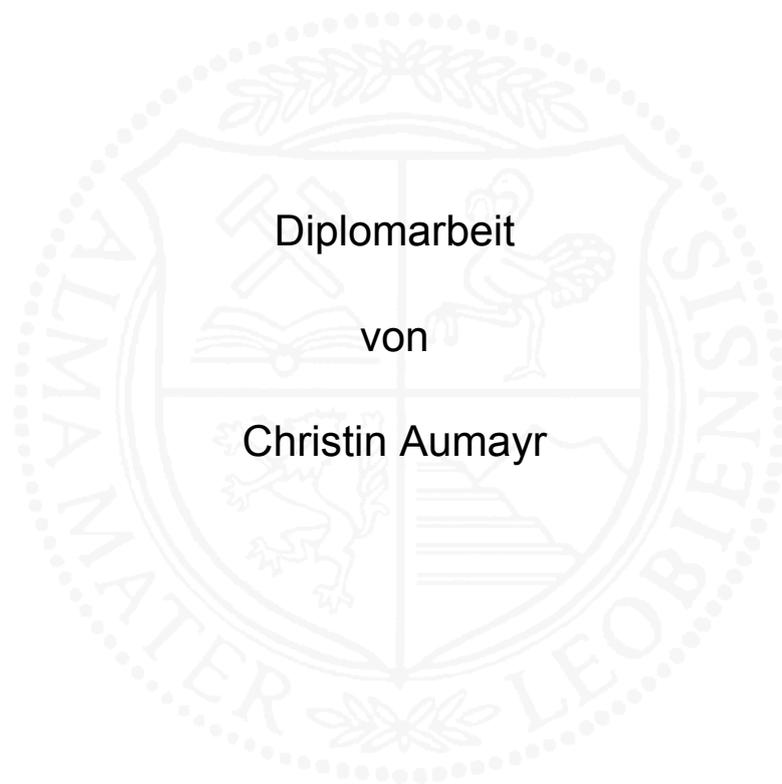


Montanuniversität Leoben

## Ordnungsphasenbildung im System FeCoMo



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

**Leoben, September 2015**

**Eidesstattliche Erklärung:**

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit von mir selbstständig und nur unter Verwendung der angeführten Literatur erstellt wurde.

Leoben, 28.09.2015

Unterschrift

## Danksagung

Diese Diplomarbeit wäre ohne die Hilfe und Unterstützung derjenigen Personen nicht möglich gewesen, bei denen ich mich im Folgenden von ganzem Herzen bedanken möchte.

Bei Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Clemens, dafür dass er mir die Möglichkeit gegeben hat am Department Metallkunde und Werkstoffprüfung zuerst drei Jahre als studentische Mitarbeiterin zu arbeiten und für die Begutachtung der vorliegenden Arbeit.

Bei Herrn Dipl.-Ing. Dr. mont. Harald Leitner, der mir die Möglichkeit eröffnete diese Arbeit für die Firma Böhler Edelstahl GmbH & CO KG zu schreiben. Des Weiteren möchte ich mich für die zahlreichen Gespräche und Diskussionen bedanken, welche für die Erstellung meiner Arbeit von wesentlicher Bedeutung waren.

Bei meinem Betreuer Herrn Dipl.-Ing. Christoph Turk, möchte ich mich natürlich ganz besonders bedanken. Danke für die Zeit und Nerven, die du für meine Arbeit geopfert hast, sowie auch dafür, dass du stets ein offenes Ohr für meine ganzen „Problemchen“ hattest. Ganz besonders werde ich unsere Rauchpausen vermissen, wo du mir immer die besten Tipps für meine Arbeit gegeben hast.

Bei Frau Dipl.-Ing. Ingrid Schemmel, welche ich jeder Zeit anrufen konnte um Informationen zu erhalten. Danke für die zahlreichen Gespräche und Diskussionen sowie deine fröhliche Art, welche mich immer wieder motiviert hat.

Bei Frau Dipl.-Ing. Dr. mont. Sophie Primig, die mich bei meiner Arbeit immer unterstützt hat und deren Input meine Diplomarbeit abgerundet hat.

Bei allen Mitarbeitern sowie auch Kollegen am Department für Metallkunde und Werkstoffprüfung. Es waren wirklich vier wunderschöne Jahre. Ein großer Dank gebührt Frau Silvia Pölzl und Herrn Gerhard Hawranek, die mir bei meinen Versuchen stets mit Rat und Tat zur Seite standen.

Bei meinen Eltern und meiner kleinen Schwester, denen der größte Dank gebührt. Sie haben mich mein Leben lang nicht nur finanziell sondern auch moralisch unterstützt. Ohne euch wäre diese Ausbildung auf der Montanuniversität niemals möglich gewesen.

Bei meinen Freunden, die mich durch mein gesamtes Studium begleitet haben, und mit denen ich Freud und Leid geteilt habe. Vor allem möchte ich mich nochmals bei Herrn Dipl.-Ing. (in spe) Thomas Zauchner und Herrn Dipl.-Ing. (in spe) Raphael Esterl bedanken. Es war mir eine Ehre mit euch die zahlreichen Prüfungen erfolgreich abgeschlossen zu haben und diesen Erfolg bei dem einem oder anderen Prüfungsbier gefeiert zu haben. Ihr wart mir stets eine große Stütze wofür ich euch wirklich sehr dankbar bin. Ich bin echt stolz so tolle Freunde auf dieser Universität kennengelernt zu haben und ich hoffe, dass diese Freundschaft ewig hält.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>I</b>
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen .....</b>	<b>2</b>
2.1 Historischer Hintergrund .....	2
2.2 Das Dreistoffsystem FeCoMo/W .....	3
2.2.1 Die $\mu$ -Phase .....	4
2.2.2 Einfluss der Legierungselemente Co, Mo, W sowie Cr, Nb und V .....	4
2.2.3 Die Legierung Fe-25 m% Co-15 m% Mo .....	6
2.2.4 Isotherme und kontinuierliche Ausscheidungshärtung .....	7
2.3 Ordnungsphasen im binären System FeCo .....	9
2.3.1 B2-Ordnungsphasenbildung .....	10
2.3.2 Mechanische Eigenschaften des binären Systems FeCo .....	11
2.3.3 Einflüsse verschiedener Legierungselemente .....	13
<b>3 Experimentelles.....</b>	<b>18</b>
3.1 Versuchsmaterial .....	18
3.2 Pulvercharakterisierung .....	19
3.3 Dilatometerversuche .....	20
3.4 Wärmebehandlung.....	20
3.4.1 Weichglühung .....	21
3.4.2 Unordnungsglühung.....	23
3.4.3 Ausscheidungshärten .....	23
3.5 DSC-Messungen.....	24
3.6 Metallographische Gefügeuntersuchungen.....	24
3.6.1 Lichtmikroskopie .....	25
3.6.2 Rasterelektronenmikroskop-Untersuchungen .....	26
3.7 Härtemessungen.....	26
3.8 Schlagbiegeversuche .....	27
3.9 Atomsondenuntersuchungen .....	27
<b>4 Ergebnisse.....</b>	<b>29</b>
4.1 Pulverkorngrößenverteilung .....	29
4.2 HIP-Ausgangsgefüge .....	31
4.2.1 Bestimmung der $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -Umwandlungstemperatur .....	34

4.2.2	Härte Messung HV10.....	36
4.3	Weichglühgefüge .....	37
4.3.1	Härtemessungen HRC.....	39
4.4	Ordnungscharakterisierung.....	40
4.4.1	Härtemessungen HRC.....	40
4.4.2	Schlagbiegeversuch.....	41
4.4.3	Fraktographie.....	42
4.4.4	DSC-Untersuchungen.....	44
4.5	Lösungsglühung.....	45
4.5.1	LIMI-Untersuchungen .....	45
4.5.2	Härtemessungen HRC.....	49
4.6	Auslagern.....	50
4.6.1	Härte-Auslagerungsverhalten .....	50
4.6.2	DSC-Untersuchung der Legierungen M und D .....	52
4.6.3	Atomsondenuntersuchungen .....	52
<b>5</b>	<b>Diskussion .....</b>	<b>61</b>
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>68</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>II</b>

## Abkürzungsverzeichnis

APT	Atomsondentomographie (Atom Probe Tomography)
ASTM	American Society for Testing Materials
at%	Atomprozent
BEG	Böhler Edelstahl GmbH & Co KG
BSE	Rückstreuelektronen (Backscattered Electrons)
BUPT	Böhler Uddeholm Powder Technology
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (Energy dispersive X-ray spectroscopy)
HIP	Heiß isostatisches Pressen
IKF	Isokonzentrationsflächen
KFZ	kubisch flächenzentriert
KG	Korngröße
KRZ	kubisch raumzentriert
LIMI	Lichtmikroskopie
m%	Massenprozent
NME	Nicht metallischer Einschluss
OF	Oberfläche
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
SE	Sekundärelektronen
Std.Abw.	Standardabweichung
TCP	Dicht gepackte Phasen (Topologically closed packed)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
vol%	Volumsprozent
WBH	Wärmebehandlung
WQ	Wasserabschreckung (Water Quenching)
XRD	Röntgenbeugung (X-ray diffraction)
$\lambda$	Lambda-Wert

# 1 Einleitung

Die Legierung Fe-25 m% Co-15 m% Mo ist eine kohlenstofffreie, pulvermetallurgisch hergestellte Eisenbasislegierung. Die Legierung dient in dieser Diplomarbeit als Ausgangslegierung und trägt bei der Firma Böhler Edelstahl GmbH & Co KG (BEG) den Namen MC90-Intermet. Der Vorteil dieser Legierung liegt in ihrer hohen Härte von 69 HRC, die durch die Ausscheidung einer intermetallischen  $\mu$ -Phase mit der stöchiometrischen Zusammensetzung  $(\text{Fe,Co})_7\text{Mo}_6$  bewerkstelligt wird. Diese zeichnet sich durch ein verringertes Vergrößerungsverhalten und damit einer höheren thermischen Beständigkeit beim Zerspanungsprozess im Vergleich zum klassischen Schnellarbeitsstahl aus [1]. Zusätzlich weist sie im weichgeglühten Zustand eine höhere Duktilität auf. Durch das Weichglühen der Legierung bildet sich eine Fe-29 at% Co-Matrix mit eingebetteten 1-2 $\mu\text{m}$  großen  $\mu$ -Phasenpartikeln [2]. Die mechanischen Eigenschaften wie Härte, Duktilität und Schlagbiegearbeit der Fe-25 m% Co-15 m% Mo-Legierung sind hauptsächlich durch die Fe-29 at% Co-Matrix bestimmt [2]. Bei primären Fe-(25-75 m%) Co-Legierungen kommt es unter der  $\gamma \leftrightarrow \alpha$ -Umwandlungstemperatur zu einer reversiblen Ordnungsumwandlung von einer ungeordneten krz A2-Gitterstruktur zu einem geordneten B2-Gitter [2]. Zhao [3] fand heraus, dass sich binäre Fe-29 m% Co-Legierungen im geordneten Zustand viel spröder verhalten als im ungeordneten Zustand. Um den ungeordneten Zustand zu erhalten, kann einerseits mit Wasser abgeschreckt werden [2] und andererseits kann die Ordnungsbildung durch Zugabe bestimmter Legierungselemente verzögert oder gar verhindert werden.

Ziel dieser Diplomarbeit ist es, die Ordnungsphasenbildung der Legierung zu verzögern, um die Duktilität der kohlenstofffreien Eisenbasislegierung bei gleichbleibendem Aushärtungspotential zu steigern. Aufgrund der geordneten, spröden Phase kommt es bei diesem Schneidwerkstoff beim Produktionsprozess vermehrt zum Halbzeugbruch. Um den Einfluss von Legierungselementen untersuchen zu können, wurden in dieser Diplomarbeit ausgewählte Versuchslegierungen mit den industriell hergestellten MC90-Intermet-Varianten von der BEG verglichen.

Um das Ordnungsverhalten der einzelnen Versuchslegierungen charakterisieren zu können, wurden Unordnungsglühungen an Schlagbiegeproben durchgeführt. Mit Hilfe der erhaltenen Schlagbiegewerte soll es möglich sein, den Einfluss der Ordnungsphase auf die Duktilität zu untersuchen. Des Weiteren wurde das Härte-Auslagerungsverhalten für die Legierungen charakterisiert, um das Ausscheidungsverhalten dieser Legierungen analysieren zu können.

## 2 Grundlagen

Im Rahmen dieses Kapitels werden die grundlegenden und relevanten Eigenschaften des ternären Systems FeCoMo/W, des binären Systems FeCo und die Ordnungsphasenbildung beschrieben.

### 2.1 Historischer Hintergrund

Die ersten Untersuchungen auf dem Gebiet des ternären Systems FeCoMo/W wurden bereits 1932 von W. Köster und W. Tonn [4] durchgeführt. Diese zeigten, dass die hohe Härte dieser Legierung auf eine Ausscheidungshärtung zurückzuführen ist. Dieser Härtungsmechanismus beruht jedoch nicht auf der Ausscheidung von Karbiden, sondern es wurde angenommen, dass die Ausscheidung einer intermetallischen  $\mu$ -Phase mit der Zusammensetzung  $(\text{Fe,Co})_3\text{Mo}_2$  dafür verantwortlich ist [5]. Das Härtungsverhalten ist charakterisiert durch eine geringe Härte nach dem Lösungsglühen mit anschließendem raschem Abschrecken. Dies begünstigt die Bearbeitbarkeit des Materials. Die höchste Härte wird beim nachfolgenden Auslagern bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen erreicht. Erst später wurde von Westgren [6] gezeigt, dass die intermetallische  $\mu$ -Phasenausscheidung die Zusammensetzung  $(\text{Fe,Co})_7\text{Mo}_6$  aufweist. Weitere Forschungen am Legierungssystem FeCoMo/W wurden von Geller [7] betrieben. Dieser erkannte, dass eine Zusammensetzung von Fe-25 m% Co-15 m% Mo viel höhere Härtewerte bei niedrigen als auch bei hohen Temperaturen (600 °C-700 °C) erreicht, als ein gewöhnlicher Schnellarbeitsstahl. Die hohe thermische Stabilität der intermetallischen  $\mu$ -Phase ist ein weiterer Grund für den Einsatz dieser Legierung als Basiswerkstoff für Schneidwerkzeuge [7]. Diese Legierung konnte jedoch nicht technisch eingesetzt werden, da die Rohstoffkosten für Co sehr hoch waren und es Probleme bei der Herstellung gab. Grund für die erschwerte Herstellung war, dass Mo in Anwesenheit von Sauerstoff leicht zu oxidieren beginnt, und somit kam es bei der schmelzmetallurgischen Herstellung zur starken Versprödung durch die Oxidation des Materials [8].

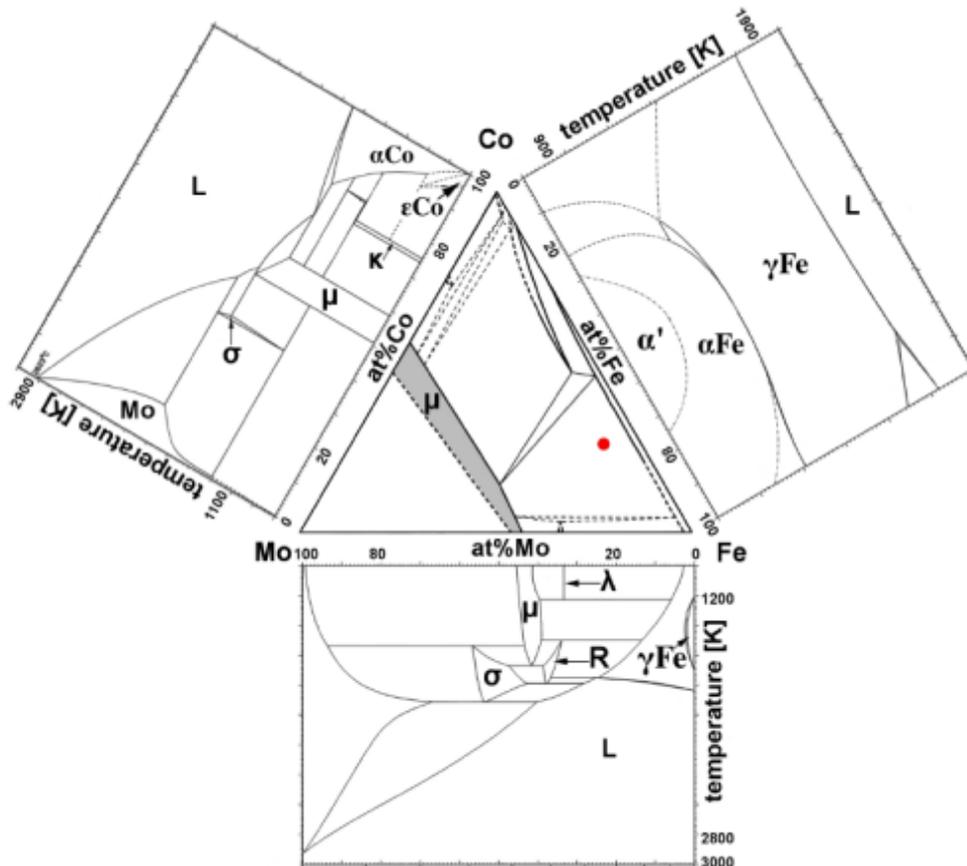
In den 60er Jahren wurde die Forschung auf diesem Gebiet wieder fortgesetzt. Geller [9] untersuchte sowohl die FeCoMo- als auch die FeCoW-Legierungen mit unterschiedlichen Zusätzen von V, Ni, Cr und C. Laut Geller [9] ist die hohe Anlassbeständigkeit dieser Legierungen auf die hohe  $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -Umwandlung zurückzuführen.

Karpov und Danninger [10] waren die Ersten, die 1998 die Legierungen auf pulvermetallurgischem Wege über Kopräzitation und Koreduktion der entsprechenden Oxide mit anschließendem Pressen und Sintern herstellten. Sie

untersuchten die Herstellung sowie auch die Eigenschaften unterschiedlicher Legierungen auf FeCoMo- und FeCoW-Basis. Es stellte sich heraus, dass die Legierung mit Fe-25 m% Co-15 m% Mo die vielversprechendste Variante für die Verwendung als Schneidwerkzeug ist. Durch eine Lösungsglühung und eine Hartphasenverstärkung konnte Karpov [10] zeigen, dass die Härtewerte ~5 HRC über den Werten der damals üblichen Schnellarbeitsstähle lagen.

## 2.2 Das Dreistoffsystem FeCoMo/W

Um einen Überblick über das ternäre System FeCoMo zu bekommen, ist in Abbildung 1 [11] ein isothermer Schnitt durch das FeCoMo-System bei Raumtemperatur (RT) dargestellt.



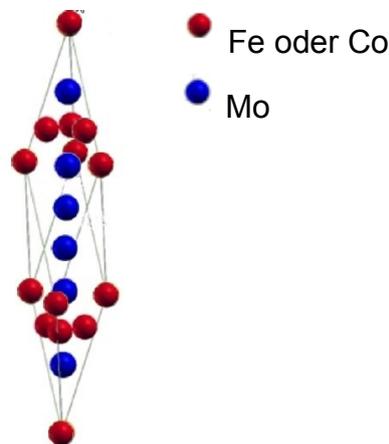
**Abbildung 1:** Isothermer Schnitt durch das System FeCoMo bei RT. Der rote Punkt markiert die Zusammensetzung Fe-25 at% Co-9 at% Mo [11].

Abbildung 1 zeigt die drei verschiedenen Zweistoffsysteme. In den Systemen Fe-Mo und Co-Mo bilden sich intermetallische Verbindungen wie  $\mu$ -,  $\kappa$ - und  $\lambda$ -Phasen aus, die bis RT stabil bleiben [12]. Im Falle von Co-Mo bildet sich durch eine peritektische Reaktion aus der  $\sigma$ -Phase, die bei RT stabile  $\mu$ -Phase. Diese hat die Zusammensetzung  $\text{Co}_7\text{Mo}_6$  und weist eine rhomboedrische Kristallstruktur auf [13]. Im System

Fe-Mo kommt es zur selben Ausbildung der  $\mu$ -Phase mit der Zusammensetzung  $\text{Fe}_7\text{Mo}_6$  [14]. Grund hierfür sind die ähnlichen chemischen Eigenschaften von Fe und Co [13].

### 2.2.1 Die $\mu$ -Phase

Die  $\mu$ -Phase zählt zu den topologisch dicht gepackten Phasen (TCP-Phasen) [15]. Die Phase mit der Zusammensetzung  $(\text{Fe,Co})_7\text{Mo}_6$  kann als eine durchgehende Mischkristallreihe zwischen den beiden zuvor genannten Verbindungen  $\text{Co}_7\text{Mo}_6$  und  $\text{Fe}_7\text{Mo}_6$  beschrieben werden und verbindet somit die beiden Randsysteme Fe-Mo und Co-Mo (siehe grau hinterlegter Bereich in Abbildung 1). In Abbildung 2 [11] ist die rhomboedrische Struktur dieser Phase dargestellt.



**Abbildung 2:** Rhomboedrische Einheitszelle der  $\mu$ -Phase  $(\text{Fe,Co})_7\text{Mo}_6$ ; die roten Punkte markieren die Plätze für Fe- oder Co-Atome und die blauen Punkte stehen für Mo-Atome [11].

Diese Struktur weist dicht gepackte Ebenen mit dazwischenliegenden Ebenen von größeren Atomen (in diesem Fall Mo-Atome) auf [11]. Fe und Co besetzen dabei gleichwertig die Untergitterplätze des Fe/Co-Gitters im System FeCoMo/W.

### 2.2.2 Einfluss der Legierungselemente Co, Mo, W sowie Cr, Nb und V

#### Kobalt (Co):

Eine Erhöhung des Co-Gehalts führt zu einer höheren Härte und gleichzeitig zu einer Abnahme der Duktilität [6,10]. Durch Zugabe von Co kommt es zur Ausbildung eines „weichen“ ( $\sim 40$ - $50$  HRC) FeCo-Martensits. Je höher der Co-Gehalt ist, desto höher ist auch die Versetzungsdichte im Martensit und somit sind auch mehr Keimstellen für die Ausscheidungsbildung vorhanden [16]. Ein Teil des Co-Gehalts ist verantwortlich für die Ausscheidungshärtung, indem Co mit Fe und Mo die  $\mu$ -Phase bildet [16]. Ab einer Zugabe von mehr als 24 m% Co kommt es vermehrt zur Ausbildung einer intermetallischen  $\mu$ -Phase, welche wiederum zu einer

Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften wie Duktilität und Verformbarkeit der FeCoMo/W-Legierung führt [9]. Co trägt neben der  $\mu$ -Phasenausscheidung [9] durch seine Mischkristallverfestigung auch erheblich zur Härte der FeCo-Matrix bei [17]. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mindestens 25 m% notwendig sind, um eine hohe Warmhärte zu erzielen und diese Legierung somit als Schneidwerkzeug für Ti-Legierungen und Edelstahl verwenden zu können [17].

