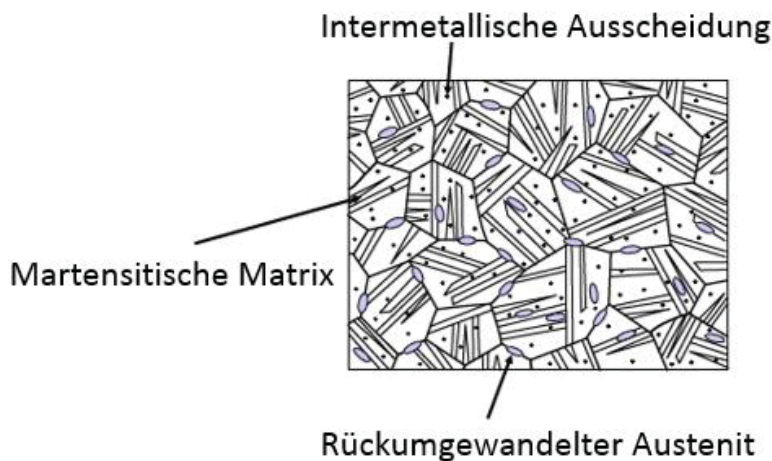


Abbildung 3: Schematische Abbildung der Mikrostruktur eines Maraging Stahls [12].

Bei der Abkühlung ist δ -Ferrit die erste feste Phase, die sich aus der Schmelze ausscheidet. Die Hochtemperaturphase δ -Ferrit weist eine kubisch raumzentrierte (krz) Kristallstruktur auf. Der Anteil an δ -Ferrit ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung und der Herstellroute. Dabei zeigte sich, dass die Umwandlungsreaktion von δ in γ stark von der Abkühlgeschwindigkeit beeinflusst wird. Je größer die Abkühlgeschwindigkeit, desto höher der δ -Ferrit-Anteil im Gefüge, welcher sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt [27]. δ -Ferrit hat eine niedrigere Härte als Martensit und verringert dadurch die Festigkeit der Legierung [28]. Eine niedrige Abkühlgeschwindigkeit und Stickstoff im Stahl können die Bildung von δ -Ferrit unterdrücken [29]. Die Bestimmung des δ -Ferrit-Anteils kann durch Anfertigung von metallographischen Schlibfbildern durchgeführt werden. Dabei wird in der Literatur eine Farbätzung nach Lichtenegger und Blöch empfohlen [30]. Nach dem Lösungsglühvorgang erhält man einen weichen Ni-Martensit mit hoher Versetzungsdichte, welcher leicht maschinell bearbeitbar ist. Der Ni-Martensit ist lattenförmig angeordnet und weist eine krz-Kristallstruktur auf. Zahlreiche Untersuchungen [31-33] ergaben, dass die Breite der Latten in einem Bereich von 100 - 250 nm liegt. Des Weiteren kann es bei Ti-haltigen Legierungen durch Verunreinigungen zur Bildung von nichtmetallischen Einschlüssen, wie

Titannitride (TiN), Titansulfide (TiS) und Oxide kommen, welche sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften auswirken [34,35]. Bei der Auslagerung unter der α - γ -Umwandlungstemperatur, kann es zu einer lokalen Umwandlung von Martensit in Austenit kommen [24]. Der rückumgewandelte Austenit sollte nicht mit Restaustenit, welcher nach dem Lösungsglühen erhalten bleibt, verwechselt werden. Der Phasenanteil an rückumgewandeltem Austenit ist dabei abhängig von der Auslagerungstemperatur und -zeit [1]. Erklären lässt sich diese Umwandlung durch eine lokale Ni-Anreicherung während des Auslagerns. Da Ni ein Austenit-Stabilisator ist, wird die lokale Umwandlungstemperatur von Martensit zu Austenit gesenkt und die Umwandlungstemperatur ist somit niedriger als die lokale Auslagerungstemperatur. Da durch die Ni-Anreicherung die Martensitstarttemperatur unter Raumtemperatur gesenkt wird, bleibt der rückumgewandelte Austenit selbst bei Abkühlung auf Raumtemperatur stabil [8].

2.4.1 Ausscheidungen

Ein Mechanismus, um die Festigkeit von metallischen Hochleistungswerkstoffen zu steigern, ist die Ausscheidungshärtung. Das Ausscheidungsverhalten, und somit auch die mechanischen Eigenschaften, werden von der chemischen Zusammensetzung und von den kristallographischen Beziehungen der Teilchen und der Matrix bestimmt [36].

Bei PH 13-8 Mo Stählen sind die ausscheidungsbildenden Elemente Ni und Al, wodurch es zur Bildung von NiAl-Ausscheidungen mit B2 Struktur kommt [22]. Die Größe der NiAl-Ausscheidungen liegt bei einer Auslagerungstemperatur von 450 - 600°C bei 1 - 5 nm [22]. Nach einer Auslagerungszeit von 4 h bei 450°C – 620°C liegt die Teilchendichte der NiAl-Ausscheidungen bei 10^{25} m^{-3} . Nach längeren Auslagerungszeiten nimmt die Teilchengröße und der Volumenanteil der NiAl-Ausscheidungen zu und die Teilchendichte sinkt auf 10^{23} m^{-3} [22]. In Ti-haltigen Maraging Stählen konnte man feststellen, dass eine Vorphase für die Festigkeitssteigerung bis zum Härtemaximum verantwortlich ist. Die sich zuerst bildende kugelförmige Phase enthält neben Ni, Al, Ti und Si auch Fe und Cr [37]. Dieser Ausscheidungstyp kann keiner der bereits bekannten intermetallischen Phasen zugeordnet werden. Anstatt einer Vergrößerung mit der Auslagerungszeit, entwickeln sich ausgehend von dieser Phase zwei neue Phasen, die intermetallische G-Phase und die η -Phase. Daher handelt es sich um eine Vorphase. Abhängig von der chemischen Zusammensetzung können diese entweder zeitgleich oder separat voneinander entstehen [25]. Die η -Phase, mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Al})$, besitzt eine hexagonale Kristallstruktur und weist eine stäbchenförmige Morphologie auf [38]. Der äquivalente Kreisdurchmesser (engl.

„equivalent circle diameter“, ECD) der stäbchenförmigen Teilchen beträgt nach einer Auslagerung von 10 h bei 525°C ca. 10 nm [24]. Eine weitere Ausscheidung, die in Maraging Stählen, welche neben Ti auch Si enthalten, gefunden werden kann, ist die G-Phase mit der Zusammensetzung $\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{Ti}_6$ [25]. Der Name **G**-Phase lässt sich auf die erste Entdeckung dieser Teilchen an den Korngrenzen (engl. „**G**rain boundaries“) in einem Ni- und Cr-haltigen Stahl zurückführen [39]. Dieser Ausscheidungstyp weist eine kugelförmige Morphologie auf und besitzt eine kubisch flächenzentrierte (kfz) Kristallstruktur. Der ECD beträgt durchschnittlich 2,7 nm nach einer Auslagerung von 10 h bei 525°C. Des Weiteren konnten Schober et al. [24] durch Atomsondentomographieuntersuchungen an den Grenzflächen der Ausscheidungen eine Si-Hülle um die $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Al})$ -Teilchen und eine Al-Hülle um die G-Phase nachweisen. Die Si- und Al-Hülle kann man auf die Ausscheidungsentwicklung zurückführen. Al und Si wird aus der Vorphase verdrängt um entweder die η -Phase oder die G-Phase zu bilden. Wird Si aus der Vorphase verdrängt entwickeln sich $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Al})$ -Teilchen. Wenn Al aus der Vorphase verdrängt wird, so bildet sich die G-Phase $\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{Ti}_6$.

Durch die Bildung von unterschiedlichen koexistierenden intermetallischen Ausscheidungstypen [41-45] erzielt man höhere Festigkeiten. Allerdings kann auch eine geringe Gitterfehlpassung zwischen Matrix und Ausscheidung zu einer Festigkeitssteigerung, bei gleichbleibender Zähigkeit, führen [45].

2.5 Mechanische Eigenschaften von Maraging Stählen

Maraging Stähle erreichen, wie man in Abbildung 4 erkennen kann, Festigkeiten bis zu 2000 MPa bei gleichzeitig hoher Dehnung. Außerdem können Maraging Stähle bei einer Temperatur von bis zu 500°C eingesetzt werden.

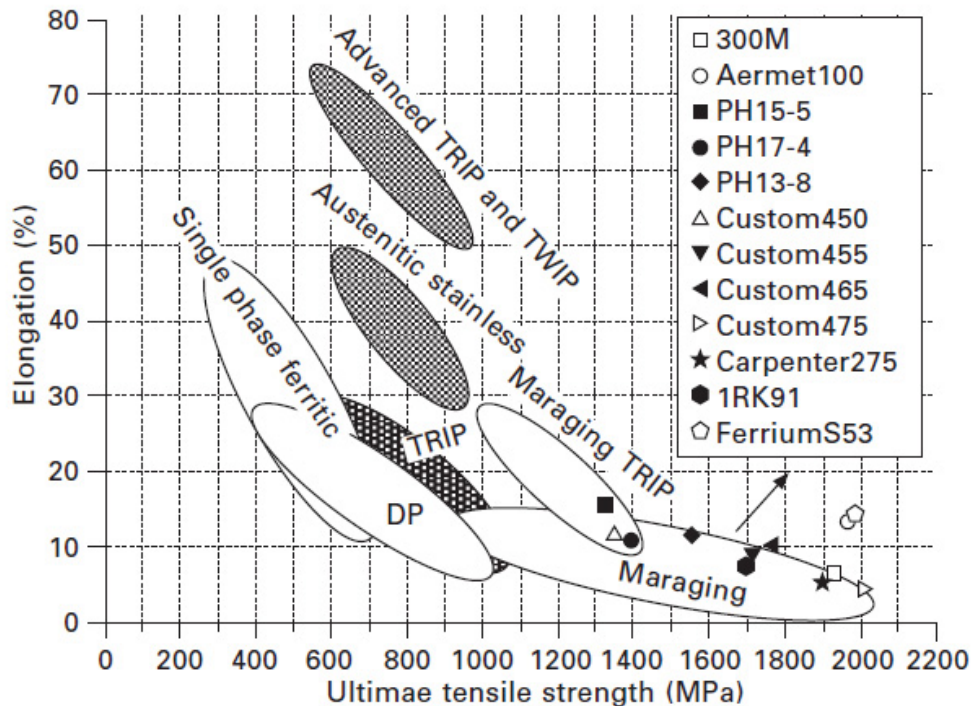


Abbildung 4: Eine schematische Übersicht über das Festigkeits-Duktilitätsprofil verschiedener Stähle. Maraging Stähle können Festigkeiten bis zu 2000 MPa erreichen [36].

Die mechanischen Eigenschaften hängen dabei von der Größe, Art und Anzahl der Ausscheidungen und dem Anteil an rückumgewandeltem Austenit ab. Die hohe Festigkeit von Maraging Stählen kann man daher auf homogen verteilte intermetallische Ausscheidungen in einer martensitischen Matrix zurückführen [36,46,47]. Diese Ausscheidungen werden, abhängig von ihrer Größe und Kohärenz, von Versetzungen geschnitten oder umgangen. Dadurch ergeben sich unterschiedliche Streckgrenzen, je nachdem ob sie geschnitten oder umgangen werden. Kleine und kohärente Ausscheidungen werden geschnitten, wodurch es zu einer hohen Streckgrenze kommt. Werden sie hingegen umgangen, kommt es zu einer niedrigen Streckgrenze. Inkohärente Ausscheidungen werden, unabhängig von ihrer Größe, umgangen [12]. Ab einer kritischen Größe der Ausscheidungen tragen grobe Ausscheidungen nicht mehr zu einer Festigkeitssteigerung bei [48]. Allerdings konnte man feststellen, dass die Bildung von rückumgewandeltem Austenit einen größeren Anteil zum Festigkeitsabfall

beiträgt als die Vergrößerung der Ausscheidungen [22,49,50]. Trotz des Festigkeitsabfalls ist der rückumgewandelte Austenit wünschenswert, da er die Zähigkeit von Maraging Stählen, wie man anhand von Abbildung 5 sieht, verbessert [22,51].

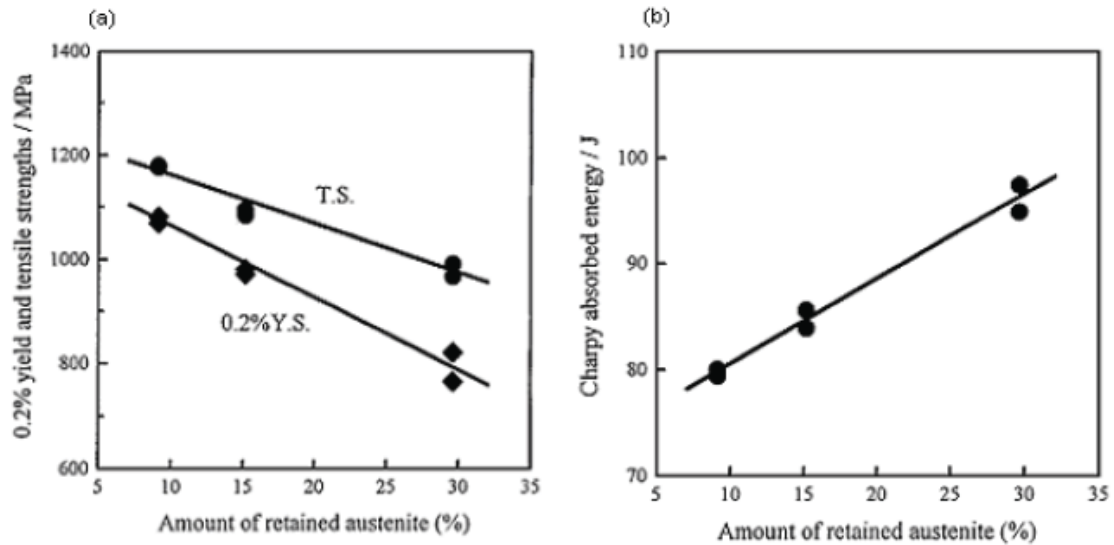


Abbildung 5: a) Verlauf der Dehngrenze und der Zugfestigkeit und b) der Kerbschlagarbeit in Abhängigkeit vom Anteil an rückumgewandeltem Austenit eines Co-freien Maraging Stahls. Je höher der Anteil des rückumgewandelten Austenits, desto geringer sind die Festigkeitswerte und desto höher die Zähigkeit [52].

3 Experimentelles

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen eines großtechnisch hergestellten Ti-legierten PH 13-8 Mo Maraging Stahls, welcher über verschiedene Herstellrouten produziert wurde, bestimmt werden. Die chemische Analyse der Legierung in Massenprozent (m %) und Atomprozent (at%), welche mittels Funkenspektrometrie (OES) ermittelt wurde, kann aus Tabelle 1 entnommen werden.

Tabelle 1: Chemische Analyse des Ti-legierten PH 13-8 Mo Maraging Stahls in m % und at%.

	Fe	Cr	Ni	Si	Ti	Al
m %	Bal.	12,26	10,00	0,55	1,00	0,58
at%	Bal.	12,98	9,38	1,08	1,15	1,18

Es wurden drei Elektroden im Vakuuminduktionsschmelzofen (VIM) erschmolzen. Anschließend wurde eine Elektrode im Vakuumlichtbogenofen (VAR) umgeschmolzen, mit anschließender Umformung zu einem Knüppel im Blockwalzwerk. Die Proben, welche aus dem Knüppel geschnitten wurden, haben die Bezeichnung B8. Die nächste Elektrode wurde durch Druck-Elektroschlackeumschmelzen (DESU) veredelt, wiederum mit anschließender Umformung im Blockwalzwerk. Diese Proben wurden mit B5 bezeichnet. Des Weiteren wurde eine Elektrode ohne Umschmelzung mittels Langschmiede umgeformt. Diese Proben wurden mit B0 gekennzeichnet. Zu beachten ist, dass die Proben der Zustände B5 und B8 aus der mittleren Blockzone entnommen wurden und bei B0 aus dem Boden des Blocks. Alle Proben wurden anschließend durch Lösungsglühen und Auslagern ausgehärtet. Eine Übersicht der Herstellwege und Probenbezeichnungen ist in Abbildung 6 ersichtlich.

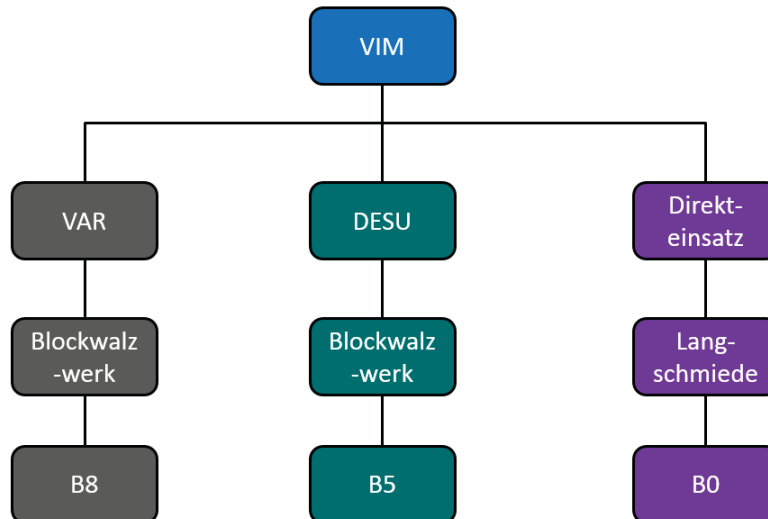


Abbildung 6: Übersicht der Herstellrouten und Probenbezeichnung.

Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften wurden Härteprüfungen, Zug- und Kerbschlagbiegeversuche durchgeführt. Der Austenit-Anteil wurde mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) und der δ -Ferrit Gehalt durch lichtmikroskopische Aufnahmen von Schliffen bestimmt. Des Weiteren wurden nichtmetallische Einschlüsse durch Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop (REM) charakterisiert und das Ausscheidungsverhalten mittels Atomsondentomographie (APT) bestimmt.

3.1 Wärmebehandlung

Die für die Wärmebehandlungen notwendigen Parameter sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Dabei wurden Proben bei unterschiedlichen Auslagerungstemperaturen und -zeiten wärmebehandelt, um den Einfluss auf die Härte zu untersuchen. Das Lösungsglühen der Proben erfolgte im Hochtemperaturofen Carbolithe RHF 1600 und das darauffolgende isotherme Auslagern im Kammerofen Naberthem N11/HR. Um eine mögliche Oxidation zu verhindern wurden die Proben in Härtefolie eingewickelt. Im Anschluss an das Lösungsglühen und das Auslagern wurden die Proben an Luft abgekühlt.

Tabelle 2: Zusammenfassung der Wärmebehandlungsparameter

Lösungsglühen		Auslagern		Untersuchungsmethoden
T [°C]	Zeit [h]	T [°C]	Zeit [h]	
1000	1	-	-	Härte, XRD, REM, APT, LIM1
1000	1	475	3	Härte, XRD
1000	1	500	3	Härte, XRD, APT, LIM1
1000	1	525	3	Härte, XRD
1000	1	550	3	Härte, XRD
1000	1	500	0,25	Härte, XRD, APT
1000	1	500	10	Härte, XRD, APT
1000	1	500	100	Härte, XRD, APT

Die Proben für die Zugversuche und Kerbschlagbiegeversuche wurden in der Firma voestalpine Böhler Edelstahl GmbH & Co KG Kapfenberg wärmebehandelt. Das Lösungsglühen wurde für 1 h bei 1000°C in einem Vakuumofen und das Auslagern in einem Kammerofen für 3 h bei 500°C durchgeführt.

3.2 Bestimmung der mechanischen Eigenschaften

Für die Zugversuche wurden Rundzugproben mit Gewindekopf nach der Norm DIN 50125 [53] mit einem Probendurchmesser $d_0 = 6$ mm und Anfangsmesslänge $L_0 = 30$ mm hergestellt. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur an einer elektromechanischen Zugprüfmaschine bei voestalpine Böhler Edelstahl GmbH & Co KG Kapfenberg durchgeführt. Zur Ermittlung der Kerbschlagarbeit wurden DVMF-Proben mit Flachkerbe nach ISO 148 [54] mit einer Länge von 55 mm und einer Höhe von 10 mm gefertigt. Die Kerbschlagbiegeversuche wurden ebenfalls bei voestalpine Böhler Edelstahl GmbH & Co KG Kapfenberg bei Raumtemperatur und 180°C durchgeführt. Die Proben zur Bestimmung der Härte wurden am Tegrapol-21 der Firma Struers geschliffen und bis auf 1 μm poliert. Die Härteprüfung wurde unter einer Belastung von 10 HV bei einer Prüfzeit von 15 s an der Härteprüfmaschine Emcotest M4R-075 durchgeführt. Auf jeder Probe wurden mindestens drei Härtemessungen durchgeführt und anschließend der Mittelwert gebildet.

