

Einfluss von Legierungselementen auf Ausscheidungsverhalten und mechanische Eigenschaften von Maraging-Stählen

vorgelegt von
Diplom-Physiker
Stefan Höring
aus Berlin

von der Fakultät III – Prozesswissenschaften
der Technischen Universität zu Berlin

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Felix Ziegler

Berichter: Prof. Dr. rer. nat. John Banhart

Berichter: Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Clemens

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 10.07.2009

Berlin 2010

D 83

Kurzzusammenfassung

Die Mikrostruktur und das Ausscheidungsverhalten dreier Maraging-Stähle – Corrax sowie zwei Fe-Ni-Al-Cr-(Cu)-Modelllegierungen – wurden mittels dreidimensionaler Atomsonde, Transmissionselektronenmikroskop, Rückstreuungselektronenbeugung und Röntgenbeugung analysiert. Die Stähle zeigen eine gute thermische Stabilität gegenüber der Bildung von rückumgewandeltem Austenit bei der Wärmebehandlung (525°C). Bis zu einer Alterungszeit von 300 h kann kein Einfluss des Austenit-Anteils auf die Härte festgestellt werden. Der Anteil des Austenits steigt mit zunehmender Ni-Konzentration der Legierungen an. Die Aushärtung der Maraging-Stähle wird durch intermetallische Phasen verursacht. Bei den untersuchten Maraging-Stählen ist dies eine geordnete Ni-Al-reiche β' -Phase. In den zwei Fe-Cr-Ni-Al-(Cu)-Modelllegierungen wurde die Zusammensetzung, Morphologie, Dichte und die Ausscheidungskinetik der β' -Phase im Detail untersucht. Die Morphologieentwicklung der Ausscheidungen beim Altern beider Modelllegierungen folgt dem gleichen Schema, beginnend mit sphärischen über ellipsoide hin zu plattenförmigen Ausscheidungen. Die Ausscheidungskinetik beider Legierungen unterscheidet sich hingegen voneinander. Für die Cu-freie Modelllegierung wurde ein beschleunigter Vergrößerungsprozess entsprechend der Kawasaki-Enomoto-Theorie gefunden, der proportional zu $t^{1/2}$ verläuft. Dass die Zugabe von Cu einen Einfluss auf die Ausscheidungskinetik hat, zeigt der Alterungsprozess der Cu-haltigen Modelllegierung, der sich mit deutlich geringerer Geschwindigkeit vollzieht als in der Cu-freien Vergleichslegierung.

Der Verlauf der Mikrohärtigkeit der untersuchten Maraging-Stähle kann nicht mit der Bildung des rückumgewandelten Austenits in Verbindung gebracht werden, sondern ist eine Folge der Vergrößerung der β' -Phase.

Der Einfluss des Cu auf die Ausscheidungskinetik und die mechanischen Eigenschaften der Maraging-Stähle wurde anhand verschiedener Modelle diskutiert.

Schlagerwörter: Martensitaushärtender Stahl, Maraging-Stahl, kupferhaltig, Ausscheidungshärtung, Austenit-Anteil, Orientierungsbeziehung, 3D Atomsonde, Röntgenbeugung, Rückstreuungselektronenbeugung, Transmissionselektronenmikroskopie

Abstract

The microstructure and the precipitation behaviour of three maraging steels - Corrax and two Fe-Ni-Cr-Al-(Cu) model alloys - have been analysed using three-dimensional atom probe microscopy, transmission electron microscopy, electron backscatter diffraction and X-ray diffraction. The steels show a good thermal stability against the formation of reverted austenite during isothermal heat treatment at 525°C. Up to an aging time of 300 h, no influence of the austenite fraction on hardness could be determined. The austenite fraction increases with increasing Ni concentration in the alloys. The hardening of maraging steels is caused by inter-metallic phases. The hardening phase of the investigated maraging steels is a Ni- and Al-rich β' phase. In the two Fe-Cr-Ni-Al-(Cu) model alloys composition, morphology, density and precipitation kinetics were studied in detail. The morphological evolution of the precipitates during aging of both model alloys follows the same scheme. Spherical precipitates coarsen to ellipsoidal and later to plate-like shape. The precipitation kinetics of both alloys, however, differs. For the Cu-free alloy, a model of accelerated coarsening according to the Kawasaki-Enomoto model was found, which is proportional to $t^{1/2}$. The Cu addition influences the precipitation kinetics. In the Cu-containing model alloy the aging process takes place with much lower speed.

The hardness curve of the investigated maraging steels can not be explained by the formation of reverted austenite, but it is a consequence of the coarsening of the β' phase.

The influence of Cu on the precipitation kinetics and the mechanical properties of the maraging steels have been discussed using different models.

Keywords: maraging steel, cu-bearing, precipitation hardening, reverted austenite, orientation relationship, 3D atom probing, EBSD, TEM, XRD

Inhaltsverzeichnis

KURZZUSAMMENFASSUNG	3
ABSTRACT	4
1 EINLEITUNG	7
2 GRUNDLAGEN	11
3 EXPERIMENTELLES	15
3.1 Die dreidimensionale Atomsonde – 3DAP	15
3.1.1 Prinzipien der Feldionenmikroskopie	15
3.1.2 Das Prinzip der Atomsondenanalyse	17
3.1.3 Die Probenpräparation	19
3.1.4 Vorbereitung der 3DAP - Messung	21
3.1.5 Das Entwickeln der Probe	22
3.2 Rückstreuelektronenbeugung - EBSD	24
3.3 Röntgenbeugung - XRD	26
3.4 Härtemessungen	27
3.5 Transmissionselektronenmikroskopie TEM	27
3.6 Untersuchte Legierungen	28
3.6.1 Corrax	28
3.6.2 PH13-8H1	28
3.6.3 PH13-8Cu1.5	29
3.6.4 Wärmebehandlung der Legierungen	30
4 ERGEBNISSE	31
4.1 Rückstreuelektronenbeugung	31
4.2 Röntgenbeugungs-Messungen	34
4.2.1 Corrax	35
4.2.2 PH13-8H1	36
4.2.3 PH13-8Cu1.5	38

4.3	Härtemessungen	39
4.3.1	Corrax	39
4.3.2	PH13-8H1	40
4.3.3	PH13-8Cu1.5	40
4.4	Transmissionselektronenmikroskopie	42
4.4.1	Corrax	42
4.4.2	PH13-8H1	43
4.4.3	PH13-8Cu1.5	44
4.5	Messungen mit der 3DAP	47
4.5.1	Legierung PH13-8H1 nach dem Lösungsglühen	47
4.5.2	Legierung PH13-8H1 nach 0,25 h bei 525°C	48
4.5.3	Legierung PH13-8H1 nach 3 h bei 525°C	52
4.5.4	Legierung PH13-8H1 nach 10 h bei 525°C	55
4.5.5	Legierung PH13-8H1 nach 100 h bei 525°C	58
4.5.6	Legierung PH13-8Cu1.5 nach dem Lösungsglühen	60
4.5.7	Legierung PH13-8Cu1.5 nach 0,25 h bei 525°C	62
4.5.8	Legierung PH13-8Cu1.5 nach 3 h bei 525°C	65
4.5.9	Legierung PH13-8Cu1.5 nach 10 h bei 525°C	68
4.5.10	Legierung PH13-8Cu1.5 nach 100 h bei 525°C	71
5	DISKUSSION	75
5.1	Mikrostruktur der Legierungen	75
5.2	Austenit-Anteil und Mikrohärte	77
5.3	Einfluss von Kupfer auf das Ausscheidungsverhalten	79
6	ZUSAMMENFASSUNG	87
	Anhang	89
	Abbildungsverzeichnis	93
	Tabellenverzeichnis	99
	Literaturverzeichnis	101
	Danksagung	105

1 Einleitung

In dieser Arbeit werden mehrere Legierungen untersucht, die alle zu den sogenannten „Maraging steels“ zählen. Maraging ist eine Zusammensetzung aus den englischen Worten martensitic und aging. Sie bezeichnet eine Materialklasse von martensitischen Stählen, die durch thermische Behandlung über die Bildung intermetallischer Ausscheidungen gehärtet werden. Die deutsche Bezeichnung für derartige Legierungen ist: martensitaushärtende Stähle oder Maraging-Stähle. Näheres zu diesem Materialsystem ist in Kapitel 1 beschrieben. Diese Legierungen, die Mitte des letzten Jahrhunderts entwickelt wurden, zeigen hervorragende mechanische Eigenschaften und eine sehr gute Verarbeitbarkeit. Es können sehr hohe Zugfestigkeiten erreicht werden. Für Material mit unterschiedlicher Festigkeit ist es jedoch nötig, die Zusammensetzung der Legierungen zu variieren, da es schwierig ist, bei einer Legierung verschiedene Festigkeiten zu erhalten [Decker 1988]. Dadurch gibt es eine hohe Anzahl an verschiedenen Legierungen, die sich oftmals nur sehr gering in ihrer Zusammensetzung unterscheiden und trotzdem abweichende mechanische Eigenschaften zeigen, sowie Unterschiede in der Mikrostruktur aufweisen.

Seit der Entwicklung dieser Materialklasse sind viele Untersuchungen an derartigen Stählen durchgeführt worden. Nur in wenigen wurde jedoch der Einfluss der einzelnen Minoritätselemente auf den Härtingsprozess im Detail untersucht. Da kommerzielle Maraging-Stähle in der Regel eine sehr komplexe chemische Zusammensetzung aufweisen, ist es nahezu unmöglich, den Einfluss einzelner Elemente zu bestimmen. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Modelllegierungen mit einer geringen Anzahl an Legierungselementen hergestellt und untersucht, wobei eine davon Kupfer enthält (genaue Zusammensetzung in Kapitel 3.6). Warum gerade Kupfer verwendet wurde, liegt in der Vorgeschichte zur vorliegenden Arbeit begründet. Hier gab es die Überlegung, nach einer Möglichkeit zu suchen, die Härte der bereits in eigenen Vorarbeiten untersuchten kommerziellen Legierung Corrax zu verbessern. Nach dem Studium der vorhandenen Literatur (siehe Kapitel 1) erschien Kupfer als ein geeigneter Zusatz, um die Härte der Legierung zu erhöhen. Aus schon genannten Gründen wurde jedoch nicht der Legierung Corrax Kupfer zugesetzt, sondern einem einfachen Modellsystem, das sich an die Zusammensetzung von Corrax anlehnt. Die Entscheidung zur Zugabe von Kupfer in die Modelllegierung fiel zudem, da Kupfer und Eisen eine Mischungsenthalpie von $H_{\text{Mix}}(\text{Cu}, \text{Fe}) = 13 \text{ kJ/mol}$ aufweist [Takeuchi 2000]. Ein positiver Wert der Mischungsenthalpie bedeutet, dass das System dazu neigt, sich zu entmischen, um die Energie des Systems zu minimieren. Dieses Entmischungsverhalten sollte die Ausscheidungs- bildung in der Legierung beschleunigen.

In dieser Arbeit soll untersucht werden,

- inwieweit das Ausscheidungsverhalten der Modelllegierungen von dem der „Mutterlegierung“ Corrax abweicht,
- welche härtenden Phasen sich ausbilden sowie
- ob und wie das Zulegieren von Kupfer die Ausscheidungskinetik und die Härte der Legierungen beeinflusst.

Ein weiterer wichtiger Faktor, der in der Literatur immer wieder im Zusammenhang mit den mechanischen Eigenschaften von Maraging-Stählen diskutiert wird, ist der Anteil von Austenit im Gefüge (siehe Kapitel 1). Austenit kann in diesen Stählen als Restaustenit vorkommen, welches beim Abkühlen im Anschluss an das Lösungsglühen im Material verblieben ist, sowie als rückumgewandelter Austenit, welches sich bei der Wärmebehandlung des Aushärtungsprozesses ausbildet. Bei der Veränderung der mechanischen Eigenschaften spielt dabei eine Rolle, wie hoch der Anteil des Austenits im Gefüge ist. Bei verschiedenen Legierungen wurden unterschiedliche Geschwindigkeiten bei der Bildung des rückumgewandelten Austenits beobachtet, was auch sehr stark von der Temperatur des Aushärtungsprozesses abhängt. Ebenso war es verschieden, ob in den Legierungen Restaustenit festgestellt werden konnte.

In dieser Arbeit sollen an den beiden Modelllegierungen sowie an der Ursprungslegierung Corrax folgende Untersuchungen den Austenitgehalt betreffend durchgeführt werden:

- Überprüfung des Restaustenitgehalts nach dem Lösungsglühen,
- Bestimmung des Anteils an rückumgewandeltem Austenit bei der verwendeten Wärmebehandlungstemperatur von 525°C im zeitlichen Verlauf,
- Vergleich zwischen der gemessenen Härte und dem Austenitgehalt in den Legierungen.
Besteht hier ein erkennbarer Zusammenhang?

Die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD), der Rückstreuungselektronenbeugung (EBSD), der Transmissionselektronenmikroskopie sowie der dreidimensionalen Atomsonde (3DAP) durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert:

Kapitel 1 beschäftigt sich mit dem untersuchten Legierungssystem. Es werden die Geschichte, die Eigenschaften und der Herstellungsprozess von Maraging-Stählen beschrieben. Des Weiteren wird im zweiten Teil der aktuelle Stand der Forschung anhand der vorliegenden Literatur erläutert.

Kapitel 3 befasst sich mit den Grundlagen der unterschiedlichen verwendeten Messmethoden. Zu den jeweiligen Methoden wird die verwendete Probenpräparation skizziert. Zusätzlich sind hier die Zusammensetzungen der verschiedenen Legierungen aufgeführt. Dazu wird der Herstellungsprozess der Modelllegierungen angegeben. Die erfolgten Wärmebehandlungen sind ebenfalls beschrieben.

Die Ergebnisse der verschiedenen Messungen sind in Kapitel 4 sortiert nach Messverfahren und Legierung aufgezeigt. Angefangen wird mit den Untersuchungen, die sowohl an Corrax als auch an den Modelllegierungen durchgeführt wurden. Die Untersuchungen mit der dreidimensionalen Atomsonde wurden ausschließlich an den Modelllegierungen durchgeführt, da diese Untersuchungen an Corrax bereits erfolgt waren [Höring 2005].

In Kapitel 5 werden die Ergebnisse in drei Themenbereichen diskutiert und mit denen aus der Literatur verglichen. Zunächst wird hierbei die Mikrostruktur der Ausscheidungen besprochen. Es folgt die Betrachtung und Gegenüberstellung von Mikrohärtigkeit und Austenitgehalt der Legierungen. Den Abschluss bildet die Diskussion des Einflusses von Kupfer auf das Ausscheidungsverhalten der Modelllegierungen.

In Kapitel 6 werden die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst.

2 Grundlagen

Das Materialsystem

Die Maraging-Stähle wurden in den 1950er Jahren entwickelt. Die ersten kommerziellen Maraging-Stähle hatten einen hohen Kobalt-Anteil. Durch den starken Anstieg der Co-Preise wurde später angestrebt, Co-freie Stähle herzustellen. Die Co-freien Maraging-Stähle zeichnen sich durch einen hohen Nickel-Anteil sowie den Zusatz von Molybdän, Titan, Silizium, Aluminium und anderen Elementen aus. Es handelt sich hierbei um kohlenstoffarme Stähle mit einem großen Anteil an versetzungsreichem Nickelmartensit. Durch Wärmebehandlung können diese Stähle ausscheidungsgehärtet werden. Die Härtung wird durch Ausscheidung nanometergroßer, intermetallischer Phasen verursacht, wodurch Zugfestigkeiten bis zu 3.5 GPa erreicht werden können [Decker 1988]. Rostfreie martensitaushärtende Stähle enthalten zudem einen hohen Chrom-Anteil ($\geq 11\%$). Für eine optimale Festigkeit gelten ein Ni- und Cr-Gehalt von insgesamt 21% [Decker 1988]. Alle hier untersuchten Stähle sind rostfreie Maraging-Stähle und erfüllen diese Regel mit einem Cr-Anteil von ca. 13% und einem Ni-Anteil von ca. 8%. Solche Stähle werden auch unter der Bezeichnung PH13-8 (PH-precipitate hardened – ausscheidungsgehärtet) zusammengefasst. Die genaue Zusammensetzung der untersuchten Legierungen ist in Kapitel 3.6 angegeben.

Im Vergleich zu klassischen Kohlenstoff-Martensitstählen verfügen martensitaushärtende Stähle über eine deutlich höhere Dehnbarkeit und Zähigkeit. Zudem sind sie äußerst resistent gegen Ermüdungskorrosion und außerdem gut schweißbar. Wegen dieser Eigenschaften haben diese Materialien ein breites Anwendungsspektrum z.B. in Luft- und Raumfahrttechnik oder beim Werkzeug- und Maschinenbau. Ein weiterer großer Vorteil dieser Stähle ist, dass sie zunächst im ungehärteten Zustand bearbeitet werden können und beim anschließenden thermischen Aushärtungsprozess formstabil bleiben. Außerdem bietet das Fehlen von nennenswerten Karbidanteilen im Gefüge die Möglichkeit, die Oberfläche extrem glatt zu polieren. Dadurch sind sie hervorragend für Umformwerkzeuge in der Glas- und Kunststoffindustrie geeignet, wo hochwertige Oberflächen benötigt werden. Besonders interessant für diesen Anwendungsbereich sind die rostfreien Maraging-Stähle wegen ihrer hohen Korrosionsfestigkeit.

Bei der Herstellung von Maraging-Stählen wird das Ausgangsmaterial zunächst bei Temperaturen zwischen 1000°C und 1200°C lösungsgeglüht. Bei dieser Temperatur liegt Stahl in der Hochtemperaturphase, dem Austenit, vor. Beim Abkühlen soll eine möglichst vollständige Transformation zu Martensit erreicht werden. Die Martensitübergangstemperatur ist durch den Zusatz von Legierungselementen, speziell Nickel, stark herabgesetzt worden. Dadurch

sind keine hohen Abkühlraten mehr notwendig, um ein martensitisches Gefüge zu erhalten. Deshalb können die lösungsgeglühten Rohmaterialien an der Luft abgekühlt werden. Das hat den Vorteil, dass der Umwandlungsprozess in Martensit nicht nur nahe der Oberfläche stattfindet, wie bei Kohlenstoff-Martensiten, sondern bis in große Materialtiefen. Zugleich gibt es eine starke Hysterese für die Rückumwandlung in die Austenit-Phase. Erst bei längerem Tempern bei mindestens 500-600°C (legierungsabhängig) erfolgt die Rückumwandlung [Leitner 2004]. Bei niedrigem Kohlenstoffgehalt ($\leq 0,03\%$) entsteht beim Abkühlen ein lattenförmiges Eisen-Nickel-Martensit, welches verhältnismäßig weich und reich an Versetzungen ist. In diesem Zustand lässt sich das Material, wie beschrieben, hervorragend mechanisch bearbeiten. Die Aushärtung erfolgt durch eine Wärmebehandlung bei Temperaturen unterhalb der Austenit-Rückumwandlungstemperatur, typischerweise für einige Stunden im Bereich um 500°C. Die intermetallischen Phasen werden dabei in der martensitischen Matrix gleichmäßig verteilt ausgeschieden [Decker 1988]. Bei einigen Legierungen wird schon nach nur 5s Alterung eine hohe Verfestigung beobachtet [Pereloma 2004].

Stand der Forschung

Seit der Entwicklung dieser Materialklasse sind viele Untersuchungen an derartigen Stählen durchgeführt worden. Da es eine große Vielfalt an verschiedenen zusammengesetzten Maraging-Stählen gibt, soll im Folgenden ein Überblick über solche Stähle gegeben werden, die denen ähnlich sind, welche in dieser Arbeit untersucht werden. Einer dieser verwandten Stähle ist 1RK91 von AB Sandvik Steel, der neben Ti auch Cu enthält. 1RK91 wurde hinsichtlich Mikrostruktur und Ausscheidungssequenz nach Auslagerungen unterschiedlicher Dauer bei 550°C mittels TEM und 3DAP untersucht. Cu spielt hier eine bedeutende Rolle als Bildner von Clustern, an denen sich zuerst Ni-reiche Ausscheidungen bilden, welche die Cu-Cluster umhüllen. Nach einer Auslagerung zwischen 4 h und 400 h bei 550 °C formen sich zusätzlich Mo-reiche, Cr-reiche und Cu-reiche Phasen. Während bei einer Auslagerung bis 4 h die Aushärtung durch Bildung einer Ni-reichen Phase bestimmt ist, wird die Härtung nach längeren Zeiten durch Bildung quasikristalliner Phasen entscheidend beeinflusst [Stiller 1996, Hättestrand 2004]. Eine umfangreiche Untersuchung der mikrostrukturellen Entwicklung eines PH13-8 Maraging-Stahls zeigt eine hohe Dichte an Ni- und Al-reicher Ausscheidungen mit B2-Struktur (CsCl-Typ) in einer Fe- und Cr-reichen Matrix. Diese Ausscheidungen vergrößern, während sich ihre Zusammensetzung in Richtung NiAl entwickelt [Guo 2003]. Frühere eigene Untersuchungen an der Legierung Corrax, die auch Gegenstand dieser Arbeit ist, zeigen das gleiche Verhalten [Höring 2005]. Beim Vergleich eines sekundärgehärteten Werkzeugstahles mit Messungen an PH13-8 Maraging-Stahl wird gezeigt, dass auch hier eine Här-

tung über intermetallische NiAl-Ausscheidungen stattfindet, die Vergrößerung dieser Ausscheidungen aber im Vergleich mit PH13-8 verlangsamt abläuft. Die Entwicklung der Struktur der zur Festigkeit des Materials beitragenden Cu-Ausscheidungen von einer 9R- zur kfz-Struktur, abhängig von Zeit und Temperatur, wurde an einem kommerziellen rostfreien Maraging-Stahl des Typs PH15–5 detailliert untersucht. Bei Wärmebehandlungen bis 500°C bilden sich Cu-Ausscheidungen mit 9R-Struktur, bei 650°C solche mit kfz-Gitter [Habibi 2005]. Hochfeste kupferhaltige Stähle wurden vielfach untersucht und zeigen kubisch raumzentrierte Kupfer-Ausscheidungen, die noch einen nennenswerten Eisen-Anteil enthalten [Fine 2007] und eine an der Grenzfläche zur Matrix eine erhöhte Ni-Konzentration aufweisen [Isheim 2006, Kolli 2008]. Warum die Cu-Ausscheidungen die Festigkeit derart erhöhen, konnte noch nicht abschließend geklärt werden [Fine 2005].

Die frühen Stadien der Ausscheidungsbildung in einer Cr-freien Modelllegierung wurden von Pereloma et al. mittels 3DAP untersucht. Dabei wurde der Einfluss der während der Wärmebehandlung gebildeten Ni-Ti-Al-Mn-Cluster auf Härte, Zugfestigkeit und Duktilität untersucht. Bereits nach 5 s bei 550°C steigen Mikrohärte und Streckgrenze durch Bildung multi-komponentiger Cluster steil an. Mittels Röntgenbeugung wurde nach 1 h bei 550°C eine Zunahme des Austenit-Anteils von 2 auf 26 Vol.% gemessen. [Pereloma 2004].

Weitere Untersuchungen mit 3DAP gibt es am Maraging-Stahl T-300 [Sha 1993] sowie an Cr-haltigen Modelllegierungen [Gemperle 1992]. 3DAP-Analysen zeigten, dass die primären Ausscheidungen intermetallische Phasen vom Typ $\text{Ti}_6\text{Si}_7\text{Ni}_{16}$ und Ni_3Ti sind, die zur Festigkeit des Materials beitragen. Darüber hinaus wurden weder Cr-reiche noch Mo-reiche Phasen in den zwei untersuchten Legierungen gefunden [Gemperle 1992]. Im Gegensatz dazu enthält der Stahl N709So bei gleicher Anlasstemperatur große Cr- und Ni-reiche Ausscheidungen [Höring 2005], obwohl die Zusammensetzung dieses Stahls den Cr-haltigen Modelllegierungen von Gemperle et al. [Gemperle 1992] sehr ähnelt.

Nachdem zunächst in den Co-freien Maraging-Stählen Ti eingesetzt wurde, um das Ausscheidungsverhalten positiv zu beeinflussen, wurden später auch Ti-freie Legierungen hergestellt, da Ti durch die Bildung von Carbiden und Nitriden zur Versprödung des Materials beitrug [Decker 1988]. Zwei spezielle rostfreie Maraging-Stähle auf Ni-Cr-Basis mit den technischen Bezeichnungen N709So und Corrax, deren nominale Zusammensetzungen sich im Wesentlichen dadurch unterscheiden, dass Corrax kein Titan enthält, während bei N709So ein Teil des Al durch Ti ersetzt ist [Höring 2005], weisen nach dem Auslagern bei gleicher Härte von über 50 HRC deutlich unterschiedliche Zähigkeiten auf. Corrax erreicht Schlagbiegewerte von ca. 253 J, die Schlagbiegewerte des N709So liegen mit nur 120 J deutlich darun-

ter. Für diese Unterschiede in der Zähigkeit gibt es bis jetzt noch keine Erklärung. Mögliche Ursachen könnten unterschiedliche Korngrößen, unterschiedliche Ausscheidungstypen, vor allem große Ausscheidungen an den Korngrenzen, sowie Restaustenit und Austenit sein, der bei der Wärmebehandlung durch Umwandlung aus dem Martensit entsteht.

Untersuchungen des Einflusses der Martensit-Austenit-Umwandlung auf die mechanischen Eigenschaften bei der Alterung des Maraging-Stahles 18Ni(350) haben gezeigt, dass bei Umwandlung eines begrenzten Teils des Martensits (13%) die Werte für die Fließgrenze des Materials um 36% sinken, aber die Dehnbarkeit verdoppelt wird und die Kerbschlagzähigkeit sich sogar vervierfacht. Nach längeren Auslagerungszeiten nimmt der Austenit-Anteil weiter zu, was zur Versprödung des Materials führt [Viswanathan 2005]. Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an diesem Stahl haben gezeigt, dass der Austenit zunächst lattenförmig an den Korngrenzen auftritt und bei längerer Wärmebehandlung auch plattenförmig in den Martensitkörnern gefunden werden kann [Li 1995].

Die mechanischen Eigenschaften des Maraging-Stahles 18Ni(200) wurden im Zusammenhang mit der Austenit-Rückumwandlung analysiert. Es wurde gezeigt, dass Austenit im Gefüge die Werte für die Gleichmaßdehnung verbessert, ebenso die Fließgrenze erhöht [Pampillo 1972], was im Gegensatz zu den zuvor genannten Ergebnissen von Viswanathan et al. [Viswanathan 2005] steht. Zusätzlich wurde eine Verbesserung der Torsions- und Zugeigenschaften durch den rückumgewandelten Austenit beschrieben [Chait 1974]

Die Untersuchungen am Maraging-Stahl M250 haben gezeigt, dass die Zunahme des Austenit-Anteils während des Alterns zu einem Rückgang der Härte des Stahls führt. Dieser wird zunächst durch die Erhöhung der Härte, verursacht durch die intermetallischen Ausscheidungen, aufgehoben, erst im späteren Stadium der Alterung tritt ein gravierender Härteeinbruch auf [Rajkumar 2007].

3 Experimentelles

Messmethoden

3.1 Die dreidimensionale Atomsonde – 3DAP

Um die gewünschten mikrochemischen Analysen durchführen zu können, bedarf es einer räumlich hochauflösenden, chemisch quantitativen Messmethode. In der vorliegenden Arbeit wurde für diese Analysen eine dreidimensionale Atomsonde (3D atom probe - 3DAP) benutzt. Dieses Verfahren wird im Folgenden kurz beschrieben.

Bei diesem Verfahren werden Proben in Form feinsten Spitzen mit einem Krümmungsradius von etwa 20–50 nm untersucht. Die 3DAP ist eine Weiterentwicklung des analytischen Feldionenmikroskops.

Ein analytisches Feldionenmikroskop ist aus zwei Bestandteilen aufgebaut. Der eine Teil ist ein Feldionenmikroskop (FIM), der andere die so genannte Atomsonde (AS). Ist der Detektor der Atomsonde zweidimensional, können die Atompositionen dreidimensional rekonstruiert werden, und man spricht von einer 3DAP. Die Prinzipien des Feldionenmikroskops und der Atomsonde werden im Folgenden kurz erläutert. Ausführliche Beschreibungen sind bei R. Wagner [Wagner 1982] bzw. M.K. Miller et al. [Miller 1989, Miller 1996] nachzulesen.

3.1.1 Prinzipien der Feldionenmikroskopie

Die Feldionenmikroskopie ermöglicht die stereographische Abbildung der Oberfläche einer sehr feinen Spitze mit sehr hoher Auflösung. Die Spitze muss dazu aus einem leitenden Material bestehen.

Die Abbildung wird über Gasionisation von Bildgasatomen auf einem Leuchtschirm erzielt. Im Einzelnen funktioniert das Verfahren folgendermaßen:

An die Spitze des Materials wird ein hohes elektrisches Feld angelegt. In einer Gasatmosphäre ($10^{-5} - 10^{-6}$ mbar) werden die Atome des ausgewählten Bildgases, zumeist He oder Ne, durch das inhomogene elektrische Feld polarisiert und gelangen zur Spitze. An Orten mit hohen Feldstärken können nun durch den Tunneleffekt Elektronen von den Bildgasatomen auf die Spitze übergehen. Um diese Ionisation zu erreichen, sind Feldstärken von 20–50 V/nm nötig [Wagner 1982, Miller 1996]. Dazu werden bei den verwendeten Krümmungsradien von 20 bis 50 nm an der Spitze Hochspannungen zwischen 5 und 10 kV benötigt. Die positiv ionisierten Gasatome werden durch das Hochspannungsfeld beschleunigt und fliegen radial ent-

lang der elektrischen Feldlinien von der Spitze auf eine Kanalplatte. Diese dient zur Ladungsverstärkung, um die einzelnen Ionen sichtbar zu machen. Auf die Kanalplatte ist ein Leuchtschirm aufgebracht, der die entstandenen Ladungswolken sichtbar macht. Somit erhält man ein stereographisches Abbild der Feldstärkeverteilung auf der Oberfläche der untersuchten Spitze. Diese entspricht annähernd der Projektion der Oberflächenstruktur der Spitzen auf den Schirm. Die Abbildung erfolgt mit atomarer Auflösung. Die Vergrößerung M der projizierten Probenoberfläche ist durch

$$M = \frac{R}{r \cdot \beta}$$

Formel 3.1

definiert. R ist der Abstand zwischen der Spitze und dem Bildschirm, r der Krümmungsradius der Spitze. β ist der Bildkompressionsfaktor. Dieser beschreibt die Abweichung von der stereographischen Projektion und kann die Werte von $1,5 \leq \beta \leq 1,8$ annehmen [Müller 1969]. Mit diesem Verfahren erreicht man Vergrößerungen im Bereich von 10^5 bis 10^7 .

Liegt bei der Abbildung ein Ringmuster vor, so handelt es sich um eine kristalline Struktur. Die Ringmuster sind charakteristisch für die jeweilige Kristallstruktur der Spitze. Die Muster entstehen durch die Ionisation an den Kantenatomen der unterschiedlichen kristallographischen Ebenen, die an der Oberfläche der kugelförmigen Spitze jeweils eine ringförmige Stufe bilden. Um die thermischen Schwingungen der Oberflächenatome zu verringern, ist es notwendig, die Probe auf tiefe Temperaturen unter 100 K abzukühlen. Dadurch ist eine genauere Lokalisation der einzelnen Gitterpunkte möglich, und man erreicht eine atomare Auflösung [Müller 1969]. Bei mehrkomponentigen Legierungen zeigt sich meist keine so ausgeprägte Ringstruktur wie bei reinen Metallen.

Durch weiteres Erhöhen des elektrischen Feldes kann die Verdampfungsfeldstärke für die Atome der Probenspitze überschritten werden. Damit ist es möglich, gezielt Atomlage für Atomlage abzutragen. Dieser physikalische Effekt wird als Feldverdampfung bezeichnet und ist im FIM-Bild dadurch zu erkennen, dass sich die Ringe infolge der Ablösung der Kantenatome zusammenziehen. Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung haben die Phasen verschiedene kritische Verdampfungsfeldstärken F_c . Man kann die elektrische Feldstärke F an der Spitze durch

$$F = \frac{U_{DC}}{k \cdot R}$$

Formel 3.2

bestimmen, wobei U_{DC} die angelegte Spannung, $k = 4...9$ einen Geometriefaktor und R den Krümmungsradius darstellen [Müller 1951].

3.1.2 Das Prinzip der Atomsondenanalyse

Bei der Atomsonde wird der Effekt der Feldverdampfung zur chemischen Charakterisierung des Probenmaterials herangezogen. Man benutzt dazu das Prinzip der Flugzeitmassenspektrometrie. Eine schematische Darstellung des Funktionsprinzips ist in Abbildung 3-1 dargestellt. Die positive Gleichspannung U_{DC} , die an der FIM-Spitze anliegt, wird so gewählt, dass die Verdampfungsfeldstärke des Probenmaterials gerade nicht erreicht wird. Durch die Überlagerung mit einem weiteren elektrischen Feld, welches durch einen negativen Hochspannungspuls U_{puls} an einer Blende vor der Probenspitze hervorgerufen wird, überschreitet man die Verdampfungsfeldstärke für wenige Nanosekunden. Dabei werden Atome von der Oberfläche der Spitze abgelöst, ionisiert und entlang der Feldlinien in Richtung eines Detektors beschleunigt. Die Auslösung des Pulses ist das Startsignal der Zeitmessung. Das Auftreffen eines Ions auf dem Detektor dient als Stoppsignal für die Flugzeitmessung. Aus der Flugstrecke d (*Spitze-Detektor*), der angelegten Gesamtspannung $U_{ges} = U_{DC} + U_{puls}$, der Elementarladung e und der gemessenen Flugzeit t kann das Verhältnis Masse zu Ladung m/n bestimmt werden [Miller 1989]:

$$\frac{m}{n} = \frac{2e \cdot U_{ges} \cdot t^2}{d^2}$$

Formel 3.3

Damit ist eine chemische Analyse möglich.

Bei der dreidimensionalen Atomsonde [Cerezo 1988, Blavette 1993] ist ein Flächendetektor für das Registrieren der feldverdampften Atome verantwortlich. Dieser ermöglicht eine Bestimmung des Auftreffortes und damit auch des Ursprungsortes der Ionen in X- und Y-Richtung senkrecht zur Spitzenachse [Deconihout 1995]. Über die schichtweise Verdampfung der Probenoberfläche ermöglicht diese Methode dann eine dreidimensionale Rekonstruktion des gemessenen Probenvolumens. Ein gleichmäßiges Verdampfen der Probe wird durch die rechnergesteuerte Regelung der Spannung U_{ges} an der Spitze anhand der Verdampfungsrate (Zahl der Ionen / Zahl der Pulse) sichergestellt.

Der 3DAP-Detektor besteht aus einer Kanalplatteneinheit (MCP) zur Ladungsverstärkung und einem 10 cm x 10 cm großen Anodendetektor aus 100 Anoden. Durch das Auftreffen des

Ions auf die erste Kanalplatte wird in dem entsprechenden Kanal eine Elektronenkaskade generiert. Der Spannungsabfall an der Kanalplatte erzeugt das Stoppsignal für die Flugzeitmessung. Die in der MCP entstehende Elektronenwolke trifft dann auf den Detektor. Die Kanalplatteneinheit befindet sich in einem solchen Abstand vom Detektor, dass die Elektronenwolke auf mehrere Anoden trifft. Für die genaue Positionsbestimmung müssen mindestens drei bis vier Anodenfelder überstrichen werden [Blavette 1996]. Die Berechnung des Schwerpunktes der Ladungswolke erfolgt über die Annahme einer kreisrunden Wolke und die Ermittlung der Ladungsanteile der verschiedenen Anoden, welche die Wolke bestreichen. Aufgrund des Abstands zwischen den Röhrchen der MCP können nur 60% aller Ionen mit dem 3DAP-Detektor analysiert werden. Die Rekonstruktion des ursprünglichen Atomortes im analysierten Probenvolumen erfolgt über die genaue Bestimmung der Position der Ladungswolke auf dem Detektor mit Kenntnis der Flugbahn. Die laterale Auflösung ist durch die Genauigkeit der Bestimmung des Ladungsschwerpunktes und Abweichungen von der angenommenen Flugbahn begrenzt [Miller 1989]. Aufgrund der nicht exakt bekannten elektrischen Feldverteilung ist die laterale Auflösung auf der Oberfläche der Probe nur mit einer Genauigkeit von etwa 0,5 nm möglich [Miller 1989]. Die Tiefenaufklärung wird durch den Abstand zwischen den Atomebenen bestimmt und liegt bei 0,2 nm [Deconihout 1995]. Die analysierte Fläche des Messvolumens ist durch die Detektorgröße und den Abstand zwischen Spitze und Detektor festgelegt. Die laterale Ausdehnung des Analysevolumens kann nur vom Spitzenradius beeinflusst werden.

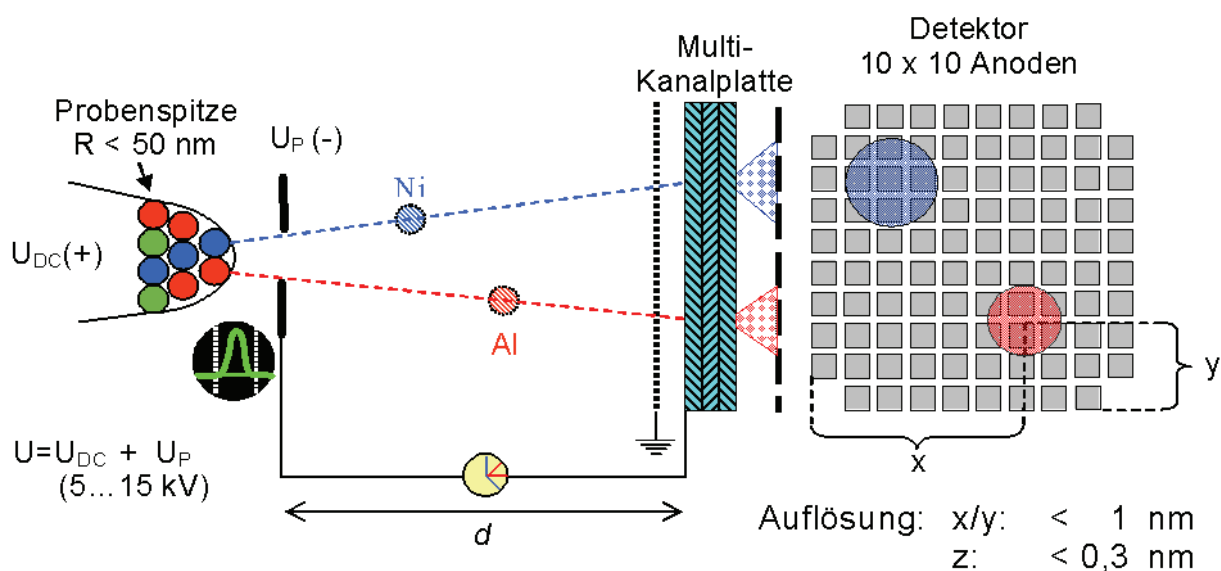


Abbildung 3-1: Funktionsprinzip der 3DAP

3.1.3 Die Probenpräparation

Für die Messmethode ist es notwendig, extrem dünne Proben herzustellen. Für die Messung mit der 3DAP benötigt man Spitzen mit einem Durchmesser von maximal 50-100 nm.

Zunächst wird das zu untersuchende Material in Scheiben von ca. 250 µm Dicke und einer Fläche von ungefähr 1 x 2 cm² geschnitten. Hierzu wird eine Säge mit einer Korund-Trennscheibe benutzt. Ist der Rohling nicht gut zu handhaben, kann er im Vorfeld in einen selbsthärtenden Kunststoff eingebettet werden. Die so erhaltenen Scheiben werden mit einem Harzgemisch, welches bei Temperaturen um 70°C flüssig wird, auf einen Schleifträger mit Borcarbid-Ring aufgeklebt. Die Schleifvorrichtung gewährleistet das planparallele Abschleifen der Probenoberfläche. Nun sind beide Seiten der Probe mit stufenweise ansteigender Körnung des Schleifpapiers von 600 bis 2400 glatt zu schleifen und zu polieren.

