

Montanuniversität Leoben

Nitrierverhalten einer Fe-Co-Mo-V Legierung



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

Leoben, September 2016

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

Leoben, September 2016

Unterschrift

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen Personen bedanken, ohne deren Hilfe ein Erstellen dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre:

Bei Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Clemens, für die Möglichkeit der Durchführung sowie die Begutachtung meiner Arbeit.

Bei der Firma Böhler Edelstahl GmbH und Co KG, besonders bei Frau Dipl.-Ing Ingrid Schemmel und Herrn Dipl.-Ing. Dr. mont. Harald Leitner, für die Übertragung meines Themas, sowie für den oftmals benötigten Rat.

Auch möchte ich der Firma Rübig, speziell Herrn Dipl.-Ing. Volker Strobl danken, dafür dass meine Versuche immer schnell durchgeführt werden konnten und jeder Zeit ein offenes Ohr für Fragen zur Verfügung stand.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen beiden Betreuern, Frau Dipl.-Ing. Stephanie Sackl und Herrn Dipl.-Ing. Christoph Turk, bedanken. Ohne eure Hilfe und euren Ideen-Input, vor allem aber eure positive Einstellung und auch Geduld hätte ich diese Arbeit nie beendet.

Mein Dank gilt auch allen Mitarbeitern und Kollegen am Institut Metallkunde und Werkstoffprüfung sowie meinen Studienkollegen, die mir bei meinen Zahlreichen Problemen – sei es bei der Diplomarbeit, der nächsten Prüfung, oder einfach der Suche nach netter Gesellschaft und Zeitvertreib – immer zur Verfügung standen.

Speziell möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mich von Anfang an unterstützt und immer an mich geglaubt hat, auch wenn das manchmal schwer gefallen sein mag.

Schlussendlich muss ich einer Person besonders danken, die mich immer unterstützt, an mich glaubt und mir zur Seite steht. Vor allem in den letzten Monaten war das bestimmt keine leichte Aufgabe. Danke Conny, dass du immer für mich da bist!

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	2
2.1	<i>Die Legierung Fe- 25 m% Co- 15 m% Mo</i>	2
2.2	<i>Einfluss des Vanadiums</i>	5
3	Nitrieren	8
3.1	<i>Nitrierschicht – Bildung und Eigenschaften</i>	8
3.2	<i>Plasmanitrieren und -nitrocarburieren</i>	11
3.3	<i>Gasnitrieren</i>	13
3.4	<i>Nitrieren von Maragingstählen</i>	15
4	Experimentelle Durchführung	17
4.1	<i>Materialproduktion</i>	17
4.2	<i>Thermodynamische Berechnungen</i>	17
4.3	<i>Wärmebehandlung</i>	18
4.4	<i>Dilatometerversuche</i>	20
4.5	<i>Metallographische Gefügeuntersuchungen</i>	20
4.6	<i>Härteprüfung</i>	21
4.7	<i>Röntgenanalyse</i>	21
4.8	<i>Elektronenrückstreubeugung</i>	21
4.9	<i>Nitrieren</i>	22
5	Ergebnisse	23
5.1	<i>Thermodynamische Berechnungen</i>	23
5.2	<i>Mikrostrukturelle Charakterisierung des Ausgangsgefüges</i>	26
5.2.1	<i>Weichgeglühter Zustand</i>	26
5.2.2	<i>Wärmebehandlung im Kammerofen</i>	27
5.2.3	<i>Wärmebehandlung im Dilatometer</i>	33
5.2.4	<i>Wärmebehandlung im Vakuumofen</i>	38
5.3	<i>Randaufsticken</i>	40
5.3.1	<i>Gefügecharakterisierung</i>	40
5.3.2	<i>GDOES-Messungen</i>	44
5.3.3	<i>Härtemessungen</i>	45
5.4	<i>Plasmanitrocarburieren</i>	46
5.4.1	<i>Gefügecharakterisierung</i>	47
5.4.2	<i>GDOES-Messungen</i>	48

5.4.3	Härtemessungen	49
6	Diskussion	51
7	Zusammenfassung	56
8	Literaturverzeichnis	IV

Abkürzungsverzeichnis

REM	Rasterelektronenmikroskop
BSE	Rückstreuelektronen
SE	Sekundärelektronen
krz	kubisch raumzentriert
kfz	kubisch flächenzentriert
TCP	topologisch dicht gepackte Phasen (Topologically Close Packed)
$t_{8/5}$	Zeit in Sekunden, in der von 800°C auf 500°C abgekühlt wird
HIP	heiß-isostatisch Pressen
vol%	Volumsprozent
m%	Massenprozent
at%	Atomprozent
K_N	Nitrierkennzahl
T_N	Nitriertemperatur
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
XRD	Röntgenbeugung (X-ray Diffraction)
EBSD	Rückstreuelektronenbeugung (Electron Backscatter Diffraction)
GDOES	Glimmentladungsspektroskopie (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy)
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
IPF	Inverse Polfigur

1 Einleitung

Die Grundlage dieser Arbeit bildet die pulvermetallurgisch hergestellte, kohlenstofffreie Eisenbasislegierung mit der Zusammensetzung Fe- 25 m% Co- 15 m% Mo. Auf Grund ihrer hohen Härte von bis zu 69 HRC und ihrer thermischen Beständigkeit findet sie Anwendung in der Zerspanungstechnik. Diese Legierung erreicht ihre Härte über die Ausscheidung der intermetallischen μ -Phase $(\text{Fe, Co})_7\text{Mo}_6$. Voraussetzung für eine Ausscheidungshärtung ist eine mit der Temperatur abnehmende Löslichkeit der ausscheidungs bildenden Elemente in der Matrix. Nach einem Lösungsglühen im Austenit-Gebiet, in dem das ausscheidungs bildende Element eine vollständige Löslichkeit in Form eines Mischkristalls aufweist, und darauffolgendem Abschrecken entsteht ein übersättigter Mischkristall. Beim anschließenden Auslagern bilden sich homogen verteilte, kohärente Ausscheidungen, die zu einer Festigkeitssteigerung führen [1]. Durch die hohe thermische Beständigkeit der intermetallischen μ -Phase weist die Legierung eine geringe Neigung zur Vergrößerung auf [2]. Auf Grund der Abwesenheit von C entsteht durch das Abschrecken nach dem Lösungsglühen ein FeCo-Martensit mit einer Härte von lediglich um die 40 HRC, was eine gute Bearbeitbarkeit bedeutet.

Das Ziel der Diplomarbeit ist es, in der Randschicht dieses Werkstoffes mikrometergroße Ausscheidungen von Vanadiumnitriden zu bilden. Eine Möglichkeit, solche Nitride auszuscheiden, stellt das Nitrieren dar [3]. Der Nitrierprozess soll gleichzeitig mit einem der Wärmebehandlungsschritte (Lösungsglühen, Auslagern) erfolgen. Dafür werden zwei Legierungen mit unterschiedlichem V-Gehalt charakterisiert und der Einfluss des V auf das Gefüge sowie das Härte-Auslagerungsverhalten untersucht. Die beiden Legierungen werden bei verschiedenen Nitrierprozessen und Parametern nitriert, um die erreichbare Nitriertiefe sowie die Auswirkungen des N auf Gefüge und Härte in der Randschicht zu untersuchen.

2 Grundlagen

Bei dem in dieser Arbeit untersuchten Werkstoff handelt es sich um eine kohlenstofffreie, pulvermetallurgisch hergestellte Eisenbasislegierung, welche über die Ausscheidung der intermetallischen μ -Phase $(\text{Fe, Co})_7\text{Mo}_6$ ausgehärtet wird. In diesem Kapitel werden die grundlegenden Aspekte der Legierung Fe- 25 m% Co- 15 m% Mo- V sowie des thermochemischen Nitrierbehandelns diskutiert.

2.1 Die Legierung Fe- 25 m% Co- 15 m% Mo

Die Grundlage des in dieser Arbeit verwendeten Werkstoffes bildet die Legierung Fe- 25 m% Co- 15 m% Mo. Die Phasenanteilsdiagramme in Abbildung 2-1 a) und b) verdeutlichen die Phasenausbildung im thermodynamischen Gleichgewicht in Abhängigkeit der Temperatur, berechnet in MatCalc mit a) der Datenbank mc_fe 2.011 [4] und b) der Datenbank TCFE 3 [5].

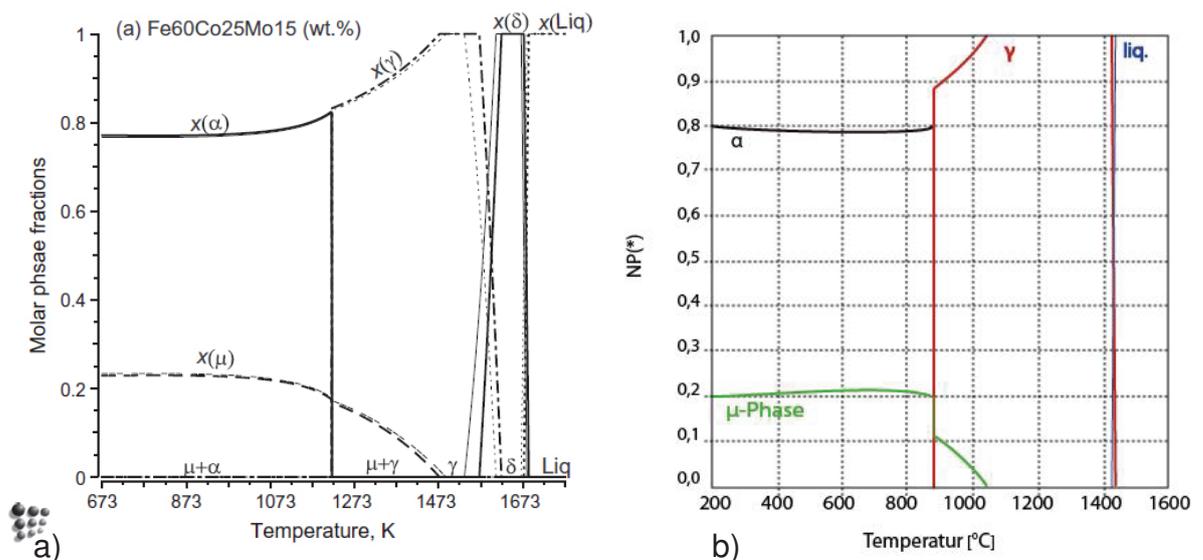


Abbildung 2-1: Phasenanteile über der Temperatur für Fe- 25 m% Co- 15 m% Mo berechnet mit MatCalc mit der Datenbank a) mc_fe 2.011 [4] und b) der Datenbank TCFE 3 [5].

Aus Abbildung 2-1 a) ist ersichtlich, dass sich, ausgehend von der Schmelze, bei ca. 1400°C ein δ -Mischkristall (δ -Ferrit) mit kubisch raumzentrierter (krz) Gitterstruktur bildet, welcher bei 1300°C in eine kubisch flächenzentrierte (kfz) γ -Phase (Austenit) umwandelt. Das Gefüge ist bis 1200°C rein austenitisch. Ab 1200°C scheidet sich die intermetallische μ -Phase $(\text{Fe, Co})_7\text{Mo}_6$ aus. Diese besteht aus einer Mischung der beiden intermetallischen Phasen Fe_7Mo_6 und Co_7Mo_6 . Beide gehören zu den topologisch dicht gepackten Phasen (TCP-Phasen) und besitzen eine rhomboedrische Kristallstruktur mit nahezu identischen Gitterparametern. Aus diesem Grund kann die μ -Phase als eine Mischung dieser beiden Phasen betrachtet werden, wobei der Anteil von Fe und Co mit der Zusammensetzung der Legierung variiert [6]. Bei 950°C findet die $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -Umwandlung statt, unterhalb derer der verbleibende γ -Mischkristall vollständig in α -Ferrit umwandelt. Das Gefüge besteht aus ca. 25 vol% μ -Phase und 75 vol% α -Mischkristall [4].

Die Berechnung mit der Datenbank TCFE 3, die in Abbildung 2-1 b) dargestellt ist, zeigt hingegen eine direkte Umwandlung der Schmelze in Austenit. Die Ausscheidung der μ -Phase beginnt bei 1040°C und die eutektoidale Umwandlung $\gamma \leftrightarrow \alpha + \mu$ findet bei 875°C statt. Bis zur Raumtemperatur finden laut Phasenanteilsdiagrammen in beiden Berechnungen keine weiteren Umwandlungen mehr statt [4, 5, 7, 8]. Jedoch konnte durch Turk et al. [9, 10] nachgewiesen werden, dass es bei Kühlraten $< 60^\circ\text{C/s}$ ab 590°C zu einer Ordnungsphasenbildung kommt. Experimentell durchgeführte Untersuchungen zeigen zusätzlich eine Abweichung von der mit MatCalc für das thermodynamische Gleichgewicht berechneten Phasenstabilität. Im Speziellen konnte nachgewiesen werden, dass die Auflösung der μ -Phase zeitverzögert geschieht, wodurch sich ihr Stabilitätsbereich bei technisch relevanten Prozessen zu höheren Temperaturen verschiebt [11, 12].

Zum Einstellen des gewünschten Gefüges aus FeCo-Martensit und nanometergroßen Sekundärausscheidungen der μ -Phase wird der Werkstoff zwischen 1100°C und 1200°C lösungsgeglüht und folgend bei 500-600°C ausgelagert. Die „primär“ genannten μ -Phasen-Partikel, welche beim Erstarren aus der Schmelze oder beim heiß-isostatischen Pressen (HIPen) gebildet werden, gehen dabei in Lösung, wodurch der Mo-Gehalt im Austenit erhöht wird. Der Gehalt an primärer μ -Phase wird dabei von 30 mol% auf 5 mol% reduziert [12]. Ein unvollständiges Auflösen der primären μ -Phase ist dabei erwünscht, da diese beim Lösungsglühen kornwachstumshemmend wirkt [13]. Durch eine Abkühlung mit $t_{8/5} \leq 10$ kommt es zur martensitischen Umwandlung des Austenits [14]. Da keine Zeit für die Diffusion der im Eisengitter substituiert gelösten Mo- und Co-Atome zur Verfügung steht, wird eine vorzeitige, unerwünschte Ausscheidungsbildung der

μ -Phase unterdrückt. Auf Grund der mit der Temperatur abnehmenden Löslichkeit des Mo in Fe entsteht ein an Mo übersättigter FeCoMo-Mischkristall [15]. Ab einer Lösungsglüh-temperatur von 1280°C bildet sich krz δ -Ferrit aus dem Austenit. Dieser wird durch das darauffolgende Abschrecken bis zur Raumtemperatur stabilisiert [16].

Die Bildung nanometergroßer Ausscheidungen der μ -Phase beginnt mit der Entstehung von Mo-Clustern durch spinodale Entmischung, die dem Peak 1 der in Abbildung 2-2 gezeigten DSC-Messung zugeordnet werden kann. Erst bei einer Temperatur von 615°C erreichen die Ausscheidungen der μ -Phase ihre Gleichgewichtszusammensetzung $(Fe, Co)_7Mo_6$, dies entspricht Peak 2 in Abbildung 2-2 [17, 18]. Die beim Auslagern entstehenden, nanometergroßen Sekundärausscheidungen der μ -Phase stellen Hindernisse für die Versetzungsbewegung dar und führen zu einer starken Verfestigung der FeCo-Matrix, was sich in einer Härtesteigerung von 45 HRC im lösungsgeglühtem auf bis zu 70 HRC im ausgelagerten Zustand zeigt [1, 8].

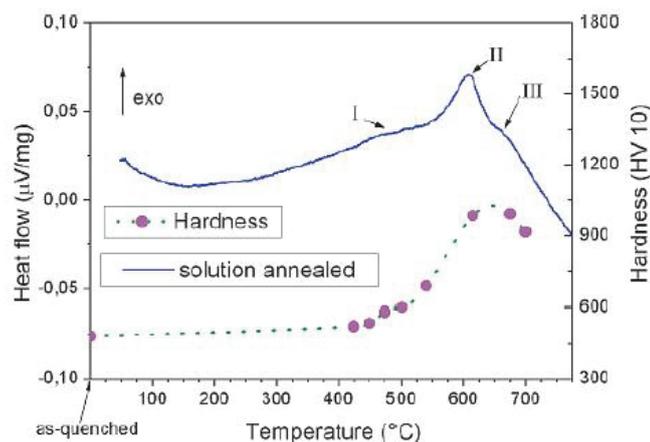


Abbildung 2-2: DSC-Kurve einer für 10 min bei 1180°C lösungsgeglühten Fe- 25 m% Co- 15 m% Mo Legierung, Heizrate 15°C/s. Bei 450°C, 615°C und 675°C zeigen sich exotherme Reaktionen [18].

2.2 Einfluss des Vanadiums

Den Einfluss von V auf das Legierungssystem untersuchte Stergar [19] an pulvermetallurgisch hergestellten Proben mit 2 m% V und 4 m% V. Die der Entstehung von Mo-Clustern zugeordnete exotherme Reaktion in der DSC Messung in Abbildung 2-3 tritt bei 470°C bei der Legierung mit 2 m% V und bei 464°C bei 4 m% V auf und ist damit im Vergleich zur Basislegierung um 15-20°C verschoben. Das Legierungselement V liegt bei dieser Temperatur im untersuchten Probenvolumen homogen verteilt vor.

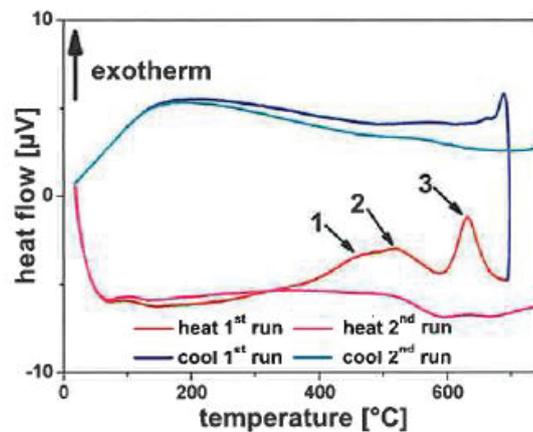


Abbildung 2-3: Mit einer Heizrate von 15°C/s aufgenommene DSC-Kurve einer Fe- 25 m% Co- 15 m% Mo- 4 m% V Legierung nach 30 Minuten Lösungsglühen bei 1180°C. Die erste Aufheizkurve zeigt drei exotherme Reaktionen bei 464°C, 525°C und 635°C [19].

Die Ausscheidungen der μ -Phase erreichen ihre Gleichgewichtszusammensetzung bei um 15-20°C höheren Temperaturen als in der Basislegierung. Dies entspricht der in Abbildung 2-3 mit 3 markierten, exothermen Reaktion. Bei dieser Temperatur lagert sich V an der Grenzfläche der Ausscheidungen zur Matrix in der Dicke von 1-2 Atomlagen ein [20]. Trotz des in den Ausscheidungen und deren Grenzfläche zur Matrix eingelagerten V zeigen die Ausscheidungen die gleiche Kristallstruktur wie die μ -Phase in der Basislegierung [19]. In der Legierung mit 2 m% V entspricht der Phasenanteil an μ -Phase dem Wert der Basislegierung [5]. Nach der in Abbildung 2-4 dargestellten, dem HIP-Prozess folgenden Homogenisierungsglühung, sind $34,23 \pm 1,62$ vol% und nach dem Lösungsglühen $4,72 \pm 0,13$ vol% μ -Phase vorhanden. Eine Zugabe von 4 m% V führt zu leicht verringerten Gehalten an μ -Phase im homogenisierten ($31,65 \pm 0,5$ vol%) und stark erhöhten Gehalten im lösungsgeglühten Zustand ($10,72 \pm 0,6$ vol%). Wie in Abbildung 2-5 gezeigt, bewirkt das Lösungsglühen vor allem an Tripelpunkten ehemaliger Austenitkörner die Bildung einer netzwerkartigen Struktur der μ -Phase [5, 19].

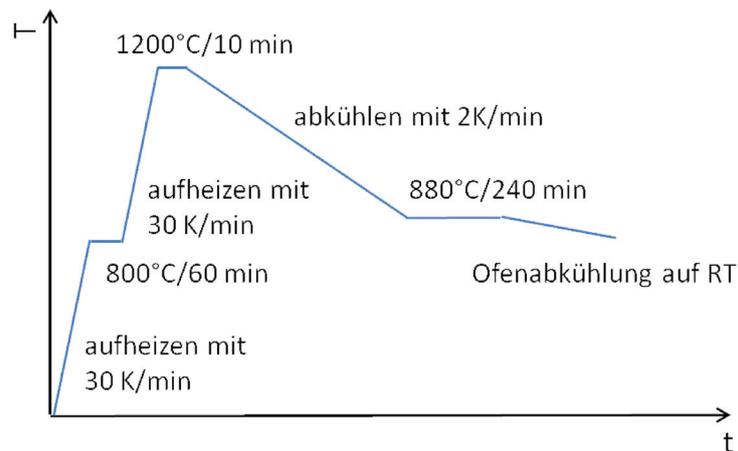


Abbildung 2-4: Nach dem HIP-Prozess durchgeführte Homogenisierungsglühung [5].

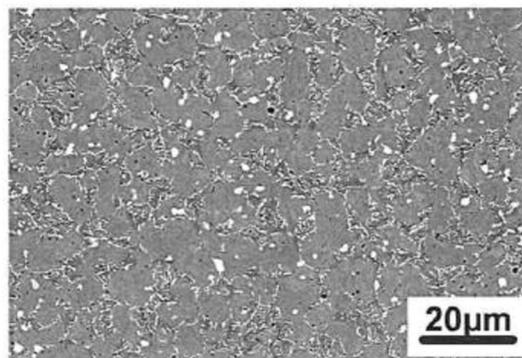


Abbildung 2-5: REM-Aufnahme einer Fe- 25 m% Co-15m% Mo- 4 m% V Legierung. Das Gefüge zeigt eine netzwerkartige Struktur der μ -Phase nach Lösungsglühen bei 1180°C für 30 Minuten [19].

Bei diesen Legierungen kommt es durch die Zugabe von V zu einer Verschiebung der Auslagerungstemperatur, bei der die Maximalhärte erreicht wird. Bei kontinuierlichen Auslagerungsversuchen wird die Maximalhärte zu höheren Temperaturen verschoben, im Falle von isothermem Auslagern jedoch zu tieferen Temperaturen. Zusätzlich verschiebt sich mit zunehmendem Gehalt an V die Auslagerungstemperatur, bei der die Maximalhärte erreicht wird, zu höheren Temperaturen. Bei beiden Legierungen werden geringere Härtemaxima erreicht [19].

Durch Legieren mit V wird im thermodynamischen Gleichgewicht eine Verschiebung der Phasenanteile herbeigeführt, wie in Abbildung 2-6 a) für 4 m% V und in Abbildung 2-6 b) für 7 m% V durch Simulationen mit MatCalc dargestellt [5]. Im Vergleich zur Basislegierung in Abbildung 2-1 b) führt eine Zugabe von V zu einer Erhöhung der $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -Umwandlungstemperatur von 875°C auf 920°C bei 4 m% V und 960°C bei 7 m% V. Zusätzlich bewirkt das Zulegieren von V anstatt einer isothermen Austenitumwandlung die Ausbildung eines Dreiphasengebietes bestehend aus Ferrit,

Austenit und μ -Phase, wobei mit zunehmender Temperatur Ferrit und μ -Phase in Austenit umwandeln. Diese Umwandlung findet allerdings nicht vollständig statt. In der Legierung mit 4 m% V sind bei 1210°C maximal 92 mol% Austenit und mit 7 m% V bei 1130°C maximal 43 mol% Austenit vorhanden. Ab diesen Temperaturen steigt der Anteil der von MatCalc mit α bezeichneten, krz Phase bis zum Übergang in den schmelzflüssigen Bereich bei 1375°C an. Die Zunahme des Phasenanteils der krz Phase entspricht der Bildung von δ -Ferrit aus dem Austenit.

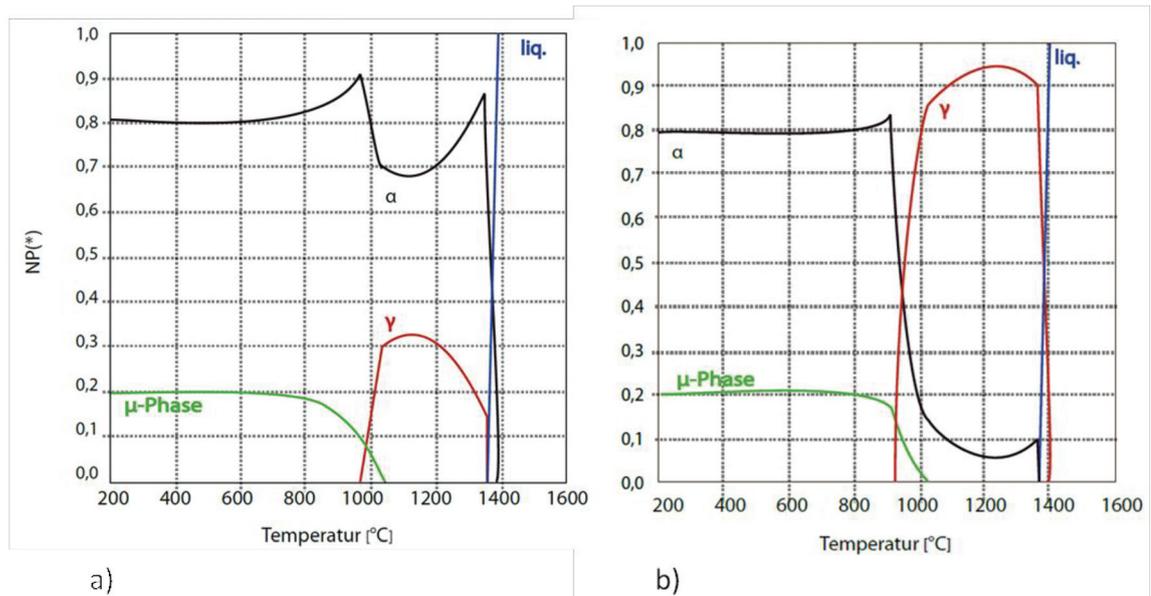


Abbildung 2-6: Mit MatCalc und der Datenbank TCFE 3 berechnete Phasenanteilsdiagramme für a) Fe- 25 m% Co- 15 m% Mo- 4 m% V und b) Fe- 25 m% Co - 15 m% Mo- 7 m% V [5].