3.3 Ermittlung des Austenit- und δ -Ferrit-Anteils

Zur Bestimmung des Austenit-Anteils wurden XRD-Messungen am Diffraktometer AXS D8 - Advance durchgeführt. Dabei wurde eine $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung und die Röntgenröhre mit einer Spannung von 40 kV betrieben. Die Messungen erfolgten in der Bragg-Brentano-Anordnung [55]. Des Weiteren wurden die Messungen im 2θ -Winkelbereich von 40° - 90° durchgeführt. Die Messgeschwindigkeit wurde mit 5 s/Schritt gewählt und es wurde eine Schrittweite von $0,01^\circ$ festgelegt. Die Diffraktogramme wurden mit Hilfe von Intensitätsfaktoren ausgewertet, dabei wurden die $(200)_{\gamma}$ -, $(220)_{\gamma}$ -, $(200)_{\alpha}$ - und der $(211)_{\alpha}$ -Peak aus dem XRD-Spektrum verwendet. Die Fläche unter den Peaks wurde durch Fitten mit der Funktion PsdVoigt2 ermittelt. Der Austenit-Anteil V_{γ} kann unter Verwendung von Gleichung (1) berechnet werden:

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

I_{γ} ist die Intensität der Austenit-Phase und I_{α} die Intensität der martensitischen Phase. Um den Austenit-Anteil bestimmen zu können, müssen die integrierten Intensitäten I_{γ} und I_{α} nach den dazugehörigen theoretischen Intensitätsfaktoren (R-Faktoren) gewichtet und summiert werden [56]. Die in Formel (1) verwendeten R-Faktoren sind Funktionen der Kristallstruktur, der Bragg-Beugungswinkel und der Netzebenen-Abstände [57].

Die Proben zur Bestimmung des δ -Ferrit-Anteils wurden einer Ätzung nach Lichtenegger und Blöch für 10 Sekunden unterzogen. Anschließend wurden Aufnahmen mit einem Lichtmikroskop (LIMI) Axio Imager der Firma Zeiss durchgeführt. Mit der Software Steam Motion wurde der Anteil der hellen Phasenanteile, welche den δ -Ferrit darstellen, bestimmt.

3.4 Charakterisierung der nichtmetallischen Einschlüsse

Die Probenvorbereitung für die Charakterisierung der nichtmetallischen Einschlüsse wurde am Tegrapol-21 der Firma Struers durchgeführt. Die Proben wurden geschliffen und mit harten Polierscheiben bis auf $3 \mu\text{m}$ poliert, um den Abtrag von nichtmetallischen Einschlüssen zu verhindern. Die Untersuchungen wurden mit Hilfe eines REM, welches mit einer energiedispersiven Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)-

Detektor ausgestattet ist, am Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie durchgeführt. Da die Einschlüsse und die Matrix eine voneinander unterschiedliche Dichte aufweisen, kommt es in dem Rückstreuелеktronen (engl. „backscattered electrons“, BSE)-Bild zu einem Kontrastunterschied. Erkennt eine nachgeschaltete Software einen Graustufenunterschied, so wird das Bildfeld automatisch vermessen und eine EDX-Analyse durchgeführt. Mit den gewonnenen Daten (chemische Zusammensetzung, Form, Größe, Position) können Größenverteilungsdiagramme und ein Überblick über die Einschlusslandschaft erstellt werden.

3.5 Charakterisierung des Ausscheidungsverhaltens

Für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und Entwicklung der Ausscheidungen über die Zeit wurden APT-Untersuchungen vom Ti-legierten PH 13-8 Mo Maraging Stahl durchgeführt. Die Atomsonde erlaubt eine chemische Untersuchung der Mikrostruktur bis in den Subnanometerbereich und bietet im Vergleich zu anderen Tomographieverfahren eine nahezu atomare Auflösung [58]. Die Atomsonde ist als Kombination von zwei Analysegeräten aufgebaut, aus einem Feldionenmikroskop (FIM) und einem Flugzeit-Massenspektrometer für einzelne Atome. Die APT-Proben weisen eine nadelförmige Geometrie auf. Der Radius an der Spitze der Nadel beträgt 20 - 100 nm [59]. Dazu wird das Ausgangsmaterial in Stäbchen mit $0,3 \times 0,3 \times 10 \text{ mm}^3$ geschnitten und anschließend durch elektrolytisches Ätzen zu Nadeln verarbeitet. Das elektrolytische Ätzen wird nach einer zweistufigen Standardmethode bei Raumtemperatur durchgeführt [60]. Im ersten Schritt wird eine 25 % Perchlorsäure in Essigsäure verwendet. Die Probe wird als Kathode und eine Goldspule als Anode geschaltet. Bei einer angelegten Spannung von 10 - 20 V, wird unter kontinuierlichem Auf- und Abbewegen der Probe, innerhalb der Goldspule, im Elektrolyt ein Hals ausgebildet. Dieser Vorgang wird so lange durchgeführt, bis die Verjüngung ausreichend dünn ist und es schlussendlich zum Bruch kommt. In Abbildung 7a ist der schematische Aufbau des ersten Schrittes illustriert. Im zweiten Schritt wird mit 2 % Perchlorsäure in 2-Butoxyethanol die Probe feinpoliert. Wie aus Abbildung 7b ersichtlich ist, dient dabei eine Drahtschleife aus Gold als Gegenelektrode.

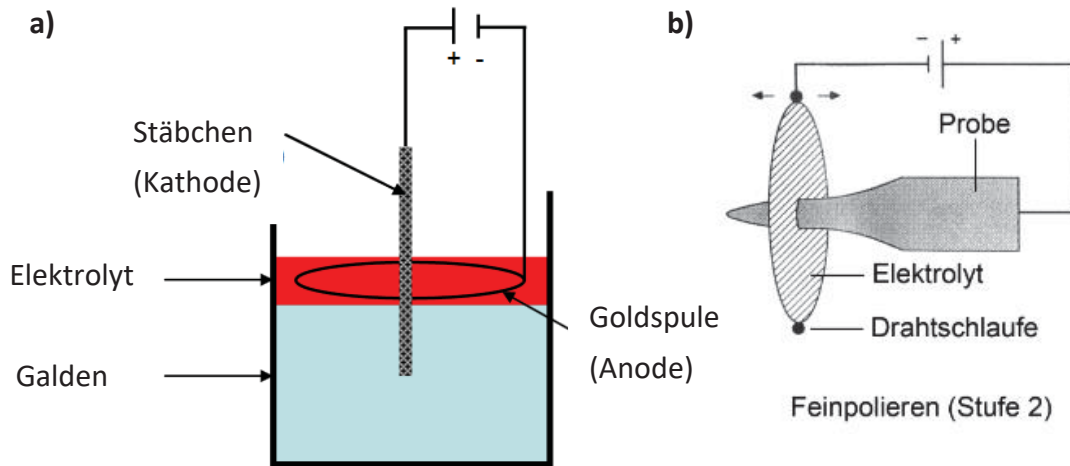


Abbildung 7: Schematischer Aufbau des a) ersten und b) zweiten Schrittes der elektrolytischen Probenpräparation [61].

Die Funktionsweise der Atomsonde beruht auf dem Effekt der Feldverdampfung. Durch Anlegen einer hohen Spannung U an eine APT-Spitze mit dem Radius r entsteht ein elektrisches Feld E . Dieses elektrische Feld E kann mit Gleichung (2) berechnet werden:

$$E = \frac{U}{k \cdot r} \quad (2)$$

Dabei stellt k einen Korrekturfaktor dar, der von der Spitzengeometrie abhängig ist [62]. Dieser liegt im Bereich zwischen 2-10. Zum Ablösen der Atome von der Spitze kommt es erst wenn an der Spitze eine kritische elektrische Feldstärke, das Evaporationsfeld der jeweiligen Atome, erreicht wird. Die angelegte Spannung setzt sich aus einer elektrischen Grundspannung, bei der es noch zu keiner Evaporation kommen soll und Energieimpulsen zusammen. Die Energieimpulse können in Form von Spannungs- oder Laserimpulsen aufgebracht werden. Die Generierung der Feldverdampfung mittels Laserimpulsen ist die Messung von spröden Materialien mit einer geringen elektrischen Leitfähigkeit (Oxide, Halbleiter) möglich [63]. Des Weiteren wirkt die Laserverdampfung schonender auf die Spitze der Probe, als der Spannungsimpuls. Um das Evaporationsfeld zu erreichen, werden APT-Proben mit einem Radius zwischen 20 und 100 nm benötigt [59]. Die Messungen erfolgen bei tiefen Temperaturen (20 K - 60 K) um Wärmeschwingungen der Spitze vorzubeugen. Des Weiteren werden die Messungen im Ultrahochvakuum ($<10^{-10}$ mbar) durchgeführt, damit Kollisionen zwischen den abgelösten Ionen und Gasatomen verhindert werden. Die Ionen werden von der Oberfläche der nadelförmigen Probe entfernt und weiter in Richtung eines positionssensitiven Detektors beschleunigt. Mittels dem Ankunftsort auf dem Detektor kann die x- und y-Position ermittelt werden. Die z-Position wird durch die Reihenfolge der Ankunft

der Ionen bestimmt. Die Masse des Ions kann durch die Flugzeit bestimmt werden, da der Zeitpunkt, an dem es abgelöst wurde (=Zeitpunkt des letzten Pulses), bekannt ist. Daraus wird das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis für jedes Ion und damit seine chemische Identität bestimmt [64]. Das analysierte Volumen der Spitze beträgt üblicherweise ca. $50 \times 50 \times 200 \text{ nm}^3$ [65]. Der schematische Aufbau und die Funktionsweise der Atomsonde kann Abbildung 8 entnommen werden.

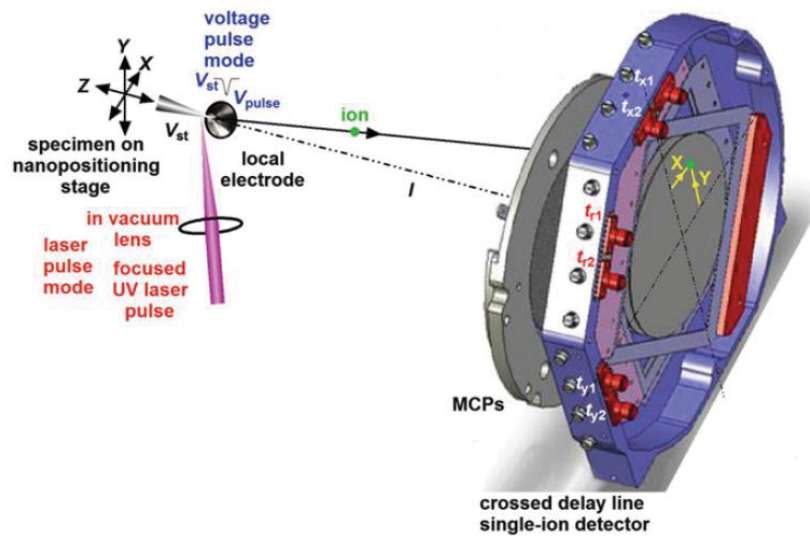


Abbildung 8: Schematischer Aufbau und Funktionsweise einer Atomsonde mit Lokalelektrode [66].

Um Ausscheidungen zu visualisieren und sie hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung zu analysieren, wurden im Rahmen dieser Arbeit Messungen auf der Atomsonde LEAP™ 3000X HR (Local Electrode Atom Probe) der Firma CAMECA, bei einer Temperatur von 30 K durchgeführt. Die Feldverdampfung erfolgt mit einer Laserenergie von 0,2 nJ und einer Evaporationsrate von 0,5 %. Die Pulsfrequenz wurde mit 250 kHz festgelegt. Die Auswertung der APT-Daten wird mit Hilfe der Software IVAS 3.6.12 vollzogen. Zu den Auswertemöglichkeiten gehört unter anderem eine dreidimensionale (3D)-Rückkonstruktion der Elementverteilung, Isokonzentrationsflächen und eindimensionale (1D)-Konzentrationsprofile. Bei der 3D-Rückkonstruktion der Elementverteilung wird jeder Punkt durch ein Atom dargestellt und unterschiedliche Atomsorten werden verschieden eingefärbt. Mit Isokonzentrationsflächen kann man Bereiche einzeichnen, die eine angegebene Konzentration eines oder mehrerer Elemente überschreitet. Phasengrenzen, Korngrenzen und Grenzflächen zwischen Ausscheidungen und Matrix können mit dieser Methode dargestellt werden. Dadurch eignen sich Isokonzentrationsflächen um Form und Größe von

Ausscheidungen zu charakterisieren. Mit Hilfe von Konzentrationsprofilen kann die chemische Zusammensetzung von einzelnen Ausscheidungen bestimmt werden.

4 Ergebnisse

4.1 Mechanische Eigenschaften

Die Härteprüfung ergab, dass die Zustände B8 und B5 die höchsten Härtewerte mit bis zu 54 HRC aufweisen und einen beinahe identischen Härteverlauf besitzen. B0 hat mit 53 HRC einen geringeren Maximalhärtewert und einen niedrigeren Härteverlauf als die anderen Varianten des Ti-haltigen PH 13-8 Mo Stahls. Den niedrigsten Wert zeigt der konventionelle PH 13-8 Mo Stahl mit einer Maximalhärte von 48 HRC. Bei den Ti-legierten Varianten konnte ein Austenit-Anteil von 2-8% nachgewiesen werden, während bei der Ti-freien Legierung erst bei 550°C ein geringer Anteil von 1% nachweisbar ist. Aus Abbildung 9 kann man die Ergebnisse der Härteprüfung und den Austenit-Anteil in Form eines Härteaustlagerungsdiagramms entnehmen.

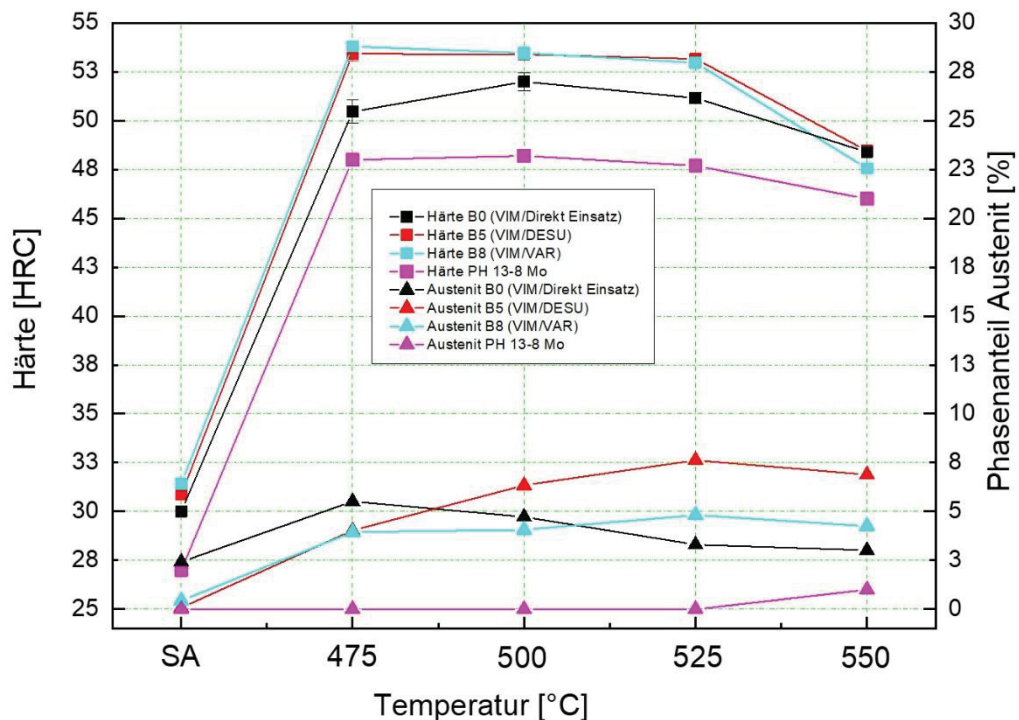


Abbildung 9: Härtewerte (Quadrate) und Austenit-Anteile (Dreiecke) bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen vom Ti-legierten und konventionellen PH 13-8 Mo Maraging Stahl nach unterschiedlichen Herstellrouten. Die Ti-legierten Varianten des PH 13-8 Mo Stahls zeigen höhere Härtewerte und einen höheren Austenit-Anteil als der konventionelle PH 13-8 Mo Stahl.

Die Härte- und Austenit-Anteile bei verschiedenen Auslagerungszeiten, welche der Abbildung 10 entnommen werden können, zeigen ebenfalls, dass B5 und B8 die höchsten und B0 die niedrigsten Härte- und Austenit-Anteile aufweisen. Des Weiteren zeigt sich, dass B8 keinen Härteabfall bis 100 h aufweist. Die anderen Ti-haltigen Zustände B0 und B5 haben einen geringen Härteabfall vom Maximum um ca. 1 HRC. Der Austenit-Anteil bewegt sich bei allen Proben ab einer Auslagerungszeit von 0,25 h in einem Bereich von 5-10%.

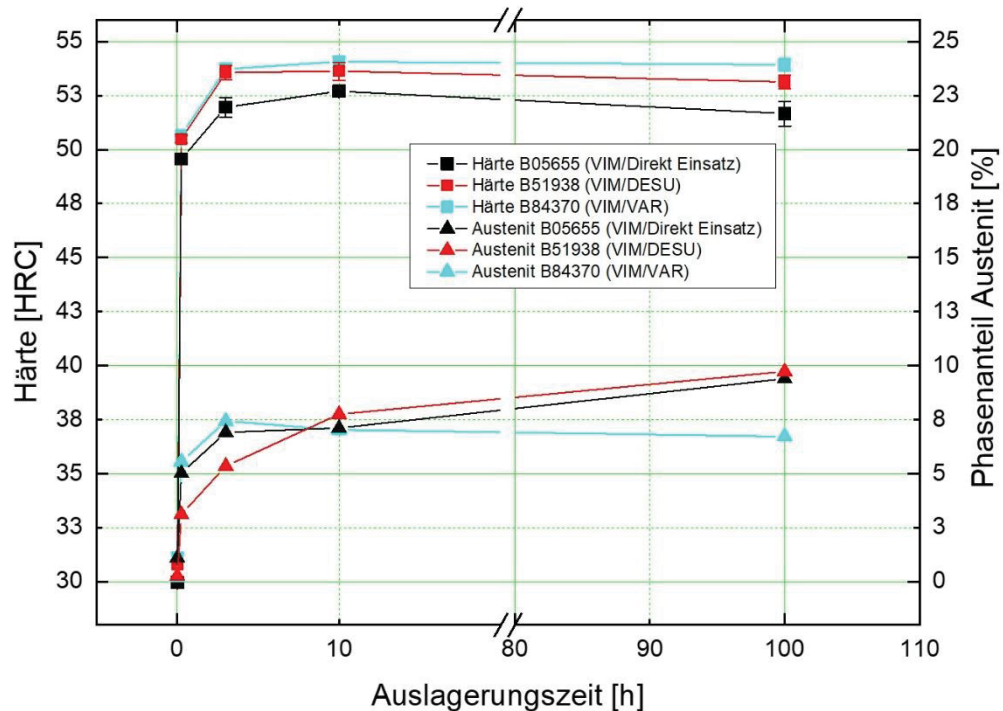


Abbildung 10: Härte (Quadrate) und Austenit-Anteile (Dreiecke) bei verschiedenen Auslagerungszeiten der Ti-legierten Varianten nach unterschiedlichen Herstellrouten. B5 und B8 haben die höchsten Härte- und Austenit-Anteile, gefolgt von B0. Der Härteabfall über die Zeit ist bei allen Proben gering. Der Austenit-Anteil aller Varianten bewegt sich nach 0,25 h im Bereich zwischen 5 und 10%.

Die Ergebnisse der Zugversuche sind in Abbildung 11 dargestellt. Die Proben, welche über die VIM/VAR Route hergestellt wurde, zeigt die höchste Dehngrenze $R_{p0.2}$ und Zugfestigkeit R_m , gefolgt von B5, B0 und dem konventionellen PH 13-8 Mo Maraging Stahl. Bei Bruchdehnung A und Brucheinschnürung Z, welche typische Vertreter des Duktilitätsverhalten sind, liegt der konventionelle PH 13-8 Mo geringfügig vor den Ti-haltigen Varianten des PH 13-8 Mo Stahls.