Die nun ca. 200 µm dicken Scheiben werden in Kunststoff eingegossen, um sicheren Halt beim weiteren Zersägen zu gewährleisten. Mit einer Diamantdrahtsäge werden nun Stäbchen mit nahezu quadratischem Querschnitt abgetrennt. Danach werden die Stäbchen mit Hilfe von Aceton aus dem Kunststoff herausgelöst. Im Anschluss daran spannt man die Stäbchen einzeln zwischen zwei Plexiglasscheiben ein und entgratet den Rand der Proben durch Abschleifen mit 1200er Körnung. Danach werden die Proben im Plexiglashalter weiter heruntergeschliffen. Durch Drehen der Stäbchen und ständiges Überprüfen ihrer Maße in beiden lateralen Richtungen mittels einer Mikrometerschraube soll der quadratische Querschnitt weiter optimiert werden. Ziel ist es, einen Querschnitt von ungefähr 100 µm x 100 µm zu erhalten. Dann wird das Stäbchen zwischen zwei Stücke Schleifpapier mit 600er Körnung gelegt, und durch Hin- und Herrollen werden die Ecken abgerundet. Die nun nahezu runden Stäbchen werden in Kupferröhrchen eingepresst, wobei darauf zu achten ist, dass die Probe genau gerade nach vorne zeigt.

Die weitere Bearbeitung der Proben erfolgt elektrochemisch. Für den nächsten Schritt wird im Allgemeinen ein Elektrolyt aus 15 % Perchlorsäure und 85 % Eisessig benutzt. In einer Apparatur, wie in Abbildung 3-2 dargestellt, wird die Elektrolyt-Luft-Grenze entlang des unteren Bereiches der Probenspitze auf und ab bewegt. Durch gezielte Spannungspulse im Bereich von 10-25 V wird über einen elektrolytischen Ätzprozess eine längliche Taille erzeugt. Dieses Verfahren macht sich zu Nutze, dass der Materialabtrag an der Grenze zwischen Elektrolyt und Luft am stärksten ist.

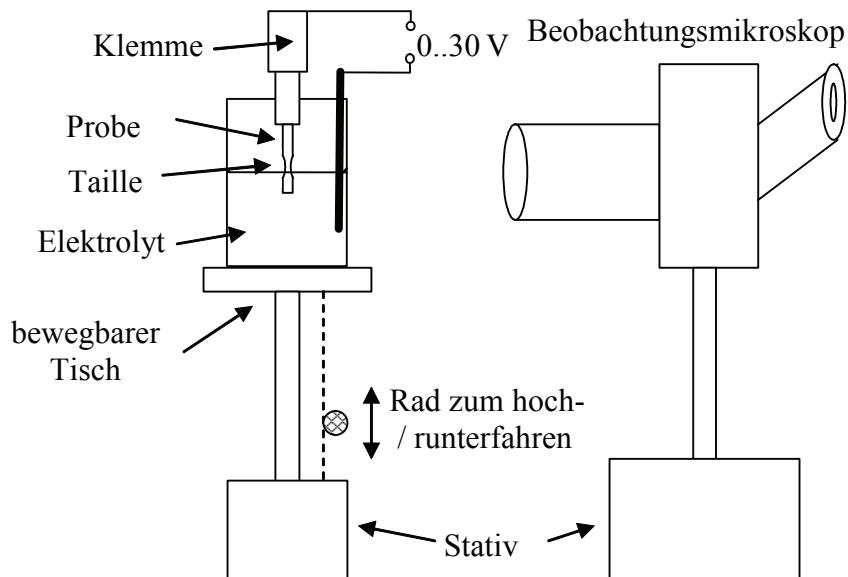


Abbildung 3-2: Elektrolytische Dünnapparatur für den ersten Polierschritt.

Sobald die immer dünner werdende Taille die Probe durchtrennt, kann mit der elektrolytischen Feinpolitur begonnen werden. Dazu wird ein Elektrolyt aus 2 % Perchlorsäure und 98 % Butoxyethanol verwendet. Die dazu verwendete Apparatur ist in Abbildung 3-3 und im Detail in Abbildung 3-4 dargestellt. Der Elektrolyt befindet sich dazu in einer Öse aus Platindraht.

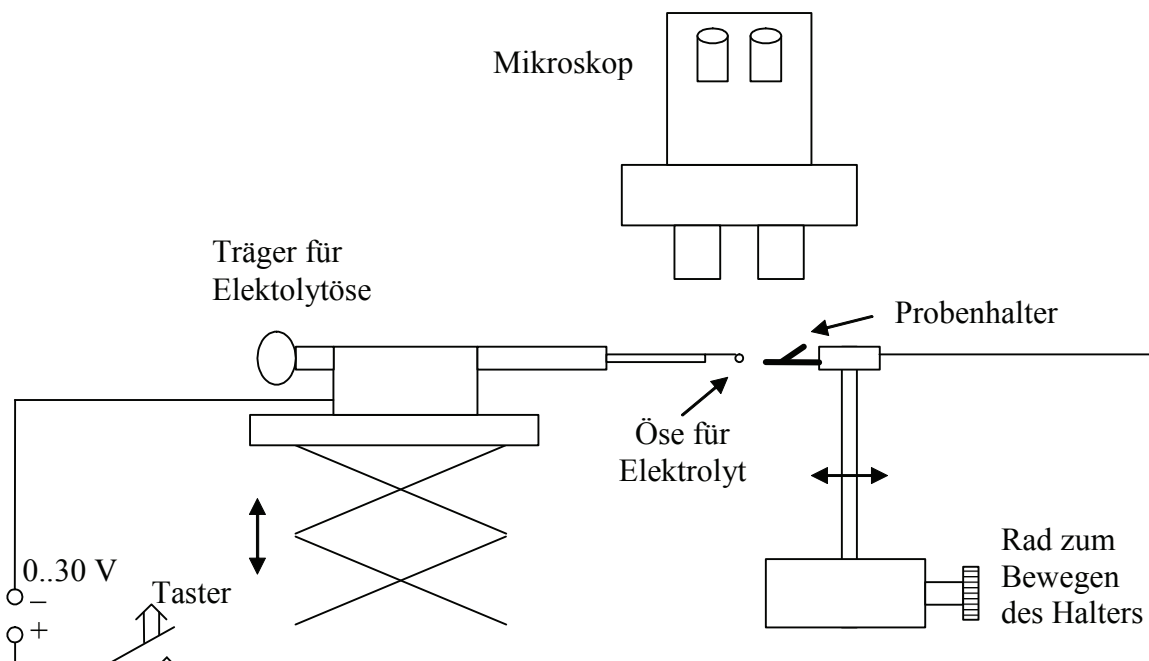


Abbildung 3-3: Skizze der verwendeten Apparatur zur Feinpolitur der 3DAP-Spitzen.

Die Spitze wird durch diesen Tropfen hindurch geführt und nach analoger Verfahrensweise wieder eine Taille gebildet. Die Politur erfolgt durch Hin- und Herbewegen der Probe im Elektrolyttropfen und durch kurze gezielte Spannungspulse im Bereich zwischen 4 und 12 V.

Dabei ist darauf zu achten, dass die Taille sehr dicht am Ende der Spitze liegt, damit nicht der überstehende Rest beim Abbrechen die entstehende feine Spitze verbiegt. Um dieses Risiko weiter zu verringern, wird kurz vor dem Durchtrennen der Taille der ganze vordere Teil der Spitze in den Elektrolyttropfen eingetaucht.

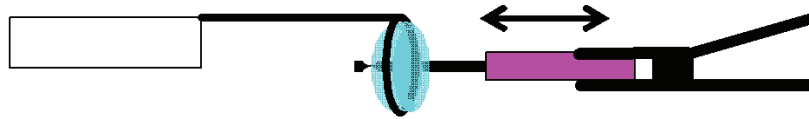


Abbildung 3-4: Schema für die Feinpolitur der 3DAP-Spitzen.

Durch einige kurze Spannungspulse mit 3-4 V lässt sich die Taille durchtrennen. Die entstandene Spitze wird dann sehr vorsichtig in Methanol gereinigt, um zu verhindern, dass Elektrolytreste die Spitze verätzen. Im Anschluss erfolgt eine Kontrolle des Präparationsergebnisses mit dem Transmissionselektronenmikroskop. Um die Probe besser beurteilen zu können, wird sie unter drei verschiedenen Winkeln 0° , 45° und -45° betrachtet. Ist die Probe dünn genug, das heißt, der Durchmesser auf den ersten 500 nm Länge ist kleiner als 150 nm und in allen Winkellagen nahezu gleich, kann die Probe in der 3DAP analysiert werden. Befindet sich im weiteren Verlauf der Probe jedoch eine Stelle, die dünner als 150 nm ist oder eine Kerbe, so besteht die Gefahr, dass die Probe beim Messvorgang an dieser Stelle abbricht. Deswegen ist sie in diesem Fall noch einmal zu überarbeiten. Für solche Korrekturen oder die Neupräparation von bereits gemessenen Proben ist im Allgemeinen nur die Feinpolitur erneut durchzuführen, da die Proben die dafür nötigen Maße besitzen. Eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer verwendbaren Spitze ist in Abbildung 3-5 dargestellt.

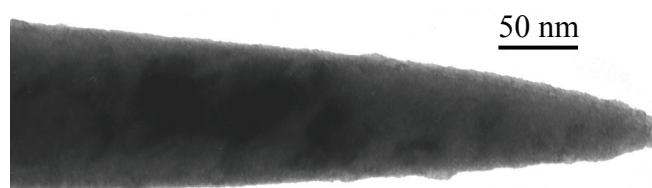


Abbildung 3-5: TEM-HF-Aufnahme einer fertig präparierten Spitze für die 3DAP-Messung

3.1.4 Vorbereitung der 3DAP - Messung

Die fertig präparierten Proben werden dann in spezielle Probenhalter für die 3DAP eingebaut, wobei darauf zu achten ist, dass die Probenspitze 30 mm ab einer Markierung aus dem Halter herausragt, um den gewünschten Abstand von 4mm zwischen Probenspitze und Blende (siehe Abbildung 3-6) zu gewährleisten. Der Probenhalter mit der Probe wird zunächst in eine Schleusenkammer eingesetzt. Nach Erzeugen eines Vorvakuums von ungefähr 10^{-2} mbar in

der Schleusenkammer öffnet man das Ventil zur Aufbewahrungskammer. Mittels einer magnetisch geführten Transportstange wird die Probe in ein Karussell zur Aufbewahrung von bis zu zehn Proben eingeschraubt. Man schließt nun das Ventil, und es wird ein Hochvakuum $< 10^{-8}$ mbar in der Aufbewahrungskammer erzeugt. Damit eventuelle Verschmutzungen von der Probenoberfläche verdampfen, lagert die Probe dort für mindestens 12 Stunden, bevor sie in die Hauptkammer eingebracht wird. Durch die Lagerung mehrerer Proben im Karussell ist es trotzdem möglich, Proben direkt nacheinander zu messen. Nach dieser Lagerfrist kann die Probe mit einer weiteren Transportstange durch ein dann geöffnetes Ventil in die Hauptkammer befördert werden. Dort wird der Probenhalter fest in das Goniometer zur Probenpositionierung eingeschraubt, um guten elektrischen Kontakt zu gewährleisten. Nach dem Verschließen des Ventils wird die Probe um einige Millimeter angehoben, um die Erdgravitation bei den Teilchentrajektorien zu korrigieren. Die Probe wird nun auf 100 K abgekühlt.

3.1.5 Das Entwickeln der Probe

Als Entwickeln der Probe wird der Prozess bezeichnet, der die Probenoberfläche in einen Zustand bringt, der eine möglichst genaue Messung mit der 3DAP ermöglicht. Der undefinierte Zustand der Spitzengeometrie nach der elektrolytischen Politur soll in einen, idealer Weise runden, Zustand überführt werden, um eine gleichmäßige Feldstärke für die Abbildung zu erreichen (siehe Abbildung 3-7). Zusätzlich werden bei diesem Vorgang auch Verunreinigungen durch zum Beispiel Oxide von der Oberfläche entfernt.

Zum Durchführen dieses Vorgangs werden zunächst die beiden Turbomolekularpumpen, die das Vakuum in der Hauptkammer aufrecht halten, durch Schließen zweier Ventile von der Kammer getrennt. Aus einem Gasreservoir wird dann He bis zu einem Druck von 10^{-5} mbar eingelassen. Durch Anlegen der Betriebshochspannung an die Kanalplatte und einer Hochspannung von 2-4 kV, je nach Probendicke, an die Spitze, wird nun, wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, ein FIM-Bild auf dem Leuchtschirm erzeugt. Dieses wird über einen Spiegel auf eine Kamera geleitet. Der schematische Aufbau der Messapparatur bei der Entwicklung der Probe ist in Abbildung 3-6 zu sehen.

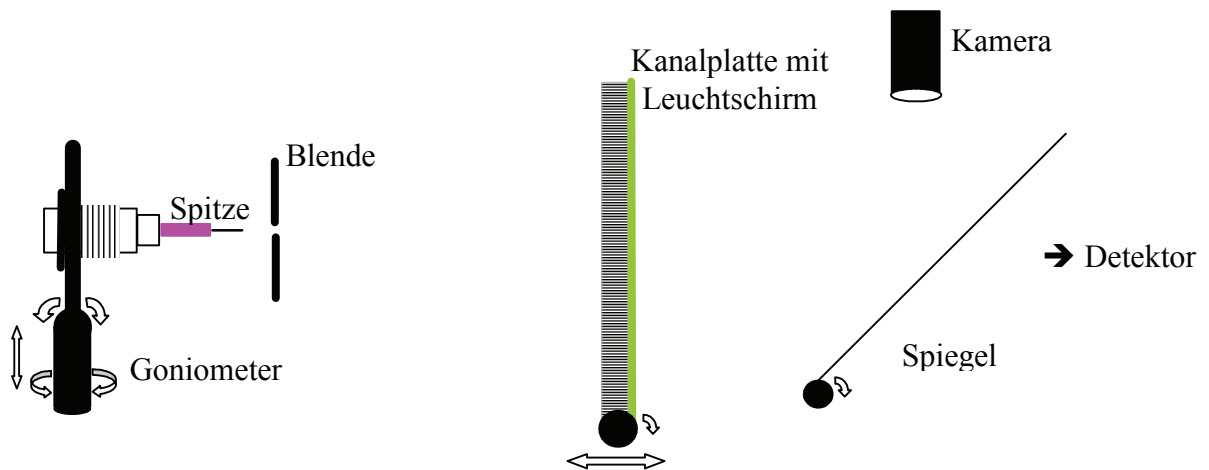


Abbildung 3-6: Schema der Messapparatur beim Entwickeln der Probe.

Am Bildschirm kann man jetzt erkennen, wo auf dem Schirm das Bild entsteht und so die Probe justieren. Durch Vor- und Zurückbewegen der Kanalplatte kann man sehen, ob die Flugbahn der Ionen geradlinig in Richtung des Detektors verläuft. Wenn nötig, muss die Probenposition korrigiert werden. Die Ausrichtung der Probe ist aber nur eine Nebenarbeit beim „Entwickeln“ der Probe.

Um eine saubere Abbildung der Probenspitze zu gewährleisten, muss durch langsames Hochregeln der Hochspannung ein gezieltes Verdampfen von Unebenheiten der Probenoberfläche durchgeführt werden. Ziel dieses Vorganges ist es, die Geometrie der Spitze in eine nahezu runde Form zu bringen.

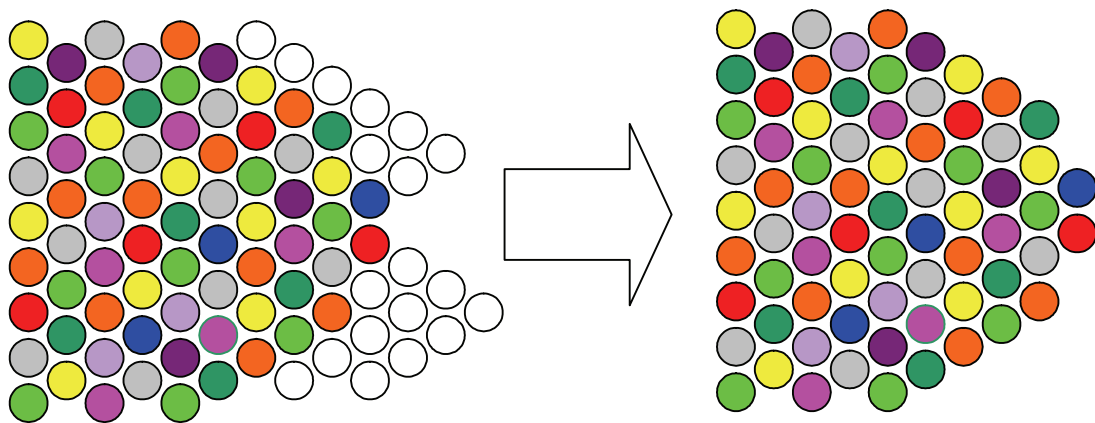


Abbildung 3-7: Prozess der Entwicklung der Spitze.

Eventuelle Doppelspitzen oder Kanten werden so zuerst verdampft, da die Feldstärke an scharfen Kanten höher ist. Den gewünschten Zustand der Spitze kann man an der gleichmäßigen Helligkeit des FIM-Bildes erkennen. Dabei ist darauf zu achten, dass verschiedene Phasen im Material auch verschiedene Helligkeiten erzeugen können.

Hat man nun die optimale Probenposition eingestellt und die bestmögliche Spitzegeometrie erreicht, kann mit dem Messvorgang begonnen werden. Dazu wird wieder ein Hochvakuum $<10^{-8}$ mbar hergestellt. Die Probe wird auf Temperaturen zwischen 40 -70 K abgekühlt.

3.2 Rückstreuungselektronenbeugung - EBSD

Rückstreuungselektronenbeugung (Electron BackScatter Diffraction – EBSD) dient zur Charakterisierung der lokalen kristallographischen Orientierung der Körner an der Oberfläche der vermessenen Probe. Im Rahmen dieser Arbeit wurde EBSD verwendet, um die Mikrostruktur der wärmebehandelten Proben der Legierung *Corrax* abzubilden und den Anteil des im Material enthaltenen Austenits abzuschätzen. Ebenso wurde analysiert, ob und gegebenenfalls wo im Gefüge sich der Austenit bevorzugt befindet. Der verwendete EBSD-Aufbau ist das kommerziell erhältliche Komplettsystem NordlysII von Oxford Instruments HKL mit Channel 5-Auswertungssoftware. Dieser Aufbau wurde in Verbindung mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) mit Feldemissionskathode des Typs Zeiss Leo Gemini 1530 verwendet.

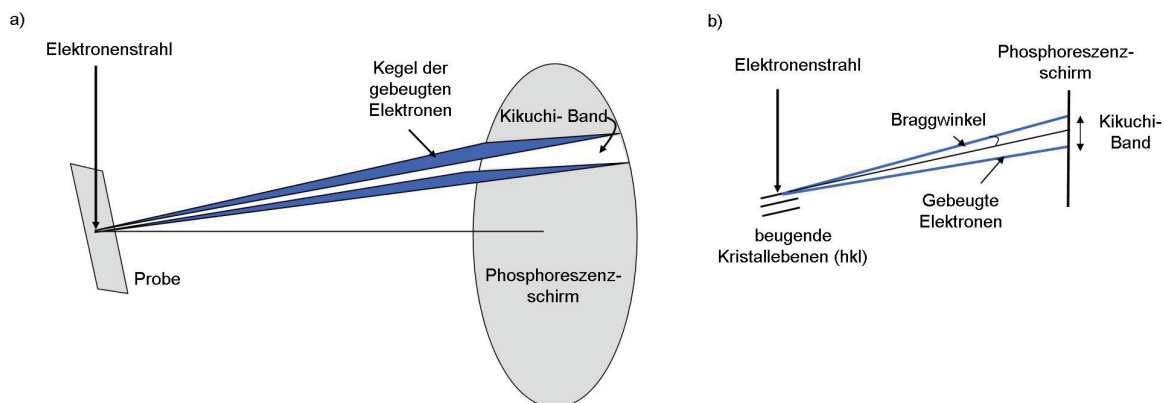


Abbildung 3-8: Entstehung eines Kikuchi-Bands im Beugungsbild auf dem Phosphoreszenzschirm durch Beugung an den Kristallebenen (hkl), (a) dreidimensionaler Ausschnitt, (b) eindimensional von der Seite [EBSD].

Der Elektronenstrahl des REM trifft mit einer Energie von 20 keV (entspricht einer Beschleunigungsspannung von 20 kV) auf die um 70° gekippte Probe, woraufhin verschiedene Wechselwirkungsprozesse des Primärelektronenstrahls mit den Probenatomen stattfinden. Primärelektronen, die an inelastischen Streuprozessen mit geringem Energieverlust beteiligt sind, bilden eine divergente Elektronenquelle in der Nähe der Oberfläche. Ein Teil dieser Elektronen trifft unter Einfallswinkeln auf Gitterebenen des Probenkristallgitters, welche die Bragg-Bedingung $n\lambda=2d\sin(\theta)$ erfüllen. Diese Elektronen werden gebeugt und bilden für jede Ebene, an der Beugung stattfindet, zwei großwinklige Kegel. Die am EBSD-Detektor

ankommenden gebeugten Elektronen erzeugen in der Detektorebene auf einem phosphoreszierenden Schirm das charakteristische EBSD-Beugungsbild. Es besteht aus dem Schnitt der Schirmebene mit dem Bereich erhöhter Elektronenintensität zwischen den Kegeln. Für jede beugende Ebene entsteht ein charakteristisches Band, ein so genanntes Kikuchi-Band. Das Schema für diesen Prozess ist in Abbildung 3-8 dargestellt. Für Probenstellen mit unterschiedlicher Kristallorientierung unterscheiden sich die Positionen der Kikuchi-Bänder. Daher kann über das EBSD-Beugungsbild die Orientierung an der jeweiligen Probenstelle berechnet werden. Ebenso unterscheiden sich die Kikuchi-Bänder verschiedener Kristalltypen, so dass im vorliegenden Fall zwischen kubisch flächenzentriertem (kfz) und kubisch raumzentriertem (krz) Gitter unterschieden werden kann. Die Abbildung des Beugungsbildes auf dem Phosphoreszenzschirm wird mit einer CCD-Kamera aufgenommen und der Datenauswertung zugeführt. Abbildung 3-9 zeigt als Beispiel das EBSD-Beugungsbild von Nickel, wie es von der CCD-Kamera eines EBSD-Detektors aufgenommen wurde [EBSD].

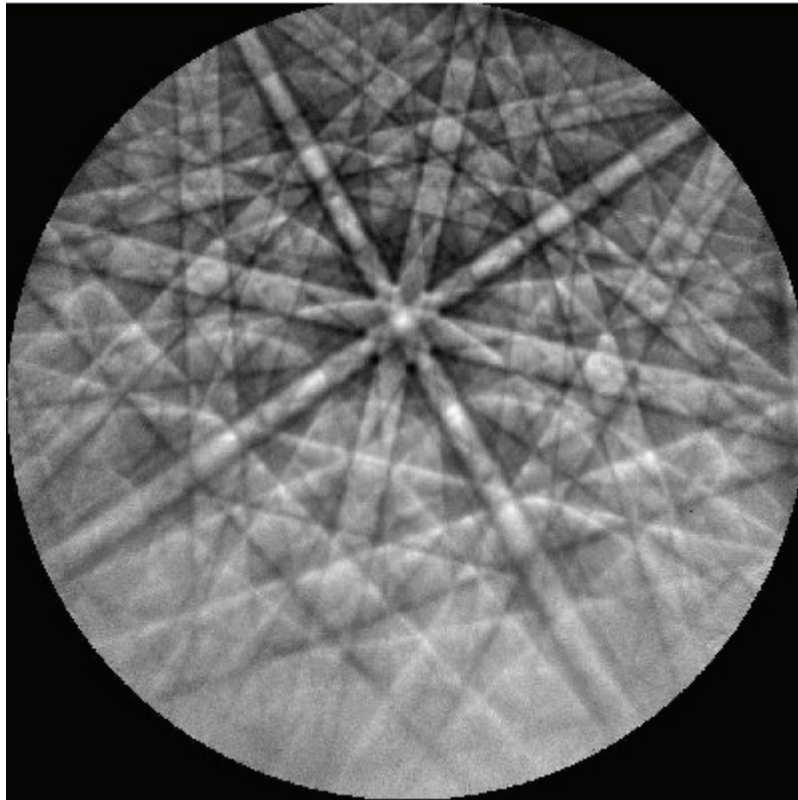


Abbildung 3-9: EBSD-Bild von Ni (bei 20kV) mit Kikuchi-Bändern wie von der CCD-Kamera eines EBSD-Detektors aufgenommen.

Aus diesen Einzelaufnahmen können nun Karten erstellt werden, die in einem bestimmten Raster die Orientierung der Probenoberfläche sowie deren Kristallstruktur wiedergeben.

Die EBSD-Karten in dieser Arbeit wurden mit einem Punkt-zu-Punkt-Abstand von 50 nm aufgenommen, mit einer jeweiligen Aufnahmezeit von 80 ms.

Die Proben für die Untersuchungen mit dem REM wurden zunächst in mehreren Schritten mechanisch poliert, mit Schleifpapier bis zu einer Körnung von 4000 und im Anschluss daran mit einer Diamant-Suspension mit 3µm und 1µm Korngröße. Danach erfolgte eine elektrochemische Politur in einem Elektrolytbad aus 89,4% Ethanol, 9,9% Perchlorsäure und 0,7% Harnstoff bei -15°C mit einer Spannung von 20 V.

3.3 Röntgenbeugung - XRD

Das Prinzip der Röntgenbeugung (X-Ray diffraction – XRD) wird hier nicht näher erläutert, da es sich um ein übliches Standardverfahren im Bereich der Materialwissenschaft handelt. Die XRD-Experimente wurden mit einem Bruker-AXS Pulver Diffraktometer “D8 Advance” durchgeführt. Als Röntgenquelle diente eine Röhre mit Cu-Kα-Strahlung, das Gerät verfügt über einen doppelten Monochromator. Die Röhre wurde mit einer Spannung von 40kV und einem Strom von 30mA betrieben. Die Messung der Spektren erfolgte in einer Schrittweite von 0,02 Grad mit einer Messzeit von 10s und einer Rotation von 2 Umdrehungen pro Schritt. Es wurden jeweils die Röntgenquelle und der Detektor synchron bewegt.

Die Proben für die Röntgenmessung wurden mechanisch poliert mit Schleifpapier bis zu einer Körnung von 4000. Direkt vor der Messung erfolgten eine erneute Politur der Probenoberfläche mit 4000er Schleifpapier und eine Reinigung der Oberfläche mit Ethanol. Diese Prozedur wurde nötig, da eine Vielzahl von zusätzlichen Reflexen in den gemessenen Spektren auftrat, wenn die Proben nach der Politur bereits einige Zeit gelagert wurden.

Die Auswertung der Spektren der XRD-Messungen hinsichtlich des Phasenanteils der kubisch flächenzentrierten Phase erfolgte nach der „Direkten-Vergleichs-Methode“ [Cullity 1978]. Hier erfolgt der Vergleich zweier Peaks unterschiedlicher Phasen, um das Verhältnis der Phasenanteile in der gemessenen Probe zu ermitteln. Für ein zweiphasiges System aus kubisch raumzentrierter (krz) und kubisch flächenzentrierter (kfz) Phase gilt dann folgende Gleichung:

$$\frac{I_{krz}}{I_{kfz}} = \frac{R_{krz} \cdot C_{krz}}{R_{kfz} \cdot C_{kfz}}$$

Formel 3.4

Hierbei ist I die integrale Intensität der gemessenen Linie im Spektrum, C die Konzentration der Phase in der Probe und R der folgende Faktor, der vom Beugungswinkel θ , dem Strukturfaktor F des Gitters, dem Multiplizitäts-Faktor ρ , dem Volumen der Einheitszelle v und dem Temperaturfaktor e^{-2M} abhängt. R ist somit für jede Linie im Spektrum verschieden:

$$R = \frac{1}{V^2} |F|^2 \rho \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2(\theta) \cdot \cos(\theta)} \right) e^{-2M}$$

Formel 3.5

Für die beiden Hauptlinien $(100)_{\text{krz}}$ und $(111)_{\text{kfz}}$ gilt: $2F_{\text{krz}} = F_{\text{kfz}}$ durch die doppelte Anzahl an Atomen in der Einheitszelle des kfz-Gitters und angenommenen ähnlichen atomaren Streufaktoren der Hauptelemente in den gemessenen Legierungen. Für die (100) -Linie gibt es drei mögliche Ebenen, die zu dem Reflex beitragen: $\rho_{100}=3$, für die (111) -Linie sind es 4: $\rho_{111}=4$. Das Volumen der Einheitszelle lässt sich aus den Gitterkonstanten α berechnen, die aus den gemessenen Spektren ermittelt werden können. Der Temperaturfaktor, der auch abhängig von θ ist, soll hier für beide Gittertypen als gleich angesehen werden, da sich die 2θ -Positionen der $(100)_{\text{krz}}$ und $(111)_{\text{kfz}}$ -Linien nur wenig unterscheiden. Mit diesen Annahmen ergibt sich aus Formel 3.4 und Formel 3.5 folgende Gleichung:

$$\frac{C_{\text{krz}}}{C_{\text{kfz}}} = \frac{I_{\text{krz}}}{I_{\text{kfz}}} \cdot \frac{16}{3} \frac{\alpha_{\text{krz}}^6 (1 + \cos^2(2\theta_{\text{kfz}}^{111})) \sin^2(\theta_{\text{krz}}^{100}) \cos(\theta_{\text{krz}}^{100})}{\alpha_{\text{kfz}}^6 (1 + \cos^2(2\theta_{\text{krz}}^{100})) \sin^2(\theta_{\text{kfz}}^{111}) \cos(\theta_{\text{kfz}}^{111})}$$

Formel 3.6

Dieses Verhältnis kann mit den gemessenen Werten berechnet werden. Eine Umstellung mit der Bedingung $C_{\text{kfz}} = 100\% - C_{\text{krz}}$ ergibt dann den gewünschten Phasenanteil.

3.4 Härtemessungen

Die Messungen der Mikrohärtigkeit erfolgten nach dem Vickers-Verfahren. Als Mikrohärtigkeit-Tester wurde ein Paar Physica MHT-10 verwendet. Es wurde mit einer Last von 2N und eine Haltezeit von 15s gemessen. Es wurden für jede Probe mindestens 10 Messpunkte aufgenommen.

3.5 Transmissionselektronenmikroskopie TEM

Auch das Prinzip der elektronenmikroskopischen Abbildung soll hier nicht näher erläutert werden, es wurden nur übliche Verfahren wie Hell- und Dunkelfeldabbildung sowie Elektronenbeugung verwendet. Die hier verwendeten Transmissionselektronenmikroskope waren ein Philips EM400 mit Wolframkathode und einer Beschleunigungsspannung von 100kV zum Betrachten der Spitzen für die 3DAP sowie ein Philips CM30 mit LaB₆ – Kathode und einer Beschleunigungsspannung von 300kV. Letzteres war zusätzlich ausgestattet mit einem EDX-Detektor der Firma EDAX zum Analysieren der charakteristischen Röntgenstrahlung des vom

Elektronenstrahl beeinflussten Probenbereiches. Diese charakteristische Röntgenstrahlung lässt Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung dieses Probenbereiches zu.

Die Proben für die TEM-Untersuchungen wurden mittels Dünnschliffverfahren hergestellt. Dazu wurde ein 1x1 mm² großes Probenstück auf 10µm heruntergeschliffen und auf einen Mo- bzw. Ti-Ring geklebt. Diese Proben wurden dann solange in einer Ionendünnapparatur mit Ar-Ionen beschossen, bis sie elektronentransparent waren. Diese Probenpräparation war nötig, da es sich um ferromagnetische Proben handelt, die umso mehr den Elektronenstrahl des Mikroskops beeinflussen, je größer ihr Volumen ist. Mit konventionell elektrochemisch hergestellten Proben wurde der Strahl bei der kristallographischen Orientierung zu stark abgelenkt, was eine Aufnahme von Beugungsbildern in definierten Probenausrichtungen unmöglich machte.

Probenmaterial

3.6 Untersuchte Legierungen

In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Legierungen untersucht. Alle drei Legierungen enthalten Fe, Cr, Ni und Al. Das Verhältnis der atomaren Anteile dieser vier Elemente ist jeweils gleich, d.h. ein Zusatz weiterer Elemente führt zu einer proportionalen Absenkung der Anteile dieser vier Hauptelemente.

3.6.1 Corrax

Bei Corrax handelt es sich um eine kommerziell erhältliche Legierung. Diese wird von der Firma Böhler-Uddeholm hergestellt. Das Material wurde von der Firma über unsere Kooperationspartner in Leoben zur Verfügung gestellt. Die nominelle Zusammensetzung kann Tabelle 3-1 entnommen werden. Das Material lag im lösungsgeglühten Zustand (0,5h bei 850°C) vor.

Element	Fe	Cr	Ni	Al	Mo	Mn	Si	C
Anteil in gew%	74,97	12,12	9,14	1,67	1,38	0,39	0,30	0,03
Anteil in at%	73,46	12,76	8,52	3,39	0,79	0,39	0,58	0,11

Tabelle 3-1: Nominelle Zusammensetzung der Legierung Corrax

3.6.2 PH13-8H1

Angelehnt an die Zusammensetzung der kommerziellen Legierung Corrax wurde eine Modelllegierung erzeugt, die nur deren vier Hauptelemente Fe, Cr, Ni und Al enthält. Die nominelle Zusammensetzung ist in Tabelle 3-2 dargestellt. Die Bezeichnung der Legierung als

PH13-8H1 erfolgte, da es sich um einen ausscheidungsgehärteten (**precipitation hardened**) Stahl handelt, in dem rund 13% Cr und ca. 8% Ni enthalten sind. Die Bezeichnung PH13-8 ist eine übliche Bezeichnung für derartige Stähle. Der Anhang H1 besteht aus dem H als Kürzel der Bezeichnung des Institutes, an dem die Legierung hergestellt wurde (dem Hahn-Meitner-Institut Berlin, später Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie), sowie der 1, da es dort die erste Legierung dieser Art war.

Element	Fe	Cr	Ni	Al
Anteil in gew%	76,57	12,38	9,33	1,71
Anteil in at%	74,86	13,00	8,68	3,45

Tabelle 3-2: Nominelle Zusammensetzung der Legierung PH13-8H1

Die Materialien für die Herstellung der Legierung besaßen folgende Reinheiten: Ni, Al 99.999%, Fe 99.99%) und Cr 99.2%. Das Rohmaterial wurde in einem Induktionsofen unter Argon-Atmosphäre ($2 \cdot 10^{-5}$ mbar, < 15 ppm O₂) aufgeschmolzen. Anschließend wurden die Rohlinge bei 850°C für 0,5h lösungsgeglüht, ebenfalls unter Argon-Atmosphäre, aber bei Normaldruck. Zum Reduzieren der Porosität, welche ein großes Problem für die Stabilität der Proben beim Messen mit der 3DAP darstellt, wurden die Proben kaltgewalzt. Danach erfolgte ein erneutes Lösungsglühen mit identischen Parametern.

3.6.3 PH13-8Cu1.5

Die zweite hergestellte Modelllegierung enthält zusätzlich noch Cu, wobei alle anderen Legierungselemente proportional zu ihrem Gehalt in der Legierung PH13-8H1 reduziert wurden. Die nominelle Zusammensetzung zeigt Tabelle 3-3.

Element	Fe	Cr	Ni	Al	Cu
Anteil in gew%	75,24	12,17	9,17	1,68	1,74
Anteil in at%	73,74	12,81	8,55	3,40	1,50

Tabelle 3-3: Nominelle Zusammensetzung der Legierung PH13-8Cu1.5

Die Bezeichnung der Legierung als PH13-8Cu1.5 erfolgte analog zur Benennung der vorigen Legierung, nur das angehängte Kürzel Cu1.5 spiegelt den Cu-Gehalt der Legierung wieder und nicht den Herstellungsort. Die Herstellung der Legierung erfolgte analog zur Legierung PH13-8H1. Die Reinheit des Cu-Rohmaterials war 99,99%.

3.6.4 Wärmebehandlung der Legierungen

Das thermische Aushärten der Legierungen erfolgte bei 525°C an Luft für unterschiedliche Zeiten: 0,25h, 3h, 10h und 100h. Für einige Untersuchungen wurden auch noch andere Wärmebehandlungszeiten verwendet. Das Abkühlen der Proben nach der Wärmebehandlung erfolgte jeweils an Luft.

4 Ergebnisse

4.1 Rückstreuелеlektronenbeugung

Die Experimente mittels Rückstreuелеlektronenbeugung (EBSD) wurden aus folgenden Gründen an der Legierung Corrax durchgeführt. Zum einen war es mittels normaler Rasterelektronenmikroskopie nicht möglich, kontrastreiche Aufnahmen von der Gefügestruktur zu erstellen. Abbildung 4-1 zeigt eine der am Besten gelungenen Aufnahmen nach Elektropolieren der Probenoberfläche. So sollten mit Hilfe der EBSD-Messungen Aufnahmen der Gefügestruktur angefertigt werden.

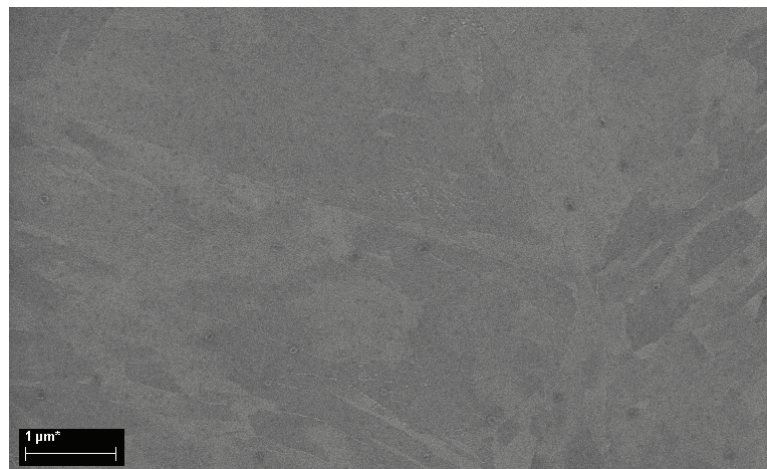


Abbildung 4-1: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer elektropolierten Corrax-Probe nach 10 h bei 525°C

Zum anderen wurden die Messungen durchgeführt, um den Austenit im Gefüge zu identifizieren. Hier war sowohl der Anteil des Austenits im Gefüge von Interesse, als auch die Position der Anlagerung des Austenits sowie dessen Orientierung im Verhältnis zum Nachbarkorn.

Abbildung 4-2 zeigt EBSD-Karten von Proben der Legierung Corrax nach dem Lösungsglühen und für verschieden lange Wärmebehandlungen bei 525°C. Die Darstellung ist so gewählt, dass die Bereiche, denen eine krz-Struktur zugeordnet wurde, grau dargestellt sind. Die Bereiche, in denen eine kfz-Struktur identifiziert wurde, sind gelb hervorgehoben. Schwarz sind die Bereiche, denen keine Struktur zugeordnet werden konnte, z.B. Korngrenzen oder Phasen anderer Struktur, die nicht identifiziert wurden. Da Austenit der einzige bekannte Gefügebestandteil von Corrax mit kfz-Struktur ist, zeigen diese Darstellungen den Austenit-Anteil der Gefüge. Eine Flächenanalyse ergab dann einen Wert für den Flächenanteils des Austenits.