3 Nitrieren

Unter Nitrieren versteht man nach DIN EN 10052:1994-01 eine thermochemische Behandlung eines Werkstückes zum Anreichern der Randschicht mit N. Wird die Randschicht des Werkstückes gleichzeitig mit C angereichert, wird der Begriff Nitrocarburieren verwendet. Nitrieren wird industriell zur Verbesserung des Verschleißverhaltens und der Korrosionsbeständigkeit angewandt. Es ermöglicht auch eine Steigerung von Härte und Festigkeit in der Randschicht, während der Kern seine ursprüngliche Zähigkeit behält.

Die am häufigsten eingesetzten Methoden sind Plasmanitrieren und Gasnitrieren. Beim Plasmanitrieren erfolgt das Nitrieren in Unterdruck bei ca. 1 mbar mittels Glimmentladung [21]. Gasnitrieren wird meist mit einer Mischung aus Ammoniak und Wasserstoffgas durchgeführt [22]. In den folgenden Kapiteln werden die Nitrierschicht sowie die Verfahren des Plasma- und Gasnitrierens näher beschrieben.

3.1 Nitrierschicht – Bildung und Eigenschaften

Das Verhältnis der Kovalenzradien von Stickstoff und Eisen beträgt $r_N / r_{Fe} = 0,56$ [23]. Daher wird N interstitiell gelöst und in den Oktaederlücken des Eisengitters eingelagert [1]. Die maximale Löslichkeit von N in Fe beträgt im Ferrit bei 590°C 0,115 m% und im Austenit 2,8 m% bei 650°C, wie das Phasendiagramm Fe-N mit den entsprechenden Existenzbereichen der vorkommenden Phasen zeigt. Dieses ist in Abbildung 3-1 dargestellt [24].

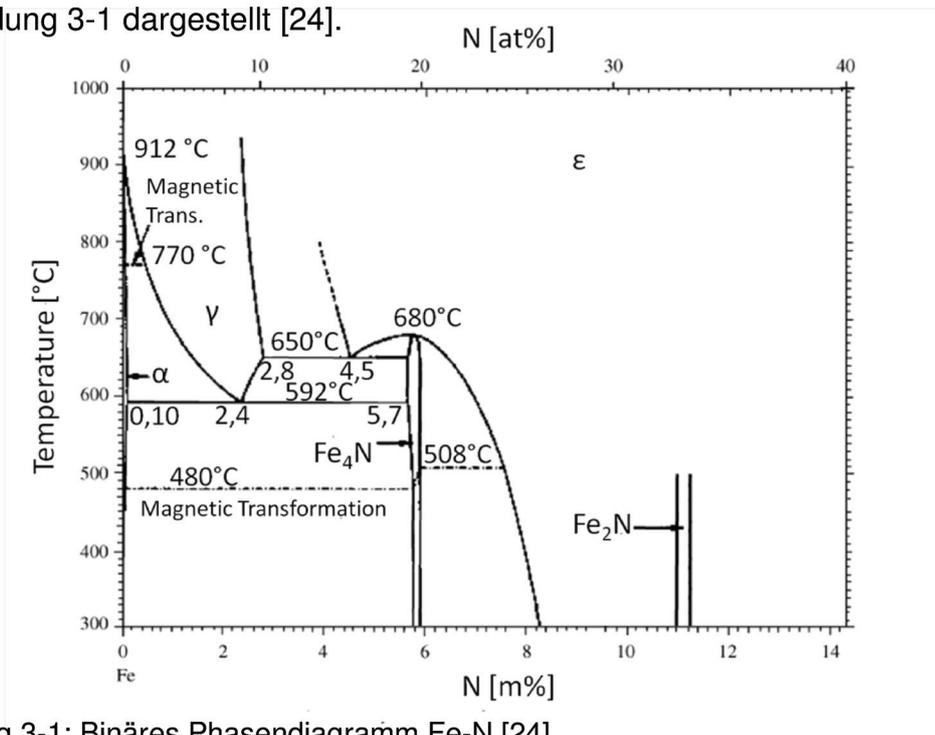


Abbildung 3-1: Binäres Phasendiagramm Fe-N [24].

Wird die Sättigungskonzentration des N in Fe überschritten, kommt es zur Bildung des γ' -Nitrids Fe_4N . Das γ' -Nitrid weist bei 680°C einen N-Gehalt von 5,88 m% (20 at%) auf und besitzt eine kfz Gitterstruktur. Wird eine Konzentration von über 7,7 m% (25 at%) N erreicht, kommt es zur Bildung des hexagonalen ϵ -Nitrids Fe_{2-3}N . Abbildung 3-2 zeigt die Gitterstruktur der beiden Eisennitride.

Sobald an der Materialoberfläche eine geschlossene Schicht aus Nitriden entstanden ist, verringert sich die Geschwindigkeit des N-Transports vom Medium in das Werkstück. N bildet ebenfalls mit einer Reihe von Legierungselementen, wie zum Beispiel Al, Cr, Mo und V, Nitride [3].

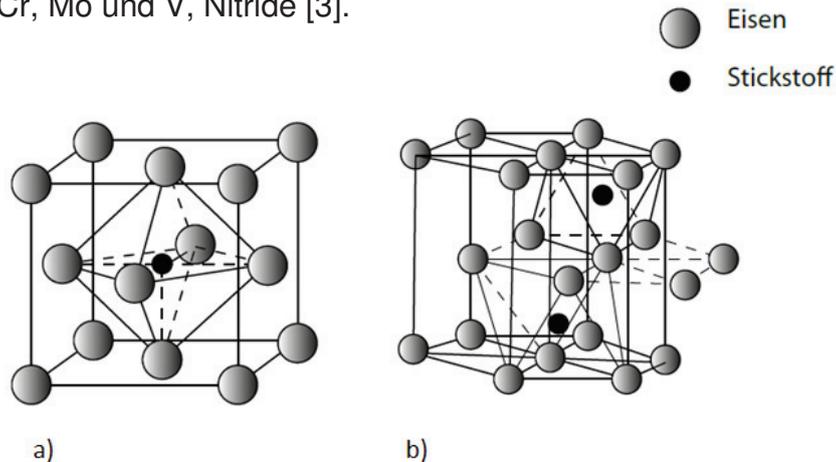


Abbildung 3-2 nach [25]: Kristallstruktur von a) γ' -Nitrid Fe_4N und b) ϵ -Nitrid Fe_{2-3}N . Die Eisenatome sind als graue Kugeln auf den Gitterplätzen, Stickstoffatome schwarz auf Zwischengitterplätzen (Oktaederlücken) dargestellt.

Durch die Aufnahme von N während des Nitrierens kommt es zur Ausbildung einer charakteristischen Randschicht an der Oberfläche. Abhängig von dem gewählten Nitrierprozess und den Parametern besteht diese aus einer Kombination aus Verbindungsschicht und Diffusionsschicht [3]. Die Verbindungsschicht besteht aus den Eisennitriden ϵ und γ' , wobei der Anteil an ϵ -Nitriden von der Oberfläche zum Kern des nitrierten Werkstückes hin abnimmt. Bei einer Ätzung mit Nital wird sie nicht angegriffen und erscheint im Schlibbild weiß, was ihr den Namen „white layer“ eingebracht hat. Sie kann je nach eingesetztem Werkstoff und Nitrierbedingungen bis zu einige Mikrometer dick sein. Die Diffusionsschicht besteht aus in den Oktaederlücken der Eisenmatrix interstitiell gelöstem N und einzelnen Nitridausscheidungen. Durch die Nitridausscheidungen verarmt die Matrix in der Diffusionsschicht an Legierungselementen, weshalb sie bei einer Ätzung mit Nital stärker angegriffen und dadurch im Lichtmikroskop sichtbar wird [3]. Der charakteristische Verlauf der Stickstoffkonzentration in der Nitrierschicht ist in Abbildung 3-3 schematisch dargestellt. Der höchste Gehalt an N findet sich in der Verbindungsschicht aus ϵ - und γ' -Nitrid an der Materialoberfläche. In der Diffusionsschicht entspricht der Gehalt an N dem durch Nitrid-bildende

Legierungselemente in Form von Nitriden abgebundenem und einem geringen Anteil an interstitiell gelöstem, diffusionsfähigem N. An der Ausscheidungsfront fällt der Gehalt an N rapide ab.

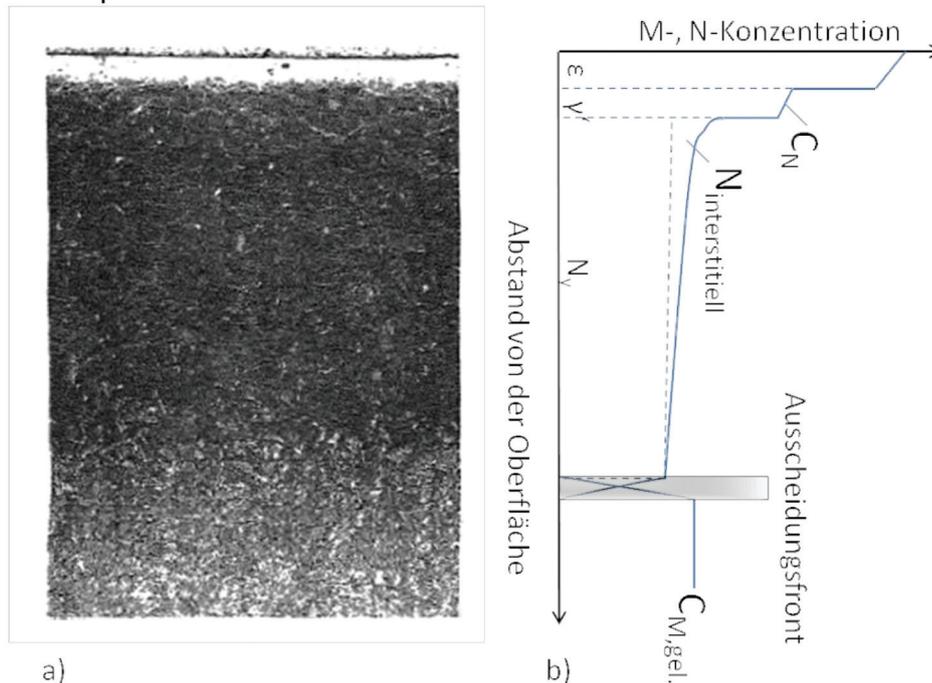


Abbildung 3-3 a) Lichtmikroskopische Aufnahme der Randschicht eines nitrocarburierten 34CrAlMo5 Nitrierstahls, Nital geätzt [3]; b) Schematischer Verlauf des Schichtwachstums für Eisen mit Nitridbildner (M). N_y : in MN gebundener N; $C_{M,gel.}$: Konzentration des in der Matrix gelösten Nitridbildners nach [3].

Mit Hilfe der Prozessparameter kann die Nitrierschicht gezielt aus ϵ oder γ' -Nitrid aufgebaut oder ihre Bildung gänzlich unterdrückt werden. Damit lassen sich Eigenschaften wie Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit des nitrierten Bauteils gezielt einstellen. Bei Werkzeugen mit feinen Schneiden ist ein verbindungs-schicht-freies Nitrieren notwendig, da sich diese Schicht oft spröde verhält und leicht abplatzen kann. Vor allem Plasmanitrieren eignet sich dazu, die Bildung der Verbindungsschicht zu vermeiden [26].

In Abbildung 3-4 ist die erreichbare Nitriertiefe als Funktion der Nitrierzeit für verschiedene Werkstoffe dargestellt. Die erreichbare Nitriertiefe nimmt linear mit der Quadratwurzel der Behandlungsdauer zu und ist sowohl von der chemischen Zusammensetzung als auch vom Wärmebehandlungszustand des Ausgangsmaterials abhängig. Mit zunehmendem Gehalt an Legierungselementen, vor allem an Mo, Ni und W, sinkt die erreichbare Nitriertiefe, da durch diese Legierungselemente diffusionsfähiger N in Form von Nitriden abgebunden wird. Die bereits gebildeten Nitride und die damit einhergehende Verspannung der Matrix behindern die weitere Stickstoffdiffusion. In ausscheidungshärtenden Materialien wird im lösungsgeglühtem

im Vergleich zum ausgelagerten Zustand eine höhere Nitriertiefe erreicht. Durch die sekundären Ausscheidungen kommt es zu einem Labyrinth-Effekt sowie zu einem „Einfangen“ des Stickstoffs an, zum Beispiel Gitterdefekten, was die Diffusionsfähigkeit des Stickstoffs weiter verringert und in geringeren Nitriertiefen resultiert [27, 28].

Zur Beschreibung nitrierter Werkstücke dient oft die Nitrierhärte. Sie bezeichnet den senkrechten Abstand von der Oberfläche, bis zu dem die Härte einen bestimmten Grenzwert erreicht. Dieser Grenzwert liegt um 50 HV über der gemessenen Kernhärte des Werkstückes.

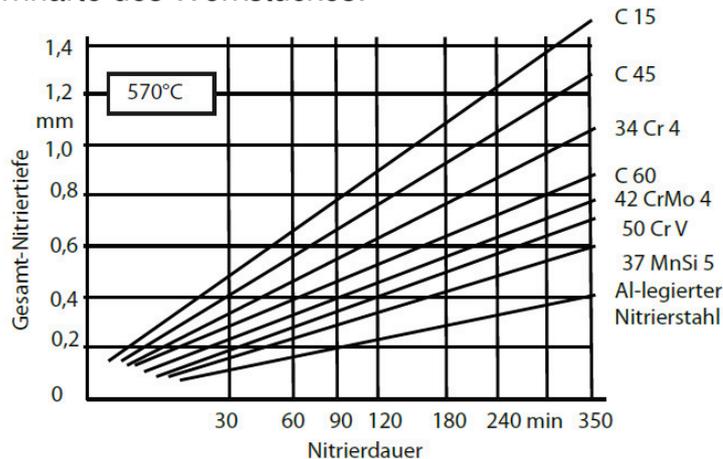


Abbildung 3-4: Zusammenhang zwischen Nitrierdauer und Gesamt-Nitriertiefe für unterschiedlich legierte Stähle nach [3].

3.2 Plasmanitrieren und -nitrocarburieren

Als Plasma bezeichnet man ein Gemisch aus geladenen Teilchen in Form von Elektronen und Ionen sowie neutralen Atomen [29]. Um ein Plasma unter Standarddruck von 1 bar zu zünden, sind Temperaturen von über 8000°C notwendig. Wird der Druck auf 50 µbar reduziert, kann ein Plasma bereits bei 300°C erzeugt werden [21]. Dieser Effekt wird beim plasmaunterstützten Nitrieren und Nitrocarburieren ausgenutzt. Die Prozesstemperaturen liegen bei diesen Verfahren bei bis zu 600°C.

Neben der Pulsdauer und der Pulswiederholzeit sind die Prozesstemperatur, Prozesszeit, Druck und Gaszusammensetzung als Prozessparameter zu nennen. Im Nitrierofen wird ein Vakuum von ca. 1 mbar erzeugt und eine elektrische Spannung von 0,3-1 kV zwischen Bauteil und Ofenwand angelegt [21]. Das Bauteil wird als Kathode und die Ofenwand als Anode geschaltet. Wie in Abbildung 3-5 dargestellt, unterteilt sich der Prozess in 5 Schritte:

1. Ein Vakuum wird erzeugt. Das Bauteil wird über die Wandheizung vorgewärmt.
2. Erzeugung eines Wasserstoffplasmas, mit dessen Hilfe die Oberfläche des Bauteils gesputtert wird. Dadurch werden Passivschichten entfernt und die Oberfläche reaktiviert.
3. Unter Ausnutzung der Plasmaenergie wird das Bauteil auf die notwendige Temperatur erwärmt.
4. In diesem Schritt findet das eigentliche Nitrieren, beziehungsweise Nitrocarburieren, des Bauteils statt.
5. Nach der gewünschten Nitrierdauer wird das Bauteil abgekühlt. Dies kann an Luft, durch den Einsatz von Schnellkühleinrichtungen, oder auch im Plasma erfolgen.

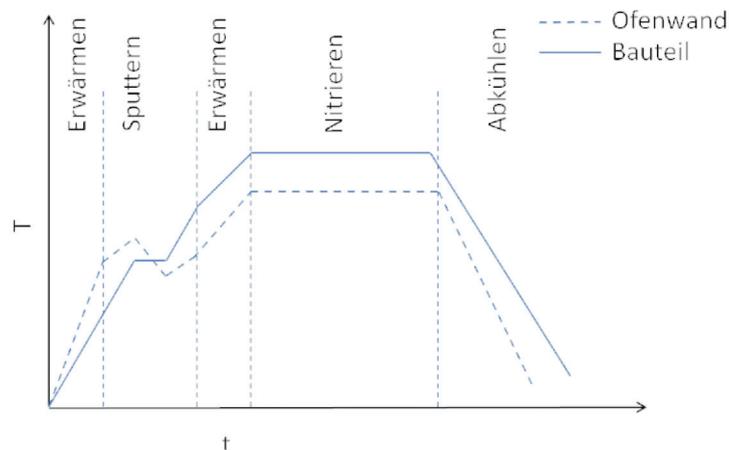


Abbildung 3-5: Schematischer Prozessablauf beim Plasmanitrieren nach [26].

Das Prozessgas setzt sich typischer Weise aus einer Mischung aus H_2 und N_2 zusammen. Beim Nitrocarburieren werden dem Prozessgas zusätzlich 1-5 % CH_4 oder CO_2 zugegeben. Molekularer N wird im Glimmsaum direkt an der Bauteiloberfläche in reaktiven N umgewandelt. Ein Verhältnis von $N_2:H_2 < 1$ führt zur bevorzugten Bildung von γ' -Nitrid. Bei einem Verhältnis von $N_2:H_2$ von 3:1 besteht die Verbindungsschicht vorrangig aus ϵ -Nitrid. Beim verbindungs-schichtfreien Nitrieren wird mit $H_2:N_2 \gg 1$ gearbeitet. Typische Zusammensetzungen verwendeter Gase sowie den sich dabei ausbildenden Verbindungsschichttyp fasst Tabelle 3-1 zusammen.

Tabelle 3-1: Typische Gaszusammensetzungen beim Plasmanitrieren und -nitrocarburieren sowie dabei entstehender Verbindungsschichttyp [26].

Verbindungsschichttyp	Verhältnis von H_2 zu N_2	
Vorrangig ϵ - $Fe_{2-3}N$	$H_2 < N_2$	1:3 oder 1:4
Vorrangig γ' - Fe_4N	$H_2 > N_2$	3:1
verbindungs-schichtfrei	$H_2 \gg N_2$	8:1

3.3 Gasnitrieren

Eine weit verbreitete Art des Nitrierens ist das Gasnitrieren. Typische Arbeitstemperaturen liegen im Bereich von 450°C bis 590°C. Als Prozessgas wird eine Mischung aus NH₃ und H₂ verwendet, da N₂ auf Grund der chemischen Dreifachbindung bei diesen Temperaturen nicht dissoziiert. Ofenauskleidung sowie Werkstückoberfläche wirken katalytisch auf die Zerfallsreaktion des NH₃ nach Gleichung 3-1. Durch eine ständige Durchflutung des Ofenraumes mit dem Prozessgas wird ein stationärer Zustand und damit ein konstanter Gehalt an diffusionsfähigem N erreicht.



Als Kenngröße für die Nitrierfähigkeit der Atmosphäre fungiert die Nitrierkennzahl K_N . Sie berechnet sich laut Gleichung 3-2 aus dem Quotienten der Partialdrücke der beteiligten Gase Wasserstoff und Ammoniak.

$$K_N = \frac{p(\text{NH}_3)}{p(\text{H}_2)^{3/2}} \quad (3-2)$$

Eine hohe Nitrierkennzahl K_N ist vergleichbar mit einem Verhältnis von N₂:H₂ > 1 beim Plasmanitrieren. Durch die Nitrierkennzahl K_N und die Nitriertemperatur T_N kann die Schichtzusammensetzung an der Oberfläche des Bauteils gezielt eingestellt werden. Im Falle von Reineisen werden die entstehenden Eisennitride in Abhängigkeit dieser beiden Prozessparameter im sogenannten Lehrer-Diagramm, welches schematisch in Abbildung 3-6 abgebildet ist, dargestellt. Es zeigt sich, dass mit zunehmender Nitriertemperatur die Bildung von γ' -Nitriden zu geringeren Gehalten an NH₃, also kleinerer K_N , verschoben wird. Mit zunehmender K_N und T_N wird die Bildung des stickstoffreicheren ϵ -Nitrids bevorzugt. Es lassen sich somit die Sollwerte für ein gezieltes Einstellen einer Verbindungsschicht aus γ' - oder ϵ -Nitrid bzw. gänzlich verbindungsschichtfreiem Nitrieren ablesen [30].

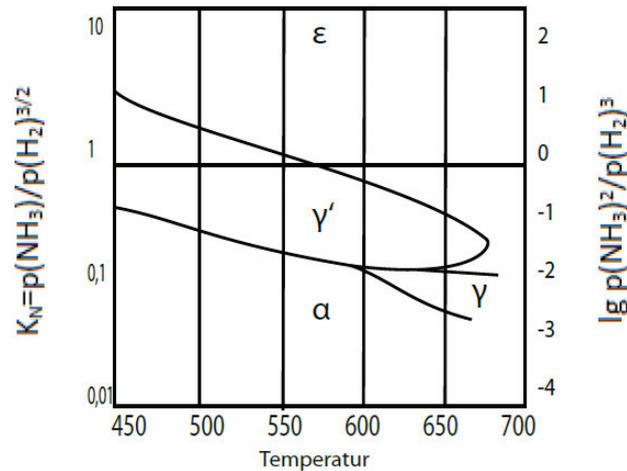


Abbildung 3-6: schematisches Lehrer-Diagramm für Reineisen, Existenzgebiete der entstehenden Eisennitride in Abhängigkeit von Nitrierkennzahl K_N und Nitriertemperatur T_N nach [31].

Beim Randaufsticken wird das Nitrieren im Gegensatz zum Gasnitrieren im Austenitgebiet durchgeführt. Die Löslichkeit von N in Fe ist im Austenit mit bis zu 2,8 m% bei 650°C höher als im Ferrit, wo sie bei 590°C maximal 0,115 m% beträgt [24]. Dadurch können beim Randaufsticken höhere Stickstoffkonzentrationen im Werkstück erreicht werden. Dieses Verfahren wird meist als Alternative zur schmelzmetallurgischen Herstellung von hoch N-legierten CrMn-Austeniten angewandt [32]. Randaufgestickt wird bei Temperaturen zwischen 1100°C und 1200°C unter einem N_2 -Partialdruck von 0,1-3 bar für bis zu 24 h. Da bei diesen Temperaturen N_2 zu reaktionsfähigem N dissoziiert, kann in reiner N_2 Atmosphäre gearbeitet werden [33, 34]. Der Gehalt des über die Oberfläche absorbierten N nimmt mit fortschreitender Nitrierdauer zu, bis das System ein Gleichgewicht erreicht. Dieses ist abhängig von p_{N_2} , T_N und der chemischen Zusammensetzung des nitrierten Werkstoffes [32]. Elemente, die im Periodensystem links von Fe stehen, wie zum Beispiel Cr, Mn, V und Mo, verringern das chemische Potential des N in Fe. Dadurch erhöhen diese im Allgemeinen die Stickstofflöslichkeit. Legierungselemente, welche die Stickstofflöslichkeit in Fe erhöhen, weisen in der Regel auch eine starke Neigung zur Bildung von Nitriden auf [33–35]. So entstehen zum Beispiel beim Gasnitrieren einer Fe-2,04 m% V Legierungen bei 580°C und einer Nitrierkennzahl K_N von $0,104 \text{ bar}^{-0.5}$ nanometergroße, plattenförmige Nitride mit der Zusammensetzung VN, welche sich kohärent zur Ferritmatrix ausscheiden. Diese Nitride sind thermisch sehr stabil und vergrößern erst durch eine Wärmebehandlung bei Temperaturen von 680°C für 20 h [36]. Da V die Löslichkeit von N in Fe erhöht, steigt bei einem Legieren mit bis zu 1 m% V auch die erreichbare Nitriertiefe im Vergleich zu reinem Ferrit [37]. Durch die Bildung von Nitriden in der

Diffusionsschicht kommt zu einer Verspannung des Kristallgitters. Dadurch wird die Versetzungsbewegung behindert, was zu einer Härtesteigerung führt [38].

Elemente wie C, Co und Ni, die im Periodensystem rechts von Fe stehen, vermindern die Löslichkeit des N in Fe, was in geringeren erreichbaren N-Gehalten resultiert [32, 33]. Über die Stärke der Wechselwirkung des N mit den jeweiligen Legierungselementen kann der Einfluss der Legierungselemente auf den maximalen N-Gehalt in der Legierung bei einer bestimmten Temperatur quantitativ beschrieben werden. So hat zum Beispiel V einen um den Faktor 10 stärkeren Einfluss auf den maximalen N-Gehalt als Co [32, 39–41]. Gasnitrieren einer Fe- 18 m% Ni- 5 m% Mo Legierungen mit 9 m% Co und 16,5 m% Co im ausgelagerten Zustand bei 480°C für 1 h führt in beiden Fällen zu einer Diffusionsschicht von 30 µm [42].

3.4 Nitrieren von Maragingstählen

Maragingstähle gehören zur Gruppe der hochfesten Stähle, welche über die Ausscheidung intermetallischer Phasen während einer Auslagerung aushärten. Die Matrix besteht meist aus Ni- oder Co-Martensit, wohingegen C in diesen Stählen nur in Form von Verunreinigungen vorkommt. Eine weit verbreitete Variante um die Verschleißbeständigkeit zu verbessern, stellt das Nitrieren dar.

Bei gleichzeitigem Auslagern und Nitrieren kann in Maraging Stählen die gleiche Kernhärte erreicht werden, wie beim Auslagern ohne Nitrieren. Dadurch ist es möglich, die thermochemische Nitrierbehandlung simultan mit dem Auslagern durchzuführen [43]. Durch gleichzeitiges Plasmanitrieren und Auslagern von Legierungen mit Fe- 18 m% Ni- 10 m% Co- 5 m% Mo bei 410-470°C für 2-6 h bei 0,66 mbar entsteht eine bis zu 80 µm dicke Nitrierschicht. Durch das Plasmanitrieren dieser Legierung kann eine Härtesteigerung von 550 HV im Kern zu 1300 HV an der Oberfläche und eine Verbesserung der abrasiven Verschleißbeständigkeit erreicht werden [44–46]. Im Falle einer Legierung mit zusätzlich 12 m% Cr wird bei höherer Nitriertemperatur von 530°C nur eine Nitriertiefe von 30 µm erreicht [47]. Mit Hilfe der Kombination aus Auslagerung und Gasnitrieren einer Fe- 18 m% Ni- 12 m% Co- 4 m% Mo Legierung bei 450°C für 8 h kann die Ermüdungsfestigkeit gesteigert werden. Durch die beim Nitrieren eintretende Härtesteigerung sowie entstehende Druckeigenspannungen an der Materialoberfläche erfolgt die Rissinitiierung unterhalb der Oberfläche, wodurch die Verbesserung der Ermüdungseigenschaften erreicht wird [48].