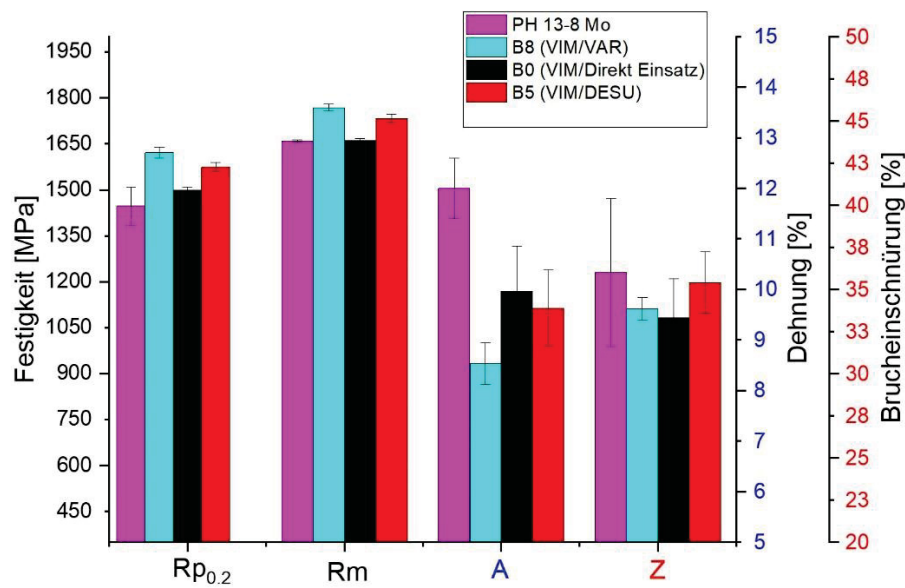


Abbildung 11: Kombiniertes Festigkeits- und Dehnungsdiagramm mit den Kennwerten Dehngrenze $R_{p0.2}$, Zugfestigkeit R_m , Bruchdehnung A und Brucheinschnürung Z. Alle Ti-legierten PH 13-8 Mo Varianten zeigen eine höhere Festigkeit, dafür eine geringere Dehnung, als die konventionelle PH 13-8 Mo Legierung.

In Abbildung 12 kann man erkennen, dass B8 bei Raumtemperatur, verglichen mit dem konventionell hergestellten PH 13-8 Mo Maraging Stahl, eine um 2,5 J und bei 180°C um 4 J höhere Kerbschlagarbeit aufweist. Die Kurven des konventionellen PH 13-8 Mo, welcher unterschiedlich wärmebehandelt wurde, entstammen aus der Literatur [67].

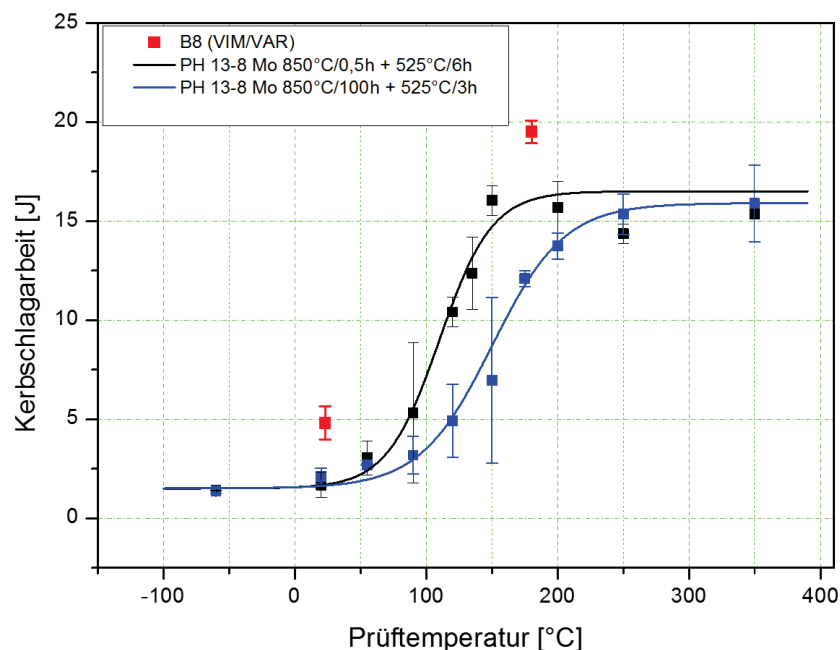


Abbildung 12: Ergebnisse der Kerbschlagbiegeversuche bei Raumtemperatur und 180°C. B8 besitzt eine höhere Kerbschlagarbeit als die konventionellen PH 13-8 Mo Varianten.

4.2 δ -Ferrit-Anteil

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen sind in Abbildung 13 ersichtlich. Die orange erscheinenden Phasenanteile sind δ -Ferrit-Anteile und die blauen Bereiche sind martensitische Anteile. Des Weiteren zeigt der Zustand B0, welcher ohne Umschmelzung und mit Hilfe der Langschmiede verformt wurde, einen höheren δ -Ferrit-Anteil als die Proben der anderen Herstellrouten. Bei näherer Betrachtung (Abbildung 13b und c) kann man ein zeiliges Gefüge des δ -Ferrits der Varianten, welche im Blockwalzwerk umgeformt wurden, erkennen.

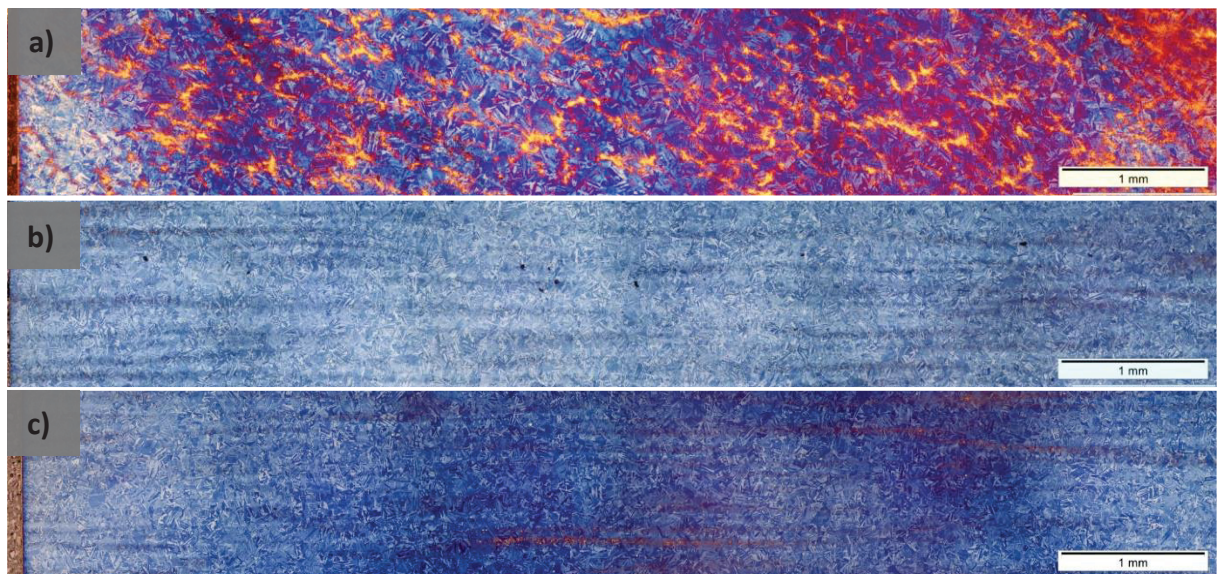


Abbildung 13: Lichtmikroskopische Aufnahmen nach einer Ätzung nach Lichtenegger und Blöch der Zustände a) B0, b) B5 und c) B8. B0 hat den höchsten Gehalt an δ -Ferrit, gefolgt von B5 und B8. Durch die Umformung im Blockwalzwerk hat sich bei B5 und B8 ein zeiliges Gefüge ausgebildet.

4.3 Charakterisierung der nichtmetallischen Einschlüsse

Die Auswertung der Größenverteilungsdiagramme ergab, wie in Abbildung 14a bis c ersichtlich, dass B0 die meisten TiN-Einschlüsse enthält. B8 weist deutlich weniger TiN-Teilchen auf. B5 zeigt die geringste Menge an TiN-Teilchen. Der gleiche Trend konnte bei den TiS-Teilchen und Oxiden beobachtet werden. Des Weiteren kann das Auftreten von TiS-Ketten mit Hilfe der Übersicht der Einschlusslandschaft, welche aus Abbildung 14d bis f entnommen werden kann, festgestellt werden. Dabei sind TiN-Partikel mit roten und TiS-Teilchen mit blauen Punkten gekennzeichnet.

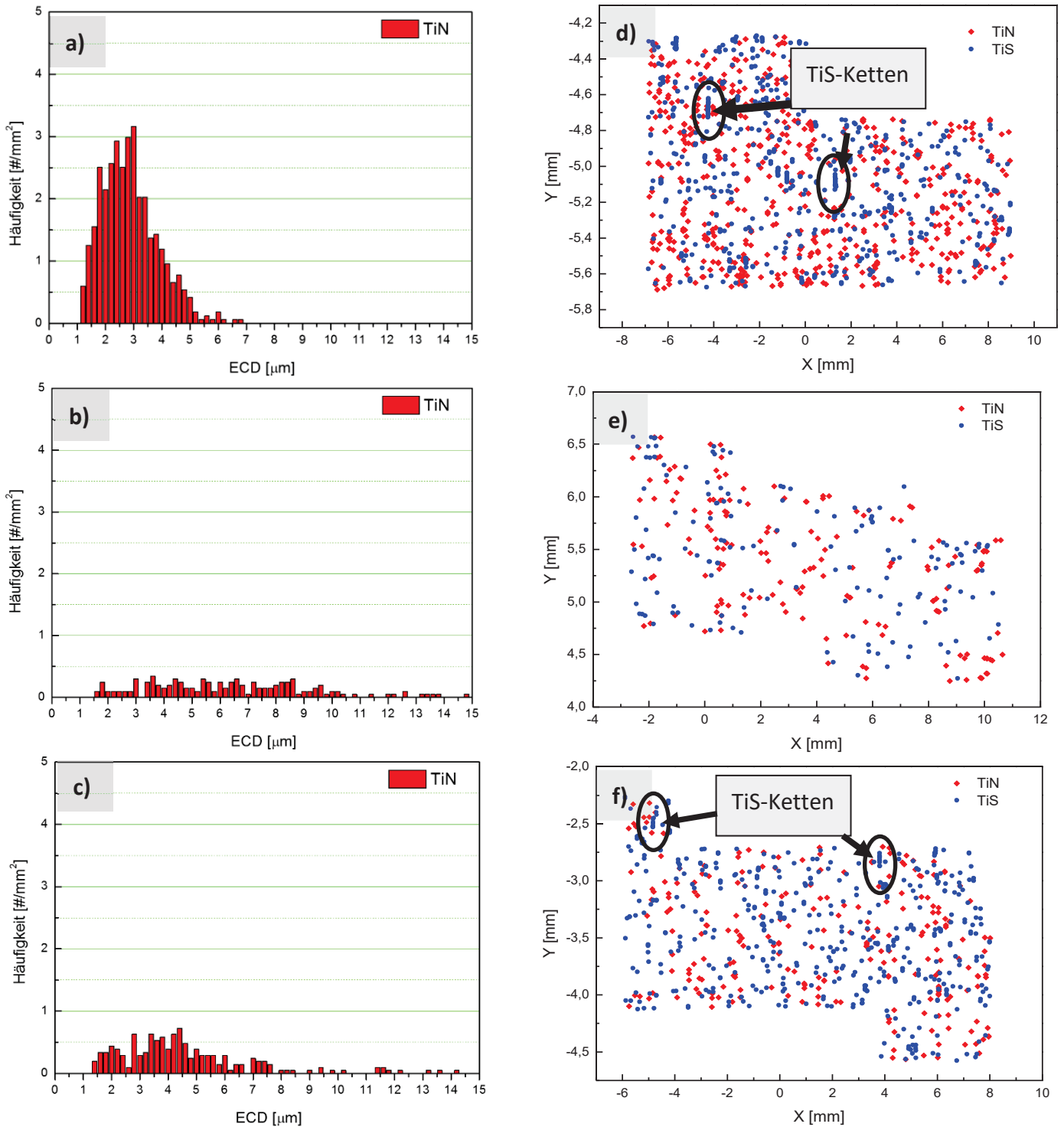


Abbildung 14: Größenverteilungsdiagramme von TiN-Einschlüssen von a) B0, b) B5 und c) B8. Außerdem ist eine Übersicht über die Einschlusslandschaft, bei der die Verteilung der nichtmetallischen Einschlüsse dargestellt wird, von d) B0, e) B5 und f) B8 illustriert. Dabei kann man TiS-Ketten beobachten.

Abbildung 15 zeigt eine REM-Aufnahme einer TiS-Kette. Mit Hilfe der Verteilung der Elemente der EDX-Analyse konnte bestätigt werden, dass es sich um eine TiS-Kette handelt. In Abbildung 16 ist eine REM-Aufnahme mit den dazugehörigen Einzelelementverteilungsdaten

der EDX-Analyse eines TiN-Partikels illustriert. Bei genauerer Betrachtung kann man feststellen, dass Al_2O_3 als Keimstelle für den TiN-Einschluss dient.

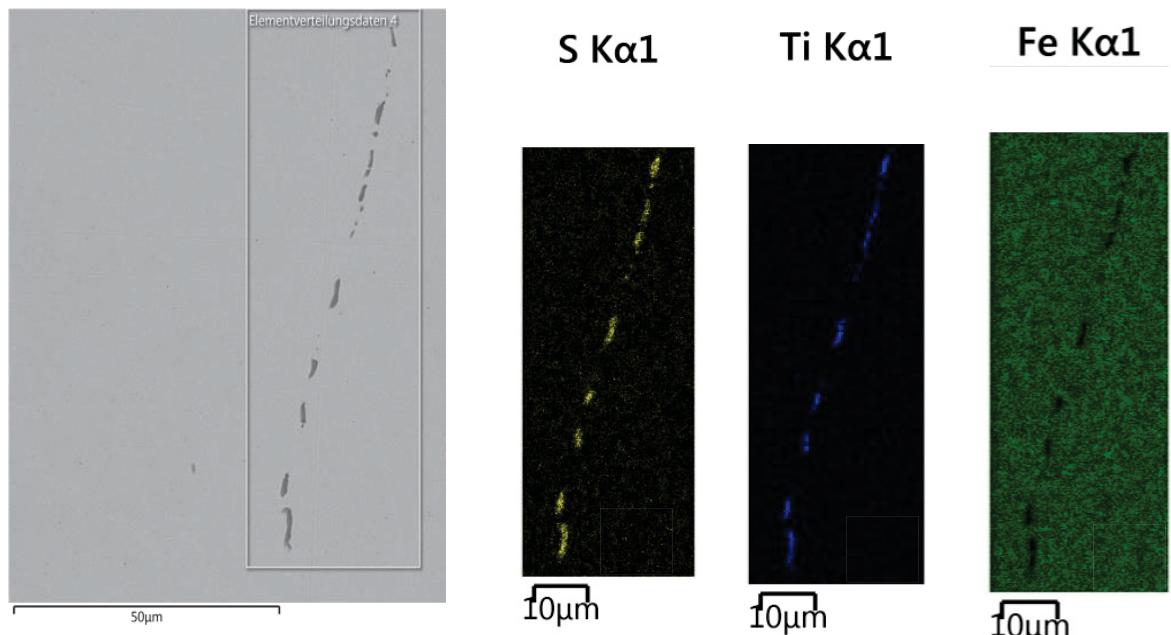


Abbildung 15: REM-Aufnahme einer TiS-Kette und EDX-Analysen mit der dazugehörigen Verteilung der Elemente von S, Ti und Fe.

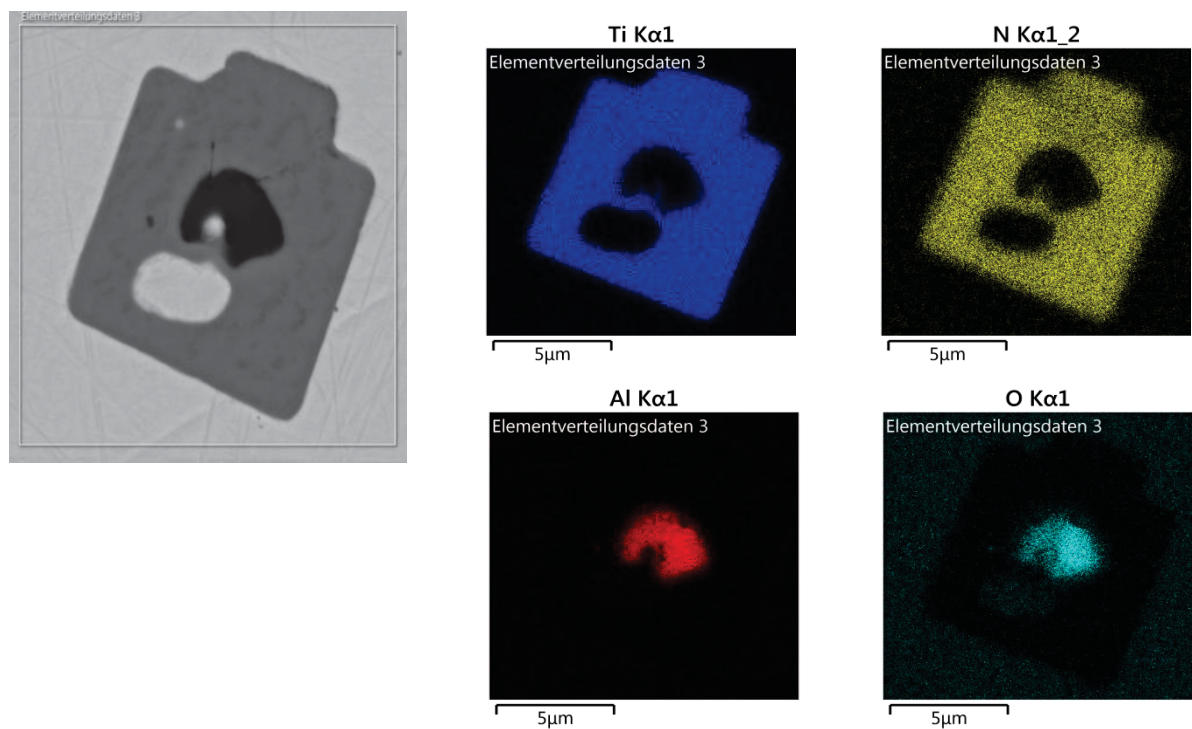


Abbildung 16: REM-Aufnahme und EDX-Analyse eines TiN-Einschlusses. Es zeigt sich, dass Al_2O_3 als Keimstelle dient.

4.4 Atomsondenmessungen des lösungsgeglühten Zustandes

Lösungsgeglühtes Material aller drei Herstellrouten wurde mittels APT untersucht. Die Elementverteilung der lösungsgeglühten Zustände ist in Abbildung 17 beispielhaft für den Zustand B0 dargestellt. Dabei ist ersichtlich, dass bei optischer Begutachtung keine Bereiche erhöhter Atomdichte, wie man sie bei Ausscheidungen vorfindet, gefunden werden.

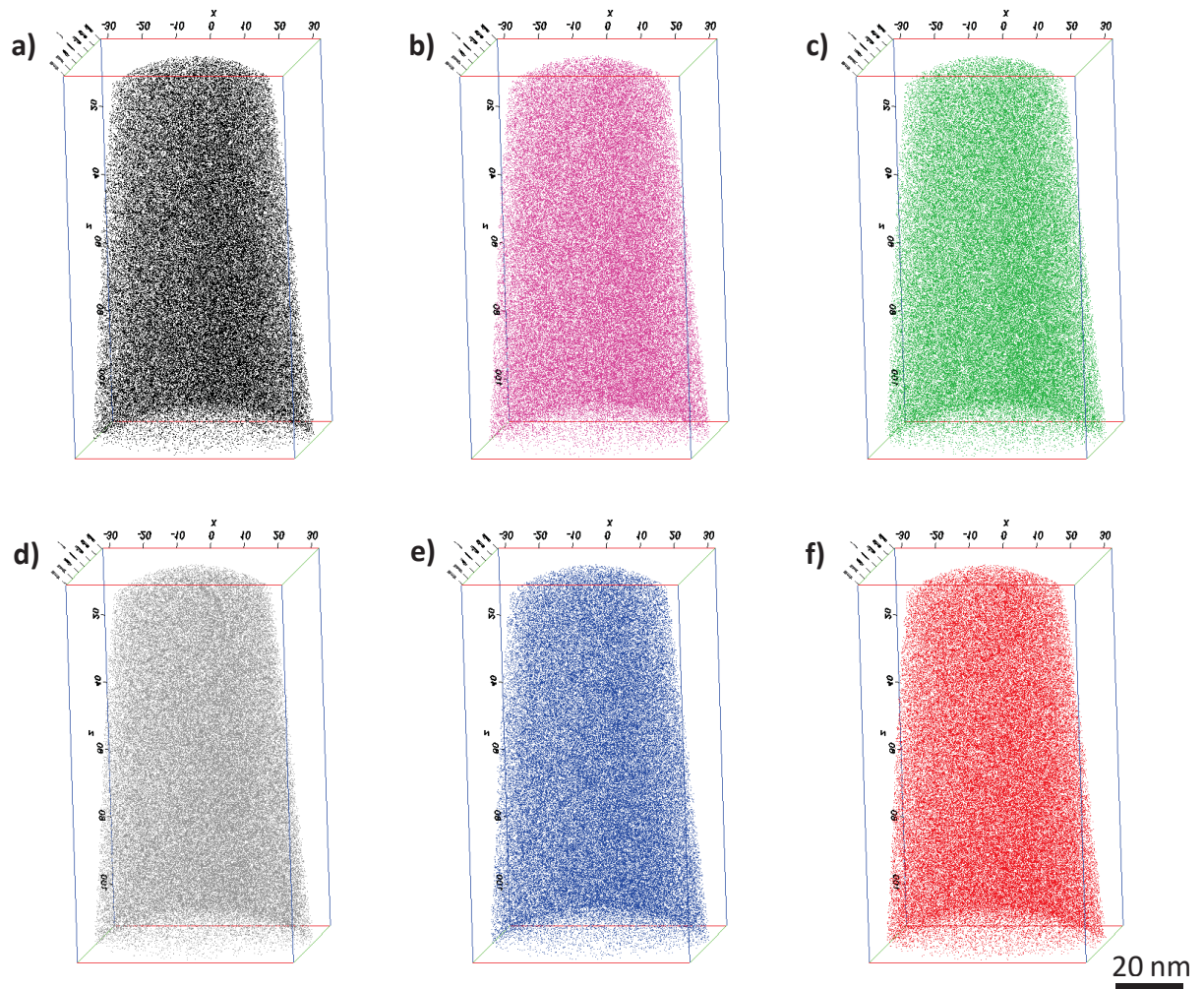


Abbildung 17: Verteilung der Elemente a) Fe, b) Cr, c) Ni, d) Si, e) Ti und f) Al innerhalb des gemessenen Atomsondenvolumens des lösungsgeglühten Zustandes der B0-Variante. Es sind keine Inhomogenitäten oder Anreicherungen einzelner Elemente erkennbar.