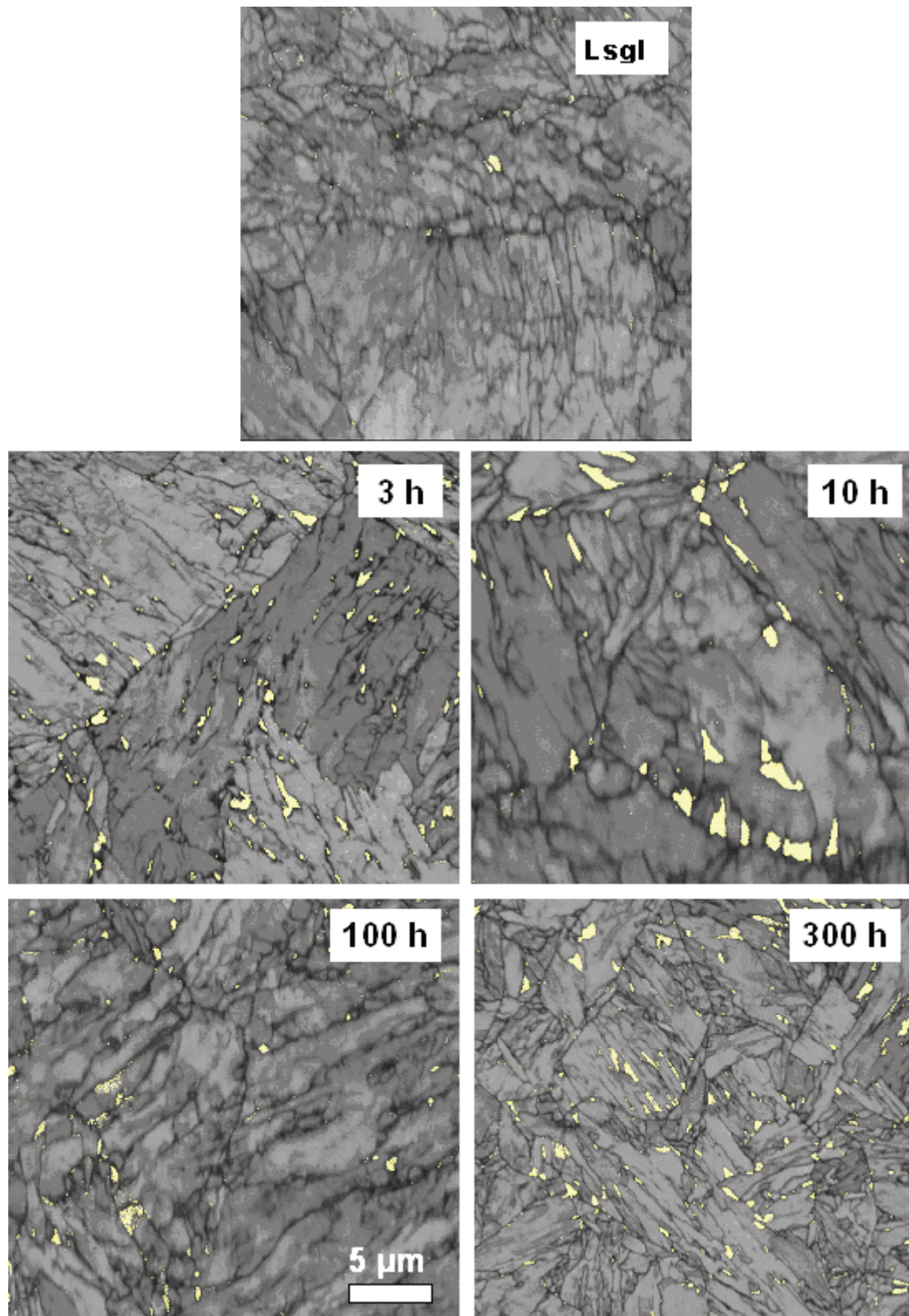


Abbildung 4-2: EBSD-Karten von Proben der Legierung Corrax für verschiedene Wärmebehandlungsdauern. Die Bereiche mit kfz-Struktur sind gelb hervorgehoben, schwarz dargestellt sind Bereiche, denen keine Struktur zugeordnet werden konnte. Grau sind die Bereiche mit krz-Struktur unterlegt, je heller der Grauton, umso genauer ist die Bestimmung des Gittertyps erfolgt.

Da die Proben aber polykristallin sind und eine sehr kleine Korngröße aufweisen, kann angenommen werden, dass dieser Flächenanteil mit dem Volumenteil gleichzusetzen ist. Die derart berechneten Werte für den Volumenanteil des Austenits in den verschiedenen Proben sind in Tabelle 4-1 aufgelistet. Bereits nach dem Lösungsglühen ist Austenit im Gefüge vorhanden. Der steigt bei der Wärmebehandlung auf ca. 2 Vol.% an, es ist mit längerer Wärmebehandlungszeit keine weitere Zunahme an Austenit zu beobachten. Bei der Größe der Austenitkörner ist kein Zusammenhang mit der Wärmebehandlung zu erkennen.

Wärmebehandlungszeit / h	Volumenanteil Austenit / Vol. %
LG	< 1
3 h	2,1
10 h	1,8
100 h	2,2
300 h	2,0

Tabelle 4-1: Volumenanteil des Austenits, ermittelt mittels Rückstreuелеlektronenbeugung für verschiedene Wärmebehandlungszeiten von Corrax

In Abbildung 4-3 ist, am Beispiel einer 10 h bei 525°C wärmebehandelten Probe von Corrax, zusätzlich zur Information des Gittertyps auch die Orientierung der Körner als Farbcode dargestellt. In a) ist nur die Orientierung der Körner mit kfz-Gitter dargestellt, die krz-Phase erscheint einfarbig dunkelblau. Umgekehrt ist in b) die Orientierung der Körner mit krz-Gitter gezeigt, die kfz-Phase ist hier rotbraun eingefärbt. Somit sind deutlich die verschiedenen Körner innerhalb eines Gittertyps zu sehen. Dies ist wichtig für den Bereich mit krz-Gitter, da hier viele verschieden orientierte Körner nebeneinander liegen. Die Körner mit kfz-Gitter treten einzeln auf. Es ist zu sehen, dass die Körner mit krz-Gitter zumeist länglich sind, mit einer Länge von ca. 10 µm und einer Dicke von einigen µm. Es gibt Bereiche, in denen sich die Orientierung der Körner nur minimal unterscheidet. Die Austenit-Körner treten vornehmlich an Korngrenzen auf, zum Teil auch innerhalb von Körnern mit krz-Gitter. Durch den Vergleich von Abbildung 4-3a) und b) kann man die Lage der Orientierung des kfz-Gitters zur Orientierung des krz-Gitters analysieren. Zum Beispiel ist das rot dargestellte krz-Korn unten rechts in b) 100 orientiert. Das benachbarte kfz-Korn hingegen ist (siehe a)) 011 (grün) orientiert. Durch die Betrachtung verschiedener Körner kann man zusätzliche parallele Richtungen finden, die helfen, die vorliegende Orientierungsbeziehung zu bestimmen.

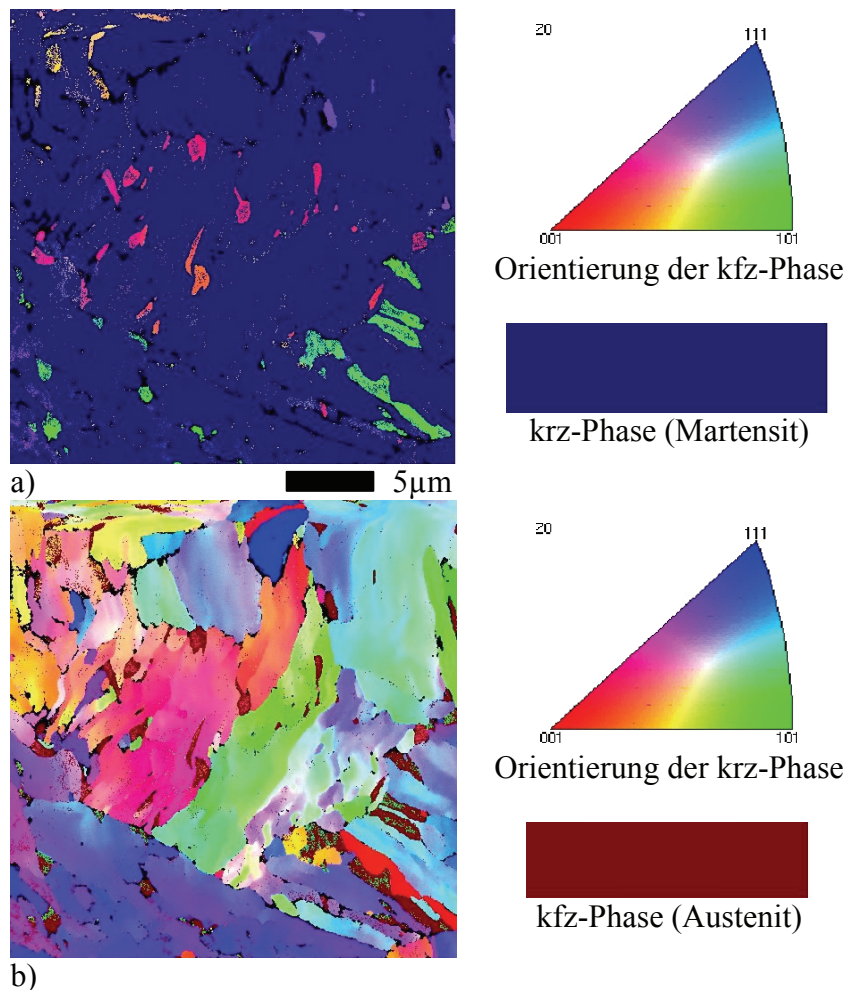


Abbildung 4-3: EBSD-Orientierungs-Karte einer Corrax-Probe nach 10 h bei 525°C. In a) ist die Orientierung der Körner der kfz-Phase durch Farbcodierung dargestellt, die krz-Phase erscheint dunkelblau. Die Orientierung der Körner der krz-Phase ist in b) gezeigt, die kfz-Phase ist hier rotbraun eingefärbt.

4.2 Röntgenbeugungs-Messungen

Die Röntgenmessungen wurden durchgeführt, um Informationen über die im Material enthaltenen Phasen und deren Kristallstruktur zu erlangen. Zusätzlich wurde mit diesen Daten der Gehalt an Austenit in den verschiedenen Maraging-Stählen bestimmt.

Die im Folgenden dargestellten Beugungsspektren sind, um die Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Messungen zu erleichtern, auf eine einheitliche Höhe der krz-100-Linie normiert. Die verschiedenen Messungen sind dann in y-Richtung versetzt übereinander dargestellt. Es fällt bei der Betrachtung der Beugungsspektren auf, dass ein unterschiedliches Verhältnis der Intensitäten innerhalb der jeweiligen Gitter bei verschiedenen Messungen vorliegt. Die Ursache dafür ist eine Texturierung des Materials hervorgerufen durch die Präparation der Proben, speziell das Walzen.

4.2.1 Corrax

Alle Röntgenbeugungsspektren, die an der Legierung Corrax gemessen wurden, zeigen Beugungslinien, die zum einen einem kubisch raumzentrierten (krz) Gitter zuzuordnen sind, zum anderen solche, die zu einer kubisch flächenzentrierten (kfz) Struktur gehören. In Abbildung 4-4 sind die Spektren für alle untersuchten Wärmebehandlungszustände gezeigt. Die aufgetretenen Beugungsreflexe sind jeweils, dem Kristallgitter und der Kristallorientierung entsprechend, indiziert. Anzumerken ist, dass die Beugungsreflexe der kfz-Struktur deutlich geringer ausfallen als die der krz-Struktur, was dem deutlich geringeren Anteil der kfz-Phase am Gefüge zuzuschreiben ist. Die Reflexe der kfz-Struktur sind bereits nach dem Lösungsglühen vorhanden, auch wenn sie in der Abbildung nur schwer zu erkennen sind. Zwischen dem Spektrum des lösungsgeglühten Zustandes und den wärmebehandelten Proben ist eine Verschiebung der Reflexpositionen der krz-Struktur hin zu größeren 2θ -Werten zu beobachten. Deren Position ist jedoch konstant bei allen wärmebehandelten Proben.

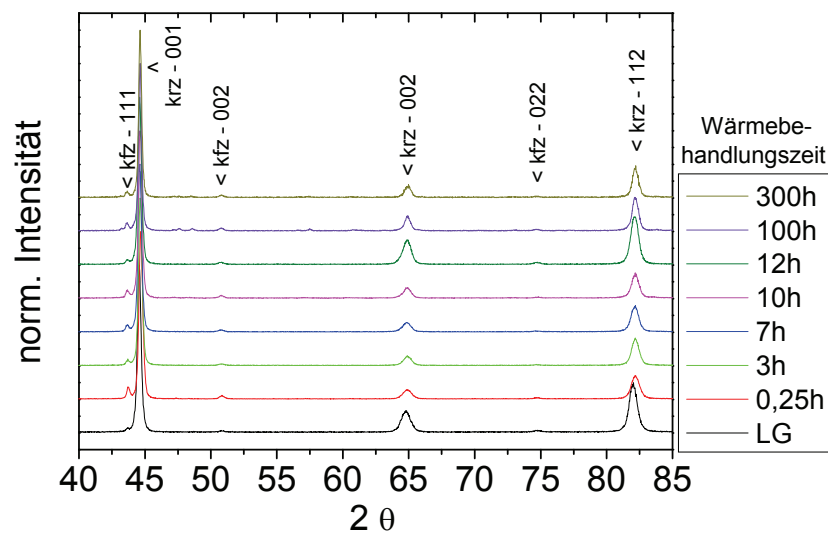


Abbildung 4-4: XRD-Spektren der Legierung Corrax für verschiedene Wärmebehandlungszeiten

Durch den Vergleich der Position der gemessenen Beugungsreflexe mit den simulierten Reflexen einer kfz- bzw. krz-Struktur und der Optimierung des simulierten Gitterparameters mit dem Programm checkcell [CCP14] wurden die Gitterkonstanten für die beiden kubischen Gitter berechnet. Durch die oben beschriebene Verschiebung der Reflexpositionen des krz-Gitters wurden hierfür zwei Gitterkonstanten ermittelt, eine für den lösungsgeglühten Zustand und eine für alle wärmebehandelten Proben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-2 dargestellt.

Gittertyp		Gitterkonstante / Å
krz	LG	2,878
	nach Wärmebehandlung	2,874
kfz		3,591

Tabelle 4-2: Aus den XRD-Spektren ermittelte Gitterkonstanten der verschiedenen Gitter in Corrax

Es ist zu sehen, dass die Gitterkonstante im lösungsgeglühten Zustand um gut 0,1% größer ist als nach erfolgter Wärmebehandlung. Aus den integralen Intensitäten der krz-100- und kfz-111-Reflexe, den Positionen dieser Reflexe sowie den bestimmten Gitterkonstanten wurde nach der in Kapitel 3.3 beschriebenen Methode der Anteil der kfz-Phase im Material bestimmt. Dieser Anteil ist gleichzusetzen mit dem Austenit-Anteil des Stahles, da alle anderen in dieser Legierung gefundenen Phasen eine krz-Struktur besitzen. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 4-3 zu finden. Wegen der Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der integralen Intensitäten, die beim Trennen der zwei sich überlappenden Peaks auftreten können, wurde ein Fehler von 10 % angesetzt.

t _{525°C}	0 h (LG)	0,25 h	3 h	10 h	100 h	300 h
Austenit-Anteil [Vol.%]	0,8±0,1	2,0±0,2	1,6±0,2	1,7±0,2	2,4±0,2	2,1±0,2

Tabelle 4-3: Austenit-Anteil verschiedener Proben von Corrax nach unterschiedlich langer Wärmebehandlung bei 525°C, berechnet aus den Daten der XRD-Messungen.

4.2.2 PH13-8H1

Die Röntgenbeugungsspektren, die an der Legierung PH13-8H1 gemessen wurden, sind in Abbildung 4-5 gezeigt. Die Positionen aller aufgetretenen Beugungsreflexe sind, dem Kristallgitter und der Kristallorientierung entsprechend, beschriftet, nicht jeder Reflex kommt aber in jeder gemessenen Probe vor. Bei den Proben des lösungsgeglühten Zustandes sowie den wärmebehandelten Proben bis einschließlich 3 h sind ausschließlich Beugungslinien zu sehen, die dem kubisch raumzentrierten Gitter zuzuordnen sind. Bei den Proben nach 100 h und 1000 h Wärmebehandlung sind zusätzlich Reflexe zu sehen, die zu einer kubisch flächenzentrierten Struktur gehören. Die Intensität der Beugungsreflexe der kfz-Struktur nimmt mit zunehmender Wärmebehandlungsdauer zu, was einem Anstieg des Anteils der kfz-Phase am Gefüge entspricht. Auch bei dieser Legierung ist eine Verschiebung der Reflexpositionen der krz-Struktur zu größeren 2 θ -Werten, ausgehend vom Spektrum des lösungsgeglühten Zustan-

des, hin zu den wärmebehandelten Proben, zu beobachten. Die Position der Reflexe aller wärmebehandelter Proben ist jedoch konstant.

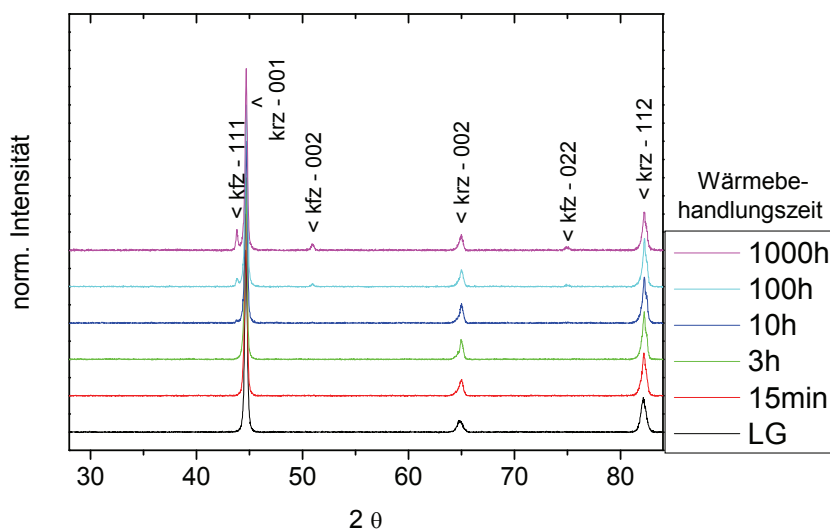


Abbildung 4-5: XRD-Spektren der Legierung PH13-8H1 für verschiedene Wärmebehandlungszeiten

Wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, wurden die Gitterkonstanten für den lösungsgeglühten Zustand und für alle wärmebehandelten Proben des krz-Gitters sowie für das kfz-Gitter ermittelt. Diese sind in Tabelle 4-4 dargestellt. Auch hier ist die Gitterkonstante im lösungsgeglühten Zustand größer (ca. 0,2%) als nach erfolgter Wärmebehandlung.

Gittertyp		Gitterkonstante / Å
krz	LSG	2,875
	nach Wärmebehandlung	2,869
kfz		3,58

Tabelle 4-4: Aus den XRD-Spektren ermittelte Gitterkonstanten der verschiedenen Gitter in PH13-8H1

Der Austenit-Anteil der zwei Proben, die Reflexe der kfz-Struktur zeigen, wurde nach der in Kapitel 3.3 beschriebenen Methode berechnet und ist in Tabelle 4-5 aufgelistet.

Dauer der Wärmebehandlung (525°C)	10 h	100 h	1000 h
Austenit-Anteil [Vol.%]	0,9±0,1	2,3±0,2	6,0±0,6

Tabelle 4-5: Austenit-Anteil zweier Proben von PH13-8H1 nach verschieden langer Wärmebehandlung bei 525°C, berechnet aus den Daten der XRD-Messungen.

4.2.3 PH13-8Cu1.5

Abbildung 4-6 zeigt die Röntgenbeugungsspektren, die an der Legierung PH13-8Cu1.5 aufgenommen wurden. Im Bild sind die Positionen aller auftretenden Beugungsreflexe, auch wenn sie nicht in jeder gemessenen Probe vorkommen, dem Kristallgitter und der Kristallorientierung entsprechend, beschriftet. Auch hier sind bei den Proben des lösungsgeglühten Zustandes und den bis zu 10 h bei 525°C wärmebehandelten Proben ausschließlich Beugungslinien zu erkennen, die dem krz-Gitter zuzuordnen sind. Bei den beiden Proben nach 100 h und 1000 h Wärmebehandlung sind zusätzlich die Reflexe einer kfz-Struktur zu sehen. Wie auch bei der Legierung PH13-8H1 ist ein Anstieg des Anteils der kfz-Phase mit steigender Wärmebehandlungsdauer zu beobachten, indiziert durch die Zunahme der Intensität der Beugungsreflexe der kfz-Struktur. Wie bei beiden zuvor behandelten Legierungen ist eine Verschiebung der Reflexpositionen der krz-Struktur zu beobachten.

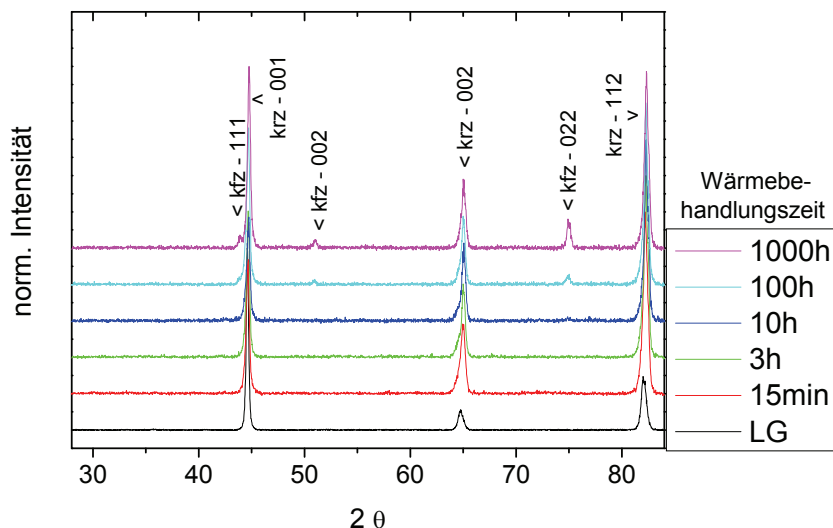


Abbildung 4-6: XRD-Spektren der Legierung PH13-8Cu1.5 für verschiedene Wärmebehandlungszeiten

Diese verschieben sich, ausgehend vom Spektrum des lösungsgeglühten Zustandes zu größeren 2θ -Werten, beim Durchführen der Wärmebehandlung, jedoch ist die Position der Reflexe aller wärmebehandelter Proben konstant. Die Gitterkonstanten des krz-Gitters, je einmal für den lösungsgeglühten Zustand und für die wärmebehandelten Proben, sowie für das kfz-Gitter wurden analog zur Verfahrensweise in Abschnitt 4.2.1 ermittelt. Sie sind in Tabelle 4-6 aufgeführt. Die Gitterkonstante des krz-Gitters ist hier im lösungsgeglühten Zustand ca. 0,3% größer als nach erfolgter Wärmebehandlung.

Gittertyp		Gitterkonstante / Å
krz	LSG	2,876
	nach Wärmebehandlung	2,868
kfz		3,58

Tabelle 4-6: Aus den XRD-Spektren ermittelte Gitterkonstanten der verschiedenen Gitter in PH13-8Cu1.5

Mit Hilfe der in Kapitel 3.3 beschriebenen Methode wurden die Austenit-Anteile der zwei Proben, die Reflexe der kfz-Struktur zeigen, berechnet. Diese Werte sind in Tabelle 4-7 gezeigt.

Dauer der Wärmebehandlung (525°C)	100 h	1000 h
Austenit-Anteil [Vol. %]	1,3±0,1	3,6±0,4

Tabelle 4-7: Austenit-Anteil zweier Proben von PH13-8Cu1.5 nach verschieden langer Wärmebehandlung bei 525°C, berechnet aus den Daten der XRD-Messungen.

4.3 Härtemessungen

4.3.1 Corrax

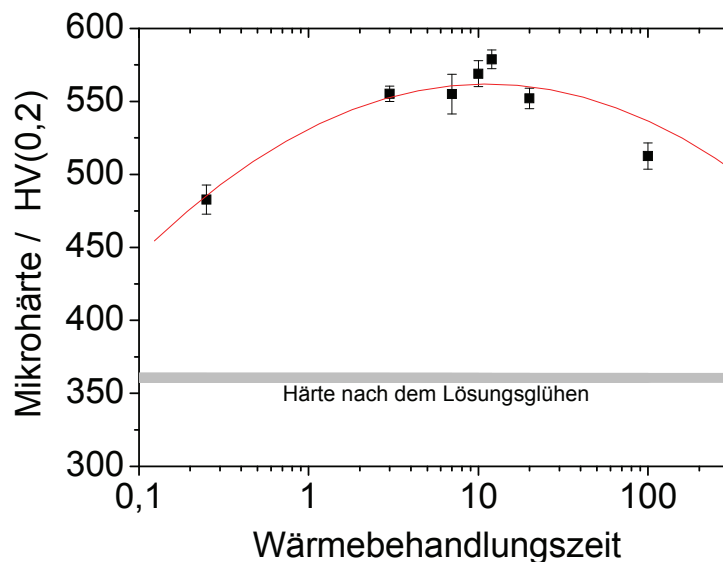


Abbildung 4-7: Mikrohärte nach Vickers, gemessen an der Legierung Corrax für verschiedene Wärmebehandlungszeiten. Die graue Linie entspricht der Härte nach dem Lösungsglühen, die Breite der Linie repräsentiert den Fehler dieses Messwertes.

Die an der Legierung Corrax gemessenen Werte für die Mikrohärte nach Vickers sind in Abbildung 4-7 als Funktion der Wärmebehandlungszeit dargestellt. Legt man die Umrechnung nach DIN 50150 zu Grunde, so ist der gemessene Härtewert für den lösungsgeglühten

Zustand mit (360 ± 5) HV(0,2) etwas höher als die vom Hersteller angegebenen 335 HV (entspricht den 34 HRC aus dem Corrax-Datenblatt [Corrax]). Die Härte der Legierung bei der Wärmebehandlung bei 525°C steigt schnell an. Bereits nach 3 h ist ein Wert von (555 ± 5) HV(0,2) erreicht. Die Maximalhärte von (580 ± 6) HV(0,2) wurde nach 12 h Wärmebehandlung bei 525°C erreicht. Auch dieser Wert liegt über den vom Hersteller angegebenen 533 HV (51 HRC). Der Härtewert bleibt auch nach langer Wärmebehandlung hoch, auch nach 300 h wird noch ein Wert von mehr als 510 HV(0,2) gemessen.

4.3.2 PH13-8H1

Die gemessenen Härtewerte für die Legierung PH13-8H1, aufgetragen über der Wärmebehandlungsdauer, sind in Abbildung 4-8 dargestellt. Der Wert für die Härte nach dem Lösungsglühen liegt mit (308 ± 5) HV(0,2) niedriger als bei Corrax. Gleiches gilt für die Maximalhärte von (533 ± 14) HV(0,2), die, innerhalb der gemessenen Werte, schon nach 0,25 h erreicht ist.

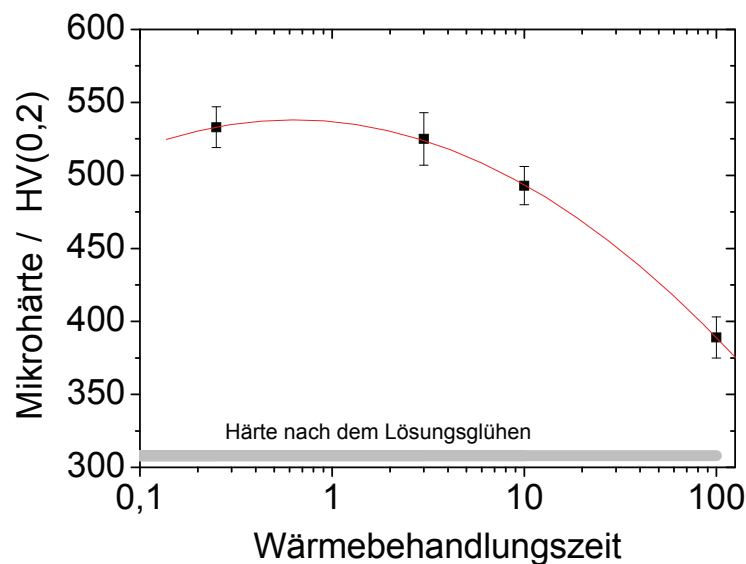


Abbildung 4-8: Mikrohärtigkeit nach Vickers, gemessen an der Legierung PH13-8H1 für verschiedene Wärmebehandlungszeiten. Die graue Linie entspricht der Härte nach dem Lösungsglühen, die Breite der Linie repräsentiert den Fehler dieses Messwertes.

Die Härte geht deutlich schneller zurück als bei Corrax, bereits nach 100 h ist ein Wert erreicht, der mit (389 ± 14) HV(0,2) nur noch geringfügig über der Lösungsglüh-Härte liegt.

4.3.3 PH13-8Cu1.5

Für die Legierung PH13-8Cu1.5 sind die gemessenen Härtewerte als Funktion der Wärmebehandlungszeit in Abbildung 4-9 dargestellt. Der Wert für die Härte nach dem Lösungsglühen liegt mit (324 ± 8) HV(0,2) etwas tiefer als der von Corrax. Die Maximalhärte wurde nach 10 h

gemessen und liegt mit (603 ± 12) HV(0,2) höher als bei Corrax und deutlich höher als bei PH13-8H1.

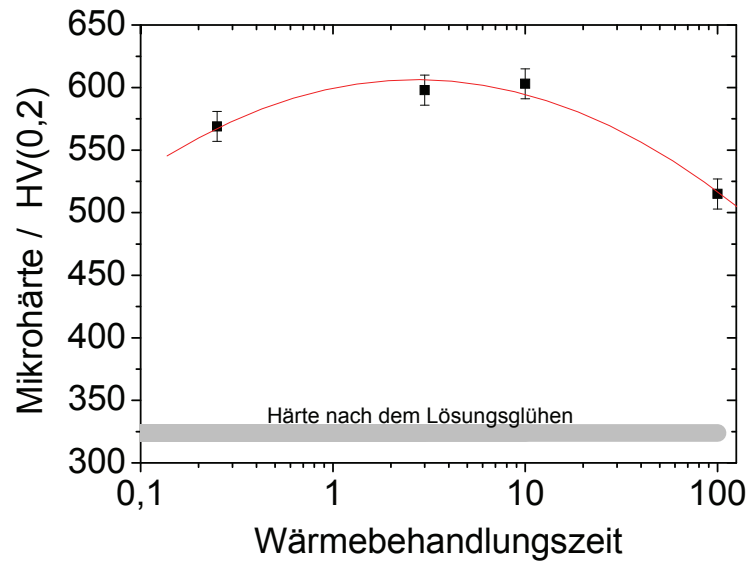


Abbildung 4-9: Mikrohärte nach Vickers, gemessen an der Legierung PH13-8Cu1.5 für verschiedene Wärmebehandlungszeiten. Die graue Linie entspricht der Härte nach dem Lösungsglühen, die Breite der Linie repräsentiert den Fehler dieses Messwertes.

Der Anstieg der Härte erfolgt schnell, bereits nach 0,25 h ist ein Wert von (569 ± 12) HV(0,2) erreicht. Der Härtewert bleibt auch lange auf hohem Niveau, nach 100 h liegt er noch bei (515 ± 12) HV(0,2).

4.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop wurden durchgeführt, um Informationen zu erhalten, um die Kristallstruktur der Ausscheidungen zu bestimmen.

4.4.1 Corrax

Da die Ausscheidungen in den frühen Stadien der Wärmebehandlung sehr klein sind, wird in Abbildung 4-10 als Beispiel für Corrax die Probe nach 100 h bei 525°C gezeigt. Abbildung 4-10a zeigt eine Hellfeld-TEM mit der typische Martensit Lattenstruktur von Maraging Stählen. Die Körner sind 5-7 μm lang und 300-700 nm dick. Abbildung 4-10b zeigt eine Dunkelfeld-TEM-Aufnahme eines Bereiches, der der umrandeten Fläche in Abbildung 4-10a entspricht. Dieses Dunkelfeld-Bild wurde mit dem $[010]$ -Überstrukturefflex aufgenommen. Die Bereiche mit hellem Kontrast sind längliche Ausscheidungen, die ca. 10 nm lang und 3 nm breit sind. Diese Größe entspricht den Werten, die bei 3DAP-Untersuchungen dieser Probe ermittelt wurden [Höring 2005]. Die Ausscheidungen sind alle parallel zur $[020]$ -Richtung orientiert. Das Elektronen-Beugungsbild in Abbildung 4-10c) zeigt die Reflexe der $[020]$ -orientierten kfz-Matrix mit Überstruktur-Reflexen der geordneten B2-Struktur (CsCl-Typ).

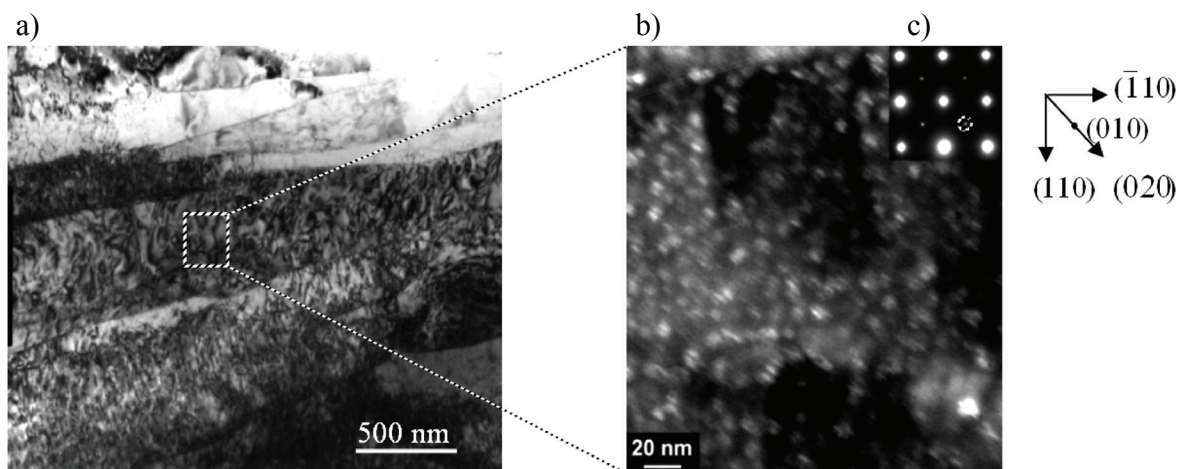


Abbildung 4-10: a) Hellfeld-TEM-Aufnahme einer Corrax-Probe nach 100 h bei 525°C zeigt die typische Martensit Lattenstruktur; b) Dunkelfeld-TEM-Bild, aufgenommen mit dem $[010]$ -Überstrukturefflex, zeigt hell die geordneten Ausscheidungen, alle orientiert parallel zur $[020]$ -Richtung. Das Elektronen-Beugungsbild der $[020]$ -orientierten Matrix in c) zeigt die Überstrukturefflexe der geordneten B2-Struktur.

Die Überstrukturefflexe der geordneten B2-Phase finden sich auch bei Untersuchungen der Proben früherer Wärmebehandlungszustände. Beispielhaft sind in Abbildung 4-11 Elektronen-Beugungsbilder einer Corrax-Probe nach 3 h bei 525°C gezeigt. Es sind verschiedene kristallographische Orientierungen abgebildet, die jeweils die Reflexe der kfz-Struktur, sowie die

Überstrukturreflexe der geordneten B2-Struktur zeigen. Einer der Überstrukturreflexe ist in jedem Bild als Beispiel mit einem gestrichelten Kreis markiert. Zusätzlich gibt es in den Abbildungen b) und c) noch einige schwache Reflexe, die keiner der beiden Strukturen entsprechen. Diese sind immer nahe den Überstrukturreflexen zu finden.

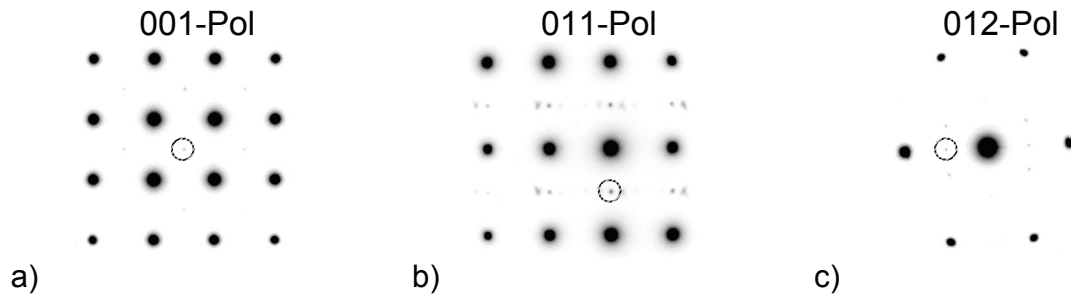


Abbildung 4-11: Elektronen-Beugungsbilder, die an der Legierung Corrax nach 3 h bei 525°C aufgenommen wurden. In den verschiedenen kristallographischen Orientierungen sind zusätzlich zu den Reflexen der krz-Struktur jeweils die Überstrukturreflexe der B2-Struktur zu sehen, beispielhaft markiert mit gestrichelten Kreisen. Des Weiteren sind in der 011- und der-012 Orientierung noch schwache zusätzliche Reflexe zu erkennen.

4.4.2 PH13-8H1

Bei der Cu-freien Modelllegierung ist es trotz der geringen Größe der Ausscheidungen nach 10 h Wärmebehandlung bei 525°C gelungen, sie in einer Dunkelfeldaufnahme sichtbar zu machen. Abbildung 4-12a zeigt zunächst eine Hellfeld-TEM-Aufnahme eines Probenbereiches, der in $\langle 100 \rangle$ -Richtung orientiert wurde. Das Elektronen-Beugungsbild in Abbildung 4-12b) zeigt die Reflexe der krz-Struktur, ergänzt durch die Überstrukturreflexe der geordneten B2-Struktur (CsCl-Typ). Abbildung 4-12c zeigt die Dunkelfeld-TEM-Aufnahme der gleichen Probenstelle. Dieses Dunkelfeld-Bild wurde mit dem markierten $[010]$ -Überstrukturreflex aufgenommen. Es zeigt hell die geordneten Ausscheidungen, die rund bis leicht oval geformt sind. Die Größe beträgt rund 5 nm.