#### Molybdän (Mo):

Die Erhöhung des Mo-Gehalts führt zu einer höheren Härte, wobei ab 15 m% Mo die Steigerung nicht mehr relevant ist [4]. Wichtig dabei sind hohe Glühtemperaturen im Austenitgebiet, damit Mo nicht in der primären  $\mu$ -Phase gebunden bleibt, sondern im FeCo-Austenit gelöst wird, nach dem Abschrecken als übersättigtes Element im FeCoMo-Martensit vorliegt und zur Ausscheidungshärtung im nachfolgenden Wärmebehandlungsschritt zur Verfügung steht [17]. Für die Eisenbasislegierung FeCoMo/W wurde Mo anstatt W gewählt, da Mo kleinere intermetallische Ausscheidungen als W bildet und somit die Härtung begünstigt [7]. Des Weiteren besitzt die Variante mit Mo eine höhere Warmhärte [2,9]. Geller [7] hat auch herausgefunden, dass durch die Zugabe von Mo die Festigkeit sowie auch die Duktilität erhöht wird.

#### Wolfram (W):

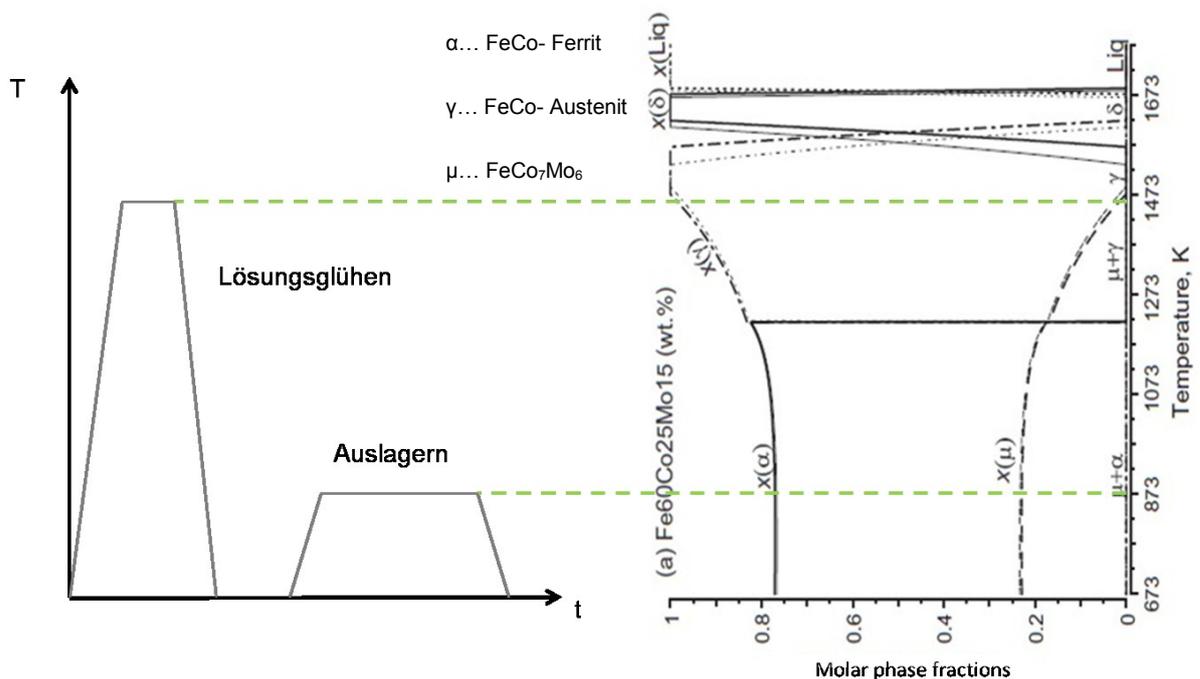
Wird für die Legierung W anstatt Mo verwendet, erreicht man eine geringere Höchst Härte. Grund dafür ist, dass die mikrostrukturelle Homogenisierung länger dauert, als bei der Legierung mit Mo. Deshalb bleibt ein Teil des W ungelöst und kann damit nichts zur Bildung der sekundären  $\mu$ -Phasenausscheidung beitragen, die für die enorme Härtesteigerung sorgt [7].

#### V, Cr und Nb:

V wird zur Legierung hinzugeben um eine Kornfeinung zu erzielen [9]. Stergar [11] fand heraus, dass V die Maximalhärte sowie auch die thermische Stabilität herabsetzt. Des Weiteren stellte er fest, dass sich V bevorzugt in der Grenzfläche zwischen  $\mu$ -Phase und Matrix aufhält und somit nicht vollständig in der  $\mu$ -Phase abgebunden wird. Im Vergleich dazu werden Cr und Nb in der  $\mu$ -Phase abgebunden. Durch die Zugabe von Nb ändert sich die Kristallstruktur der Ausscheidung. Die Phase  $(\text{Fe,Co})_7(\text{Mo,Nb,Si})_6$  wird ersetzt durch  $(\text{Fe,Co})_2(\text{Mo,Nb,Si})$ . Dadurch wird für diese Ausscheidung weniger Mo benötigt, welches in der Matrix gelöst bleibt [11].

### 2.2.3 Die Legierung Fe-25 m% Co-15 m% Mo

Bei dieser Legierung handelt es sich um eine pulvermetallurgisch hergestellte C-freie Eisenbasislegierung. Besonders an dieser Legierung ist, dass sie durch die Ausscheidung einer intermetallischen  $\mu$ -Phase gehärtet wird. Die Ausscheidungshärtung zählt neben der Feinkornhärtung, der Mischkristallverfestigung, der Umwandlungshärtung und der Versetzungsverfestigung zu den wichtigsten festigkeitssteigernden Mechanismen [15]. Dieser Härtungsmechanismus tritt jedoch nur auf, wenn die Legierung bestimmte Voraussetzungen erfüllt [15]. Einerseits muss die Legierung bei hohen Temperaturen, beim Lösungsglühen im Austenit-Bereich, eine vollständige Löslichkeit in Form eines Mischkristalls und andererseits mit abnehmender Temperatur eine abnehmende Löslichkeit im Ferrit-Gebiet für das ausscheidungs bildende Element Mo aufweisen. Die abnehmende Löslichkeit führt beim darauffolgenden Auslagern zur Bildung von sekundären Phasen wie in diesem Fall von fein verteilten Ausscheidungen. Ein Wärmebehandlungsschema sowie ein Phasenanteilsdiagramm in Abbildung 3 [18] sollen die Vorgänge bei der Wärmebehandlung veranschaulichen.



**Abbildung 3:** Schematisches Wärmebehandlungsschema und Phasenanteilsdiagramm von Fe-25 m%-15 m% Co in Abhängigkeit von der Temperatur [18].

Das Ausscheidungsverhalten lässt sich mit dem Wärmebehandlungsschaubild in Verbindung mit dem Phasenanteilsdiagramm in Abbildung 3 für die Legierung Fe-25 m% Co-15 m% Mo anschaulich erklären.

Beim Lösungsglühen wird die Legierung im ( $\gamma+\mu$ )-Gebiet bei 1473 K (bzw. 1200°C) gegläht. Die im HIP-Prozess gebildeten primären  $\mu$ -Phasen werden aufgelöst und das Mo geht in das FeCo-(+Mo)-Austenitgitter als Mischkristall in Lösung. Die nach dem Lösungsglühen verbleibenden primären  $\mu$ -Phasenpartikel (~5 vol%) [2] behindern die Korngrenzbeweglichkeit und verzögern somit die Kornvergrößerung. Damit die Ausscheidungen nach dem Auslagern homogen vorliegen, muss nach dem Homogenisieren (Lösungsglühen) rasch abgekühlt werden, sodass bei RT ein an Mo-übersättigter FeCoMo-Mischkristall vorliegt. Dieser übersättigte Mischkristall scheidet beim nachfolgenden Auslagern im ( $\mu+\alpha$ )-Gebiet im Bereich von 823K-923K (bzw. 550°C-650°C) Mo-reiche intermetallische  $\mu$ -Phasen aus, welche für die Härtesteigerung verantwortlich sind [12].

#### **2.2.4 Isotherme und kontinuierliche Ausscheidungshärtung**

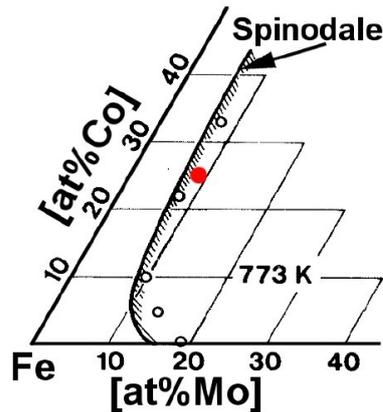
Die Wärmebehandlungen, um die maximale Härte zu erreichen, können isotherm oder kontinuierlich erfolgen.

##### Isotherme Ausscheidungshärtung:

Technologisch gesehen ist die isotherme Methode der Ausscheidungshärtung von großer Bedeutung. Im Vergleich zum herkömmlichen Schnellarbeitsstahl reicht es beim MC90-Intermet aus, diesen nach dem Lösungsglühen nur einmal für 3 h auszulagern [19].

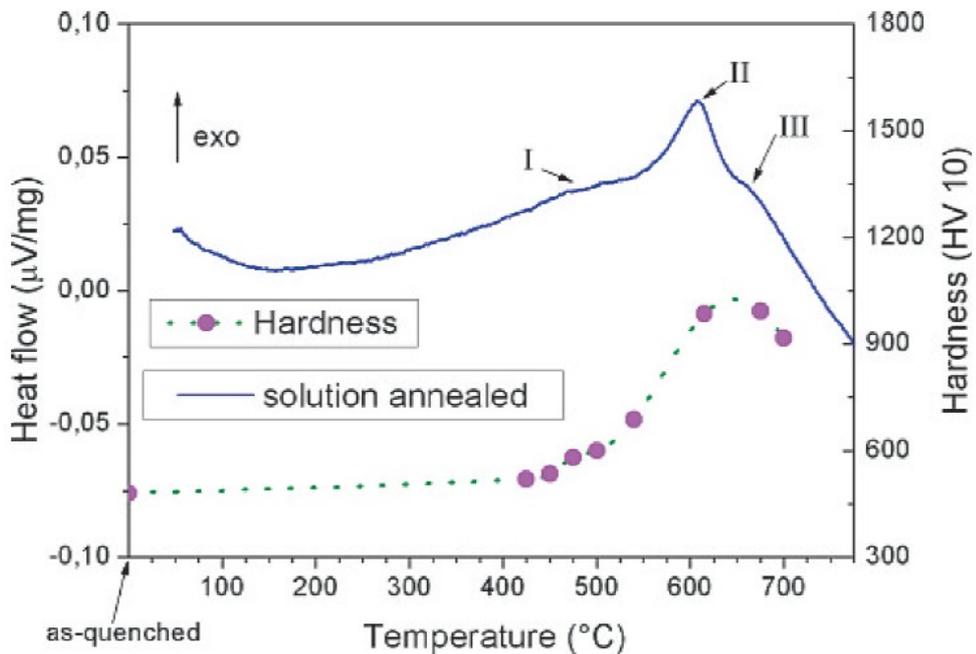
##### Kontinuierliche Ausscheidungshärtung:

Diese Methode wird vor allem in der Grundlagenforschung angewandt um das Ausscheidungsverhalten genauer beobachten zu können. Leitner et al. [20] untersuchte die Ausscheidungshärtung mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) und Atomsondentomographie (APT). Die Ausscheidungshärtung beginnt bei der Legierung Fe-25 m% Co-15 m% Mo bei kontinuierlicher Auslagerung ab 475 °C durch einen spinodalen Entmischungsvorgang [21]. Da die Legierung einen stark übersättigten Mischkristall aufweist, kann die Entmischung spontan ohne Keimbildung erfolgen. In Abbildung 4 ist die kohärente spinodale Linie bei 500 °C für das ternäre System FeCoMo dargestellt [11].



**Abbildung 4:** Kohärente spinodale Linie bei 500 °C für das ternäre System FeCoMo. Der rote Punkt markiert die Zusammensetzung Fe-25 m% Co-15 m% Mo [11].

In Abbildung 4 kann man erkennen, dass die Legierung Fe-25 m% Co-15 m% Mo (Markierung roter Punkt) innerhalb dieser spinodalen Linie liegt. Dadurch kommt es bei dieser Temperatur (500 °C) zur Ausscheidungsbildung durch spinodale Entmischung. Durch eine kontinuierliche Erwärmung treten verschiedene Reaktionen auf, welche in der nachfolgenden Abbildung 5 ersichtlich sind [20].



**Abbildung 5:** DSC-Wärmeflusskurve und Härteauslagerungsverhalten von einer lösungsgeglühten Fe-25 m%-15 m% Co Legierung. Kontinuierlicher Aufheizversuch mit einer Heizrate von 15 K/min [20].

In Abbildung 5 sieht man einen DSC-Aufheizversuch mit 15 K/min sowie die dazugehörige kontinuierliche Härteauslagerungskurve des MC90-Intermet. In diesem DSC-Signal sind drei Peaks gut ersichtlich. Peak I findet man im Temperaturbereich von 420 °C-450 °C, welcher auf die Mo-Clusterbildung zurückzuführen ist. Aufgrund der spinodalen Entmischung führt die Mo-Diffusion als dominierender Mechanismus zur Bildung dieser Cluster. Bei Peak II erreicht die  $\mu$ -Phase ihre Gleichgewichtszusammensetzung  $(\text{Fe,Co})_7\text{Mo}_6$  und im Temperaturbereich von 550 °C-650 °C erreicht man die höchste Härte. Das Härtemaximum ist jedoch im Vergleich zum Maximum des Peaks II zu höheren Temperaturen verschoben. Somit kann angenommen werden, dass das Maximum des Peaks II die höchste Bildungsrate von  $\mu$ -Phasenausscheidungen beschreibt, während das Härtemaximum erst auftritt, wenn die Ausscheidungen auf ein Optimum, beschrieben durch Umgehungsvorgang nach Orowan und Schneidprozess nach Kelly und Fine [15], gewachsen sind. Als Grund für die Änderung des thermischen Signals bei Peak III wurden Rekristallisationseffekte angenommen [20].

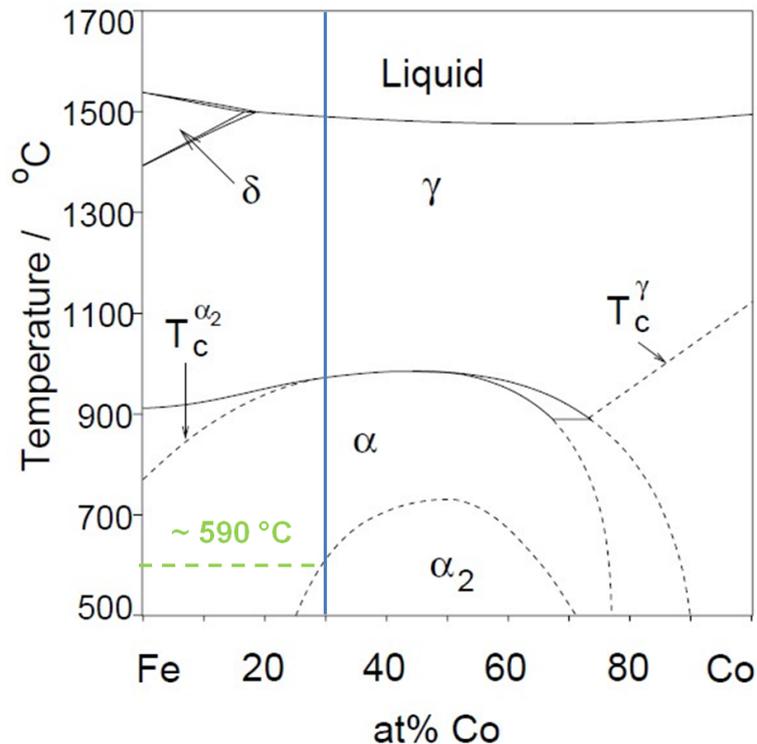
Mittels APT-Messungen hat Leitner et al. [20] nachgewiesen, dass Peak I für die Diffusion der Mo-Atome verantwortlich ist. Ab 540 °C kommt es zur Bildung der ersten  $\mu$ -Phasenausscheidungen, die sich jedoch noch nicht im Gleichgewicht befinden, da der Fe-Gehalt höher ist, als in der  $\mu$ -Phase erwartet wird. Ab 615 °C ist das chemische Gleichgewicht der  $(\text{Fe,Co})_7\text{Mo}_6$  erreicht und somit ist die Bildung der  $\mu$ -Phase abgeschlossen. Weitere Temperaturerhöhungen auf 675 °C sorgen für eine Vergrößerung der  $\mu$ -Phase. Beim Weichglühen findet ein ähnlicher Prozess statt, denn auch hier bleiben der Volumsanteil und die chemische Zusammensetzung der Ausscheidungen konstant, während die Ausscheidungen aufgrund längerer Zeiten bei der Weichglühung zu vergrößern beginnen.

### **2.3 Ordnungsphasen im binären System FeCo**

Durch Überaltern der sekundären  $\mu$ -Phasenausscheidung oder Weichglühen der Legierung Fe-25 m% Co-15 m% Mo bildet sich eine Fe-29 at% Co-Matrix mit eingebetteten 1-2 $\mu\text{m}$  großen  $\mu$ -Phasenpartikeln aus [2]. Dabei sind die mechanischen, physikalischen und mikrostrukturellen Eigenschaften der Fe-25 m% Co-15 m% Mo-Legierung hauptsächlich durch die Fe-29 at% Co-Matrix bestimmt [2].

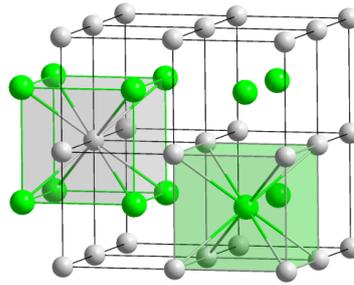
### 2.3.1 B2-Ordnungsphasenbildung

Das binäre System FeCo bildet im festen Zustand in Abhängigkeit der Temperatur mehrere Kristallstrukturen aus. In der Abbildung 6 ist das binäre FeCo-System dargestellt [22].



**Abbildung 6:** Zustandsschaubild des binären FeCo-System. Die blaue Linie markiert die Matrixzusammensetzung der Legierung Fe-25 m% Co-15 m% Mo im weichgeglühten Zustand [22].

Betrachtet man nun die blaue Linie in Abbildung 6, welche der Zusammensetzung der weichgeglühten Fe-29 at% Co-Matrix entspricht, erkennt man, dass es bei ca. 980 °C zu einer Festkörperumwandlung von kubisch-flächenzentrierten (kfz) A1  $\gamma$ -Gitter in ein kubisch-raumzentriertes (krz) A2  $\alpha$ -Gitter kommt. Sinkt die Temperatur weiter, kommt es im Co-Konzentrationsbereich zwischen 25-75 at% Co zu einer Ordnungsumwandlung bei der Ordnungstemperatur  $T_c$  (590 °C). Dabei wandelt sich das ungeordnete A2-Gitter in ein geordnetes B2-Gitter um. Diese geordnete FeCo-Gleichgewichtsphase ist bis RT stabil. Wird hingegen ein ungeordnetes A2-Gitter von einer Temperatur über  $T_c$  bis auf RT sehr rasch (4000 °C/s) [22] abgekühlt, bleibt die ungeordnete Struktur erhalten. In Abbildung 7 [22] ist die geordnete FeCo-Struktur dargestellt.



**Abbildung 7:** B2-Struktur bestehend aus 2 kubischen Untergittern der Elemente Fe (grau) und Co (grün) [23].

Die geordnete B2-Kristallstruktur in Abbildung 7 entspricht einer CsCl Struktur [22]. Diese geordnete Überstruktur und ihr Fernordnungsgrad kann einerseits durch Röntgendiffraktometrie qualitativ gemessen und andererseits durch Neutronendiffraktometrie quantitativ über das Verhältnis des geordneten (100)-Überstrukturreflex zum ungeordneten (200)-Reflex über die Formel (1) berechnet werden [22].

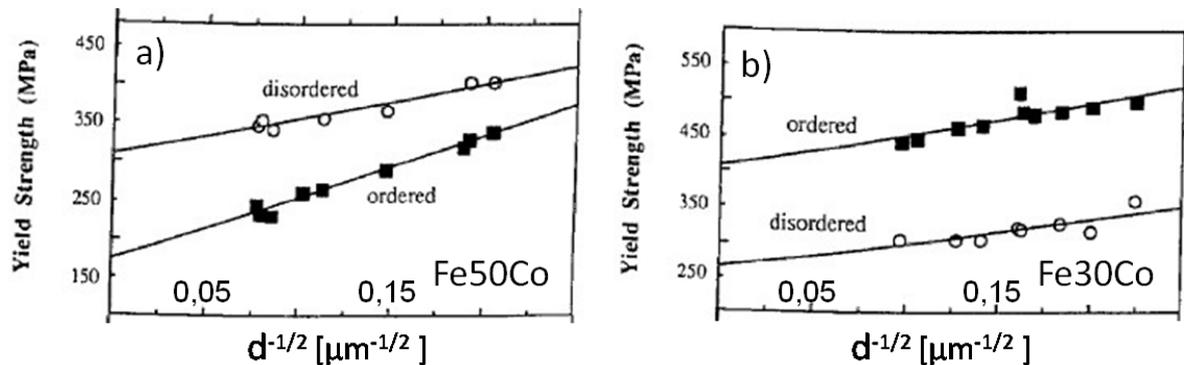
$$S = \frac{I(100)^2}{I(200)^2} \quad (1)$$

Dabei gibt S den Fernordnungsgrad an, wobei die maximale Ordnung  $S=1$  und ein gänzlich ungeordnetes Gitter  $S=0$  entspricht [22]. Der Grad der Ordnung beeinflusst dabei die mechanischen Eigenschaften der FeCo-Legierung wesentlich [2].