Zusätzlich wurde ein χ^2 -Test durchgeführt, um zu überprüfen ob im lösungsgeglühten Zustand ein homogener Mischkristall vorliegt [68]. Dabei wird die beobachtete Elementverteilung mit einer Binomialverteilung verglichen, wobei Abweichungen auf eine ungleichmäßige Elementverteilung hinweisen. Der Pearson-Koeffizient μ dient zur Normierung der Probengröße des χ^2 -Test, wodurch unterschiedliche Messungen miteinander verglichen

werden können. Geht der Wert des Pearson-Koeffizienten gegen 0, so kann eine homogene Verteilung des Elementes in der Matrix angenommen werden. Ein Pearson-Koeffizient von 1 zeigt, dass das Element vollständig ausgeschieden ist. Aus Abbildung 18 kann man die Ergebnisse des χ^2 -Tests entnehmen. Der ermittelte Pearson-Koeffizient liegt für Fe, Cr und Ni zwischen 0,07 und 0,11. Für Si, Ti und Al liegt der Koeffizient zwischen 0,03 und 0,07. Es liegen leichte Anzeichen von Entmischung vor, jedoch können keine großen Unterschiede zwischen den drei Varianten des Ti-legierten PH 13-8 Mo Maraging Stahls festgestellt werden.

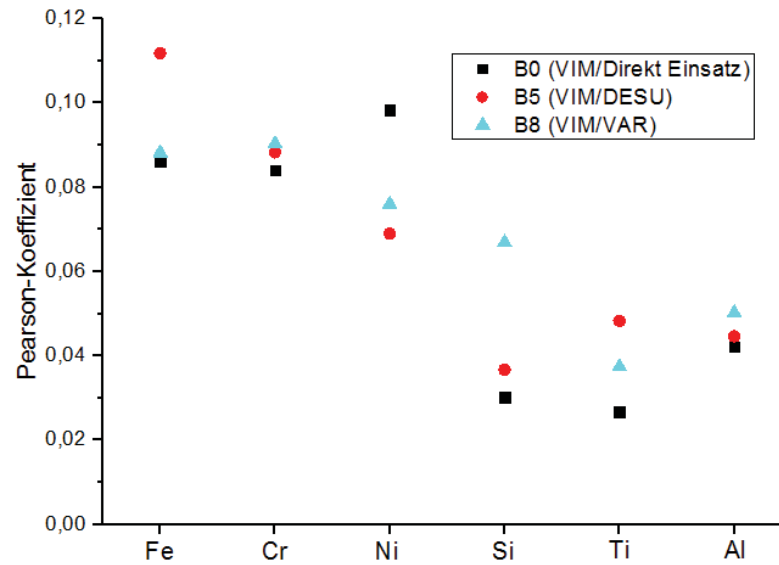


Abbildung 18: Pearson-Koeffizient der einzelnen Elemente der lösungsgeglühten Zustände für alle drei Herstellrouten.

Die chemische Analyse der lösungsgeglühten Zustände von B0, B5 und B8, welche mit der Atomsonde bestimmt wurde, kann Tabelle 3 entnommen werden. Des Weiteren ist die chemische Zusammensetzung, welche mittels Funkenspektrometrie (engl. „optical emission spectrometry OES) ermittelt wurde, eingetragen. Beide Methoden führen zu annähernd gleichen Ergebnissen mit geringen Abweichungen.

Tabelle 3: Chemische Analyse der lösungsgeglühten Zustände von B0, B5 und B8 gemessen mit der Atomsonde und OES in at%.

Probe	Fe	Cr	Ni	Si	Ti	Al
B0	Bal.	12.79	8.94	0.91	1.09	0.93
B5	Bal.	12.79	9.67	0.92	1.14	0.69
B8	Bal.	12.86	9.09	0.89	1.09	0.72
B8 (OES)	Bal.	12.98	9.38	1.08	1.15	1.18

4.5 Atomsondenmessungen der ausgelagerten Zustände

Untersucht wurden ausgelagerte Zustände der VIM/VAR Variante B8 nach verschiedenen Auslagerungszeiten (0,25 h; 3 h, 10 h und 100 h) bei einer Auslagerungstemperatur von 500°C.

4.5.1 Auslagerung bei 500°C für 0,25 h

Mit Hilfe der Elementverteilungen kann der Beginn der Ausscheidungsentwicklung für den Zustand, der bei 500°C für 0,25 h ausgelagert wurde, dargestellt werden. Dabei erwies es sich als sinnvoll die Ausscheidungsentwicklung an Hand der Elemente Ni, Si, Ti und Al darzustellen. Abbildung 19 zeigt die Verteilung der Elemente der VIM/VAR-Variante B8 nach einer Auslagerung bei 500°C für 0,25 h. Bei optischer Betrachtung der Verteilung der Elemente können Bereiche mit leicht erhöhter Dichte an Ni-, Si-, Ti- und Al-Atomen festgestellt werden.

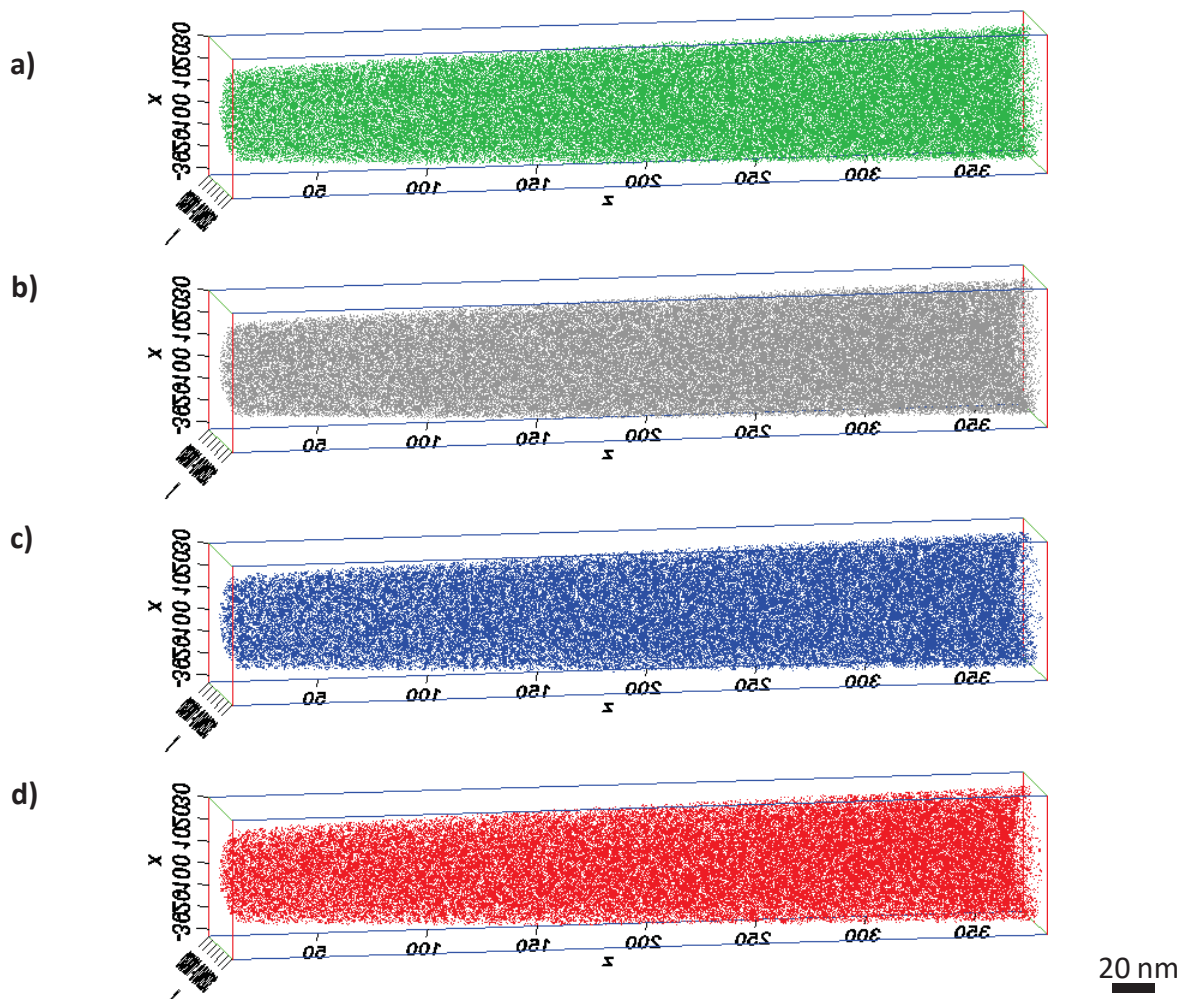


Abbildung 19: Verteilung der Elemente a) Ni, b) Si, c) Ti und d) Al innerhalb des gemessenen Volumens nach einer Auslagerung bei 500°C für 0,25 h. Es sind bereits leichte Anreicherungen einzelner Elemente erkennbar.

Anhand von Isokonzentrationsflächen mit einem Grenzwert von 20 at% Ni können kleine Ausscheidungen veranschaulicht werden. Bei genauerer Betrachtung von Abbildung 20 kann man eine homogene Verteilung der kugelförmigen Ausscheidungen feststellen.

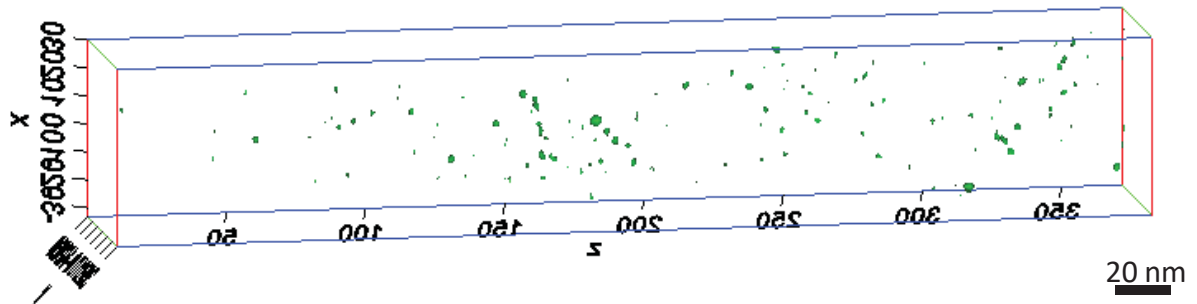


Abbildung 20: Isokonzentrationsflächen mit einem Grenzwert von 20 at% Ni nach einer Auslagerung bei 500°C für 0,25 h.

Die chemische Zusammensetzung der Ausscheidungen wurde anhand eines Proxigramms bestimmt. Beim Proxigramm wird ein gemitteltetes Konzentrationsprofil senkrecht auf eine definierte Oberfläche, in diesem Fall 20 at% Ni Isokonzentrationsflächen, erstellt. Die x-Achse des Proxigramms beschreibt den Abstand von der Oberfläche der Isokonzentrationsfläche. Positive x-Werte geben somit den Abstand der Oberfläche in Richtung des Ausscheidungskerns und negative x-Werte den Abstand in Richtung der Matrix an. In Abbildung 21 ist das Proxigramm über die 20 at% Ni Isokonzentrationsflächen nach einer Auslagerung bei 500°C für 0,25 h abgebildet. Die Konzentration von Fe nimmt von 75 at% auf 40 at% ab. Die Konzentration von Ni steigt auf ca. 40 at% an, jene von Ti auf 10 at%. Die Cr-Konzentration sinkt in Richtung des Kerns der Ausscheidung auf ungefähr 10 at%. Die Konzentrationen von Al und Si hingegen steigen an und betragen ca. 6 at%.

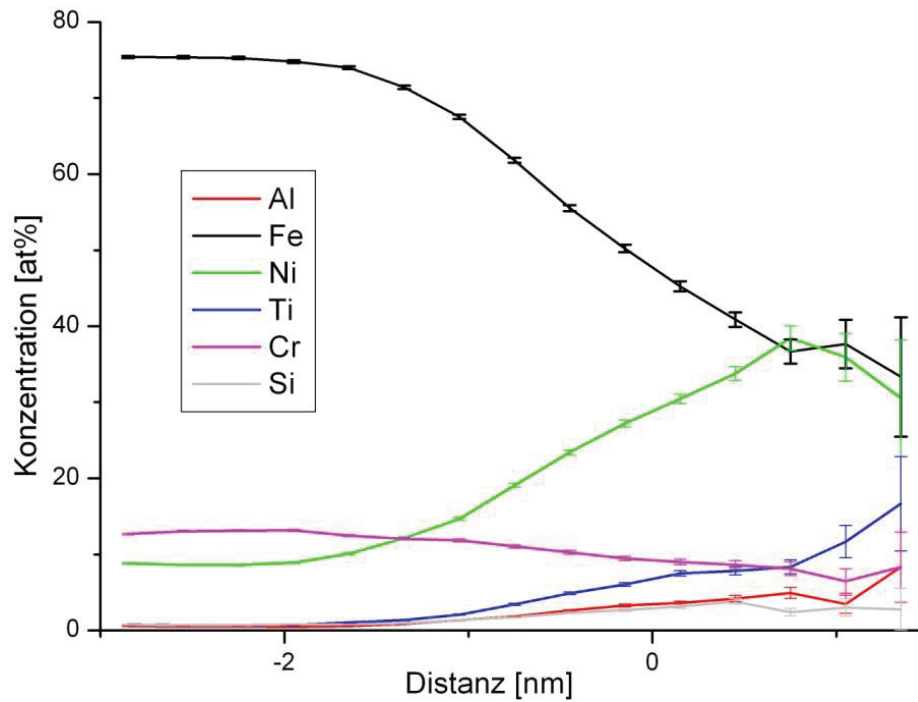


Abbildung 21: Proxigramm über alle Isokonzentrationsflächen innerhalb des Probenvolumens mit einem Ni-Grenzwert von 20 at% nach einer Auslagerung bei 500°C für 0,25 h.

4.5.2 Auslagerung bei 500°C für 3 h

In Abbildung 22 ist die Verteilung der Elemente nach einer Auslagerung bei 500°C für 3 h illustriert. Bei optischer Betrachtung der Verteilung der Elemente können Bereiche mit erhöhter Dichte an Ni-, Si-, Ti- und Al-Atomen festgestellt werden. Im Vergleich zur Elementverteilung nach einer Auslagerung für 0,25 h (Abbildung 19), erkennt man, besonders für Ti und Al, Bereiche mit höheren Anreicherungen.

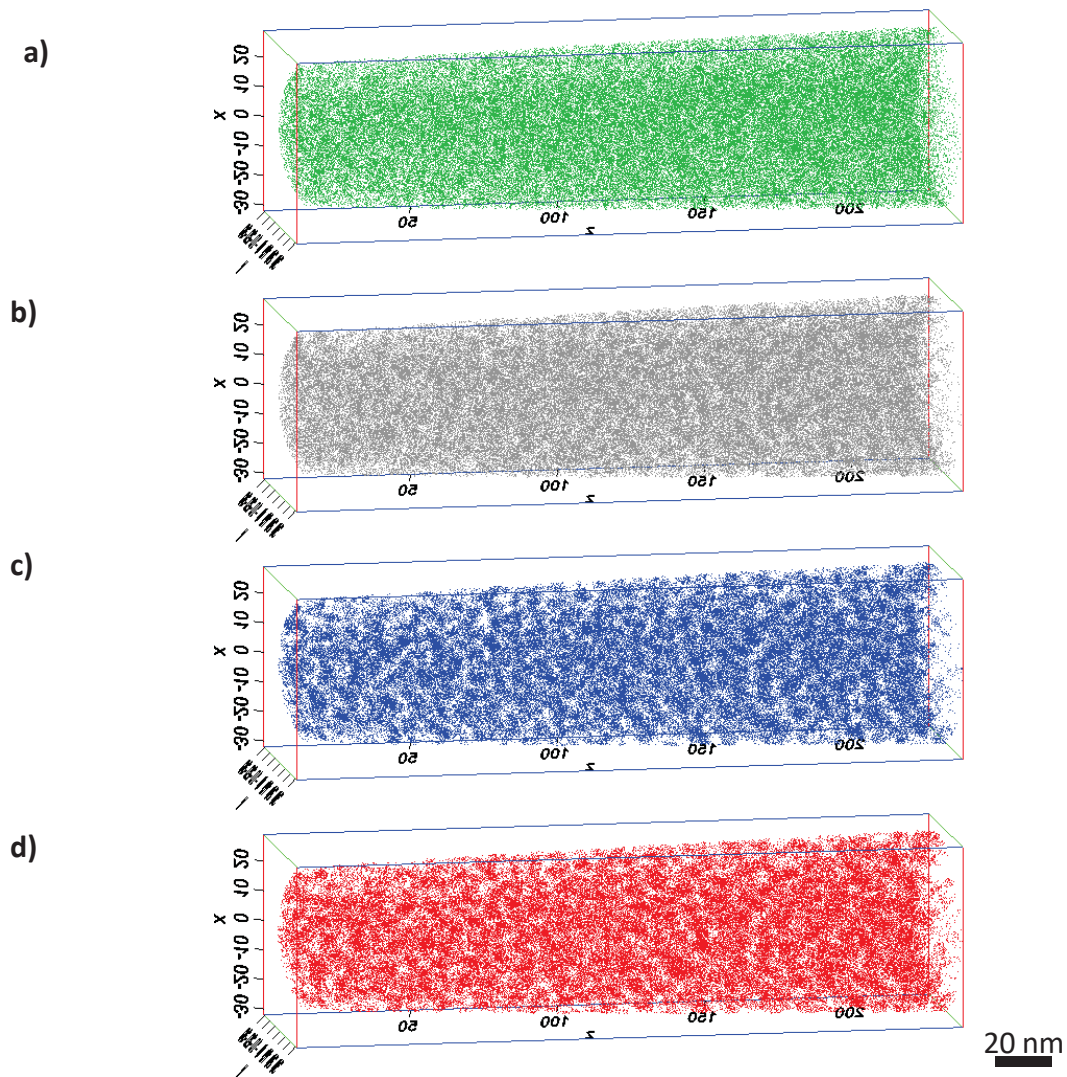


Abbildung 22: Verteilung der Elemente a) Ni, b) Si, c) Ti und d) Al innerhalb des gemessenen Volumens nach einer Auslagerung bei 500°C für 3 h. Es sind bereits deutliche Anreicherungen einzelner Elemente erkennbar.

Um die weitere Entwicklung der kleinen, runden Ausscheidungen, welche nach 0,25 h Auslagerung aufgetreten sind, zu untersuchen, wurden wieder Isokonzentrationsflächen mit einem Ni-Grenzwert von 20 at% erstellt. In Abbildung 23 erkennt man bei optischer Betrachtung die kleinen, runden Ausscheidungen, welche mit Hilfe der Isokonzentrationsflächen veranschaulicht wurden. Es liegt weiterhin eine homogene Verteilung der kleinen, runden Ausscheidungen vor.