Den Einfluss des Ausgangsgefüges auf den Verlauf der N-Konzentration sowie die erreichbare Nitriertiefen zeigt Abbildung 3-7. Im Fall vom simultanen Auslagern und Nitrieren bei Nitriertemperaturen von 500°C und 510°C werden höhere Nitriertiefen (80 µm und 75 µm) als bei dem Nitrieren ausgelagerter Proben (60 µm und 65 µm) erreicht. Der an der Materialoberfläche maximal auftretende Gehalt an N ist für alle Temperaturen für ausgelagerte Proben höher. Dies wird darauf zurückgeführt, dass bereits gebildete intermetallische Ausscheidungen die Diffusion des N behindern [27, 28, 49]. Durch simultanes Auslagern und Nitrieren von lösungsgeglühten Proben entstehen härtesteigernde Sekundärausscheidungen sowie eine Verbindungsschicht aus γ' - und ϵ -Nitrid, wobei der Anteil von γ' mit der Temperatur zunimmt. Dadurch kann der abrasive Verschleiß um bis zu zwei Größenordnungen verringert werden. Die beim Nitrieren von zuvor ausgelagerten Proben gebildete Schicht aus γ' -Nitrid verbessert das Verschleißverhalten um bis zu eine Größenordnung [50].

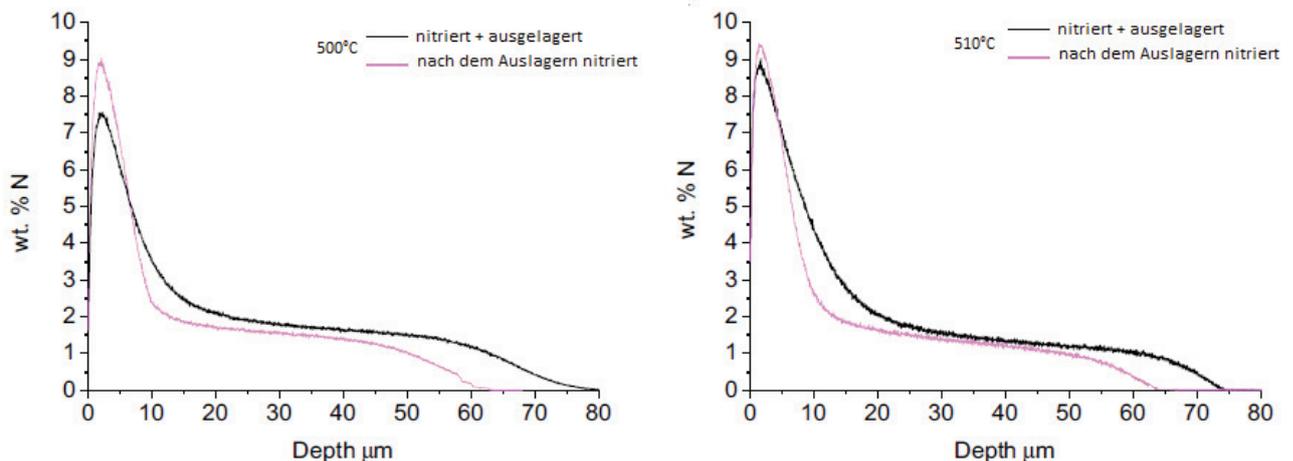


Abbildung 3-7: Stickstoff- Tiefenprofil gemessen mit GDOES von bei 500°C und 510°C für 1,5 h plasmanitrierten Proben [50].

Bei Gasnitrieren von Ausscheidungsgehärteten Werkstoffen zeigen sich dieselben Zusammenhänge wie beim Plasmanitrieren. Gasnitrieren des lösungsgeglühten Zustandes führt zu einer schnelleren Aufnahme von Stickstoff als im ausgelagerten Zustand. Dabei werden Nitriertiefen von 50 µm im lösungsgeglühten, beziehungsweise 25 µm im ausgelagerten Zustand erreicht [27].

4 Experimentelle Durchführung

4.1 Materialproduktion

Bei dem in dieser Arbeit untersuchten Werkstoff handelt es sich um eine pulvermetallurgisch hergestellte Eisenbasislegierung, dessen chemische Zusammensetzung in Tabelle 4-1 gezeigt ist. Die Basislegierung Fe-25 m% Co-15 m% Mo wurde mit 4 m% und 7 m% V legiert. Der V-Gehalt der beiden Legierungen wird in weiterer Folge zur Namensgebung verwendet, V4 bezeichnet die Legierung mit 4 m% V und V7 die Legierung mit 7 m% V. Das Pulver wurde von der Fa. Nanoval GmbH & Co KG über Stickstoff-Verdüsung hergestellt, anschließend in Kapseln mit einer Länge von 300 mm und einem Durchmesser von 100 mm gefüllt und von der Fa. Böhler Uddeholm Powder Technology unter Argonatmosphäre mittels heißisostatischem Pressen (HIP) bei 1150°C für 4 h kompaktiert.

Tabelle 4-1: Zusammensetzungen der Legierungen V4 und V7 in m%.

	Fe	V	Mo	Co	Cr	Ni	W	Al	N	O
V4	Rest	3.86	14.98	25.07	0.015	0.016	<0.002	0.006	0.0019	0.041
V7	Rest	6.71	15.02	24.93	0.012	0.013	<0.002	0.006	0.0021	0.044

4.2 Thermodynamische Berechnungen

Der Einfluss des V auf die Umwandlungstemperaturen sowie die Phasenstabilität im thermodynamischen Gleichgewicht wurde mit der Software Thermo-Calc mit der Datenbank TCFE8 untersucht. Es wurden Phasenanteile sowie Elementverteilungen über der Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht berechnet. Um die Möglichkeit der Bildung mikrometergroßer Ausscheidungen von Vanadiumnitriden abzuschätzen, wurde der Diffusionskoeffizient von V mit der Software MatCalc 6 mit der Datenbank mc_fe_v2.007 ermittelt. Es wurden Diffusionskoeffizienten des V in Abhängigkeit des Kristallsystems und der Temperatur berechnet. Die Abschätzung der Diffusionslänge X erfolgte nach Gleichung (4-1) [51].

$$X = 2 * \sqrt{Dt} \quad (4-1)$$

4.3 Wärmebehandlung

Um den Einfluss des Vanadiums auf das sich bei den Wärmebehandlungen Weichglühen, Lösungsglühen und Auslagern einstellende Gefüge zu untersuchen wurden Wärmebehandlungsversuche durchgeführt. Dabei wurden Heizrate, Temperatur sowie Zeit beim Lösungsglühen und Auslagern variiert. In Abbildung 4-1 ist die Wärmebehandlung der untersuchten Eisenbasislegierungen schematisch dargestellt.

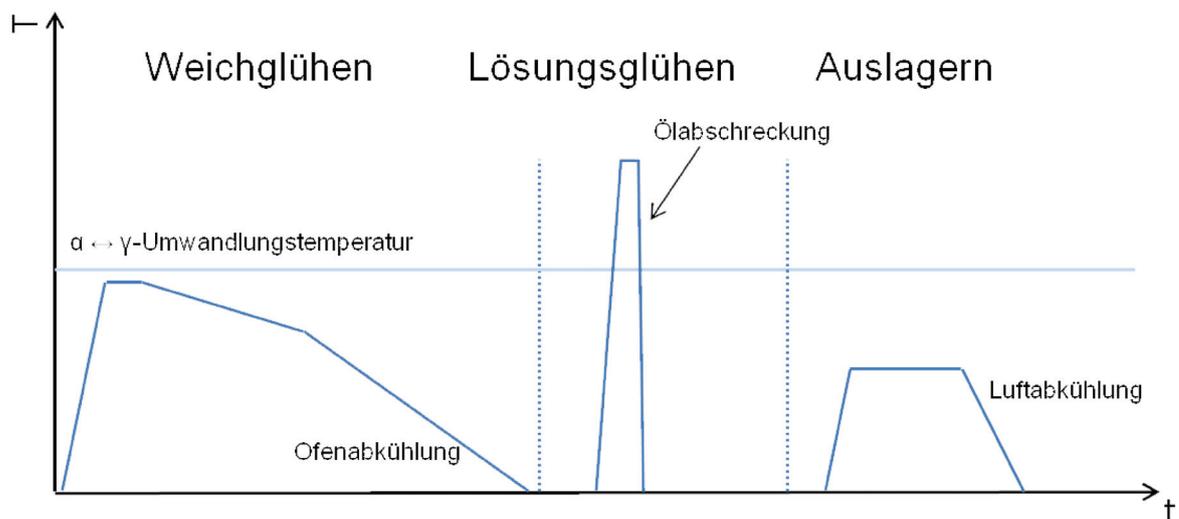


Abbildung 4-1: Schematischer Verlauf der durchgeführten Wärmebehandlungen.

Um eine bessere mechanische Bearbeitbarkeit zu erhalten, wurden die HIP-Kapseln vor der Probenentnahme bei 850°C für 1 h weichgeglüht. Die Abkühlung erfolgte von 850°C auf 700°C in 15 h mit anschließender Ofenabkühlung bei ausgeschaltetem Ofen auf RT. Weichglühen und Auslagern erfolgte in einem Nabertherm N11/HR Kammerofen. Das Lösungsglühen wurde in einem Carbolite A RHF 1600 Hochtemperaturofen durchgeführt.

Aus dem weichgeglühten Material wurden von jeder Legierung quaderförmige Proben mit $20 \times 20 \times 10 \text{ mm}^3$ gefertigt und planparallel geschliffen. Zum Schutz vor zu starker Verzunderung wurden die Proben vor der Wärmebehandlung in Härtefolie (X4CrNi18-12) der Fa. Nabertherm eingepackt. Vor den Nitrierversuchen wurden alle Proben mit einer Körnung von 1200 feingeschliffen und mit Ethanol gesäubert. Für die Dilatometerversuche wurden Zylinder mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Länge von 10 mm hergestellt.

Das Lösungsglühen erfolgte bei unterschiedlichen Temperaturen sowie verschiedenen Haltezeiten im Bereich von 1100-1190°C und 10 Minuten bis 12 Stunden, wobei die jeweilige Haltezeit ab einer Durchwärmzeit von 10 Minuten gestartet wurde. Dies entspricht einer Durchwärmung von 1 min pro mm Probenhöhe. Nach dem Lösungsglühen wurden die Proben umgehend in einem Ölbad auf Raumtemperatur abgeschreckt. Bei 1190°C für 10 min lösungsgelöhte Proben wurden im Temperaturbereich von 520-620°C für 3 h ausgelagert und an Luft abgekühlt, um in weiterer Folge eine Härte-Auslagerungskurve zu erstellen. Alle weiteren Proben wurden bei 580°C für 3 h ausgelagert. In Tabelle 4-2 sind alle durchgeführten Wärmebehandlungen aufgeführt. Auf Grund der Ergebnisse der Gefügeuntersuchungen wurden die Parameter der grün markierten Wärmebehandlung für die Nitrierversuche gewählt. Um kontrollierte Aufheizbedingungen zu gewährleisten und eine Verzunderung der Probenoberfläche zu vermeiden, wurde das Ausgangsgefüge der plasmanitrierten Proben vor der Nitrierbehandlung über eine Wärmebehandlung im Vakuumofen eingestellt. Die Proben wurden mit einer konstanten Heizrate von 10°C/min auf eine Temperatur von 1100°C erhitzt und 30 beziehungsweise 60 Minuten gehalten, bevor sie mit N₂ mit t_{8/5}=25 abgeschreckt wurden. Um Referenzwerte für die plasmanitrierten Proben zu erhalten, wurden Proben für 3 h bei 580°C ausgelagert und an Luft abgekühlt.

Tabelle 4-2: Parameter der Wärmebehandlungen im Kammer- sowie und Vakuumofen. Grün markierte Zellen: Wärmebehandlungs-Parameter der zu nitrierenden Proben.

Lösungsglühen		Auslagern		Lösungsglühen		Auslagern	
Temperatur	Zeit	Temperatur	Zeit	Temperatur	Zeit	Temperatur	Zeit
[°C]	[min]	[°C]	[min]	[°C]	[min]	[°C]	[min]
1190	10	520	180	1100	30	580	180
1190	10	540	180	1100	60	580	180
1190	10	560	180	1100	240	580	180
1190	10	580	180	1100	480	580	180
1190	10	600	180	1100	720	580	180
1190	10	620	180	1125	10	580	180
				1150	10	580	180
				1175	10	580	180

4.4 Dilatometerversuche

Zur Untersuchung der Umwandlungstemperaturen bei verschiedenen Heizraten wurden Versuche an einem Dilatometer Bähr DIL 805A durchgeführt, zur Temperaturmessung diente ein Thermoelement Typ B. Die Proben wurden unter Vakuum mit einer konstanten Heizrate von 600°C/min auf die gewählte Temperatur aufgeheizt, 10 Minuten gehalten und anschließend mit N₂ mit $t_{8/5}=10$ abgeschreckt. Bei den Messungen der gleichgewichtsnahen Umwandlungs-temperaturen wurde eine Heizrate von 1°C/min verwendet. Die Auswertung der Dilatometerkurven erfolgte mit der Software DIL805 V10.0 der Fa. TA Instruments. Die Bestimmung der $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -Umwandlungstemperatur erfolgte über die Tangentenmethode nach [52], wobei die Ergebnisse aus zwei Messungen gemittelt wurden.

4.5 Metallographische Gefügeuntersuchungen

Zur Untersuchung des Gefüges wurden Proben in dem leitenden Einbettmittel Polyfast der Firma Struers eingebettet, geschliffen und mit Diamantpaste der Körnung 1 μm poliert. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen erfolgten mit einem Zeiss Axio Imager M2m. Zur Ätzung dieser Proben wurde eine W2-Ätzung verwendet [53]. Um eine höhere Randschärfe zu erhalten, wurden die nitrierten Proben vor dem Einbetten in Polyfast mit Al-Folie umwickelt. Die rasterelektronenmikroskopischen (REM) Untersuchungen erfolgten mit Sekundärelektronenbildern (SE) und Rückstreuelektronenbildern (BSE) mit Hilfe eines Zeiss EVO 50 an ungeätzten Proben. Eine chemische Analyse der einzelnen Phasen erfolgte mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX)-Analyse mit dem EDX-Analysesystem INCA der Fa. Oxford Instruments. Die plasmanitrierten Proben wurden mittels Ion-slicing präpariert, um ein durch die mechanische Bearbeitung bedingtes Abplatzen der Randschicht zu vermeiden. Die Auswertung der Phasenanteile erfolgte an BSE-Bildern mit Hilfe der Software Olympus Stream Motion. Um ein repräsentatives Ergebnis zu erhalten, wurden pro Legierung jeweils 5 Bilder analysiert.

4.6 Härteprüfung

Die Härte der ausgelagerten Proben wurde mit einem Emco-HRC Rockwell Härteprüfautomat M4R-075 Härte nach Rockwell, Verfahren C (HRC) bestimmt, um eine Härte-Auslagerungskurve zu erstellen. An den nitrierten Proben wurde mit Hilfe einer Zwick 3212 Mikrohärteeindrücke nach Vickers (HV 0,5) an Oberfläche sowie im Kern der Proben gemacht, die am Lichtmikroskop mit der Software Axiovision 7_1 ausgewertet wurden. Um die nach HV und HRC gemessenen Härtewerte vergleichen zu können, wurden die Ergebnisse nach Gleichung (4-2) umgerechnet [54]. In allen Fällen wurde der angegebene Härtewert aus 3 Werten gemittelt.

$$HRC = 116 - \frac{1500}{\sqrt{HV}} \quad (4-2)$$

In der Diffusionsschicht wurden zusätzlich Härteverläufe durch Nanoindentation gemessen. Die Indentierung erfolgte an einem Keysight Nano Indenter G200 mit einer konstanten Dehnrates von $0,05 \text{ s}^{-1}$ und mit 45 Hz und 2 nm Amplitude zur tiefenabhängigen Bestimmung von Härte und Modul. Die maximale Eindringtiefe betrug 100 nm, wobei die angegebenen Werte für Härte und E-Modul dem Mittel über eine Eindringtiefe von 90-95 nm entsprechen.

4.7 Röntgenanalyse

Die kristallographische Charakterisierung der während der Wärmebehandlung gebildeten Phasen erfolgte durch Röntgenbeugungsexperimente (XRD). Die Durchführung erfolgte an einem Diffraktometer Bruker AXS D8 Advance mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von $1,542 \text{ \AA}$. Die Röntgenröhre wurde mit einem Strom von 25 mA und einer Spannung von 40 kV betrieben.

4.8 Elektronenrückstreubeugung

Zur örtlich aufgelösten Phasenanalyse wurden Elektronenrückstreubeugung (EBSD)-Messungen durchgeführt. Die untersuchte Probe wurde in einem Dilatometer, wie in Kapitel 4.4 beschrieben, wärmebehandelt und der metallographisch hergestellte Schliff abschließend zusätzlich 20 Minuten mit Oxid-

Polier-Suspension (OPS) poliert. Dieser Schritt diente zur Reduktion von oberflächennahen Eigenspannungen. Zur Messung diente ein FIB Versa 3D der Firma FEI. Die EBSD-Messungen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV und einem Probenstrom von 2 nA aufgenommen. Die Detailmessung erfolgte mit 20 kV und 1 nA.

4.9 Nitrieren

Die Nitrierbehandlungen wurden bei der Firma Rübigen GmbH & Co KG durchgeführt. Tabelle 4-3 zeigt die Parameter für das Randaufsticken und Plasmanitrocarburieren. Das Randaufsticken erfolgte an Proben im weichgeglühten Zustand. Das Plasmanitrocarburieren wurde an für 30 min bei 1100°C lösungsgeglühten Proben durchgeführt. Mit Hilfe der mittels Nanoindentation aufgenommenen Härteverläufe konnte in der Randschicht keine Steigerung der Matrixhärte festgestellt werden. Die Ermittlung der Nitriertiefe erfolgte deshalb optisch sowie mit Glimmentladungsspektroskopie (GDOES).

Tabelle 4-3: Parameter des Randaufstickens und Plasmanitrocarburierens.

Randaufsticken				Plasmanitrocarburieren			
Bezeichnung	T _N	t	p(N ₂)	Bezeichnung	T _N	t	H ₂ :N ₂ :CH ₄
	[°C]	[min]	[mbar]		[°C]	[min]	
V4/ V7 1	1100	30	700	V4/ V7 P	570	570	6:25:1
V4/ V7 2	1100	60	700				
V4/ V7 4	1100	240	700				
V4/ V7 3	1100	240	2000				

Mit Hilfe von GDOES wurden Tiefenprofile der Konzentration an Legierungselementen sowie der durch das Randaufsticken und Plasmanitrocarburieren bedingten N- und C-Konzentrationen erstellt. Die Messungen erfolgten an einem GDA 650 HR der Firma Spectrums Analytik GmbH bei 1000 V und 12 mA.

5 Ergebnisse

5.1 Thermodynamische Berechnungen

In Abbildung 5-1 a) und b) sind die Phasenanteile über der Temperatur für die Legierungen V4 und V7 gezeigt. Bei beiden Legierungen bildet sich direkt aus der Schmelze Austenit. Bei einer Temperatur von 1025°C beginnt sich die μ -Phase auszuscheiden. Bei der Legierung V7 kommt es durch den höheren V-Gehalt bereits bei 913°C zur $\gamma \leftrightarrow (\alpha + \mu)$ -Umwandlung, bei der Legierung V4 bei 885°C. Der Dreiphasenbereich ($\alpha + \gamma + \mu$) erstreckt sich bei der Legierung V7 über einen Temperaturbereich von 70°C, wohingegen sich der Dreiphasenbereich der Legierung V4 über 20°C erstreckt. Abbildung 5-1 c) zeigt die Verteilung der Legierungselemente in der μ -Phase für die Legierung V4 über der Temperatur. Mit zunehmender Temperatur sinkt der Gehalt an Mo, während die Gehalte an Co und Fe steigen. Während der $\gamma \leftrightarrow \alpha + \mu$ -Umwandlung von 845°C bis 885°C nimmt der Gehalt an Co ab und der an Fe stark zu. Wie die Berechnung in Abbildung 5-1 c) zeigt, wird über den gesamten berechneten Temperaturbereich kein V in der μ -Phase gelöst.

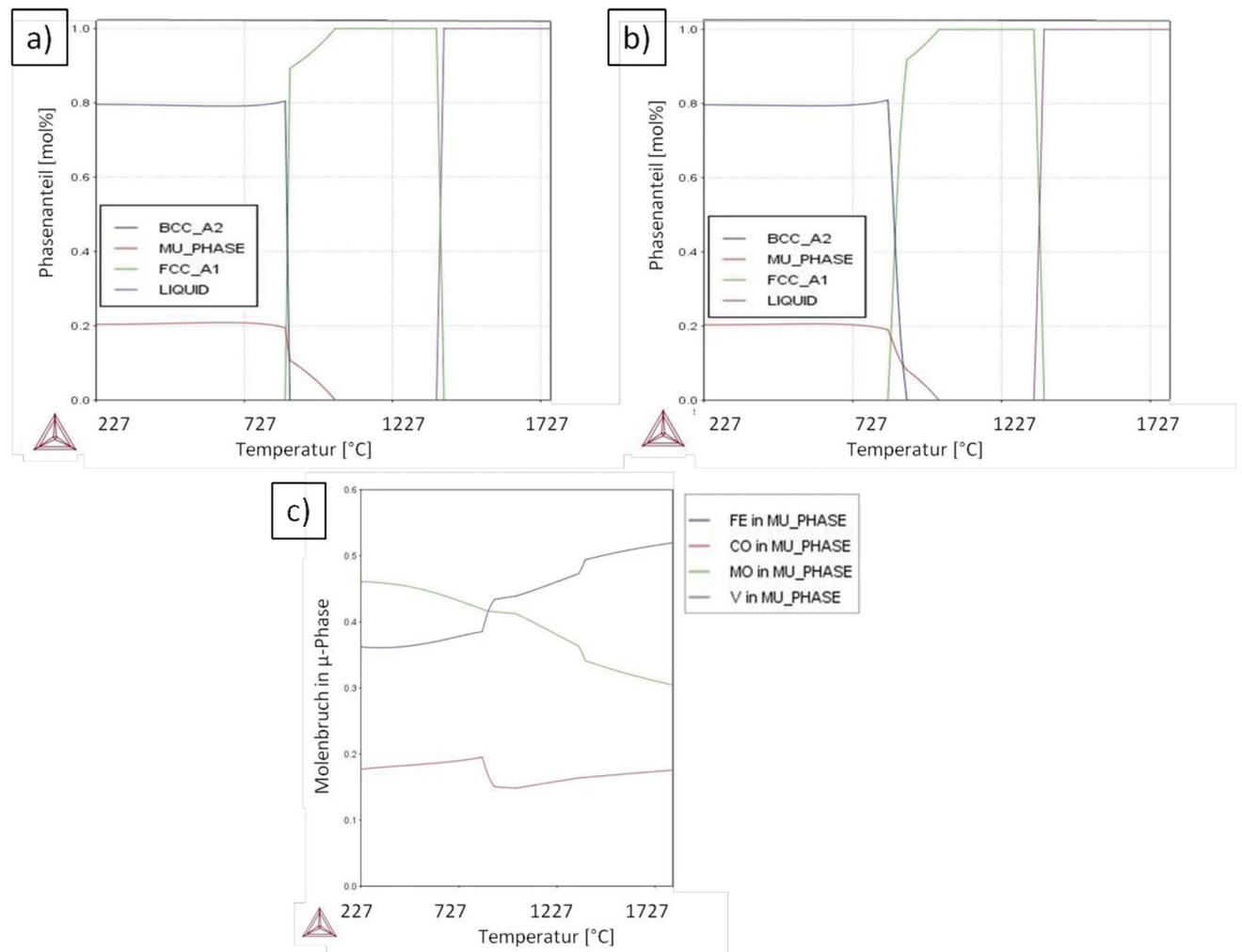


Abbildung 5-1: Mit Thermo-Calc berechnete Gleichgewichte: a) Phasenausbildung der Legierung V4; b) Phasenausbildung der Legierung V7; c) Elementverteilung in der μ -Phase als Funktion der Temperatur für die Legierung V4.

Der mit MatCalc berechnete Diffusionskoeffizient des V in Ferrit und Austenit ist in Abbildung 5-2 dargestellt und zeigt wie erwartet eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur. Aus dem Diagramm ist zu erkennen, dass der Diffusionskoeffizient von dem Gehalt an V in der Legierung nur geringfügig beeinflusst wird. Einen stärkeren Einfluss hat hingegen das Kristallsystem: bei der gleichen Temperatur ist der Diffusionskoeffizient im krz Ferrit um bis zu 2 Größenordnungen höher als im kfz Austenit. Dies ist durch die unterschiedlichen Packungsdichten der beiden Kristallsysteme bedingt [1]. In Tabelle 5-1 sind die nach Gleichung (4-1) berechneten Diffusionslängen für Temperaturen und Zeiten dargestellt, die jenen der Nitrierversuche entsprechen. Dabei zeigt sich bei der Temperatur von 1100°C eine um 2 Größenordnungen größere Diffusionslänge als bei 570°C.