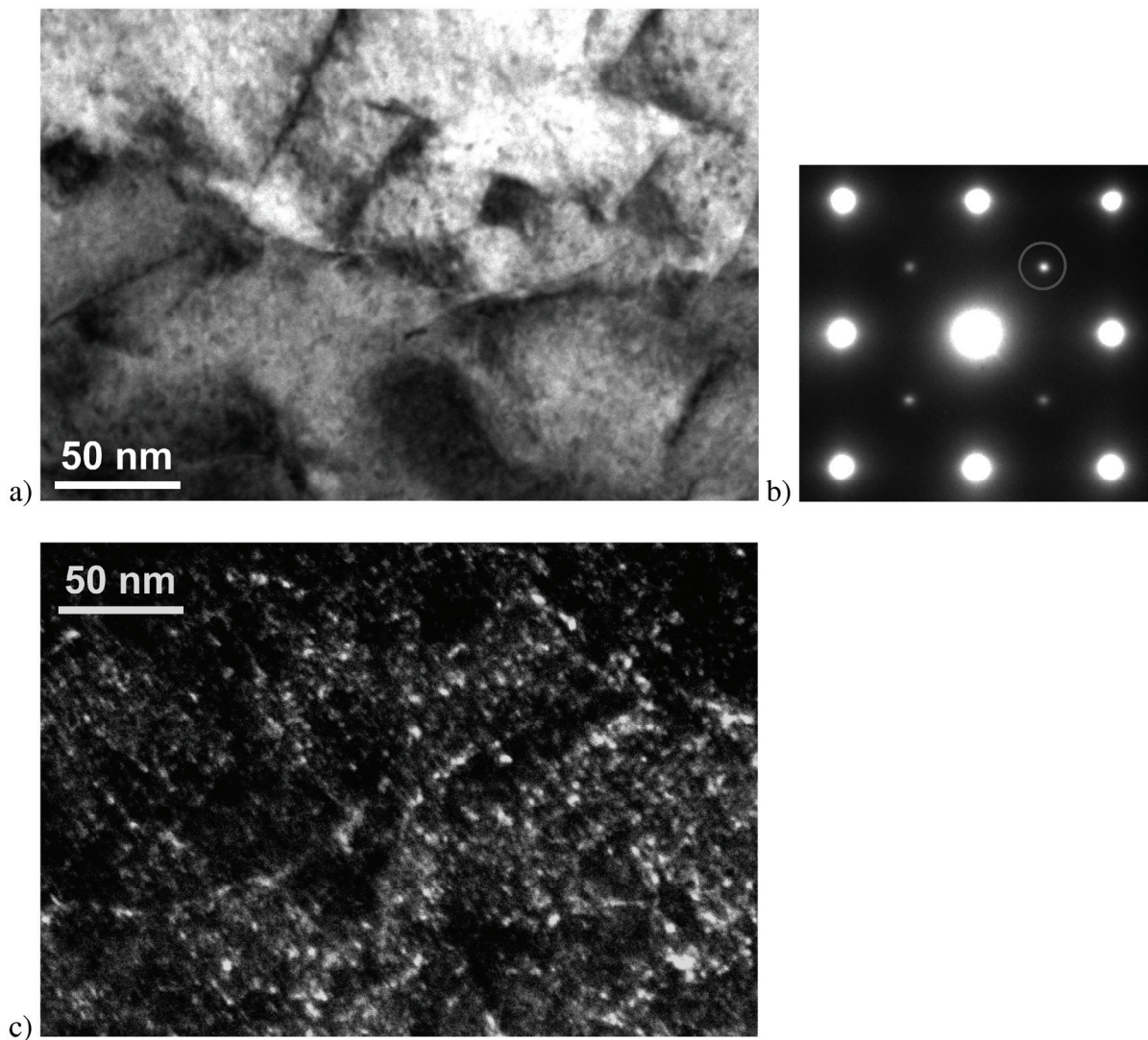


Abbildung 4-12: a) Hellfeld-TEM-Aufnahme der Mikrostruktur einer PH13-8H1 - Probe nach 10 h bei 525°C zeigt ein Korn, welches in $\langle 100 \rangle$ -Richtung orientiert wurde; b) zeigt das korrespondierende Elektronen-Beugungsbild mit den Reflexen der krz-Struktur und den Überstrukturreflexen der geordneten B2-Struktur; c) Dunkelfeld-TEM-Bild, aufgenommen mit dem [010]-Überstrukturreflex (durch Kreis markiert), zeigt hell die geordneten Ausscheidungen.

4.4.3 PH13-8Cu1.5

Aufgrund der Größe der Ausscheidungen in den frühen Stadien der Wärmebehandlung ist es nicht möglich gewesen, die Ausscheidungen von PH13-8Cu1.5 nach 0,25 h oder 3 h Wärmebehandlung bei 525°C abzubilden. Abbildung 4-13 zeigt ein in $\langle 100 \rangle$ -Richtung orientiertes Korn einer PH13-Cu1.5-Probe nach 0,25 h bei 525°C und das korrespondierende Elektronen-Beugungsbild. Es sind die Reflexe der krz-Struktur sowie die Überstruktur-Reflexe der geordneten B2-Struktur zu erkennen.

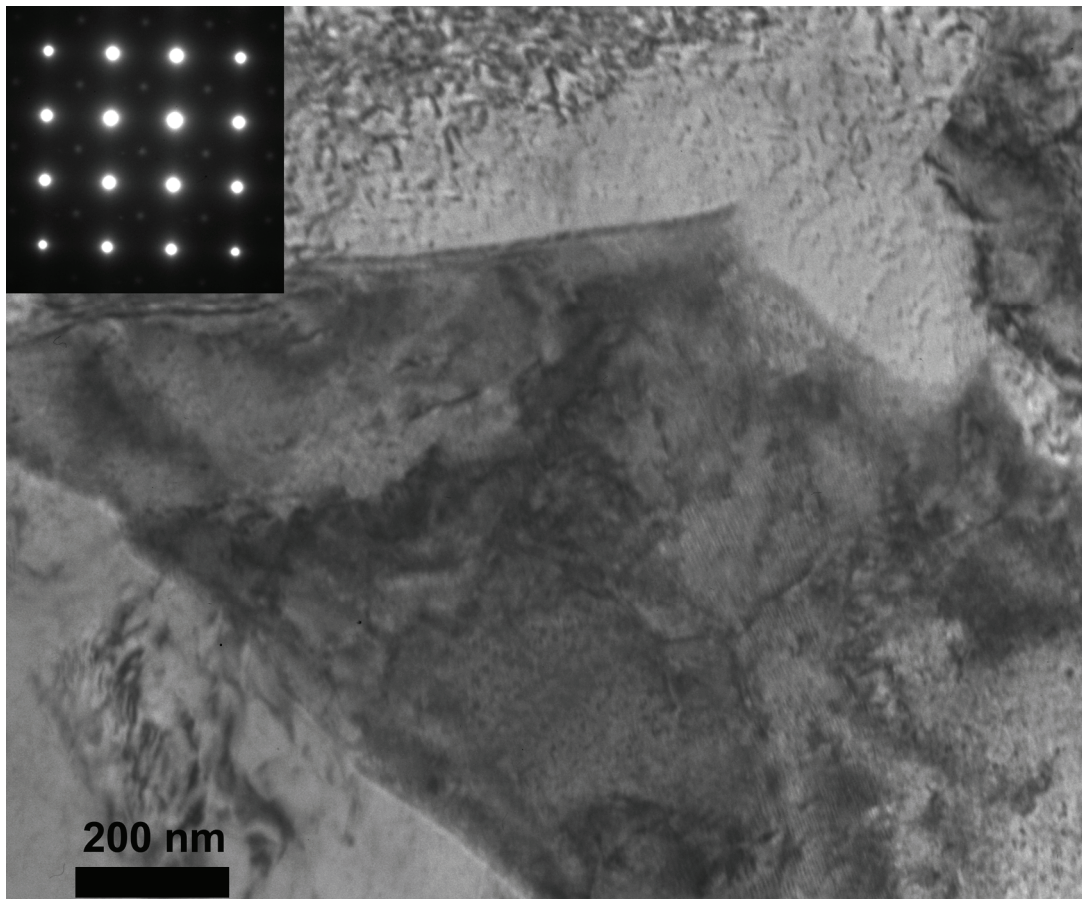


Abbildung 4-13: Hellfeld-TEM-Aufnahme einer PH13-8Cu1.5 - Probe nach 0,25 h bei 525°C zeigt ein Korn, welches in $\langle 100 \rangle$ -Richtung orientiert wurde. Oben links ist das korrespondierende Elektronen-Beugungsbild mit den Reflexen der krz-Struktur und den Überstrukturreflexen der geordneten B2-Struktur gezeigt.

Die Mikrostruktur einer PH13-Cu1.5-Probe nach 3 h bei 525°C mit einem in $\langle 100 \rangle$ -Richtung orientierten Korn zeigt Abbildung 4-14. Das korrespondierende Elektronen-Beugungsbild ist oben rechts dargestellt. Es sind die Reflexe der krz-Struktur sowie die Überstrukturreflexe der geordneten B2-Struktur zu erkennen.

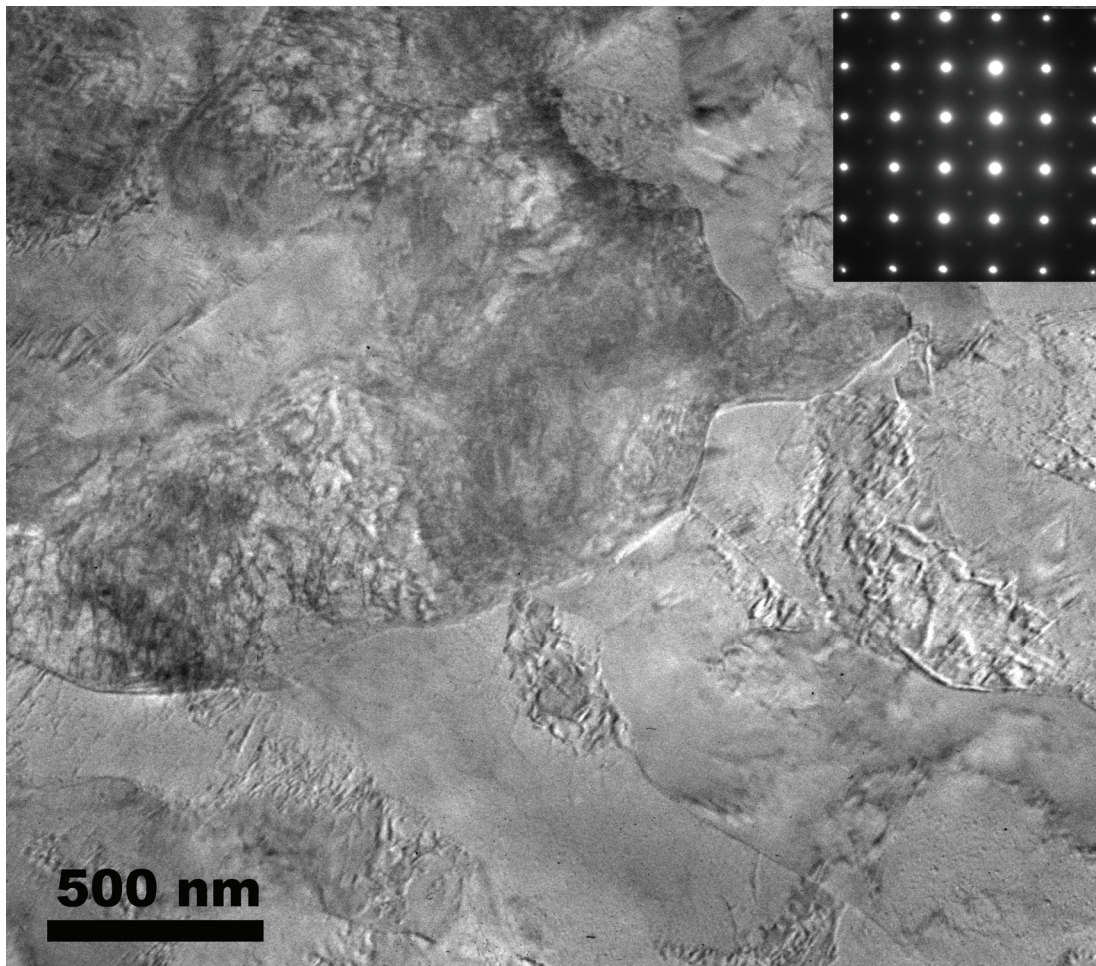


Abbildung 4-14: a) Hellfeld-TEM-Aufnahme zeigt die Mikrostruktur einer PH13-8Cu1.5 - Probe nach 3 h bei 525°C. Oben rechts ist das korrespondierende Elektronen-Beugungsbild mit den Reflexen der krz-Struktur und den Überstrukturreflexen der geordneten B2-Struktur gezeigt.

4.5 Messungen mit der 3DAP

4.5.1 Legierung PH13-8H1 nach dem Lösungsglühen

Die Messung der in Abbildung 4-15 gezeigten Probe des lösungsgeglühten Zustandes von PH13-8H1 wurde mit 3,4-3,7 kV Hochspannung plus 20% Pulsspannung durchgeführt. Der Vergleich der in Tabelle 3-2 aufgeführten nominellen Zusammensetzung und der gemessenen chemischen Zusammensetzung der Probe in Tabelle 4-8 zeigt einen etwas zu geringen Anteil an Eisen und Chrom. Dem steht ein leicht erhöhter Wert von Nickel gegenüber. Man kann aber von einer guten Übereinstimmung sprechen.

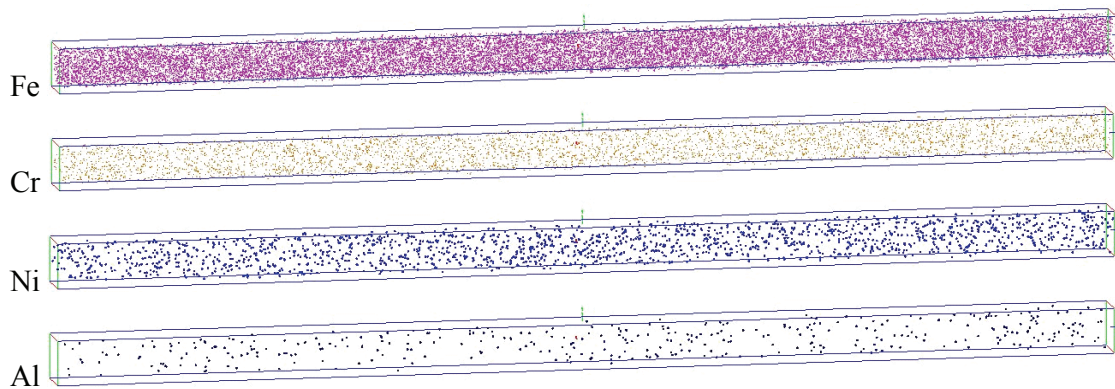


Abbildung 4-15: 3D-Rekonstruktion der Atompositionen von Fe, Cr, Ni und Al einer Probe der Legierung PH13-8H1 nach dem Lösungsglühen ($4 \times 4 \times 87 \text{ nm}^3$)

Die optische Begutachtung der rekonstruierten Atompositionen in Abbildung 4-15 zeigt keine Anzeichen für eine Clusterbildung. Um eine Bestätigung für diesen Eindruck zu bekommen, wurde eine statistische Analyse der Messdaten durchgeführt.

Element	Fe	Cr	Ni	Al
Zusammensetzung [at%]	$74,3 \pm 0,5$	$11,9 \pm 0,4$	$10,3 \pm 0,4$	$3,5 \pm 0,2$

Tabelle 4-8: Gemessene chemische Zusammensetzung der Probe von PH13-8H1 nach dem Lösungsglühen

Die Ergebnisse der hier verwendeten Methode der wellenlängenabhängigen Filterung (wavelength dependent filtering – WDF) [Czubayko 2000, Lazarev 2008] sind in Abbildung 4-16 dargestellt. In dieser Darstellung sind die gemessenen Abweichungen der Konzentrationen der einzelnen Elemente von den jeweiligen Mittelwerten als schwarze Kurven abgebildet. Diese liegen alle innerhalb der Grenzen der statistisch möglichen Konzentrationsfluktuationen, wel-

che rot eingezeichnet sind. Somit belegt diese Analyse, dass die Elemente statistisch gleichverteilt sind.

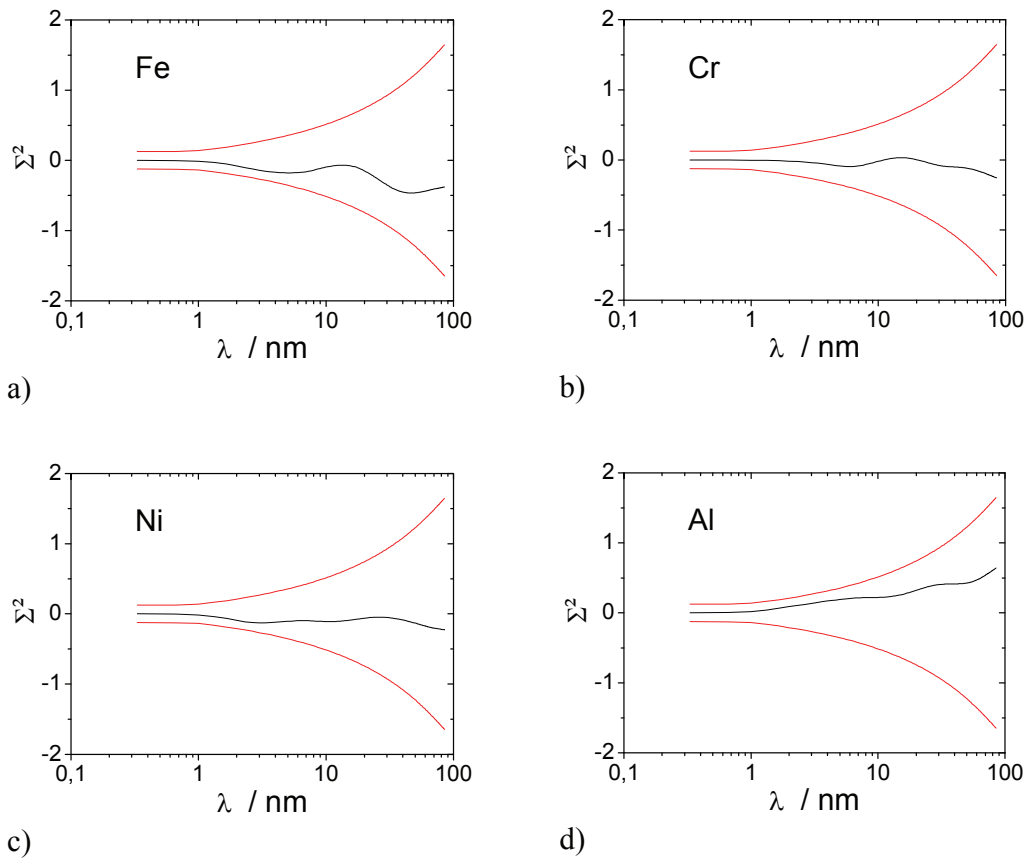


Abbildung 4-16: Statistische Analyse der Verteilung der Atome für die Elemente a) Fe, b) Cr, c) Ni und d) Al mittels WDF-Verfahren. Die gemessenen Abweichungen der Konzentrationen von den jeweiligen Mittelwerten sind als schwarze Kurven dargestellt. Die Grenzen der statistisch möglichen Fluktuationen sind als rote Kurven abgebildet.

4.5.2 Legierung PH13-8H1 nach 0,25 h bei 525°C

Die in Abbildung 4-17 gezeigten Messergebnisse wurden in einem Hochspannungsintervall von 5,0-6,6 kV plus 20% Pulsspannung aufgenommen. Bereits beim Betrachten dieser Ergebnisse ist eine starke Inhomogenität der Verteilung der Elemente zu erkennen. Es sind deutlich Bereiche zu erkennen, welche einen erhöhten Anteil an Nickel und Aluminium aufweisen und in denen gleichzeitig eine Verringerung des Anteils an Eisen und Chrom zu beobachten ist.

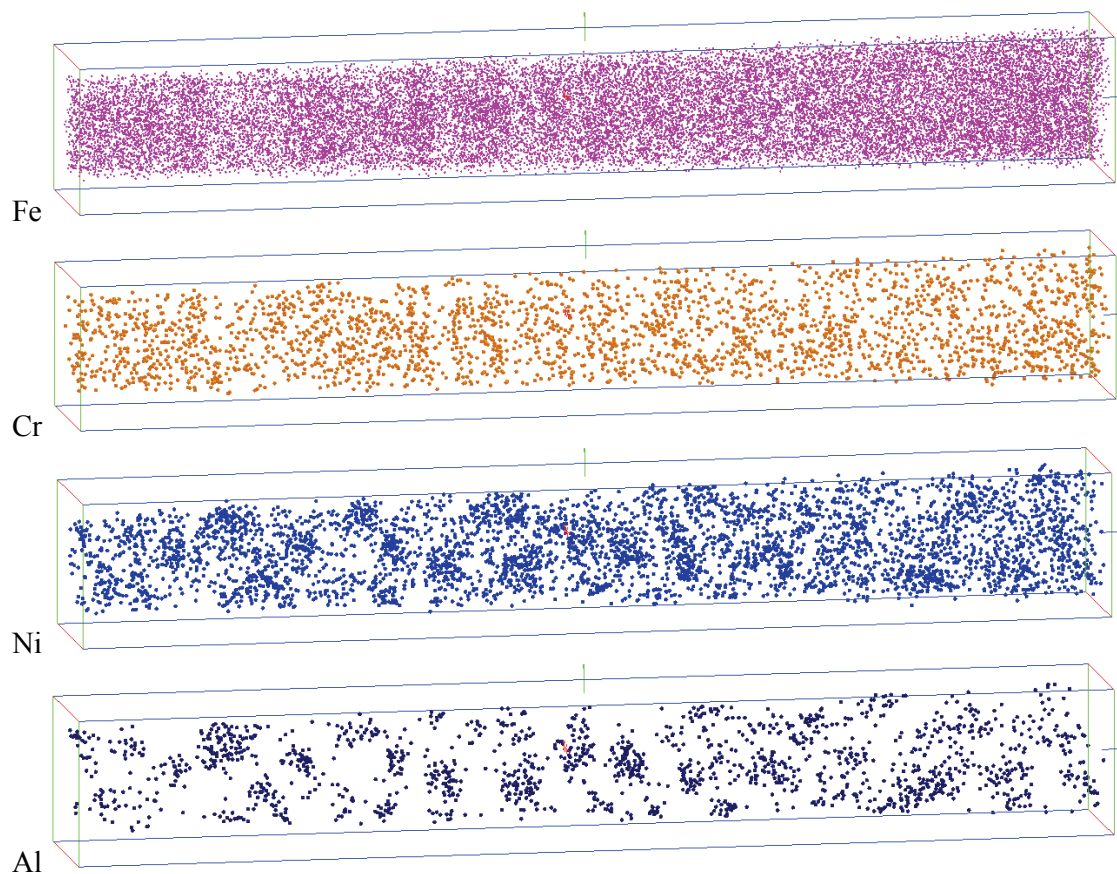


Abbildung 4-17: 3D-Rekonstruktion der Atompositionen von Fe, Cr, Ni und Al einer Probe der Legierung PH13-8H1 nach 0,25h bei 525°C (7x7x50 nm³)

Die Größe der Ni- und Al-reichen Ausscheidungen beträgt ca. 3 nm im Durchmesser, sie sind nahezu sphärisch. Die numerische Dichte der Ausscheidungen im analysierten Bereich ist $(8.5 \pm 2.0) \cdot 10^{24} \text{m}^{-3}$.

Die Gegenüberstellung der nominellen (Tabelle 3-2) und der gemessenen chemischen Zusammensetzung der Probe (Tabelle 4-9) zeigt einen zu hohen Anteil an Eisen und Nickel und einen deutlich zu geringen Anteil an Chrom im gemessenen Teil der Probe. Dieser zu geringe Anteil an Chrom wurde auch bereits bei früheren Untersuchungen an der kommerziellen Legierung Corrax beobachtet [Höring 2005].

Zum Ermitteln der chemischen Zusammensetzung der Matrix, also des Bereiches der Probe, der nicht den Ausscheidungen zugeordnet wird, wurde ein Clustersuch-Algorithmus [Sauvage 2004] verwendet. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Tabelle 4-9 zusammengefasst. Da bei der Konzentrationsbestimmung mittels Clustersuch-Algorithmus immer der Übergangsbereich zwischen Matrix und Ausscheidung mit in die Konzentrationswerte für die Aus-

scheidungszusammensetzung eingerechnet wird, ergeben sich bei den sehr kleinen Ausscheidungen mit dieser Methode zu ungenaue Werte.

Element		Fe	Cr	Ni	Al
Chemische Zusammen- setzung [at%]	Messvolumen	76,1±0,5	8,4±0,3	11,0±0,3	4,5±0,2
	Matrix	80,2±0,5	9,1±0,3	8,9±0,3	1,7±0,2
	Ausscheidungen	47,8±4,9	2,9±1,7	28,7±4,2	20,5±3,7

Tabelle 4-9: Gemessene chemische Zusammensetzung des gesamten gemessenen Volumens, der Matrix und der Ausscheidungen einer Probe von PH13-8H1 nach 0,25 h bei 525°C. Die Zusammensetzung der Ausscheidungen wurde aus den Konzentrations-Tiefenprofilen ermittelt.

Aus diesem Grund wird die Zusammensetzung der Ausscheidungen über ein anderes Verfahren ermittelt. Hierzu werden an verschiedenen Stellen im Messbereich Volumina ausgewählt, welche aus der Matrix durch die Grenzfläche Matrix/Ausscheidung hinein in die Matrix reichen (siehe z.B. Abbildung 4-18a). In diesen Volumina wird schichtweise die Konzentration der einzelnen Elemente ermittelt, wobei die Schichten immer eine konstante Dicke (Schrittweite) besitzen. Diese Konzentrationswerte werden als Konzentrations-Tiefenprofile über der jeweiligen Position im Analysevolumen aufgetragen. Die Profile für eine der analysierten Stellen sind in Abbildung 4-18c-f dargestellt. Die vermerkten Mittelwerte entsprechen im Bereich der Matrix denen aus Tabelle 4-9. Im Bereich der Ausscheidung (grün dargestellt) wurden die Werte durch Mittelwertbildung aus den Daten ermittelt, die aus den Konzentrations-Tiefenprofilen ermittelt wurden. Der dargestellte Fehler von 2σ für die ermittelten Konzentrationsangaben steigt an, je geringer die Anzahl der Atome pro Schicht ist. Um diesen Fehler nicht zu stark anwachsen zu lassen, muss die Schrittweite der Konzentrationsbestimmungen dem Querschnitt des Analysevolumens angepasst werden. In der gezeigten Messung wurde eine Schrittweite von 0,4 nm verwendet.

Die chemische Zusammensetzung der Ausscheidungen wurde als gewichteter Mittelwert der über Konzentrations-Tiefenprofile ermittelten Werte von verschiedenen Ausscheidungen bestimmt und ist in Tabelle 4-9 dargestellt. Als Wichtungsfaktor diente die Anzahl der Atome, die im Analysevolumen dem Bereich der Ausscheidung zugeordnet worden sind.

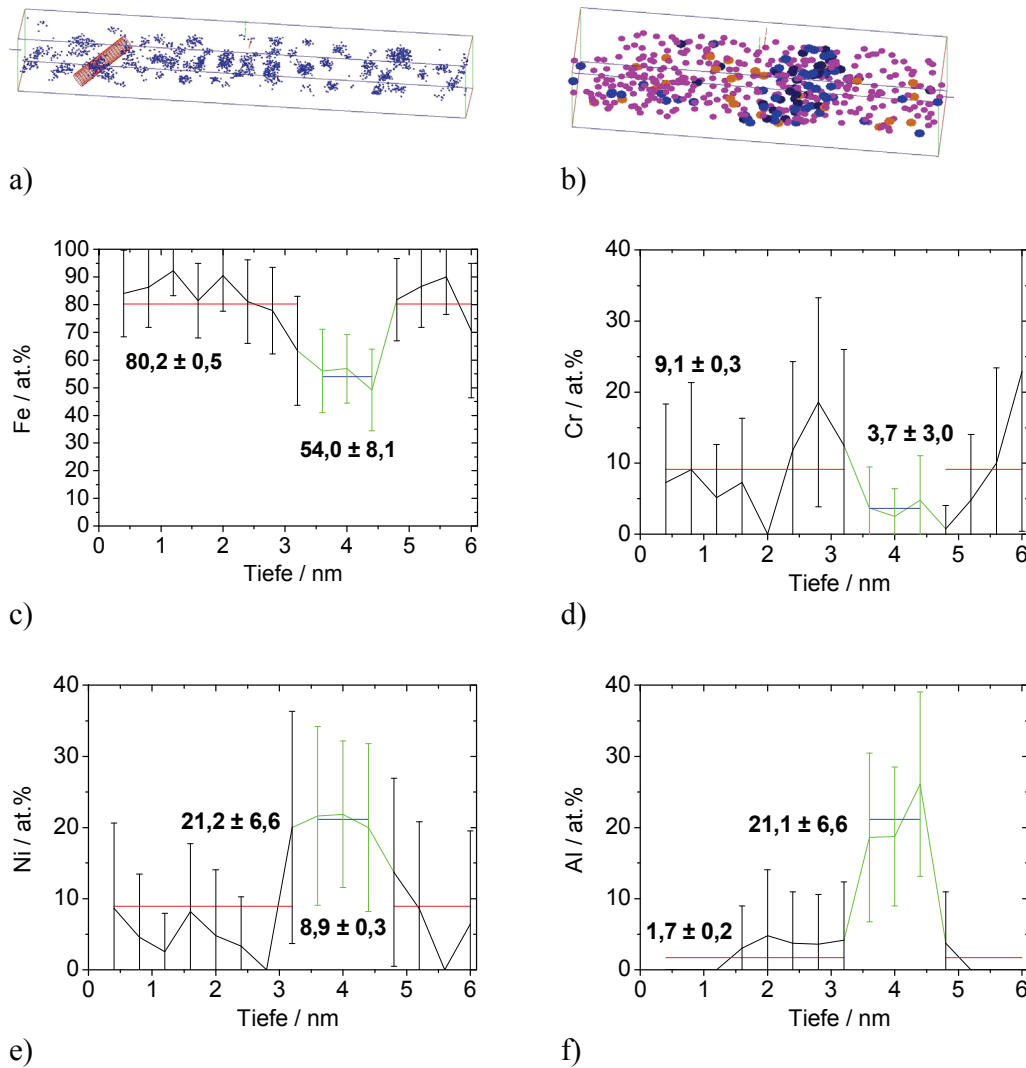


Abbildung 4-18: Konzentrations-Tiefenprofile an einer Ausscheidung der Probe von PH13-8H1 nach 0,25 h bei 525°C. a) zeigt die Position des Analysevolumens, b) dessen beinhaltenen Atome (Farben wie in Abbildung 4-17). Die Tiefenprofile für c) Fe, d) Cr, e) Ni und f) Al sind mit einer Schrittweite von 0,4 nm erstellt worden. Grün ist der Bereich dargestellt, der der Ausscheidung zugeordnet ist. Der Mittelwert für den Matrixbereich wurde über ein anderes, genaueres Verfahren ermittelt.

Aus den ermittelten Konzentrationswerten wurde, wie in Abbildung 4-19 dargestellt, der Volumenanteil ermittelt. Dazu wurde für jedes Element das Koordinatenpaar:

$$x = C_{\text{Ausscheidung}} - C_{\text{Matrix}} \text{ und } y = C_{\text{Alles}} - C_{\text{Matrix}}$$

grafisch aufgetragen und diese Punkte dann durch eine Gerade angenähert. Der Anstieg dieser Geraden entspricht dem Volumenanteil der Ausscheidungen. In die Angabe des Fehlers wurde sowohl der Fehler der Annäherung als auch der der zugrunde liegenden Konzentrationswerte einbezogen. Der so ermittelte Wert für den Volumenanteil liegt bei (13 ± 2) Vol.%.

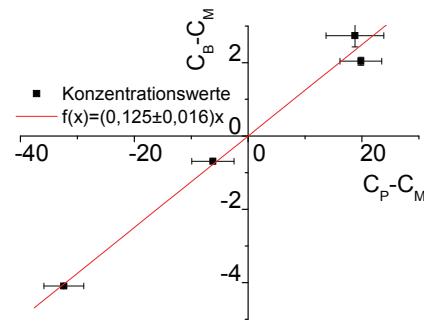


Abbildung 4-19: Grafische Ermittlung des Volumenanteils von (13 ± 2) Vol.% der Ausscheidungen in der Probe von PH13-8H1 nach 0,25 h bei 525°C

4.5.3 Legierung PH13-8H1 nach 3 h bei 525°C

Die 3D-Rekonstruktion der Atompositionen in Abbildung 4-20 zeigt die Daten einer Messung, die in einem Hochspannungsintervall von 5,0-6,9 kV plus 20% Pulsspannung aufgenommen wurde.

Die Gegenüberstellung der nominellen (Tabelle 3-2) und der gemessenen chemischen Zusammensetzung der Probe (Tabelle 4-10) zeigt einen zu hohen Anteil an Nickel und Aluminium sowie einen zu geringen Anteil an Eisen.

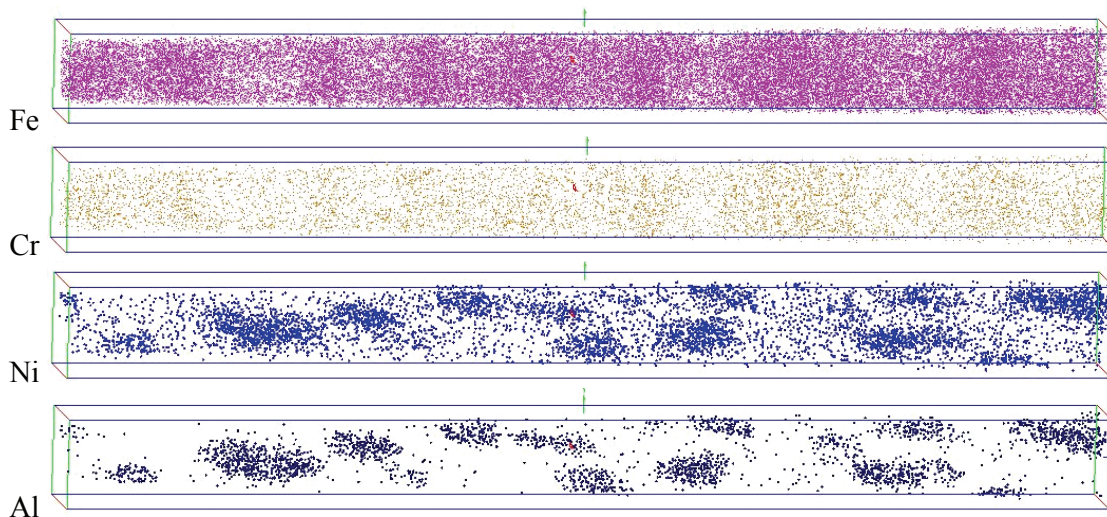


Abbildung 4-20: 3D-Rekonstruktion der Atompositionen von Fe, Cr, Ni und Al einer Probe der Legierung PH13-8H1 nach 3h bei 525°C ($7 \times 7 \times 82 \text{ nm}^3$)

Die Bereiche mit erhöhtem Nickel- und Aluminium-Anteil sind erneut deutlich zu erkennen. Die Form ist nun nicht mehr sphärisch, sondern ellipsoid, bei einem Durchmesser von 3-4 nm und einer Länge von ca. 10 nm.

Element		Fe	Cr	Ni	Al
Chemische Zusammen- setzung [at%]	Messvolumen	72,8±0,3	13,2±0,3	9,6±0,2	4,4±0,2
	Matrix	79,63±0,34	14,82±0,30	4,93±0,19	0,62±0,07
	Ausscheidungen	31,6±2,2	4,1±0,9	35,7±2,2	28,2±2,1

Tabelle 4-10: Gemessene chemische Zusammensetzung des gesamten gemessenen Volumens, der Matrix und der Ausscheidungen einer Probe von PH13-8H1 nach 3 h bei 525°C. Die Zusammensetzung der Ausscheidungen wurde aus den Konzentrations-Tiefenprofilen ermittelt.

Die chemische Zusammensetzung der Matrix in Tabelle 4-10 wurde analog zu der in Abschnitt 4.5.2 beschriebenen Methode ermittelt. Für die Konzentrations-Tiefenprofile in Abbildung 4-21 wurde hier eine Schrittweite von 0,2 nm verwendet, da der Querschnitt des Analysevolumens deutlich größer ist. Dieser größere Querschnitt führt aber auch dazu, dass durch die gekrümmte Grenzfläche zwischen Matrix und Ausscheidung dieser Übergang im Konzentrations-Tiefenprofil verschmiert wird. Der Bereich der Matrix ist grün dargestellt. Die chemische Zusammensetzung mehrerer Ausscheidungen wurde aus Konzentrations-Tiefenprofilen ermittelt. Diese Werte wurden gemittelt mit einer Wichtung, die der Anzahl der den Ausscheidungen zugeordneten Atome im Analysevolumen entsprach. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-10 aufgelistet.

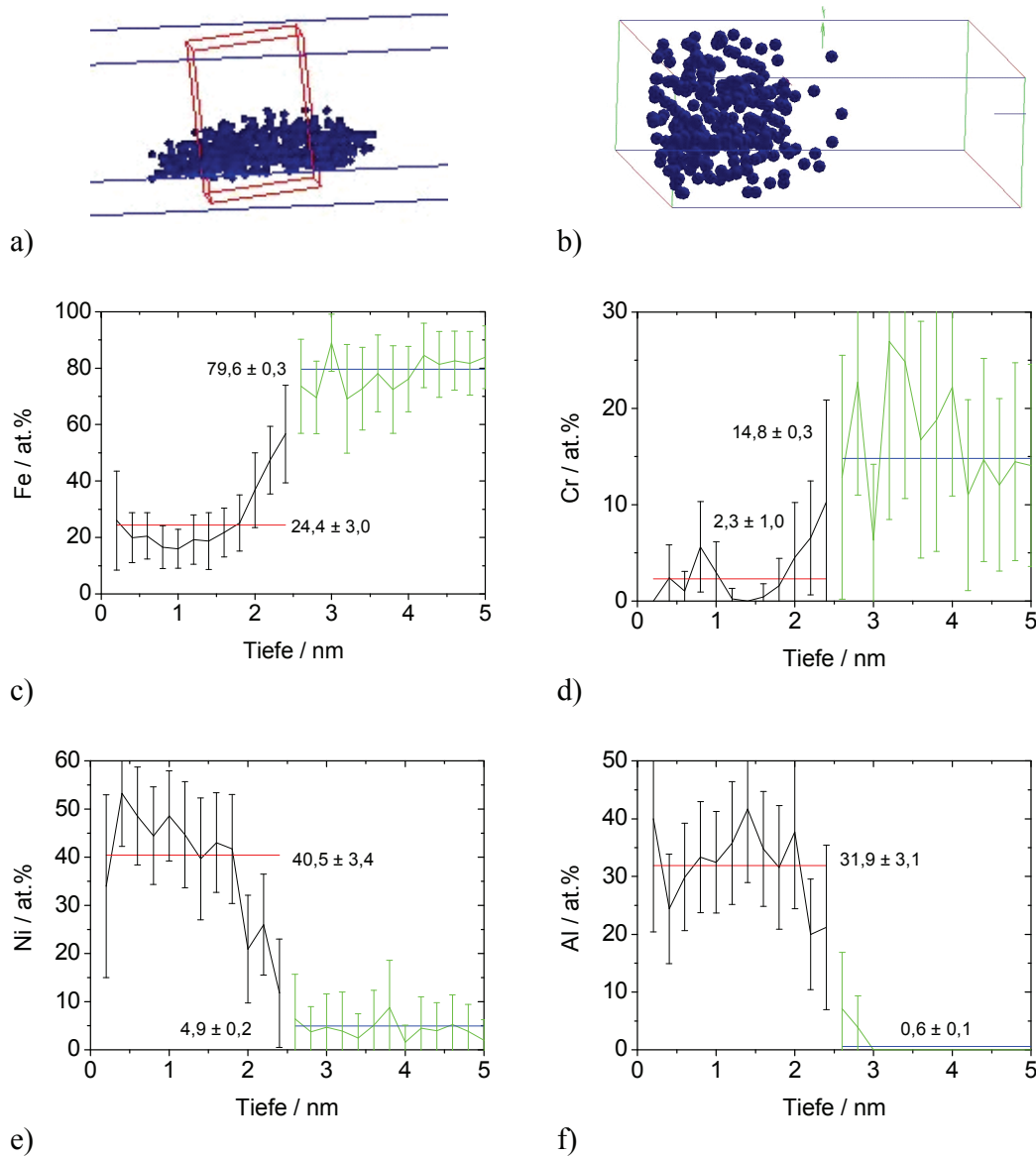


Abbildung 4-21: Konzentrations-Tiefenprofile an einer Ausscheidung der Probe von PH13-8H1 nach 3 h bei 525°C. a) zeigt die Position des Analysevolumens senkrecht zur Längsachse einer Ausscheidung, b) die darin enthaltenen Al-Atome. Die Tiefenprofile für c) Fe, d) Cr, e) Ni und f) Al sind mit einer Schrittweite von 0,2 nm erstellt worden. Der Bereich, der der Matrix zugeordnet ist, ist grün markiert. Die Mittelwerte für die Matrix wurden über den gesamten Matrixbereich ermittelt.