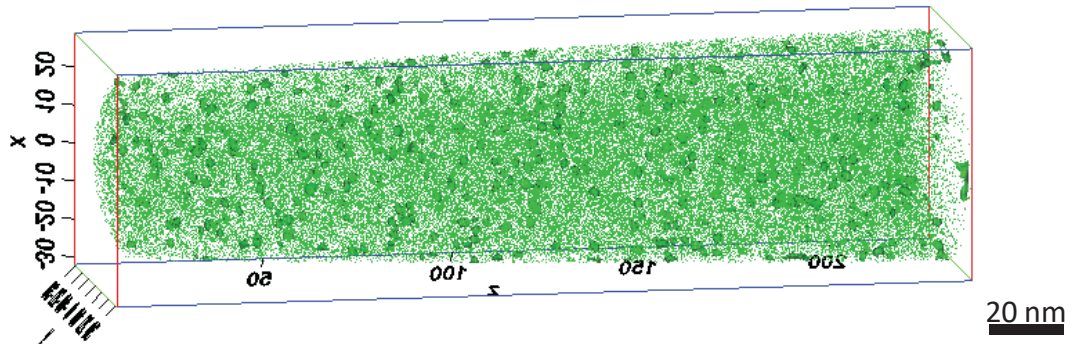


Abbildung 23: Verteilung der Ni-Atome und Isokonzentrationsflächen mit einem Grenzwert von 20 at% Ni nach einer Auslagerung bei 500°C für 3 h.

Wie Abbildung 24 zeigt, ist das Proxigramm über die kleinen, runden Ausscheidungen nach 3 h Auslagerung vergleichbar mit dem Proxigramm nach einer Auslagerung für 0,25 h (Abbildung 21). Die Ni-, Ti- und Al-Konzentrationen sind beinahe unverändert. Die Fe- und Cr-Konzentrationen sinken hingegen leicht.

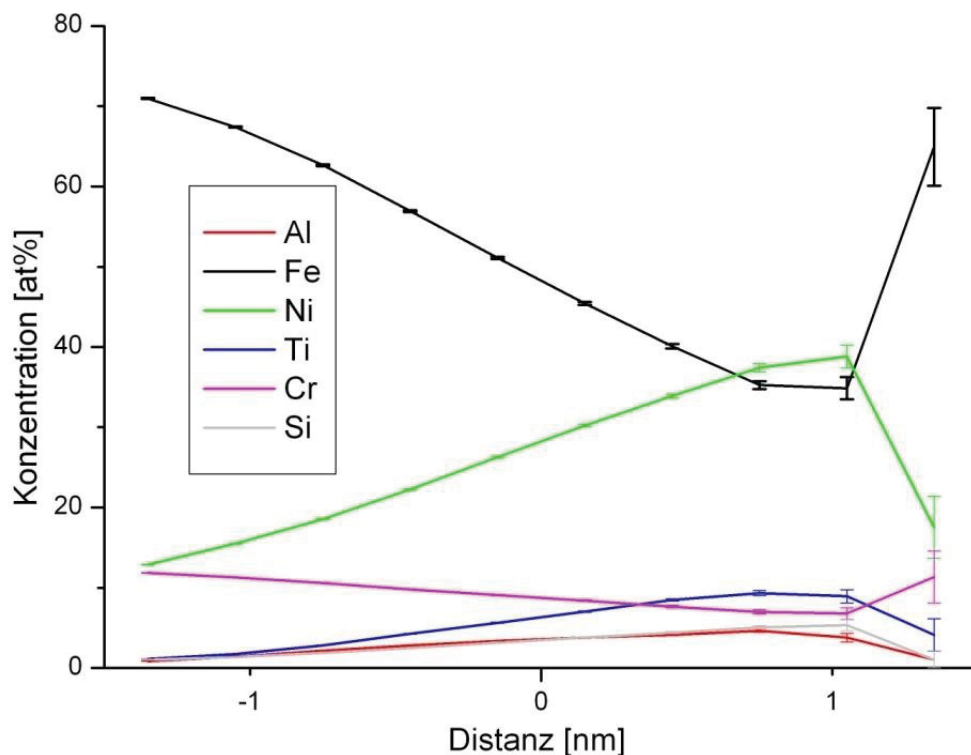


Abbildung 24: Proxigramm über alle Isokonzentrationsflächen innerhalb des Probenvolumens mit einem Ni-Grenzwert von 20 at% nach einer Auslagerung bei 500°C für 3 h.

Um Si-reiche Ausscheidungen zu visualisieren, wurden Isokonzentrationsflächen mit einem Si-Grenzwert von 5 at% erstellt. Die Si-reichen Ausscheidungen sind in Abbildung 25 erkennbar.

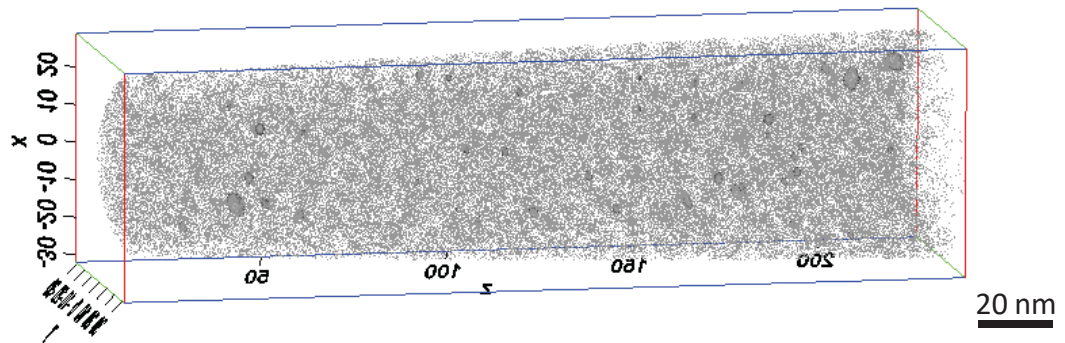


Abbildung 25: Verteilung der Si-Atome und Isokonzentrationsflächen mit einem Grenzwert von 5 at% Si nach einer Auslagerung bei 500°C für 3 h.

Um Informationen über die chemische Zusammensetzung der Si-reichen Ausscheidungen zu gewinnen, wurde ein Proxigramm, welches in Abbildung 26 dargestellt ist, erstellt. Aus dem Proxigramm kann man ablesen, dass die Fe-Konzentration innerhalb der Ausscheidung auf ca. 8 at% und die Cr-Konzentration auf 5 at% fällt. Es kommt zu einer Anreicherung von Ni, Si und Ti. Die Si-Konzentration steigt auf bis zu 25 at% an. Al reichert sich an der Grenzfläche der Ausscheidung an und seine Konzentration sinkt im Zentrum auf annähernd 0 at% ab.

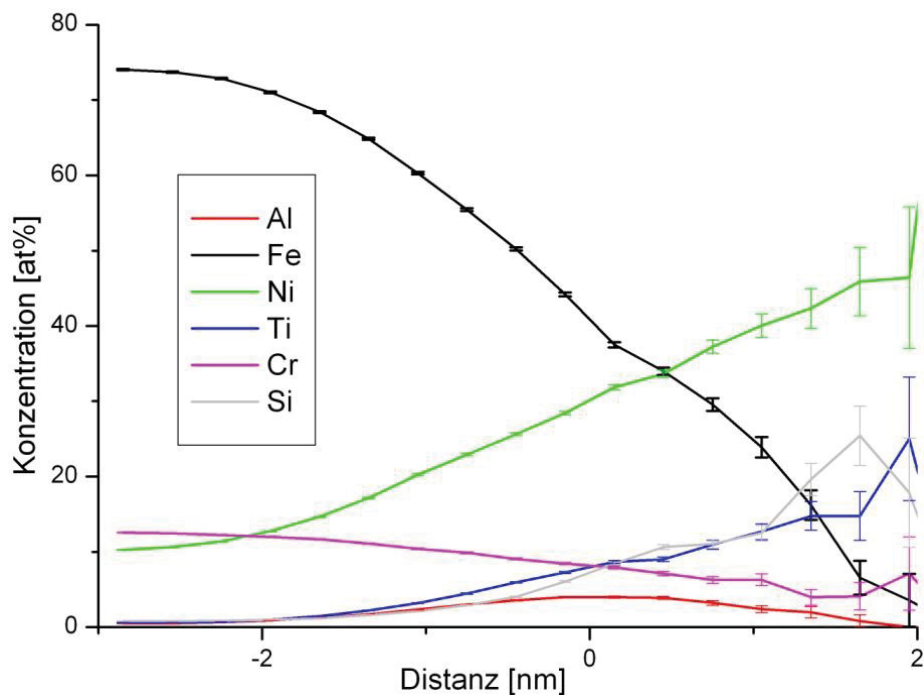


Abbildung 26: Proxigramm über alle Isokonzentrationsflächen innerhalb des Probenvolumens mit einem Si-Grenzwert von 5 at% des Zustandes nach einer Auslagerung bei 500°C für 3 h.

Wenn man einen höheren Ni-Grenzwert von 30 at% wählt, können zusätzlich Ausscheidungen mit einer stäbchenförmigen Morphologie dargestellt werden, wie in Abbildung 27 ersichtlich.

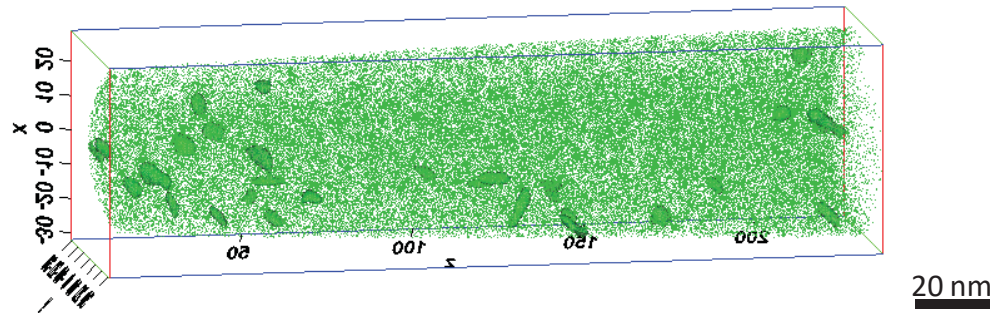


Abbildung 27: Verteilung der Ni-Atome und Isokonzentrationsflächen mit einem Grenzwert von 30 at% Ni des Zustandes nach einer Auslagerung bei 500°C für 3 h.

Um die chemische Zusammensetzung der stäbchenförmigen Ausscheidungen zu bestimmen, wurde ein Proxigramm, welches in Abbildung 28 dargestellt ist, erstellt. Die Fe-Konzentration in der Ausscheidung beträgt ca. 7 at%, jene von Cr ungefähr 2 at%. Die Ni-Konzentration steigt von 10 at% auf 70 at% an. Des Weiteren steigen die Konzentrationen von Ti und Al in der Ausscheidung an. Si zeigt keine Anreicherung innerhalb der Ausscheidungen

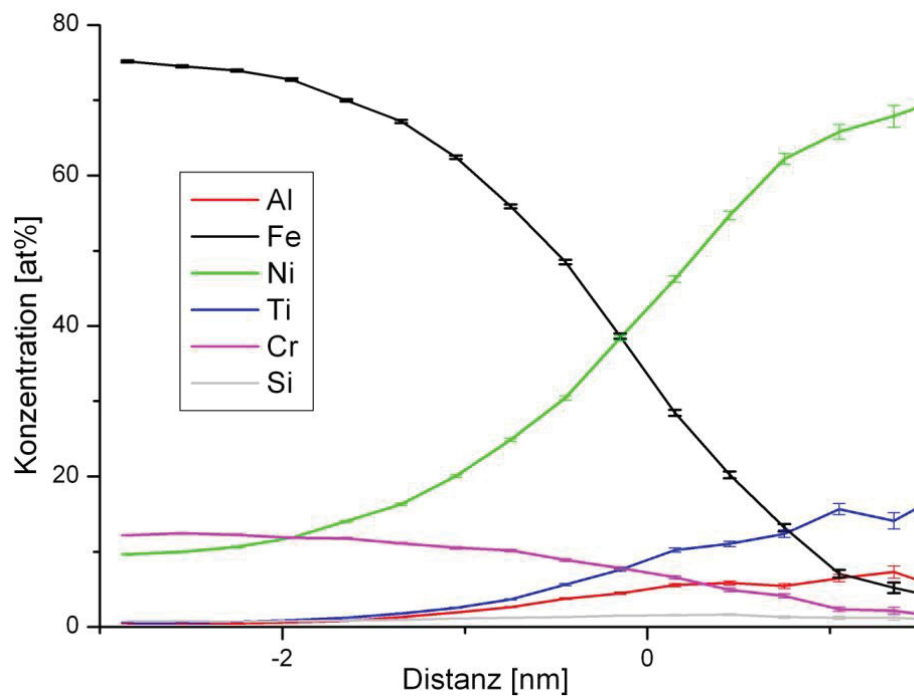


Abbildung 28: Verteilung der Ni-Atome und Isokonzentrationsflächen mit einem Grenzwert von 30 at% Ni nach einer Auslagerung bei 500°C für 3 h.

4.5.3 Auslagerung bei 500°C für 10 h

Abbildung 29 zeigt die Verteilung der Elemente nach einer Auslagerung bei 500°C für 10 h. Bei genauer Betrachtung der Verteilung der Elemente können Bereiche mit deutlich erhöhter Dichte an Ni-, Si-, Ti- und Al-Atomen festgestellt werden. Bei der Elementverteilung von Si fallen größere, runde Bereiche mit erhöhter Atomdichte, auf.

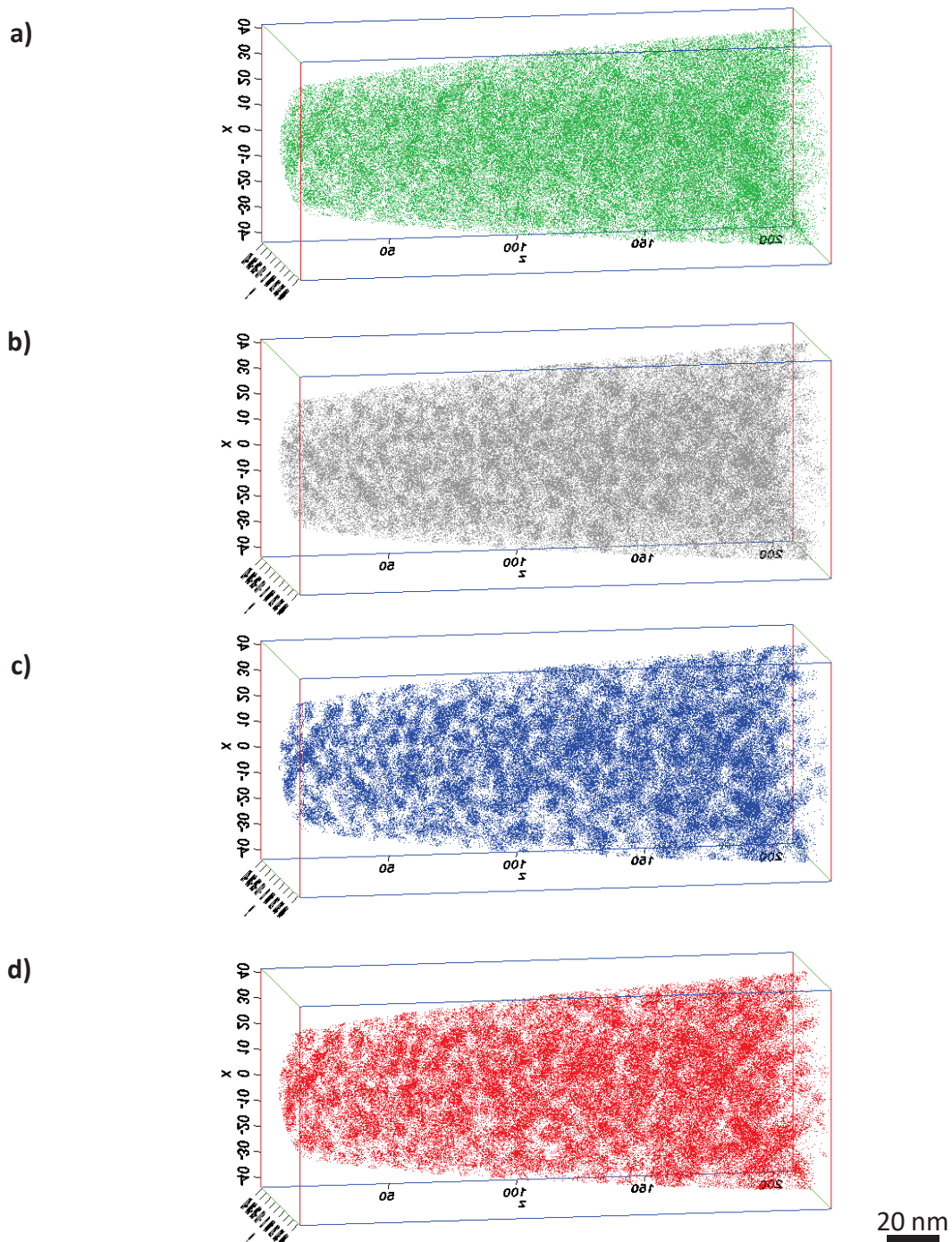


Abbildung 29: Verteilung der Elemente a) Ni, b) Si, c) Ti und d) Al innerhalb des gemessenen Volumens nach einer Auslagerung bei 500°C für 10 h.

Um die kleinen, runden Ausscheidungen, welche auch nach 0,25 h und 3 h Auslagerung aufgetreten sind, zu untersuchen, wurden wieder Isokonzentrationsflächen mit einem Ni-Grenzwert von 20 at% erstellt. In Abbildung 30 kann man die kleinen, runden Ausscheidungen, welche mit Hilfe der Isokonzentrationsflächen visualisiert wurden, erkennen. Es liegt eine homogene Verteilung der kleinen, runden Ausscheidungen vor.

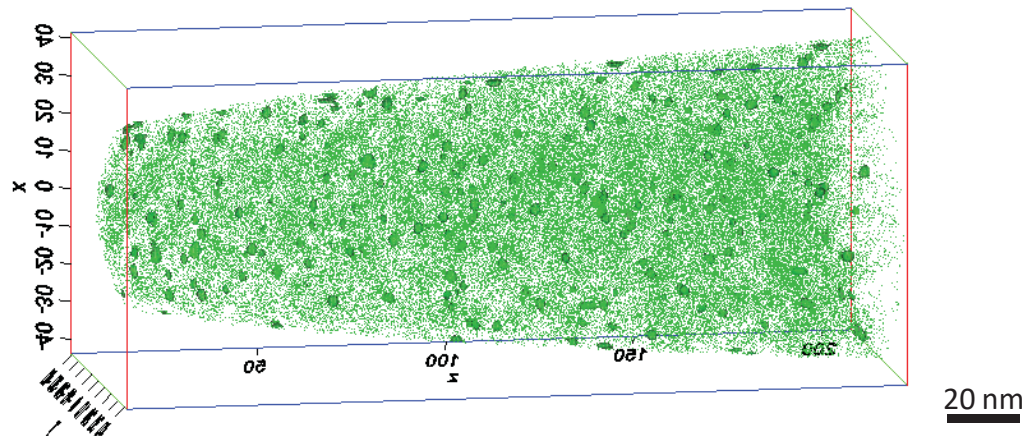


Abbildung 30: Verteilung der Ni-Atome und Isokonzentrationsflächen mit einem Grenzwert von 20 at% Ni nach einer Auslagerung bei 500°C für 10 h.

Wie Abbildung 31 zeigt, ist das Proxigramm der kleinen, runden Ausscheidungen nach 10 h Auslagerung vergleichbar, mit den Proxigrammen nach einer Auslagerung für 0,25 h und 3 h. Die Ausscheidung reichert sich mit Ni, Ti, Si und Al an. Die Fe- und Cr-Konzentrationen zeigen eine fallende Tendenz.

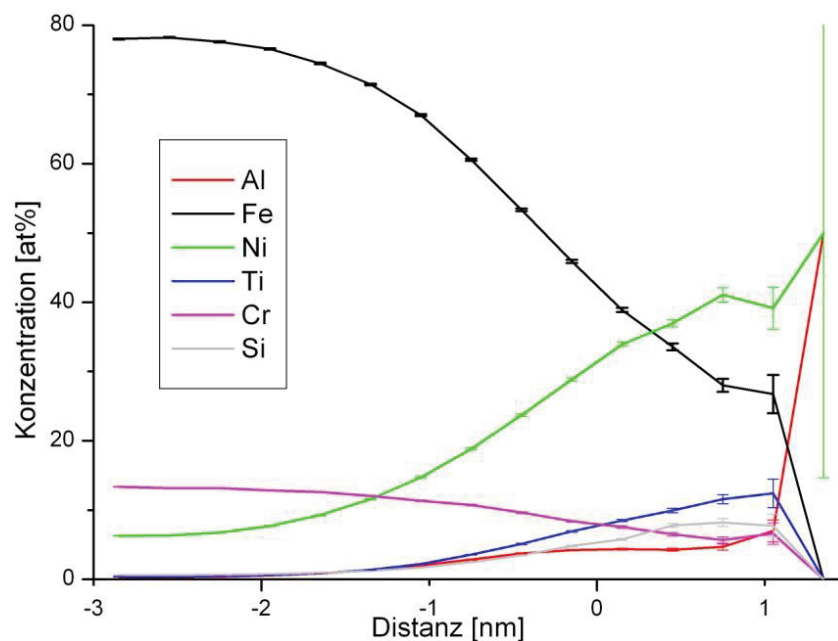


Abbildung 31: Proxigramm über alle Isokonzentrationsflächen innerhalb des Probenvolumens mit einem Ni-Grenzwert von 20 at% nach einer Auslagerung bei 500°C für 10 h.