### 2.3.2 Mechanische Eigenschaften des binären Systems FeCo

Die geordnete Phase entsteht aufgrund langsamer Abkühlung aus dem ungeordneten A2-Gitter oder auch durch schnelles Abkühlen aus dem ungeordneten Ferrit in ein geordnetes Ferritgebiet mit anschließenden isothermen Halten knapp unter  $T_c$  (siehe Abbildung 6). Bei isothermen Ordnungsglühungen kommt es im Bereich von 260 °C-430 °C zur Keimbildung und zum Wachstum von geordneten Korngrenzfilmen [22]. Die gebildeten Korngrenzfilme sorgen unter anderem für die Versprödung des Materials. Im Bereich von 430 °C-500 °C kommt es zur homogenen Ordnung und der Fernordnungsparameter steigt stark an. Ist das Gleichgewicht von S erreicht, kommt es zur Verschmelzung von Antiphasengrenzen und das Material liegt vollständig geordnet vor [22]. Zhao und Baker [3] verglichen die Legierungen Fe-50 at% Co und Fe-30 at% Co im Bezug auf die Streckgrenze im geordneten sowie auch im ungeordneten Zustand. Die geordnete B2-Struktur wirkt sich negativ auf die Duktilität und Zerspanbarkeit des Werkstoffs aus. Grund dafür ist, dass

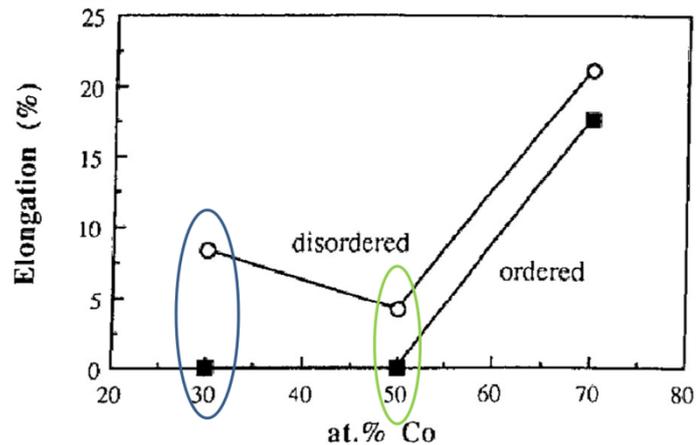
aufgrund der hohen Ordnung nur eine geringe Anzahl an Gleitsystemen zur Verfügung steht. Die Gleitsysteme setzen sich aus den Gleitrichtungen  $\langle 001 \rangle$  und den Gleitebenen  $\{110\}$  zusammen [15]. Man spricht hierbei von planarem Gleiten durch  $a/2 \langle 111 \rangle$  Superversetzungen. Im Vergleich dazu spricht man im ungeordneten Zustand von welligem Gleiten mit  $a/2 \langle 111 \rangle$  Versetzungen [3]. Die Gleitsysteme setzen sich aus den Gleitrichtungen in  $\langle 111 \rangle$  und den Gleitebenen in  $\{110\}$  zusammen [15]. In Abbildung 8 [3] sind die Werte für die Streckgrenze der Legierungen Fe-50 at% Co und Fe-30 at% Co dargestellt.



**Abbildung 8:** Die Abhängigkeit der Streckgrenze vom Korndurchmesser für die geordnete sowie auch ungeordnete Fe-50 at % Co-Legierung a) und Fe-30 at% Co-Legierung b) [3].

In Abbildung 8 ist ersichtlich, dass die ungeordnete Fe-50 at% Co-Legierung eine höhere Streckgrenze aufweist als die geordnete Legierung. Umgekehrt ist dies bei der Legierung Fe-30 at% Co, welche zwar im geordneten Zustand eine höhere Streckgrenze aufweist, aber dennoch insgesamt gesehen, im geordneten sowie auch im ungeordneten Zustand höhere Werte für die Streckgrenze aufweist. Allgemein lässt sich jedoch sagen, dass es bei beiden Legierungen mit steigender Korngröße zur Abnahme der Streckgrenze kommt.

Der Einfluss der Ordnungsumwandlung auf die Bruchdehnung wird in Abbildung 9 [24] verdeutlicht.



**Abbildung 9:** Einfluss des Co-Gehaltes in at% auf die Bruchdehnung und den Ordnungsgrad [24].

In Abbildung 9 sind die Werte für die Legierung Fe-50 at% Co mit einem grünen Kreis und für die Legierung Fe-30 at% Co mit einem blauen Kreis markiert. Es lässt sich in dieser Abbildung deutlich erkennen, dass die ungeordnete Fe-30 at% Co-Legierung eine fast doppelt so hohe Bruchdehnung erreicht, im Vergleich zur ungeordneten Fe-50 at% Co-Legierung (9% zu 5%).

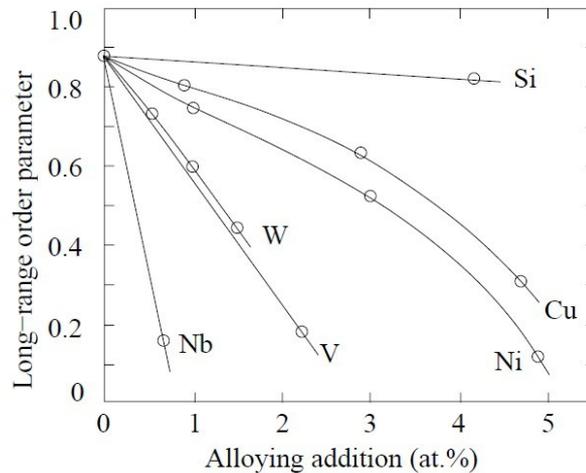
Zhao und Baker [24] fanden heraus, dass das Bruchverhalten bei der Legierung Fe-50 at% Co immer interkristallin spröd ist, während bei der Legierung Fe-30 at% Co im ungeordneten Zustand ein transkristallin sprödes Bruchverhalten nachgewiesen werden konnte. Es zeigt sich, dass im ungeordneten Zustand ein niedriger Co-Gehalt (30 at%) zu einer Duktilitätssteigerung führt. Ab 50 at% Co steigt die Duktilität mit steigendem Co-Gehalt sowohl im geordneten als auch im ungeordneten Zustand. Der Grund für die höhere Duktilität im ungeordneten Zustand ist, dass man in diesem Zustand keine Superversetzungen hat und somit das Gleiten erleichtert wird.

Um daher die Duktilität zu erhöhen, ist es von großer Bedeutung die Bildung der geordneten Phase zu verzögern oder bestenfalls zu verhindern. Bei der Fe-30 at% Co-Matrix ist es bereits durch Wasserabschreckung möglich, einen ungeordneten Zustand bei RT zu erhalten [3]. Eine weitere Möglichkeit, die Ordnungsphasenbildung zu unterdrücken bzw. zu verzögern, ist die Zugabe verschiedener Legierungselemente.

### 2.3.3 Einflüsse verschiedener Legierungselemente

Eine Duktilitätserhöhung wird dadurch erreicht, dass die Bildung der spröden Ordnungsphase verzögert wird. Lange Zeit wurde angenommen, dass nur V sowie Cr die Duktilitätseigenschaften verbessern können [25]. Mittlerweile ist bekannt, dass es mehrere Legierungselemente gibt, die einen geringen Ordnungsgrad und somit

eine Duktilitätserhöhung bewirken können, wie in der nachfolgenden Abbildung 10 [7] ersichtlich ist.

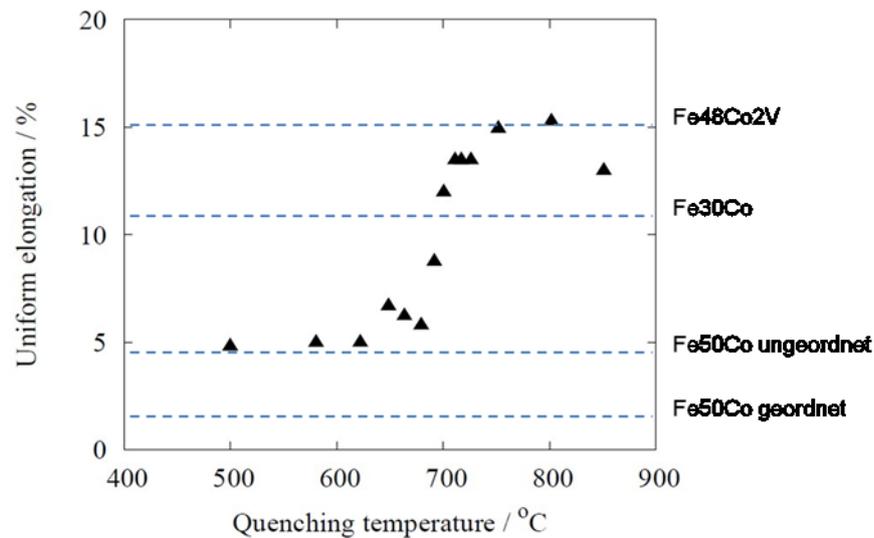


**Abbildung 10:** Fernordnungsparameter verschiedener Legierungen mit der Zusammensetzung Fe-50 at% Co-X. Die Proben wurden im Austenitgebiet geglüht, mit Wasser abschreckt und anschließend bei 730°C ausgelagert [7].

Aus Abbildung 10 kann man erkennen, dass durch Zugabe von Nb, V, Ni und Cu der Ordnungsparameter sinkt, wodurch die Duktilität verbessert wird.

#### Vanadium (V):

Durch die Zugabe von 2 at% V ist es möglich, die Duktilität für das Kaltwalzen zu erhöhen [22]. Ein Grund für die Duktilitätserhöhung ist auf die Unordnung der Korngrenzen zurückzuführen, da sich V gern an den Korngrenzen anlagert [26]. Eine Fe-50 at% Co-Legierung weist ein intergranular sprödes Bruchverhalten in der geordneten Phase auf. Durch Zugabe von 2 at% V ist das Bruchverhalten transgranular spröde, aber weist dennoch duktile Bereiche auf [24]. Des Weiteren ist es möglich mit Hilfe von V die Ordnungsbildung im Korn zu verzögern, was sich wiederum positiv auf die Duktilität auswirkt [22]. In der nachfolgenden Abbildung 11 [22] ist ersichtlich, dass durch Zugabe von V die Bruchdehnung sehr stark ansteigt.

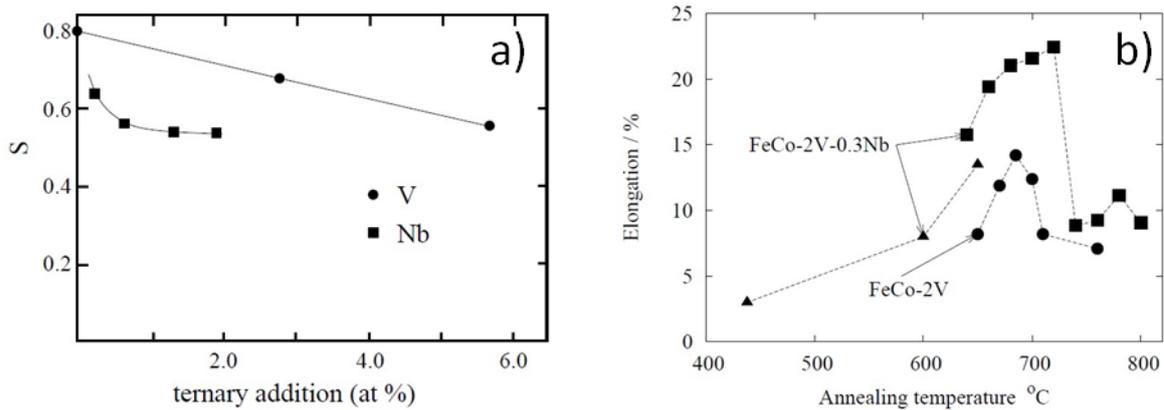


**Abbildung 11:** Gleichmaßdehnung einer Fe-48 at% Co-2 at% V Legierung, gemessen bei RT. Die Proben wurden im Austenitgebiet geglüht, danach in Wasser abgeschreckt und dann 30 min bei verschiedenen Temperaturen ausgelagert [22]. Die blauen Linien markieren die Gleichmaßdehnungen für andere Legierungszusammensetzungen [22].

Die Legierung Fe-48 at% Co-2 at% V weist zwar in Abbildung 11 die höchste Bruchdehnung auf. Vergleicht man jedoch die Fe-30 at% Co Variante mit der Fe-50 at% Co Variante kann man darauf schließen, dass die Fe-30 at% Co Variante mit einer Zugabe von V die Bruchdehnung der von Fe-48 at% Co-2 at% V übertrifft.

Niob (Nb):

Clegg und Buckley [27] untersuchten Legierungen mit Nb. Die Zugabe von 0,4 at% Nb zu Fe-50 at% Co führt zu einer starken Verzögerung der Ordnungsbildung. Wie in Abbildung 12 [22] ersichtlich, ist Nb ein vielversprechendes Legierungselement um eine geringere Ordnung nach dem Abschrecken zu erhalten.



**Abbildung 12:** a) Fernordnungsparameter für unterschiedliche FeCo-X Legierungen, die bei 550 °C ausgelagert wurden; b) Duktilität einer Fe-48at %Co-2 at % V und einer Fe-48 at %Co-2 at %V-0,3 at %Nb als Funktion der Anlasstemperatur [22].

In Abbildung 12 a) ist ersichtlich, dass eine Zugabe im Bereich von 0,5-2 at% Nb eine starke Abnahme des Fernordnungsparameters S bewirkt. Das gleiche Phänomen lässt sich bei V erkennen, jedoch beträgt die Zugabe hierbei mehr als 2 at%. Die Kombination aus Fe, Co, V und Nb ist laut Abbildung 12 b) sehr vielversprechend, da man durch die Zugabe von V und Nb Bruchdehnungen bis zu 23 % im Auslagerungsbereich von 650 °C-700 °C erzielen kann.

#### Bor (B):

George [25] hat der FeCo Basislegierung 300 ppm B beigemischt. Es stellte sich heraus, dass das Bor als Einzelelement keinen weiteren Einfluss auf die Duktilität zeigt. Gibt man jedoch 300 ppm B zu einer Fe-48 at% Co-2 at% V dazu, kommt es zu einer Duktilitätssteigerung im geordneten Zustand um den Faktor 2. Es wurde angenommen, dass die feinen Boridausscheidungen für ein verbessertes Gleitverhalten der Versetzungen sorgen.

#### Mangan (Mn):

R. Gilles [28] hat den Fernordnungsparameter für die Legierung Fe-30 at% Co-3 at% Mn mittels Neutronendiffraktometrie gemessen und erhielt einen Fernordnungsparameter von  $S = 0,28$  im Vergleich zu Fe-30 at% Co mit  $S = 0,6$ . In Hinsicht auf die Duktilität wirkt sich das Mn positiv aus, in dem das Ordnungsdomänenwachstum im Vergleich zu Legierungen mit Pt oder Pd verlangsamt wird.

#### Nickel (Ni):

Matsuda und Yamashita [29] haben Untersuchungen zur Duktilitätssteigerung durch Zugabe von Nickel angestellt. Es stellte sich heraus, dass die Zerspanbarkeit mit steigendem Anteil an  $\gamma$ -Phase steigt. Ni stabilisiert nicht nur diese  $\gamma$ -Phase und

unterdrückt damit die Versprödung der Korngrenzen, sondern sorgt auch für eine Kornfeinung, die sich wiederum positiv auf die Duktilität auswirkt.

Kupfer (Cu):

Sharifati [30] untersuchte Fe<sub>30</sub>Co-Legierungen mit unterschiedlichen Kupfergehalten. Es hat sich gezeigt, dass das Cu nicht den FeCo-Mischkristall substituiert. Stattdessen liegt das Cu feinverteilt in der Fe-30 at % Co-Matrix vor. Es wird vermutet, dass sich Cu an den Korngrenzen festsetzt und somit für eine Korngrenzunordnung sorgt. Von ausscheidungsgehärteten Eisen-Nickel-martensitischen Maraging-Stählen ist bekannt, dass das Cu in dieser Legierung zur Ausscheidungsbildung neigt. Dieser festigkeitssteigernde Mechanismus wird auch bei Maraging Stählen (z.B.: PH 15-5) angewandt [31].

### 3 Experimentelles

#### 3.1 Versuchsmaterial

In dieser Diplomarbeit wurden sechs Versuchslegierungen und drei Varianten des MC90-Intermet (Pulver, geHIPt und gewalzt) miteinander verglichen. Im Folgenden wird der MC90-Intermet als MC90 bezeichnet.

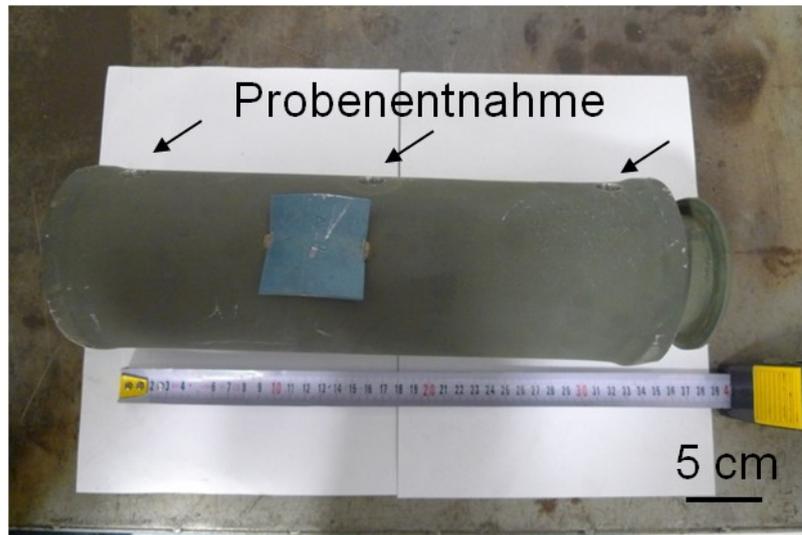
Die zusätzlichen Legierungselemente für die Versuchslegierungen wurden aufgrund der Literatur [24,27-32] ausgewählt. Die genauen chemischen Zusammensetzungen für die Legierungen wurden bei der Fa. BEG bestimmt und sind in Tabelle 1 in Massenprozent (m%) aufgelistet.

**Tabelle 1:** Zusammensetzung der untersuchten Legierungen in Massenprozent (m%). Die hellgrünen Felder markieren die Elemente der ternären Fe-25 m% Co-15 m% Mo-Basislegierung und die dunkelgrünen Felder zeigen die jeweiligen Legierungszusätze. Die Varianten A, M, G und H entsprechen der Standardlegierung. Die Variante B wurde mit Mn legiert. Die Variante C mit Ni, die Variante D mit Cu, die Variante E mit V und Nb und die Variante F mit V und B.

m%	Fe	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	V	W	Cu	Co	B	Nb	Hersteller
A	57,96		0,05	0,03	16,40	0,2	0,06			25,3			Nanoval
B	55,01		2,50	0,03	16,80	0,2	0,06			25,4			
C	53,87		0,05	0,02	16,60	3,9	0,06			25,5			
D	56,22			0,02	16,60	0,2	0,06		1,50	25,4			
E	55,43		0,05	0,02	16,80	0,2	1,70			25,8		0,5	
F	55,60		0,05	0,02	16,80	0,2	1,60			25,7	0,027		
M	57,47	0,30	0,30	0,07	16,40	0,2	0,09	0,04	0,03	25,1			BEG
G	59,12	0,42	0,30	0,03	15,03					25,1			
H	59,20	0,43	0,29	0,03	15,05					25,0			

Die Versuchslegierungen A bis F wurden von der Fa. Nanoval GmbH & Co KG in Berlin hergestellt. Die Klein-Verdüsungsanlage der Fa. Nanoval arbeitet unter Inertgasatmosphäre mittels Stickstoffverdüsung [32]. Durch die gemeinsame Unterbringung von Ofen- und Verdüsungsraum in einer gemeinsamen Autoklave, ist es möglich bis zu  $10^{-3}$  mbar vor der Inertgasflutung zu evakuieren. Eine weitere Besonderheit ist, dass die Verdüsung durch einen speziellen Düsenring [33] erfolgt. Die unterschiedlichen Pulvervarianten mit je 20 kg Pulvermasse wurden in Kapseln gefüllt und anschließend bei der Fa. Böhler Uddeholm Powder Technology (BUPT) unter Ar-Schutzgas mittels Heiß isostatischem Pressen (HIP) kompaktiert. Der HIP-

Prozess findet für 4 h bei 1150 °C statt. In Abbildung 13 sieht man die geHIPten Kapseln mit einem Durchmesser von 100 mm und einer Länge von 300 mm.



**Abbildung 13:** Eine geHIPte Kapsel mit einem Durchmesser von 100 mm und einer Länge von 300 mm. Die Pfeile markieren die Stellen, an denen die Proben entnommen wurden.

Aus diesen Kapseln wurden Proben für die Diplomarbeit entnommen, um das Material im HIP-Zustand charakterisieren zu können.

Um etwaige Unterschiede in der Herstellung der Pulver bei BEG und Nanoval beurteilen zu können, wurden drei unterschiedliche MC90-Varianten gewählt. Es handelt sich hierbei um ein industriell hergestelltes MC90-Pulver (Variante M) und einen großtechnisch hergestellten HIP-Block (Variante H). Damit auch der Einfluss der Umformung beurteilt werden konnte, wurde eine gewalzte, weichgeglühte, gerichtete und geschälte MC90-Rundstange (Variante G) verwendet.

### 3.2 Pulvercharakterisierung

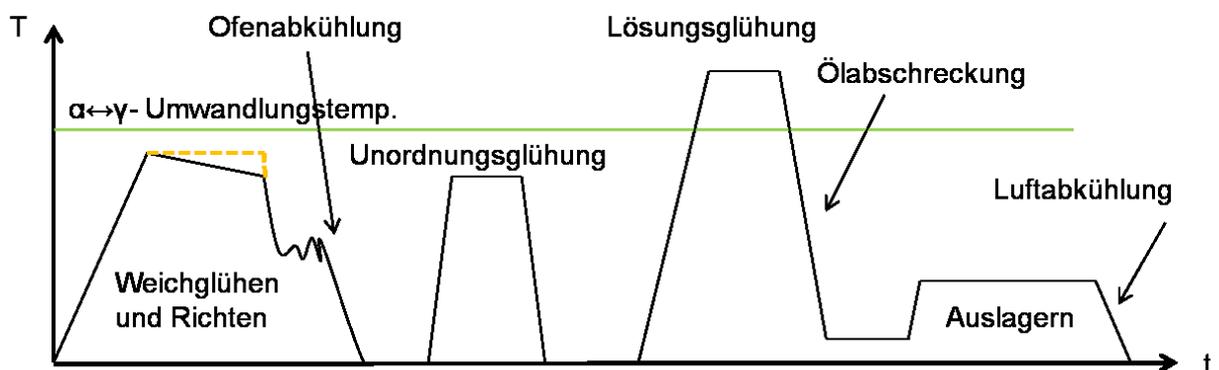
Vor dem HIP-Prozess wurde ein Teil des Pulvers jeder Legierung entnommen, um die Pulvergrößenverteilungsdichte bestimmen zu können. Darunter versteht man eine Kombination aus Dichte- und Häufigkeitsverteilung. Die Pulver wurden am Institut für mechanische Verfahrenstechnik an der Montanuniversität Leoben analysiert. Für die Bestimmung der Partikelgrößen wurde ein Laserbeugungssensor HELOS (H1473) verwendet. Der Messbereich betrug 4,5 µm bis 875 µm. Die Reinheit der Pulver konnte mittels Pulverschleifen, welche im REM untersucht wurden, überprüft werden.