Der Volumenanteil der Ausscheidungen liegt, ermittelt nach dem in Abschnitt 4.5.2 beschriebenen und in Abbildung 4-22 gezeigten Weg, bei (14 ± 1) Vol.%. Der Wert für die numerische Ausscheidungsichte liegt bei $(2,7 \pm 0,5) \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$.

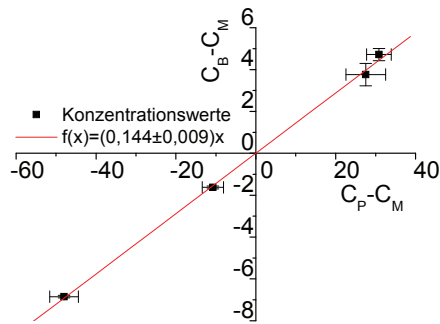


Abbildung 4-22: Grafische Ermittlung des Volumenanteils von (14 ± 1) Vol.% der Ausscheidungen in der Probe von PH13-8H1 nach 3 h bei 525°C

4.5.4 Legierung PH13-8H1 nach 10 h bei 525°C

Die Messung der Probe, deren Ergebnisse in Abbildung 4-23 gezeigt sind, wurde mit einer Hochspannung von 4,6-6,2 kV plus 20 % Pulsspannung durchgeführt. Ein Vergleich der nominellen (Tabelle 3-2) und der gemessenen chemischen Zusammensetzung der Probe (Tabelle 4-11) zeigt einen erhöhten Anteil an Nickel sowie einen zu geringen Anteil an Chrom im Messbereich.

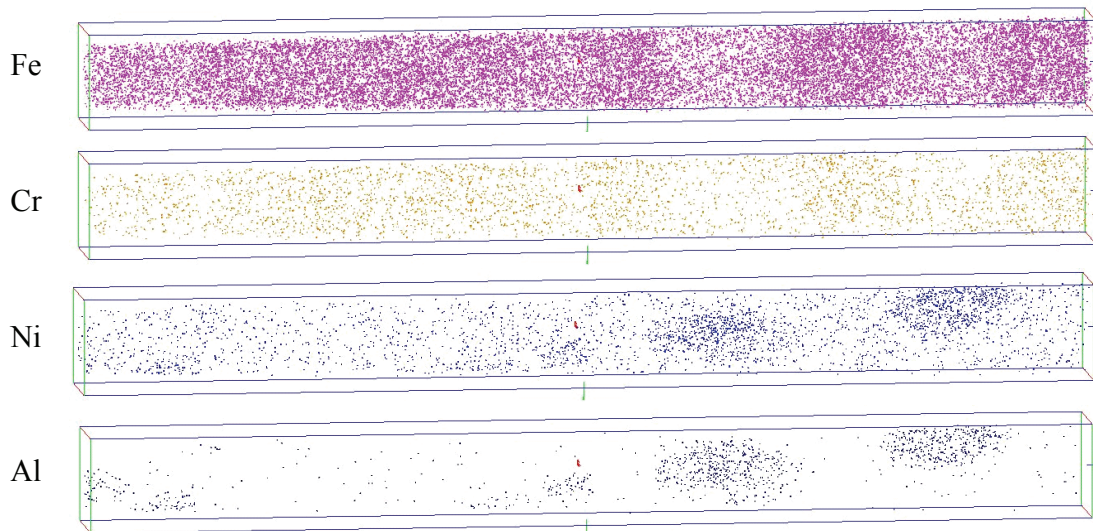


Abbildung 4-23: 3D-Rekonstruktion der Atompositionen von Fe, Cr, Ni und Al einer Probe der Legierung PH13-8H1 nach 10 h bei 525°C ($6 \times 6 \times 66 \text{ nm}^3$)

Das Betrachten der Ergebnisse zeigt Ni- und Al-reiche Bereiche, die in Form (ellipsoid) und Größe ($\varnothing=4$, $l=5\text{-}10\text{nm}$) denen entsprechen, die nach 3 h Wärmebehandlung zu beobachten waren. Die numerische Dichte der Ausscheidungen ist jedoch stark verringert auf $(1,3 \pm 0,4) \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$.

Element		Fe	Cr	Ni	Al
Chemische Zusammen- setzung [at%]	Messvolumen	74,3±0,5	11,9±0,4	10,0±0,3	3,7±0,2
	Matrix	80,5±1,0	13,7±0,9	5,2±0,6	0,6±0,2
	Ausscheidungen	30,9±2,8	2,9±1,0	39,0±2,9	26,1±2,6

Tabelle 4-11: Gemessene chemische Zusammensetzung des gesamten gemessenen Volumens, der Matrix und der Ausscheidungen einer Probe von PH13-8H1 nach 10 h bei 525°C. Die Zusammensetzung der Ausscheidungen wurde aus den Konzentrations-Tiefenprofilen ermittelt.

Analog zu der Methode, die in Abschnitt 4.5.2 beschrieben ist, wurde die chemische Zusammensetzung der Matrix ermittelt, welche in Tabelle 4-11 aufgeführt ist. Die in Abbildung 4-24 dargestellten Konzentrations-Tiefenprofile wurden mit einer Schrittweite von 0,2 nm gebildet, der Bereich der Matrix ist grün dargestellt. Da der Abstand zwischen den Ausscheidungen deutlich größer ist, konnte ein längeres Analysevolumens genutzt werden.

Um die chemische Zusammensetzung der Ausscheidungen zu bestimmen, wurde mittels Konzentrations-Tiefenprofilen an verschiedenen Ausscheidungen deren Zusammensetzung ermittelt. Diese Werte wurden gewichtet gemittelt, wie in den vorausgehenden Abschnitten beschrieben wurde. Die Mittelwerte sind in Tabelle 4-11 aufgelistet.

Der Volumenanteil der Ausscheidungen von (12±1) Vol.%. wurde nach dem in Abschnitt 4.5.2 beschriebenen Weg ermittelt (siehe Abbildung 4-25).

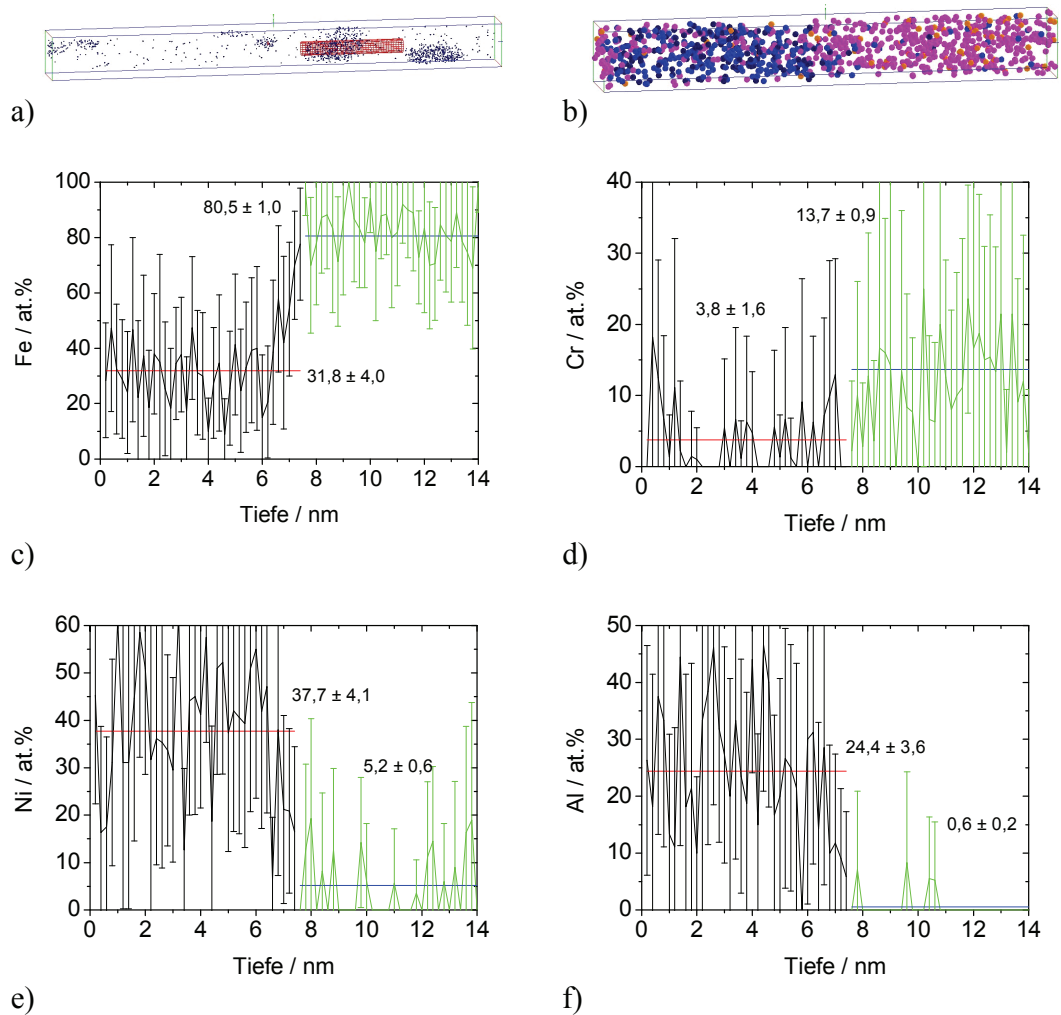


Abbildung 4-24: Konzentrations-Tiefenprofile an einer Ausscheidung der Probe von PH13-8H1 nach 10 h bei 525°C. a) zeigt die Position des Analysevolumens, b) dessen beinhaltenete Atome (Farben wie in Abbildung 4-23). Die Tiefenprofile für c) Fe, d) Cr, e) Ni und f) Al sind mit einer Schrittweite von 0,2 nm erstellt worden. Grün ist der Bereich dargestellt, der der Matrix zugeordnet ist. Der Mittelwert für den Matrixbereich wurde über ein anderes genaueres Verfahren ermittelt.

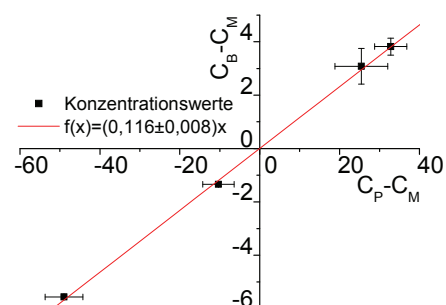


Abbildung 4-25: Grafische Ermittlung des Volumenanteils von (12±1) Vol.% der Ausscheidungen in der Probe von PH13-8H1 nach 10 h bei 525°C

4.5.5 Legierung PH13-8H1 nach 100 h bei 525°C

Die in Abbildung 4-26 gezeigten Messergebnisse wurden in einem Hochspannungsintervall von 4,5-11,0 kV plus 20% Pulsspannung aufgenommen. Die 3D-Rekonstruktionen zeigen Bereiche mit erhöhtem Anteil an Nickel und Aluminium mit einer plattenartigen Form. Die Länge und Breite der Platten überschreitet den Messbereich und kann daher nicht angegeben werden, die Dicke der Platten beträgt 11 nm. Der Zunahme in der Größe der Ausscheidungen steht ein weiteres Absinken der numerischen Ausscheidungsichte gegenüber, diese beträgt nur noch $(0,05 \pm 0,02) \cdot 10^{24} \text{m}^{-3}$.

Beim Vergleich der nominellen (Tabelle 3-2) und der in Tabelle 4-12 aufgeführten gemessenen chemischen Zusammensetzung der Probe ist zu erkennen, dass einem zu geringen Anteil an Chrom eine erhöhte Konzentration aller anderen Legierungselemente gegenübersteht.

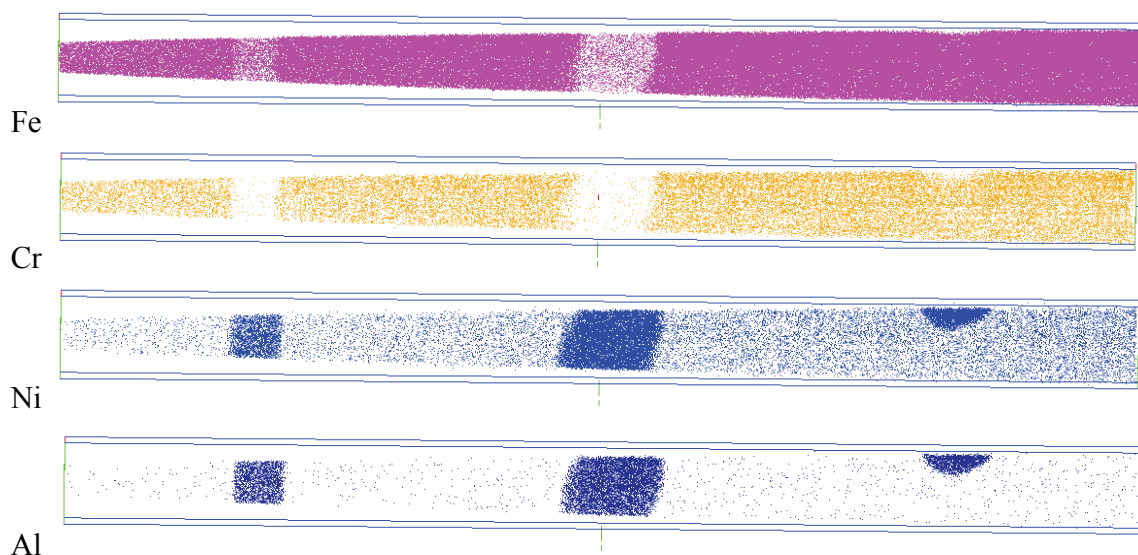


Abbildung 4-26: 3D-Rekonstruktion der Atompositionen von Fe, Cr, Ni und Al einer Probe der Legierung PH13-8H1 nach 100 h bei 525°C (11x11x145 nm³)

Element		Fe	Cr	Ni	Al
Chemische Zusammen- setzung [at%]	Messvolumen	75,30±0,15	10,33±0,11	9,87±0,10	4,48±0,07
	Matrix	83,79±0,29	12,08±0,26	3,82±0,15	0,31±0,04
	Ausscheidungen	30,9±2,8	2,9±1,0	39,0±2,9	26,1±2,6

Tabelle 4-12: Gemessene chemische Zusammensetzung des gesamten gemessenen Volumens, der Matrix und der Ausscheidungen einer Probe von PH13-8H1 nach 100 h bei 525°C. Die Zusammensetzung der Ausscheidungen wurde aus den Konzentrations-Tiefenprofilen ermittelt.

Wie im Abschnitt 4.5.2 beschrieben, wurde die chemische Zusammensetzung der Matrix ermittelt, welche in Tabelle 4-12 aufgeführt ist.

Die in Abbildung 4-27 dargestellten Konzentrations-Tiefenprofile wurden mit einer Schrittweite von 0,2 nm gebildet. Durch die Größe der Ausscheidung sind die Fehler der Konzentrationswerte hier verhältnismäßig gering und durch die nahezu ebene Oberfläche der Platten, ist die Phasengrenze sehr scharf. Der Bereich der Ausscheidungen ist in der Darstellung grün markiert.

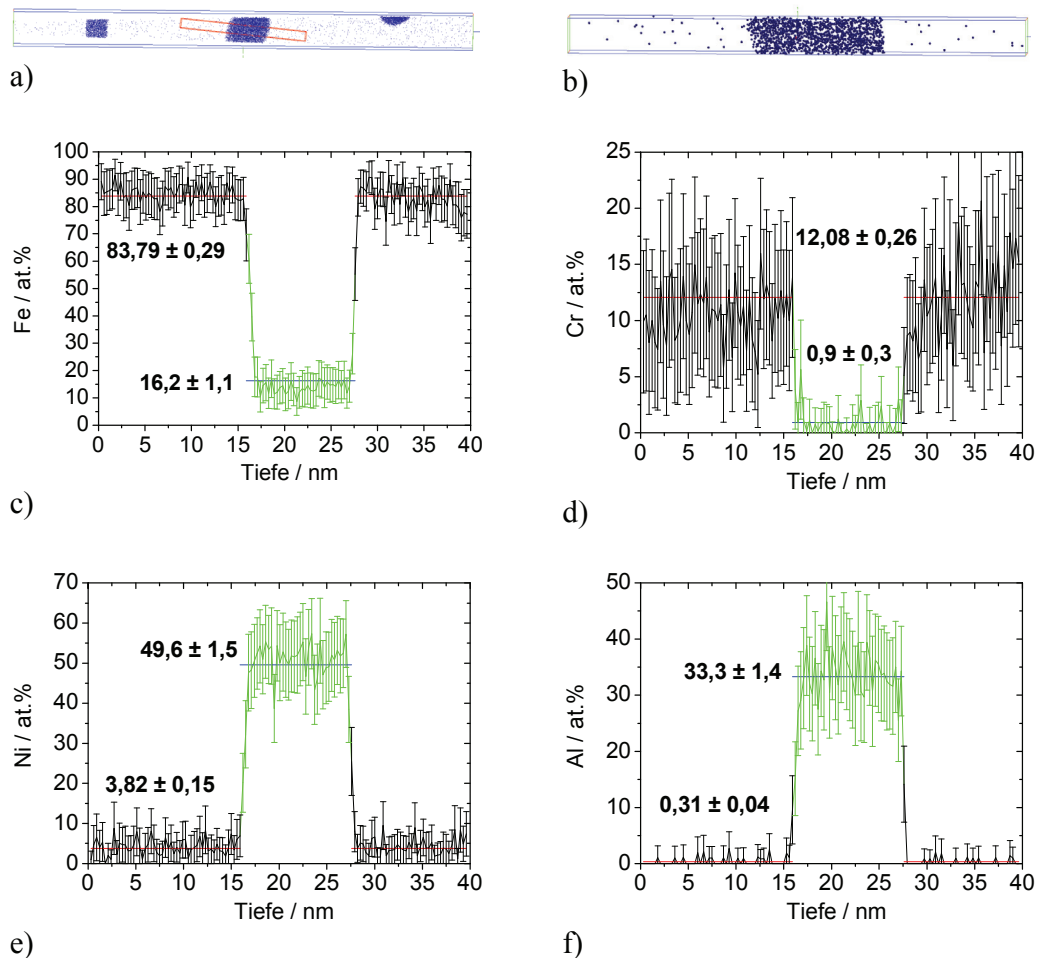


Abbildung 4-27: Konzentrations-Tiefenprofile an einer Ausscheidung der Probe von PH13-8H1 nach 100 h bei 525°C. a) zeigt die Position des Analysevolumens senkrecht zur Lage einer plattenförmigen Ausscheidung, b) die darin enthaltenen Al-Atome. Die Tiefenprofile für c) Fe, d) Cr, e) Ni und f) Al sind mit einer Schrittweite von 0,2 nm erstellt worden. Der Bereich, der im Profil der Ausscheidung zugeordnet ist, wurde grün markiert. Die Mittelwerte für die Matrix wurden über den gesamten Matrixbereich ermittelt.

Die in Tabelle 4-12 aufgelisteten Werte für die chemische Zusammensetzung sind gewichtete Mittelwerte, wie in den vorausgehenden Abschnitten beschrieben wurde.

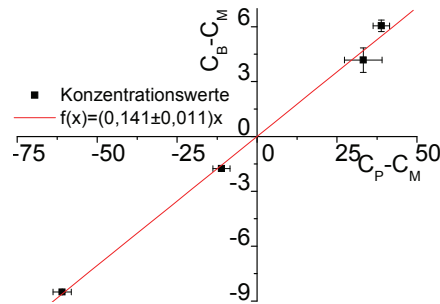


Abbildung 4-28: Grafische Ermittlung des Volumenanteils von (14 ± 1) Vol.% der Ausscheidungen in der Probe von PH13-8H1 nach 100 h bei 525°C

In der Abbildung 4-28 ist die grafische Berechnung des Volumenanteils der Ausscheidungen von (14 ± 1) Vol.% dargestellt, wie es in Abschnitt 4.5.2 beschrieben wurde.

4.5.6 Legierung PH13-8Cu1.5 nach dem Lösungsglühen

Die Messung der Probe des lösungsgeglühten Zustandes von PH13-8Cu1.5, deren Ergebnis in Abbildung 4-29 gezeigt ist, wurde mit 3,4-3,7 kV Hochspannung plus 20% Pulsspannung durchgeführt.

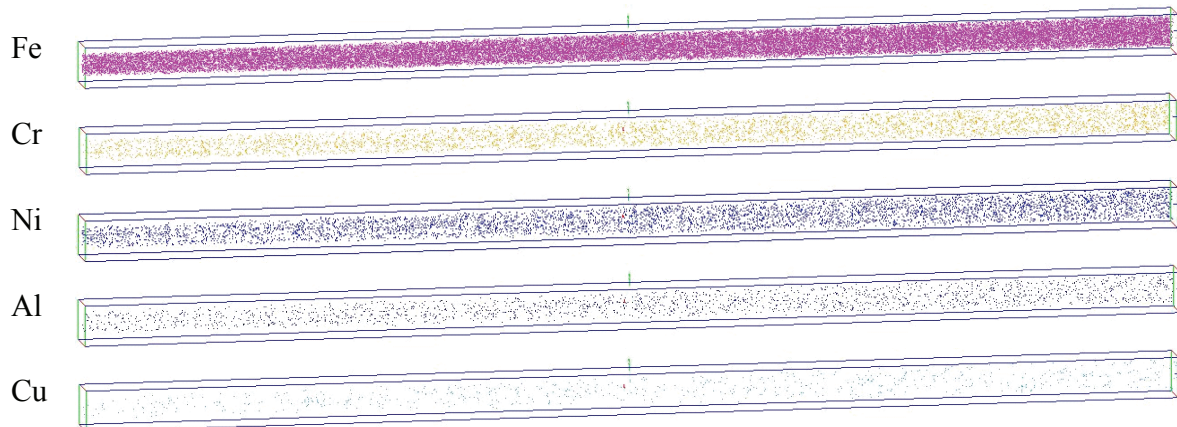


Abbildung 4-29: 3D-Rekonstruktion der Atompositionen von Fe, Cr, Ni, Al und Cu einer Probe der Legierung PH13-8Cu1.5 nach dem Lösungsglühen ($6 \times 6 \times 172 \text{ nm}^3$)

Beim Vergleich der nominellen Zusammensetzung in Tabelle 3-3 und der gemessenen chemischen Zusammensetzung der Probe in Tabelle 4-13 wird sichtbar, dass ein deutlich zu hoher Anteil an Nickel sowie ein zu hoher Aluminium-Gehalt gemessen wurden. Die Eisen- und Chrom-Konzentrationen liegen unter den nominellen Werten.

Element	Fe	Cr	Ni	Al	Cu
Zusammensetzung [at%]	72,3±0,4	10,3±0,3	11,8±0,3	4,3±0,2	1,3±0,1

Tabelle 4-13: Gemessene chemische Zusammensetzung der Probe von PH13-8Cu1.5 nach dem Lösungsglühen

Die optische Begutachtung der rekonstruierten Atompositionen in Abbildung 4-15 zeigt keine Anreicherungen einzelner Elemente. Eine statistische Analyse der Messdaten wurde durchgeführt, wie schon in Kapitel 4.5.1, um zu erkennen, ob die Elemente statistisch gleichverteilt sind. Die Ergebnisse dieser WDF-Analyse sind in Abbildung 4-30 dargestellt.

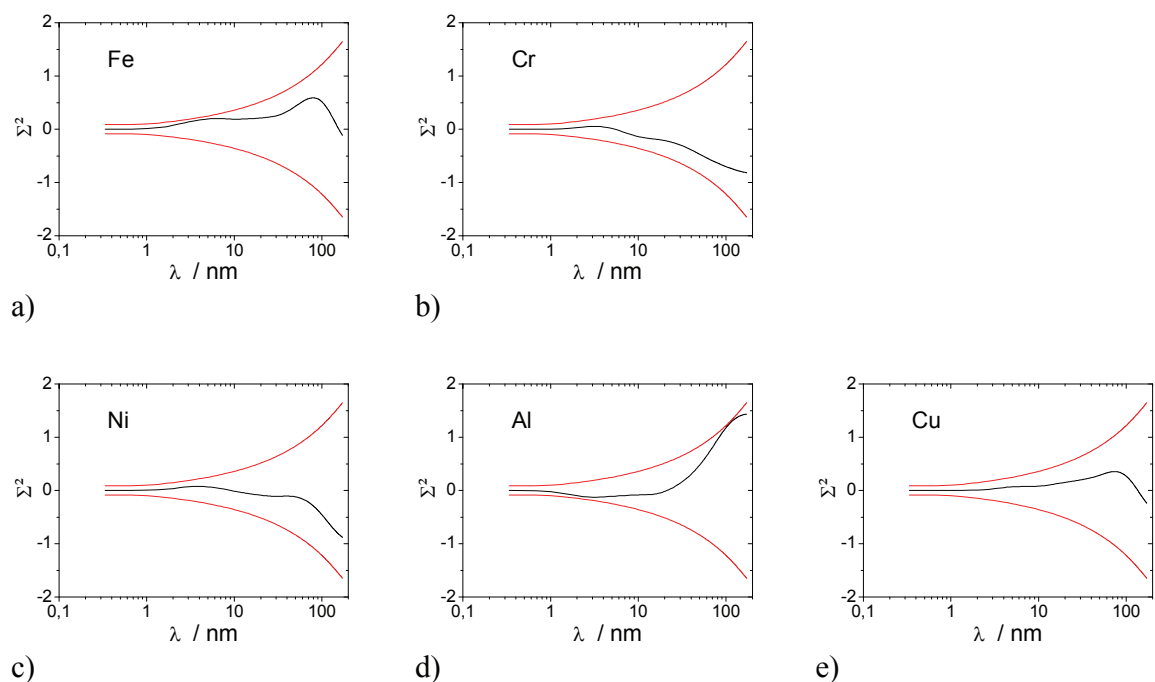


Abbildung 4-30: Statistische Analyse der Verteilung der Atome für die Elemente a) Fe, b) Cr, c) Ni, d) Al und e) Cu mittels WDF-Verfahren. Die gemessenen Abweichungen der Konzentrationen von den jeweiligen Mittelwerten sind als schwarze Kurven dargestellt. Sie liegen alle innerhalb der Grenzen der statistisch möglichen Fluktuationen (rote Kurven), somit sind die Elemente statistisch verteilt.

Die gemessenen Abweichungen der Konzentrationen (schwarze Kurven) der einzelnen Elemente von den jeweiligen Mittelwerten liegen alle innerhalb der Grenzen der statistisch möglichen Konzentrationsfluktuationen (rot). Somit belegt diese Analyse, dass die Elemente statistisch gleichverteilt sind.

4.5.7 Legierung PH13-8Cu1.5 nach 0,25 h bei 525°C

Abbildung 4-31 zeigt Ergebnisse einer Messung, die in einem Hochspannungsintervall von 7,5-11,5 kV plus 20% Pulsspannung aufgenommen wurde.

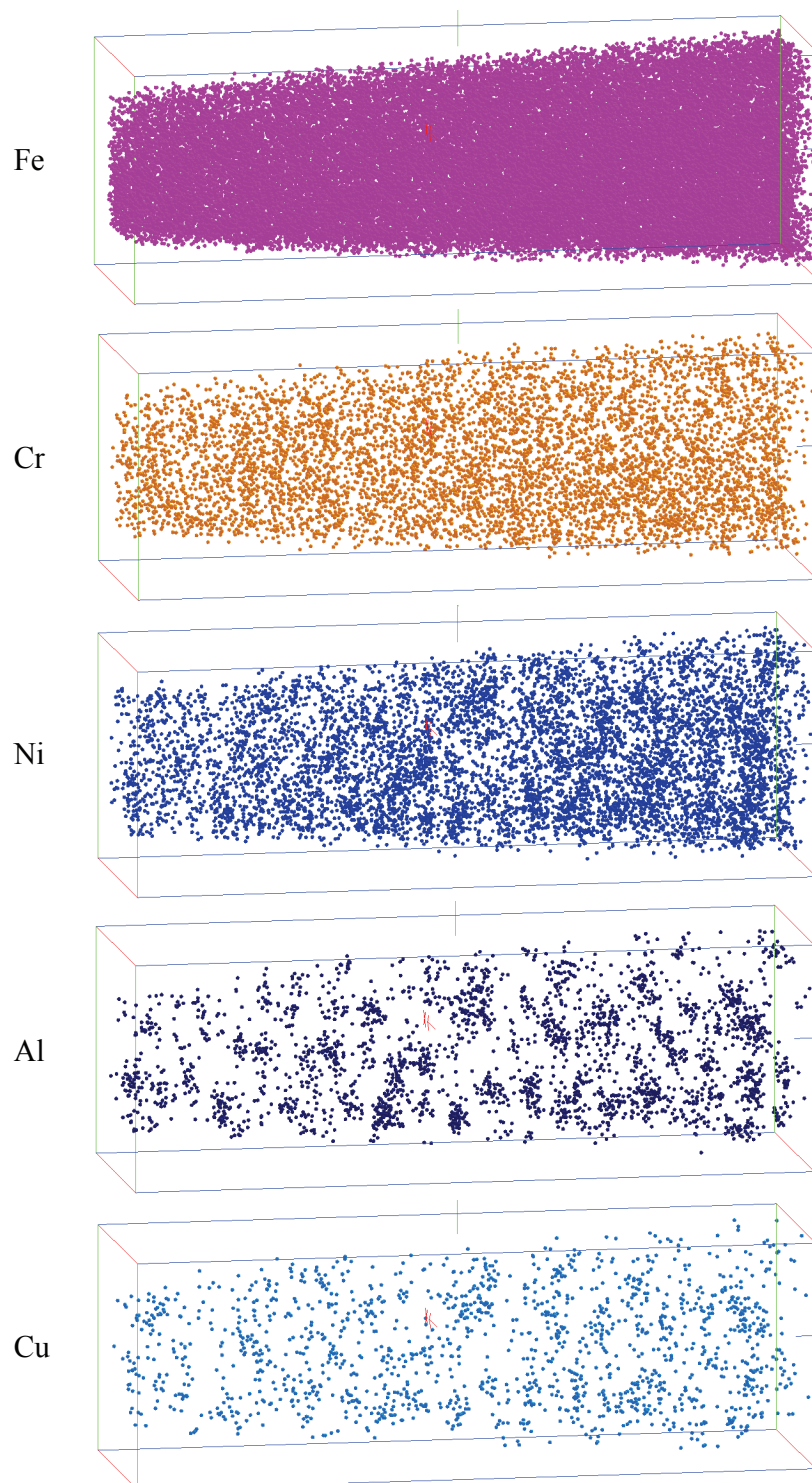


Abbildung 4-31: 3D-Rekonstruktion der Atompositionen von Fe, Cr, Ni, Al und Cu einer Probe der Legierung PH13-8Cu1.5 nach 0,25 h bei 525°C (11x11x34 nm³)

Wie schon bei der Legierung PH13-8H1, sind auch hier deutlich Bereiche zu erkennen, welche einen erhöhten Anteil an Nickel, Aluminium sowie hier auch Kupfer aufweisen. Gleichzeitig ist in diesen Bereichen eine Verringerung des Anteils an Eisen und Chrom zu erkennen. Es ist eine große Zahl an sphärischen Ausscheidungen im Volumen zu beobachten, deren Durchmesser ca. 2 nm beträgt. Die numerische Dichte der Ausscheidungen liegt bei $(6.3 \pm 1.2) \cdot 10^{24} \text{m}^{-3}$.

Element		Fe	Cr	Ni	Al	Cu
Chemische Zusammen- setzung [at%]	Messvolumen	73,4±0,2	10,5±0,1	10,0±0,1	4,0±0,1	2,3±0,1
	Matrix	79,2±0,2	11,6±0,2	7,2±0,1	0,7±0,1	1,2±0,1
	Ausscheidungen	40,8±4,9	4,4±2,1	21,8±4,3	21,2±4,3	11,8±3,2

Tabelle 4-14: Gemessene chemische Zusammensetzung des gesamten gemessenen Volumens, der Matrix und der Ausscheidungen einer Probe von PH13-8Cu1.5 nach 0,25 h bei 525°C. Die Zusammensetzung der Ausscheidungen wurde aus den Konzentrations-Tiefenprofilen ermittelt.

Beim Vergleich der nominellen (Tabelle 3-3) und der gemessenen chemischen Zusammensetzung der Probe (Tabelle 4-14) zeigen Chrom und Eisen einen gemessenen Anteil unterhalb des nominellen Wertes, die anderen Legierungselemente liegen darüber. Auch für diese Legierung wurde die chemische Zusammensetzung der Matrix ermittelt, wie es im Abschnitt 4.5.2 beschrieben wurde. Die Werte sind in Tabelle 4-14 aufgelistet.

Die in Abbildung 4-32 dargestellten Konzentrations-Tiefenprofile wurden mit einer Schrittweite von 0,4 nm gebildet, da die geringe Größe der Ausscheidungen keine kleinere Schrittweite zulässt, ohne dass die Fehler der Konzentrationswerte hier unverhältnismäßig groß werden würden. Der Bereich der Ausscheidungen ist in der Darstellung grün markiert. Als Mittelwerte für die Matrix wurden die in Tabelle 4-14 gelisteten Werte in die Diagramme eingetragen.

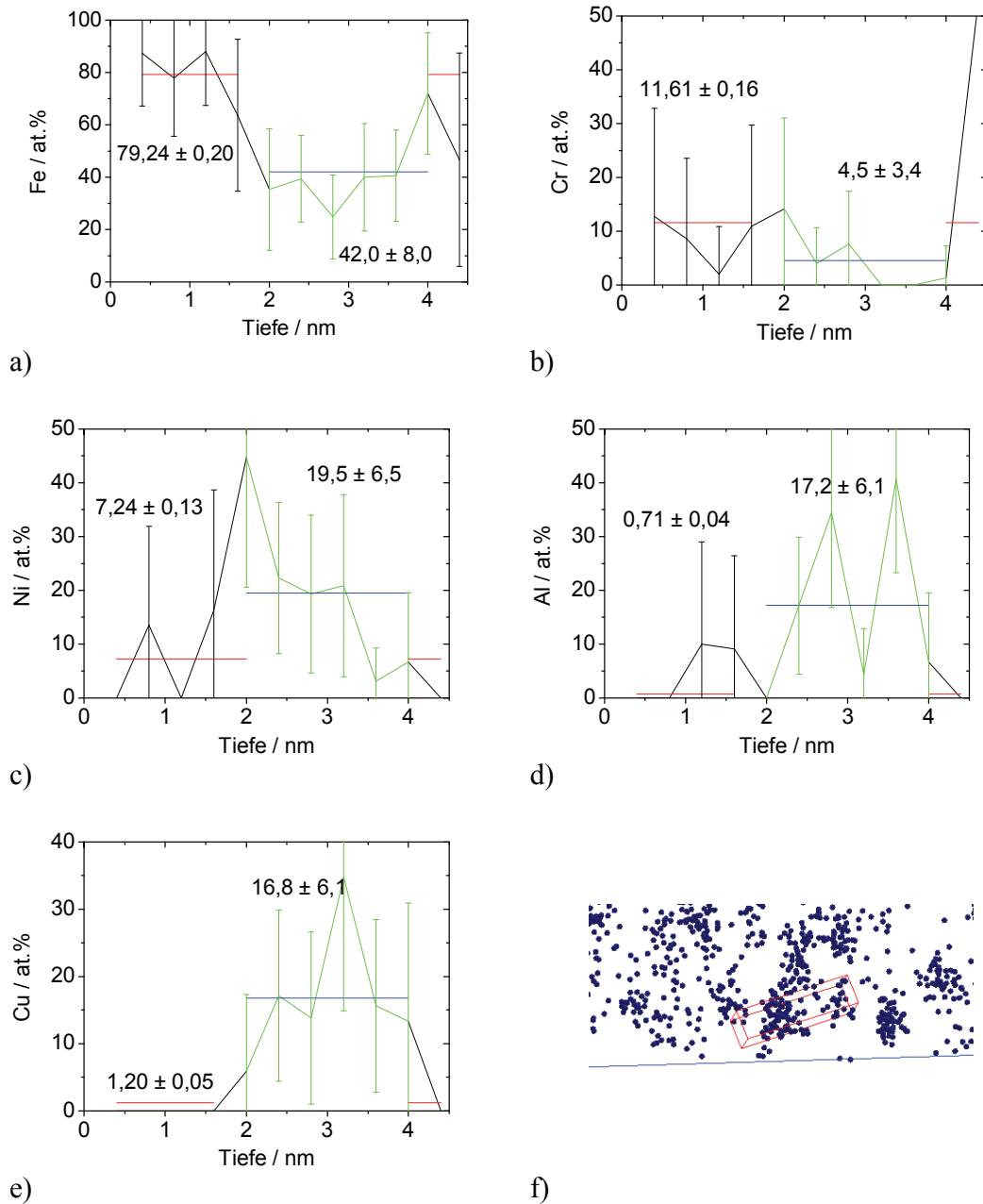


Abbildung 4-32: Konzentrations-Tiefenprofile an einer Ausscheidung der Probe von PH13-8Cu1.5 nach 0,25 h bei 525°C. Die Tiefenprofile für a) Fe, b) Cr, c) Ni, d) Al und e) Cu sind mit einer Schrittweite von 0,4 nm erstellt worden. In f) wird die Position des Analysevolumens gezeigt. Der Bereich, der im Profil der Ausscheidung zugeordnet ist, wurde grün markiert. Die Mittelwerte für die Matrix wurden über den gesamten Matrixbereich ermittelt.

Da die chemische Zusammensetzung einer kleinen Ausscheidung nicht repräsentativ wäre, wurde mittels Konzentrations-Tiefenprofilen an verschiedenen Ausscheidungen deren Zusammensetzung ermittelt. Diese Werte wurden gewichtet und anhand der Zahl der Ausscheidungs-Atome im jeweiligen Analysevolumen gemittelt. Die so ermittelten Mittelwerte sind in Tabelle 4-14 gezeigt.

Der Volumenanteil der Ausscheidungen liegt, ermittelt nach dem in Abschnitt 4.5.2 beschriebenen und in Abbildung 4-33 dargestellten Weg, bei (15 ± 2) Vol. %.

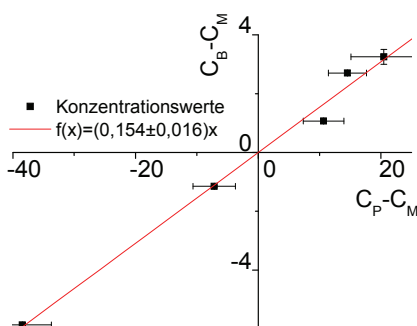


Abbildung 4-33: Grafische Ermittlung des Volumenanteils von (15 ± 2) Vol. % der Ausscheidungen in der Probe von PH13-8Cu1.5 nach 0,25 h bei 525°C

4.5.8 Legierung PH13-8Cu1.5 nach 3 h bei 525°C

Die Daten der 3DAP-Messung zu der in Abbildung 4-34 gezeigten 3D-Rekonstruktion wurden in einem Hochspannungsintervall von 6,2-8,8 kV plus 20% Pulsspannung aufgenommen.

Die Bereiche, welche einen erhöhten Anteil an Nickel, Aluminium und Kupfer aufweisen, sind sphärische Ausscheidungen mit einem Durchmesser von ca. 4 nm. Die numerische Dichte der Ausscheidungen liegt bei $(3,0 \pm 0,6) \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$.

Ein Blick auf die Werte in Tabelle 4-15 zeigt, wie auch schon bei der zuvor betrachteten Probe, bei Chrom und Eisen einen gemessenen Anteil unterhalb des nominellen Wertes (Tabelle 3-3), die anderen Legierungselemente liegen darüber.