Um die Si-reichen Ausscheidungen zu veranschaulichen, wurden Isokonzentrationsflächen mit einem Si-Grenzwert von 5 at% dargestellt. In Abbildung 32 kann man eine homogene Verteilung der Si-reichen Ausscheidungen erkennen. Die Ausscheidungen weisen eine kugelförmige Morphologie auf. Verglichen mit dem Auslagerungszustand nach 3 h (Abbildung 25), kann man feststellen, dass deutlich mehr und größere Si-reiche Ausscheidungen im Auslagerungszustand nach 10 h vorhanden sind.

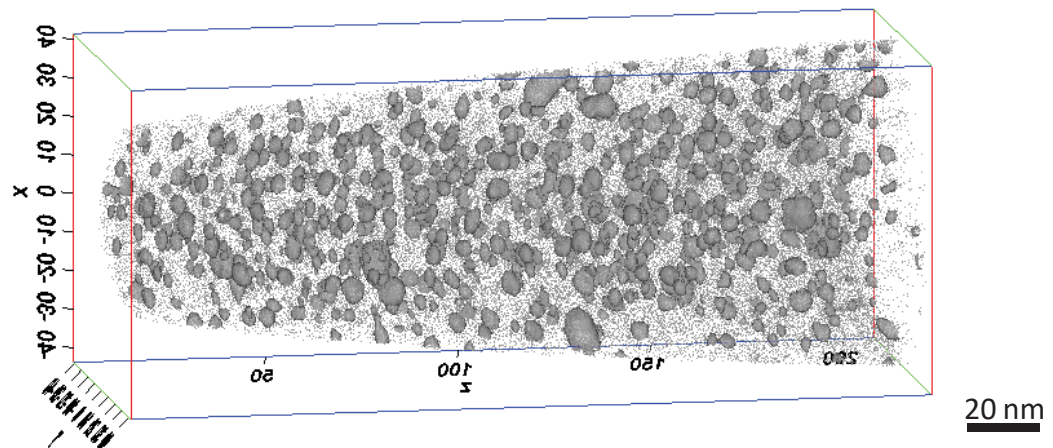


Abbildung 32: Verteilung der Si-Atome und Isokonzentrationsflächen mit einem Grenzwert von 5 at% Si nach einer Auslagerung bei 500°C für 10 h.

Um die Chemie der Si-reichen Ausscheidungen zu bestimmen wurde mit Hilfe der Isokonzentrationsflächen ein Proxigramm, welches Abbildung 33 entnommen werden kann, erstellt. Die Konzentration von Ni steigt auf ungefähr 60 at%. Die Si-Konzentration beträgt 20 at%, gefolgt von einer niedrigeren Ti-Konzentration von 18 at%. Fe und Cr wird aus der Ausscheidung verdrängt, daher sinken die Konzentrationen auf annähernd 0 at%. Al reichert sich an der Grenzfläche der Ausscheidung an und seine Konzentration fällt im Zentrum auf 0 at%.

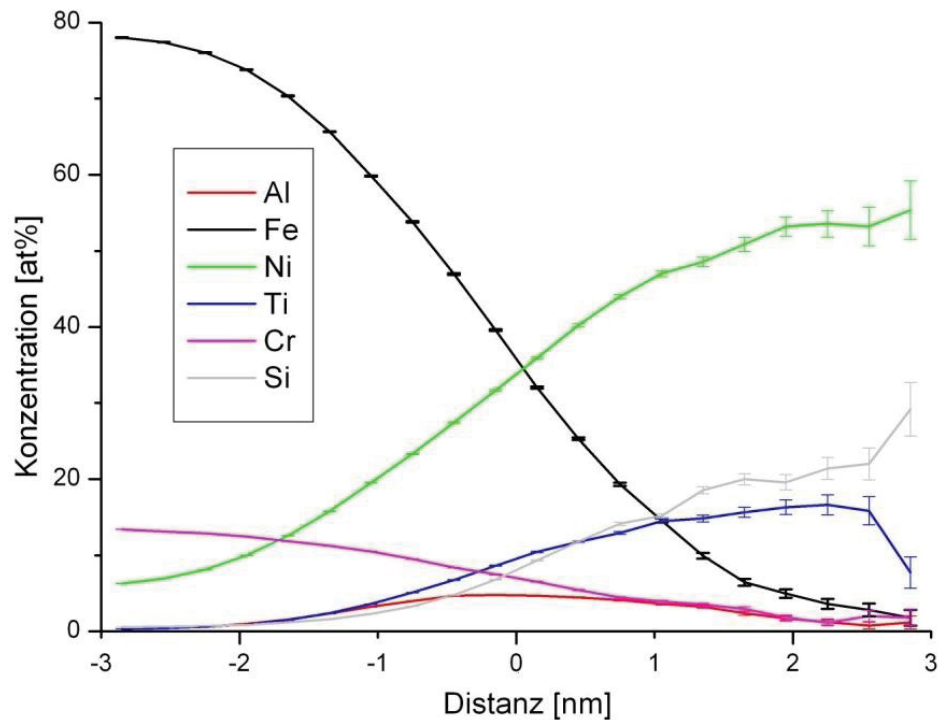


Abbildung 33: Proxigramm über alle Isokonzentrationsflächen innerhalb des Probenvolumens mit einem Si-Grenzwert von 5 at% nach einer Auslagerung bei 500°C für 10 h.

Wie in Abbildung 34 dargestellt, wurden Isokonzentrationsflächen mit einem Ni-Grenzwert von 30 at% erstellt, um Ausscheidungen mit einer stäbchenförmigen Morphologie veranschaulichen zu können.

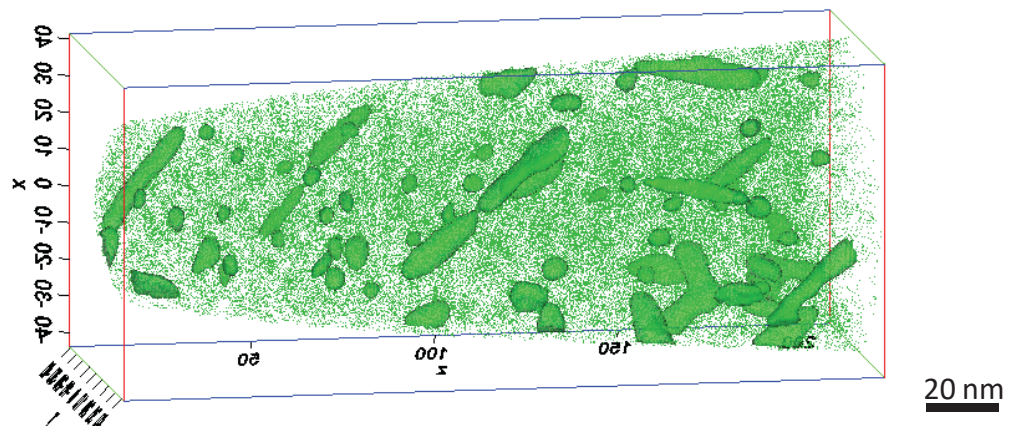


Abbildung 34: Verteilung der Ni-Atome und Isokonzentrationsflächen mit einem Grenzwert von 30 at% Ni nach einer Auslagerung bei 500°C für 10 h.

Um die Chemie der stäbchenförmigen Ausscheidung zu erhalten, wurde ein Proxigramm über alle 30 at% Ni-Isokonzentrationsflächen innerhalb des gemessenen Volumens (Abbildung 35) erstellt. Dabei ähnelt das Proxigramm jenem Proxigramm (Abbildung 28), welches zur Bestimmung der chemischen Analyse der stäbchenförmigen Ausscheidungen nach einer Auslagerungszeit von 3 h erstellt wurde. In der Ausscheidung kann eine hohe Ni-Konzentration

nachgewiesen werden. Des Weiteren kommt es zu einer Anreicherung von Ti und Al in der Ausscheidung. Si reichert sich an der Grenzfläche der Ausscheidung an, wobei die Konzentration im Zentrum wieder abfällt. Die Fe- und Cr-Konzentrationen sinken im Zentrum auf annähernd 0 at%.

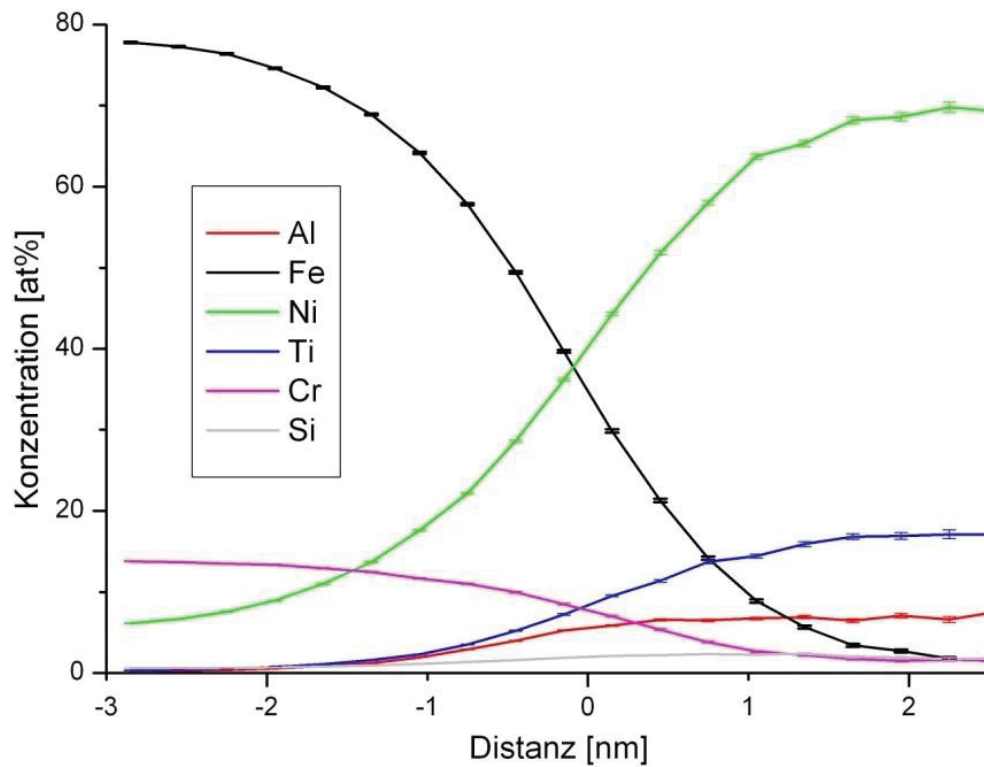


Abbildung 35: Proxigramm über alle Isokonzentrationsflächen innerhalb des Probenvolumens mit einem Ni-Grenzwert von 30 at% nach einer Auslagerung bei 500°C für 10 h.

4.5.4 Auslagerung bei 500°C für 100 h

Die Verteilung der Elemente nach einer Auslagerung bei 500°C für 100 h ist in Abbildung 36 dargestellt. Dabei können bei genauerer Begutachtung der Verteilung der Elemente eine deutlich erhöhte Dichte an Ni-, Si-, Ti- und Al-Atomen festgestellt werden.

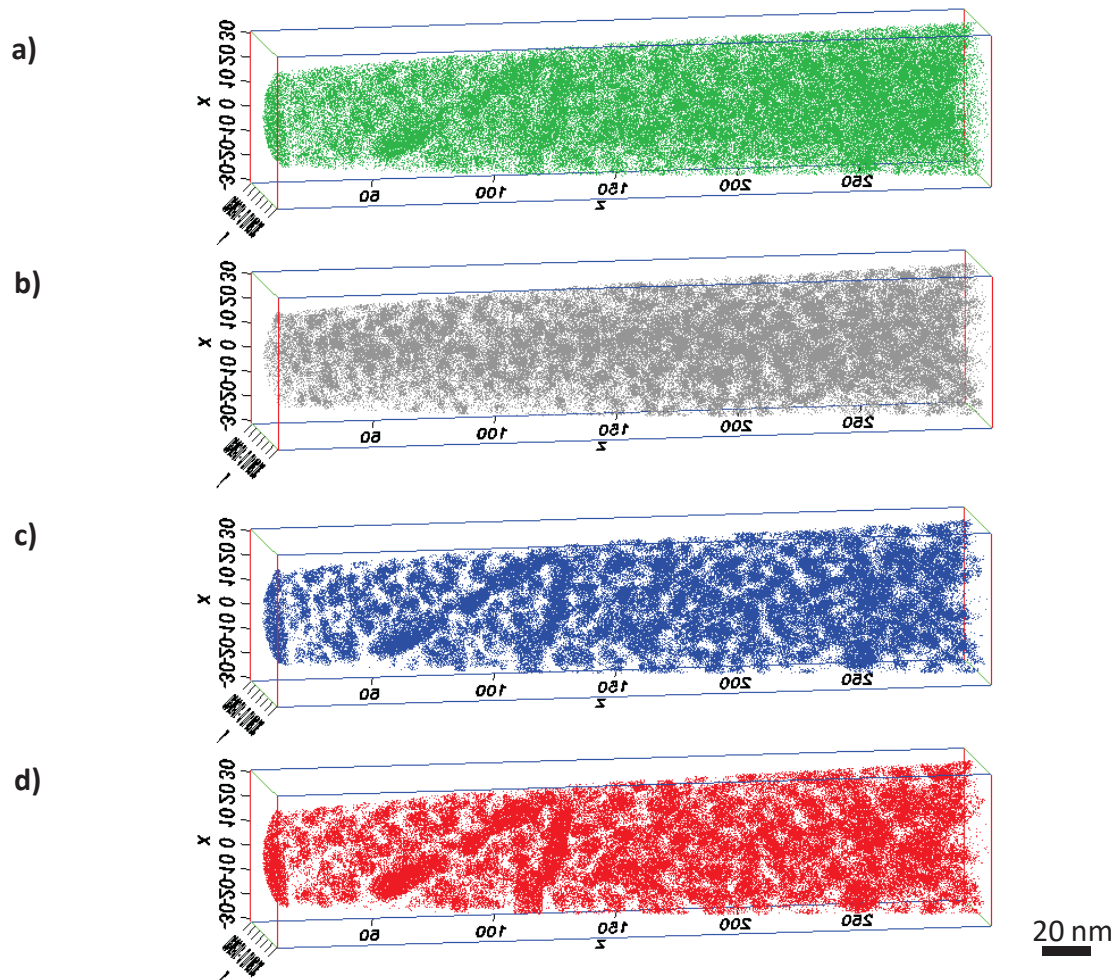


Abbildung 36: Verteilung der Elemente a) Ni, b) Si, c) Ti und d) Al innerhalb des gemessenen Volumens nach einer Auslagerung bei 500°C für 100 h.

Um feststellen zu können, ob kleine Ausscheidungen beim Zustand nach einer Auslagerung bei 500°C für 100 h vorhanden sind, wurden Isokonzentrationsflächen mit einem Ni-Grenzwert von 20 at% erstellt. Wie in Abbildung 37 ersichtlich, sind kleine Ausscheidungen vorhanden.

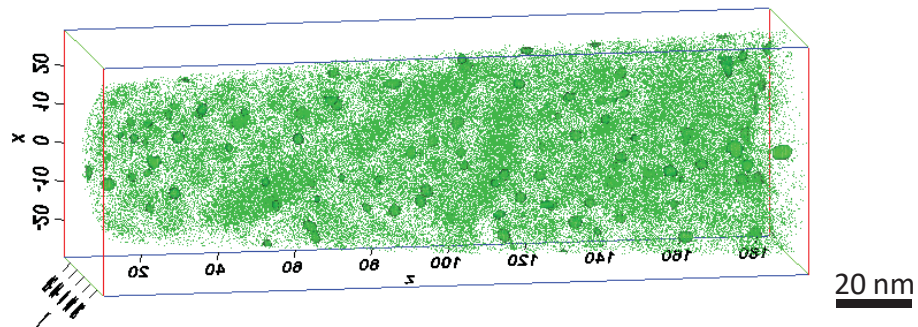


Abbildung 37: Verteilung der Ni-Atome und Isokonzentrationsflächen mit einem Grenzwert von 20 at% Ni nach einer Auslagerung bei 500°C für 100 h.

Ein Proxigramm, welches in Abbildung 38 dargestellt ist, wurde erstellt, um die chemische Zusammensetzung der kleinen Ausscheidungen zu bestimmen. Dieses Proxigramm ist mit den Proxigrammen, welche zur Bestimmung der chemischen Analyse der kleinen Ausscheidungen nach 0,25 h, 3 h und 10 h verwendet wurden, vergleichbar. Es kommt zu einer Anreicherung an Ni, Ti, Si und Al, bei einer Fe-Konzentration von ca. 30 at%. Die Cr-Konzentration beträgt ungefähr 7 at%.

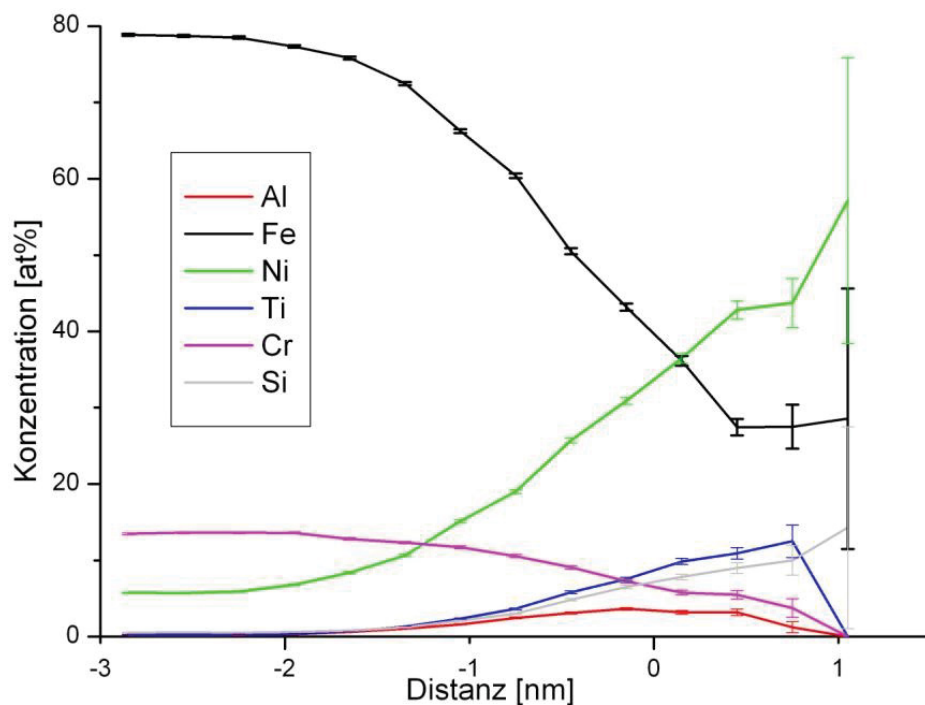


Abbildung 38: Proxigramm über alle Isokonzentrationsflächen innerhalb des Probenvolumens mit einem Ni-Grenzwert von 20 at% nach einer Auslagerung bei 500°C für 100 h.

Um die Si-reichen Ausscheidungen nach einer Auslagerung bei 500°C für 100 h zu visualisieren, wurden Isokonzentrationsflächen mit einem Si-Grenzwert von 5 at% erzeugt. In Abbildung 39 kann man die großen, Si-reichen Ausscheidungen erkennen.

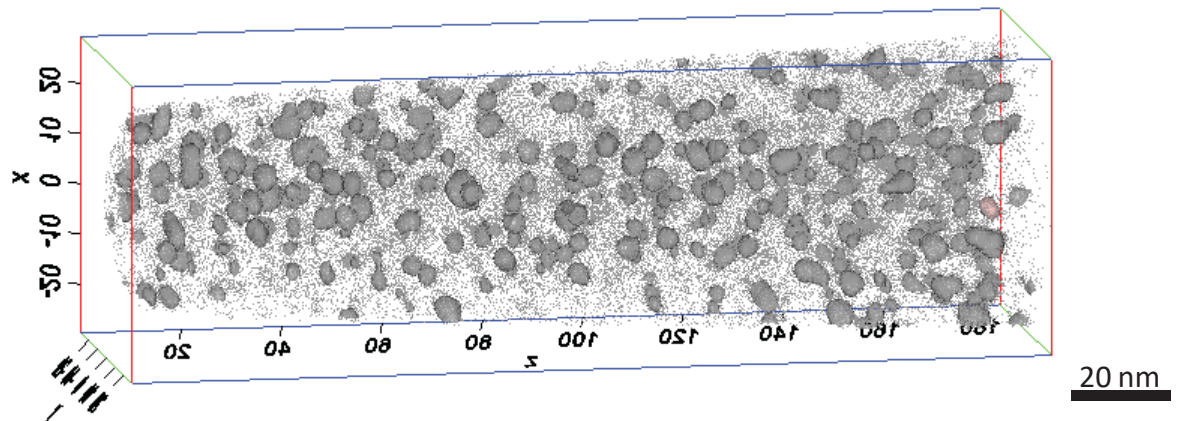


Abbildung 39: Verteilung der Si-Atome und Isokonzentrationsflächen mit einem Grenzwert von 5 at% Si nach einer Auslagerung bei 500°C für 100 h.