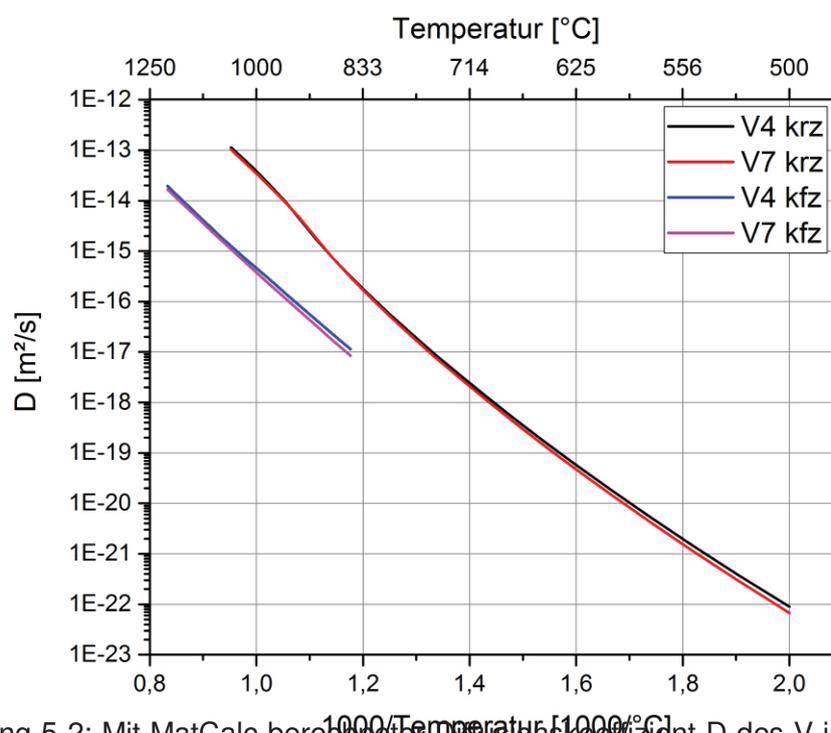


Abbildung 5-2: Mit MatCalc berechneter Diffusionskoeffizient D des V in den Legierungen V4 und V7 in krz und kfz Fe-Matrix über der Temperatur.

Tabelle 5-1: Parameter sowie berechnete Diffusionslänge X für ausgewählte Temperaturen und Zeiten.

Legierung	Kristallstruktur	T	D	T	X
		[°C]	[m ² /s]	[min]	[µm]
V4	krz	570	$5,3 \cdot 10^{-21}$	570	0,03
V4	kfz	1100	$3,3 \cdot 10^{-15}$	240	13,8
V7	krz	570	$4,2 \cdot 10^{-21}$	570	0,02
V7	kfz	1100	$2,9 \cdot 10^{-15}$	240	12,9

5.2 Mikrostrukturelle Charakterisierung des Ausgangsgefüges

Durch das Zulegieren von 4 m% V beziehungsweise 7 m% V ergeben sich bei der standardmäßigen Wärmebehandlung, wie sie in [5, 11] durchgeführt wurden, Änderungen im Gefüge. Diese werden im nachfolgenden Kapitel dargestellt.

5.2.1 Weichgeglühter Zustand

Das weichgeglühte Gefüge beider Legierungen besteht aus einer FeCo-Matrix mit primären Partikeln der μ -Phase. Durch den hohen Anteil an Mo in der μ -Phase erscheint diese in den BSE-Aufnahmen, die in Abbildung 5-3 a) für die Legierung V4 und in b) für die Legierung V7 gezeigt sind, hell. Die primären Partikel der μ -Phase weisen in der Legierung V4 einen Durchmesser von 1-6 μm und in der Legierung V7 einen Durchmesser von bis zu 9 μm auf. Neben diesen liegen Ausscheidungen der μ -Phase in einer Größe von $< 1 \mu\text{m}$ in die FeCo-Matrix eingebettet vor, welche als lamellare μ -Phase bezeichnet werden. In Detail A in Abbildung 5-3 c) ist ein unterschiedlicher Massenkontrast innerhalb der einzelnen Partikel der μ -Phase erkennbar. Entlang der Oberflächen ehemaliger Pulverkörner sind perlschnurartig, kreisförmig angeordnete Ausscheidungen mit dunklem Massenkontrast zu erkennen. Diese Ausscheidungen sind in Abbildung 5-3 a) mit einem roten Pfeil gekennzeichnet. Mittels EDX kann in der Matrix Fe, Co und V nachgewiesen werden, während die μ -Phase aus Fe, Co, Mo und V besteht. Die schwarz erscheinende Phase kann als Vanadiumnitrid bestimmt werden, wie das EDX-Spektrum in Abbildung 5-3 d) zeigt.

Die Härtemessungen der weichgeglühten Proben ergeben $37,9 \pm 0,1$ HRC für die Legierung V4 und $38,2 \pm 0,1$ HRC für die Legierung V7.

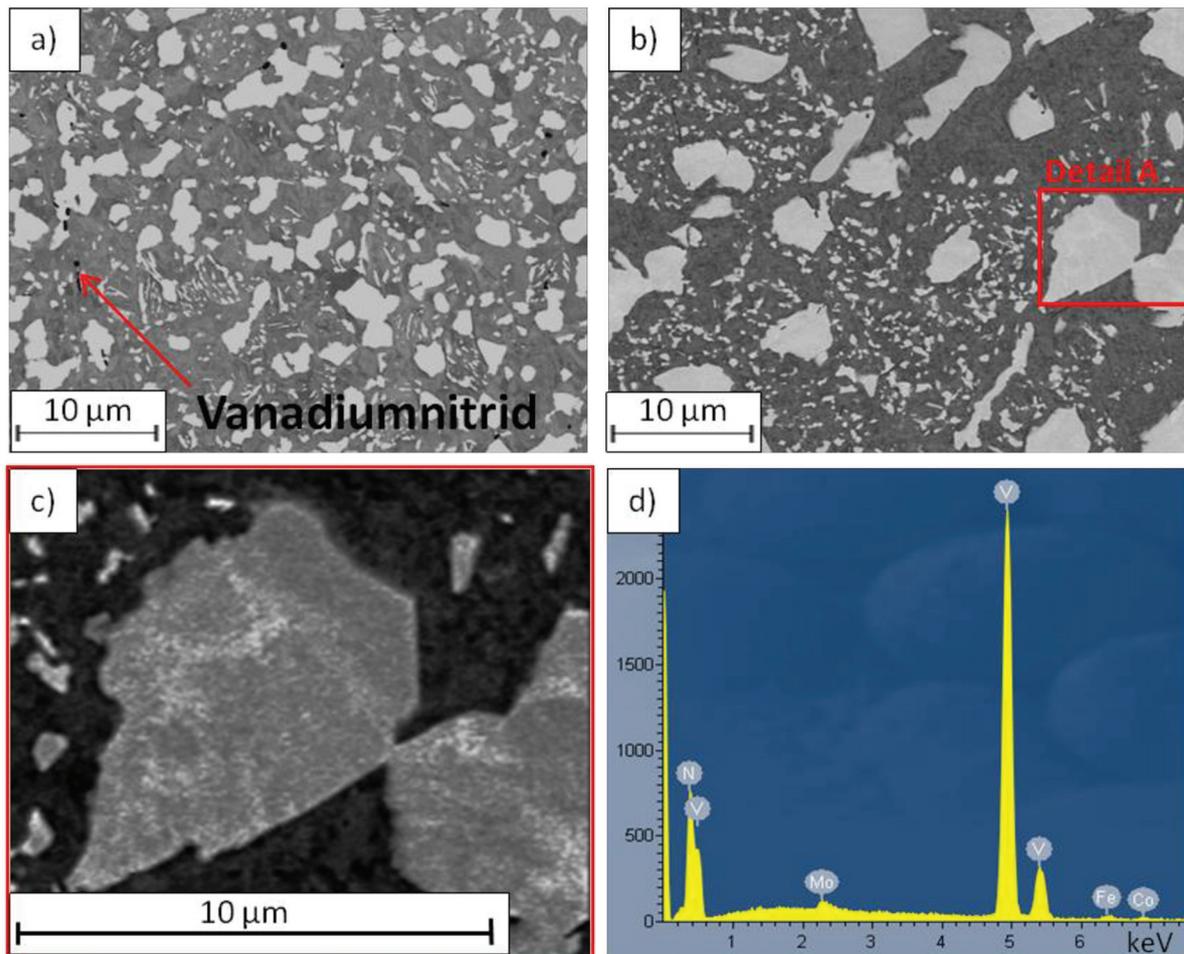


Abbildung 5-3: Weichgeglühtes Gefüge der Legierung a) V4 und b) V7. Die μ -Phase erscheint auf Grund des hohen Mo-Anteils hell; c) Detail A mit erhöhtem Kontrast. In der μ -Phase sind Massenkонтastunterschiede zu erkennen; die dunkle Phase kann durch die EDX-Messung in d) als Vanadiumnitrid identifiziert werden.

5.2.2 Wärmebehandlung im Kammerofen

Die Wärmebehandlung im Kammerofen wurde zur Charakterisierung der Lösungsglühparameter sowie des Auslagerungsverhaltens durchgeführt. Das Gefüge der bei 1190°C lösungsgeglühten Proben zeigen Abbildung 5-4 a) bis d). Ein Lösungsglühen bei 1190°C führt bei beiden Legierungen zu einem vollständigen Auflösen der primären μ -Phase. Durch die Ätzung mit W2 werden spießige Ausscheidungen sichtbar gemacht. Diese liegen an den ehemaligen Austenitkorngrenzen sowie entlang der Oberflächen ehemaligen Pulverkörner vor. Mit Hilfe des in Abbildung 5-5 gezeigten EDX-Spektrums lassen sich diese spießigen Ausscheidungen als μ -Phase identifizieren, in denen neben Mo, Fe und Co auch V enthalten ist. Bei der dunklen Phase in den REM-Aufnahmen in Abbildung 5-4 b) und

d) handelt es sich, wie bereits zuvor gezeigt, um Vanadiumnitridausscheidungen. An den Triplepunkten ehemaliger Pulverkörner finden sich vereinzelt Mikroporen. Die Härte im lösungsgeglühtem Zustand beträgt für die Legierung V7 mit $50,3 \pm 0,1$ HRC mehr als für die Legierung V4 mit $49,3 \pm 0,3$ HRC.

Die Härte-Auslagerungskurve in Abbildung 5-6 zeigt, dass es zu keinem ausgeprägten Sekundärhärtemaximum kommt, obwohl im Vergleich zum lösungsgeglühten Zustand eine Härtesteigerung feststellbar ist. Die Härte der Legierung V7 liegt ab einer Auslagerungstemperatur von 520°C ca. 8 HRC unter der Härte der Legierung V4. Die maximale Sekundärhärte erreichen beide Legierungen bei einer Auslagerungstemperatur von 540°C und sie beträgt $64,7 \pm 0,2$ HRC für die Legierung V4 und $57,0 \pm 0,2$ HRC für die Legierung V7.

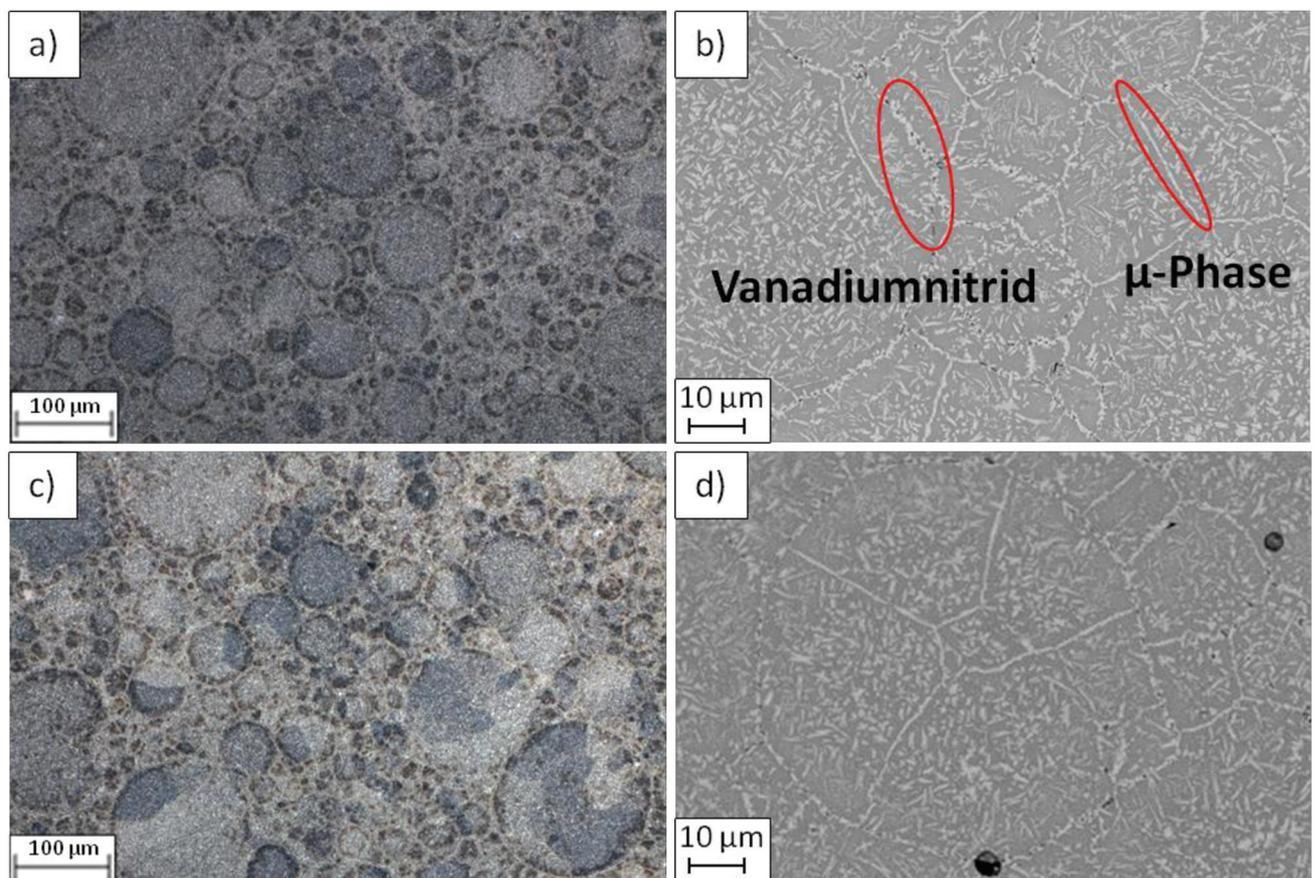


Abbildung 5-4: Aufnahmen der im Kammerofen bei 1190°C lösungsgeglühten Proben; a) lichtmikroskopische Aufnahme der Legierung V4; b) REM-Aufnahme der Legierung V4; c) lichtmikroskopische Aufnahme der Legierung V7; d) REM-Aufnahme der Legierung V7.

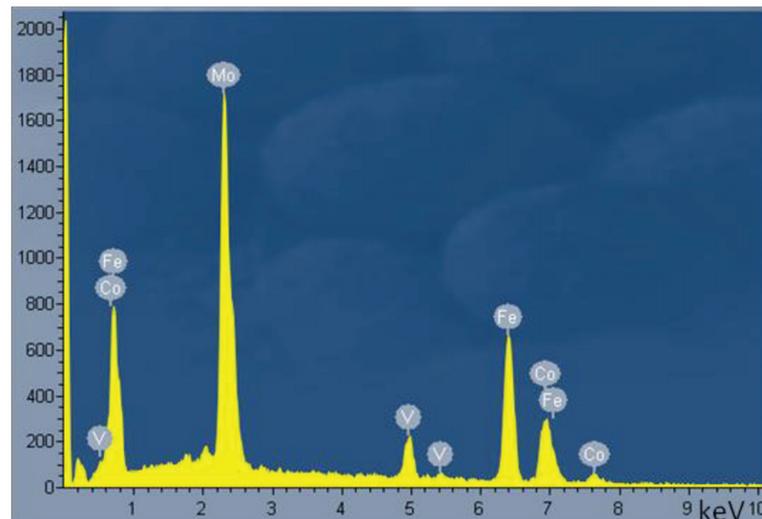


Abbildung 5-5: EDX-Spektrum der hellen Phase in Abbildung 5-4 d). Durch den hohen Anteil an Mo sowie Co und Fe kann sie als μ -Phase identifiziert werden.

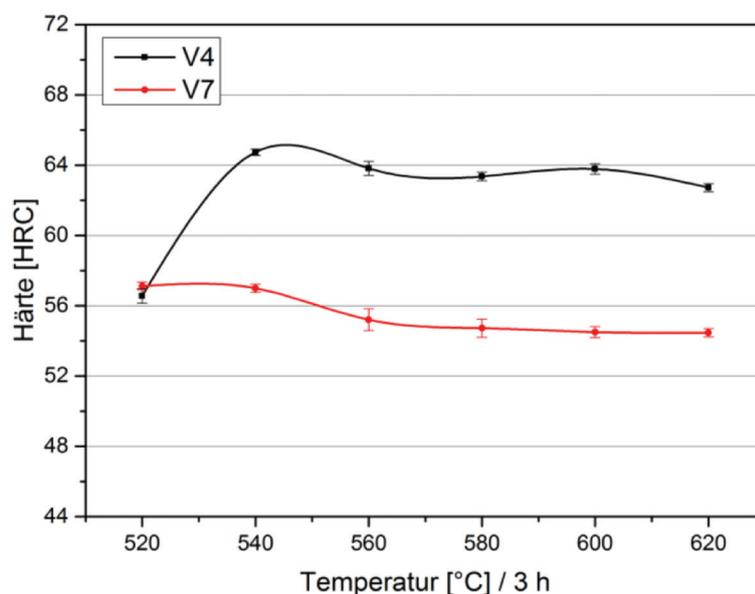


Abbildung 5-6: Härte-Auslagerungskurve der bei 1190°C lösungsgeglühten Proben.

Das Gefüge der bei einer Temperatur von 1125°C, 1150°C, und 1175°C lösungsgeglühten Proben ist in Abbildung 5-7 a) bis f) gezeigt. Mit zunehmender Lösungsgeglühtemperatur nimmt der Gehalt an primärer μ -Phase in beiden Legierungen ab. Bei der Legierung V4 bildet sich ab einer Lösungsgeglühtemperatur von 1150°C eine netzwerkartige Struktur der μ -Phase an ehemaligen Austenitkorngrenzen. Ein Lösungsgeglühen bei 1175°C führt zur Bildung von bis zu 3 μm großen Vanadiumnitriden, vor allem entlang der Oberflächen ehemaliger Pulverkörner. Durch den Einfluss der Härtefolie sowie einer nicht kontrollierten Positionierung der einzelnen Proben im Kammerofen ist die Bildung dieser Vanadiumnitride durch den ungleichmäßigen Kontakt der Probenoberfläche mit der Ofenatmosphäre nicht repräsentativ. Die Legierung V7 zeigt bereits bei einer

Lösungsglüh­temperatur von 1125°C spießige Ausscheidungen der μ -Phase an ehemaligen Austenit­korn­grenzen sowie im Inneren der ehemaligen Austenit­körner. Bei einer Lösungsglüh­temperatur von 1175°C wird in der Legierung V7 die gesamte primäre μ -Phase aufgelöst. Bei der Legierung V4 kann durch eine Lösungsglüh­temperatur von 1100°C bei einer Dauer von 1 h-12 h die Belegung der Korn­grenzen sowie die Ausscheidung einer spießigen μ -Phase vermieden werden. Die Legierung V7 bildet bereits bei einer Lösungsglüh­temperatur von 1100°C für 1 h spießige Ausscheidungen der μ -Phase.

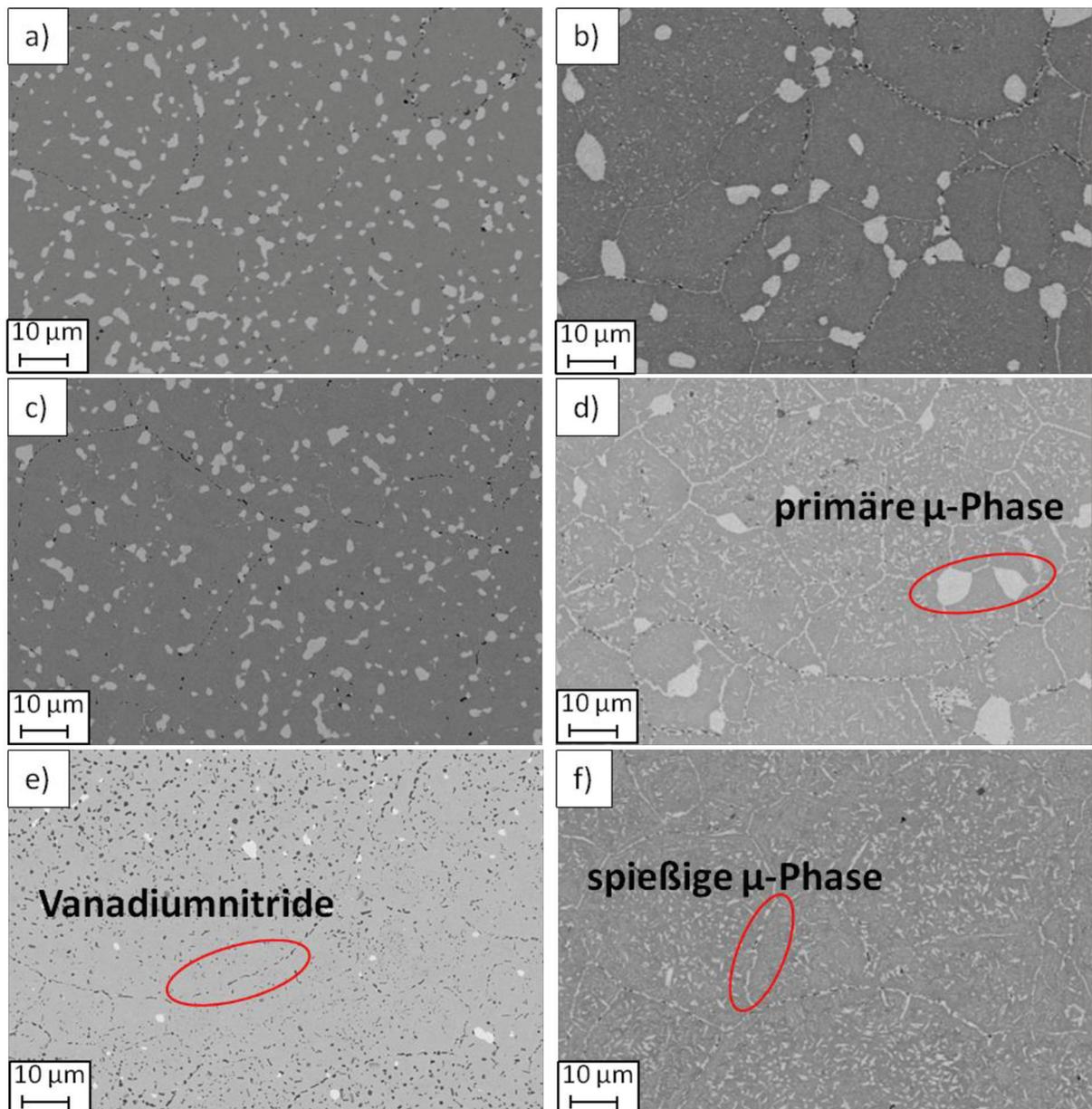


Abbildung 5-7: BSE-REM-Aufnahmen von a) V4 10 min bei 1125°C lösungsgeglüht; b) V7 10 min bei 1125°C lösungsgeglüht; c) V4 10 min bei 1150°C lösungsgeglüht; d) V7 10 min bei 1150°C lösungsgeglüht; e) V4 10 min bei 1175°C lösungsgeglüht und f) V7 10 min bei 1175°C lösungsgeglüht.

In Abbildung 5-8 sind die XRD-Spektren der Legierungen V4 und V7 in weichgeglühtem, bei 1190°C für 10 min lösungsgeglühtem und anschließend für 3 h bei 580°C ausgelagertem Zustand gegenübergestellt. Für beide Legierungen können in allen Zuständen die 3 am stärksten ausgeprägten Reflexe der krz Fe₃₀Co-Matrix zugewiesen werden. Wegen der komplexen, rhomboedrischen Elementarzelle der μ -Phase erzeugt diese eine Vielzahl von Reflexen, die ebenfalls eindeutig zugewiesen werden können [7, 12, 18, 55]. In den lösungsgeglühten Proben sind die Reflexe der μ -Phase sichtbar ausgeprägt, allerdings schwächer als im weichgeglühtem Zustand. Beim Lösungsglühen geht das Mo aus der intermetallischen μ -Phase in der FeCo-Matrix in Lösung. Die Mo-Atome werden in der Matrix substitutionell gelöst und weiten das Gitter auf. Die Reflexe der Fe₃₀Co-Matrix werden dadurch zu kleineren 2θ -Beugungswinkeln (größeren Netzebenenabständen), in Richtung der FeCoMo-übersättigten Matrix verschoben. In den ausgelagerten Proben werden die Reflexe der Matrix in Richtung größerer 2θ -Beugungswinkeln (kleineren Netzebenenabständen) verschoben. Während des Auslagerungsprozesses bilden sich nanometer-große, kohärente Ausscheidungen der μ -Phase, die Matrix verarmt an Mo. Durch die Ausscheidungsbildung kommt es zu Kohärenzspannungen in der Matrix. Dies zeigt sich in einer Verbreiterung der Fe₃₀Co-Peaks. Bei den Messungen der Legierung V7 ist nach dem Auslagern keine Verbreiterung der Fe₃₀Co-Reflexe zu erkennen.