### 3.3 Dilatometerversuche

Ziel dieser Versuche war es, die  $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -Umwandlungstemperatur für die einzelnen Legierungen A bis F zu bestimmen. Die Dilatometerversuche wurden am TA Instruments Dilatometer DIL 805 A unter  $N_2$ -Atmosphäre mit Schubstangen aus Quarz durchgeführt. Es wurde ein Thermoelement des Typs S verwendet. Die zylindrischen Dilatometer-Proben wurden mit den Abmessungen  $\varnothing 4 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  gefertigt. Von RT bis  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  wurde mit  $100 \text{ }^\circ\text{C/s}$  aufgeheizt. Ab  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  wurde eine Aufheizrate mit  $1 \text{ }^\circ\text{C/min}$  gewählt, bis man die Höchsttemperatur von  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  erreichte. Die Probe wurde danach mit der Kühlrate  $\lambda = 0,8$  abgekühlt. Der Lambda-Wert beschreibt die Zeit in [s] für die Abkühlung von  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , dividiert durch den Faktor 100. Zur Auswertung der Dilatometerkurven wurde die Software DIL805 V10.0 der Fa. TA Instruments verwendet. Die Bestimmung der  $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -Umwandlung erfolgte mit Hilfe der Tangentenmethode [34]. Die Variante M wurde nicht gemessen, da diese die gleiche Zusammensetzung wie die Variante A aufweist.

### 3.4 Wärmebehandlung

Die Wärmebehandlungen wurden in einem Kammerofen N11/HR des Typs Nabertherm durchgeführt. Der Ofen wurde unter Ar-Inertgasatmosphäre betrieben, um eine Verzunderung der Probenoberfläche bestmöglichst zu vermeiden. Die Lösungsglühungen wurden in einem Hochtemperaturofen des Typs Carbolite A RHF 1600 durchgeführt. In Abbildung 14 sind die unterschiedlichen Wärmebehandlungen der untersuchten Legierungen schematisch dargestellt.



**Abbildung 14:** Schematische Darstellung der unterschiedlichen Wärmebehandlungen, die an den Legierungen durchgeführt wurden. Die gestrichelte Linie zeigt den Verlauf der Weichglüfung für die Varianten B und C.

Die genauen Vorgänge der einzelnen Wärmebehandlungen werden in den nachfolgenden Kapiteln erläutert.

### 3.4.1 Weichglühung

Die Weichglühung erfolgte bei den Legierungen A, D, E, F, G, H und M, wie in Tabelle 2 dargestellt. Die Proben wurden auf 900 °C erwärmt und für 1 h 47 min gehalten. Danach kommt es zu einem kontinuierlichen Temperaturabfall von 900 °C auf 700 °C in 11 Stunden. Die nachfolgende Abkühlung auf RT erfolgte mittels Ofenabkühlung.

**Tabelle 2:** Wärmebehandlungsparameter für die Weichglühung.

Legierungsvarianten	T [C°]	Zeit
A, D, E, F, G, H, M	900 auf 700	11 h + Durchwärmzeit (1 h 47 min)
B	790	9,5 h + Durchwärmzeit (1h 47 min)
C	780	13 h + Durchwärmzeit (1 h 47 min)

Da Mn und Ni Austenitstabilisierer sind, senken sie die  $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -Umwandlungstemperatur. Aus diesem Grund musste für die Legierungen B und C eine geeignete Weichglühung definiert werden (Weichglühungsprozess siehe Abbildung 14). Aus den Ergebnissen der Dilatometerversuche konnte die Weichglühung an die  $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -Umwandlungstemperatur angepasst werden. Um die optimale Weichglühung bewerkstelligen zu können, musste die Zeit berechnet werden, die Mo benötigt, um ausreichend diffundieren zu können. Für die Abschätzung der Glühdauer für die Variante B wurde die Formel für den Einstein'schen Diffusionsweg [15] herangezogen.

$$\bar{x} = 2\sqrt{Dt} \quad (2)$$

Der Diffusionsweg für Mo wurde zwischen zwei primären  $\mu$ -Phasenpartikeln anhand eines Gefügebildes im geHIPten Zustand ausgemessen und betrug maximal 5  $\mu\text{m}$ . Mit Hilfe des Diffusionskoeffizienten von Mo in  $\alpha$ -Eisen  $1,84 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$  [35] ergab sich eine Glühdauer von 9 h 30 min für die Mn-legierte Variante B und 13 h für die Ni-legierte Variante C.

Zu dieser Glühdauer musste jedoch noch die Durchwärmzeit dazugerechnet werden, welche bei Stahl eine Minute pro mm beträgt [36]. Um diese allgemein anerkannte Durchwärmzeit bestätigen zu können, wurde eine Berechnung durchgeführt. Die dafür notwendigen Werte sind in Tabelle 3 angeführt.

**Tabelle 3:** Werkstoffkonstanten für den MC90 [36]

	<b>Werte für MC90</b>
<b>Wärmeübergangszahl <math>\alpha</math></b>	160 W/m <sup>2</sup> K
<b>Wärmeleitfähigkeit <math>\lambda</math></b>	30 W/mK
<b>Wärmekapazität <math>c_p</math></b>	643 J/gK
<b>Dichte <math>\rho</math></b>	8000 kg/m <sup>3</sup>
<b>Fläche des HIP-Zylinders <math>A</math></b>	0,13 m <sup>2</sup>
<b>Masse des HIP-Zylinders <math>m</math></b>	25,13 kg
<b>Volumen des HIP-Zylinders <math>V</math></b>	0,00314 m <sup>3</sup>

Der Wert für  $\alpha$  wurde aus [37] mit Hilfe einer Interpolation für die Temperatur von 900 °C ermittelt. Die restlichen in der Tabelle angegebenen Werte stammen aus der Böhlerproduktbroschüre [19]. Die Berechnung erfolgte mit Hilfe der Biot-Zahl-Berechnung für ein thermisch dickes Warmgut [37] (siehe Formel 3).

$$Bi = \frac{\alpha \cdot L}{\lambda} = \frac{160 \cdot 0,05}{30} = 0,27 \quad (3)$$

Die Werte für  $\alpha$  und  $\lambda$  können der Tabelle 3 entnommen werden.  $L$  bezeichnet den halben Durchmesser der Kapsel (50 mm). Da die errechnete Biot-Zahl größer 0,2 ist, spricht man von einem thermisch dicken Warmgut. Das wiederum bedeutet, dass man zur Berechnung der Durchwärmzeit den Ansatz nach Heiligenstaedt [37] verwenden muss. Die Werte für die nachfolgende Berechnung können der Tabelle 3 und Tabelle 4 entnommen werden.

**Tabelle 4:** Werte für die nachfolgende Berechnung

t	Errechnete Zeit [s]
$T_0 = 900^\circ\text{C}$	Ofentemperatur
$T_{wa} = 899^\circ\text{C}$	Temperatur des Zylinders am Anfang
$T_{we} = 30^\circ\text{C}$	Temperatur des Zylinders am Ende
$\tau = 0,95$	Faktor, der von der Biot-Zahl abhängt

$$g = \frac{\rho \cdot V}{A} = \frac{8000 \cdot 0,00314}{0,1257} = 200 \text{ kg/m}^2 \quad (4)$$

$$t = -\frac{\ln\left(\frac{T_0 - T_{wa}}{T_0 - T_{we}}\right) * g * cp}{\tau * \alpha} = -\frac{\ln\left(\frac{900 - 899}{900 - 30}\right) * 200 * 643}{0,95 * 160} = 5726,5 \text{ s} \quad (5)$$

Durch das Einsetzen von (4) in (5) ergab sich für den MC90 eine Durchwärmzeit von 1 h 47 min.

### 3.4.2 Unordnungsglühung

Die Variation der Abkühlgeschwindigkeit bei den Unordnungsglühungen hat einen Einfluss auf die Härte und Schlagarbeit des Materials. Bei dieser Wärmebehandlung wurden die Proben für 30 min isotherm im ungeordneten Ferritgebiet homogenisiert und anschließend mit unterschiedlichen Abschreckmethoden (Luftabkühlung  $\lambda = 0,89$  und Wasserabschreckung  $\lambda = 0,01$ ) aus dem ungeordneten A2  $\alpha$ -Gebiet auf RT abgeschreckt. Die unterschiedlichen Temperaturen können Tabelle 5 entnommen werden.

**Tabelle 5:** Temperaturwerte für die Unordnungsglühung

Legierungsvarianten	Unordnungstemperatur [°C]
A, D, E, F, G, H, M	800
B, C	750

Da die Legierungen B und C, wie bereits zuvor beschrieben, niedrigere  $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -Umwandlungstemperaturen aufweisen, musste auch die Unordnungsglühung dementsprechend angepasst werden.

### 3.4.3 Ausscheidungshärten

Der Werkstoff MC90 erreicht seine hohe Härte durch die Ausscheidungshärtung. Um die maximale Härte erhalten zu können, muss das Material zuerst lösungsgeglüht und anschließend ausgelagert werden.

#### Lösungsglühen:

Das Material wurde isotherm bei 1190°C für 10 min + Durchwärmzeit (1 min/mm) [37] geglüht und danach in Öl abgeschreckt. Damit der Verzunderung entgegengewirkt werden konnte, wurden die Proben in eine Härtefolie (X4CrNi18-12) der Fa. Nabertherm eingepackt.

### Auslagern:

Hierbei wurden die Proben bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich von 500 °C-660 °C in Schritten von 20 °C jeweils für drei Stunden isotherm ausgelagert und dann an Luft abgekühlt. Für die Cu-legierte Variante D wurde ein Temperaturbereich von 480 °C-660 °C gewählt, da das Härtemaximum bereits bei niedrigeren Temperaturen auftritt.

## **3.5 DSC-Messungen**

### DSC-Messungen zur Bestimmung der Ordnungsphasenumwandlung:

Diese Messungen wurden bei der Fa. BEG mit einer DSC des Typs NETZSCH STA 449C durchgeführt. Verwendet wurden Proben, die nach der Unordnungs-glühung mit Wasser abgeschreckt wurden. Die Versuche wurden unter dynamischer Ar-Atmosphäre mit einer Flussrate von 50 ml/min durchgeführt. Die DSC-Apparatur wurde auf die Schmelzpunkte sowie Schmelzenthalpien von Reinmetallen kalibriert. Die Aufheizrate von 40 °C auf 900 °C betrug 6 K/min. Als Messtiegel wurde ein Platin-Tiegel und als Referenztiegel wurde ein leerer Platin-Tiegel gewählt. Die Probenmasse betrug 20 mg ± 1.

### DSC-Messungen an den lösungsgeglühten D und M-Varianten:

Bei diesen Versuchen handelte es sich um Legierungen, die bei 1190 °C lösungsgeglüht wurden. Die Messungen erfolgten an einer DSC Setaram® LabSys evo mit einem TG-DSC 1600 °C-Messkopf aus Platin am Department für Metallkunde und Werkstoffprüfung. Die Massen der zu messenden Proben betragen 20 mg ± 1. Die DSC-Apparatur wurde auf die Schmelzpunkte sowie Schmelzenthalpien von Reinmetallen kalibriert. Es wurde ein Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Messtiegel und als Referenz ein Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Leertiegel verwendet. Das Versuchsprogramm beinhaltet einen Aufheizevorgang mit einer Heizrate von 23 K/min auf 790 °C unter einer dynamischen Ar-Atmosphäre mit einer Durchflussrate von 50 ml/min. Die Basislinie wurde durch eine Referenzfahrt definiert.

## **3.6 Metallographische Gefügeuntersuchungen**

Zur Charakterisierung des Ausgangsgefüges und zur Identifizierung der Gefügebestandteile wurden metallographische Schliffe angefertigt. Um die Proben auch im REM analysieren zu können, mussten diese in eine leitende Einbettmasse (Polyfast) der Fa. Struers eingebettet werden. Die eingebetteten Proben wurden anschließend mit einer Schleifmaschine der Fa. Struers des Typs TegraPol-31 geschliffen und poliert. Die Abfolge der Probenpräparation ist in Tabelle 6 dargestellt.

**Tabelle 6:** Schliffpräparationsrichtlinien

	Körnung	Drehzahl	Kraft	Zeit	Wasser	Drehsinn
		[U/min]	[N]	[min]		
<b>Schleifen</b>	500	300	20	6	AN	Gleichlauf
	800					
	1000					
	1200					
<b>Polieren</b>	3 $\mu\text{m}$	300	20	6	AUS	Gleichlauf
	1 $\mu\text{m}$					

Die angegebene Zeit in der Tabelle 6 bezieht sich auf jede einzelne Schleif- und Polierstufe.

### 3.6.1 Lichtmikroskopie

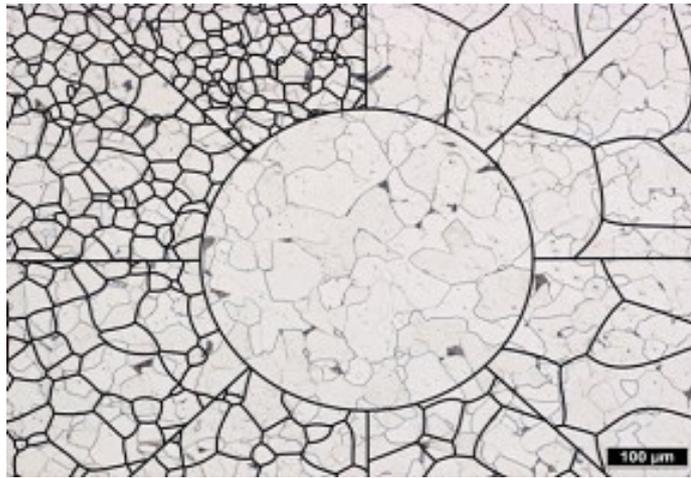
Für die lichtmikroskopischen Aufnahmen wurde ein Lichtmikroskop vom Typ POLYVAR MET verwendet. Gefügeaufnahmen sowie die Auswertung des  $\mu$ -Phasenanteils im Gefüge wurden mit der Auswertesoftware ANALYSIS (Version 3.2) durchgeführt.

#### Bestimmung des $\mu$ -Phasenanteils:

Die REM-Bilder vom weichgeglühten Zustand der jeweiligen Legierungen wurden in ein Grauwertbild mit Hilfe von ANALYSIS umgewandelt. Durch Einfärben war es möglich, den Flächenanteil der  $\mu$ -Phase für das jeweilige Gefüge zu bestimmen. Zur Bestimmung des Phasenanteils werden für die jeweiligen Werkstoffzustand 5 REM-Bilder herangezogen, um ein statistisch signifikantes Ergebnis zu erhalten.

#### Bestimmung der Korngröße:

Um die Korngröße im lösungsgeglühten Zustand bestimmen zu können, wurden die Proben geschliffen, poliert und anschließend geätzt. Für die Ätzung wurde eine W2-Lösung [38] verwendet. Die Proben wurden für 5 Sekunden in die Lösung getaucht. Mit dieser Ätzung wurden die Korngrenzen gut sichtbar und somit war es möglich, die Korngröße mit Hilfe der ASTM-Richtreihe (American Society for Testing Materials) [39] zu bestimmen. Die Korngröße wurde ermittelt, indem man das Schliffbild mit der Richtreihe mit Korngrenzenetzen der Größen 1 (16 Körner/ $\text{mm}^2$ ) bis 8 (200 Körner/ $\text{mm}^2$ ) in 100-facher Vergrößerung vergleicht, wie es in Abbildung 15 ersichtlich ist [40, 41].



**Abbildung 15:** Korngrößenbestimmung mit Hilfe der ASTM-Richtreihe [41].

Da das Gefüge der Legierungen jedoch sehr fein ist, wurde mit einer 500-fachen Vergrößerung gearbeitet.

### **3.6.2 Rasterelektronenmikroskop-Untersuchungen**

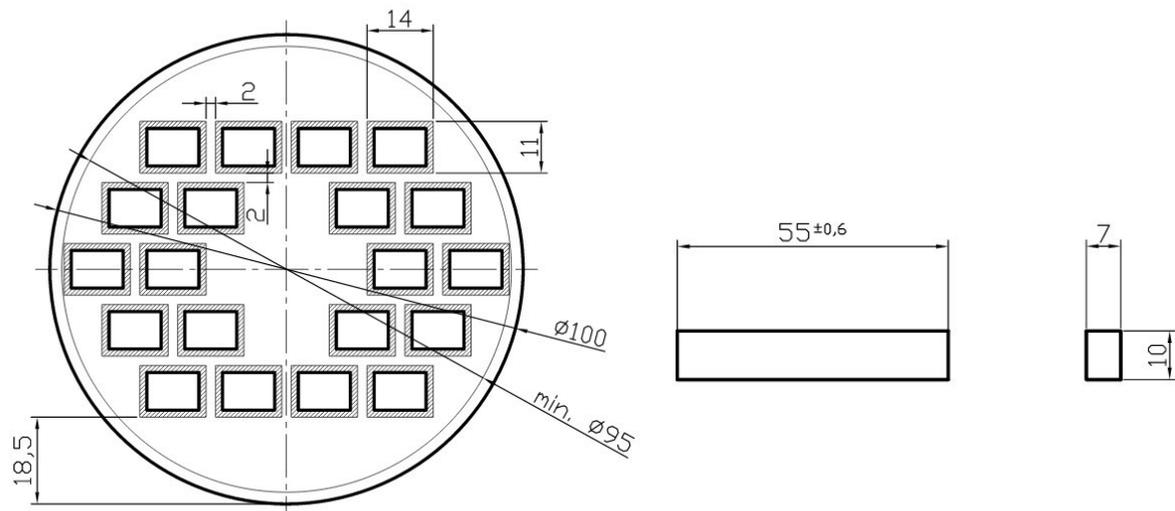
Der HIP-Zustand, das weichgeglühte sowie das lösungsgeglühte Gefüge wurden mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops des Typs EVO 50 der Fa. Zeiss mit Hilfe von SE (Sekundärelektronenbildern) und BSE (Rückstreuelektronenbildern) am Department für Metallkunde und Werkstoffprüfung charakterisiert. Die unterschiedlichen Legierungselemente sowie Fehler im Gefüge wie nichtmetallische Einschlüsse konnten mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX)-Analyse identifiziert werden. Dafür wurde das EDX-Analysesystem INCA der Fa. OXFORD INSTRUMENTS verwendet.

### **3.7 Härtemessungen**

Härtemessungen nach Rockwell C wurden mit einem Härtemessgerät des Typs EMCO-HRC Rockwell Härteprüfautomat M4R 075 am Department für Metallkunde und Werkstoffprüfung durchgeführt. Die Härte wurde an plangeschliffenen Proben ermittelt, wobei die angegebenen Werte Mittelwerte von drei gültigen Härteeindrücken sind. Zusätzlich wurde an den HIP-Zuständen die Härte mittels HV10-Härtemessungen an Proben mit dem Härteprüfgerät EMCO-Test M4C 025 G3M der Fa. EMCO durchgeführt.

### 3.8 Schlagbiegeversuche

Die Schlagbiegeproben wurden aus den weichgeglühten HIP-Blöcken gemäß nachfolgender Zeichnung entnommen.



**Abbildung 16:** Zeichnung für die Entnahme und Fertigung der Schlagbiegeproben [42]; auf der rechten Seite ist das Endmaß für die Schlagbiegeproben dargestellt.

Gefertigt wurden die Schlagbiegeproben bei der Firma Taibinger in Kindberg. Für jede Legierung wurden 15 Proben gefertigt. Die Schlagbiegeversuche wurden an Proben im weichgeglühten Zustand und an Proben, welche bei 800 °C bzw. 750 °C für 30 min gehalten und anschließend entweder an Luft oder in Wasser abkühlt wurden, durchgeführt. Für jede Versuchsvariante standen jeweils 5 Proben zur Verfügung, um ein statistisch aussagekräftiges Ergebnis zu erhalten. Geschlagen wurden die Schlagbiegeproben bei RT mit einem Zwick-Pendelschlagwerk mit 300 J am Department für Metallkunde und Werkstoffprüfung.

### 3.9 Atomsondenuntersuchungen

Die Atomsondenuntersuchungen wurden an den bei 1190 °C für 10 min lösungsgeglühten und bei 560 °C für 3 h ausgelagerten Proben der Legierung D und M (siehe Tabelle 1) mit einer CAMECA LEAP 3000X HR 3D-Atomsonde durchgeführt. Dazu wurden zunächst Stäbchen mit 0,3x 0,3x 10 mm<sup>3</sup> mechanisch aus den ausgelagerten Proben gefertigt und die Atomsondenspitzen (APT-Spitzen) elektrolytisch poliert. Das elektrolytische Polieren wurde nach der Standard-Methode für Stahl-Werkstoffe durchgeführt [43]. Die APT-Spitzen wurden bei einer Temperatur von 60 K im Spannung-Modus mit einem Pulsanteil von 20 % der Bias-Spannung,

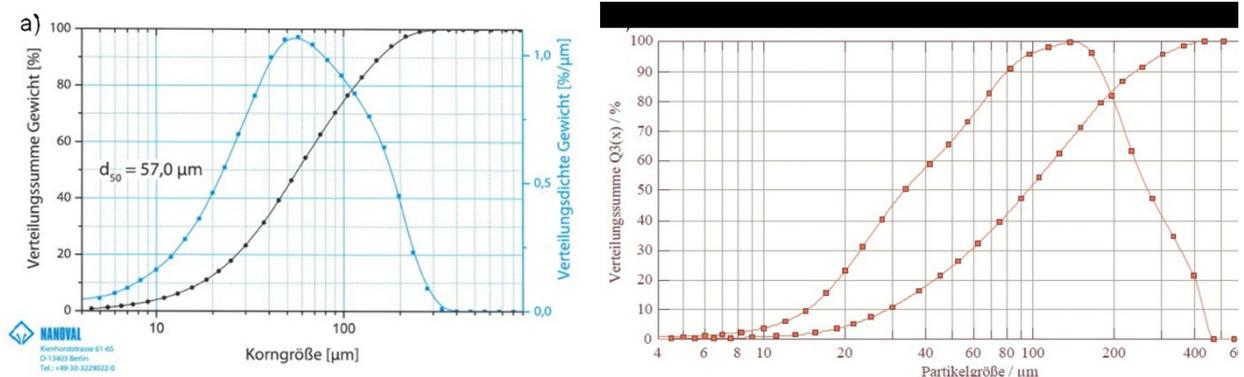
einer Evaporationsrate von 1 % und einer Pulsfrequenz von 200 kHz gemessen. Zur Rückkonstruktion sowie Auswertung wurde die Software CAMECA IVAS 3.6.6 herangezogen. Die Rückkonstruktion wurde über die gemessene Spannungskurve mit dem jeweiligen Startradius berechnet. Dazu wurde Fe als Hauptelement mit einem Evaporationsfeld von 33 V/nm und einem k-Faktor von 3,3 definiert [44]. Zur Visualisierung der Daten wurden 2D- und 3D-Elementdarstellungen, Iso-konzentrationsflächen (IKF) und 1D-Konzentrationsprofile dargestellt [45]. Für die Analyse der sekundären  $\mu$ -Phasenausscheidungen wurden IKFs mit einem Mo-Wert von 20 at% gewählt. Im Fall der Cu-Ausscheidungen wurde ein Cu-Wert von 10 at% festgelegt. Aufgrund der zweiphasigen Ausscheidungsstruktur der D-Variante, wurden 1D-Konzentrationsprofile zur chemischen Analyse der Ausscheidungen verwendet. Die  $\mu$ -Phasenausscheidungen der M-Variante wurden mittels Proxigramm [45] auf deren chemische Zusammensetzung analysiert.