Mit Hilfe eines Proxigramms wurde die chemische Zusammensetzung der Si-reichen Ausscheidungen ermittelt. Anhand Abbildung 40, kann man erkennen, dass in der Ausscheidung eine hohe Ni-, Si-, und Ti-Konzentration vorhanden ist. Die Fe- und Cr-Konzentration sinkt auf annähernd 0 at%. Des Weiteren kann eine Al-Anreicherung an der Grenzfläche der Ausscheidung festgestellt werden.

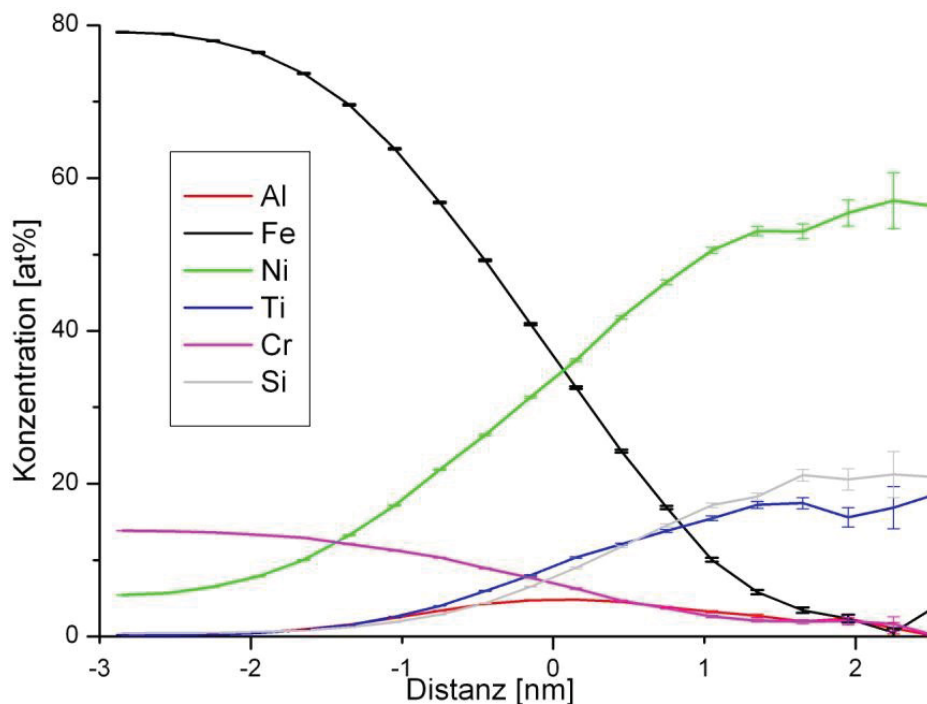


Abbildung 40: Proxigramm über alle Isokonzentrationsflächen innerhalb des Probenvolumens mit einem Si-Grenzwert von 5 at% nach einer Auslagerung bei 500°C für 100 h.

Um Ausscheidungen mit einer stäbchenförmigen Morphologie zu visualisieren, wurden Isokonzentrationsflächen mit einem Ni-Grenzwert von 30 at% erstellt. Anhand Abbildung 41 kann man die stäbchenförmigen Ausscheidungen erkennen.

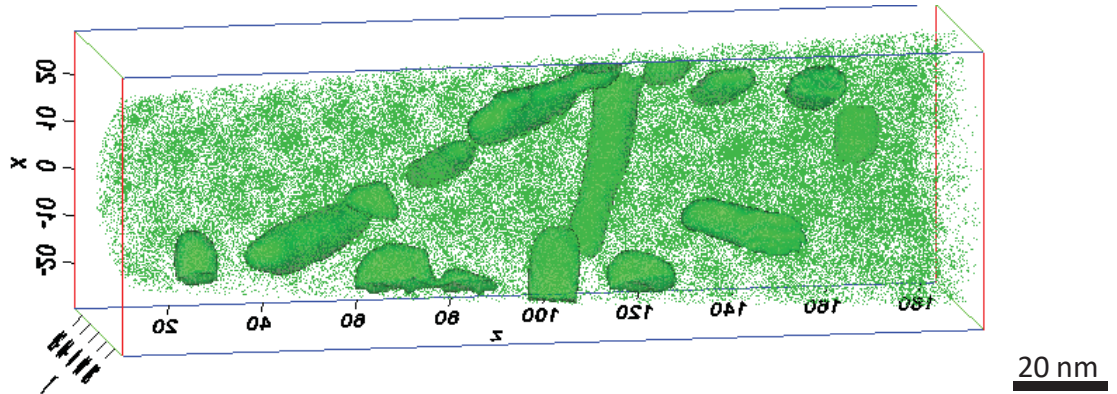


Abbildung 41: Verteilung der Ni-Atome und Isokonzentrationsflächen mit einem Grenzwert von 30 at% Ni nach einer Auslagerung bei 500°C für 100 h.

In Abbildung 42 ist ein Proxigramm zur Bestimmung der Chemie der stäbchenförmigen Ausscheidungen dargestellt. Die Fe- und Cr-Konzentration geht näherungsweise gegen 0 at%. Es kann eine Anreicherung von Ni, Ti und Al in der Ausscheidung festgestellt werden. Ni zeigt die höchste Konzentration mit ca. 70 at%, gefolgt von Ti mit 18 at% und Al mit 10 at%.

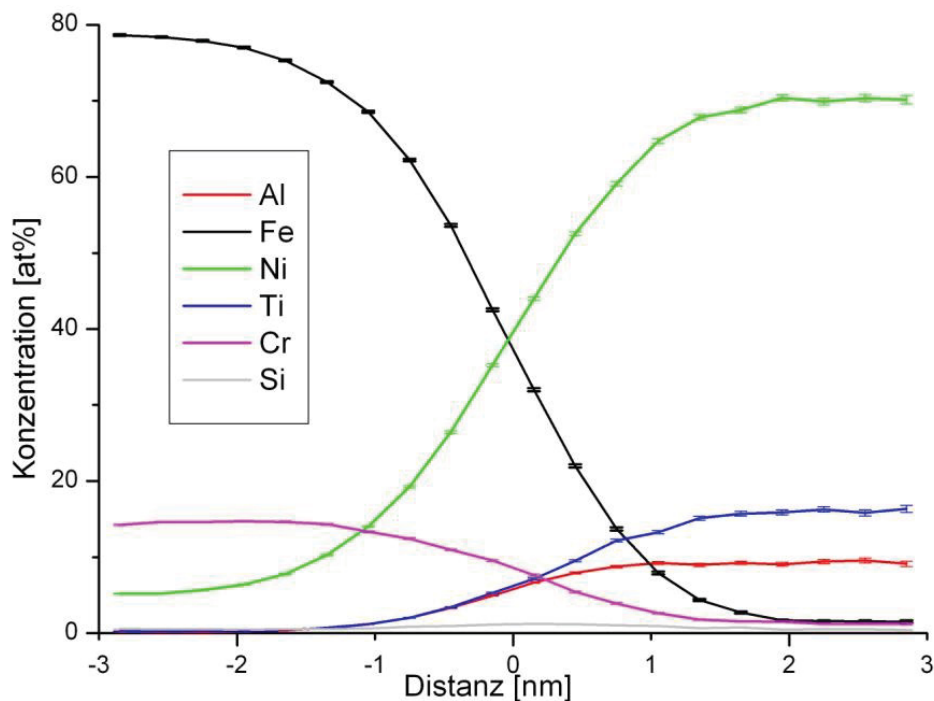


Abbildung 42: Proxigramm über alle Isokonzentrationsflächen innerhalb des Probenvolumens mit einem Ni-Grenzwert von 30 at% nach einer Auslagerung bei 500°C für 100 h.

4.5.5 Vergleich der verschiedenen Auslagerungszustände

In Abbildung 43 ist ein Vergleich der Zustände nach verschiedenen Auslagerungszeiten (0,25 h; 3 h; 10 h und 100 h) illustriert. Dabei wurden Isokonzentrationsflächen mit unterschiedlichen Grenzwerten erstellt, um alle auftretenden Ausscheidungen zu visualisieren. Die blau eingefärbten Isokonzentrationsflächen, mit einem Ni-Grenzwert von 20 at%, stellen die kleinen, runden Ausscheidungen dar. Die grauen Isokonzentrationsflächen, mit einem Grenzwert von 5 at% Si, sind die Si-reichen Ausscheidungen. Die grünen Isokonzentrationsflächen, mit einem Ni-Grenzwert von 30 at%, stellen die stäbchenförmigen Ausscheidungen dar. Bei einer optischen Betrachtung der Abbildung 43, kann man erkennen, dass bereits nach einer Auslagerungszeit von 0,25 h kleine, kugelförmige Ausscheidungen auftreten. Nach einer Auslagerungszeit von 3 h nimmt die Teilchendichte der kleinen, kugelförmigen Ausscheidungen zu und es treten zusätzlich stäbchenförmige und Si-reiche Ausscheidungen auf. Nach einer Auslagerungszeit von 10 h kommt es zur Vergrößerung der stäbchenförmigen und Si-reichen Ausscheidungen. Des Weiteren treten auch in diesem Zustand kleine, kugelförmige Ausscheidungen auf. Zur weiteren Vergrößerung der stäbchenförmigen und Si-reichen Ausscheidungen kommt es nach einer Auslagerung für 100 h. Das Auftreten der kleinen, kugelförmigen Ausscheidungen kann auch noch im Auslagerungszustand nach 100 h festgestellt werden.

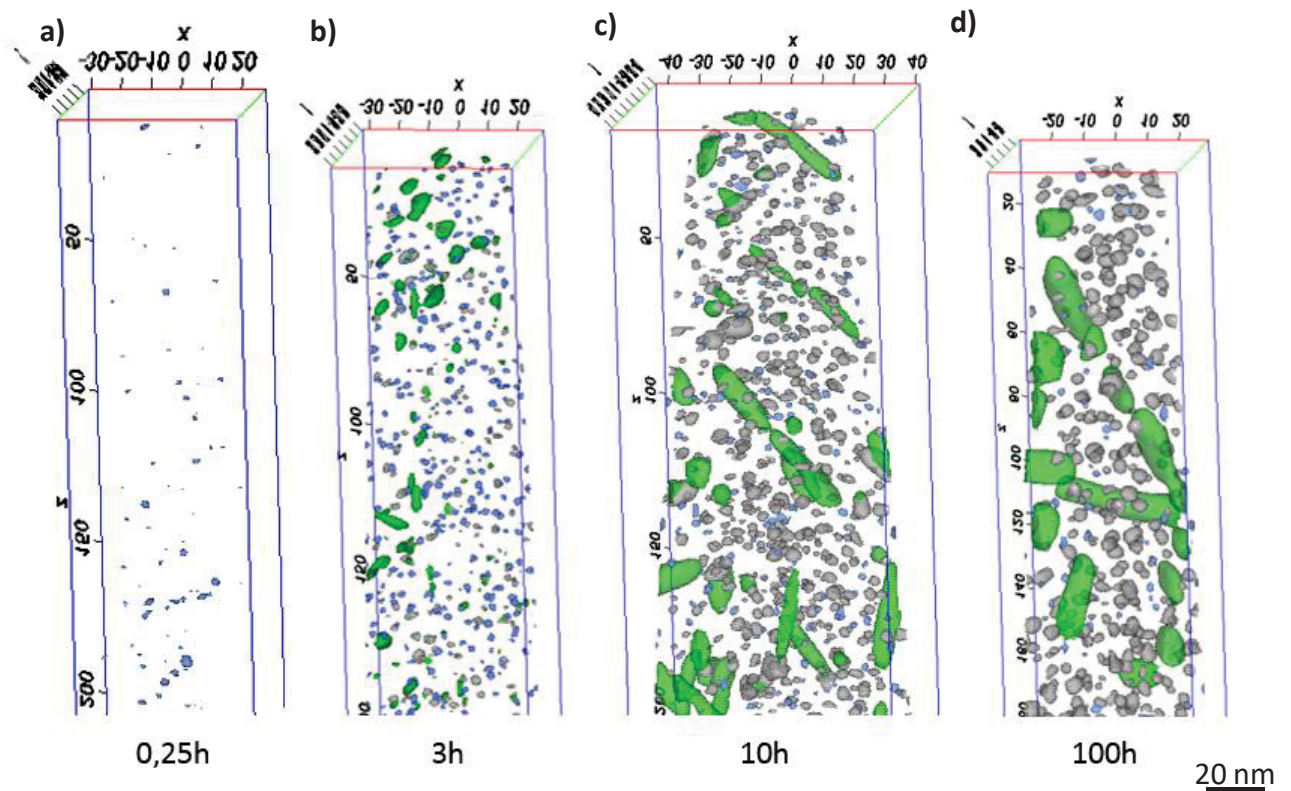


Abbildung 43: Isokonzentrationsflächen mit Grenzwerten von 20 at% Ni (blau), 5 at% Si (grau) und 30 at% Ni (grün) nach einer Auslagerungszeit von a) 0,25 h, b) 3 h, c) 10 h und d) 100 h.

In Tabelle 4 ist die chemische Zusammensetzung der Ausscheidungsarten nach den Auslagerungszeiten 0,25 h, 3 h, 10 h und 100 h zusammengefasst. Dabei fällt bei genauerer Betrachtung auf, dass die Fe- und Cr-Konzentrationen mit steigender Auslagerungszeit bei allen drei Ausscheidungsarten abnehmen. Die Ni-Konzentration nimmt bei den Ausscheidungsarten mit der Zeit zu. Die kleinen, kugelförmigen Ausscheidungen zeigen einen kontinuierlichen Anstieg der Si- und Ti-Konzentration mit zunehmender Auslagerungszeit.

Tabelle 4: Zusammenfassung der chemischen Zusammensetzungen der Ausscheidungen nach einer Auslagerungszeit von 0,25 h, 3 h, 10 h und 100 h.

	Zustand	Fe	Cr	Ni	Si	Ti	Al
Klein, kugelförmig	Ausgelagert (0,25 h)	52,79	10,10	25,80	2,58	5,06	3,10
	Ausgelagert (3 h)	45,39	8,00	30,27	3,72	7,81	4,34
	Ausgelagert (10 h)	37,43	6,94	35,28	6,25	9,07	4,58
	Ausgelagert (100 h)	34,60	5,16	39,05	8,09	9,88	2,95
Si-reich, kugelförmig	Ausgelagert (0,25 h)	-	-	-	-	-	-
	Ausgelagert (3 h)	31,76	6,69	34,02	13,11	10,45	3,02
	Ausgelagert (10 h)	26,53	5,54	39,81	11,62	11,32	4,43
	Ausgelagert (100 h)	25,87	4,92	40,85	11,90	11,70	4,35
Stäbchenförmig	Ausgelagert (0,25 h)	-	-	-	-	-	-
	Ausgelagert (3 h)	20,99	4,75	54,41	1,18	12,00	6,25
	Ausgelagert (10 h)	16,82	4,21	57,09	1,78	13,02	6,50
	Ausgelagert (100 h)	14,16	3,81	59,68	0,80	12,27	8,61

In Tabelle 5 sind die geometrischen Parameter der Ausscheidungsarten mit steigender Auslagerungszeit zusammengefasst. Die Teilchendichte der kleinen, kugelförmigen Ausscheidungen nimmt bis zu einer Auslagerungszeit von 3 h zu. Mit zunehmender Auslagerungszeit sinkt die Teilchendichte wieder. Das durchschnittliche Teilchenvolumen der kleinen runden Ausscheidungen zeigt ein ähnliches Verhalten. Die Si-reichen Ausscheidungen zeigen ein stetiges Wachstum des durchschnittlichen Teilchenvolumens von 8,3 nm³ auf 29,3 nm³. Die Teilchendichte der Si-reichen Ausscheidungen erhöht sich, zeigt einen Maximalwert nach einer Auslagerungszeit von 10 h und sinkt anschließend wieder. Die stäbchenförmigen Ausscheidungen treten, gleich wie die Si-reichen Ausscheidungen, erst nach einer Auslagerungszeit von 3h auf und zeigen ein konstantes Wachstum mit einem

maximalen Teilchenvolumen von 1024 nm^3 . Das beanspruchte Volumen, welches die Ausscheidungen einnehmen, steigt ebenfalls bis zum Endzustand 100 h an. Die Teilchendichte der stäbchenförmigen Ausscheidungen steigt bis zum Auslagerungszustand 10 h an und sinkt dann wieder bis zum Zustand 100 h.

Tabelle 5: Zusammenfassung der Größenparameter (ECD, Teilchenvolumen), Volumenanteil und Teilchendichte der Ausscheidungen nach unterschiedlichen Auslagerungszeiten 0,25 h; 3 h; 10 h und 100 h.

	Zustand	ECD [nm]	\emptyset Teilchenvolumen [nm ³]	Volumenanteil [%]	Teilchendichte [1/m ³]
Klein, kugelförmig	Ausgelagert (0,25 h)	2,1	4,8	0,06	$8.26 \cdot 10^{22}$
	Ausgelagert (3 h)	2,2	5,4	0,47	$6.81 \cdot 10^{23}$
	Ausgelagert (10 h)	2,4	7,3	0,21	$3.31 \cdot 10^{23}$
	Ausgelagert (100 h)	1,9	3,5	0,04	$8.01 \cdot 10^{22}$
Si-reich, kugelförmig	Ausgelagert (0,25 h)	-	-	-	-
	Ausgelagert (3 h)	2,5	8,3	0,05	$6.47 \cdot 10^{22}$
	Ausgelagert (10 h)	3,3	19,6	1,06	$8.04 \cdot 10^{23}$
	Ausgelagert (100 h)	3,8	29,3	2,02	$5.21 \cdot 10^{23}$
Stäbchenförmig	Ausgelagert (0,25 h)	-	-	-	-
	Ausgelagert (3 h)	4,6	52,3	0,20	$6.17 \cdot 10^{22}$
	Ausgelagert (10 h)	9,9	520,7	0,80	$3.30 \cdot 10^{22}$
	Ausgelagert (100 h)	12,5	1023,7	2,10	$2.00 \cdot 10^{22}$

5 Diskussion

Anhand der ermittelten Härtewerte (Abbildung 7) erkennt man, dass B0 (Direkteinsatz, kein Umschmelzen) die niedrigsten Härtewerte der Ti-legierten Varianten aufweist. Dies lässt sich auf die Herstellroute zurückführen. Da bei dieser Herstellroute keine Umschmelzung stattgefunden hat, ist der Reinheitsgrad geringer und dadurch ist eine höhere Anzahl an nichtmetallischen Einschlüssen vorhanden. Durch REM-Analysen, siehe Abbildung 14, konnte nachgewiesen werden, dass B0 mehr nichtmetallische Einschlüsse enthält als die anderen Ti-legierten PH 13-8 Mo Proben. Des Weiteren enthält B0 einen größeren δ -Ferrit-Anteil, wie in Abbildung 11 illustriert ist, da keine kontrollierte, langsame Abkühlung, wie es nach einer Umschmelzung üblich ist, stattgefunden hat. Nichtmetallische Einschlüsse und δ -Ferrit können die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflussen [27,34,35]. Durch XRD-Messungen (Abbildung 9) konnte nachgewiesen werden, dass der Ti-legierte PH 13-8 Mo Stahl einen höheren Austenit-Anteil aufweist, als der konventionell hergestellte PH 13-8 Mo. Durch den höheren Austenit-Anteil, welcher das Zähigkeitsverhalten verbessert [22,51], lassen sich die höheren Kerbschlagarbeitswerte der Ti-legierten Varianten, welche in Abbildung 12 abgebildet sind, erklären. Durch optische Begutachtung (Abbildung 17) und einem χ^2 -Test (Abbildung 18) der APT-Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass im lösungsgeglühten Zustand keine Inhomogenitäten oder Anreicherungen von Legierungselementen vorhanden sind. Des Weiteren konnte durch die Charakterisierung des Ausscheidungsverhaltens mittels APT das Auftreten von drei verschiedenen Ausscheidungsarten festgestellt werden. Die kleinen kugelförmigen Ausscheidungen, welche sich bereits nach einer Auslagerungszeit von 0,25 h bilden (Abbildung 20), sind eine Fe-, Ni-, Al-, Ti- und Si-reiche Phase und können keiner der bereits bekannten intermetallischen Phasen zugeordnet werden. Laut Tabelle 5 erreichen die Teilchen den größten ECD und das höchste durchschnittliche Teilchenvolumen nach einer Auslagerungszeit von 10 h. Nach längeren Auslagerungszeiten sinken der ECD und das durchschnittliche Teilchenvolumen wieder. Des Weiteren kann man feststellen, dass die Teilchendichte und der dazugehörige Volumenanteil der kleinen, kugelförmigen Phase bei einer Auslagerungszeit von 3 h ihr Maximum erreicht und mit längeren Auslagerungszeiten eine sinkende Tendenz aufweist. Diese Phase konnte bis zu einer Auslagerungszeit von 100 h beobachtet werden. Weitere APT-Untersuchungen können Aufschluss darüber liefern, ob sich die Ausscheidungsart bei längeren Auslagerungszeiten vollständig auflöst. Nach einer Auslagerungszeit von 3 h treten zusätzlich stäbchenförmigen Ausscheidungen auf, welche aufgrund ihrer Morphologie und chemischen Zusammensetzung, siehe Abbildung 41 und 42, zur η -Phase $\text{Ni}_3(\text{Ti,Al})$ zugeordnet werden können. Nach einer Auslagerungszeit von 3 h treten ebenfalls Si-reiche Ausscheidungen auf, welche aufgrund ihrer Morphologie und chemischen