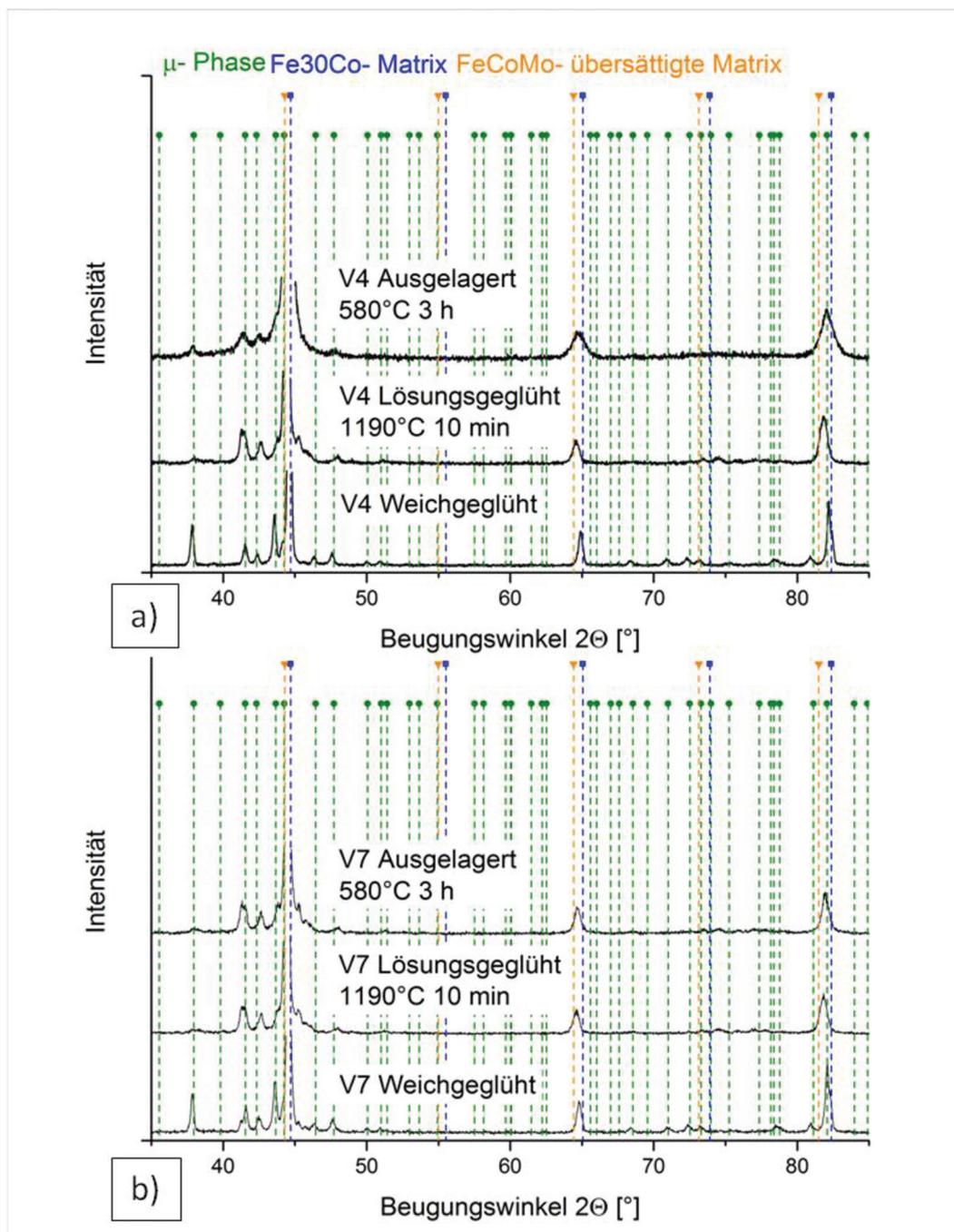


Abbildung 5-8: XRD-Spektren der Legierung a) V4 und b) V7, jeweils in weichgeglühtem, bei 1190°C für 10 min lösungsgeglühtem und für 3 h bei 580°C ausgelagertem Zustand.

5.2.3 Wärmebehandlung im Dilatometer

Um die Umwandlungstemperaturen möglichst nahe an den Gleichgewichtsbedingungen zu untersuchen, wurden Dilatometerversuche mit einer konstanten Heizrate von 1°C/min durchgeführt. Die für die Wärmebehandlungsprozesse repräsentativen Umwandlungstemperaturen wurden mit Dilatometerversuchen mit einer konstanten Heizrate von 600°C/min ermittelt. In Abbildung 5-9 sind die Dilatometerkurven, aufgenommen mit einer Heizrate von 1°C/min, für die Legierungen V4, V7 sowie für das Standardmaterial dargestellt.

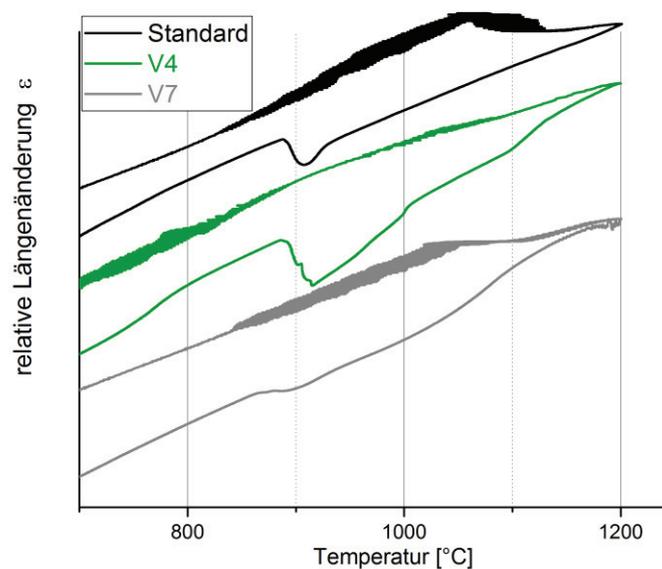


Abbildung 5-9: Dilatometerkurven für Standardlegierung (schwarz), V4 (grün) und V7 (grau), aufgenommen mit einer Heizrate von 1°C/min.

Die $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -Umwandlung ist von allen 3 Legierungen bei der Variante V4 am stärksten, bei V7 am schwächsten ausgeprägt und wird mit steigendem Vanadiumgehalt zu tieferen Temperaturen verschoben. Sie erfolgt bei der Standardlegierung von 890-935°C, bei der Legierung V4 von 875-900°C und bei der Legierung V7 von 860-925°C. Zusätzlich finden bei den Vanadiumvarianten bei Temperaturen über der $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -Umwandlung weitere Umwandlungen statt. Bei der Legierung V4 kommt es bei 1000°C und von 1100-1140°C zu einem Anstieg der Steigung der relativen Längenänderung. Bei der Messung der Legierung V7 zeigt sich eine über einen Temperaturbereich von 1015-1125°C erstreckende Zunahme von der relativen Längenänderung.

Abbildung 5-10 zeigt die mit einer konstanten Heizrate von 600°C/min durchgeführten Dilatometerversuche der Legierungen Standard, V4 und V7. Aus den Aufheizkurven der Legierungen V4 und V7 ist ersichtlich, dass es bei Temperaturen

oberhalb der $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -Umwandlung zu weiteren Umwandlungen kommt. In der Gefügaufnahme der bei 1100°C lösungsgeglühten Legierung V4, in Abbildung 5-11 a) dargestellt, sind primäre Partikel der μ -Phase sowie ehemalige Pulverkörner, durch Belegung der Oberflächen mit Vanadiumnitriden, sichtbar. Die Matrix wird durch die W2-Ätzung nicht angegriffen. Die Gefügebilder der Legierung V7 zeigen bereits ab einer Lösungsglüh-temperatur von 1100°C eine Belegung der Korngrenzen mit spießiger μ -Phase, wie in Abbildung 5-11 b) dargestellt. Die Matrix wird durch die Ätzung mit W2 angegriffen und erscheint im Schlibfbild dunkel. Mit zunehmender Lösungsglüh-temperatur nimmt der Gehalt der spießigen μ -Phase zu und der an primärer ab, bis bei 1150°C die primäre μ -Phase vollständig aufgelöst ist. Obwohl in den Aufheizkurven des V4 erst ab einer Lösungsglüh-temperatur von 1150°C eine weitere Umwandlung oberhalb der $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -Umwandlungstemperatur zu erkennen ist, zeigt sich im Gefüge bereits ab 1125°C eine neue, durch die Ätzung mit W2 dunkel erscheinende Phase, Abbildung 5-11 c). Der Gehalt dieser Phase nimmt mit zunehmender Lösungsglüh-temperatur zu. Wie in Abbildung 5-11 d) ersichtlich, ist ab einer Lösungsglüh-temperatur von 1175°C bei der Legierung V4 keine primäre μ -Phase mehr zu erkennen, die ehemaligen Austenitkorngrenzen sind mit bis zu 20 μm großen Ausscheidungen belegt, die nadelförmig ins Innere der Austenitkörner wachsen. Die Matrix erscheint durch die Ätzung mit W2 dunkel.

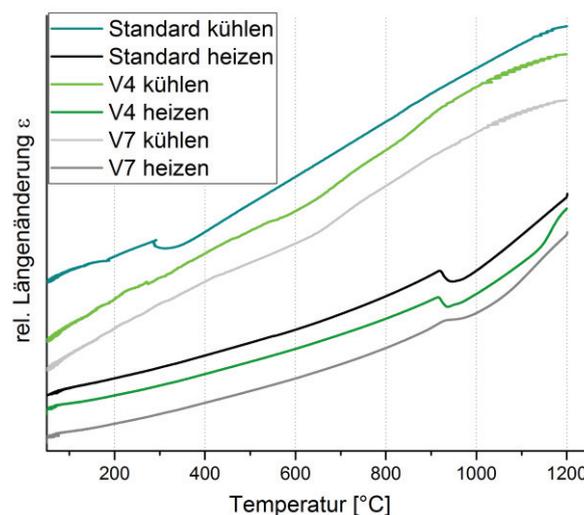


Abbildung 5-10: Mit konstanter Heizrate von 600°C/min aufgenommene Dilatometerkurven der Legierungen Standard, V4 und V7, bei einer Lösungsglüh-temperatur von 1200°C für 10 min, sowie die dazugehörigen Abkühlkurven.

Aus den Abkühlkurven in Abbildung 5-10 ist ersichtlich, dass bei der Standard-Legierung bei 363°C die Martensitumwandlung stattfindet. Bei den Legierungen V4 und V7 ist keine Martensitumwandlung zu erkennen. In Abbildung 5-12 a) und b) sind die Abkühlkurven für die Legierung V4 sowie V7 nach unterschiedlichen Lösungsglüh-temperaturen dargestellt. Wie in Abbildung 5-12 a) gezeigt, ist die

Martensitumwandlung der Legierung V4 mit zunehmender Lösungsglüh­temperatur weniger stark ausgeprägt. Bei der Legierung V7 ist für alle Abkühlkurven keine eindeutige Martensitumwandlung feststellbar, Abbildung 5-12 b). Bei ca. 900°C kommt es zu einer Änderung der Steigung in den Abkühlkurven.

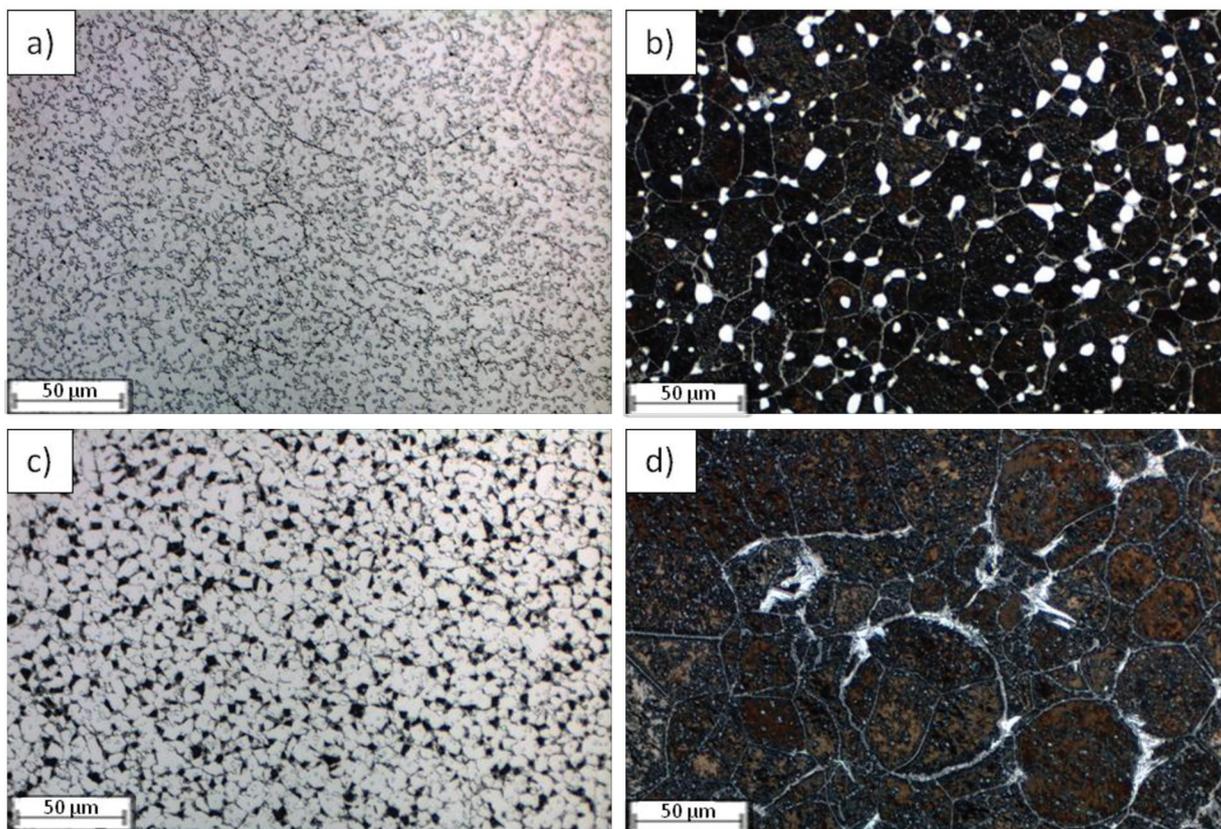


Abbildung 5-11: Mit W2 geätzte Gefügeaufnahmen. a) Legierung V4 bei 1100°C lösungsgeglüht; b) Legierung V7 bei 1100°C lösungsgeglüht; c) und d) zeigen die Legierung V4 bei 1125°C und 1175°C lösungsgeglüht.

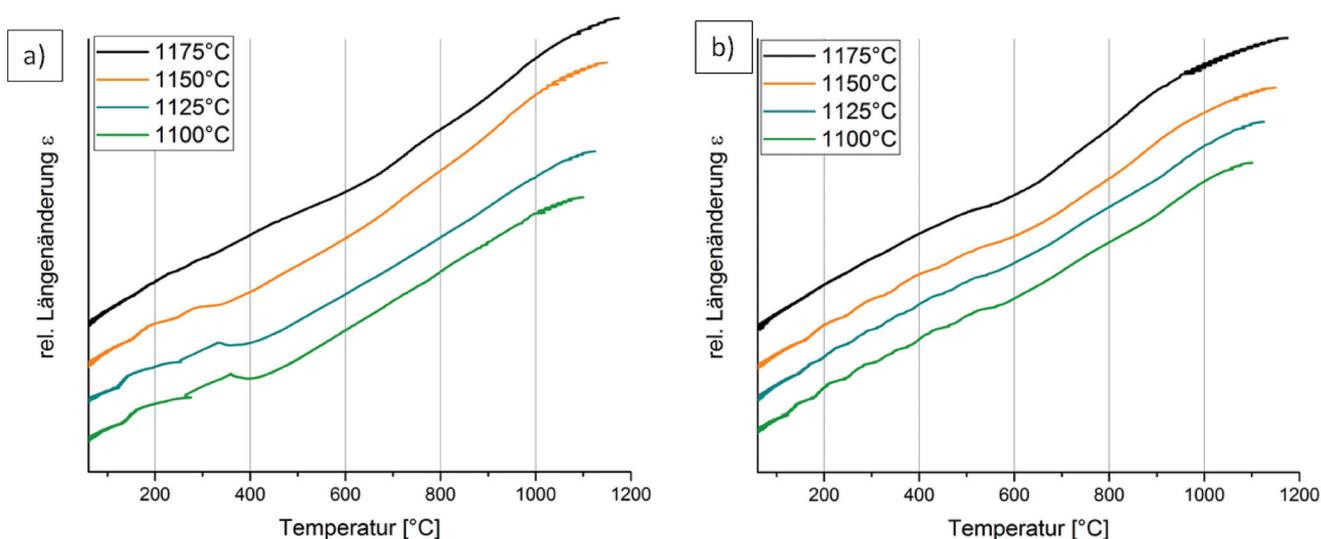
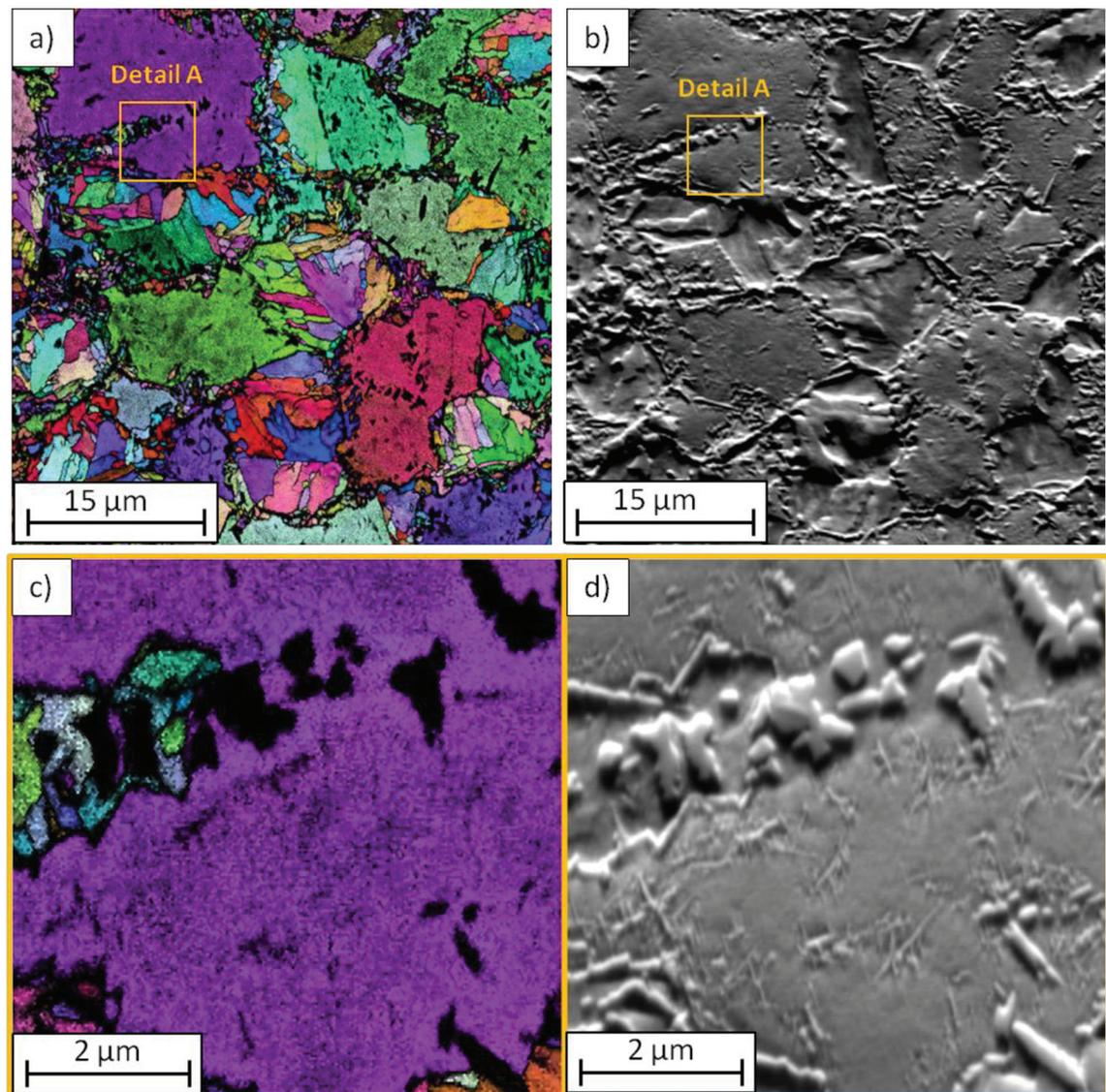


Abbildung 5-12: Abkühlkurven der Legierungen a) V4 und b) V7 für Lösungsglüh­temperaturen von 1100-1175°C.

Um ein besseres Verständnis der ausgebildeten Phasen zu erlangen, wurde die bei 1150°C lösungsgeglühte Probe der Legierung V4 mit Hilfe von EBSD untersucht. In Abbildung 5-13 a) ist das Mapping der Inversen Polfigur (IPF) mit darüber liegender Image Quality Map dargestellt. Körner, die eine ferritische Struktur besitzen werden je nach ihrer Orientierung in unterschiedlichen Farben dargestellt. Bereiche, deren Gitterstruktur nicht zugeordnet werden kann, erscheinen schwarz. In den Aufnahmen sind mehrere unterschiedliche Bestandteile des Gefüges erkennbar. Es liegen Bereiche vor, in denen nadelförmig ausgebildete Körner mit krz Gitter und einer Größe von unter 1 μm vorliegen. Diese Bereiche umgeben rundliche Körner mit ferritischer Gitterstruktur, welche eine geringere Image Quality aufweisen und deshalb dunkler erscheinen. Abbildung 5-13 b) zeigt die SE-REM-Aufnahme der entsprechenden Stelle. In der Detailaufnahme in Abbildung 5-13 c) ist sichtbar, dass die feinkörnigen Bereiche teilweise eine ferritische Gitterstruktur besitzen, wobei Körner vorliegen, deren Gitterstruktur nicht zugeordnet werden kann. In Verbindung mit der SE-REM-Aufnahme in Abbildung 5-13 d) ist außerdem erkennbar, dass in den großen krz Körnern nadelförmige Ausscheidungen vorliegen, deren Gitterstruktur ebenfalls nicht ermittelt werden kann. Auf Grund dieser fein verteilten, nicht zuordenbaren Ausscheidungen ist die Image Quality in den großen Körnern geringer.



Color Coded Map Type: Inverse Pole Figure [001]
Ferrite

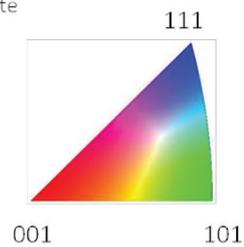


Abbildung 5-13: Mit EBSD gescannte Legierung V4 bei 1150°C für 10 min im Dilatometer lösungsgeglüht. a) Mapping der IPF; b) SE-REM-Aufnahmen der gleichen Stelle; c) Detail A aus IPF-Mapping in a) und d) Detail A der SE-REM-Aufnahme von b).

5.2.4 Wärmebehandlung im Vakuumofen

Zur Vermeidung einer Verzunderung der Oberfläche wurden die Proben vor dem Nitrieren im Vakuumofen wärmebehandelt. Um den Einfluss des Nitrierens zu untersuchen, wurden vor der Nitrierbehandlung Härte, Gehalt des V in Matrix und μ -Phase sowie der Phasenanteil an primärer μ -Phase bestimmt. In Abbildung 5-14 ist die Sekundärhärte der Legierungen V4 und V7 für unterschiedliche Lösungsglühzeiten dargestellt. Als Referenz ist die Sekundärhärte nach Lösungsglühlen und Auslagern im Kammerofen angegeben. Die Legierung V4 erreicht nach 30 min und 60 min Lösungsglühlen und Auslagern für 3 h bei 580°C $64,7 \pm 0$ HRC und $64,6 \pm 0$ HRC. Mit zunehmender Lösungsglühdauer steigt die Sekundärhärte nicht, allerdings liegt sie über den Werten der im Kammerofen lösungsgeglühten Proben. Dasselbe Verhalten wird bei der Legierung V7 beobachtet, welche nach 30 min und 60 min Lösungsglühlen und Auslagern eine Sekundärhärte von $59,8 \pm 0$ HRC und $60,9 \pm 0$ HRC erreicht.

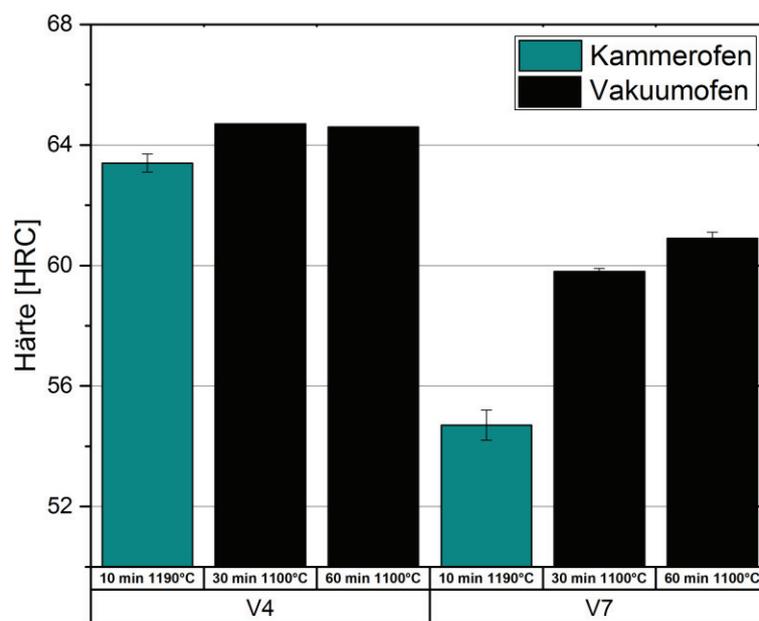


Abbildung 5-14: HRC-Messungen nach dreistündiger Auslagerung bei 580°C. Die schwarzen Säulen stehen für die im Vakuumofen bei 1100°C für 30 min und 60 min lösungsgeglühten Proben, die grünen Säulen für die bei 1190°C für 10 min im Kammerofen lösungsgeglühten Proben.

In Abbildung 5-15 ist der, mittels quantitativem EDX gemessene, Gehalt an V in Matrix und μ -Phase in weichgeglühtem und lösungsgeglühtem Zustand dargestellt. In beiden Legierungen ist in der Matrix mehr V als in der μ -Phase gelöst. In der Legierung V4 sind nach dem Lösungsglühen in der Matrix 4,49 m% V und in der μ -Phase 3,22 m% V, in der Legierung V7 7,61 m% V in der Matrix und 5,91 m% V in der μ -Phase gelöst. Der Gehalt des in der μ -Phase gelösten V wird überschätzt, da der Elektronenstrahl des EDX-Systems bei Messungen der μ -Phase auch Matrix anregt. Aus diesem Grund liegt der aus dem V-Gehalt in μ -Phase und Matrix und Phasenanteil der μ -Phase errechnete Gehalt des V über dem Wert, der in Tabelle 3-1 mittels chemischer Analyse bestimmt wurde und erscheint bei verschiedenen Wärmebehandlungszuständen nicht konstant. Der Phasenanteil an primärer μ -Phase nach dem Lösungsglühen für 60 Minuten bei 1100°C wurde in der Legierung V7 mit $14,6 \pm 0,7$ vol% und in der Legierung V4 mit $10,6 \pm 0,9$ vol% bestimmt.