Element		Fe	Cr	Ni	Al	Cu
Chemische Zusammen- setzung [at%]	Messvolumen	$72,7 \pm 0,2$	$11,5 \pm 0,1$	$9,5 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$
	Matrix	$80,2 \pm 0,4$	$13,1 \pm 0,3$	$5,2 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$
	Ausscheidungen	$24,3 \pm 3,1$	$1,6 \pm 0,9$	$33,7 \pm 3,5$	$29,7 \pm 3,5$	$10,6 \pm 2,2$

Tabelle 4-15: Gemessene chemische Zusammensetzung des gesamten gemessenen Volumens, der Matrix und der Ausscheidungen einer Probe von PH13-8Cu1.5 nach 3 h bei 525°C . Die Zusammensetzung der Ausscheidungen wurde aus den Konzentrations-Tiefenprofilen ermittelt.

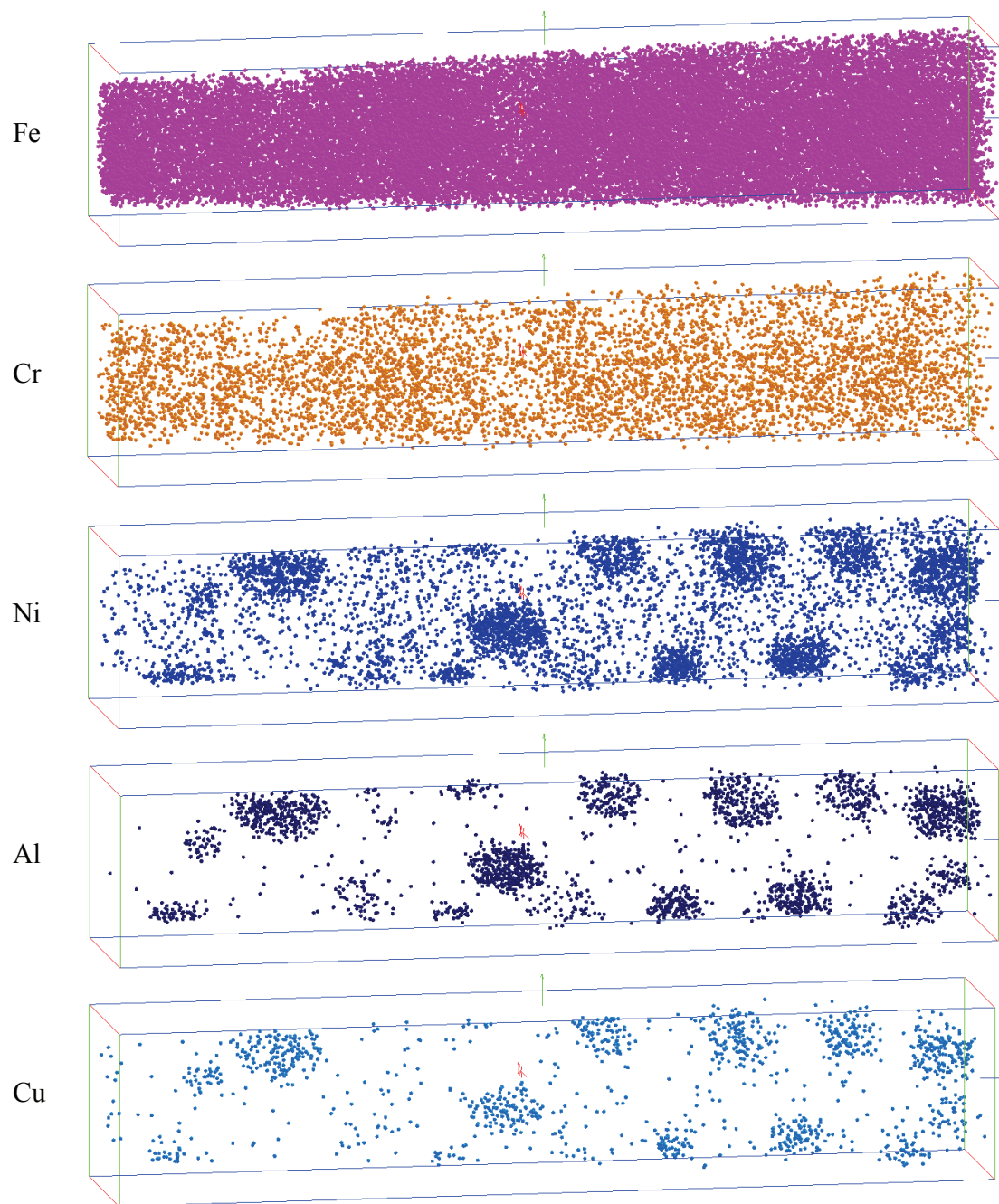


Abbildung 4-34: 3D-Rekonstruktion der Atompositionen von Fe, Cr, Ni, Al und Cu einer Probe der Legierung PH13-8Cu1.5 nach 3 h bei 525°C (9x9x45 nm³)

Die chemische Zusammensetzung der Matrix, in Tabelle 4-15 gezeigt, wurde ermittelt, wie es im Abschnitt 4.5.2 beschrieben wurde.

Die in Abbildung 4-35 dargestellten Konzentrations-Tiefenprofile wurden mit einer Schrittweite von 0,2 nm gebildet. Die gekrümmte Grenzfläche zwischen Matrix und Ausscheidung führt innerhalb des Analysevolumens zu einer Verschmierung dieses Übergangs und damit zu einer Verbreiterung im Konzentrations-Tiefenprofil. Der Bereich der Ausscheidungen ist in

der Darstellung grün markiert. Als Mittelwerte für die Matrix wurden die in Tabelle 4-15 gelisteten Werte in die Diagramme eingetragen.

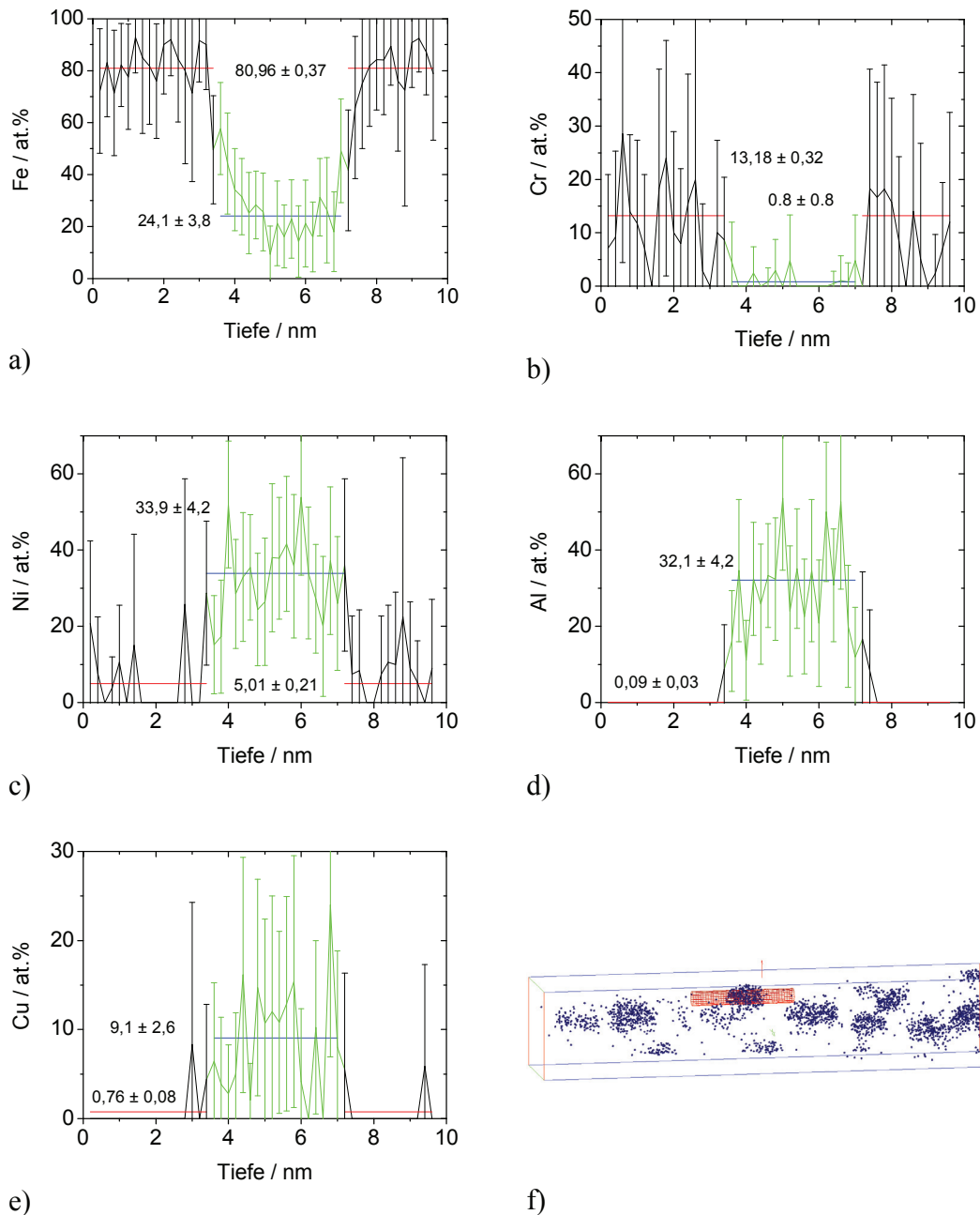


Abbildung 4-35: Konzentrations-Tiefenprofile an einer Ausscheidung der Probe von PH13-8Cu1.5 nach 3 h bei 525°C. Die Tiefenprofile für a) Fe, b) Cr, c) Ni, d) Al und e) Cu sind mit einer Schrittweite von 0,2 nm erstellt worden. In f) wird die Position des Analysevolumens gezeigt. Der Bereich, der im Profil der Ausscheidung zugeordnet ist, wurde grün markiert. Die Mittelwerte für die Matrix wurden über den gesamten Matrixbereich ermittelt.

Auch hier wurde die chemische Zusammensetzung der kleinen Ausscheidungen über die Bildung gewichteter Mittelwerte bestimmt, wie es in den vorausgehenden Abschnitten beschrieben wurde. Die so ermittelten Mittelwerte sind in Tabelle 4-15 gezeigt.

Der Volumenanteil der Ausscheidungen liegt bei (13 ± 1) Vol.%, berechnet nach dem in Abschnitt 4.5.2 beschriebenen und in Abbildung 4-36 dargestellten Weg.

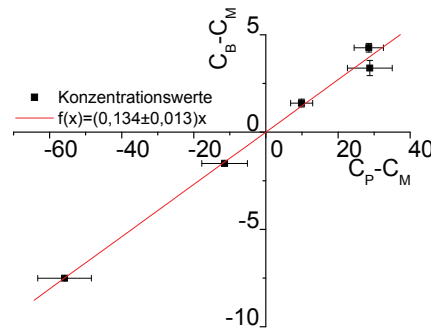


Abbildung 4-36: Grafische Ermittlung des Volumenanteils von (13 ± 1) Vol.% der Ausscheidungen in der Probe von PH13-8Cu1.5 nach 3 h bei 525°C

4.5.9 Legierung PH13-8Cu1.5 nach 10 h bei 525°C

Die Daten, die in Abbildung 4-37 dargestellt sind, wurden bei einer Messung in einem Hochspannungsintervall von 6,5-7,4 kV plus 20% Pulsspannung aufgenommen.

Die Bereiche, welche einen erhöhten Anteil an Nickel, Aluminium und Kupfer aufweisen, sind weiterhin sphärische Ausscheidungen. Auch der Durchmesser liegt konstant bei ca. 4 nm. Die numerische Dichte der Ausscheidungen ist geringer als nach 3 h Wärmebehandlung und liegt bei $(2,2 \pm 0,5) \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$.

Der Vergleich der Konzentrationswerte in Tabelle 3-3 und Tabelle 4-16 zeigt einen deutlich zu hohen Wert für Eisen und einen zu geringen Anteil an Chrom bei der gemessenen Probe. Die chemische Zusammensetzung der Matrix, ebenso in Tabelle 4-16 gezeigt, wurde ermittelt, wie es im Abschnitt 4.5.2 beschrieben ist.

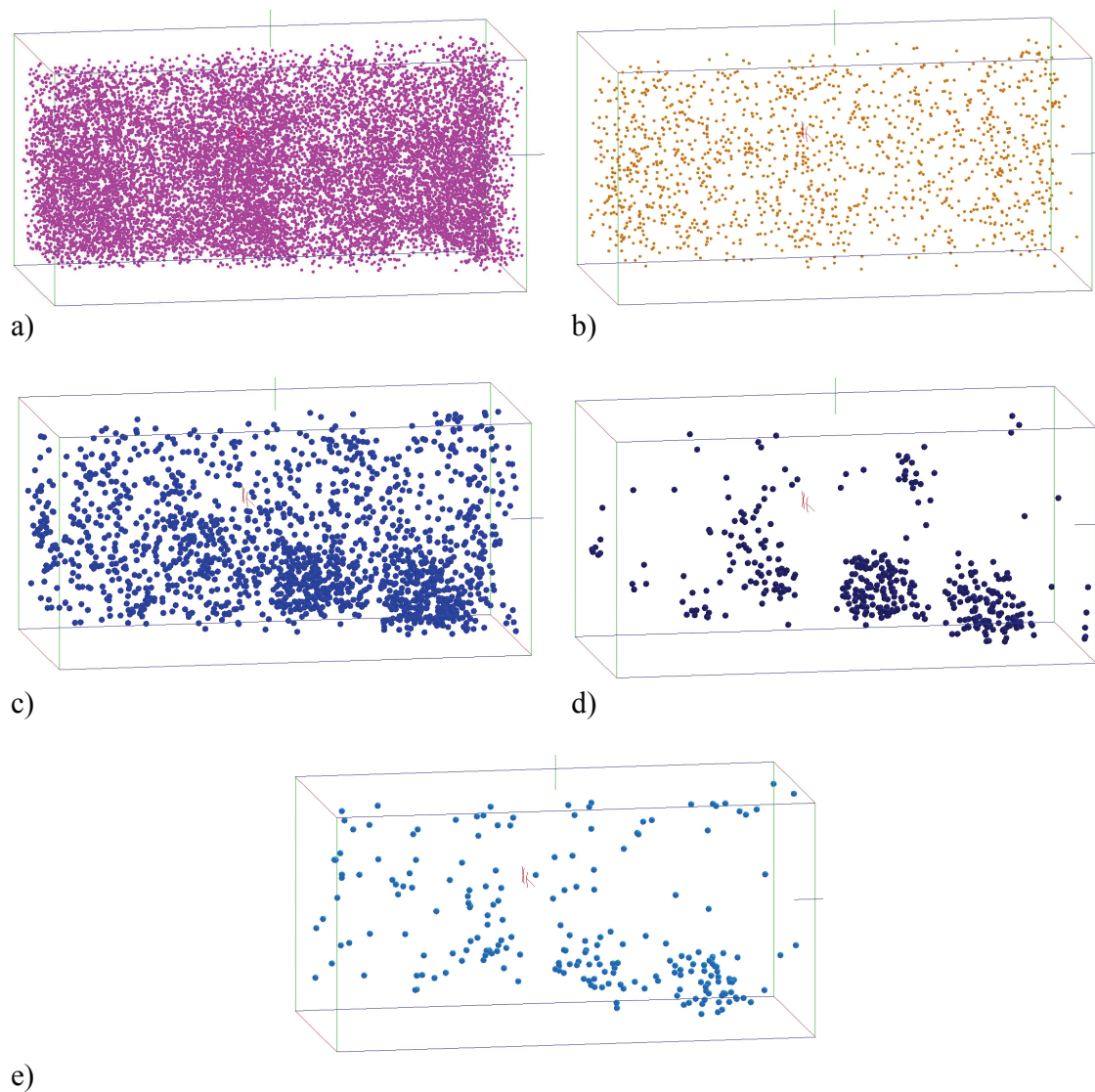
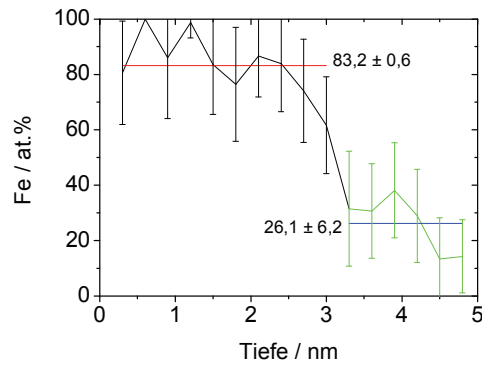


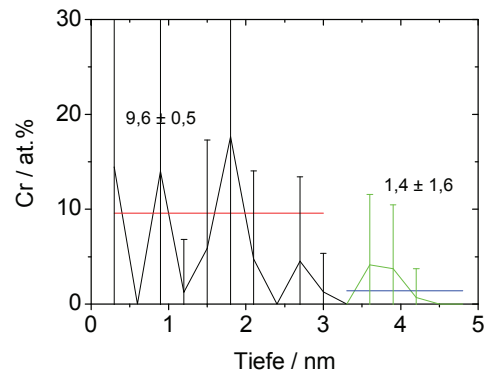
Abbildung 4-37: 3D-Rekonstruktion der Atompositionen von a) Fe, b) Cr, c) Ni, d) Al und e) Cu einer Probe der Legierung PH13-8Cu1.5 nach 10 h bei 525°C (7x7x15 nm³)

Element		Fe	Cr	Ni	Al	Cu
Chemische Zusammen- setzung [at%]	Messvolumen	79,0±0,6	8,9±0,4	8,6±0,4	2,3±0,2	1,2±0,2
	Matrix	83,2±0,6	9,6±0,5	6,2±0,4	0,5±0,1	0,6±0,1
	Ausscheidungen	31,3±4,5	2,7±1,7	32,8±4,6	24,4±4,0	8,8±2,6

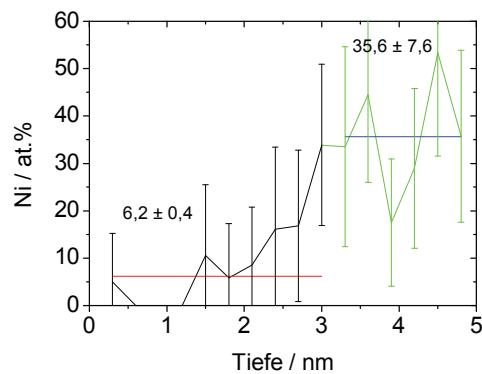
Tabelle 4-16: Gemessene chemische Zusammensetzung des gesamten gemessenen Volumens, der Matrix und der Ausscheidungen einer Probe von PH13-8Cu1.5 nach 10 h bei 525°C. Die Zusammensetzung der Ausscheidungen wurde aus den Konzentrations-Tiefenprofilen ermittelt.



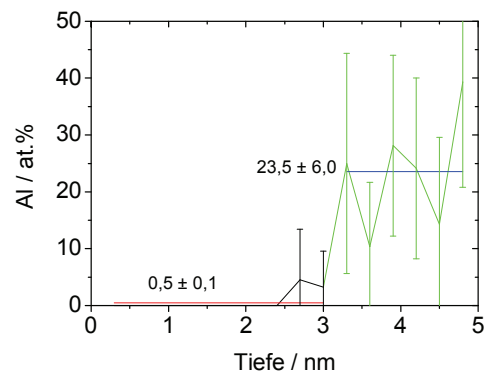
a)



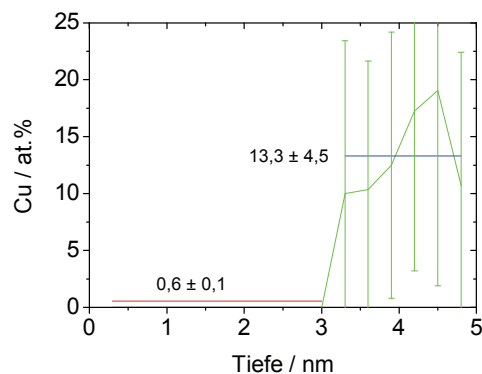
b)



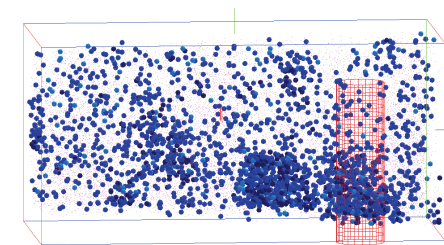
c)



d)



e)



f)

Abbildung 4-38: Konzentrations-Tiefenprofile an einer Ausscheidung der Probe von PH13-8Cu1.5 nach 10 h bei 525°C. Die Tiefenprofile für a) Fe, b) Cr, c) Ni, d) Al und e) Cu sind mit einer Schrittweite von 0,3 nm erstellt worden. In f) wird die Position des Analysevolumens gezeigt. Der Bereich der Ausscheidung ist im Profil grün markiert. Die Mittelwerte für die Matrix wurden über den gesamten Matrixbereich der Messung ermittelt.

Die Konzentrations-Tiefenprofile in Abbildung 4-38 wurden mit einer Schrittweite von 0,3 nm gebildet. Der Bereich der Ausscheidungen ist in der Darstellung grün markiert. Als Mittelwerte für die Matrix wurden die in Tabelle 4-16 gelisteten Werte in die Diagramme eingetragen.

Wie in den vorausgehenden Abschnitten beschrieben, wurde die chemische Zusammensetzung der kleinen Ausscheidungen über die Bildung gewichteter Mittelwerte bestimmt. Die so berechneten Mittelwerte sind in Tabelle 4-16 aufgeführt.

Der Volumenanteil der Ausscheidungen, ermittelt nach dem in Abschnitt 4.5.2 beschriebenen und in Abbildung 4-39 dargestellten Weg, liegt mit (8 ± 1) Vol.% deutlich niedriger als bei den vorher betrachteten Proben mit kürzerer Wärmebehandlungszeit.

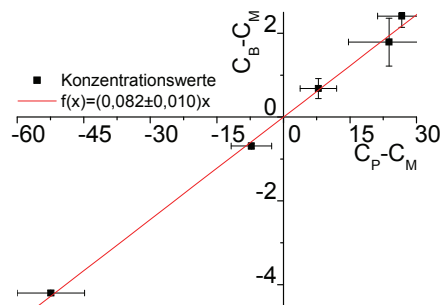


Abbildung 4-39: Grafische Ermittlung des Volumenanteils von (8 ± 1) Vol.% der Ausscheidungen in der Probe von PH13-8Cu1.5 nach 10 h bei 525°C

4.5.10 Legierung PH13-8Cu1.5 nach 100 h bei 525°C

Die Messung zu den in Abbildung 4-40 gezeigten Ergebnissen wurde in einem Hochspannungsintervall von 6,9-10,9 kV plus 20% Pulsspannung aufgenommen. Das in der Abbildung gezeigte Volumen ist nur ein Teil der Messung, die ursprünglich 105 nm umfasst hat. Da im weiteren Verlauf der Messung aber keine weiteren Ausscheidungen detektiert wurden, ist hier nur dieser Teil dargestellt.

Die geringe Zahl an Ausscheidungen im Volumen (numerische Dichte: $(0,2 \pm 0,1) \cdot 10^{24} \text{m}^{-3}$) führt dazu, dass auch bei dieser Messung die Konzentration von Eisen im Messbereich (Tabelle 4-17) deutlich höher ist als der nominelle Wert (Tabelle 3-3), die Werte für alle anderen Elemente liegen unterhalb der Nominalkonzentration. Da auch Chrom vermehrt in der Matrix zu finden ist, müsste auch dessen Wert oberhalb der Nominalkonzentration liegen, es wurde also deutlich weniger Chrom gemessen, als zu erwarten wäre.

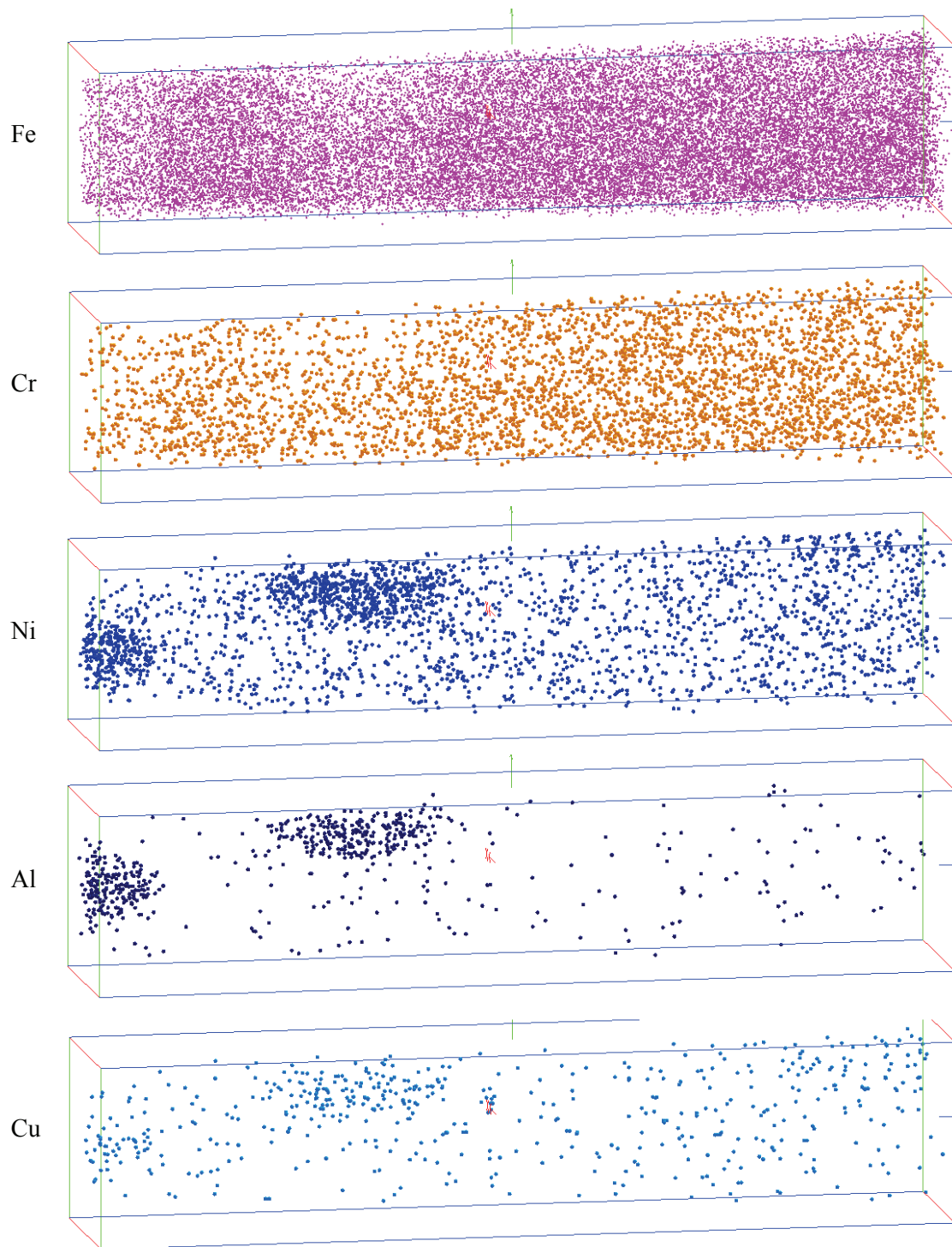


Abbildung 4-40: 3D-Rekonstruktion der Atompositionen von Fe, Cr, Ni, Al und Cu einer Probe der Legierung PH13-8Cu1.5 nach 100 h bei 525°C ($9 \times 9 \times 41 \text{ nm}^3$)

Die Nickel-, Aluminium- und Kupfer-reichen Regionen sind nun ellipsoide Ausscheidungen mit einem Durchmesser von ca. 4 nm und einer Länge von rund 10 nm. Die chemische Zusammensetzung der Matrix, in Tabelle 4-17 gezeigt, wurde ermittelt, wie es im Abschnitt 4.5.2 beschrieben wurde.

Element		Fe	Cr	Ni	Al	Cu
Chemische Zusammen- setzung [at%]	Messvolumen	80,5±0,4	10,6±0,3	5,9±0,2	1,6±0,1	1,4±0,1
	Matrix	83,5±0,6	11,4±0,5	3,8±0,3	0,4±0,1	0,9±0,1
	Ausscheidungen	30,1±3,3	3,1±1,3	34,4±3,4	26,8±3,2	5,6±1,7

Tabelle 4-17: Gemessene chemische Zusammensetzung des gesamten gemessenen Volumens, der Matrix und der Ausscheidungen einer Probe von PH13-8Cu1.5 nach 100 h bei 525°C. Die Zusammensetzung der Ausscheidungen wurde aus den Konzentrations-Tiefenprofilen ermittelt.

Die Konzentrations-Tiefenprofile in Abbildung 4-42 wurden mit einer Schrittweite von 0,2 nm gebildet. Der Bereich der Matrix ist in der Darstellung grün markiert. Als Mittelwerte für die Matrix wurden die in Tabelle 4-17 gelisteten Werte in die Diagramme eingetragen.

Die chemische Zusammensetzung der kleinen Ausscheidungen wurde, wie Abschnitt 4.5.3 beschrieben, über die Bildung gewichteter Mittelwerte bestimmt. Die so berechneten Mittelwerte sind in Tabelle 4-17 aufgeführt.

Der Volumenanteil der Ausscheidungen (Abbildung 4-41), berechnet nach der in Abschnitt 4.5.2 beschriebenen Methode, liegt mit (6±1) Vol.% erneut niedriger als bei der vorher betrachteten Probe.

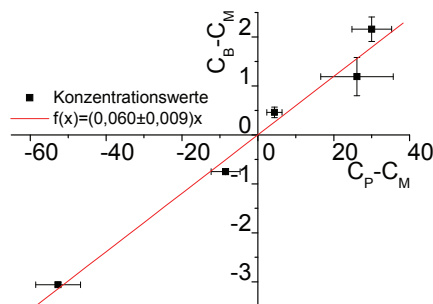
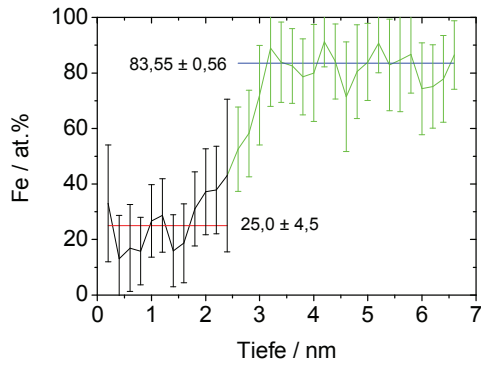
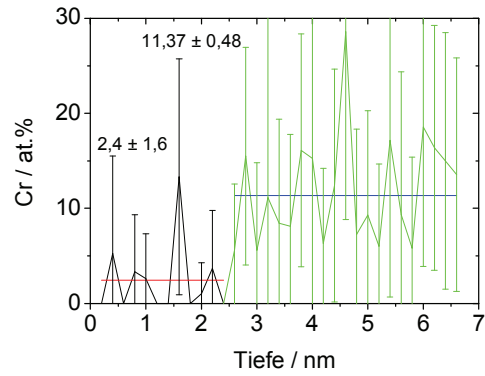


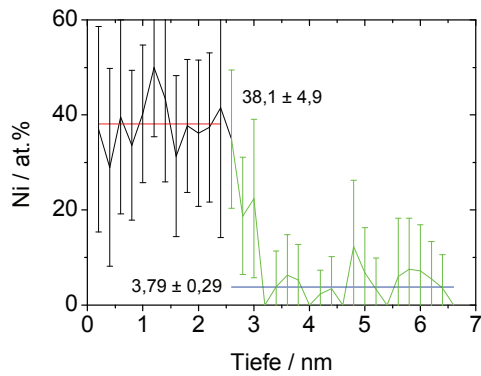
Abbildung 4-41: Grafische Ermittlung des Volumenanteils von (6±1) Vol.% der Ausscheidungen in der Probe von PH13-8Cu1.5 nach 100 h bei 525°C



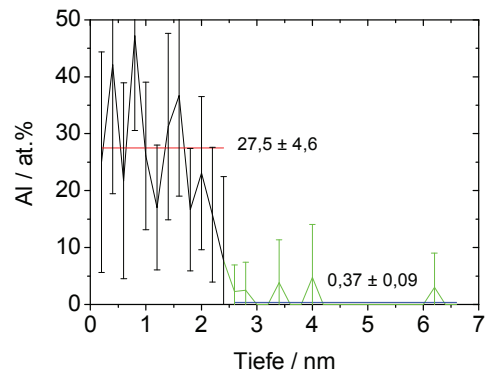
a)



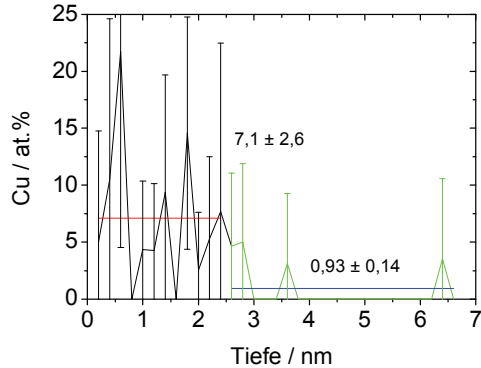
b)



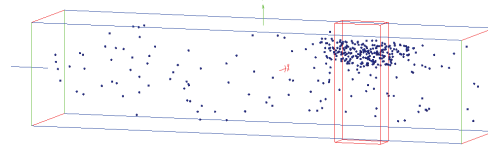
c)



d)



e)



f)

Abbildung 4-42: Konzentrations-Tiefenprofile an einer Ausscheidung der Probe von PH13-8Cu1.5 nach 100 h bei 525°C. Die Tiefenprofile für a) Fe, b) Cr, c) Ni, d) Al und e) Cu sind mit einer Schrittweite von 0,2 nm erstellt worden. In f) wird die Position des Analysevolmens gezeigt. Der Bereich der Matrix ist im Profil grün markiert. Die Mittelwerte für die Matrix wurden über den gesamten Matrixbereich der Messung ermittelt.

5 Diskussion

In der vorgelegten Arbeit wurde das Kristallisationsverhalten von Corrax sowie von zwei Fe-Ni-Cr-(Cu) Modelllegierungen, welche alle zu den Maraging-Stählen des Typs PH13-8 gehören, nach verschiedenen Wärmebehandlungen untersucht. Die Charakterisierung dieser Legierungen erfolgte durch zahlreiche Untersuchungsmethoden wie EBSD, XRD, TEM und 3DAP. Die Ergebnisse sollen hier nun mit den in der Literatur bekannten Daten verglichen werden, um neue Erkenntnisse über die Stabilität der Mikrostruktur bzw. über das Ausscheidungsverhalten der Maraging-Stähle zu gewinnen.

5.1 Mikrostruktur der Legierungen

In diesem Abschnitt soll zunächst die beobachtete Mikrostruktur der untersuchten Legierungen diskutiert werden, wobei in den folgenden Kapiteln auf einige Bereiche noch näher eingegangen wird. Alle drei Legierungen zeigen eine sehr ähnliche Mikrostruktur. Der versetzungsreiche Nickelmartensit ist Basis aller Maraging Stähle [Decker 1988]. Die hohe Zahl der Versetzungen ist auch bei den durchgeführten TEM-Untersuchungen deutlich geworden. Das Gefüge dieses Martensits wurde bereits als Lattenmartensit beschrieben [z.B. Morito 2006]. Auch dies wird durch die vorliegenden TEM Untersuchungen und die Orientierungskarten der EBSD-Messungen für die untersuchten Legierungen bestätigt. Alle Maraging Stähle erhalten ihre Härte durch das Ausscheiden intermetallischer Phasen. Durch den Vergleich vieler Untersuchungen wird deutlich, dass trotz nahezu gleicher chemischer Zusammensetzung der Legierungen unterschiedliche intermetallische Phasen ausgeschieden werden. Dies ist bereits in Kapitel 2 ausführlich dargestellt worden und soll hier nur an einem konkreten Beispiel verdeutlicht werden. Der direkte Vergleich von Corrax mit der ähnlichen Legierung N709-So, die zusätzlich noch einen geringen Anteil (<1 at%) an Ti enthält [Höring 2005] zeigt, dass hier anstelle einer Phase bei Corrax, bei N709-So drei verschiedene Phasen ausgeschieden wurden. Im Gegensatz dazu wurde bei allen in der vorliegenden Arbeit untersuchten Legierungen jedoch dasselbe System aus krz Matrix und Ausscheidungen der geordneten NiAl-B2-Phase (CsCl-Typ) beobachtet. Die Zusammensetzung der NiAl-Ausscheidungen war dabei nicht 50%Ni und 50%Al, sondern wurde ergänzt durch Anteile von Fe, Cr und gegebenenfalls Cu und Mn. Jedoch konnte trotzdem die B2-Struktur der Ausscheidungen, durch vorhandene Überstrukturreflexe in den Elektronenbeugungsbildern am TEM, in allen Proben nachgewiesen werden. Entgegen den Untersuchungen an einem auch über die Ausscheidung der intermetallischen NiAl-Phase gehärteten Werkzeugstahl [Erlach 2006], konnten bei den XRD-Messungen an den beiden Modelllegierungen und Corrax jedoch keine Reflexe der NiAl- β' -

Phase ausgemacht werden. Auch die Veränderung der Form der Ausscheidungen aller drei Legierungen folgt einem festen Muster. So sind diese zunächst sphärisch mit einem Durchmesser von 3-4 nm, werden dann ellipsoid und nach längerer Wärmebehandlung plattenförmig. In Kapitel 5.3 werden die Gründe für diese Formumwandlung näher erläutert.

Bei der Legierung Corrax ist bereits im lösungsgeglühten Zustand Austenit im Gefüge vorhanden, was deswegen als Restaustenit bezeichnet wird. Die Lage des Austenits im Gefüge, welche in den EBSD-Kartierungen zu sehen ist, zeigt im Falle von Corrax, dass sowohl der Restaustenit als auch der bei der Wärmebehandlung entstehende Austenit zumeist an Großwinkelkorngrenzen zu finden ist. Bei den scheinbar im krz-Korn liegenden Austenitkörnern ist nicht ausgeschlossen, dass diese auch an einer Korngrenze liegen, welche sich in der Bildebene befindet. Im Maraging-Stahl 18Ni(350) wurde beobachtet, dass nach kurzer Wärmebehandlungszeit das Austenit lattenförmig an den Korngrenzen vorliegt, bei längerer Wärmebehandlung aber auch plattenförmig innerhalb der Martensitkörner zu finden ist [Li 1995]. Bei den beiden Modelllegierungen wurde kein Restaustenit festgestellt, erst nach einer Wärmebehandlungsdauer von mindestens 10 h bzw. 100 h konnte Austenit im Gefüge festgestellt werden. Die mittels EBSD erstellten Orientierungs-Karten ermöglichen für Corrax noch zusätzlich Aussagen zur Orientierungsbeziehung zwischen krz-Matrix und dem kfz Austenit. Übliche Orientierungsbeziehungen zwischen Austenit und Martensit sind die nach Kurdjumov-Sachs (K-S) und nach Nishiyama-Wassermann (N-W). Bei beiden sind die dichtest gepackten Ebenen der krz- und kfz-Gitter parallel, das heißt: $(011)_{\text{krz}} \parallel (111)_{\text{kfz}}$. Als zusätzliche Bedingung gilt bei K-S, dass die Richtung $\langle 111 \rangle_{\text{krz}}$ parallel zur Richtung $\langle 011 \rangle_{\text{kfz}}$ ist, und bei N-W gilt, $\langle 110 \rangle_{\text{krz}} \parallel \langle 112 \rangle_{\text{kfz}}$ [Delaey 2001]. Da sich diese beiden Richtungsbeziehungen nur sehr gering unterscheiden, ist es schwierig aus den EBSD-Orientierungskarten eine eindeutige Aussage zur Orientierungsbeziehung zu treffen. Bei der Untersuchung eines Eisenmeteoriten mittels Synchrotronstrahlung wurde festgestellt, dass sowohl Orientierungen nach K-S als auch nach N-W vorlagen, sowie alle Orientierungen dazwischen. Diese verschiedenen Orientierungen bildeten eine Verteilung um die N-W Orientierung, mit der Orientierung nach K-S als Grenzwert [Bunge 2003]. Eine Untersuchung des Missorientierungswinkels zwischen kfz- und krz-Gitter bei Corrax zeigt Missorientierungen um 45° . Dieser Wert liegt nahe dem für die N-W Orientierungsbeziehung charakteristischen Wert von $45,99^\circ$ und höher als der zu erwartende Wert für die K-S Orientierungsbeziehung von $42,85^\circ$ [Zaefferer 2004].