Zusammensetzung (Abbildung 39 und 40) der G-Phase $\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{Ti}_6$ zugeordnet werden können. Die η -Phase $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Al})$ und die G-Phase $\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{Ti}_6$ zeigen ein kontinuierliches Wachstum. Der ECD, der Volumenanteil und das durchschnittliche Teilchenvolumen nehmen mit steigender Auslagerungszeit stetig zu. Dabei gilt es zu beachten, dass die stäbchenförmige η -Phase, im Vergleich zur kugelförmigen G-Phase, einen wesentlich höheren ECD und ein höheres durchschnittliches Teilchenvolumen aufweist. Bei Betrachtung der Teilchendichte der η -Phase $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Al})$ und der G-Phase $\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{Ti}_6$ kann man erkennen, dass nach einer Auslagerungszeit von 10 h die Teilchendichte wieder abnimmt. Dieser Trend kann durch den Vorgang der Ostwald-Reifung erklärt werden. Dieser Prozess beschreibt die Teilchenvergrößerung, bei dem sich kleine Ausscheidungen zu Gunsten von großen Teilchen auflösen [69]. In Tabelle 4 kann man erkennen, dass die kleine, kugelförmige Phase einen hohen Fe- und Cr-Gehalt aufweist, welcher mit längeren Auslagerungszeiten abnimmt. Gleichzeitig kommt es zu einer Anreicherung von Ni, Si und Ti. Dieselbe Entwicklung der Fe- und Cr-Gehalte zeigen die η -Phase und die G-Phase. Durch Anreicherung dieser entsprechenden Legierungselemente mit der Auslagerungszeit streben die Ausscheidungsarten nach ihrem chemischen Gleichgewicht. Des Weiteren kann in Abbildung 28 eine Si-Anreicherung an der Grenzfläche der η -Phase und eine Al-Anreicherung an der Grenzfläche der G-Phase (Abbildung 26) erkannt werden. Dies deutet auf das Vorhandensein einer Si-Hülle und Al-Hülle hin. In der Literatur [38] konnte bereits nachgewiesen werden, dass Si die η -Phase und Al die G-Phase umhüllt und man dadurch annehmen kann, dass sich die voneinander unabhängigen Phasen $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Al})$ und $\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{Ti}_6$ aus der Fe-, Ni-, Al-, Ti- und Si-reichen Phase entwickeln. Somit kann gefolgert werden, dass die Fe-, Ni-, Al-, Ti- und Si-reiche Phase eine Vorphase ist.

Diese drei Ausscheidungsarten konnten bereits in vorangehenden Untersuchungen beobachtet werden [24]. Ti-legierte Proben, mit einer vergleichbaren chemischen Zusammensetzung, wurden einer ähnlichen Wärmebehandlung unterzogen. Die Auslagerungstemperatur war lediglich mit 525°C etwas höher. Vergleicht man die Ergebnisse von Schober et al. [24] mit der vorliegenden Arbeit, so kann man feststellen, dass die Vorphase ebenfalls nach einer kurzen Auslagerungszeit von 0,25 h auftritt. Die Vorphase ist jedoch nach einer Auslagerungszeit von 10 h nicht mehr vorhanden [24]. Das Vorhandensein der η -Phase und G-Phase konnte erst nach einer Auslagerungszeit von 10 h festgestellt werden [24]. Der ECD der Vorphase ist mit 2 nm ungefähr gleich groß, die Teilchendichte liegt jedoch bis zu drei Größenordnungen höher. Dies spiegelt sich in einem deutlich höheren Volumenanteil von bis zu 11% wider. Die äquivalenten Durchmesser der η -Phase (10 nm) und G-Phase (4 nm) sind ebenfalls vergleichbar. Die Teilchendichte der G-Phase liegt ungefähr im selben Bereich, die Teilchendichte der η -Phase ist eine Größenordnung niedriger als bei der vorliegenden Arbeit.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Vorphase nach einer Auslagerungszeit von 3 h zu einem Härtemaximum führt. Nach längeren Auslagerungszeiten löst sich die Vorphase auf und die Härte nimmt wieder ab [24]. Die Härtewerte, wie man aus Abbildung 10 entnehmen kann, erreichen nach einer Auslagerungszeit von 3 h bis 10 h ihr Härtemaximum und sinken nach längeren Auslagerungszeiten, trotz Vergrößerung der Ausscheidungen, kaum. Dies könnte auf die hohe Teilchendichte der Vorphase, die bis zu langen Auslagerungszeiten von 100 h bestehen bleibt, zurückgeführt werden.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die mechanischen Eigenschaften und das Ausscheidungsverhalten eines, nach drei verschiedenen Herstellrouten erzeugten, Ti-legierten PH 13-8 Mo Maraging Stahls charakterisiert. Dabei wurden die mechanischen Eigenschaften mittels Härte-, Zug- und Kerbschlagbiegeversuchen ermittelt. Überdies wurden der Austenit-Anteil mittels XRD-Messungen und der δ -Ferrit-Anteil mit Hilfe von LIMI-Auswertungen bestimmt. Die Charakterisierung und Entwicklung der Ausscheidungen, nach verschiedenen Wärmebehandlungen, wurde mittels Atomsondentomographiemessungen ermittelt. Das Ziel dabei war es, ein umfassendes Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Maraging Stählen zu gewinnen.

Die Härtewerte von allen Ti-legierten PH 13-8 Mo Varianten konnten die Härtewerte des konventionell hergestellten PH 13-8 Mo übertreffen. Der gleiche Trend zeigte sich auch bei den Zug- und Kerbschlagbiegeversuchen, wobei der konventionelle PH 13-8 Mo eine etwas höhere Dehnung aufweist. Des Weiteren konnte ein Austenit-Anteil von 2-8 % in den Ti-legierten PH 13-8 Mo Varianten nachgewiesen werden. Beim Ti-legierten PH 13-8 Mo Stahl wurden höhere Kerbschlagarbeitswerte ermittelt, da der Austenit-Anteil in einem besseren Zähigkeitsverhalten resultiert. Bei den LIMI-Auswertungen zeigte sich, dass der Zustand B0 den höchsten δ -Ferrit-Anteil aufweist. Dabei ist B0 jener Zustand, bei dem keine Umschmelzung durchgeführt wurde. Des Weiteren zeigten REM-Untersuchungen, dass der Zustand B0 die höchste Anzahl an nichtmetallischen Einschlüssen aufweist. Aufgrund der hohen Anzahl an nichtmetallischen Einschlüssen und des hohen δ -Ferrit-Anteils weist der Zustand B0 die niedrigsten Härtewerte der Ti-legierten Varianten auf.

Die Ausscheidungen wurden hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, Morphologie und Größe nach verschiedenen Auslagerungszeiten mittels Atomsondentomographie charakterisiert. Die Untersuchungen zeigten, dass im lösungsgeglühten Zustand keine Inhomogenitäten oder Anreicherung von Legierungselementen vorhanden sind. Nach einer kurzen Auslagerungszeit von 0,25 h bildet sich zunächst eine Vorphase, welche bis zu einer Auslagerungszeit von 100 h bestehen bleibt. Ausgehend von der Vorphase entwickeln sich zwei neue Phasen, die η -Phase $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Al})$ und die G-Phase $\text{Ti}_6\text{Si}_7\text{Ni}_{16}$. Die η -Phase und die G-Phase weisen bis zu einer Auslagerungszeit von 100 h ein stetiges Wachstum auf. Der Volumenanteil und die Teilchendichte der Vorphase nehmen nach einer Auslagerungszeit von 100 h deutlich ab. Trotz Vergrößerung der η -Phase und der G-Phase bei längeren Auslagerungszeiten sinken die Härtewerte kaum. Dies könnte auf die relativ hohe Teilchendichte der Vorphase zurückzuführen sein.

Durch das Zulegieren von Ti konnte das Eigenschaftsprofil des konventionell hergestellten PH 13-8 Mo, durch eine höhere Ausscheidungsdichte, größtenteils übertroffen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] W. Sha, Z. Guo, Maraging steels: Modelling of microstructure, properties and applications, Woodhead Publ. 1 (2009) 1–3.
- [2] C. Bieber, Progress with 25% Nickel steels for high-strength applications, *Met. Prog.* 78 (1960) 99–100.
- [3] S. Floreen, R.F. Decker, Maraging steels - The first 30 years, in: *Maraging Steels Recent Dev. Appl.*, TMS, Warrendale, 1988: pp. 1–38.
- [4] P. Wuerzinger, R. Rabitsch, W. Meyer, Production of maraging steel grades and the influence of specified and nonspecified elements for special applications, *J. Mater. Sci.* 9 (2004) 7295–7302.
- [5] S. Höring, Einfluss von Legierungselementen auf Ausscheidungsverhalten und mechanische Eigenschaften von Maraging-Stählen, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2010.
- [6] J. Mittra et al., Solution quenched structure of wrought PH 13–8 Mo stainless steel, *Scr. Mater.* 51 (2004) 349–353.
- [7] S. Floreen, The physical metallurgy of maraging steels, *Met. Rev.* 126 (1968) 115–128.
- [8] D.T. Peters, A study of austenite reversion during aging of maraging steels, *Asm Trans. Q.* 61 (1968) 62–74.
- [9] J.M. Pardal et al., Study of the austenite quantification by X-ray diffraction in the 18Ni-Co-Mo-Ti maraging 300 steel, *J. Mat. Sci.* 41 (2006) 2301–2307.
- [10] H. Leitner et al., Characterisation of precipitates in a stainless maraging steel by three-dimensional atom probe and small-angle neutron scattering, *Metallkunde.* 95 (2004) 644–649.
- [11] R. Schnitzer et al., Reverted austenite in PH 13-8 Mo maraging steels, *Mater. Chem. Phys.* 122 (2010) 138–145.
- [12] R. Schnitzer, Structure-properties relationship of a stainless maraging steel, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2010.
- [13] R. Taillard, A. Pineau, Room temperature tensile properties of Fe-19wt.%Cr alloys precipitation hardened by the intermetallic compound NiAl, *Mater. Sci. Eng.* 56 (1982) 219–231.
- [14] H. Arabi, M. Divandari, A.H.M. Hosseini, The effect of Ti contents on the amounts of inclusions formation and mechanical properties of C300 high strength steel, *Mater. Sci. Eng.* 3 (2006) 1–8.
- [15] J. Onoro, Martensite microstructure of 9–12% Cr steels weld metals, *J. Mater. Process Technol.* 180 (2006) 137–142.
- [16] R.F. Decker, J.T. Eash, A.J. Goldman, 18% Ni maraging steels, *Trans. ASM.* 55 (1962) 58–76.
- [17] M.L. Schmidt, R.K. Wilson, *Maraging steels: Recent developments and applications*, TMS, Warrendale, PA, USA. (1988) 213–236.
- [18] J.H. Papier, R.K. Wilson, *Maraging steels: Recent developments and applications*, TMS, Warrendale, PA, USA. (1988) 125–156.
- [19] H. Nakagawa, T. Miyazaki, 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, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 2245–2253.

- [20] F. Danoix, P. Auger, Atom probe studies of the Fe–Cr system and stainless steels aged at intermediate temperature: a review, *Mater. Charact.* 44 (2000) 177–201.
- [21] H.J. Bargel, G. Schulze, *Werkstoffkunde*, Springer-Verlag, Berlin. (2005).
- [22] D.H. Ping et al., Microstructural evolution in 13Cr–8Ni–2.5Mo–2Al martensitic precipitation-hardened stainless steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 394 (2005) 285–295.
- [23] W. Sha, A. Cerezo, G.D.W. Smith, Phase chemistry and precipitation reactions in maraging steels, *Met. Trans. A.* 24 (1993) 1251–1256.
- [24] M. Schober, R. Schnitzer, H. Leitner, Precipitation evolution in a Ti-free and Ti-containing stainless maraging steel, *Ultramicroscopy.* 109 (2009) 553–562.
- [25] A. Gemperle et al., Aging behaviour of cobalt free chromium containing maraging steels, *Mater. Sci. Technol.* 8 (1992) 546–554.
- [26] R. Schnitzer et al., Mikrostrukturelle Charakterisierung von PH 13-8 Mo Maraging-Stählen, *Prakt. Metallogr.* 46 (2009) 521–535.
- [27] M.J. Cieslak et al., An investigation of the high-temperature and solidification microstructures of PH 13-8 Mo stainless steel, *Mater. Trans. A.* 21 (1990) 2465–2475.
- [28] L. Schäfer, Einfluss von Deltaferrit und Karbiddendriten auf die Zug- und Kerbschlageigenschaften martensitischer Chromstähle, IMF, Karlsruhe. (1996) 541–545.
- [29] E. Folkhard, *Metallurgie der Schweißung nichtrostender Stähle*, Springer-Verlag, Wien. (1984) 146–147.
- [30] G. Henkel, D.I.B. Henkel, Hinweise zur Bildung, Entstehung und Wirkung von Delta-Ferrit in austenitischen Edelstahllegierungen (Werkstoffnummern 1.4404/1.4435), Sonderdruck Dockweiler. 32 (1999) 1–11.
- [31] S.J. Kim, C.M. Wayman, Precipitation behavior and microstructural changes in maraging Fe-Ni-Mn-Ti alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 128 (1990) 217–230.
- [32] V. Seetharam, Precipitation hardening in a PH 13-8 Mo stainless steel, *Materials Science and Engineering, Mater. Sci. Eng.* 47 (1980) 1–11.
- [33] C.N. Hsiao, C.S. Chiou, J.R. Yang, Aging reactions in a 17-4 PH stainless steel, *Mater. Chem. Phys.* 74 (2002) 134–142.
- [34] M. Murayama, Y. Katayama, K. Hono, Microstructural evolution in a 17-4 PH stainless steel after aging at 400 °C, *Metall. Mater. Trans. A.* 30 (1999) 345–353.
- [35] Y. He, K. Yang, Effects of solution treatment temperature on grain growth and mechanical properties of high strength 18%Ni cobalt free maraging steel, *Mater. Sci. Technol.* 19 (2003) 117–124.
- [36] W. Sha et al., Phase transformations in maraging steels, in: *Phase Transform. Steels*, 2012: pp. 332–362.
- [37] H. Leitner et al., Characterisation of precipitates in a stainless maraging steel by three-dimensional atom probe and small-angle neutron scattering, *Z. Met.* 95 (2004) 7.
- [38] H. Leitner, M. Schober, R. Schnitzer, Splitting phenomenon in the precipitation evolution in an Fe-Ni-Al-Ti-Cr stainless steel, *Acta Mater.* 58 (2010) 1261–2169.
- [39] H.J. Beattie Jr., W.C. Hagel, Intermetallic compounds in titanium-hardened alloys, *J. Met.* 209 (1957) 911–917.
- [40] J. Tian et al., A new maraging stainless steel with excellent strength-toughness-corrosion synergy, *Materials (Basel).* 10 (2017) 1–11.
- [41] Y. Li et al., A new 1.9 GPa maraging stainless steel strengthened by multiple precipitating species, *J. Mater. Des.* 82 (2015) 56–63.

- [42] M. Thuvander, M. Andersson, K. Stiller, Atom probe tomography investigation of lath boundary segregation and precipitation in a maraging stainless steel, *Ultramicroscopy*. 132 (2013) 265–270.
- [43] M. Thuvander, M. Andersson, K. Stiller, Precipitation process of martensitic PH stainless steel Nanoflex, *Mater. Sci. Technol.* 28 (2012) 695–701.
- [44] Z.B. Jiao et al., Precipitation mechanism and mechanical properties of an ultra-high strength steel hardened by nanoscale NiAl and Cu particles, *Acta Mater.* 97 (2015) 58–67.
- [45] S. Jiang et al., Ultrastrong steel via minimal lattice misfit and high-density nanoprecipitation, *Nature*. 544 (2017) 460–464.
- [46] K. Liu et al., Effect of aging on microstructure and mechanical property of 1900 MPa grade maraging stainless steel, *J. Mater. Sci. Technol.* 23 (2007) 312–318.
- [47] K.G. Wang et al., Property predictions using microstructural modeling, *Acta Mater.* 53 (2005) 3395–3402.
- [48] L.T. Shiang, C.M. Wayman, Maraging behavior in an Fe-19.5Ni-5Mn alloy .1: precipitation characteristics, *Metallography*. 21 (1988) 399–423.
- [49] S.J. Kim, C.M. Wayman, Strengthening behaviour and embrittlement phenomena in Fe-Ni-Mn-(Ti) maraging alloys, *Mater. Sci. Eng. A*. 207 (1996) 22–29.
- [50] S.S.M. Tavares et al., Magnetic properties of a Ni-Co-Mo-Ti maraging 350 steel, *Journal of Alloys and Compounds, J. Alloys Compd.* 373 (2004) 304–311.
- [51] Y.J. Lee et al., Effect of lath microstructure on the mechanical properties of flow-formed C-250 maraging steels, *Mater. Sci. Eng. A*. 454 (2007) 602–607.
- [52] H. Nakagawa, T. Miyazaki, Effect of retained austenite on the microstructure and mechanical properties of martensitic precipitation hardening stainless steel, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 3901–3908.
- [53] Deutsches Institut für Normung, Prüfung metallischer Werkstoffe - Zugproben (DIN 50125:2016-12), Beuth Verlag. (2016).
- [54] International Standards Organization, Metallische Werkstoffe - Kerbschlagbiegeversuch nach Charpy - Teil 1: Prüfverfahren (ISO 148-1:2016), Beuth Verlag. (2017).
- [55] S. Schreier, Kristallanalyse mittels Röntgendiffraktometrie (XRD), Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 2016.
- [56] M. Nöhrer, Rückumgewandelter Austenit in Maraging Stählen, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2009.
- [57] H.C. Ferreira, F.J.M. Boratto, V.T.L. Bueno, Determination of low levels of retained austenite in low-carbon high-manganese steel using X-ray diffraction, *Mater. Sci. Eng.* 628 (2015) 110–115.
- [58] F. Mücklich, H. Aboufadi, Atomsondentomographie: Entwicklung und Prinzip in verschiedenen Einsatzbereichen, GIT-Labor. (2013). <https://www.git-labor.de/forschung/chemie-physik/atomsondentomographie-entwicklung-und-prinzip-verschiedenen-einsatzbereichen>, (abgerufen am 15.08.2018).
- [59] M.K. Miller, G.D.W. Smith, Atom Probe Microanalysis: Principles and Application to Materials Problems, *Mater. Res. Soc.* 19 (1994) 27–34.
- [60] M.K. Miller et al., Atom Probe Field Ion Microscopy, *Vacuum*. 45 (1994) 819–831.
- [61] C. Turk, Ausscheidungsverhalten der Ni-Basis-Superlegierung 718, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2012.

- [62] S. Sackl, Einfluss von Aluminium auf das Nitrieren von Schnellarbeitsstählen, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2012.
- [63] M. Wahl, H. Gnaser, M. Kopnarski, Ein Bild sagt mehr als tausend Worte: Anwendungen der 3D-Atomsonden-Tomografie in der Dünnschicht- und Nanoanalytik, Vak. Forsch. Und Prax. 25 (2013) 29–36.
- [64] H. Leitner, H. Clemens, Werkstoffcharakterisierung mittels dreidimensionaler Atomsonde, BHM. 151 (2006) 199–204.
- [65] F. Vurpillot, X. Sauvage, Atom Probe Tomography: Put Theory Into Practice, Acad. Press. 1 (2016) 125–140.
- [66] M.K. Miller, R.G. Forbes, Atom Probe Designs, in: Atom-Probe Tomogr. Local Electrode Atom Probe, 1st ed., Springer US, 2014: pp. 33–47.
- [67] R. Schnitzer, Ergebnisbericht zur Herstellung und Charakterisierung von Versuchsschmelzen, Ergebnisbericht, Montanuniversität Leoben, 2010.
- [68] R.L. Plackett, Karl Pearson and the chi-squared test, Int. Stat. Rev. 51 (1983) 59–72.
- [69] P. Sahn, I. Egry, T. Volkmann, Schmelze, Erstarrung, Grenzflächen, Springer-Verlag, Berlin, 1999.