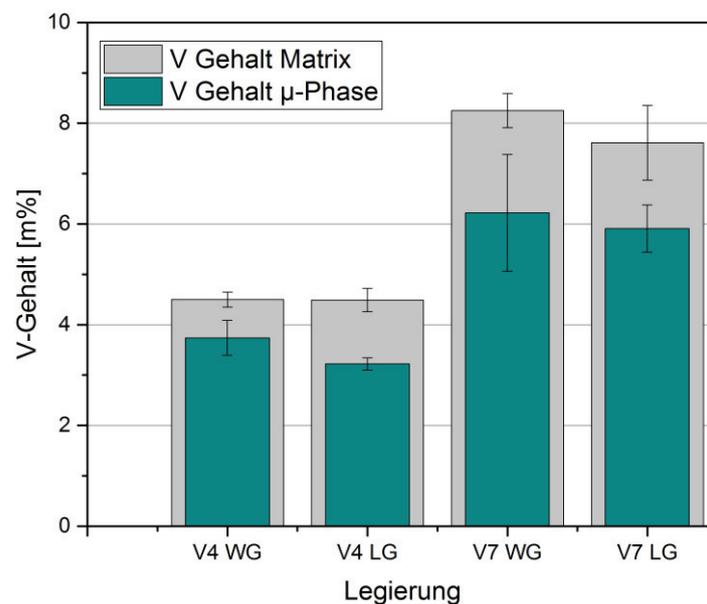


Abbildung 5-15: Gehalt an V in Matrix (graue Säulen) und μ -Phase (grüne Säulen) für die Legierungen V4 und V7 im weichgeglühten Zustand (WG) und nach Lösungsglühen für 60 min bei 1100°C (LG).

5.3 Randaufsticken

Das Randaufsticken wurde gleichzeitig mit dem Lösungsglühen durchgeführt. In den unten stehenden Kapiteln werden die Ergebnisse der durchgeführten Nitrierbehandlungen dargestellt.

5.3.1 Gefügecharakterisierung

In Abbildung 5-16 sind die Randzonen der bei unterschiedlichen Parametern nitrierten Legierungen V4 und V7 dargestellt. Durch das Randaufsticken werden in beiden Legierungen Vanadiumnitride erzeugt. In der Legierung V4 erreichen diese, wie in Abbildung 5-16 a), c) und e) gezeigt, eine Größe von bis zu 2 μm . In der Legierung V7, Abbildung 5-16 b), d) und f), erreichen die Vanadiumnitride eine Größe von bis zu 8 μm . Mit zunehmender Nitrierdauer kann eine Vergrößerung der Nitride festgestellt werden. Die Vanadiumnitride weisen eine rechteckige bis spießige Form auf, scheiden sich bevorzugt entlang der ehemaligen Pulverkornoberflächen aus oder wachsen an bereits bestehenden Nitriden an. In der Randschicht der aufgestickten Legierung V7 (Abbildung 5-16 b)) finden sich bis in jene Tiefe, in der Vanadiumnitride ausgeschieden vorliegen, keine spießigen Ausscheidungen der μ -Phase. Die erreichbare Nitriertiefe nimmt proportional mit der Quadratwurzel der Nitrierdauer zu. In Abbildung 5-17 sind die erreichten Nitriertiefen für beide Legierungen gegenübergestellt. Sie betragen für die Legierung V4 30 μm bei 30 min, 46 μm bei 60 min und 92 μm bei 240 min. Bei der Legierung V7 werden Nitriertiefen von 20 μm bei 30 min, 32 μm bei 60 min und 65 μm bei 240 min erreicht. Mit einer Erhöhung des N_2 -Partialdrucks bei einer Nitrierdauer von 240 min kann in der Legierung V7 die erreichte Nitriertiefe auf 95 μm angehoben werden. Im Falle der Legierung V4 tritt keine Steigerung der Nitriertiefe auf. Mit zunehmender Nitrierdauer wird an der Materialoberfläche eine (Fe, Co, Mo, V)-Nitridschicht gebildet, wie in Abbildung 5-16 c) bis f) zu sehen.

Beide Legierungen weisen bei einer Nitrierdauer von 240 min eine an Ausscheidungen von Vanadiumnitriden verarmte Zone unterhalb der Materialoberfläche auf, dargestellt in Abbildung 5-16 c) bis e). Mit zunehmendem V-Gehalt der Legierung und N_2 -Partaildruck nimmt die Tiefe der verarmten Zone ab, wie in Abbildung 5-18 gezeigt. Die Tiefe der verarmten Zone beträgt in der Legierung V4 11 μm bei 700 mbar N_2 und 6 μm bei 2000 mbar N_2 und bei der Legierung V7 6 μm bei 700 mbar N_2 . Bei 2000 mbar N_2 ist in der Legierung V7 keine verarmte Zone mehr feststellbar.

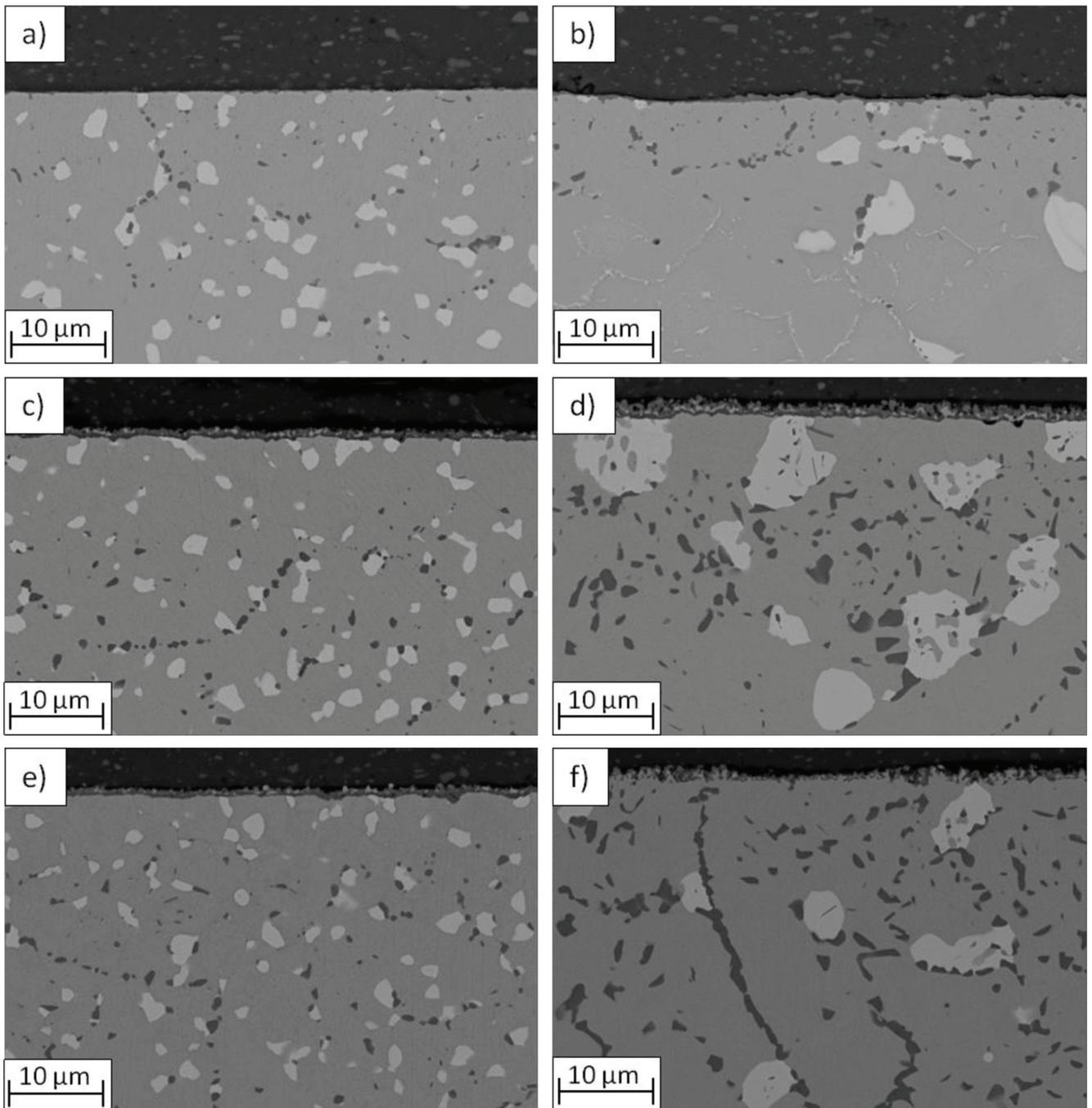


Abbildung 5-16: BSE-REM-Aufnahmen der nach den Parametern in Tabelle 4-3 randaufgestickten Legierungen V4 und V7. a) Probe V4 1; b) Probe V7 1; c) Probe V4 4; d) Probe V7 4; e) Probe V4 3; f) Probe V7 3.

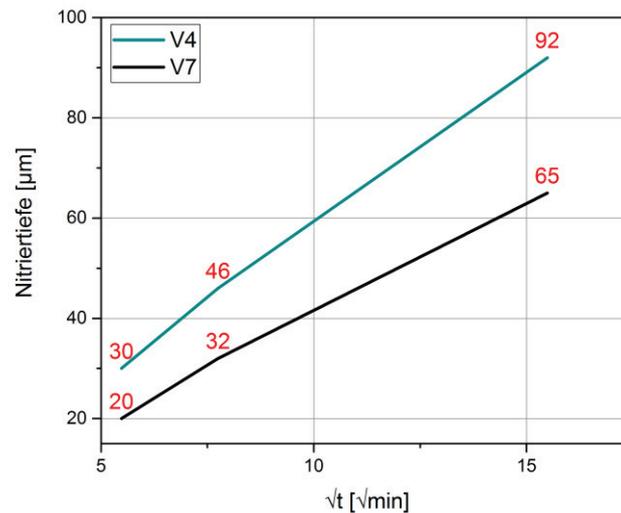


Abbildung 5-17: Erreichte Nitridtiefe in Abhängigkeit der Nitrierdauer und dem V-Gehalt der Legierung. Die grüne Kurve stellt die Nitridtiefe der Legierung V4, die schwarze Kurve die Nitridtiefe der Legierung V7 dar.

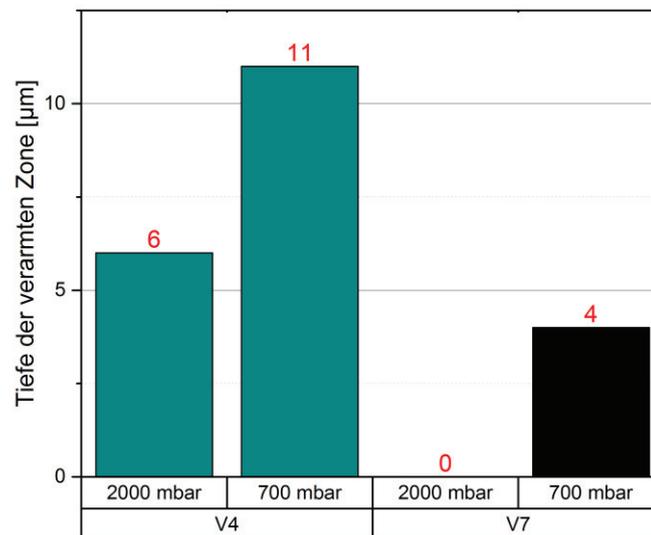


Abbildung 5-18: Tiefe der an Vanadiumnitriden verarmten Zone, gemessen von der Probenoberfläche. Die grünen Balken stellen die Legierung V4, die schwarzen Balken die Legierung V7 dar. Mit zunehmendem N_2 -Partaildruck und V-Gehalt in der Legierung nimmt die Tiefe der verarmten Zone ab.

Die primären Partikel der μ -Phase weisen bei der Legierung V7 ab einer Nitrierdauer von 240 min eine inhomogene Struktur auf. Die hellen Bereiche der primären μ -Phase in Abbildung 5-19 a) bestehen aus Fe, Co und Mo. Wie in Abbildung 5-19 b) und c) gezeigt, kommen die Elemente N und V ausschließlich in den Nitriden vor, in der μ -Phase befindet sich kein V. Aus dem Kontrast der BSE-REM-Aufnahmen in Abbildung 5-19 a) sowie dem EDX-Mapping in Abbildung 5-19 d) bis f) ist ersichtlich, dass die dunkleren Bereiche in der μ -Phase an Mo verarmt sind und einen erhöhten Gehalt an Fe aufweisen. Die Matrix besteht aus Fe

und Co sowie geringen Gehalten an Mo. Die im Materialinneren ausgeschiedenen Nitride enthalten N und V. Bei der oberflächlichen Nitridschicht handelt es sich um (Fe, Co, V)-Nitride.

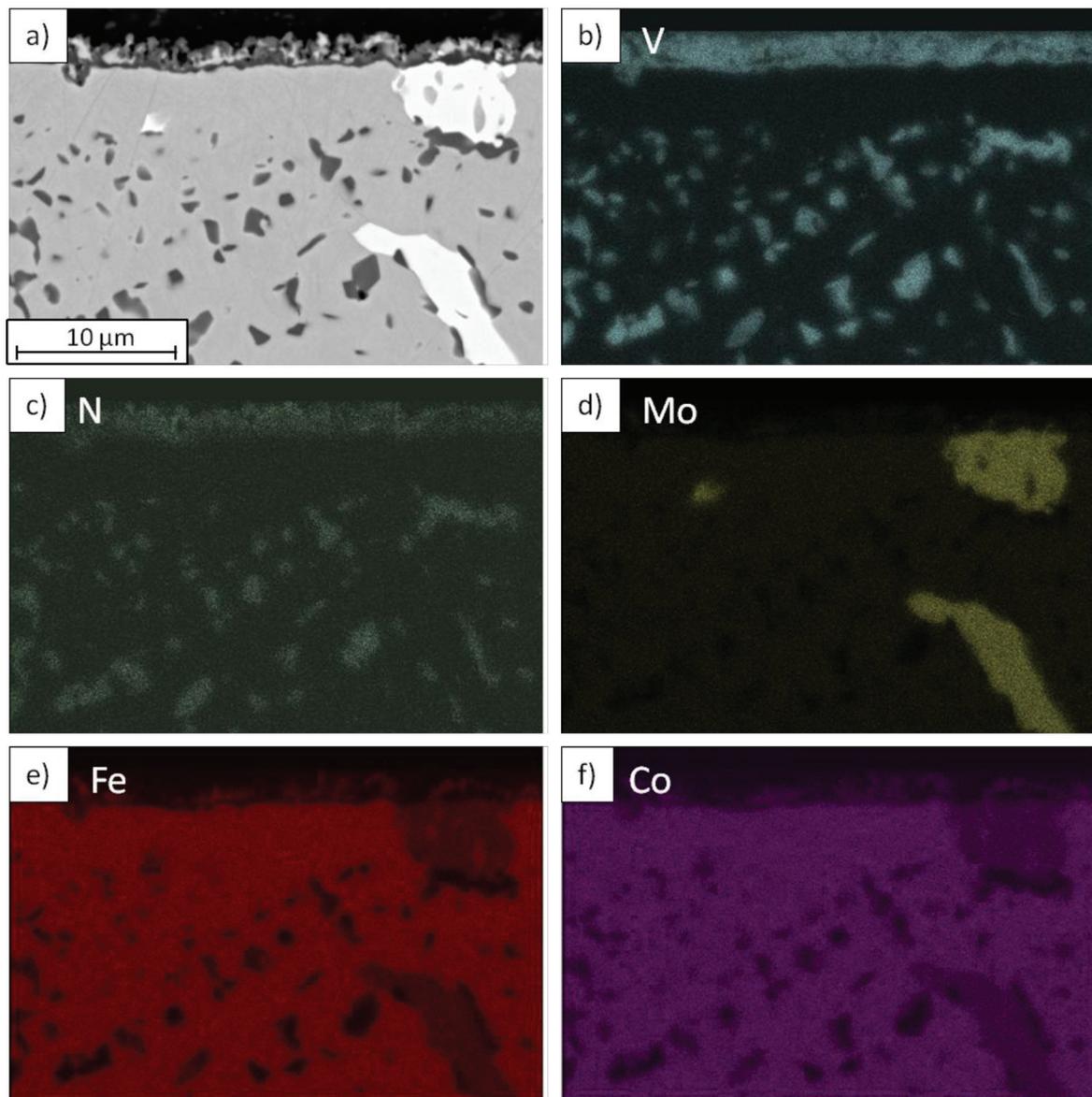


Abbildung 5-19: EDX Mapping der Probe V7 4. a) BSE-REM-Aufnahme; b) V-K α 1; c) N K α 1_2; d) Mo-L α 1; e) Fe-K α 1; f) Co-K α 1. Die Elemente N und V kommen ausschließlich in den Nitriden vor, in der μ -Phase befindet sich kein V. Die dunkleren Bereiche in der μ -Phase sind an Mo verarmt und weisen einen erhöhten Gehalt an Fe auf. Die Matrix besteht aus Fe und Co sowie geringen Gehalten an Mo. Die im Materialinneren ausgeschiedenen Nitride enthalten N und V. Bei der oberflächlichen Nitridschicht handelt es sich um (Fe, Co, V)-Nitride.

5.3.2 GDOES-Messungen

Die GDOES-Messungen in Abbildung 5-20 zeigen, dass in der Randschicht bis in eine Tiefe von 2 μm der Anteil an Fe abnimmt, dafür mehr Mo, Co und in einer Tiefe von 1 μm hauptsächlich V vorliegen. Der Gehalt an V ist in einer Tiefe von 1-5 μm in der Probe V4 1 und 1-7 μm in der Probe V7 1 leicht reduziert. Der gemessene C wird auf Kontaminationseffekte zurückgeführt. Der Gehalt an Mo nimmt in beiden Proben mit zunehmender Tiefe ab, in der Probe V7 1 zeigt sich in einer Tiefe von ca. 10 μm und 15 μm ein Knick im Mo- und Co-Gehalt. N wird in der Probe V4 1 bis in eine Tiefe von 30 μm , in der Probe V7 1 bis in eine Tiefe von 25 μm aufgenommen und zeigt einen unregelmäßigen, stufenartigen Verlauf. In der Probe V7 1 sind höhere Gehalte an N gelöst und der N-Verlauf weist einen stärkeren Gradienten auf. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Gefügebildern in Abbildung 5-16: bei hohen N-Gehalten befinden sich Ausscheidungen von Vanadiumnitrid, in der Matrix ist hingegen weniger N gelöst. In Probe V7 1 ist eine größere Anzahl an Vanadiumnitriden ausgeschieden. Die beobachtete Nitriertiefe stimmt in der Probe V4 1 gut mit der optischen Auswertung überein. Im Falle der Probe V7 1 wird in den GDOES-Messungen eine höhere Nitriertiefe beobachtet.

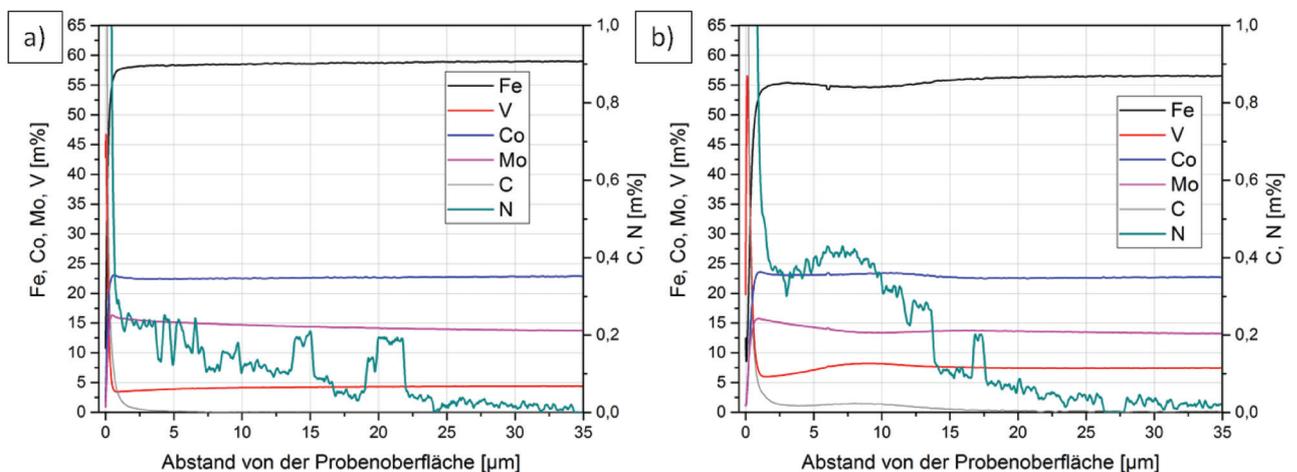


Abbildung 5-20: GDOES-Messung der Proben a) V4 1 und b) V7 1. Die Konzentration an N weist einen stufenartigen Verlauf auf. An der Probenoberfläche sind stark erhöhte Konzentrationen an V erkennbar.

5.3.3 Härtemessungen

Den Einfluss des Randaufstickens auf die Oberflächenhärte im Vergleich zur Kernhärte der Proben zeigt Abbildung 5-21. Wie bereits in Kapitel 5.2.2 beobachtet, weist die Legierung V7 im lösungsgeglühtem Zustand eine höhere Härte als die Legierung V4 auf. Durch das Randaufsticken kann keine signifikante Härtesteigerung der Materialoberfläche festgestellt werden. Einzig die Proben V7 3 und V7 4 zeigen eine Steigerung der Oberflächenhärte. Abbildung 5-16 d) und f) zeigen die Randschichten der Legierungen V7 4 und V7 3. In diesen Aufnahmen ist eine zunehmende Nitridschicht an der Probenoberfläche zu erkennen, auf welche die Härtesteigerung zurückgeführt werden kann.

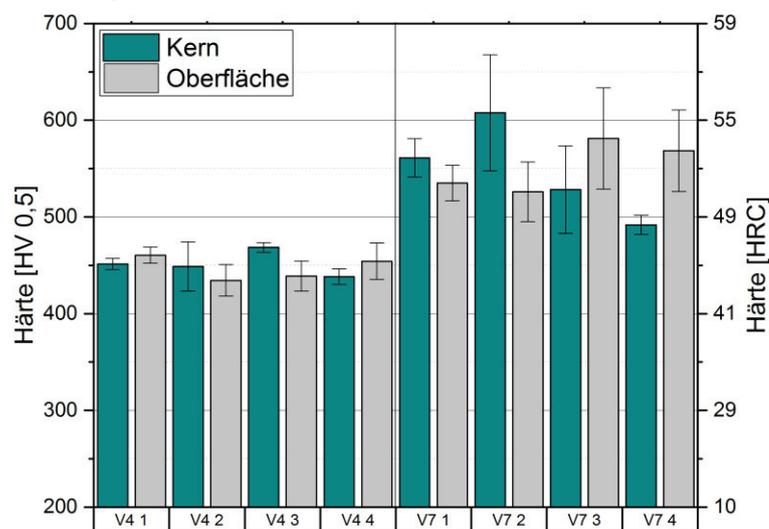


Abbildung 5-21: Vergleich der Kernhärte (grüne Säulen) mit der Oberflächenhärte (graue Säulen) der während dem Lösungsglühen randaufgestickten Proben. Die Parameter der Nitrierbehandlung sind in Tabelle 4-3 angegeben. Die Legierung V7 weist im lösungsgeglühtem Zustand eine höhere Härte auf. Durch das Randaufsticken kann im lösungsgeglühtem Zustand keine Härtesteigerung an der Materialoberfläche festgestellt werden.

Den Verlauf der mittels Nanoindentation im Querschliff der Probe V4 1 gemessenen Härte sowie des E-Moduls zeigt Abbildung 5-22. Durch einen Abfall des E-Moduls auf 70 GPa ist der Übergang vom Probenmaterial in die zur Einbettung verwendete Al-Folie zu erkennen. Durch die Nanoindentation ist keine Änderung von Härte und E-Modul in Abhängigkeit vom Abstand des Messpunktes zur Probenoberfläche zu erkennen. Einige Messpunkte weisen deutlich höhere Werte auf. Die unterschiedlichen Werte für E-Modul und Härte können mit Hilfe von REM-Aufnahmen unterschiedlichen Phasen (Matrix, Vanadiumnitrid, μ -Phase) zugeordnet werden und sind in Tabelle 5-2 dargestellt. E-Modul und Härte sind für

die Matrix und μ -Phase bei zunehmender Nitrierdauer konstant. Mit steigender Nitrierdauer nehmen Härte und E-Modul der Vanadiumnitride zu.

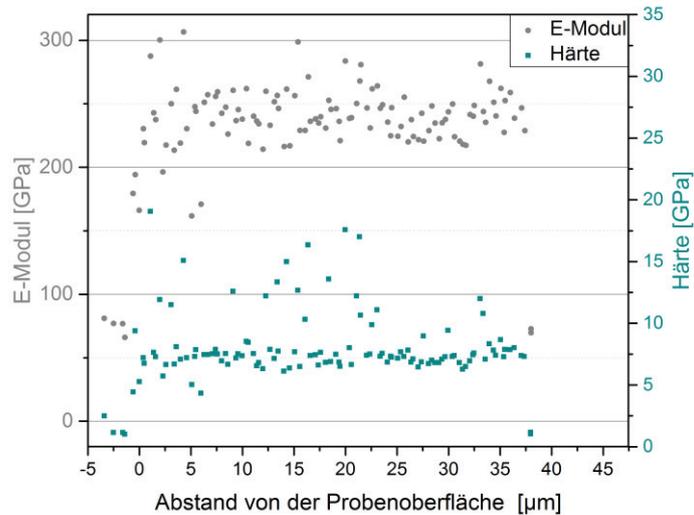


Abbildung 5-22: Verlauf der Härte und des E-Moduls der Probe V4 1 über den Abstand von der Probenoberfläche. Der Abfall des E-Moduls auf 70 GPa entspricht dem Übergang vom Probenmaterial in die zur Einbettung des Schiffs verwendete Al-Folie.

Tabelle 5-2: Härte und E-Modul der auftretenden Phasen (Vanadiumnitrid, Matrix, μ -Phase).

V4 1	Phase	Eindrücke	Härte [GPa]	E-Modul [GPa]
	Matrix	93	$7,8 \pm 2,0$	241 ± 19
μ -Phase	10	$14,0 \pm 2,4$	260 ± 19	
Vanadiumnitrid	4	$7,3 \pm 1,5$	208 ± 32	
V4 2	Phase	Eindrücke	Härte [GPa]	E-Modul [GPa]
	Matrix	102	$7,8 \pm 1,4$	242 ± 19
	μ -Phase	9	$14,0 \pm 3,1$	257 ± 23
	Vanadiumnitrid	3	$11,8 \pm 1,3$	272 ± 35

5.4 Plasmanitrocarburieren

Vor dem Plasmanitrocarburieren wurden die Proben bei 1100°C für 30 min im Vakuumofen lösungsgeglüht. Das Plasmanitrocarburieren erfolgte gleichzeitig mit dem Auslagern.