## 4 Ergebnisse

Im Nachstehenden werden die Ergebnisse der Pulverherstellung, des HIP-Prozesses, der Weichglühung sowie der Einfluss der Unordnungswärmebehandlungen und der abschließenden Auslagerungsprozesse dargestellt.

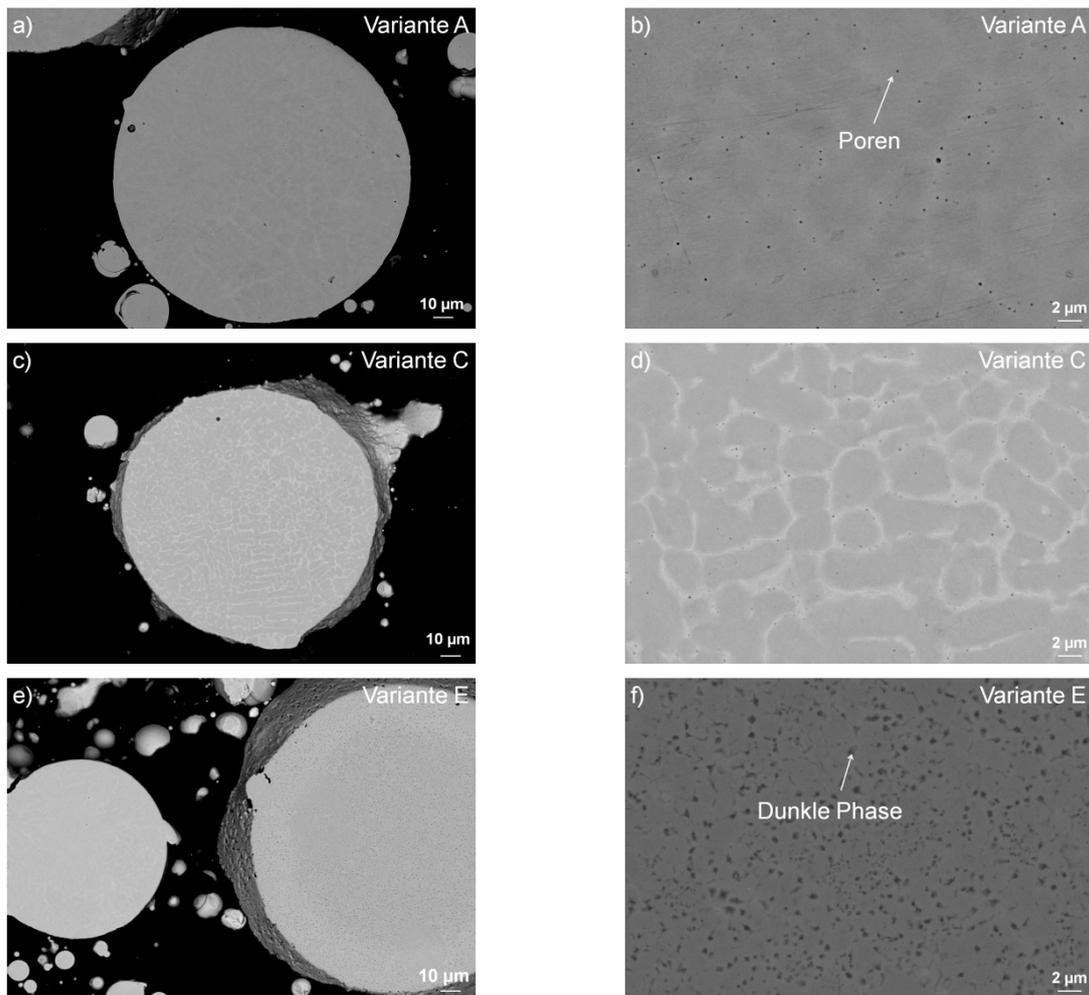
### 4.1 Pulverkorngrößenverteilung

Um die Auswirkung der unterschiedlichen Pulververdüungsverfahren der Fa. BUPT und der Fa. Nanoval auf die Pulverkorngröße zu veranschaulichen, werden in Abbildung 17 die Dichteverteilungen der Pulverkorngröße der Variante A und der Variante M gegenübergestellt.



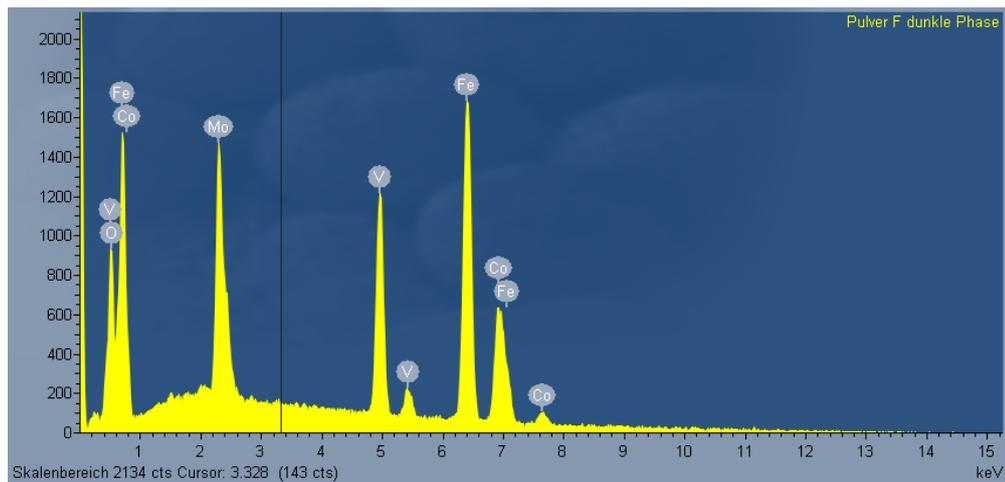
**Abbildung 17:** a) Pulverkorngrößenverteilung der Variante A; b) Pulverkorngrößenverteilung der Variante M.

Während die Legierung A in Abbildung 17 a) eine monomodale Verteilung mit einem Maximum bei 40 µm aufweist, findet man bei Legierung M in Abbildung 17 b) das Maximum bei 120 µm. Die Legierungen B, C, D, E und F weisen eine ähnliche monomodale Pulvergrößenverteilung wie die Variante A auf. Um die Pulverteilchen detailliert zu charakterisieren, wurden Schliche der Pulver angefertigt, wie in Abbildung 18 abgebildet.



**Abbildung 18:** a) REM-Aufnahme im BSE-Modus eines Pulverteilchens der Variante A; b) Vergrößerte Darstellung des Pulverteilchens der Variante A c) REM-Aufnahme im BSE-Modus eines Pulverteilchens der Variante C; d) Vergrößerte Darstellung des Pulverteilchens der Variante C; e) REM-Aufnahme im BSE-Modus eines Pulverteilchens der Variante E; f) Vergrößerte Darstellung des Pulverteilchens der Variante E.

Abbildungen 18 a) und b) zeigen Pulverschliffe der Variante A. Diese beiden Abbildungen stehen stellvertretend für die Legierungen B, D, F und M, da diese Legierungen das gleiche Pulvergefüge wie die Variante A aufweisen. Es kann aus den Abbildungen 18 a) und b) entnommen werden, dass das Gefüge sehr homogen aus einem FeCoMo-Mischkristall aufgebaut ist. Jedoch können Bereiche mit hellerem Kontrast beobachtet werden, welche eine hohe Konzentration an Mo aufweisen. Dies konnte mittels EDX bestätigt werden. Zusätzlich konnten Poren in den Pulverteilchen gefunden werden. In Abbildung 18 d) kann man deutlich erkennen, dass hier der Mo-reiche Bereich noch wesentlich deutlicher zum Vorschein kommt, verglichen zur Variante A. Bei der Variante E findet man im Pulverteilchen vermehrt dunkle Bereiche. Diese Bereiche wurden mit Hilfe des EDX genauer charakterisiert. Das EDX-Spektrum dieser Bereiche ist in Abbildung 19 dargestellt.



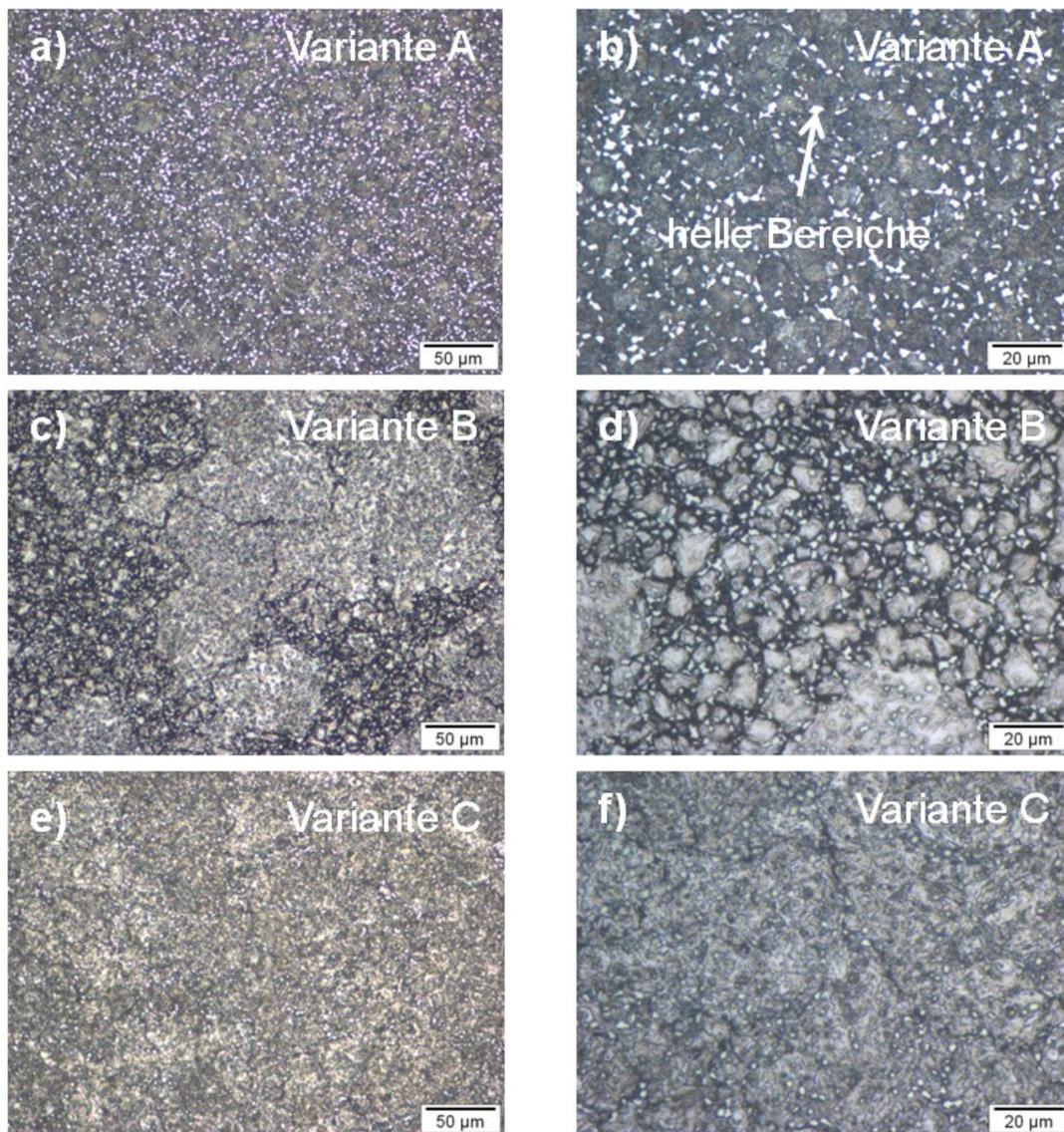
**Abbildung 19:** EDX für die dunkle Phase der Variante E in Abbildung 18 f).

In Abbildung 19 ist das Spektrum der EDX-Analyse für die dunkle Phase im Pulverteilchen in der Legierung E in Abbildung 18 f) dargestellt. Im Vergleich zur Matrix enthält die dunkle Phase einen hohen Anteil an V und O<sub>2</sub>. Daher wird das Vorhandensein von V-Oxiden vermutet.

## 4.2 HIP-Ausgangsgefüge

Der HIP-Zustand der jeweiligen Legierungen wurde mittels LIM1 und REM an Proben, die aus den geHIPten Kapseln entnommen wurden, charakterisiert.

In Abbildung 20 sind die LIM1-Bilder der Legierungen A, B und C dargestellt.

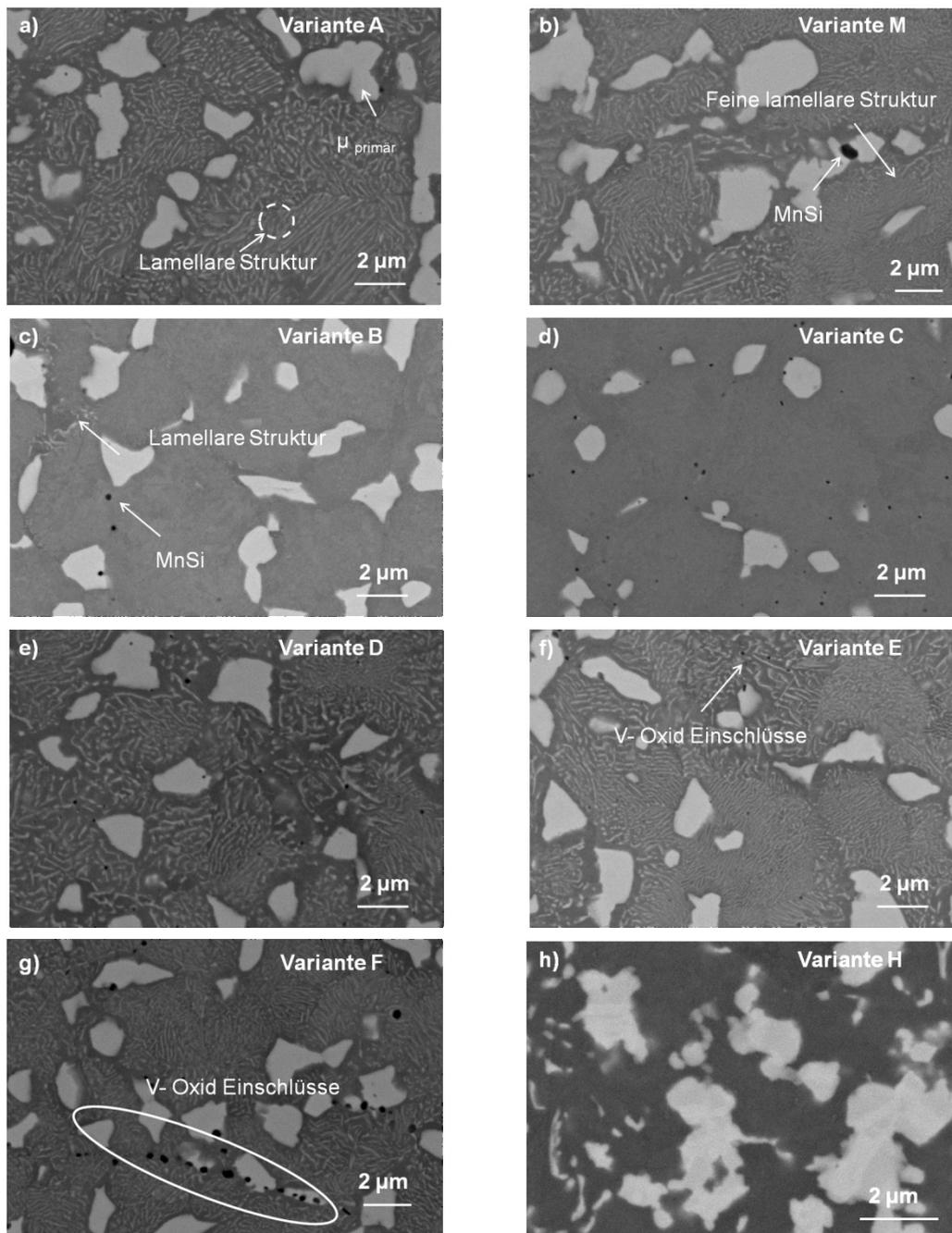


**Abbildung 20:** a) und b) LIMI-Aufnahmen der Legierung A; c) und d) LIMI-Aufnahmen der Legierung B; e) und f) LIMI-Aufnahmen der Legierung C.

Die Gefügaufnahmen in Abbildung 20 zeigen, dass durch den HIP-Prozess ein dichtes und porenfreies Gefüge hergestellt werden konnte. Die Abbildungen 20 a) und b) zeigen das HIP-Gefüge im LIMI der Legierung A. Da die Legierungen D, E, F und M dasselbe Gefüge aufweisen, werden die Gefügebilder nicht gesondert angeführt. Es können in Abbildung 20 b) helle Gefügebestandteile mit einer Größe von 1-2 µm beobachtet werden. Da sich diese Teilchen nicht durch die W2-Ätzung farblich verändert haben, wird vermutet, dass es um µ-Phasenpartikel handelt. Diese Partikel sind homogen in der Matrix verteilt. Die Legierungen B und C in den Abbildungen c-f) weichen von dem Gefüge der Legierungen A, D, E, F und M ab. Die Variante B in den Abbildungen 20 c) und d) weist kein homogenes Gefüge auf und es gibt Bereiche, die durch die Ätzung stärker angegriffen werden. Dieses Phänomen

lässt sich auch bei der Variante C in den Abbildungen 20 e) und f) erkennen. Jedoch sind die Inhomogenitäten im Vergleich zur Variante B begrenzt.

Durch die REM-Untersuchungen konnte die mikrostrukturelle Ausbildung der Legierungen genauer beurteilt werden. In Abbildung 21 sind die Gefügebilder der jeweiligen Legierungen im HIP-Zustand dargestellt.



**Abbildung 21:** REM-Aufnahme im BSE-Modus des HIP-Zustandes der einzelnen Legierungsvarianten. a) Standardlegierung A von Nanoval; b) Standardlegierung M von BEG; c) Mn-legierte Variante B; d) Ni-legierte Variante C; e) Cu-legierte Variante D; f) (V + Nb)-legierte Variante E; g) (V + B)-legierte Variante F; h) HIP-Block von BEG.

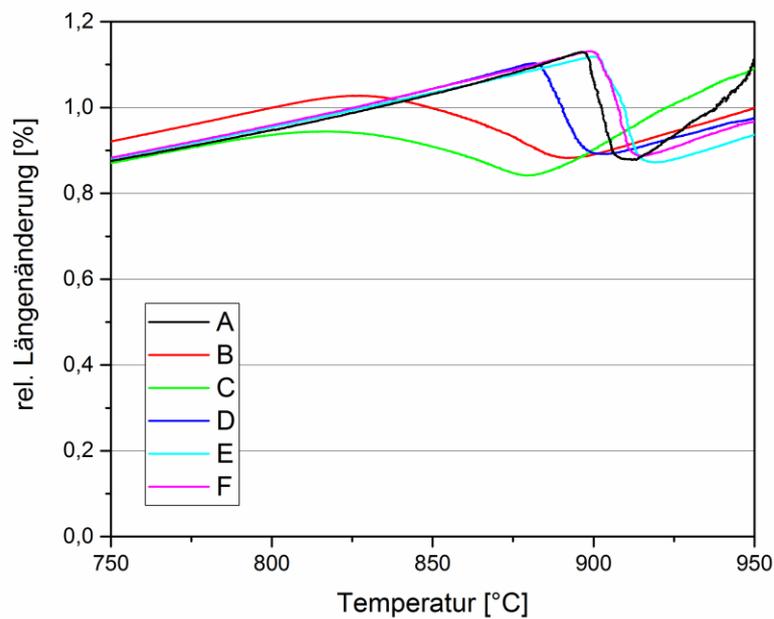
In den Abbildungen 21 a) und b) ist ersichtlich, dass beide Legierungen A und M ein dichtes Gefüge aufweisen. Die Legierungen A und M weisen einen  $\mu$ -Phasenanteil von  $\sim 8$  vol% auf. Die  $\mu$ -Phasenpartikel besitzen bereits eine Größe von 1-4  $\mu\text{m}$ . Diese  $\mu$ -Phasenpartikel findet man häufig an Korngrenzen oder sie sind in der lamellar-ausgebildeten Matrix, bestehend aus  $\mu$ -Phase und FeCo-Matrix, eingebettet. Diese lamellare Struktur ist in der Legierung M in Abbildung 21 b) feiner ausgebildet. Auch lassen sich MnSi-Einschlüsse sowie Mikroporen bei beiden Legierungen A und M erkennen. Ob es sich bei den Einschlüssen um MnS handelt, konnte mittels EDX nicht genau bestimmt werden, da der Mo- $K_{\alpha}$ -Peak mit den S- $K_{\alpha}$ -Peak im EDX-Spektrum überlagert ist.

In den Abbildung 21 c) und d) ist die Mikrostruktur der Legierung B (Mn-legiert) und C (Ni-legiert) dargestellt. Man findet bei der Variante B geringere Anteile an lamellarer  $\mu$ -Phase, welche bei der Variante C nicht mehr erkennbar sind. Durch EDX-Analysen konnte Mn und Ni in der Matrix sowie auch in der  $\mu$ -Phase nachgewiesen werden. Der „primäre“  $\mu$ -Phasenanteil der Legierung C ist mit  $\sim 10$  vol% geringer als jener von B mit  $\sim 15$  vol%. Auch die Größe und Anzahl der Einschlüsse ist bei der Mn-legierten Variante höher im Vergleich zu den Legierungen A und C.

Die Abbildungen e-g) stellen die Legierungen D (Cu-legiert), E (V- und Nb-legiert) und F (V- und B-legiert) gegenüber. Alle drei Legierungsvarianten weisen eine Gefügeausbildung, welche den Standardlegierungen A und M entspricht, auf. Bei der Variante F konnte mit EDX nachgewiesen werden, dass sich B und V perlenkettenartig an den ehemaligen Pulverkorn Grenzen als oxidische Einschlüsse anordnen. Diese oxidischen Einschlüsse findet man ebenfalls bei der Variante E. Abbildung 21 h) zeigt die Variante H, bei welcher keine lamellare Struktur zu erkennen ist.

#### **4.2.1 Bestimmung der $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -Umwandlungstemperatur**

Diese Versuche wurden durchgeführt, um die  $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -Umwandlungstemperatur der jeweiligen Legierung zu bestimmen, damit die Weichglühexperimente an das jeweilige Legierungssystem individuell angepasst werden können. Das  $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -Umwandlungsverhalten mit einem kontinuierlichen Aufheizvorgang im Temperaturbereich von 700 °C bis 950 °C ist in Abbildung 22 veranschaulicht.



**Abbildung 22:** Längenänderungsverhalten aller Legierungen für den Bereich der  $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -Umwandlungstemperaturen. Die Temperaturen in Tabelle 7 wurden mit Hilfe der Tangentenmethode [34] bestimmt.

In Abbildung 22 heben sich die Mn- und die Ni-legierte Varianten B und C von den anderen Legierungen ab. Es zeigt sich generell, dass die  $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -Umwandlungstemperaturen zu niedrigeren Temperaturen verschoben werden und dass sich die Umwandlung über einen größeren Temperaturbereich erstreckt. Die Umwandlungstemperaturen können der Tabelle 7 entnommen werden.