Mit der Rolle des Austenit-Anteils im Gefüge beschäftigt sich das folgende Kapitel.

5.2 Austenit-Anteil und Mikrohärt

Der Vergleich der ermittelten Werte für den Austenit-Anteil über die Flächenanteil-Rechnung bei den EBSD-Messungen und über die Analyse der integralen Beugungslinienintensität bei den XRD-Messungen zeigt, dass beide Methoden eine sehr gute Übereinstimmung aufweisen. Somit werden im Folgenden nur noch die Werte diskutiert und gezeigt, die mittels XRD-Messungen bestimmt wurden.

Der Zusammenhang zwischen Härte und Austenit-Anteil des Maraging Stahles M250 wurde von Rajkumar et al. untersucht. Dieser Stahl enthält neben Fe noch 17,9 Gew.% Ni, 8,2 Gew.% Co, 4,9 Gew.% Mo und 0,4 Gew.% Ti, sowie geringe Anteile zusätzlicher Legierungselemente. Durch die geringere Temperatur der Wärmebehandlung, welche hier mit 480°C erfolgte, wurde die Maximalhärte erst nach 40 h erreicht, im Gegensatz zu den hier untersuchten Legierungen, die ihre Maximalhärte nach spätestens 12 h erreicht haben. In M250 erfolgt ein dramatischer Anstieg des Austenit-Anteils beginnend bei 70 h Wärmebehandlungszeit (siehe Abbildung 5-1). Bei 100 h wird bereits ein Austenit-Anteil von mehr als 30Vol% gemessen, was mit einem gleichzeitigen Einbruch der Härte auf 85% des Maximalwertes einhergeht [Rajkumar 2007].

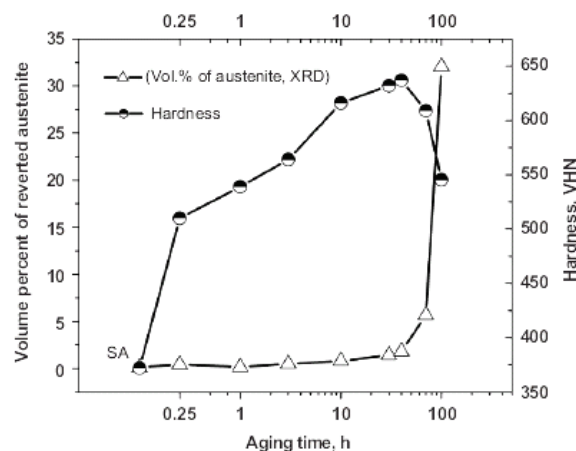


Abbildung 5-1: Härte und Austenit-Anteil als Funktion der Wärmebehandlungszeit im Maraging Stahl M250 [Rajkumar 2007]

Bei Corrax und den untersuchten Modelllegierungen ist auch nach langer Wärmebehandlung bei 525°C von 300 h bzw. 1000 h ein Austenit-Anteil von nicht mehr als 6 % festzustellen. Der bei der Legierung Corrax gemessene Austenit-Anteil von 1,5-2,8 % stimmt gut mit dem Wert überein, den eine Berechnung der Gleichgewichtsphasen mit der Software Thermocalc ergeben hat. Dieser Wert betrug 3 % für die Temperatur von 525°C und wurde mit der NiFe Datenbank berechnet (siehe Abbildung 5-2). Bei Computersimulationen martensitischer Pha-

senübergänge in Fe-Ni und Al-Ni Legierungen wurde beobachtet, dass eine Erhöhung des Nickelanteils in den Legierungen zu einer Destabilisierung der krz bzw. der B2-Phase führt [Meyer 1998]. Dies könnte den Anstieg des Austenit-Anteils mit zunehmender Nickelkonzentration der Legierungen erklären. Eine weitere Ursache für diesen Zusammenhang wird sein, dass der Austenit im Vergleich zum Martensit eine erhöhte Nickelkonzentration aufweist.

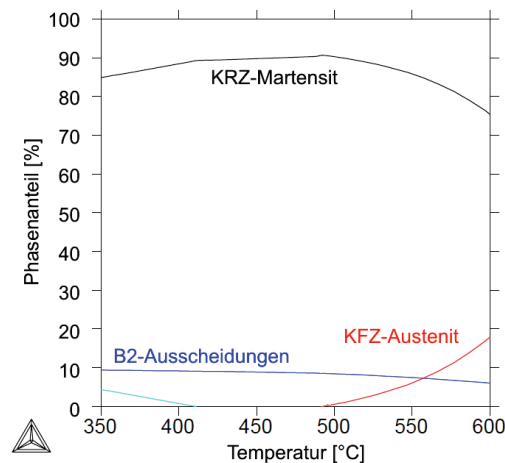


Abbildung 5-2: Ergebnisse der Simulation der Gleichgewichtsphasen mit der Software Thermocalc für die Legierung Corrax [Thermocalc]

Die Mikrohärtigkeit nach 100 h Wärmebehandlung ist bei Corrax und PH13-8Cu1.5 mit rund 85% des Maximalwertes im selben Bereich wie bei M250. Da der Maximalwert bei diesen beiden Legierungen bereits nach ca. 10 h erreicht ist, ist im Vergleich dazu zehn mal soviel Zeit vergangen, um den HärteWert auf 85% absinken zu lassen, bei M250 ist diese nur 2,5 mal so lang, wie die Zeitdauer bis zur maximalen Härte. Die Legierung PH13-8H1 hingegen zeigt nach 100 h nur noch eine Härte von 75% ihres Maximalwertes, der aber auch schon nach 0,25 h erreicht wurde. Abbildung 5-3 zeigt die Gegenüberstellung des Austenitgehaltes und der relativen Härte, bezogen auf die Maximalhärte. Dies zeigt, dass bei Corrax und den beiden Modelllegierungen, im Gegensatz zur Legierung M250, nicht der Anstieg des Austenitgehaltes für den Rückgang der Härte verantwortlich ist. Vielmehr ist die Ursache dafür in der Evolution der Ausscheidungen der härtenden intermetallischen Phase zu suchen, die im nächsten Kapitel diskutiert wird. Die Maximalhärten der drei Legierungen unterscheiden sich deutlich. Die Modelllegierung PH13-8H1 liegt mit einer maximalen Mikrohärtigkeit von (533 ± 14) HV(0,2) am unteren Ende gefolgt von Corrax mit maximal (580 ± 6) HV(0,2). Der höchste Wert für die Mikrohärtigkeit wurde mit (603 ± 12) HV(0,2) bei der Modelllegierung PH13-8Cu1.5 gemessen. Die Ursache dieser Unterschiede wird im nächsten Kapitel diskutiert.

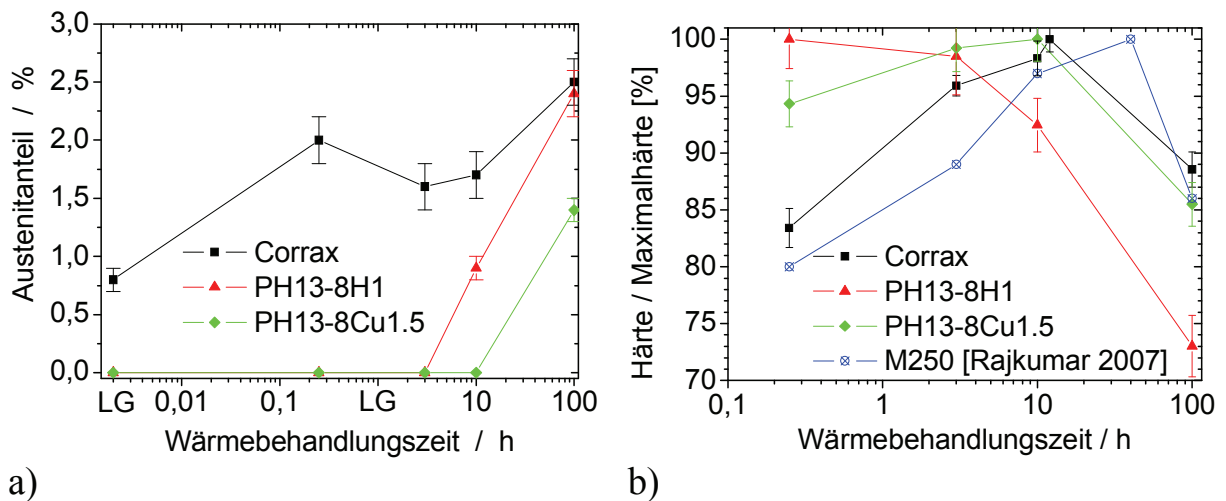


Abbildung 5-3: Gegenüberstellung des a) Austenit-Anteils der untersuchten Legierungen und b) deren relativer Härte, bezogen auf die jeweilige Maximalhärte. In b) ist zusätzlich die in der Diskussion aufgeführte Legierung M250 als Vergleich dargestellt.

5.3 Einfluss von Kupfer auf das Ausscheidungsverhalten

In diesem Kapitel werden grundsätzlich die Unterschiede und Gemeinsamkeiten der beiden Modelllegierungen PH13-8H1 und PH13-8Cu1.5 diskutiert, die Legierung Corrax wird nur zu gelegentlichen Vergleichen herangezogen, da sich konkrete Vergleiche, wegen der viel komplexeren Legierungszusammensetzung, nicht anbieten.

Wie schon in Kapitel 1 angemerkt, wurde von der Zugabe von Kupfer zur Modelllegierung eine Veränderung der Kinetik der Ausscheidungsbildung erwartet. Die Untersuchungen des Stahls Sandvik 1RK91 hatten gezeigt, dass sich in einer ähnlichen Legierung nach sehr kurzer Zeit (5min) eine hohe Dichte an Cu-Ausscheidungen bildet, die von einer NiAl-Schale umgeben sind [Hättestrand 2004]. Nach dem Lösungsglühen zeigen beide Modelllegierungen keine Anzeichen von Clusterbildung, die statistische Analyse der 3DAP-Daten ergab eine zufällige Verteilung der Elemente. Dies steht im Gegensatz zu einer Beobachtung an einer Fe-Ni-Cu-Legierung, die bereits nach dem Abkühlen bzw. der Lagerung bei Raumtemperatur die Keimbildung von Cu-Ausscheidungen zeigt [Miller 1998]. An einer anderen Fe-Ni-Cu-Legierung mit einem höheren Ni-Anteil, wurde hingegen auch keine Bildung von Cu-Ausscheidungen nach dem Abschrecken mit Wasser gefunden [Ghosh 2008]. Auch die ähnlichen Legierungen 1RK91 und Corrax zeigen im lösungsgeglühten Zustand keine Ausscheidungen [Hättestrand 2004, Höring 2005, Kolli 2008].

Durch die Wärmebehandlung bilden sich in beiden Modelllegierungen Ausscheidungen, denen mittels Elektronenbeugung am TEM eine B2-Struktur zugeordnet werden kann. Diese

Struktur wurde auch bei Untersuchungen an einem Cu-, Al- und Ni-haltigen Stahl gefunden [Kolli 2008].

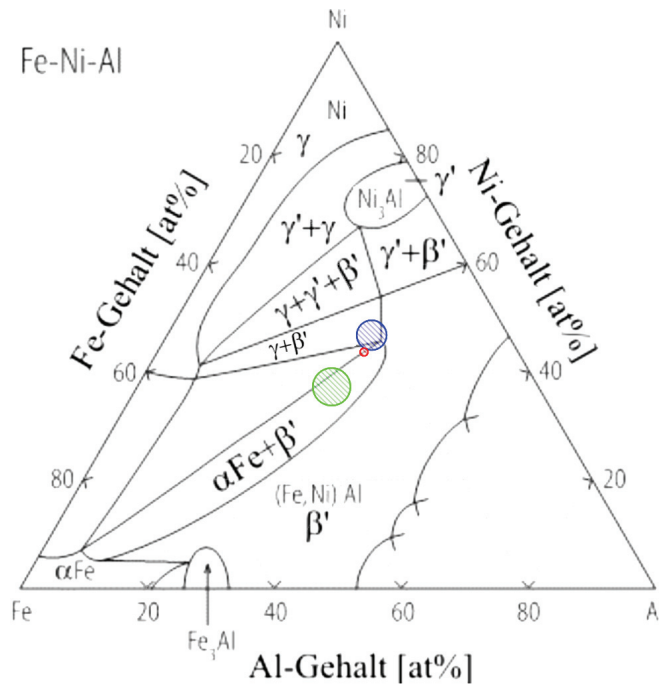


Abbildung 5-4: Isothermer Ausschnitt ($T=400^{\circ}\text{C}$) des ternären Fe-Ni-Al-Phasendiagramms [Land.-Börn.]. Eingezeichnet sind die Zusammensetzungen der Ausscheidungen nach 100 h Wärmebehandlung bei 525° von Corrax (blau), PH13-8H1 (rot) und PH13-8Cu1.5 (grün).

Bei ähnlichen Fe-Cu-(Ni)-Legierungen wurde eine 9R-Struktur von Cu-Ausscheidungen gefunden, die sich bei längerer Wärmebehandlung in eine 3R-Struktur umwandelt [Othen 1994]. Der Stahl 1RK91 zeigt NiM-Ausscheidungen ($M=\text{Fe, Cr, Ti, Al, Mo}$) mit $L1_0$ -Struktur. Betrachtet man die $L1_0$ -Struktur nicht als geordnete kfz-Struktur sondern wählt man eine tetragonale Einheitszelle, so erhält man eine geordnete tetragonal raumzentrierte Struktur. Dies entspricht einer in c-Richtung gestreckten B2-Struktur (siehe Abbildung 5-5)[Liu 2003].

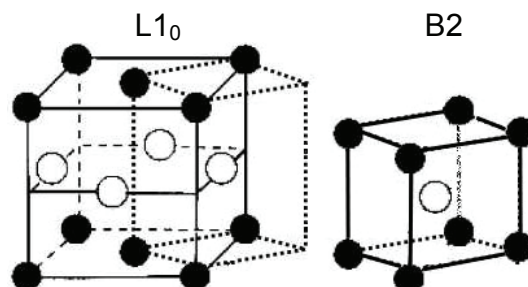


Abbildung 5-5: Eine Streckung in z-Richtung ergibt aus einer geordneten krz-Struktur B2) die tetragonale Einheitszelle einer geordneten kfz-Struktur $L1_0$ [Liu 2003].

Die 3DAP-Untersuchungen an PH13-8H1 und PH13-8Cu1.5 zeigen, dass die vorliegenden Ausscheidungen mit Ni, Al und, soweit vorhanden, mit Cu angereichert sind und einen Fe-Anteil zwischen 23 und 48 at% aufweisen. Das Phasendiagramm des Dreistoffsystems Fe-Ni-Al, welches in Abbildung 5-4 dargestellt ist, zeigt einen Isothermen Schnitt für $T=400^{\circ}\text{C}$. Da die Temperatur der Wärmebehandlung mit 525°C höher liegt, wurde ein Vergleich dieses Phasendiagramms mit einem isothermen Schnitt für $T=750^{\circ}\text{C}$ [Petzow 1993] durchgeführt. Bei diesem Vergleich ist zu erkennen, dass sich bei höheren Temperaturen der Existenzbereich der β' -Phase (B2-Struktur) deutlich in Richtung der Al-reichen Ecke ausweitet. Des Weiteren dehnt sich der Existenzbereich des Zweiphasengebietes $\alpha\text{Fe}+\beta'$ in Richtung niedrigerer sowie höherer Al-Konzentration aus. Die Fe_3Al -Phase ist bei 750°C nicht mehr vorhanden. In Abbildung 5-4 sind die Zusammensetzungen der Ausscheidungen nach 100 h Wärmebehandlung bei 525° von Corrax (blau), PH13-8H1 (rot) und PH13-8Cu1.5 (grün) eingezeichnet. Die Größe der Fläche ergibt sich durch den Anteil sonstiger Elemente in den Ausscheidungen. Betrachtet man unter Berücksichtigung der angeführten Veränderung des Phasendiagramms bei höheren Temperaturen die Zusammensetzung dieser Ausscheidungen im Phasendiagramm, so liegen diese im Bereich des Zweiphasengebietes $\alpha\text{Fe}+\beta'$. Da die Ausscheidungen in einer kubisch raumzentrierten Fe-Cr-Matrix liegen ist nur die B2-Phase im Beugungsbild von der Matrix zu unterscheiden. Es gibt keinerlei Anzeichen in den 3DAP-Messungen, dass innerhalb der Ausscheidungen Bereiche von αFe vorliegen. Eine Erklärung dafür kann sein, dass der Existenzbereich der β' -Phase durch die Zugabe der anderen Legierungselemente vergrößert wird, z.B. durch Substitution der Al-Plätze im Gitter durch Fremdatome, ähnlich dem Verhalten in der L1_0 -Phase im Stahl 1RK91 [Liu 2003].

Für Cu in ternären NiAlCu-Legierungen wird berichtet, dass es im Falle einer Ni-reichen Legierung bevorzugt die Al-Plätze besetzt und im Falle einer Al-reichen Legierung eher auf den Ni-Plätzen zu finden ist [Bozzolo 2000]

Als Übersicht ist eine Gegenüberstellung der Parameter numerische Ausscheidungsichte und Volumenanteil der Ausscheidungen in Abbildung 5-6 zu sehen, als Vergleich ist auch die Legierung Corrax mit aufgeführt. Nach kurzer Wärmebehandlung bei 525°C für 0,25 h, sind Größe, numerische Dichte und Volumenanteil der Ausscheidungen in beiden Modelllegierungen nahezu gleich. PH13-8H1 zeigt trotz einer leicht höheren numerischen Ausscheidungsichte eine geringere Härte als das kupferhaltige PH13-8Cu1.5. Trotzdem ist dies der höchste an PH13-8H1 gemessene Härtewert. Mit weiterer Wärmebehandlungsdauer sinkt bei dieser Legierung sowohl die Härte als auch die numerische Ausscheidungsichte. Der Volumenanteil bleibt jedoch konstant. Bei der Form der Ausscheidungen vollzieht sich ein Wandel von zu-

nächst sphärischen nach 0,25 h über ellipsoiden hin zu plattenförmigen Ausscheidungen nach 100 h. Ein ähnlicher Prozess vollzieht sich auch bei der Legierung PH13-8Cu1.5 nur mit deutlich langsamerer Geschwindigkeit. Hier sind die Ausscheidungen nach zehn Stunden noch sphärisch bis leicht ellipsoid, der Durchmesser hat sich im Vergleich zum Zustand 0.25 h auf 4-5 nm verdoppelt. Nach 100 h sind die Ausscheidungen, soweit zu erkennen, ellipsoid. Das Problem bei diesem Zustand ist, dass, trotz dem großen gemessenen Volumen, nur eine sehr geringe Anzahl an Ausscheidungen enthalten ist. Da der HärteWert noch verhältnismäßig hoch ist, ist davon auszugehen, dass der hier gemessene Bereich für die Probe nicht repräsentativ ist. Unterstützt wird diese Vermutung durch die Messwerte für die chemische Zusammensetzung des gesamten gemessenen Bereiches, bei dem die Konzentrationen von Ni, Al und Cu deutlich unter den nominellen Werten liegen.

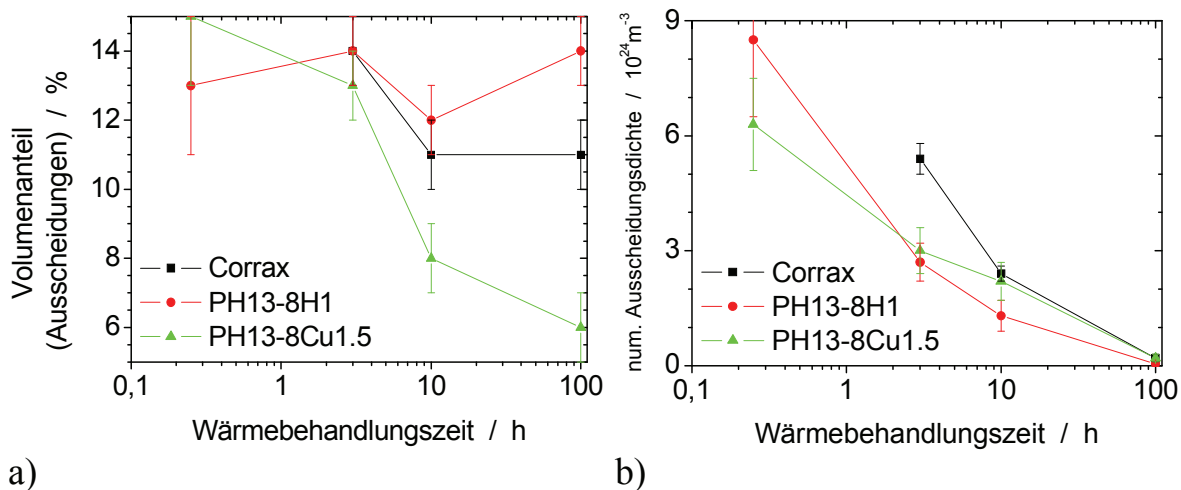


Abbildung 5-6: Gegenüberstellung der drei untersuchten Legierungen für a) den Volumenanteil der Ausscheidungen und b) die numerische Ausscheidungsichte bei unterschiedlichen Wärmebehandlungszeiten bei 525°C

Die Tatsache, dass in beiden Legierungen die Evolution der Ausscheidungen verschieden schnell verläuft und sich die Form der Ausscheidung ändert, lässt sich auf den Einfluss der elastischen Energie im System von Matrix und kohärenter Ausscheidung zurückführen [Doi 1996]. Danach wird bei kohärenten Ausscheidungen in einer umgebenden Matrix durch die Gitterverzerrung eine elastische Dehnung erzeugt. Diese wird mit der Energie E_{Str} assoziiert und erzeugt ein Spannungsfeld um die Ausscheidung. Bei geringem Abstand der Ausscheidungen interagieren die Spannungsfelder untereinander, was einen zusätzlichen Energieterm, die elastische Wechselwirkungsenergie E_{Int} , erzeugt. Ein solch geringer Abstand ist bei den beiden Modelllegierungen bei kurzen Wärmebehandlungszeiten zu finden.

Die elastische Energie einer kohärenten Ausscheidung ist somit gegeben als:

$$E_{\text{Ela}} = E_{\text{Str}} + E_{\text{Int}}.$$

Formel 5.1

Die Gesamtenergie E_{Ttl} erhält man durch Addition der Oberflächenenergie der Ausscheidung in der Matrix E_{Surf} :

$$E_{\text{Ttl}} = E_{\text{Ela}} + E_{\text{Surf}} = E_{\text{Str}} + E_{\text{Int}} + E_{\text{Surf}}.$$

Formel 5.2

Solange die Ausscheidungen klein und sphärisch sind und noch einen großen Anteil Eisen enthalten, ist die Gitterverzerrung gering, und es überwiegt der Oberflächenterm. Durch die zunehmende Entmischung steigt der Anteil des Spannungsterms.

Kawasaki und Enomoto haben die Theorie der Ostwald-Reifung erweitert um den Einfluss der Wechselwirkung der elastischen Spannungsfelder zu berücksichtigen [Kawasaki 1988]. Diese KE-Theorie zeigt, dass zu Beginn des Alterungsprozesses die Größe der Ausscheidung, gemäß der Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW)-Theorie, dem $t^{1/3}$ -Gesetz folgt. Mit dem Erreichen eines kritischen Radius von:

$$r_c = \frac{\alpha}{|B|\phi}$$

Formel 5.3

wird der Effekt der elastischen Energie dominant (ϕ -Volumenanteil der Ausscheidungen; B -Stärke des elastischen Terms der Wechselwirkung im Verhältnis zur Stärke des Oberflächenterms; α -Kapillarlänge der LSW-Theorie). Der weitere Vergrößerungsverlauf hängt nun davon ab, ob die elastischen Wechselwirkungen anziehend oder abstoßend sind. Bei abstoßender Wechselwirkung tritt eine beschleunigte Vergrößerung proportional zu $t^{1/2}$ auf, und die Größenverteilung der Ausscheidungen verbreitert sich. Bei anziehender Wechselwirkung verlangsamt sich die Vergrößerung, und die Größenverteilung der Ausscheidungen ist schmal und symmetrisch [Doi 1996].

Betrachtet man die in Abbildung 5-7 gezeigten Zusammenhänge zwischen Teilchenradius und Zeit, lässt diese Theorie bezogen auf die Legierung PH13-8H1 folgende Aussagen zu: Der kritische Radius der Ausscheidungen ist bei ca. 2 nm. Nach dem Erreichen des kritischen Radius (nach 10h Wärmebehandlung) verbreitert sich die Größenverteilung der Ausscheidungen,

erkennbar an den größer werdenden Fehlerbalken. Weiterhin zeigt der Radius (berechnet als sphärischer Radius aus dem Volumen der nichtsphärischen Ausscheidungen) eine Proportionalität zu $t^{1/2}$ (siehe Abbildung 5-7a - das Volumen der Ausscheidungen nach 100 h Wärmebehandlung wurde hierzu abgeschätzt ($35 \times 15 \times 11 \text{ nm}^3$)). Somit liegt gemäß der KE-Theorie ein beschleunigter Vergrößerungsprozess vor. Zu beachten ist, dass die Größe der Fehlerbalken hierbei eine exakte Bestimmung der Proportionalität nicht zulässt. Die verwendete Messmethode ermöglichte durch das geringe gemessene Volumen hier keine breitere Datenbasis. Für die Legierung PH13-8Cu1.5 hingegen lässt in Abbildung 5-7b eine zeitliche Abhängigkeit für den Radius der Ausscheidungen feststellen, die proportional $t^{1/3}$ oder langsamer ist.

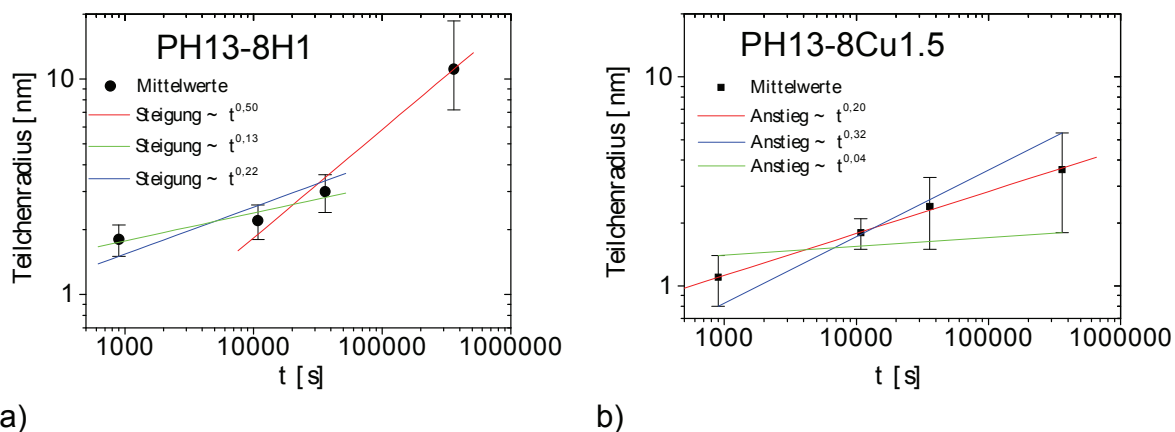


Abbildung 5-7: Doppelt logarithmische Darstellung des Radius der Ausscheidungen über der Zeit für die Modelllegierungen a) PH13-8H1 und b) PH13-8Cu1.5. Eingezeichnet sind verschiedene Steigungen, welche den exponentiellen Zusammenhängen zwischen Zeit und Teilchengröße entsprechen.

Die verlangsamte Zunahme des Ausscheidungsradius (mit einem exponentiellen Faktor kleiner 0,33) könnte einen verzögerten Vergrößerungsprozess entsprechend der KE-Theorie als Ursache haben. Dies würde bedeuten, dass die elastischen Spannungsfelder in dieser Legierung abstoßend wirken. Da aber nicht zu erwarten ist, dass sich die Spannungsfelder um die Ausscheidungen beider Legierungen derart unterscheiden, ist eher davon auszugehen, dass hier noch Wachstum entsprechend der LSW-Theorie vorliegt und erst später die Vergrößerung einsetzt. Warum das Wachstum der Ausscheidungen in der kupferhaltigen Legierung so viel langsamer vonstatten geht, ist aus dieser Theorie jedoch noch nicht ersichtlich. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Diffusionsgeschwindigkeiten in der Legierung PH13-8Cu1.5 durch das Kupfer herabgesetzt sind, so dass sowohl die Entmischung und damit verbunden das Wachstum der Ausscheidungen, sowie der Vergrößerungsprozess langsamer verlaufen als bei PH13-8H1. Dass zu Beginn des Alterungsprozesses die numerische Dichte und auch die

Zusammensetzung der Ausscheidung in beiden Modelllegierungen nahezu gleich sind, spricht jedoch gegen eine unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit ist, dass sich die kupferhaltigen Ausscheidungen näher an einem Gleichgewichtszustand befinden, als die Ausscheidungen im Cu-freien System. Die höhere thermodynamische Stabilität der Ausscheidungen würde das Auflösen der kleineren und das Anwachsen der größeren Ausscheidungen im Sinne der Ostwald-Reifung verlangsamen. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass im Verlauf der Wärmebehandlung der Cu-Anteil in den Ausscheidungen zurückgeht. Das könnte ein Hinweis darauf sein, dass sich das Aluminium zusammen mit Kupfer zu Beginn des Alterungsprozesses schneller ausscheiden als Nickel. Die sich entwickelnde B2-Phase wäre also zunächst Al-reich, und somit würden nach den Ergebnissen von Bozzolo et al. [Bozzolo 2000] die Cu-Atome zunächst die Ni-Plätze besetzen. Im weiteren Verlauf der Alterung wird die B2-Phase Ni-reich und übernimmt die Plätze vom Cu, was nun nicht auf die Al-Plätze übergeht, sondern aus den Ausscheidungen in die Matrix übergeht. Der genau gegenteilige Effekt wird bei thermisch gealterten FeNiCu Legierungen beobachtet, bei denen zunächst Fe und Ni in Cu-reichen-Ausscheidungen gefunden wird, bei längerer Wärmebehandlung aber Fe und Ni aus den Ausscheidungen verdrängt wird [Pareige 1996]. Das ist ein Indiz für den Einfluss des Aluminiums im zuvor beschriebenen Prozess.

Element	Al	Cr	Cu	Fe	Ni
Atomradius [Å]	1,431	1,249	1,278	1,241	1,246

Tabelle 5-1: Rutherfordsche Atomradien der in den Modelllegierungen enthaltenen Elemente

Betrachtet man die Atomradien der Legierungselemente in Tabelle 5-1, so ist festzustellen, dass Cu und vor allem Al einen größeren Atomradius aufweisen als die anderen Elemente. Da der Anteil an Al in den Ausscheidungen bei gleicher Wärmebehandlungszeit zwischen beiden Modelllegierungen gleich ist, wird durch das Vorhandensein von Kupfer in den Ausscheidungen deren Verspannungen zwischen Matrix und Ausscheidung leicht erhöht. Diese zusätzliche Verspannung ist eine der Ursachen, dass die kupferhaltige Legierung eine höhere Härte aufweist als die Vergleichslegierung.

Da der kritische Radius (siehe Formel 5.3) bei beiden Legierungen bei ca. 2 nm liegt und aufgrund der vorausgehenden Überlegungen die Legierung PH13-8Cu1.5 eine stärkere elastische Verspannung aufweist, muss dieser Anstieg in $|B|$ durch einen anderen Term kompensiert werden. Durch den geringeren Volumenanteil der Ausscheidungen beim Erreichen des kritischen Radius in der Legierung PH13-8Cu1.5 ist dieser Ausgleich gegeben. Zusätzlich könnte

auch eine Veränderung in der Oberflächenspannung der Grenzfläche zwischen Ausscheidung und Matrix, die in α enthalten ist, für diese Kompensation sorgen.

Abschließend ist festzustellen, dass der Einfluss der Kupferzugabe auf die Härte des Materials auf eine veränderte Gitterverspannung zwischen Matrix und Ausscheidungen zurückzuführen ist, die Ursache der Veränderung in der Geschwindigkeit des Alterungsprozesses jedoch nicht zweifelsfrei geklärt werden konnte.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Maraging-Stähle – Corrax sowie zwei Fe-Ni-Cr-Al-(Cu) Modelllegierungen – untersucht. Einer der Schwerpunkte war es, die thermische Stabilität der Legierungen gegenüber der Bildung von Austenit während des Aushärtungsprozesses bei 525°C bis zu einer Dauer von 1000 h zu untersuchen. Hierfür wurden hauptsächlich die Messmethoden XRD und EBSD verwendet. Der zweite Schwerpunkt war die Untersuchung des Einflusses von Kupfer auf das Ausscheidungsverhalten. Dafür wurden zwei Modelllegierungen, in Anlehnung an die Zusammensetzung des kommerziellen vielkomponentigen Maraging-Stahls Corrax, hergestellt. Diese Untersuchungen wurden mit dem TEM und der 3DAP, die eine atomare Tiefenauflösung bei gleichzeitiger chemischer Information ermöglicht, durchgeführt. Aufgrund der eigenen Ergebnisse und des Vergleichs mit Daten aus der Literatur werden die gewonnenen Erkenntnisse wie folgt zusammengefasst:

Die Untersuchungen des Austenit-Anteils in den Legierungen mittels XRD haben gezeigt, dass nur in Corrax Restaustenit nach dem Lösungsglühen messbar ist. Bei der weiteren Wärmebehandlung des Corrax steigt der Austenitgehalt auf 2-3 % an und verbleibt auf diesem Wert für die untersuchten Zeiten von bis zu 300 h. Diese Messergebnisse stimmen mit dem Wert von 3 % gut überein, welcher bei der Simulation der Gleichgewichtsphasen mit der Software Thermocalc für den Austenitgehalt von Corrax bei einer Temperatur von 525°C berechnet wurde. Der Austenit wird vornehmlich an den Korngrenzen der Martensitlatten gefunden, wie die Ergebnisse von EBSD- und TEM/EDX-Untersuchungen bestätigen. XRD-Messungen an den beiden Modelllegierungen konnten erst ab 10 h (ohne Cu) bzw. 100 h (mit Cu) Alterung Austenit im Gefüge nachweisen. Dessen Volumenanteil steigt langsam, aber kontinuierlich an, nach 1000 h wurden 6 % (ohne Cu) und 4 % (mit Cu) gemessen. Dennoch bleibt der Volumenanteil des Austenitgehalts bei allen drei Legierungen niedrig. Der Vergleich mit Literaturdaten [Rajkumar 2007] lässt ableiten, dass Ni eine wesentliche Rolle bei der Transformation von Martensit zu Austenit spielt. Je höher der Ni-Gehalt in der Legierung ist, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit der Austenitbildung. Aufgrund der geringen Austenit-Anteile konnte aber kein Zusammenhang zwischen dem Rückgang der Härte und der Bildung des rückumgewandelten Austenits hergestellt werden. Vielmehr wird der Rückgang der Härte mit der Vergrößerung der Ausscheidungen der härtenden Phase korreliert.

Beim Aushärten der Modelllegierungen werden, wie bei der Ursprungslegierung Corrax, intermetallische Ausscheidungen der NiAl- β' -Phase in einer aus versetzungsreichem Martensit bestehenden Matrix gebildet. Diese NiAl-Phase liegt jedoch nicht in ihrem stöchiometrischen Verhältnis vor, sondern es befinden sich im Falle der kupferfreien Modelllegierung zusätzlich

noch Anteile von Cr und Fe auf den Al- und Ni-Positionen des Gitters. Die Ordnung der Phase bleibt trotzdem erhalten, was mit Elektronenbeugungsuntersuchungen am TEM nachgewiesen werden konnte. Bei der Cu-haltigen Modelllegierung wurden Hinweise gefunden, dass sich bei der Bildung der intermetallischen Phasen Cu und Al schneller ausscheiden als Ni. Das führt dazu, dass, gemäß der Untersuchungen von Bozzolo et al., die Cu-Atome zuerst die Ni-Plätze im NiAl-Gitter besetzen [Bozzolo 2000] und erst im weiteren Verlauf der Wärmebehandlung von dort in die Matrix verdrängt werden. Auch hier werden Fe- und Cr-Anteile in den Ausscheidungen gefunden.

Die Morphologie der Ausscheidungen in den Modelllegierungen folgt bei beiden Modelllegierungen derselben „Route“. Die zunächst sphärische Form geht beim Erreichen eines Radius von ca. 2nm über in eine ellipsoide Gestalt. Im weiteren Verlauf der Wärmebehandlung werden die Ausscheidungen plattenförmig. Vergleiche dieses Ausscheidungsverhaltens wurden mit dem Kawasaki-Enomoto-Modell durchgeführt [Kawasaki 1988]. Dieses Modell beschreibt den Prozess der Ostwald-Reifung, erweitert um die Wechselwirkungen der elastischen Verzerrungsfelder, die sich um kohärente Ausscheidungen in der Matrix bilden. Für die kupferfreie Modelllegierung konnte hier ein beschleunigter Vergrößerungsprozess proportional zu $t^{1/2}$, der KE-Theorie entsprechend, gefunden werden. Die Cu-haltige Modelllegierung zeigt deutlich langsamere Abläufe bei Wachstum und Vergrößerung der Ausscheidungen. Bis zu einer Wärmebehandlung von 100 h ist die Entwicklung des Radius der Ausscheidungen proportional zu $t^{1/3}$, oder langsamer. Die Vergrößerung setzt erst später ein oder läuft verzögert ab. Ein deutliches Anzeichen für den Einfluss der Verspannungsfelder auf das Ausscheidungsverhältnis ist laut Doi die Bildung von zueinander orientierten plattenförmigen Ausscheidungen im späteren Verlauf der Wärmebehandlungen [Doi 1996]. Dies wurde bei TEM-Untersuchungen der Cu-freien Modelllegierung sowie von Corrax beobachtet, ebenso in den 3DAP-Messungen der späten Wärmebehandlungszustände dieser beiden Legierungen.

Die ermittelte Härte der kupferhaltigen Modelllegierung ist deutlich höher als die der Vergleichslegierung ohne Cu und auch höher als die der Legierung Corrax. Dieser Härteunterschied wurde mit der zusätzlichen Verspannung assoziiert, die das in den Ausscheidungen vorhandene Kupfer hervorruft. Entgegen den Erwartungen hat die Zugabe von Kupfer nicht zu einer Erhöhung der numerischen Ausscheidungsichte geführt. Auch wurden keine Ausscheidungen mit einer Kern-Schale-Struktur gefunden, wie sie an verschiedenen anderen Cu-haltigen Stählen beobachtet wurden [Watanabe 1975, Stiller 1998, Isheim 2006, Kolli 2008].