5.4.1 Gefügecharakterisierung

Abbildung 5-23 a) bis c) zeigt das Gefüge der Randschicht der plasma-nitrocarburierten Proben. Durch die Präparation mit dem Ionenstrahl kommt es zu verstärkten Kanteneffekten und einer welligen Struktur. An der Probenoberfläche ist keine Nitridschicht zu erkennen. Durch das Plasmanitrocarburiere werden keine im REM sichtbaren Vanadiumnitride erzeugt. Lediglich die bereits nach dem Weichglühen vorhandenen Vanadiumnitride entlang der ehemaligen Pulverkornoberflächen sind zu sehen. Im Sekundärelektronenbild in Abbildung 5-23 b) zeigen sich Risse parallel zur Oberfläche. In der intermetallischen μ -Phase in Abbildung 5-23 c) ist ein Gradient im Massenkontrast von der Probenoberfläche zum Probeninneren zu erkennen, wobei die μ -Phase mit zunehmendem Abstand von der Probenoberfläche heller wird. Die Untersuchung der μ -Phase mit EDX zeigt Abbildung 5-23 d). In den Partikeln der μ -Phase an der Werkstoffoberfläche ist neben Fe, Co, V und Mo auch N gelöst (gelbe Kurve). In einer Tiefe von 20 μm befindet sich im Unterschied dazu kein N in der μ -Phase (rote Kurve).

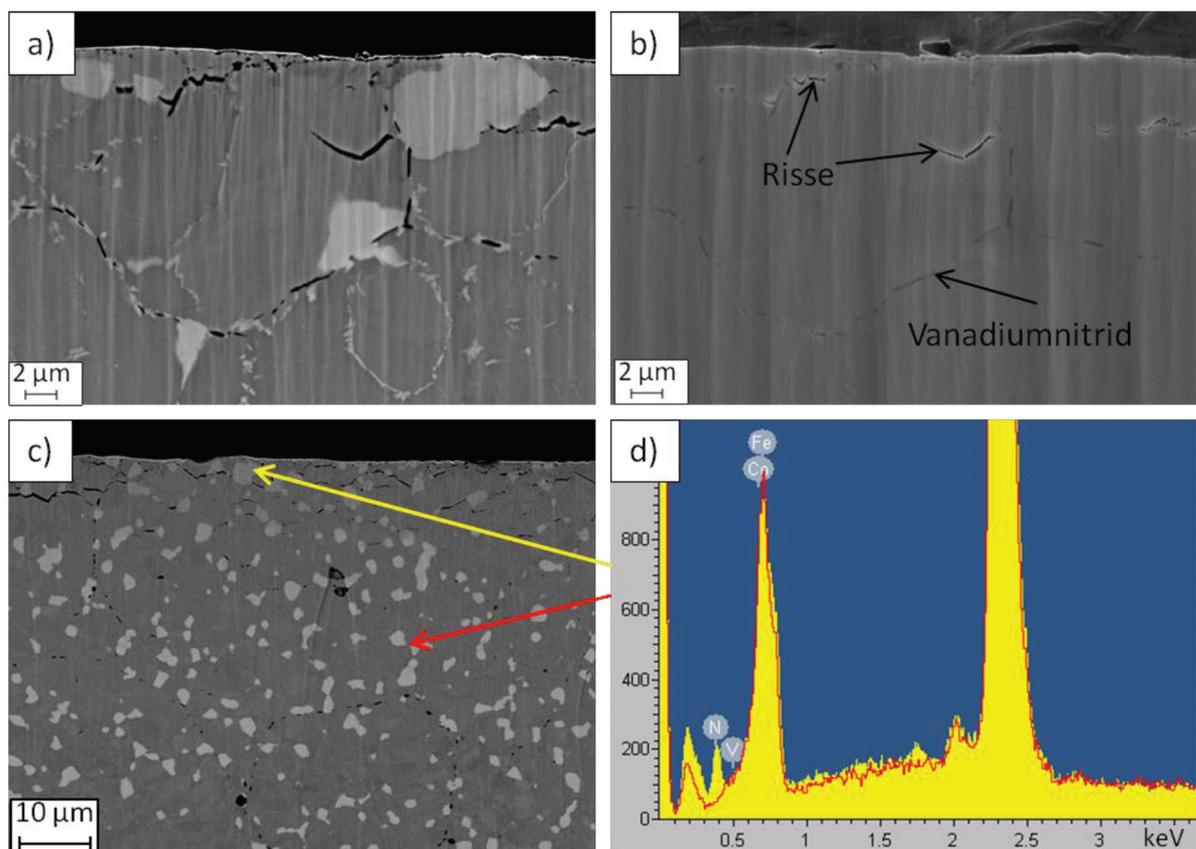


Abbildung 5-23: a) BSE-REM und b) SE-REM Bild der Probe V7 P; c) Randschicht der Probe V4 P mit Messpunkten der EDX-Messung in d). Das gelbe Spektrum wurde in der μ -Phase direkt an der Probenoberfläche, das rote Spektrum in einer Tiefe von 20 μm aufgenommen. Die μ -Phase enthält bis in eine Tiefe von ca. 20 μm N.

5.4.2 GDOES-Messungen

Die GDOES-Messungen in Abbildung 5-24 zeigen in beiden Legierungen einen leicht erhöhten Gehalt an Mo und Co und einen verringerten Gehalt an V und Fe in einer Tiefe von 1 μm . In der Probe V7 P werden höhere Gehalte an N aufgenommen und der N-Verlauf weist einen stärkeren Gradienten auf. In einer Tiefe von 5 μm ist in der Probe V4 P 3,4 m% N, in der Probe V7 P 4,5 m% N aufgenommen. Im Vergleich dazu ist in beiden Proben in einer Tiefe von 5 μm mit 0,25 m% deutlich weniger C aufgenommen. Die erreichten Nitriertiefen betragen 37 μm in der Probe V4 P und 32 μm in der Probe V7 P.

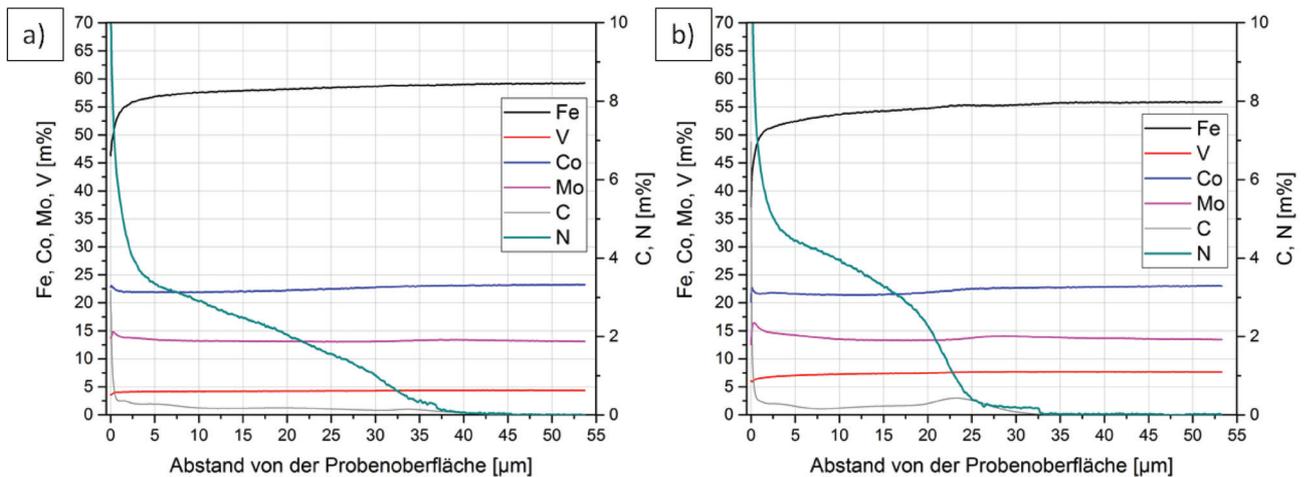


Abbildung 5-24: GDOES-Messungen der Proben a) V4 P und b) V7 P. In der Probe V4 P wird eine höhere Nitriertiefe erreicht. In der Probe V7 P wird eine höhere Konzentration an N gemessen und der Verlauf der N-Konzentration weist einen stärkeren Gradienten auf.

5.4.3 Härtemessungen

Durch das Plasmanitrocarburieren wird eine Steigerung der Oberflächenhärte erreicht. In Abbildung 5-25 sind die gemessenen Härte­werte für die Legierungen V4 und V7 in unterschiedlichen Wärmebehandlungszuständen gegenübergestellt. Die schwarzen Balken stellen die im Vakuumofen lösungsgeglühten und ausgelagerten Proben dar. Die grünen (Kern) und grauen (Oberfläche) Balken entsprechen den Härte­werten der während dem Lösungs­glühen randaufgestickten Proben nach einem Auslagern bei 580°C für 3 h. Die blauen (Kern) und orangen (Oberfläche) Balken stehen für die im Vakuumofen lösungsgeglühten und während dem Auslagern plasmanitrocarburierten Proben. Aus Abbildung 5-25 ist ersichtlich, dass durch das Plasmanitrocarburieren bei beiden Legierungen eine Erhöhung der Oberflächenhärte erreicht wird. Bei der Probe V4 P wird die Härte um 400 HV 0,5 und bei der Probe V7 P um 700 HV 0,5 gesteigert.

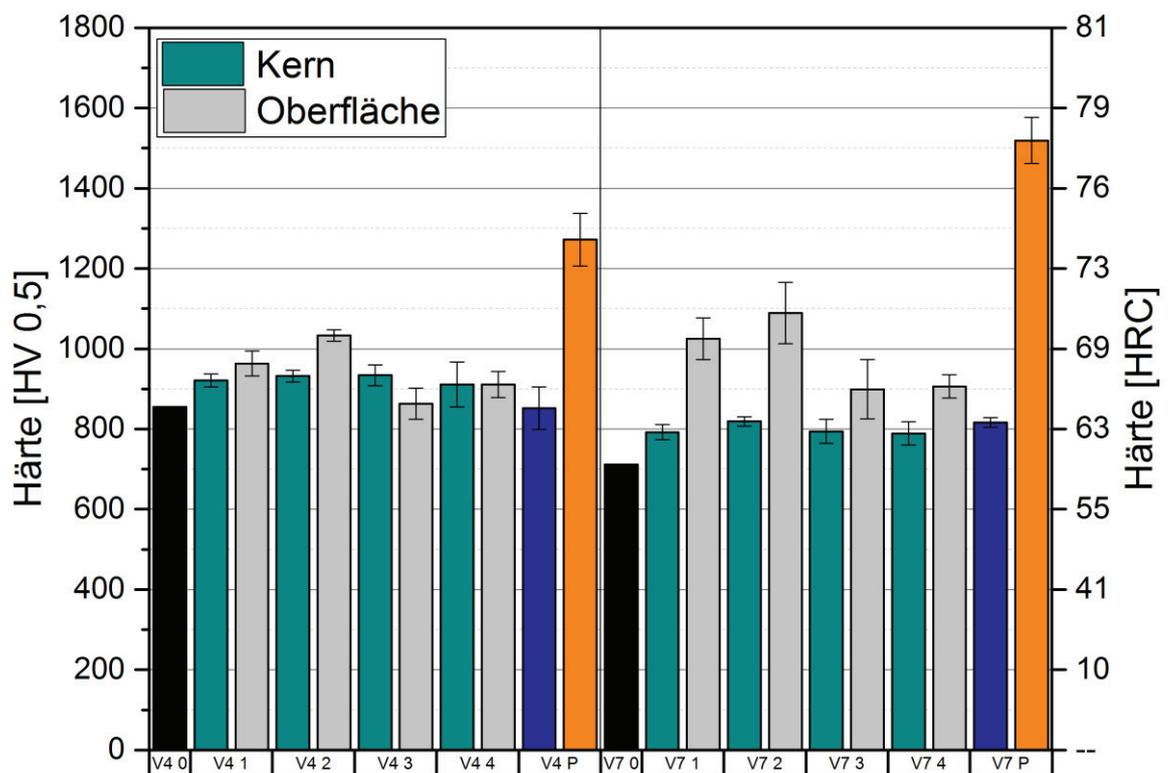


Abbildung 5-25: Härte­werte nach dem Auslagern. Die schwarzen Balken stehen für die nicht aufgestickte Proben V4 0 und V7 0, grüne (Kern) und graue (Oberfläche) Balken für randaufgestickte und anschließend im Vakuumofen ausgelagerte Proben. Die blauen (Kern) und orangen (Oberfläche) Balken repräsentieren die plasmanitrocarburierten Proben V4 P und V7 P. Die Parameter der Nitrierbehandlungen sind in Tabelle 4-3 zusammengefasst.

In der Probe V7 P kann durch Nanoindentation eine mit zunehmendem Abstand von der Probenoberfläche abnehmende Härte und E-Modul gemessen werden, wie in Abbildung 5-26 dargestellt. Mittlere Härte und E-Modul nehmen von $25,8 \pm 2,8$ GPa und 344 ± 40 GPa in einem Abstand von 4 bis 8 μm von der Oberfläche auf $11,3 \pm 1,3$ GPa und 267 ± 14 GPa in einem Abstand von 29 bis 33 μm ab. Auf Grund der in Abbildung 5-23 b) gezeigten Risse können die Eindrücke in einem Abstand von weniger als 4 μm von der Probenoberfläche nicht ausgewertet werden. Die einzelnen Härteeindrücke können mit Hilfe von REM-Aufnahmen den auftretenden Phasen (Matrix und μ -Phase) zugeordnet werden. Im Gegensatz zu den Messungen der während dem Lösungsglühen randaufgestickten Proben V4 1 und V4 2 ist zwischen Matrix und μ -Phase nur ein geringer Unterschied der Härte feststellbar. In Tabelle 5-3 sind die Messungen der μ -Phase in den randaufgestickten Proben V4 1 und V4 2 der plasmanitrocarburierten Probe V7 P gegenübergestellt. Es zeigt sich eine Steigerung von Härte und E-Modul in der plasmanitrocarburierten Probe.

5-3: Vergleich der gemessenen Härte und E-Modul der μ -Phase in den randaufgestickten und plasmanitrocarburierten Proben.

μ -Phase	Probe	N gelöst	Eindrücke	Härte [GPa]	E-Modul [GPa]
	V4 1	Nein	10	$14,0 \pm 2,4$	260 ± 19
	V4 2	Nein	9	$14,0 \pm 3,1$	257 ± 23
	V7 P	Ja	8	$26,0 \pm 2,5$	342 ± 34

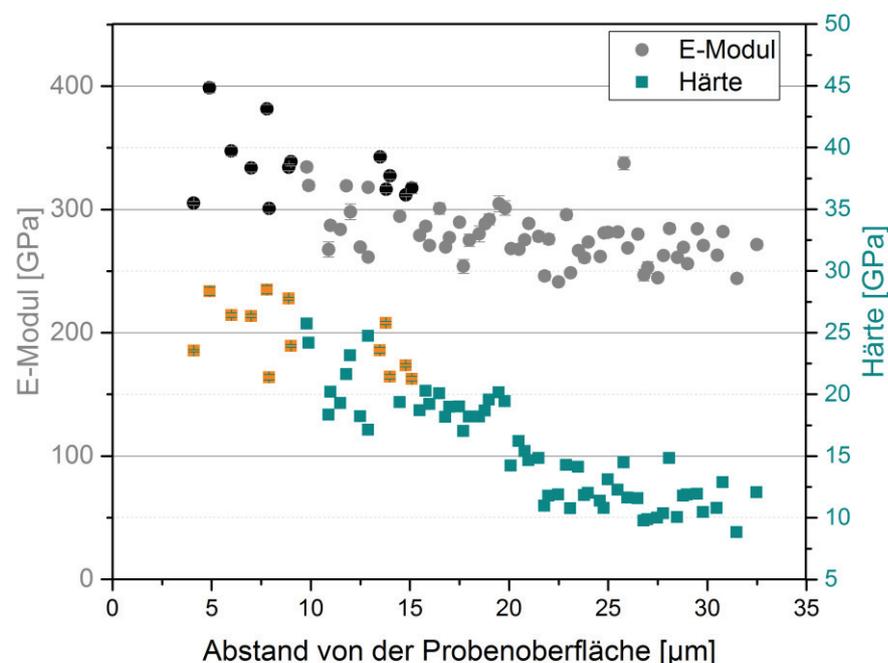


Abbildung 5-26: Mit Nanoindentation aufgenommener Verlauf von Härte und E-Modul über den Abstand von der Probenoberfläche der Probe V7 P. Die schwarzen und orangenen Messpunkte liegen in Ausscheidungen der μ -Phase.

6 Diskussion

Im Folgenden werden die in Kapitel 5 zusammengefassten Ergebnisse untereinander sowie mit der Literatur verglichen und diskutiert.

Durch den HIP-Prozess wurde ein dichtes Gefüge erreicht. In beiden Legierungen sind ehemalige Pulverkörner sichtbar, deren Oberflächen teilweise mit einer Schicht aus Vanadiumnitrid belegt sind, wie in Abbildung 5-4 b) gezeigt. Es wird vermutet, dass sich diese Vanadiumnitride während der Herstellung des Pulvers auf Grund der hohen Affinität des V zu N durch die Verdüsung mit N_2 bilden. Die in Abbildung 5-3 gezeigten, durch den HIP- und Weichglühprozess entstandenen, primären Ausscheidungen der μ -Phase sind in der Legierung V7, mit einem Durchmesser von bis zu $9\ \mu\text{m}$, größer als in der Legierung V4 mit maximal $6\ \mu\text{m}$. Das Legierungselement V weist in Fe einen höheren Diffusionskoeffizienten als Mo auf [56]. Daher wird vermutet, dass durch das Einbauen von V in die μ -Phase deren Bildung beschleunigt wird und zu größeren primären Partikeln der μ -Phase in der Legierung mit höherem Gehalt an V führt. Wie in Abbildung 5-3 c) sichtbar, ist innerhalb der primären μ -Phase der Legierung V7 in den BSE-REM Bildern ein Massenkontrast erkennbar. Dies lässt auf lokale Unterschiede im Gehalt an Mo in der μ -Phase schließen. Des Weiteren konnte durch EDX-Messungen gezeigt werden, dass in der μ -Phase V gelöst wird, wie in Abbildung 5-5 ersichtlich. Dies stimmt mit den Untersuchungsergebnissen in [19] überein, da in der μ -Phase V mit Hilfe von Atomsonde nachgewiesen werden konnte. Im Gegensatz dazu zeigt die thermodynamische Berechnung der Elementverteilung in Abbildung 5-1 c) kein in der μ -Phase gelöstes V.

Ausgehend von dem Weichglühzustand wurden die Proben lösungsgeglüht. Dadurch konnte experimentell nachgewiesen werden, dass durch das Legieren mit V die Auflösung der intermetallischen μ -Phase beschleunigt wird. Wie in Abbildung 5-4 dargestellt, wird bei einem Lösungsglühen der Legierungen V4 und V7 bei 1190°C für 10 min die primäre μ -Phase vollständig aufgelöst. Bei der Standardlegierung ist trotz Lösungsglühen bei 1220°C für 10 min noch 1 vol% primäre μ -Phase vorhanden [12]. Während der Abkühlung bilden sich spießige Ausscheidungen, bevorzugt an ehemaligen Austenitkorngrenzen und Pulverkornoberflächen. Mit Hilfe von EDX und XRD konnten diese Ausscheidungen als μ -Phase identifiziert werden. Diese spießige Ausbildung der μ -Phase ist charakteristisch für Gleichgewichtsausscheidungen der TCP-Phasen [57]. In der Untersuchung des Ausscheidungsverhaltens von

TCP-Phasen in Superlegierungen von Rae und Reed konnten ebenfalls spießige Strukturen mit einer Orientierungsbeziehung zur Matrix nachgewiesen werden [58].

Um das Verhalten der beiden Legierungen während den durchgeführten Wärmebehandlungen zu studieren, wurden Dilatometer-Untersuchungen durchgeführt. In den Dilatometerkurven in Abbildung 5-10 sind für die Legierungen V4 und V7 im Gegensatz zu den Messungen der Standardlegierung weitere Umwandlungen sichtbar. Diese finden oberhalb der $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -Umwandlungstemperatur statt, wobei es zu einer positiven Steigung der Längenänderung kommt. Die Legierung V4 zeigt bis zu einer Lösungsglühtemperatur von 1125°C eine Martensitumwandlung, die mit zunehmender Lösungsglühtemperatur schwächer ausgeprägt und bei 1175°C nicht mehr feststellbar ist. Im Falle der Legierung V7 kann während dem Abschrecken mit $t_{8/5}=10$ für keine der gewählten Lösungsglühtemperaturen eine Martensitumwandlung festgestellt werden. Während dem Lösungsglühen wird neben der spießigen μ -Phase eine weitere Phase gebildet. Diese ist in Abbildung 5-11 dargestellt und wird durch Ätzung mit W2 angegriffen. Mit Hilfe der EBSD-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die im Lichtmikroskop durch Ätzung mit W2 dunkel erscheinende Phase eine krz Kristallstruktur besitzt, wie in Abbildung 5-13 ersichtlich ist. In diesen krz Körnern liegen fein verteilte, nadelförmige Gefügebestandteile vor, deren Kristallstruktur nicht bestimmt werden konnte. Durch eine Variation der Lösungsglühtemperatur von 1100°C bis 1200°C konnte gezeigt werden, dass bei der Legierung V4 der Anteil an krz Phase mit steigender Lösungsglühtemperatur zunimmt. Während die Legierung V4 bei einer Lösungsglühtemperatur von 1100°C noch keine krz Gefügebestandteile aufweist, liegt die Legierung V7 bei dieser Temperatur vollständig ferritisch vor. Durch diese Ergebnisse liegt die Vermutung nahe, dass sich durch das ferritstabilisierende Legierungselement V δ -Ferrit bildet, welcher bis zur Raumtemperatur stabilisiert wird. Beim Abkühlen wandelt sich nur der austenitische Teil des Gefüges in Martensit um, während der δ -Ferrit stabil bleibt. Im krz Ferrit besitzt Mo eine höhere Löslichkeit und einen höheren Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu kfz Austenit [15, 51]. Deshalb wird durch die Bildung des Ferrits die Auflösung der intermetallischen μ -Phase beschleunigt und höhere Gehalte an Mo in der Matrix gelöst. Beim darauffolgenden Abschrecken ist die Matrix so stark an Mo übersättigt, dass es trotz rascher Abkühlung mit $t_{8/5}=10$ zur Ausscheidungsbildung kommt. Ebenfalls in Übereinstimmung mit diesen Schlussfolgerungen steht die beobachtete, positive Änderung der Steigung der relativen Längenänderung bei Temperaturen oberhalb der $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -Umwandlung in den Dilatometerkurven in Abbildung 5-10. Auf Grund der höheren Packungsdichte des kfz Gitters kommt es bei der Umwandlung von Austenit in δ -Ferrit zu einer positiven Längenänderung [1]. Die Matrix ist nach dem

Lösungsglühen wegen der Bildung spießiger μ -Phase nur noch gering an den ausscheidungsbildenden Elementen übersättigt. Deshalb kommt es bei der Auslagerung nur zu einer geringen Härtesteigerung und folglich zu keinem ausgeprägten Sekundärhärtemaximum.

Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen wird in den thermodynamischen Berechnungen in Abbildung 5-1 für beide Legierungen bei erhöhten Temperaturen keine krz Phase gebildet. Von der vollständigen Auflösung der μ -Phase bei 1025°C bis zur Solidustemperatur ist das Gefüge zu 100% austenitisch. Dies steht im Widerspruch zu den Berechnungen von Povoden-Karadeniz et al. [4], in denen ab einer Temperatur von 1300°C δ -Ferrit gebildet wird. Die Abweichungen werden darauf zurückgeführt, dass bei Nutzung der Datenbank TCFE_8 die maximal empfohlenen Gehalte von 20 m% Co und 10 m% Mo in den untersuchten Legierungen V4 und V7 überschritten werden [59].

Um Vanadiumnitride zu bilden wurden unterschiedliche Nitrierverfahren durchgeführt. Durch das Randaufsticken konnten in beiden Legierungen Vanadiumnitride mit einer Größe von 1-3 μm gebildet werden. Mit zunehmender Nitrierdauer und abnehmendem Gehalt an V in der Legierung steigt die erreichbare Nitriertiefe. Die GDOES-Messungen in Abbildung 5-20 zeigen eine höhere Konzentration des N von 0,4 m% in der Probe V7 1 sowie einen stärkeren Gradienten der N-Konzentration als in der Legierung V4 1 mit 0,2 m% N. In der Legierung V4 werden, wie in Abbildung 5-17 dargestellt, höhere Nitriertiefen erreicht. Dieser Zusammenhang wird damit erklärt, dass bei höherer Konzentration an Nitridbildenden Legierungselementen wie V mehr N in Form von Nitriden abgebunden wird, welcher nicht weiter diffusionsfähig ist [3]. Der Verlauf der N-Konzentration weist Unregelmäßigkeiten auf, die in guter Übereinstimmung mit den Gefügebildern in Abbildung 5-16 sind. Mit einer Erhöhung des N_2 -Partialdrucks bei einer Nitrierdauer von 240 min konnte in der Legierung V4 die erreichte Nitriertiefe nicht erhöht werden. Im Gegensatz dazu wurde die Nitriertiefe in der Legierung V7 von 65 μm auf 95 μm angehoben. Da in der Legierung V7 mehr N durch die Bildung von Vanadiumnitriden abgebunden wird als in der Legierung V4, steht weniger N für die Diffusion zur Verfügung. Die erreichbaren Nitriertiefen sind deshalb in der Legierung V7 geringer. Wird das Stickstoffangebot durch eine Steigerung des N_2 -Partialdrucks erhöht, steht in der Legierung V7 mehr diffusionsfähiger N zur Verfügung, weshalb die erreichbare Nitriertiefe in der Legierung V7 im Gegensatz zu der Legierung V4 mit zunehmendem N_2 -Partialdruck zunimmt. Die durch das Randaufsticken eingebrachten, mikrometergroßen Vanadiumnitride konnten keine Härtesteigerung der Materialoberfläche bewirken. Aus dem, mittels Nanoindentation ermittelten

Härteverlauf in Abbildung 5-22, in dem kein Gradient feststellbar war sowie dem EDX-Mapping in Abbildung 5-19 ist ersichtlich, dass in der Matrix kein N und V gelöst vorliegen, da das gesamte V in den Vanadiumnitridausscheidungen abgebunden ist.