**Tabelle 7:**  $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -Umwandlungstemperaturen für die unterschiedlichen Legierungen.

	$A_{C1}$ [°C]	$A_{C3}$ [°C]
A	896	914
B	812	899
C	792	886
D	879	908
E	899	922
F	897	917
MC90 [43]	875	890

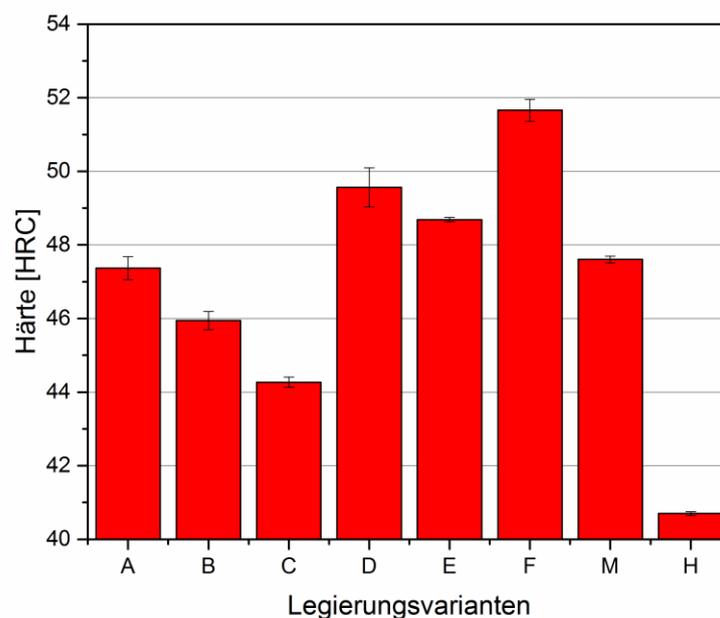
Aus Tabelle 7 ist ersichtlich, dass die Umwandlungstemperaturen  $A_{C1}$  und  $A_{C3}$  von den Varianten B mit 812 °C bis 899 °C und für die Variante C mit 792 °C bis 886 °C

im Vergleich zur Standardlegierung A mit 896 °C bis 914 °C stark herabgesetzt sind. Die Legierungsvarianten D, E und F liegen im Bezug auf die beiden Umwandlungstemperaturen  $A_{C1}$  und  $A_{C3}$  im Bereich der Standardlegierung A. Die MC90-Variante wurde aus der Literatur [46] als Referenz herangezogen, jedoch sind keine genauen Daten für die Versuchsdurchführung bekannt.

#### 4.2.2 Härte Messung HV10

Die Härtemessung an den HIP-Proben erfolgte mittels HV 10-Härtemessung, da die Proben sehr klein waren. Drei gültige Eindrücke wurden mit Gleichung (6) in HRC-Werte umgerechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 23 zusammengefasst.

$$x = 116 - \frac{1500}{\sqrt{HV}} \quad (6)$$



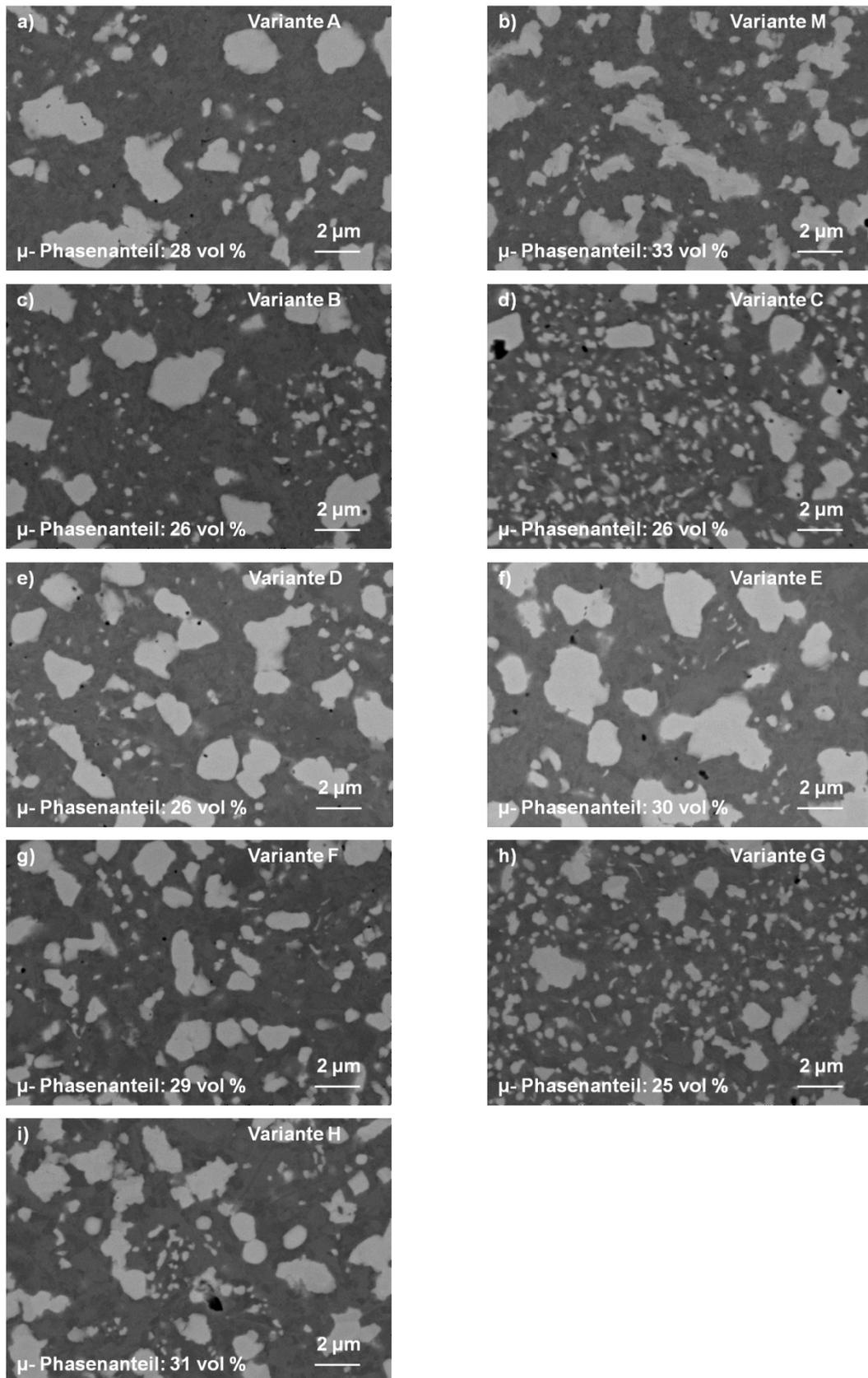
**Abbildung 23:** Berechnete HRC-Ausgangshärtewerte für die Legierungen im HIP-Zustand, gemessen an Proben mittels HV10-Messung.

Abbildung 23 veranschaulicht, dass die Legierungen B, C und H eine geringere Härte aufweisen, während D, E und F eine höhere Härte im Vergleich zu den Standardlegierungen A und M besitzen.

### **4.3 Weichglühgefüge**

Da das Weichglühgefüge ähnlich dem HIP-Gefüge eine sehr feine Mikrostruktur aufweist, werden lediglich REM-Untersuchungen durchgeführt, da die Auflösung des LIMIs nicht ausreicht um den weichgeglühten Zustand zu beurteilen.

Um sicher zu gehen, dass das weichgeglühte Gefüge über den gesamten Querschnitt des Zylinders homogen ist, wurden Schliffe aus der Zylindermitte sowie dem Zylinderrand verglichen. Durch Gefügeanalysen und Härtemessungen konnte auf ein homogenes Gefüge geschlossen werden. Die Variante G wurde als Referenz für die Weichglühung herangezogen. In den folgenden Gefügebildern in Abbildung 24 ist das weichgeglühte Gefüge der Legierungen A, B, C, D, E, F, G, H und M ersichtlich.

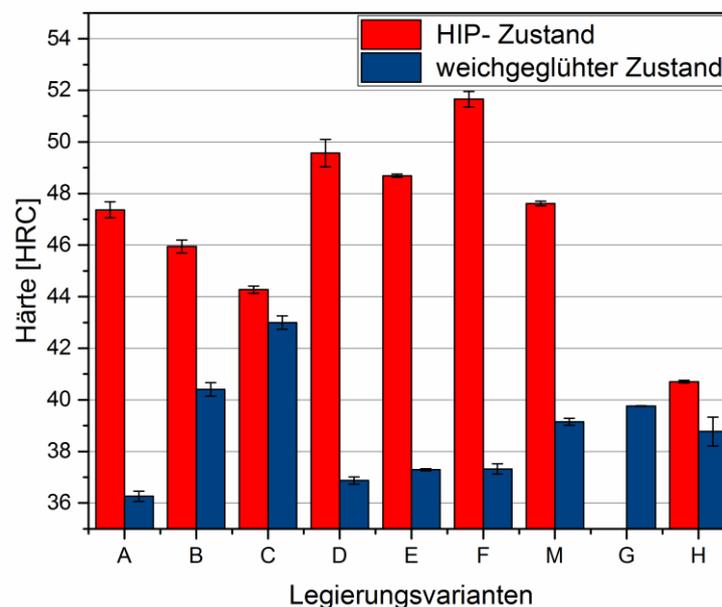


**Abbildung 24:** REM-Bilder im BSE-Modus für das Weichglühgefüge. a) Leg. A; b) Leg. M; c) Leg. B; d) Leg. C; e) Leg. D; f) Leg. E; g) Leg. F; h) umgeformte Stange G von BEG; h) HIP-Block H von BEG. Die  $\mu$ -Phasenanteile der einzelnen Legierungen sind in Volumsprozent (vol%) angegeben.

Es kann festgestellt werden, dass die durchgeführte Weichglühung zum gewünschten Effekt geführt hat. Die lamellare  $\mu$ -Phasen/Matrix Struktur wurde eliminiert und es ist zur vermehrten Bildung von 0,5-1  $\mu$ m großen  $\mu$ -Phasenpartikeln gekommen. Im Vergleich zur industriell weichgeglühten G-Variante in Abbildung 24 h) weisen die Legierungen A, B, C, D, E und M eine inhomogene Verteilung der  $\mu$ -Phasenpartikel auf. Speziell zeigen die Varianten A, B, D, E und F einen geringeren Anteil an feinen unter 1  $\mu$ m großen  $\mu$ -Phasenpartikeln. Durch EDX-Analysen konnte gezeigt werden, dass sich Ni sowie auch Mn nach der Weichglühung immer noch in der Matrix befinden und nicht in der  $\mu$ -Phase abgebunden werden. Aus Abbildung 24 geht des Weiteren hervor, dass A, M, E, F und H einen hohen  $\mu$ -Phasenanteil im Bereich von 28-33 vol% aufweisen, während dieser bei den Varianten B, C, D und G deutlich geringer (25-26 vol%) ist.

#### 4.3.1 Härtemessungen HRC

Die Härtewerte für den weichgeglühten Zustand im Vergleich zum Ausgangszustand sind in Abbildung 25 dargestellt.



**Abbildung 25:** Härte der Legierungen im HIP- und weichgeglühten Zustand.

Es ist bei den meisten Varianten eindeutig ein Einfluss der Weichglühung auf die Härte zu erkennen. Besonders ausgeprägt ist der Erweichungseffekt bei den Legierungen A, M, D, E und F, wobei es bei der Weichglühung zu einem Härteabfall von ~10 HRC kommt. Bei den Varianten B und C erhält man jedoch nur eine geringe

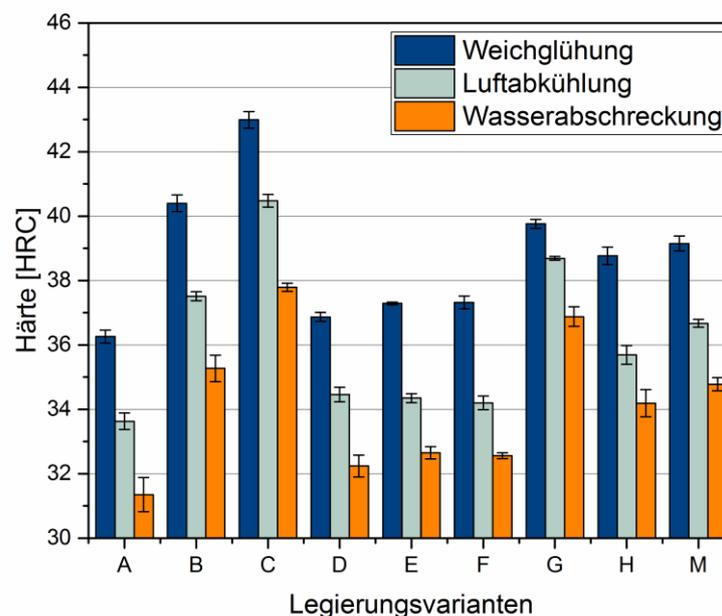
Härteabnahme auf 40-43 HRC. Die Weichglühung für die Variante H sorgt für eine sehr geringe Härteabnahme von 40,5 HRC auf 39 HRC.

## 4.4 Ordnungscharakterisierung

Um den Einfluss der Ordnungsphasenausbildung auf Härte und Duktilität charakterisieren zu können, wurden Unordnungsglühungen durchgeführt. Hierbei wurden die Proben aus dem ungeordneten Ferritgebiet unterschiedlich schnell abgeschreckt (Wasserabschreckung und Luftabkühlung).

### 4.4.1 Härtmessungen HRC

Der Einfluss der Unordnungsglühung auf die Härte der Legierungen ist in Abbildung 26 dargestellt. Zur Verdeutlichung der Härteabnahme durch die Unordnungswärmebehandlung sind die Härtewerte der Weichglühzustände als Referenz angegeben.



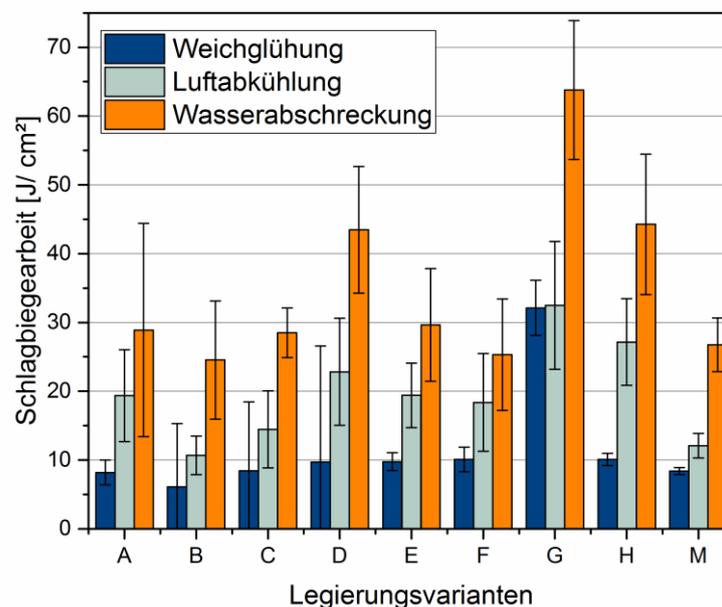
**Abbildung 26:** Härtewerte für die Unordnungsglühungen mit Wasserabschreckung bzw. Luftabkühlung. Die Referenz bildet der weichgeglühte Zustand.

In Abbildung 26 ist ersichtlich, inwieweit die Unordnungsglühung mit den unterschiedlichen Abschreckvarianten Einfluss auf die Härte nimmt. Die Härteabnahme durch die Unordnungswärmebehandlung mit der Variation der Abkühlgeschwindigkeit, Wasserabschreckung und Luftabkühlung kann bei allen Legierungen bestätigt werden. Dabei weisen die Legierungen durchgehend eine

Härteabnahme von 5 HRC vom weichgeglühten Zustand auf den wasserabgeschreckten Zustand auf. Lediglich die Legierung G zeigt eine geringere Härteabnahme mit 2 HRC von 39 HRC auf 37 HRC. Die geringsten Härtewerte durch Wasserabschreckung werden bei den Legierungen A mit 31,5 HRC sowie bei der Legierung D mit 32 HRC erreicht. Die Legierungen B und C haben zwar eine hohe Härte im weichgeglühten Zustand mit 40 bzw. 43 HRC, jedoch führt die Unordnungsglühung mit Wasserabschreckung zu einer Härteabnahme im Bereich der Basislegierung G mit 37 HRC. Auch die Luftabkühlung führt zu einer geringen Härte im Bereich von 33-35 HRC für die Legierungen A, D, E und F. Hingegen bewirkt eine Luftabkühlung für die Basislegierung G nur eine geringe Härteabnahme auf 37 HRC.

#### 4.4.2 Schlagbiegeversuch

In Abbildung 27 ist der Einfluss der Unordnungsglühung auf die Schlagbiegearbeit der einzelnen Legierungen ersichtlich. Wieder werden hier als Referenz die Schlagbiegewerte des weichgeglühten Zustandes angeführt.



**Abbildung 27:** Schlagbiegearbeit für die Unordnungsglühungen mit Wasserabschreckung bzw. Luftabkühlung. Die Referenz bildet der weichgeglühte Zustand.

Abbildung 27 verdeutlicht, dass auch die Schlagbiegearbeit der Legierungen wesentlich durch die Unordnungswärmebehandlung beeinflusst wird. Die Unordnungsglühungen mit Wasserabschreckung führen bei allen Legierungen zu einem starken Anstieg der Schlagbiegearbeit. Die höchste Schlagbiegearbeit

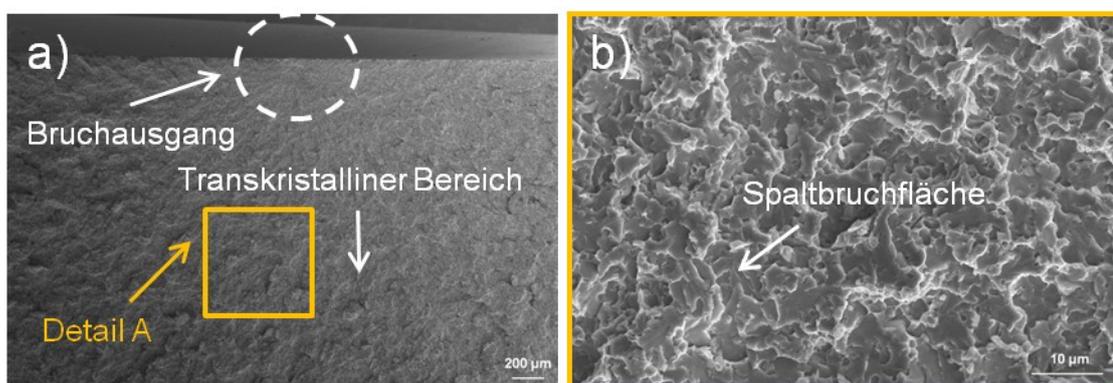
besitzen die industriell hergestellten Legierungen G und H sowie die Cu-legierte Variante D mit Werten im Bereich von 40-60 J/cm<sup>2</sup> im wasserabgeschreckten Zustand.

Im Vergleich zum weichgeglühten Zustand der Legierungen D und H mit 8 J/cm<sup>2</sup> führt die Unordnungsglühung mit Wasserabschreckung zu einer fünfmal höheren Schlagbiegearbeit. Die Legierungen A, B, C, E, F und M weisen ein gleichartiges Verhalten auf. Bei diesen Legierungen kommt es zu einer Verdreifachung der Schlagbiegearbeit auf 25-30 J/cm<sup>2</sup> durch die Unordnungsglühung mit Wasserabschreckung und zu einer Verdoppelung der Schlagbiegearbeit mittels Luftabkühlung im Vergleich zum weichgeglühten Zustand mit 8-10 J/cm<sup>2</sup>.

Die Variante G zeigt keinen Anstieg in der Schlagbiegearbeit durch Unordnungsglühungen mit Luftabkühlung im Vergleich zum weichgeglühten Zustand mit 30 J/cm<sup>2</sup>. Um den Einfluss der Unordnungsglühung auf das Bruchverhalten unter schlagender Beanspruchung weiter charakterisieren zu können, wurden fraktographische Untersuchungen an ausgewählten Schlagbiegeproben im REM durchgeführt.

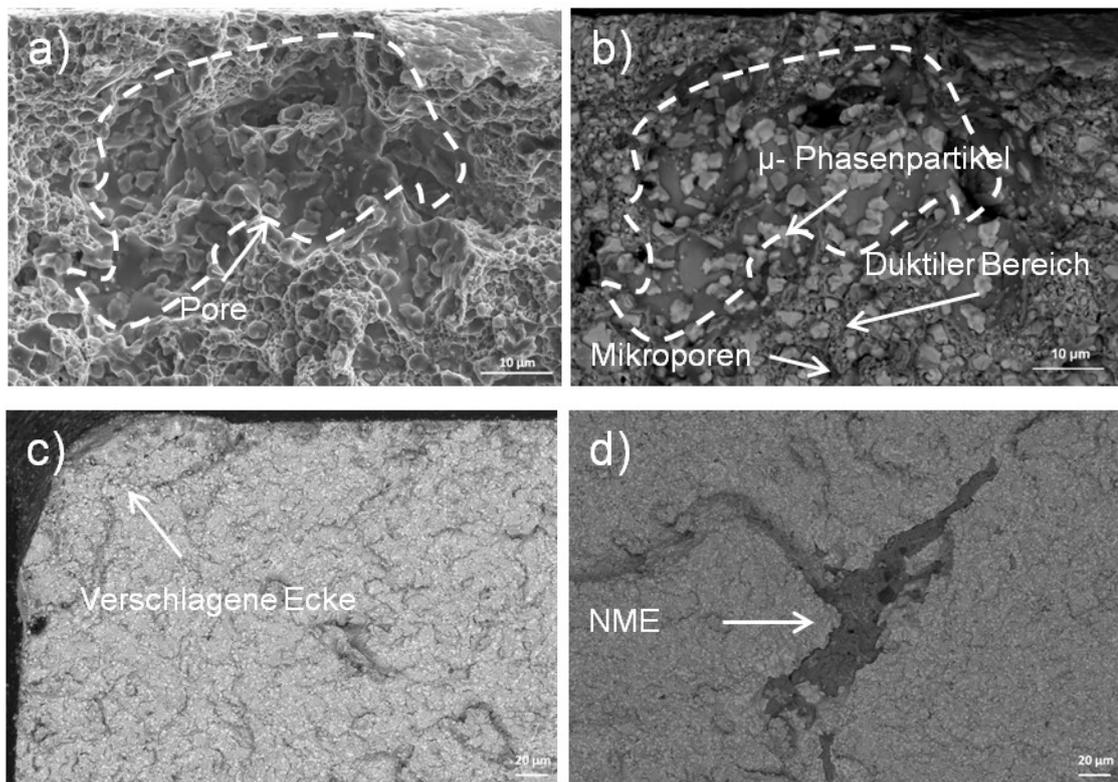
#### 4.4.3 Fraktographie

Ausgewählte Schlagbiegeproben wurden im REM analysiert, um das Bruchverhalten der Legierungen zu charakterisieren. Es konnte keine Abhängigkeit des Bruchverhaltens vom Legierungssystem gefunden werden. Jedoch hatten die Ordnungsumwandlungen einen Einfluss auf das Bruchverhalten der Schlagbiegeproben. Die Abbildungen 28 a) und b) zeigen exemplarisch für alle Schlagbiegeproben eine REM-Aufnahme im SE-Modus der Bruchfläche einer WQ-Probe der Variante A.