Anhang

Legierung	Wärme- behandl.	Chemische Zusammensetzung in at%					# Ausscheidungs- dichte / 10 ²⁴ m ⁻³	Volumen- anteil / %	Härte HV(0,2)	Austenit- anteil / %	Form der Ausscheidungen				
		Element	Alles	Matrix	Ausscheidung						Sp	El	Pl	Maße	
PH13-8H1	LG	Fe	74,3±0,5												
		Cr	11,9±0,4												
		Ni	10,3±0,4												
		Al	3,5±0,2			keine	keine	keine	308						
	0,25 h @ 525°C	Fe	76,1±0,5	80,2±0,5		47,8±4,9									
		Cr	8,4±0,3	9,1±0,3		2,9±1,7									
		Ni	11,0±0,3	8,9±0,3		28,7±4,2					0	X			Ø=3-4nm
		Al	4,5±0,2	1,7±0,2		20,5±3,7									
	3 h @ 525°C	Fe	72,8±0,3	79,63±0,34		31,6±2,2									
		Cr	13,2±0,3	14,82±0,30		4,1±0,9									
Ni		9,6±0,2	4,93±0,19		35,7±2,2										
Al		4,4±0,2	0,62±0,07		28,2±2,1										
10 h @ 525°C	Fe	74,3±0,5	80,5±1,0		30,9±2,8										
	Cr	11,9±0,4	13,7±0,9		2,9±1,0										
	Ni	10,0±0,3	5,2±0,6		39,0±2,9					0,9±0,1	X			Ø=4nm, l=5-10nm	
	Al	3,7±0,2	0,6±0,2		26,1±2,6										
100 h @ 525°C	Fe	75,30±0,15	83,79±0,29		22,8±1,0										
	Cr	10,33±0,11	12,08±0,26		0,9±0,2										
	Ni	9,87±0,10	3,82±0,15		42,7±1,1					2,4±0,2 (nach 1000h 6,0±0,6)		X		geschätzt (10x12x25nm ²)	
	Al	4,48±0,07	0,31±0,04		33,5±1,1										
PH13-8Cu1.5	LG	Fe	72,3±0,4												
		Cr	10,3±0,3												
		Ni	11,8±0,3			keine	keine	keine	324						
		Al	4,3±0,2												
	0,25 h @ 525°C	Cu	1,3±0,1												
		Fe	73,38±0,17	79,24±0,20		40,8±4,9									
		Cr	10,46±0,12	11,61±0,16		4,4±2,1									
		Ni	9,95±0,12	7,24±0,13		21,8±4,3					0	X			Ø=2nm
	3 h @ 525°C	Al	3,96±0,08	0,71±0,04		21,2±4,3									
		Cu	2,27±0,06	1,20±0,05		11,8±3,2									
Fe		72,65±0,19	80,16±0,36		24,3±3,1										
Cr		11,46±0,13	13,07±0,31		1,6±0,9										
10 h @ 525°C	Ni	9,51±0,12	5,17±0,20		33,7±3,5										
	Al	4,17±0,08	0,87±0,08		29,7±3,5										
	Cu	2,23±0,06	0,73±0,08		10,6±2,2					0	X			Ø=3,5nm	
	Fe	79,0±0,6	83,2±0,6		31,3±4,5										
100 h @ 525°C	Cr	8,9±0,4	9,6±0,5		2,7±1,7										
	Ni	8,6±0,4	6,2±0,4		32,8±4,6					0	X			Ø=4nm (auch Ø=3,5nm mit l=5-6nm) in anderer Messung	
	Al	2,3±0,2	0,5±0,1		24,4±4,0										
	Cu	1,2±0,2	0,6±0,1		8,8±2,6										
100 h @ 525°C	Fe	80,5±0,4	83,5±0,6		30,1±3,3										
	Cr	10,6±0,3	11,4±0,5		3,1±1,3					1,4±0,1 (nach 1000h 3,6±0,4)				Ø=4nm, l= ~ 10nm	
	Ni	5,9±0,2	3,8±0,3		34,4±3,4										
	Al	1,6±0,1	0,4±0,1		26,8±3,2										
		Cu	1,4±0,1	0,9±0,1		5,6±1,7									

Tabelle 6-1: Übersicht der gemessenen Einzelwerte an den Modelllegierungen für die mit der 3DAP gemessenen Zustände

Legierung	Wärme- behandl.	Chemische Zusammensetzung in at%				# Ausscheidungs- dichte / 10^{-3}m^{-3}	Volumen- anteil / %	Harte HV(0,2)	Austenit- anteil / %	Form der Ausscheidungen			
		Element	Alles	Matrix	Ausscheidung					Sp	EI	PI	Maße
Corrax	LG	Fe	71,8±0,2			keine	keine	361	0,8±0,1				
		Cr	13,4±0,1										
		Ni	8,8±0,1										
		Al	3,8±0,1										
	3 h @ 525°C	Fe	74,2±0,2	79,2±0,2	33,6	5,4±0,4	14±1	555	1,6±0,2	X			Ø=3- 4nm
		Cr	9,9±0,2	10,8±0,2	2,7								
		Ni	9,5±0,2	6,3±0,1	37,2								
		Al	3,7±0,1	0,7±0,1	22,3								
	10 h @ 525°C	Fe	73,1±0,1	79,3±0,3	28,1	2,1±0,2	11±1	569	1,7±0,2			X	5,5x2 nm ³
		Cr	10,5±0,1	11,2±0,2	1,1								
		Ni	10,3±0,1	6,6±0,2	36,9								
		Al	3,8±0,1	0,7±0,1	32,8								
	100 h @ 525°C	Fe	74,7±0,1	82,5±0,5	19,3±0,5	0,2±0,1	11±1	513	2,5±0,2			X	5x2x? nm ³
		Cr	7,5±0,1	8,6±0,4	1,0±0,0								
		Ni	10,3±0,1	5,5±0,3	43,2±2,7								
		Al	3,7±0,1	0,2±0,1	30,5±0,5								

Tabelle 6-2: Übersicht der gemessenen Einzelwerte an Corrax [Höring 2005] für die mit der 3DAP gemessenen Zustände

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3-1: Funktionsprinzip der 3DAP	18
Abbildung 3-2: Elektrolytische Dünnapparatur für den ersten Polierschritt.....	20
Abbildung 3-3: Skizze der verwendeten Apparatur zur Feinpolitur der 3DAP-Spitzen.	20
Abbildung 3-4: Schema für die Feinpolitur der 3DAP-Spitzen.	21
Abbildung 3-5: TEM-HF-Aufnahme einer fertig präparierten Spitze für die 3DAP-Messung	21
Abbildung 3-6: Schema der Messapparatur beim Entwickeln der Probe.....	23
Abbildung 3-7: Prozess der Entwicklung der Spitze.....	23
Abbildung 3-8: Entstehung eines Kikuchi-Bands im Beugungsbild auf dem Phosphoreszenzschirm durch Beugung an den Kristallebenen (hkl), (a) dreidimensionaler Ausschnitt, (b) eindimensional von der Seite [EBSD].	24
Abbildung 3-9: EBSD-Bild von Ni (bei 20kV) mit Kikuchi-Bändern wie von der CCD-Kamera eines EBSD-Detektors aufgenommen.	25
Abbildung 4-1: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer elektropolierten Corrax-Probe nach 10 h bei 525°C	31
Abbildung 4-2: EBSD-Karten von Proben der Legierung Corrax für verschiedene Wärmebehandlungsdauern. Die Bereiche mit kfz-Struktur sind gelb hervorgehoben, schwarz dargestellt sind Bereiche, denen keine Struktur zugeordnet werden konnte. Grau sind die Bereiche mit krz-Struktur unterlegt, je heller der Grauton, umso genauer ist die Bestimmung des Gittertyps erfolgt.	32
Abbildung 4-3: EBSD-Orientierungs-Karte einer Corrax-Probe nach 10 h bei 525°C. In a) ist die Orientierung der Körner der kfz-Phase durch Farbcodierung dargestellt, die krz-Phase erscheint dunkelblau. Die Orientierung der Körner der krz-Phase ist in b) gezeigt, die kfz-Phase ist hier rotbraun eingefärbt.	34
Abbildung 4-4: XRD-Spektren der Legierung Corrax für verschiedene Wärmebehandlungszeiten.....	35
Abbildung 4-5: XRD-Spektren der Legierung PH13-8H1 für verschiedene Wärmebehandlungszeiten.....	37

Abbildung 4-6: XRD-Spektren der Legierung PH13-8Cu1.5 für verschiedene Wärmebehandlungszeiten	38
Abbildung 4-7: Mikrohärtigkeit nach Vickers, gemessen an der Legierung Corrax für verschiedene Wärmebehandlungszeiten. Die graue Linie entspricht der Härte nach dem Lösungsglühen, die Breite der Linie repräsentiert den Fehler dieses Messwertes.....	39
Abbildung 4-8: Mikrohärtigkeit nach Vickers, gemessen an der Legierung PH13-8H1 für verschiedene Wärmebehandlungszeiten. Die graue Linie entspricht der Härte nach dem Lösungsglühen, die Breite der Linie repräsentiert den Fehler dieses Messwertes.	40
Abbildung 4-9: Mikrohärtigkeit nach Vickers, gemessen an der Legierung PH13-8Cu1.5 für verschiedene Wärmebehandlungszeiten. Die graue Linie entspricht der Härte nach dem Lösungsglühen, die Breite der Linie repräsentiert den Fehler dieses Messwertes.	41
Abbildung 4-10: a) Hellfeld-TEM-Aufnahme einer Corrax-Probe nach 100 h bei 525°C zeigt die typische Martensit Lattenstruktur; b) Dunkelfeld-TEM-Bild, aufgenommen mit dem [010]-Überstrukturreflex, zeigt hell die geordneten Ausscheidungen, alle orientiert parallel zur [020]-Richtung. Das Elektronen-Beugungsbild der [020]-orientierten Matrix in c) zeigt die Überstrukturreflexe der geordneten B2-Struktur.	42
Abbildung 4-11: Elektronen-Beugungsbilder, die an der Legierung Corrax nach 3 h bei 525°C aufgenommen wurden. In den verschiedenen kristallographischen Orientierungen sind zusätzlich zu den Reflexen der krz-Struktur jeweils die Überstrukturreflexe der B2-Struktur zu sehen, beispielhaft markiert mit gestrichelten Kreisen. Des Weiteren sind in der 011- und der-012 Orientierung noch schwache zusätzliche Reflexe zu erkennen.	43
Abbildung 4-12: a) Hellfeld-TEM-Aufnahme der Mikrostruktur einer PH13-8H1 - Probe nach 10 h bei 525°C zeigt ein Korn, welches in <100>-Richtung orientiert wurde; b) zeigt das korrespondierende Elektronen-Beugungsbild mit den Reflexen der krz-Struktur und den Überstrukturreflexen der geordneten B2-Struktur; c) Dunkelfeld-TEM-Bild, aufgenommen mit dem [010]-Überstrukturreflex (durch Kreis markiert), zeigt hell die geordneten Ausscheidungen.	44
Abbildung 4-13: Hellfeld-TEM-Aufnahme einer PH13-8Cu1.5 - Probe nach 0,25 h bei 525°C zeigt ein Korn, welches in <100>-Richtung orientiert wurde. Oben links ist das korrespondierende Elektronen-Beugungsbild mit den Reflexen der krz-Struktur und den Überstrukturreflexen der geordneten B2-Struktur gezeigt.....	45

Abbildung 4-14: a) Hellfeld-TEM-Aufnahme zeigt die Mikrostruktur einer PH13-8Cu1.5 - Probe nach 3 h bei 525°C. Oben rechts ist das korrespondierende Elektronen-Beugungsbild mit den Reflexen der krz-Struktur und den Überstrukturreflexen der geordneten B2-Struktur gezeigt.....	46
Abbildung 4-15: 3D-Rekonstruktion der Atompositionen von Fe, Cr, Ni und Al einer Probe der Legierung PH13-8H1 nach dem Lösungsglühen (4x4x87 nm ³)	47
Abbildung 4-16: Statistische Analyse der Verteilung der Atome für die Elemente a) Fe, b) Cr, c) Ni und d) Al mittels WDF-Verfahren. Die gemessenen Abweichungen der Konzentrationen von den jeweiligen Mittelwerten sind als schwarze Kurven dargestellt. Die Grenzen der statistisch möglichen Fluktuationen sind als rote Kurven abgebildet.	48
Abbildung 4-17: 3D-Rekonstruktion der Atompositionen von Fe, Cr, Ni und Al einer Probe der Legierung PH13-8H1 nach 0,25h bei 525°C (7x7x50 nm ³).....	49
Abbildung 4-18: Konzentrations-Tiefenprofile an einer Ausscheidung der Probe von PH13-8H1 nach 0,25 h bei 525°C. a) zeigt die Position des Analysevolumens, b) dessen beinhaltete Atome (Farben wie in Abbildung 4-17). Die Tiefenprofile für c) Fe, d) Cr, e) Ni und f) Al sind mit einer Schrittweite von 0,4 nm erstellt worden. Grün ist der Bereich dargestellt, der der Ausscheidung zugeordnet ist. Der Mittelwert für den Matrixbereich wurde über ein anderes, genaueres Verfahren ermittelt.....	51
Abbildung 4-19: Grafische Ermittlung des Volumenanteils von (13±2) Vol.% der Ausscheidungen in der Probe von PH13-8H1 nach 0,25 h bei 525°C	52
Abbildung 4-20: 3D-Rekonstruktion der Atompositionen von Fe, Cr, Ni und Al einer Probe der Legierung PH13-8H1 nach 3h bei 525°C (7x7x82 nm ³).....	52
Abbildung 4-21: Konzentrations-Tiefenprofile an einer Ausscheidung der Probe von PH13-8H1 nach 3 h bei 525°C. a) zeigt die Position des Analysevolumens senkrecht zur Längsachse einer Ausscheidung, b) die darin enthaltenen Al-Atome. Die Tiefenprofile für c) Fe, d) Cr, e) Ni und f) Al sind mit einer Schrittweite von 0,2 nm erstellt worden. Der Bereich, der der Matrix zugeordnet ist, ist grün markiert. Die Mittelwerte für die Matrix wurden über den gesamten Matrixbereich ermittelt.....	54
Abbildung 4-22: Grafische Ermittlung des Volumenanteils von (14±1) Vol.% der Ausscheidungen in der Probe von PH13-8H1 nach 3 h bei 525°C	55
Abbildung 4-23: 3D-Rekonstruktion der Atompositionen von Fe, Cr, Ni und Al einer Probe der Legierung PH13-8H1 nach 10 h bei 525°C (6x6x66 nm ³).....	55

Abbildung 4-24: Konzentrations-Tiefenprofile an einer Ausscheidung der Probe von PH13-8H1 nach 10 h bei 525°C. a) zeigt die Position des Analysevolumens, b) dessen beinhaltete Atome (Farben wie in Abbildung 4-23). Die Tiefenprofile für c) Fe, d) Cr, e) Ni und f) Al sind mit einer Schrittweite von 0,2 nm erstellt worden. Grün ist der Bereich dargestellt, der der Matrix zugeordnet ist. Der Mittelwert für den Matrixbereich wurde über ein anderes genaueres Verfahren ermittelt.	57
Abbildung 4-25: Grafische Ermittlung des Volumenanteils von (12±1) Vol.% der Ausscheidungen in der Probe von PH13-8H1 nach 10 h bei 525°C.....	57
Abbildung 4-26: 3D-Rekonstruktion der Atompositionen von Fe, Cr, Ni und Al einer Probe der Legierung PH13-8H1 nach 100 h bei 525°C (11x11x145 nm ³)	58
Abbildung 4-27: Konzentrations-Tiefenprofile an einer Ausscheidung der Probe von PH13-8H1 nach 100 h bei 525°C. a) zeigt die Position des Analysevolumens senkrecht zur Lage einer plattenförmigen Ausscheidung, b) die darin enthaltenen Al-Atome. Die Tiefenprofile für c) Fe, d) Cr, e) Ni und f) Al sind mit einer Schrittweite von 0,2 nm erstellt worden. Der Bereich, der im Profil der Ausscheidung zugeordnet ist, wurde grün markiert. Die Mittelwerte für die Matrix wurden über den gesamten Matrixbereich ermittelt.	59
Abbildung 4-28: Grafische Ermittlung des Volumenanteils von (14±1) Vol.% der Ausscheidungen in der Probe von PH13-8H1 nach 100 h bei 525°C.....	60
Abbildung 4-29: 3D-Rekonstruktion der Atompositionen von Fe, Cr, Ni, Al und Cu einer Probe der Legierung PH13-8Cu1.5 nach dem Lösungsglühen (6x6x172 nm ³).....	60
Abbildung 4-30: Statistische Analyse der Verteilung der Atome für die Elemente a) Fe, b) Cr, c) Ni, d) Al und e) Cu mittels WDF-Verfahren. Die gemessenen Abweichungen der Konzentrationen von den jeweiligen Mittelwerten sind als schwarze Kurven dargestellt. Sie liegen alle innerhalb der Grenzen der statistisch möglichen Fluktuationen (rote Kurven), somit sind die Elemente statistisch verteilt.....	61
Abbildung 4-31: 3D-Rekonstruktion der Atompositionen von Fe, Cr, Ni, Al und Cu einer Probe der Legierung PH13-8Cu1.5 nach 0,25 h bei 525°C (11x11x34 nm ³)	62
Abbildung 4-32: Konzentrations-Tiefenprofile an einer Ausscheidung der Probe von PH13-8Cu1.5 nach 0,25 h bei 525°C. Die Tiefenprofile für a) Fe, b) Cr, c) Ni, d) Al und e) Cu sind mit einer Schrittweite von 0,4 nm erstellt worden. In f) wird die Position des Analysevolumens gezeigt. Der Bereich, der im Profil der Ausscheidung zugeordnet ist, wurde	

grün markiert. Die Mittelwerte für die Matrix wurden über den gesamten Matrixbereich ermittelt.....	64
Abbildung 4-33: Grafische Ermittlung des Volumenanteils von (15 ± 2) Vol.% der Ausscheidungen in der Probe von PH13-8Cu1.5 nach 0,25 h bei 525°C	65
Abbildung 4-34: 3D-Rekonstruktion der Atompositionen von Fe, Cr, Ni, Al und Cu einer Probe der Legierung PH13-8Cu1.5 nach 3 h bei 525°C ($9\times 9\times 45\text{ nm}^3$)	66
Abbildung 4-35: Konzentrations-Tiefenprofile an einer Ausscheidung der Probe von PH13-8Cu1.5 nach 3 h bei 525°C. Die Tiefenprofile für a) Fe, b) Cr, c) Ni, d) Al und e) Cu sind mit einer Schrittweite von 0,2 nm erstellt worden. In f) wird die Position des Analysevolumens gezeigt. Der Bereich, der im Profil der Ausscheidung zugeordnet ist, wurde grün markiert. Die Mittelwerte für die Matrix wurden über den gesamten Matrixbereich ermittelt.....	67
Abbildung 4-36: Grafische Ermittlung des Volumenanteils von (13 ± 1) Vol.% der Ausscheidungen in der Probe von PH13-8Cu1.5 nach 3 h bei 525°C	68
Abbildung 4-37: 3D-Rekonstruktion der Atompositionen von a) Fe, b) Cr, c) Ni, d) Al und e) Cu einer Probe der Legierung PH13-8Cu1.5 nach 10 h bei 525°C ($7\times 7\times 15\text{ nm}^3$).....	69
Abbildung 4-38: Konzentrations-Tiefenprofile an einer Ausscheidung der Probe von PH13-8Cu1.5 nach 10 h bei 525°C. Die Tiefenprofile für a) Fe, b) Cr, c) Ni, d) Al und e) Cu sind mit einer Schrittweite von 0,3 nm erstellt worden. In f) wird die Position des Analysevolumens gezeigt. Der Bereich der Ausscheidung ist im Profil grün markiert. Die Mittelwerte für die Matrix wurden über den gesamten Matrixbereich der Messung ermittelt.....	70
Abbildung 4-39: Grafische Ermittlung des Volumenanteils von (8 ± 1) Vol.% der Ausscheidungen in der Probe von PH13-8Cu1.5 nach 10 h bei 525°C	71
Abbildung 4-40: 3D-Rekonstruktion der Atompositionen von Fe, Cr, Ni, Al und Cu einer Probe der Legierung PH13-8Cu1.5 nach 100 h bei 525°C ($9\times 9\times 41\text{ nm}^3$)	72
Abbildung 4-41: Grafische Ermittlung des Volumenanteils von (6 ± 1) Vol.% der Ausscheidungen in der Probe von PH13-8Cu1.5 nach 100 h bei 525°C	73
Abbildung 4-42: Konzentrations-Tiefenprofile an einer Ausscheidung der Probe von PH13-8Cu1.5 nach 100 h bei 525°C. Die Tiefenprofile für a) Fe, b) Cr, c) Ni, d) Al und e) Cu sind mit einer Schrittweite von 0,2 nm erstellt worden. In f) wird die Position des Analysevolumens gezeigt. Der Bereich der Matrix ist im Profil grün markiert. Die Mittelwerte für die Matrix wurden über den gesamten Matrixbereich der Messung ermittelt.....	74

Abbildung 5-1: Härte und Austenit-Anteil als Funktion der Wärmebehandlungszeit im Maraging Stahl M250 [Rajkumar 2007]	77
Abbildung 5-2: Ergebnisse der Simulation der Gleichgewichtsphasen mit der Software Thermocalc für die Legierung Corrax [Thermocalc].....	78
Abbildung 5-3: Gegenüberstellung des a) Austenit-Anteils der untersuchten Legierungen und b) deren relativer Härte, bezogen auf die jeweilige Maximalhärte. In b) ist zusätzlich die in der Diskussion aufgeführte Legierung M250 als Vergleich dargestellt.	79
Abbildung 5-4: Isothermer Ausschnitt ($T=400^{\circ}\text{C}$) des ternären Fe-Ni-Al-Phasendiagramms [Land.-Börn.]. Eingezeichnet sind die Zusammensetzungen der Ausscheidungen nach 100 h Wärmebehandlung bei 525° von Corrax (blau), PH13-8H1 (rot) und PH13-8Cu1.5 (grün). .	80
Abbildung 5-5: Eine Streckung in z-Richtung ergibt aus einer geordneten krz-Struktur B2) die tetragonale Einheitszelle einer geordneten kfz-Struktur $L1_0$ [Liu 2003].	80
Abbildung 5-6: Gegenüberstellung der drei untersuchten Legierungen für a) den Volumenanteil der Ausscheidungen und b) die numerische Ausscheidungsichte bei unterschiedlichen Wärmebehandlungszeiten bei 525°C	82
Abbildung 5-7: Doppelt logarithmische Darstellung des Radius der Ausscheidungen über der Zeit für die Modelllegierungen a) PH13-8H1 und b) PH13-8Cu1.5. Eingezeichnet sind verschiedene Steigungen, welche den exponentiellen Zusammenhängen zwischen Zeit und Teilchengröße entsprechen.....	84

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: Nominelle Zusammensetzung der Legierung Corrax.....	28
Tabelle 3-2: Nominelle Zusammensetzung der Legierung PH13-8H1.....	29
Tabelle 3-3: Nominelle Zusammensetzung der Legierung PH13-8Cu1.5.....	29
Tabelle 4-1: Volumenanteil des Austenits, ermittelt mittels Rückstreuелектроненbeugung für verschiedene Wärmebehandlungszeiten von Corrax	33
Tabelle 4-2: Aus den XRD-Spektren ermittelte Gitterkonstanten der verschiedenen Gitter in Corrax	36
Tabelle 4-3: Austenit-Anteil verschiedener Proben von Corrax nach unterschiedlich langer Wärmebehandlung bei 525°C, berechnet aus den Daten der XRD-Messungen.....	36
Tabelle 4-4: Aus den XRD-Spektren ermittelte Gitterkonstanten der verschiedenen Gitter in PH13-8H1	37
Tabelle 4-5: Austenit-Anteil zweier Proben von PH13-8H1 nach verschieden langer Wärmebehandlung bei 525°C, berechnet aus den Daten der XRD-Messungen.....	37
Tabelle 4-6: Aus den XRD-Spektren ermittelte Gitterkonstanten der verschiedenen Gitter in PH13-8Cu1.5.....	39
Tabelle 4-7: Austenit-Anteil zweier Proben von PH13-8Cu1.5 nach verschieden langer Wärmebehandlung bei 525°C, berechnet aus den Daten der XRD-Messungen.....	39
Tabelle 4-8: Gemessene chemische Zusammensetzung der Probe von PH13-8H1 nach dem Lösungsglühen	47
Tabelle 4-9: Gemessene chemische Zusammensetzung des gesamten gemessenen Volumens, der Matrix und der Ausscheidungen einer Probe von PH13-8H1 nach 0,25 h bei 525°C. Die Zusammensetzung der Ausscheidungen wurde aus den Konzentrations-Tiefenprofilen ermittelt.	50
Tabelle 4-10: Gemessene chemische Zusammensetzung des gesamten gemessenen Volumens, der Matrix und der Ausscheidungen einer Probe von PH13-8H1 nach 3 h bei 525°C. Die Zusammensetzung der Ausscheidungen wurde aus den Konzentrations-Tiefenprofilen ermittelt.	53
Tabelle 4-11: Gemessene chemische Zusammensetzung des gesamten gemessenen Volumens, der Matrix und der Ausscheidungen einer Probe von PH13-8H1 nach 10 h bei 525°C. Die Zusammensetzung der Ausscheidungen wurde aus den Konzentrations-Tiefenprofilen ermittelt.	56

Tabelle 4-12: Gemessene chemische Zusammensetzung des gesamten gemessenen Volumens, der Matrix und der Ausscheidungen einer Probe von PH13-8H1 nach 100 h bei 525°C. Die Zusammensetzung der Ausscheidungen wurde aus den Konzentrations-Tiefenprofilen ermittelt.	58
Tabelle 4-13: Gemessene chemische Zusammensetzung der Probe von PH13-8Cu1.5 nach dem Lösungsglühen.....	61
Tabelle 4-14: Gemessene chemische Zusammensetzung des gesamten gemessenen Volumens, der Matrix und der Ausscheidungen einer Probe von PH13-8Cu1.5 nach 0,25 h bei 525°C. Die Zusammensetzung der Ausscheidungen wurde aus den Konzentrations-Tiefenprofilen ermittelt.	63
Tabelle 4-15: Gemessene chemische Zusammensetzung des gesamten gemessenen Volumens, der Matrix und der Ausscheidungen einer Probe von PH13-8Cu1.5 nach 3 h bei 525°C. Die Zusammensetzung der Ausscheidungen wurde aus den Konzentrations-Tiefenprofilen ermittelt.	65
Tabelle 4-16: Gemessene chemische Zusammensetzung des gesamten gemessenen Volumens, der Matrix und der Ausscheidungen einer Probe von PH13-8Cu1.5 nach 10 h bei 525°C. Die Zusammensetzung der Ausscheidungen wurde aus den Konzentrations-Tiefenprofilen ermittelt.	69
Tabelle 4-17: Gemessene chemische Zusammensetzung des gesamten gemessenen Volumens, der Matrix und der Ausscheidungen einer Probe von PH13-8Cu1.5 nach 100 h bei 525°C. Die Zusammensetzung der Ausscheidungen wurde aus den Konzentrations-Tiefenprofilen ermittelt.	73
Tabelle 5-1: Rutherfordsche Atomradien der in den Modelllegierungen enthaltenen Elemente	85
Tabelle 6-1: Übersicht der gemessenen Einzelwerte an den Modelllegierungen für die mit der 3DAP gemessenen Zustände	90
Tabelle 6-2: Übersicht der gemessenen Einzelwerte an Corrax [Höring 2005] für die mit der 3DAP gemessenen Zustände	91

Literaturverzeichnis

- [Banerjee 2002] R. Banerjee, S. Amancherla, S. Banerjee, H.L. Fraser, *Acta Mater.* **50** (2002) 633–641.
- [Blavette 1993] D. Blavette, B. Deconihout, A. Bostel, J. Sarrau, M. Bouet and A. Menand, *Review of Scientific Instruments* **64** (10) (1993) 2911-2919
- [Blavette 1996] D. Blavette, P. Duval, L. Letellier, M. Guttman, *Acta Mat.* **44** (1996) 4995-5005
- [Bozzolo 2000] G. Bozzolo, R.D. Noebe, J.E. Garces, *Scripta Mater* **42** (2000) 403–8
- [Bunge 2003] H.J. Bunge, *TU Contact Nr.12*, Claustal-Zellerfeld (2003) 27-31
- [Cerezo 1988] A. Cerezo, T. Godfrey and G. Smith, *Review of Scientific Instruments* **59** (6) (1988) 862-866
- [Chait 1974] R. Chait, P.T. Lum, *Met. Mat. Trans. B* **5** (1974) 524-525
- [Corrax] Uddeholm Tooling AB: Product brochure Uddeholm Corrax. Download unter: http://www.uddeholm.com/files/PB_corrax_english.pdf
- [CCP14] Jean Laugier et Bernard Bochu: checkcell, <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/>, (2004)
- [Cullity 1978] B.D. Cullity: *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Comp, Inc., Reading, (1978), 411-415
- [Czubayko 2000] U. Czubayko, Y. Zhang, N. Wanderka, V. Nauendorf, *Zeitschrift für Metallkunde* **91**, Carl Hanser Verlag, München, (2000), 897-900
- [Decker 1988] R.F. Decker, S. Floreen: *Maraging Steels – The first 30 years*. In: *Maraging steels: Recent development and Applications*. Edited by R.K. Wilson; The Minerals, Metals & Materials Society (1988) 1-38
- [Deconihout 1995] B. Deconihout, A. Bostel, M. Bouet, J.M. Sarrau, P. Bas, D. Blavette, *Applied Surface Science* **87/88** (1995) 428-437
- [Delaey 2001] L. Delaey: *Diffusionless Transformations* in: G. Kostorz (Ed.), *Phase Transformations in Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2001) 583
- [Doi 1996] M. Doi, *Prog. Mater. Sci.* **40** (1996) 79–180.
- [EBSD] www.ebsd.com

- [Erlach 2006] S.D. Erlach, H. Leitner, M. Bischof, H. Clemens, F. Danoix, D. Lemarchand, I.Siller, *Mat. Sci. & Eng. A* **429** (2006) 96-106
- [Fine 2005] M.E. Fine, D. Isheim, *Scripta Mater.* **53** (2005) 115–118
- [Fine 2007] M.E. Fine, J.Z. Liu, M.D. Acta, *Mater. Sci. & Eng. A* **463** (2007) 271–274
- [Gemperle 1992] A. Gemperle, J. Gemperlova, W. Sha, A. Cerezo, G.D.W. Smith, *Mater. Sci. & Technology* **8** (1992) 546-554
- [Ghosh 2008] A. Ghosh, S. Das, S. Chatterjee, *Mater. Sci. & Eng. A* **486** (1–2) (2008) 152–157
- [Guo 2003] Z. Guo, W. Sha, D. Vaumousse, *Acta Mater.* **51** (2003) 101–116
- [Habibi 2005] H.R. Habibi, *Materials Letters* **55** (2005) 1824-1827
- [Hättestrand 2004] M. Hättestrand, J.-O. Nilsson, K. Stiller, P. Liu, M. Andersson, *Acta Mat.* **52** (2004) 1023-1037
- [Höring 2005] S. Höring: „Mikrochemische Untersuchungen von martensitaushärtenden Legierungen mit der dreidimensionalen Atomsonde“, Diplomarbeit, HU Berlin, 2005
- [Isheim 2006] D. Isheim, R.P. Kolli, M.E. Fine, D.N. Seidman, *Scripta Mat.* **55** (2006) 35-40
- [Kawasaki 1988] K. Kawasaki, Y. Enomoto, *Physika A* **150** (1988) 463-498
- [Kolli 2008] P. Kolli, D.N. Seidman, *Acta Mater.* **56** (2008) 2073–2088
- [Land.-Börn.] H.P.J. Wijn, K.-U- Neumann, T. Ohoyama, N.Yamada, K.R.A. ZiebeckLandolt-Börnstein III/32C – Magnetic properties of metals – Alloys and compounds of elements with main group elements (part 2). Springer, Berlin, (2001) 69
- [Lazarev 2008] N. Lazarev, Programm zur WDF-Analyse von 3D Atomsondendaten, private Kommunikation
- [Leitner 2004] H. Leitner, H. Clemens, S. Höring, N. Wanderka, J. Banhart, P. Staron, B. Jamnig, *Z. Metallkunde* **95** (2004) 644-649
- [Li 1995] Xiaodong Li, Zhongda Yin, *Materials Letters* **24** (1995) 239-242
- [Liu 2003] P. Liu, *Acta Cryst.* **B59** (2003) 167-174
- [Meyer 1998] R.J. Meyer: Computersimulation martensitischer Phasenübergänge in Eisen-Nickel und Nickel-Aluminium-Legierungen. Dissertation, Duisburg, 1998
- [Miller 1989] M.K. Miller, G.D.W. Smith, *Atom Probe Microanalysis: Principles and Application to Materials Problems*. Materials Research Society Pittsburgh, PA; (1989)

- [Miller 1996] M.K. Miller, A. Cerezo, M.G. Hetherington, G.D.W. Smith: Atom Probe Field Ion Microscopy. Oxford University Press; (1996)
- [Miller 1998] M.K. Miller, K.F. Russell, P. Pareige, M.J. Starink, R.C. Thomson, Mater. Sci. & Eng. A **250** (1998) 49–54
- [Morito 2006] S. Morito, X. Huang, T. Furuhashi, T. Maki, N. Hansen: The morphology and crystallography of lath martensite in alloy steels. Acta Mat. **54** (2006) 5323–5331
- [Müller 1951] E.W. Müller: Das Feldionenmikroskop. Zeitschrift für Physik **131**; (1951); 136-142
- [Müller 1969] E.W. Müller, T.T. Tsong: Field Ion Microscopy. Elsevier Publishing Company, New York; (1969)
- [Othen 1994] P.J. Othen, M.L. Jenkins, G.D.W. Smith, Philos. Mag. A **70** (1994) 1–24
- [Pampillo 1972] C.A. Pampillo, H.W. Paxton, Met. Trans. A **31** (1972) 2895-2903
- [Pareige 1996] P.J. Pareige, K.F. Russell, M.K. Miller, Appl. Surf. Sci. **94/95** (1996) 362–369
- [Pereloma 2004] E.V. Pereloma, A. Shekhter, M.K. Miller, S.P. Ringer, Acta Mat. **52** (2004) 5589-5602
- [Petzow 1993] G. Petzow: Ternary alloys **7** – Al-Mg-Se to Al-Ni-Ta. Wiley-VCH, Weinheim (1993) 319
- [Rajkumar 2007] K.V. Rajkumar, S. Vaidyanathan, A. Kumar, T. Jayakumar, B. Raj, K.K. Ray: Characterization of aging-induced microstructural changes in M250 maraging steel using magnetic parameters. J. Magnetism & Magnet. Mater. **312** (2007) 359-365
- [Sauvage 2004] X. Sauvage, G. Dacosta, R.Z. Valiev, in: Y.T. Zhu, T.G. Langdon, R.Z. Valiev, S.L. Semiatin, D.H. Shin, T.C. Lowe, (Eds.), Proceedings of Ultrafine Grained Materials II, TMS 2004 Annual Meeting, p. 31.
- [Sha 1993] W. Sha, A. Cerezo, G.D.W. Smith, Metall. Trans. A **24** (1993) 1241-1249
- [Staron 2003] P. Staron, B. Jämnig, H. Leitner, R. Ebner, H. Clemens, J. Appl. Cryst. **36** (2003) 415-419
- [Stiller 1996] K. Stiller, F. Danoix, A. Bostel, Applied Surface Science **94/95** (1996) 326-333
- [Stiller 1998] K. Stiller, M. Hättstrand, F. Danoix, Acta Mater. **46** (1998) 6063–6073
- [Takeuchi 2000] A. Takeuchi, A. Inoue, Mat. Trans. JIM **41**, No.11 (2000) 1372-1378
- [ThermoCalc] Thermo-Calc Software, AB, SE-113 47 Stockholm, Sweden

- [Tsay 2006] L.W. Tsay, M.Y. Chi, Y.F. Wu, J.K. Wu, D.-Y. Lin, Corrosion Science, **48** (2006) 1926-1938
- [Viswanathan 2005] U.K. Viswanathan, G.K. Dey, V. Sethumadhavan, Mater. Sci. & Eng. A **398** (2005) 367-372
- [Wagner 1982] R. Wagner: Field-Ion-Microscopy in Materials Science. In: Crystals – Growth, Properties, and Applications **6**, Springer-Verlag, Berlin; (1982)
- [Watanabe 1975] T. Watanabe, Tetsu To Hagane **61** (1975) 2456 (138–148)
- [Yang 2008] J.B. Yang, T. Yamashita, N. Sano, M. Enomoto, Mater. Sci. & Eng A **487** (2008) 128-136
- [Zaefferer 2004] S. Zaefferer, J. Ohlert, W. Bleck, Acta Mat. **52** (2004) 2765–2778

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die beim Zustandekommen dieser Arbeit mitgewirkt haben. Im Einzelnen gebührt mein Dank:

- Herrn Prof. Dr. J. Banhart, für die Betreuung der Dissertation, besonders für den Vertrauensvorschuss am Ende der Arbeit.
- Herrn Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. H. Clemens von der Montanuniversität Leoben für Übernahme der Zweitbegutachtung.
- Frau Dr. N. Wanderka für die Betreuung während der gesamten Zeit der Doktorarbeit, für manch mahnendes Wort und die ständige Bereitschaft, zur Diskiussion der Arbeit und natürlich für die angenehme Arbeitsatmosphäre, sowie die Unterstützung bei allerhand auftretenden Problemen.
- Herrn Dr. D. Abou-Ras und Frau M. Nichterwitz für alle Hilfe und Unterstützung bei den EBSD-Messungen und deren Auswertung.
- Herrn Dr. C. Abromeit für die Unterstützung bei allerlei organisatorischen Problemen und die ständige Bereitschaft zur Diskussion.
- Frau C. Leistner für die Herstellung der Ingots der Modelllegierungen.
- Herrn Dr. mont. H. Leitner und Herrn Prof. H. Clemens für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit, sowie die Diskussionen im Rahmen des Projektes.
- Frau C. Förster für die Präparation der Dünnschliffe für die Transmissionselektronenmikroskopie, die Hilfe bei den Härtemessungen und die Bereitschaft zu helfen, wenn mal wieder etwas ganz dringend fertig werden musste.
- Herrn F. Schmitz aus der Abteilung Festkörperphysik der TU Braunschweig für das Anlernen und die Hilfe beim Umgang mit der Software *Thermocalc*
- Frau D. Köpnick-Wenzel un Frau Dr. C. Chang für die gemeinsamen Versuche, dem REM aussagekräftige Bilder der Maraging-Stähle zu entlocken.
- Frau Y. Herzog für all die Hilfe, die man zu oft zu schnell wieder vergessen hat, ohne die man aber im Institut nicht weit käme.
- Herrn H. Kropf für die Hilfe bei allerlei Fragen zur Probenpräparation.
- Herrn J. Bajorat für die Unterstützung im Kampf gegen die Rechenmaschinen.

- Herrn V. Naundorf, der auch in seiner Freizeit dabei geholfen hat, entstandene Probleme an der 3DAP zu beseitigen.
- Frau Dr. C. S. T. Chang für die ständige Gesprächsbereitschaft bei aufkommenden Fragen und das gute Arbeitsklima im gemeinsamen Zimmer.
- allen Diplomanden und Doktoranden in der Abteilung und im Institut für das gute Miteinander und immer ein offenes Ohr, wenn es gebraucht wurde.
- dem Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie früher bekannt als Hahn-Meitner-Institut Berlin für die Möglichkeit, mich während meiner Doktorarbeit außerhalb des eigentlichen Themenbereiches weiterzubilden.
- Jette und Johanna, für das fleißige Korrekturlesen auch an Wochenenden und zu später Stunde.
- Christina dafür, dass sie mir zum Schreiben der Dissertation ihre Wohnung überlassen hat, zu Hause wäre ich wohl nicht so gut vorwärts gekommen.
- Johanna, ihr möchte ich dafür danken, dass sie mich, auch wenn ich manchmal wenig Zeit für sie und die Kinder hatte, unterstützt, aufgebaut und manches mal auch angetrieben hat. Wenn sie sich nicht mir soviel Zeit wie möglich frei gehalten hätte, um in der Abschlussphase an der Arbeit zu schreiben, hätte ich es nicht schaffen können.
- Elisa und Pauline, weil sie mich auch manchmal haben schlafen lassen und vor allem, weil sie mich jedes Mal, wenn ich nach Hause kam – soweit sie noch wach waren – mit einem strahlenden Gesicht begrüßt haben.
- meinen Eltern dafür, dass sie mich auf diesem Weg unterstütz haben und dass sie Johanna geholfen haben, wenn ich es nicht konnte.
- vorsichtshalber auch noch dem armen Menschen, der mir so viel geholfen hat, den ich aber bei der Aufzählung vergessen habe, tut mir leid!

Vielen Dank!