Ab einer Nitrierdauer von 240 min wurde in beiden Legierungen eine an Vanadiumnitriden verarmte Zone mit einer Tiefe von bis zu 11 μm von der Probenoberfläche beobachtet. Die Tiefe dieser verarmten Zone nimmt mit steigendem N_2 -Partialdruck und V-Gehalt in der Legierung ab. Mit Hilfe von GDOES-Messungen (Abbildung 5-20) und der Gefügebilder in Abbildung 5-16 konnte gezeigt werden, dass sich mit zunehmender Nitrierdauer eine V reiche Nitridschicht an der Materialoberfläche bildet, während der Gehalt an V im Material direkt unter der Oberfläche abnimmt. Da bei einer Nitrierdauer von 30 min oder 60 min keine an Vanadiumnitriden verarmte Zone sichtbar ist, liegt die Vermutung nahe, dass sich zu Beginn der Nitrierbehandlung Vanadiumnitride bilden, welche sich in weiterer Folge auflösen. Dabei diffundiert V an die Materialoberfläche. Eine Vergrößerung der durch Gasnitrieren gebildeten Vanadiumnitride in einer Fe-2 m% V-Legierung wurde in der Literatur bereits ab 680°C beobachtet [36]. Zusätzlich zeigt sich in der Legierung V7 in der Randzone bei einer Nitrierdauer von 240 min eine inhomogene Struktur der primären μ -Phase, wie in Abbildung 5-16 d) und f) sowie Abbildung 5-19 a) gezeigt. Mit Hilfe des EDX-Mappings in Abbildung 5-19 konnte festgestellt werden, dass die hellen Bereiche der primären μ -Phase aus Fe, Co und Mo bestehen. Die dunklen Bereiche in der μ -Phase weisen geringere Gehalte an Mo und einen erhöhten Anteil an Fe auf. Während im weichgeglühten und lösungsgeglühten Zustand in der μ -Phase V gemessen werden konnte, war nach dem Randaufsticken kein V mehr in der primären μ -Phase gelöst. Nach dem Weichglühen zeigt sich in den primären Partikeln der μ -Phase, wie in Abbildung 5-3 b) ersichtlich, ein unterschiedlicher Massenkontrast. Dies legt die Vermutung nahe, dass in der μ -Phase lokale Unterschiede in der Zusammensetzung und damit unterschiedliche Gehalte an V vorliegen. Mit steigendem Gehalt an V in der Legierung tritt dieser Effekt stärker in Erscheinung. Die in Tabelle 5-1 berechneten Diffusionslängen des V sind wesentlich größer als der Durchmesser der primären μ -Phase. Daher wird vermutet, dass V während des Randaufstickens aus der μ -Phase diffundiert und mit dem N Vanadiumnitride bildet. Dadurch kommt es in den primären Partikeln der μ -Phase in der Nähe von Vanadiumnitriden zu den beobachteten Inhomogenitäten.

Beim Plasmanitrocarburieren wurden trotz einer im Vergleich zum Randaufsticken deutlich längeren Nitrierdauer geringere Nitriertiefen erreicht. Die erreichte N Konzentration ist mit bis zu 4 m% um eine Größenordnung höher als in den randaufgestickten Proben mit ca. 0,4 m%. Die Nitriertiefe betrug 37 μm in der Probe

V4 P und $32\ \mu\text{m}$ in der Probe V7 P. Dies stimmt gut mit Beobachtungen von Selg [49] überein, in denen die während dem Auslagern gebildeten Sekundärausscheidungen die Diffusionsfähigkeit des N behindern und so die erreichbaren Nitriertiefen verringern. Mit Hilfe der REM-Aufnahmen in Abbildung 5-23 konnten in der Randschicht der plasmanitrocarburierten Proben keine Vanadiumnitride festgestellt werden. Es konnte gezeigt werden, dass die primären Partikel der μ -Phase V enthalten und bis in eine Tiefe von $30\ \mu\text{m}$ von der Probenoberfläche in der primären μ -Phase auch N vorliegt. Die GDOES-Messungen in Abbildung 5-24 belegen, dass durch Plasmanitrocarburierten in der Legierung V4 um den Faktor 14 und in der Legierung V7 um den Faktor 18 mehr N als C aufgenommen wurde. Dies wird auf den geringen Anteil an CH_4 im Prozessgas zurückgeführt. Der Einfluss des C wird deshalb in weiterer Folge vernachlässigt. Die Konzentration des N weist einen regelmäßigen Verlauf auf. In der Probe V7 P ist mehr N gelöst und der Verlauf zeigt einen stärkeren Gradienten als in der Probe V4 P, was auf den höheren Gehalt des Nitrid-bildenden Elementes V in der Legierung V7 zurückgeführt werden kann [50].

Durch das Plasmanitrocarburierten wurde eine ausgeprägte Härtesteigerung der Probenoberfläche erreicht. In dem mit Nanoindentation aufgenommenen Härteverlauf in Abbildung 5-26 konnte ein Härteabfall von 28 GPa in einem Abstand von $5\ \mu\text{m}$ von der Probenoberfläche auf 10 GPa in einer Tiefe von $30\ \mu\text{m}$ festgestellt werden. Dies stimmt gut mit dem N-Konzentrationsprofil der GDOES-Messungen sowie den REM-Aufnahmen überein. In Abbildung 5-25 sind die Härtemessungen unterschiedlich nitrierter Proben im ausgelagerten Zustand gegenübergestellt. Der geringfügig tiefere Härtewert der nicht aufgestickten Proben V4 0 und V7 0 in Abbildung 5-25 wird auf Größeneffekte zurückgeführt, da diese Proben mit Härtemessung nach HRC, die nitrierten Proben mit HV 0,5 gemessen wurden. Durch die geringeren Prüfkräfte bei der Messung nach HV 0,5 ist der relative elastische Verformungsanteil höher als bei der Messung nach HRC, was in höheren Härtewerten resultiert [54]. Wie in Abbildung 5-25 dargestellt, weisen die plasmanitrocarburierten Proben V4 P und V7 P mit bis zu 1520 HV 0,5 die höchsten Härtewerte auf. Bei der Präparation dieser Proben kam es zur Bildung von Rissen parallel zur Oberfläche, welche vermutlich auf die signifikante Härtesteigerung der Probenoberfläche zurückzuführen sind. Es wird vermutet, dass die Härtesteigerung in der Oberfläche der plasmanitrocarburierten Proben auf den hohen Gehalt an aufgenommenen N sowie die Bildung von kohärenten, nanometergroßen Vanadiumnitriden zurückzuführen ist [36]. Deren Kohärenzspannungen führen zu einer starken Verfestigung des Werkstoffes.

7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden zwei pulvermetallurgisch hergestellte Fe- 25 m% Co- 15 m% Mo Legierungen mit unterschiedlichen Vanadiumgehalten (4 m% und 7 m%) untersucht. Durch den HIP-Prozess ist ein dichtes Gefüge entstanden. Auf Grund der hohen Affinität des V zu N entsteht während der Verdüsung des Metallpulvers V an den Oberflächen der Pulverkörner. Diese Vanadiumnitride bleiben während den durchgeführten Wärmebehandlungen stabil, was zu einer inhomogenen Mikrostruktur führt. Um die Belegung der Oberflächen der Pulverkörner mit Vanadiumnitriden zu vermeiden, müsste in Zukunft mit Ar-Schutzgas anstatt N₂ verdüst werden. Anhand der durchgeführten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass Vanadium die Auflösung der primären μ -Phase zu tieferen Temperaturen verschiebt. Durch das Legieren mit V wird während des Lösungsglühens δ -Ferrit gebildet. Beim darauffolgenden Abschrecken kommt es im δ -Ferrit zur Wiederausscheidung der μ -Phase in spießiger Form, bevorzugt an ehemaligen Pulverkornoberflächen und Austenitkorngrenzen. Da der δ -Ferrit bis zur Raumtemperatur stabil bleibt, kommt es zu keiner martensitischen Umwandlung. Im Gegensatz zu der Legierung mit 7 m% V kann in der Legierung mit 4 m% V durch eine Reduktion der Lösungsglühtemperatur auf 1100°C die Bildung von δ -Ferrit und spießig ausgebildeter μ -Phase verhindert werden. Jedoch werden durch die tieferen Lösungsglühtemperaturen geringere Sekundärhärtewerte erreicht. Um die Bildung von δ -Ferrit während dem Lösungsglühen zu vermeiden, sollten in zukünftigen Experimenten geringere Gehalte an V, oder Legierungselemente wie Ti ohne ferritstabilisierender Wirkung, verwendet werden.

Mittels Randaufsticken konnten erfolgreich Vanadiumnitride mit einer Größe von 1-3 μm gebildet werden. In der Legierung mit 4 m% V werden größere Nitriertiefen erreicht. In der Legierung mit 7 m% V werden eine höhere Teilchendichte und größere Nitride gebildet. Jedoch wurde durch das Randaufsticken keine Härtesteigerung der Probenoberfläche erreicht. Bei einer Nitrierdauer von 240 min kommt es unterhalb der Werkstückoberfläche zu einer bis zu 11 μm tiefen, an Vanadiumnitrid verarmten Zone. Mit zunehmendem N₂-Partialdruck und Gehalt an V in der Legierung nimmt die Tiefe dieser Zone ab. Zusätzlich kommt es in der Legierung mit 7 m% V bei Nitrierdauern von 240 min zu Inhomogenitäten des Mo- und Fe-Gehaltes in der primären μ -Phase. Es wird angenommen, dass in den primären Partikeln der μ -Phase lokale Unterschiede im Gehalt an gelöstem V vorliegen. Diese Hypothese wird dadurch unterstützt, dass in den BSE-REM-Aufnahmen der primären μ -Phase der Legierung V7 im weichgeglühten Zustand

unterschiedliche Massenkontraste zu erkennen sind. Beim Randaufsticken diffundiert das V aus der μ -Phase und an die Probenoberfläche, wo es Vanadiumnitride bildet. In allen Wärmebehandlungszuständen liegt V in der primären μ -Phase gelöst vor. Nach dem Randaufsticken kann in der primären μ -Phase kein V mehr nachgewiesen werden.

Beim Plasmanitrocarburieren werden keine im REM sichtbaren Vanadiumnitride gebildet. Jedoch konnte eine signifikante Härtesteigerung der Probenoberfläche beobachtet werden. Auf Grund des geringen Anteils der aufkohlenden Komponente im Prozessgas wurde in beiden Legierungen um den Faktor 14 weniger C als N eingebracht. Durch den hohen Gehalt an aufgenommenem N sowie der hohen Härtesteigerung kam es in der Randschicht der plasmanitrocarburierten Proben bei der Präparation zu Rissen parallel zur Oberfläche. Bei zukünftigen Versuchen sollte deshalb das Angebot an N während dem Nitrieren durch eine Reduktion des Anteils an N_2 im Prozessgas verringert werden. In der primären μ -Phase der plasmanitrocarburierten Proben konnte V nachgewiesen werden. Bis zu einer Tiefe von 30 μm unter der Probenoberfläche konnte in der μ -Phase N nachgewiesen werden.

8 Literaturverzeichnis

- [1] GOTTSTEIN, Günter: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. 3. Auflage. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007 (Springer-Lehrbuch)
- [2] GELLER, Ju A.: *Instrumentalniye Staly*. Moskau : Metallurgia, 1983
- [3] LIEDTKE, Dieter ; SPIES, Heinz-Joachim: Entstehung, Aufbau und Gefüge von Nitrierschichten. In: *Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen II*. 5. Aufl. Renningen : expert-Verl., 2010 (Kontakt & Studium, 686), S. 9–35
- [4] POVODEN-KARADENIZ, E. ; EIDENBERGER, E. ; LANG, P. ; STECHAUNER, G. ; LEITNER, H. ; KOZESCHNIK, E.: *Simulation of precipitate evolution in Fe–25 Co– 15 Mo with Si addition based on computational thermodynamics*. In: *Journal of Alloys and Compounds* 587 (2014), S. 158–170
- [5] ZUBER, Michael Johann: *Werkzeugstähle mit höchster Festigkeit und Zähigkeit*. Leoben, Montanuniversität, Metallkunde und Werkstoffprüfung. Dissertation. 2010
- [6] HANSEN, Max ; ANDERKO, Kurt: *Constitution of binary alloys*. 2nd ed. Schenectady, N.Y. : Genium, 1985
- [7] KÖSTER, Werner ; TONN, Willi: *Das System Eisen-Kobalt-Molybdän*. In: *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 5 (1932), Nr. 12, S. 627–630
- [8] KÖSTER, Werner: *Mechanische und magnetische Ausscheidungshärtung der Eisen-Kobalt-Wolfram- und Eisen-Cobalt-Molybdän-Legierungen*. In: *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 6 (1932), Nr. 1, S. 17–23
- [9] TURK, Christoph ; KELLEZI, Gert ; LEITNER, Harald ; STARON, Peter ; GAN, Weimin ; CLEMENS, Helmut ; PRIMIG, Sophie: *B2 order transformation in a Fe – 25 at% Co – 9 at% Mo alloy*. In: *MRS Proceedings* 1760 (2015)
- [10] TURK, Christoph ; LEITNER, Harald ; KELLEZI, Gert ; CLEMENS, Helmut. ; GAN, W. M. ; STARON, P. ; PRIMIG, Sophie.: *Impact of the B2 ordering behavior on the mechanical properties of a FeCoMo alloy*. In: *Materials Science and Engineering: A* 662 (2016), S. 511–518
- [11] ROVERE, Florian: *Einfluss der Ausscheidungsvorgänge auf die Zähigkeit einer F2-25%Co--15%Mo Legierung*. Leoben, Montanuniversität, Metallkunde und Werkstoffprüfung. Masterarbeit. 06.2005
- [12] TURK, Christoph ; KELLEZI, Gert ; LEITNER, Harald ; CLEMENS, Helmut ; PRIMIG, Sophie: *Influence of the Sample Preparation Technique on the μ Phase Fraction*

- Analysis in a Fe-25Co-15Mo Alloy by Means of XRD*. In: *Practical Metallography* 52 (2015), Nr. 6, S. 323–333
- [13] GIERL, C. ; ROUZBAHANI, F. ; HAROLD, C. ; DANNINGER: Heat treatment and microstructure of carbon-free precipitation hardened PM tool steels Fe-Co-Mo/W. Proceedings - 15th IFHTSE - International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering Congress 2006. In: *Proceedings - 15th IFHTSE - International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering Congress 2006*, S. 106–111
- [14] ZEIT-TEMPERATUR-UMWANDLUNGSSCHAUBILD DER FE-25M%CO-15M%MO LEGIERUNG MIT DER WERKSBEZEICHNUNG S903PM, BÖHLER EDELSTAHL GMBH & CO KG. 2002
- [15] VILLARS, Pierre: *Fe-Mo Binary Phase Diagram 0-100 at.% Mo*. URL http://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0904552 – Überprüfungsdatum 2016-04-27
- [16] KÖNIG, N.: *Einfluss der Austenitisierungstemperatur auf die mechanisch-technologischen Eigenschaften einer intermetallisch aushärtenden Fe-Co-Mo Legierung*. Leoben, Montanuniversität, Department Metallkunde und Werkstoffprüfung. Diplomarbeit. 2011
- [17] EIDENBERGER, Elisabeth ; SCHOBER, Michael ; SCHMOELZER, Thomas ; STERGAR, Erich ; STARON, Peter ; LEITNER, Harald ; CLEMENS, Helmut: *Analysis of the multistage phase separation reaction in Fe-25 at%Co-9 at%Mo*. In: *physica status solidi (a)* 207 (2010), Nr. 10, S. 2238–2246
- [18] LEITNER, H. ; SCHOBER, M. ; CLEMENS, H. ; CALISKANOGLU, D. ; DANOIX, F.: *Precipitation behaviour of an Fe–Co–Mo-alloy during non-isothermal ageing*. In: *International Journal of Materials Research* 99 (2008), Nr. 4, S. 367–374
- [19] STERGAR, Erich: *Influence of alloying elements on the precipitation behaviour of an Fe-25 m%Co- 15 m%Mo base alloy*. Leoben, Montanuniversität, Department Metallkunde und Werkstoffprüfung. Dissertation. 2010
- [20] ISHEIM, D. ; HELLMAN, O. C. ; SEIDMAN, D. ; DANOIX, F. ; BOSTEL, A. ; BLAVETTE, D.: *Atomic-scale study of a transition phase precipitate and its interfacial chemistry in an Fe-15 at.% Mo-5 at.% V alloy*. In: *Microscopy and Microanalysis* (2001), Nr. 7, S. 424–434
- [21] CZERWIEC, T. ; RENEVIER, N. ; MICHEL, H.: *Low-temperature plasma-assisted nitriding*. In: *Surface and Coatings Technology* 131 (2000), 1-3, S. 267–277

- [22] KNERR, C. H., ROSE T. C., FILKOWSKI, J. H.: Gas nitriding of steels, Bd. 4. In: ASM International (Hrsg.): *Heat treating*. Materials Park, Ohio : ASM International, 1991 (ASM handbook, 4), S. 880–922
- [23] MORTIMER, Charles E. ; MÜLLER, Ulrich: *Chemie : Das Basiswissen der Chemie ; 123 Tabellen*. 7., korrigierte Aufl. Stuttgart : Thieme, 2001
- [24] TÜRK, Ahmet ; OK, Orcun ; BINDAL, Cuma: *Structural characterization of fluidized bed nitrided steels*. In: *Vacuum* 80 (2005), Nr. 4, S. 332–342 – Überprüfungsdatum 2016-04-21
- [25] HOFFMANN, R. ; MITTEMEIJER, E. J. ; SOMERS, Marcel A. J.: *Verbindungsschichtbildung beim nitrieren und nitrocarburieren: Deutung der nitridbildung, der diffusion, porenbildung und kohlenstoffanreicherung*. In: *Haerterei- Technische Mitteilungen* (1996), Nr. 51, S. 162–169
- [26] HUCHEL, Uwe: Plasmanitrieren- und nitrocarburieren. In: *Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen II*. 5. Aufl. Renningen : expert-Verl., 2010 (Kontakt & Studium, 686), S. 171–190
- [27] SELG, H. ; MEKA, S. R. ; KACHEL, M. ; SCHACHERL, R. E. ; WALDENMAIER, T. ; MITTEMEIJER, E. J.: *Nitriding behaviour of maraging steel : Experiments and modelling*. In: *Journal of Materials Science* 48 (2013), Nr. 12, S. 4321–4335 – Überprüfungsdatum 2016-04-25
- [28] SPIES, Heinz-Joachim: Hinweise zur Werkstoff- und Verfahrensauswahl. In: *Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen II*. 5. Aufl. Renningen : expert-Verl., 2010 (Kontakt & Studium, 686), S. 241–280
- [29] FRIDMAN, Alexander A.: *Plasma chemistry*. Cambridge, New York : Cambridge University Press, 2008
- [30] LERCHE, Wolfgang: Gasnitrieren und Gasnitrocarburieren. In: *Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen II*. 5. Aufl. Renningen : expert-Verl., 2010 (Kontakt & Studium, 686), S. 123–170
- [31] SPIES, J. H. ; BERG, J. H. ; ZIMDRAS, H.: *Progress in sensor controlled gas nitriding and nitroearburizing*. In: *Haerterei- Technische Mitteilungen* (2003), Nr. 58, S. 189–197
- [32] TSUCHIYAMA, T. ; TAKAKI, S. ; ITO, H. ; KATAOKA, K.: *Fabrication of ultrahigh nitrogen austenitic steels by nitrogen gas absorption into solid solution*. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 34 (2003), Nr. 11, S. 2591–2599

- [33] SPEIDEL, Markus O. (Hrsg.); UGGOWITZER, Peter J. (Hrsg.): *Stickstofflegierte Stähle : [Tagungsband]*. Zürich : Verl. Thubal-Kain, 1991 (Ergebnisse der Werkstoff-Forschung 4)
- [34] GAVRILJUK, Valentin Gennadievič ; BERNS, Hans: *High nitrogen steels : Structure, properties, manufacture, applications*. Berlin : Springer, 1999 (Engineering materials)
- [35] MITTEMEIJER, E. J. (Hrsg.); SOMERS, Marcel A. J. (Hrsg.): *Thermochemical surface engineering of steels : Improving materials performance*. Cambridge, Massachusetts : Woodhead Publishing, 2015 (Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering)
- [36] VIVES DÍAZ, N. E. ; HOSMANI, S. S. ; SCHACHERL, R. E. ; MITTEMEIJER, E. J.: *Nitride precipitation and coarsening in Fe–2.23at.% V alloys : XRD and (HR)TEM study of coherent and incoherent diffraction effects caused by misfitting nitride precipitates in a ferrite matrix*. In: *Acta Materialia* 56 (2008), Nr. 16, S. 4137–4149
- [37] KEDDAM, M. ; DJEGHLAL, M. E. ; BARRALLIER, L. ; HADJADJ, R.: *A computer simulation of nitrogen profiles in Fe–V–N ternary system*. In: *Journal of Alloys and Compounds* 378 (2004), 1-2, S. 163–166
- [38] SHETTY, Kishora ; KUMAR, S. ; RAGHOTHAMA RAO, P.: *Effect of ion nitriding on the microstructure and properties of Maraging steel (250 Grade)*. In: *Surface and Coatings Technology* 203 (2009), 10-11, S. 1530–1536 – Überprüfungsdatum 2016-04-25
- [39] FEICHTINGER, H. K. ; ZHENG X.: *Powder Metallurgy of high nitrogen steels*. In: *pmi* (1990), Nr. 22, S. 7–13
- [40] SATIR-KOLORZ, Anne H. ; FEICHTINGER, H. K.: *On the solubility of nitrogen in liquid iron and steel alloys using elevated pressure*. In: *Z. Metallkde.* (1991), Nr. 9, S. 689–697
- [41] KUNZE, Joachim: *Nitrogen and carbon in iron and steel thermodynamics : With 48 tables*. Berlin : Akademie-Verl., 1990 (Physical research 16)
- [42] SCHULLER, R. ; FITZKA, M. ; IRRASCH, D. ; TRAN, D. ; PENNING, B. ; MAYER, H.: *VHCF properties of nitrated 18Ni maraging steel thin sheets with different Co and Ti content*. In: *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures* 38 (2015), Nr. 5, S. 518–527
- [43] DOS REIS, Adriano Gonçalves ; REIS, Danieli Aparecida Pereira ; ABDALLA, Antônio Jorge ; OTUBO, Jorge ; ZEPKA, Susana ; COUTO, Antônio Augusto ;

- SCHEID, Vladimir Henrique Baggio: Effect of Simultaneous Plasma Nitriding and Aging Treatment on the Microstructure and Hardness of Maraging 300 Steel, Bd. 70. In: ÖCHSNER, Andreas; ALTENBACH, Holm (Hrsg.): *Mechanical and Materials Engineering of Modern Structure and Component Design*. Cham : Springer International Publishing, 2015 (Advanced Structured Materials), S. 277–284
- [44] CAJNER, F. ; LANDEK, D. ; ŠOLIĆ, S. ; CAJNER, H.: *Effects of thermochemical treatments on properties of maraging steels*. In: *Surface Engineering* 22 (2006), Nr. 6, S. 468–471 – Überprüfungsdatum 2016-04-25
- [45] SHETTY, K. ; KUMAR, S. ; RAO, P. R.: *Ion-nitriding of Maraging steel (250 Grade) for Aeronautical application*. In: *Journal of Physics: Conference Series* 100 (2008), Nr. 6, S. 62013
- [46] GEZICIOGLU, Yavuz ; INAL, Osman Tugay: *Study of Martensite Ageing with Plasma Ion Nitriding of Steel C300 Using Design of an Experiment*. In: *Metal Science and Heat Treatment* 56 (2014), 5-6, S. 326–329
- [47] OHUE, Yuji ; MATSUMOTO, Koji: *Sliding–rolling contact fatigue and wear of maraging steel roller with ion-nitriding and fine particle shot-peening*. In: *Wear* 263 (2007), 1-6, S. 782–789
- [48] HUSSAIN, K.: *Influence of gas nitriding on fatigue resistance of maraging steel*. In: *International Journal of Fatigue* 21 (1999), Nr. 2, S. 163–168
- [49] SELG, H.: *Nitriding of Fe-Mo Alloys and Maraging Steel: Structure, Morphology and Kinetics of Nitride Precipitation*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Max-Planck-Institut für intelligente Systeme. Dissertation. 2012
- [50] FERNÁNDEZ DE ARA, J. ; ALMANDOZ, E. ; PALACIO, J. F. ; FUENTES, G. G. ; RODRÍGUEZ, R. J. ; GARCÍA, J. A.: *Influence of temperature in arc-activated plasma nitriding of maraging steel in solution annealed and aged conditions*. In: *Surface and Coatings Technology* 258 (2014), S. 754–762 – Überprüfungsdatum 2016-04-25
- [51] MEHRER, Helmut (Hrsg.): *Diffusion in Solids : Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag GmbH, 2007 (Springer Series in Solid-State Sciences 155)
- [52] PRÜFBLÄTTER DES VEREINS DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE: *Aufstellung von Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubildern für Eisenlegierungen*. 1961 (1680)
- [53] PETZOW, Günter ; CARLE, Veronika: *Metallographisches, keramographisches, plastographisches Ätzen*. 6., vollst. überarb. Aufl. Berlin : Borntraeger, 1994 (Materialkundlich-technische Reihe 1)

- [54] BLUMENAUER, Horst (Hrsg.): *Werkstoffprüfung*. 5., durchges. Aufl. Leipzig : Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, 1989
- [55] EIDENBERGER, Elisabeth ; STERGAR, Erich ; LEITNER, Harald ; STARON, Peter ; SPITALER, Jürgen ; AMBROSCH-DRAXL, Claudia ; CLEMENS, Helmut: *Combined use of small-angle neutron scattering and atom probe tomography for the analysis of precipitates in a Fe-15 m% Co-25 m% Mo alloy*. In: *Applied Physics A* 97 (2009), Nr. 2, S. 331–340
- [56] NITTA, H. ; YAMAMOTO, T. ; KANNO, R. ; TAKASAWA, K. ; IIDA, T. ; YAMAZAKI, Y. ; OGU, S. ; IJIMA, Y.: *Diffusion of molybdenum in α -iron*. In: *Acta Materialia* 50 (2002), Nr. 16, S. 4117–4125
- [57] CLEMENS, H.: *Skriptum zu Metallkunde 2: Skriptum zu Metallkunde 2*. Leoben : 2015
- [58] RAE, C.M.F. ; REED, R. C.: *The precipitation of topologically close-packed phases in rhenium-containing superalloys*. In: *Acta Materialia* 49 (2001), Nr. 19, S. 4113–4125
- [59] THERMO-CALC SOFTWARE AB: *TCFE8 - TCS Steels/Fe-Alloys Database, Version 8.0*. URL www.thermocalc.com – Überprüfungsdatum 2016-08-09