**Abbildung 28:** a) REM-Aufnahmen der Bruchfläche einer wasserabgeschreckten Probe der Legierung A im SE-Modus. b) Detailansicht A mit Spaltbruchflächen.

Aus den Abbildungen 28 a) und b) kann auf ein transkristallin sprödes Bruchverhalten geschlossen werden. Die für das transkristallin spröde Versagen charakteristischen Spaltbruchflächen traten an allen Schlagbiegeproben, unabhängig von der Legierungsvariante, auf. Bei allen geschlagenen Proben waren Materialdefekte wie Poren, nichtmetallische Einschlüsse und die Ecken der Schlagbiegeproben für den Bruchausgang verantwortlich. Die Materialdefekte sind in Abbildung 29 dargestellt.



**Abbildung 29:** a) REM-Aufnahme einer Pore knapp unter der Oberfläche (OF) bei der wasserabgeschreckten Variante C im SE-Modus. b) BSE-Aufnahme der Pore. c) Verschlagene Ecke der wasserabgeschreckten Variante G im SE-Modus. d) Nichtmetallischer Einschluss in der wasserabgeschreckten Variante B im BSE-Modus.

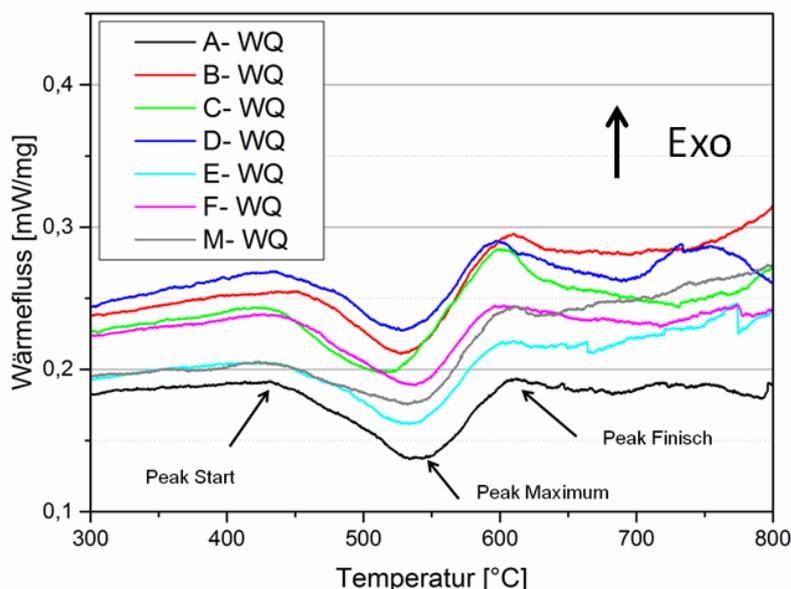
Abbildung 29 a) zeigt eine Pore, die durch den HIP-Prozess nicht vollständig geschlossen werden konnte, und somit als bruchauslösender Defekt fungiert. Am Rand der Pore lässt sich ein duktiler Bereich erkennen. Dies ist in Abbildung 29 b) sehr gut ersichtlich, da sich um die  $\mu$ -Phasenpartikel Mikroporen gebildet haben, wodurch es zum „Fließen“ der FeCo-Matrix gekommen ist. In diesen Bereichen ist ein stabiles Risswachstum vorherrschend. Diese duktilen Bereiche mit einer Breite von 20-40  $\mu\text{m}$  im Bereich des Bruchausgangs zeigen sich bei allen wasserabgeschreckten Proben, unabhängig von der Legierungsvariante. Jedoch geht dieses duktile Verhalten in einen transkristallin spröden Bruch über. Bei den luftabgekühlten sowie weichgeglühten Schlagbiegeproben sind diese duktilen

Bereiche nicht mehr vorhanden. Es zeigt sich bei diesem Wärmebehandlungszustand ein rein transkristall sprödes Bruchverhalten. In Abbildung 29 c) sieht man das Bild einer verschlagenen Ecke sowie auch nichtmetallische Einschlüsse (Abbildung 29 d)).

Besonders auffällig ist, dass mehr als die Hälfte aller Schlagbiegeproben den Bruchausgang an einer Ecke hatten. Dieses Phänomen sieht man in Abbildung 29 c). Jedoch konnten die verschlagenen Bruchoberflächen im Bereich der Ecken nicht genauer analysiert werden, da der Bruchausgang nicht ersichtlich war. Wie in Abbildung 29 d) dargestellt ist, fungieren nichtmetallische Einschlüsse wie Nitride, Mangansulfide und Oxide häufig als Rissinitiator.

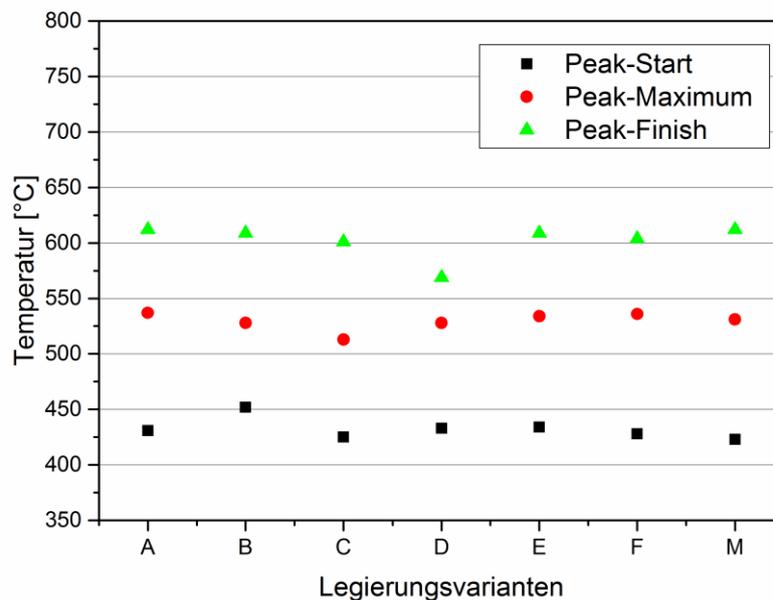
#### 4.4.4 DSC-Untersuchungen

Um zu klären, ob die Legierungsvariation zu einer Änderung der Ordnungs-Unordnungstemperatur führt, wurden kontinuierliche Aufheizexperimente mit 23 K/min durchgeführt. Die Abbildung 30 zeigt die Aufheizkurve der Legierungen A bis F im Vergleich zur Standardlegierung M im weichgeglühten Zustand.



**Abbildung 30:** DSC-Signal beim Aufheizvorgang für die verschiedenen Legierungsvarianten. Die drei Pfeile markieren die Bereiche für den Start, das Maximum und das Ende der Ordnungsphasenumwandlung. WQ steht für „water quenched“.

In Abbildung 30 wurden drei Bereiche markiert, welche den Start, das Peak-Maximum sowie das Ende der Ordnungsumwandlung definieren. Um diese Ergebnisse besser vergleichen zu können, sind diese Temperaturen in Abbildung 31 gesondert dargestellt.



**Abbildung 31:** Gegenüberstellung der Werte für Peak- Start, Maximum und Finish Temperatur der einzelnen Legierungen.

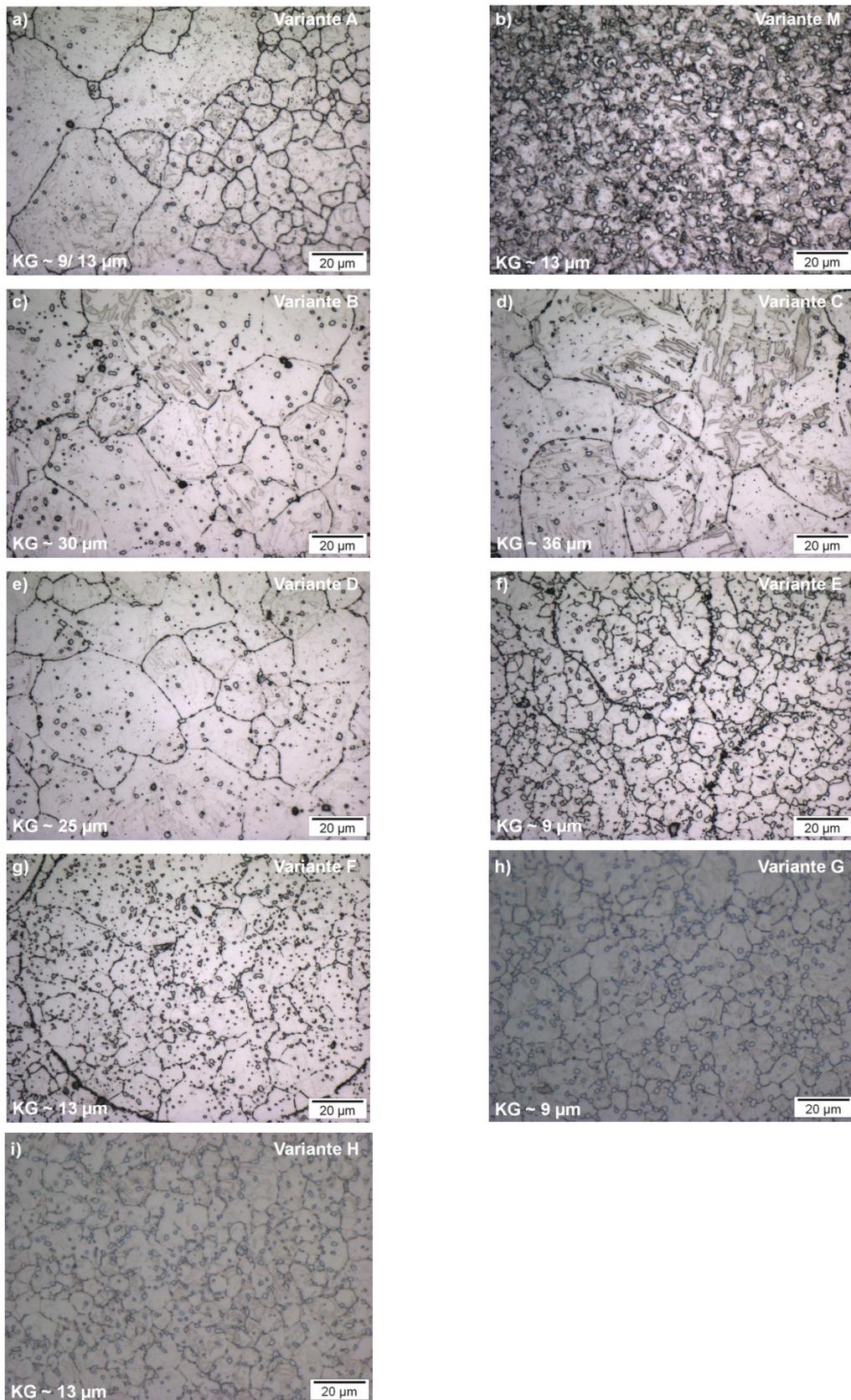
In Abbildung 31 ist ersichtlich, dass der Startpeak für die Ordnungsphasenumwandlung bei allen Legierungen im Bereich von 430 °C liegt. Nur bei der Mn-legierten Variante B ist der Startpeak um 20 °C höher. Das Maximum befindet sich bei allen Varianten im Bereich von 520 °C bis 540 °C. Interessant ist jedoch die Cu-legierte Variante D, bei der die Endtemperatur der Ordnungsumwandlung um 50 °C tiefer, also bei 560 °C liegt.

## 4.5 Lösungsglühung

Damit der Einfluss der Legierungselemente auf das Aushärtungsverhalten analysiert werden kann, wurden die Legierungen lösungsgeglüht und anschließend isotherm für 3 h ausgelagert. Die Lösungsglühung wurde bei 1190 °C für 10 min durchgeführt.

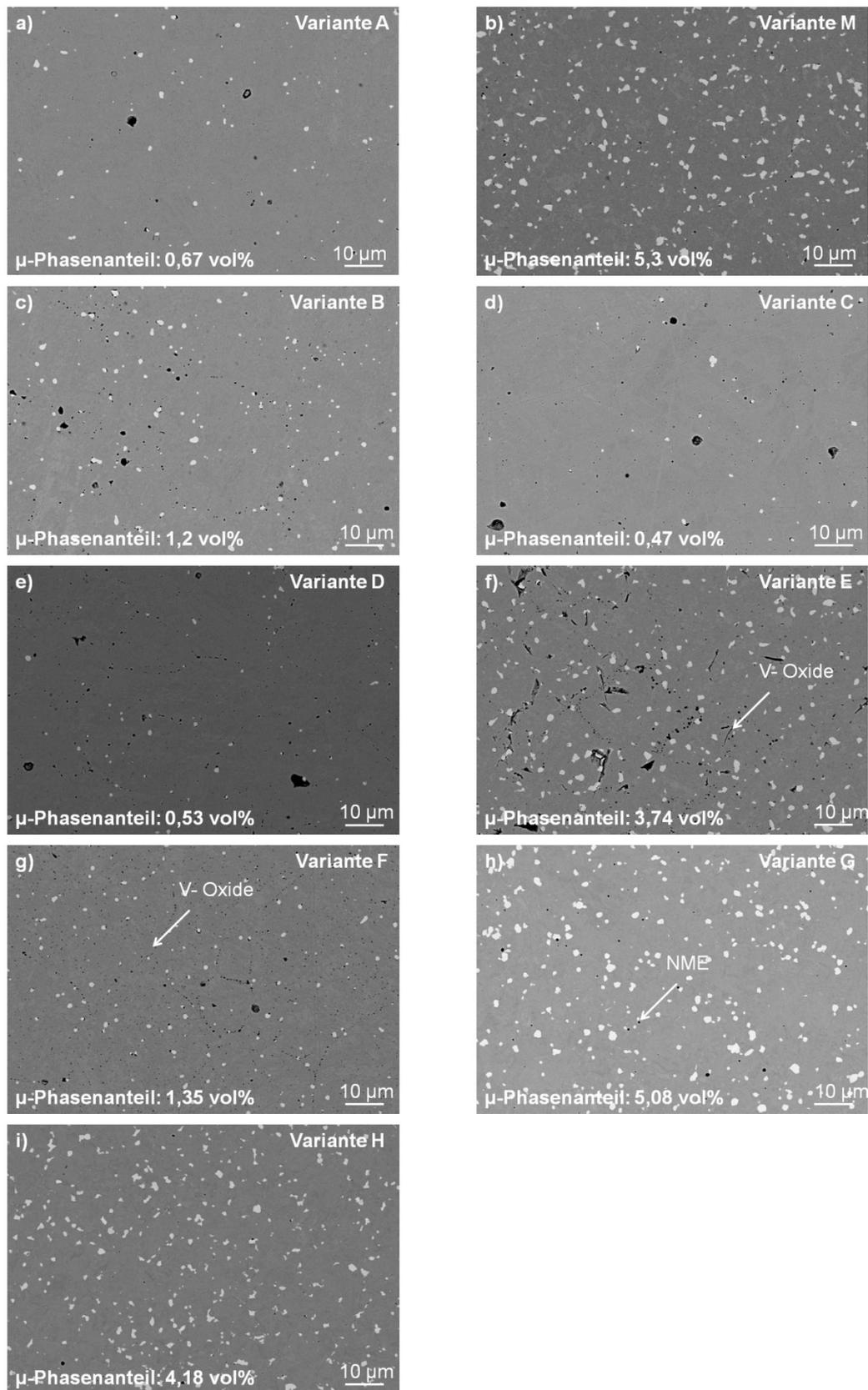
### 4.5.1 LIMI-Untersuchungen

Das Gefüge sowie die Korngröße der lösungsgeglühten Legierungen wurden im LIMI charakterisiert. Die Korngröße wurde mit der ASTM-Richtreihe [39] bestimmt. Die Abbildung 32 zeigt die LIMI-Aufnahmen der verschiedenen Legierungen, in welchen auch die Korngrößen vermerkt sind.



**Abbildung 32:** LIM-Bilder der einzelnen Legierungen im lösungsgeglühten Zustand und die jeweiligen mittleren Korngrößen der Legierungen.

Vergleicht man die beiden Standardlegierungen A und M in den Abbildungen 32 a) und b), so kann beobachtet werden, dass die Variante A eine bimodale Korngrößenverteilung mit den mittleren Korngrößen von 9  $\mu\text{m}$  und 13  $\mu\text{m}$  aufweist, während die Variante M eine monomodale Korngrößenverteilung mit einer mittleren Korngröße von 13  $\mu\text{m}$  zeigt. Die Varianten B, C und D weisen um 20  $\mu\text{m}$  größere Körner auf, als die Standardlegierung M mit 13  $\mu\text{m}$ . Bei der (V + Nb)-legierten Variante E und der (V + B)-legierten Variante F lassen sich die ehemaligen Pulverkorngrenzen erkennen. Jedoch findet man hier ebenfalls eine geringe Korngröße mit 9-13  $\mu\text{m}$ , ähnlich den BEG-Varianten M, G und H. Der verbleibende  $\mu$ -Phasenanteil wurde mittels REM-Aufnahmen ermittelt. Abbildung 33 zeigt die REM-Aufnahmen im BSE-Modus der Legierungen.

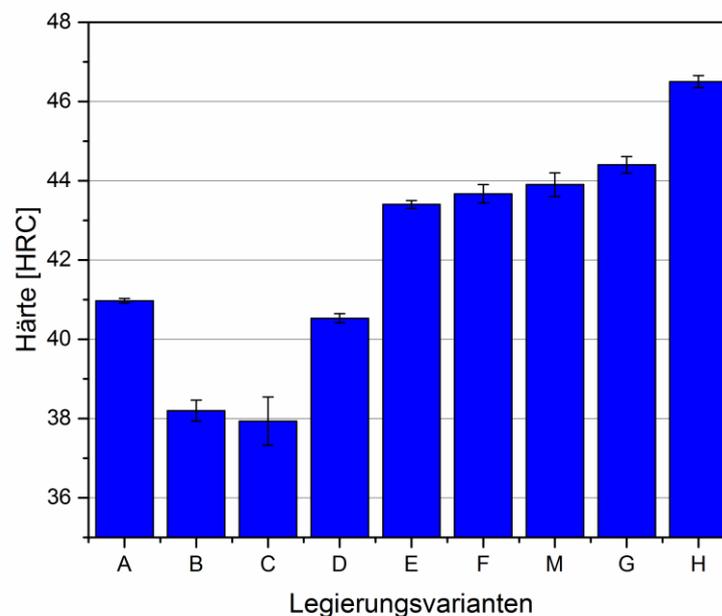


**Abbildung 33:** REM-Aufnahmen im BSE-Modus des Lösungsglühgefüges. a) Legierung A von Nanoval; b) Legierung M von BEG; c) Mn-legierte Variante B; d) Ni-legierte Variante C; e) Cu-legierte Variante D; f) (V+ Nb)-legierte Variante E; g) (V+ B)-legierte Variante F; h) umgeformte MC90-Stange G von BEG; i) HIP-Block H von BEG. Angabe des  $\mu$ -Phasenanteils der Legierungen in vol%.

Bereits bei den Varianten A und M finden sich Unterschiede im Gefüge. Die Variante M mit 5,3 vol% hat einen 8-fach höheren  $\mu$ -Phasenanteil im Vergleich zur Variante A mit 0,67 vol%. Allgemein kann gesagt werden, dass die BEG-Varianten M, G und H im Vergleich zu den Legierungen A bis F einen hohen verbleibenden  $\mu$ -Phasenanteil aufweisen. Die Varianten B und C sind dem Gefüge der Variante A sehr ähnlich, jedoch ist die Variante C diejenige, die den geringsten  $\mu$ -Phasenanteil mit 0,47 vol% aufweist. Bei der Variante E findet man einen großen Anteil an V-Oxiden sowie auch den größten Volumsanteil an  $\mu$ -Phase (3,74 vol%) bei allen Nanoval-Varianten.

#### 4.5.2 Härtemessungen HRC

Zusätzlich zu den LIM- und REM-Untersuchungen wurde die Härte der lösungsgeglühten Zustände gemessen. Die Abbildung 34 veranschaulicht die Härtewerte der Legierungen.



**Abbildung 34:** Härtewerte für die lösungsgeglühten Legierungsvarianten.

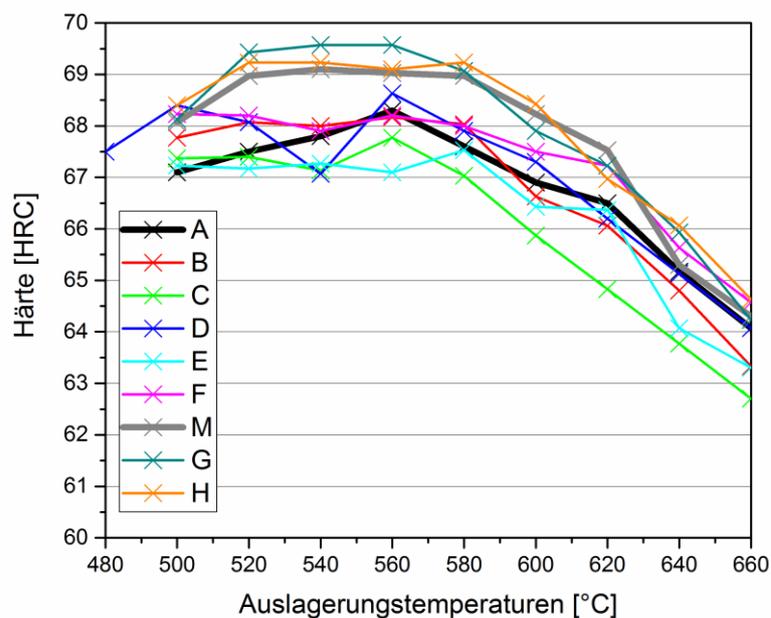
Die Varianten B und C weisen mit 38 HRC eine geringere Härte im lösungsgeglühten Zustand auf als der Rest der kleintechnisch hergestellten Legierungen mit 41-43 HRC. Den höchsten Wert mit über 46 HRC erreichte der großtechnisch hergestellte HIP-Block von BEG (Variante H).

## 4.6 Auslagern

Diese Wärmebehandlung wurde durchgeführt, um das Härtemaximum der jeweiligen Legierung zu bestimmen. Da die maximale Härte des Materials über die Ausscheidungshärtung erreicht wird, kommt es im Gefüge zu keiner Veränderung der mittels LIM1 und REM aufzulösenden Gefügebestandteile [12], weshalb das Auslagerungsverhalten mit Hilfe von Härtemessungen und zusätzlich an ausgewählten Zuständen mittels APT und DSC charakterisiert wurde.

### 4.6.1 Härte-Auslagerungsverhalten

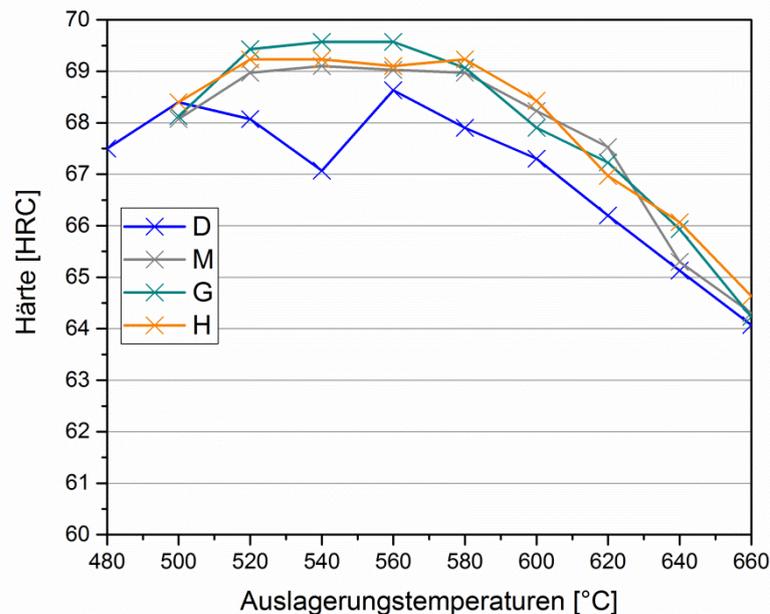
Die lösungsgeglühten Proben wurden isotherm im Temperaturbereich von 500 °C-660 °C für 3 h ausgelagert. Die Ergebnisse der HRC-Messungen sind in Abbildung 35 dargestellt.



**Abbildung 35:** Härte-Auslagerungskurven für alle untersuchten Legierungen.

Man sieht in Abbildung 35, dass die BEG-Legierungen M, G und H im Temperaturbereich von 500 °C bis 620 °C um 1 HRC höhere Härtewerte gegenüber den Nanoval-Varianten A bis F aufweisen. Um dies zu verdeutlichen, sind die beiden Standardlegierungen A und M als dickere Linien in Abbildung 35 hervorgehoben. Die Legierungen B und F weisen dabei geringfügig höhere Härtewerte als die Legierungen A, C und E auf. Besonders dabei ist, dass bereits bei niedrigen Aushärtetemperaturen von 500 °C und 520 °C die beiden Legierung B und F höhere

Härtewerte mit 68 HRC gegenüber der Standardlegierung A mit 67 HRC aufweisen. Bei allen Legierungen konnte das Härtemaximum im Bereich von 520 °C bis 580 °C gefunden werden. Über 580 °C kommt es bei allen Legierungen zu einem Härteabfall. Die Höchststärke wurde mit der Legierung G bei 560 °C mit 69,5 HRC erreicht. Jedoch weist die Legierung D ein untypisches Härte-Auslagerungsverhalten auf, weshalb die Ergebnisse dieser Legierung in Abbildung 36 nochmals im Vergleich zu den BEG-Varianten dargestellt sind.

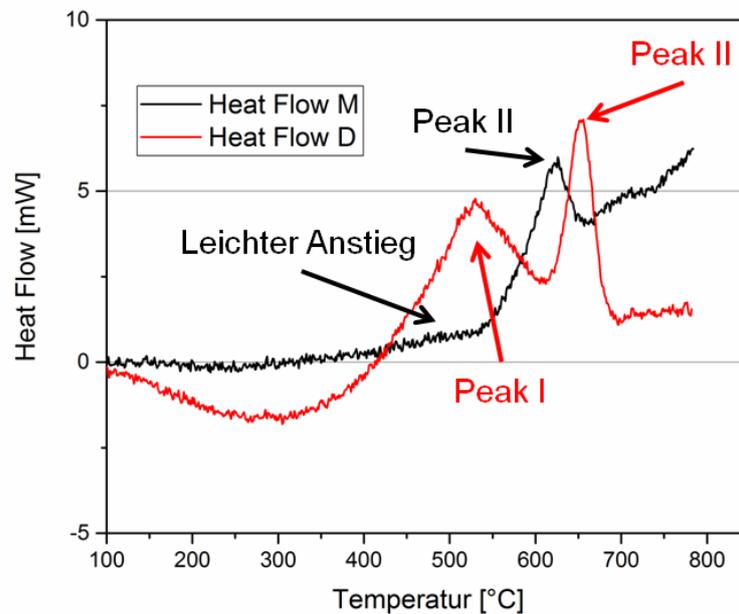


**Abbildung 36:** Härte-Auslagerungskurven für die Legierungen D, G, H und M.

Betrachtet man die Härte-Auslagerungskurve der Variante D, erkennt man zwei Bereiche, in denen die Härte Höchstwerte erreicht. Bei 500 °C besitzt die Legierung eine Härte von 68,3 HRC, fällt dann auf 67,2 HRC bei 540 °C und erreicht den höchsten Wert mit 68,6 HRC bei 560 °C. Mit höheren Auslagerungstemperaturen sinkt die Härte stetig ab und erreicht bei 660 °C Härtewerte ähnlich den BEG-Varianten M, G und H. Daher wurde das Ausscheidungsverhalten der Variante D genauer untersucht.

#### 4.6.2 DSC-Untersuchung der Legierungen M und D

Die Ergebnisse für das Ausscheidungsverhalten der Cu-legierten Variante D im Vergleich zur Standardlegierung M sind in der nachfolgenden Abbildung 37 anhand kontinuierlicher Aufheizexperimente an zuvor lösungsgeglühten Proben dargestellt.



**Abbildung 37:** DSC- Signal der Aufheizexperimente der Varianten D und M.

In Abbildung 37 sind für jede Legierung die Umwandlungspeaks markiert. Die Variante M weist einen schwach ausgeprägten Anstieg bei 450 °C und einen deutlicheren Peak bei 630 °C auf. Beim DSC-Signal der Variante D findet sich der erste Peak bei 540 °C und der zweite bei 650 °C. Jedoch zeigt sich, dass der erste Peak der Variante D im Vergleich zur Variante M wesentlich stärker ausgeprägt ist.

#### 4.6.3 Atomsondenuntersuchungen

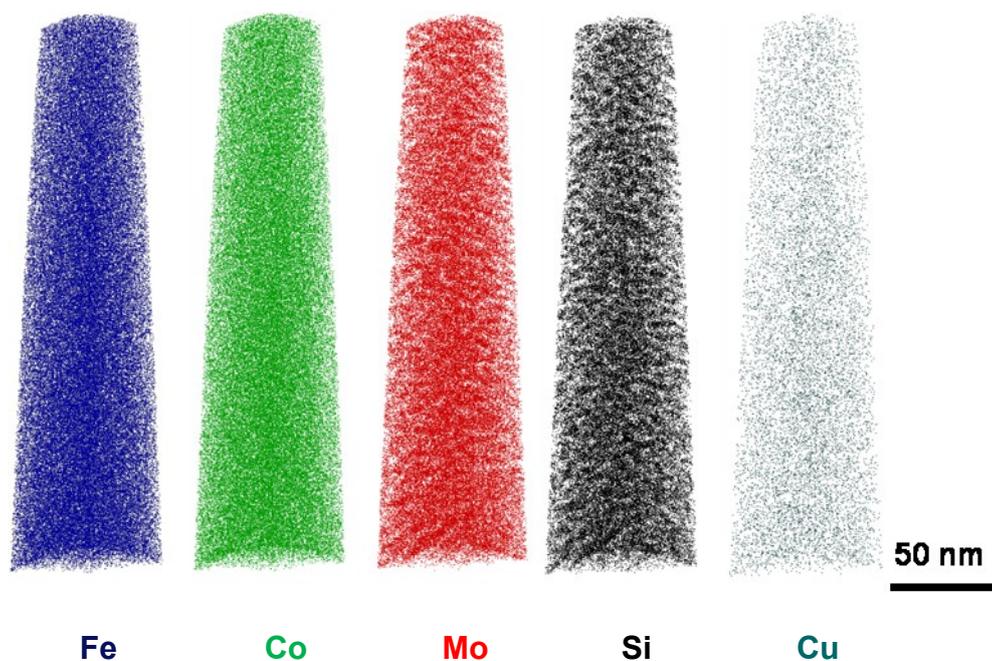
Die Charakterisierung der Ausscheidungen wurde mit Hilfe von Atomsondenmessungen an den Varianten M und D durchgeführt. In Tabelle 8 sind die chemische Zusammensetzung der Legierungen in at% und die dazugehörige Standardabweichung (Std. Abw.) dargestellt.

**Tabelle 8:** Chemische Zusammensetzung der Atomsondenspitzen in at% und deren Standardabweichung.

	Legierung M		Legierung D	
	at%	Std.Abw.	at%	Std.Abw.
<b>Fe</b>	64,463	0,009	63,091	0,019
<b>Co</b>	25,683	0,007	25,577	0,018
<b>Mo</b>	8,293	0,006	9,569	0,015
<b>Si</b>	0,868	0,008	0,001	0,002
<b>Mn</b>	0,305	0,001	0,005	0,000
<b>Cr</b>	0,116	0,002	0,057	0,004
<b>C</b>	0,092	0,001	0,006	0,001
<b>V</b>	0,046	0,000	-	-
<b>Ni</b>	0,039	0,001	0,029	0,002
<b>N</b>	0,036	0,007	0,016	0,001
<b>Cu</b>	0,031	0,003	1,636	0,009
<b>W</b>	0,016	0,000	-	-
<b>P</b>	0,008	0,000	0,007	0,001
<b>S</b>	0,003	0,000	0,004	0,000

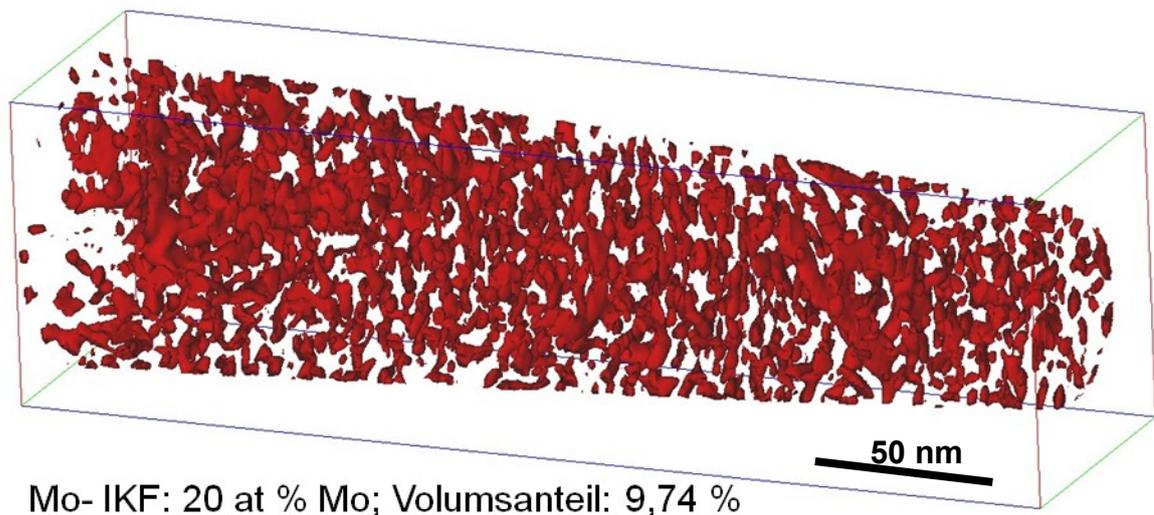
In Tabelle 8 ist ersichtlich, dass die M-Variante deutlich höhere Si, Mn, Cr, C und V-Werte im Vergleich zur Cu-legierten Variante D aufweist. Des Weiteren ist in der Legierung D ein höherer Mo-Anteil mit 9,6 at % im Gegensatz zur Legierung M mit 8,3 at % zu finden.

In Abbildung 38 sind die 2D-Elementverteilungen der gemessenen APT-Spitze der ausgehärteten Variante M dargestellt.



**Abbildung 38:** 2D-Elementverteilung der Elemente Fe, Co, Mo, Si und Cu in der Variante M. Gemessene Atome: 41,2 Millionen.

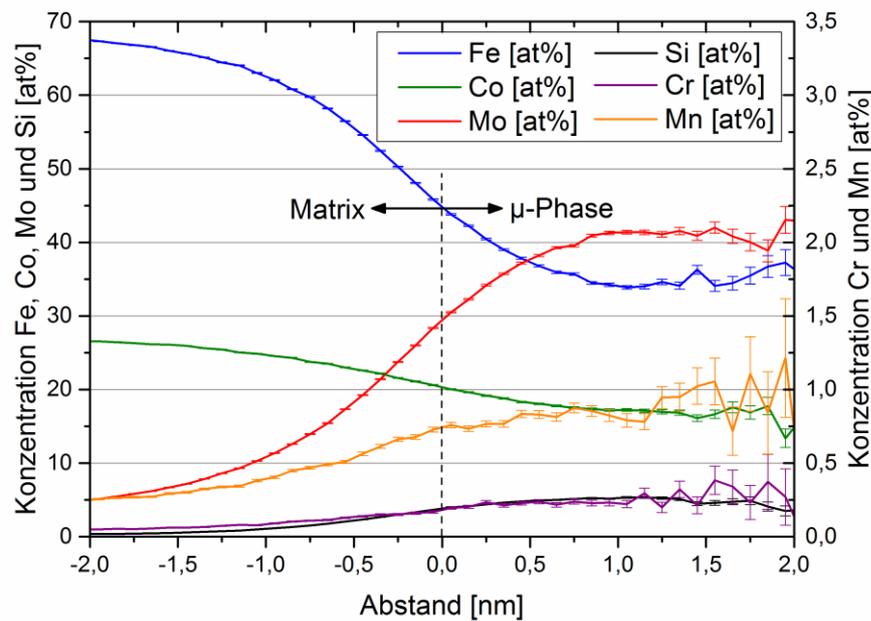
Aus Abbildung 38 geht hervor, dass die Elemente Fe und Co gleichmäßig verteilt vorliegen. Die Elemente Mo und Si weisen Bereiche auf, in welchen die Elementkonzentration erhöht ist. Diese könnte auf Ausscheidungen hinweisen. Die Cu-Atome liegen in dieser Legierung ähnlich den restlichen enthaltenen Elementen gleichverteilt vor. In Abbildung 39 findet man die 3D-Darstellung der APT-Messung für die ausscheidungsgehärtete Variante M.



**Abbildung 39:** M-Variante mit 20 at% Mo-Isokonzentrationsflächen und  $\mu$ -Phasenausscheidungen.

In Abbildung 39 lassen sich die Ausscheidungen der M-Variante durch die 20 at% Mo Isokonzentrationsflächen (IKF) sehr gut erkennen. Die Ausscheidungen weisen eine schwammartige Form auf und sind oftmals miteinander vernetzt bzw. verbunden. Es konnte ein Volumenanteil von 9,74 at% bestimmt werden.

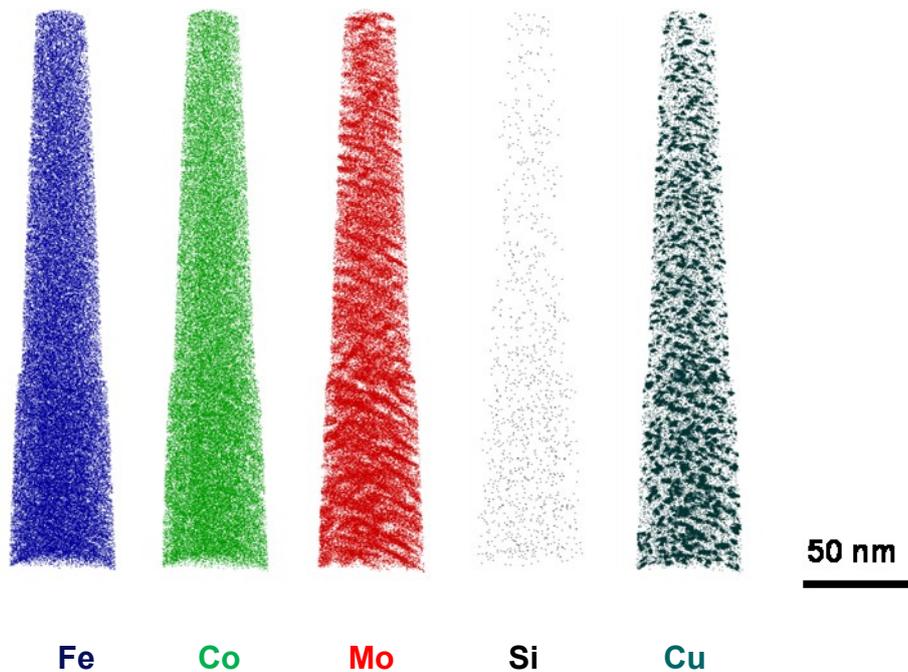
Die Mo-reichen Ausscheidungen der M-Variante wurden mittels Proxigramm [45] auf deren chemische Zusammensetzung analysiert. Das Ergebnis ist in Abbildung 40 dargestellt.



**Abbildung 40:** Die Konzentrationen von Fe, Co, Mo, Si, Cr und Mn in at% wurden über den Abstand in nm aufgetragen. In diesem Diagramm sieht man den Übergang von der Matrix in die  $\mu$ -Phasenausscheidung der Variante M.

Die Abbildung 40 zeigt den Übergang von der Matrix in die Mo-reiche Ausscheidung der Variante M. Hierbei lässt sich deutlich erkennen, dass es beim Übergang in die  $\mu$ -Phase zu einem Anstieg von Mo, Mn, Cr und Si kommt, während der Anteil an Fe und Co geringer wird. Somit kann angemerkt werden, dass Mn, Cr sowie auch Si sich vermehrt in der Mo-reichen Phase einlagern. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung der Mo-reichen Ausscheidung kann auf eine  $(\text{Fe,Co})_7\text{Mo}_6$  geschlossen werden. Aus der chemischen Zusammensetzung wurde ein Verhältnis der Stöchiometrie von  $(\text{Fe,Co})_{7,4}\text{Mo}_{5,8}$  berechnet.

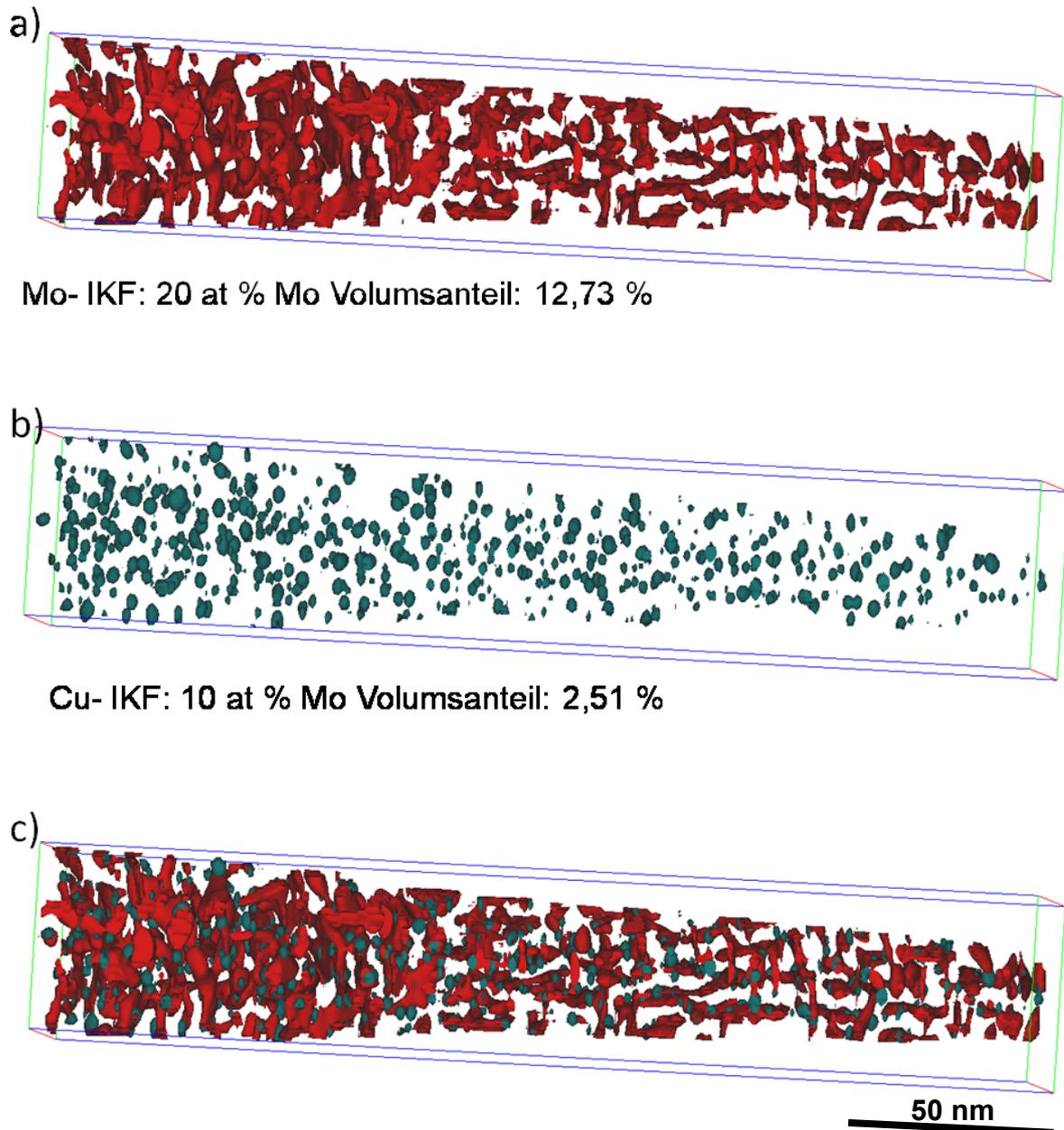
Im Vergleich zu Abbildung 38 findet man in Abbildung 41 die 2D-Elementverteilung für die Cu-legierte Variante D.



**Abbildung 41:** 2D-Elementverteilung der Elemente Fe, Co, Mo, Si und Cu in der Variante M.  
Gemessene Atome: 11,5 Millionen.

Fe und Co liegen in Abbildung 41 gleichverteilt vor. Beim Element Mo sind wieder Bereiche erkennbar, welche eine erhöhte Konzentration aufweisen. Somit kann auch hier wieder auf Ausscheidungen rückgeschlossen werden. Zusätzlich lässt sich bei den Bereichen mit erhöhter Mo-Konzentration eine Orientierungsabhängigkeit deutlich beobachten, da die Mo-reichen Bereiche parallel zueinander ausgerichtet sind. Si weist keine bevorzugte Segregation in Bereichen erhöhter Mo-Konzentration auf. Betrachtet man die Cu-Atome, dann lassen sich ebenfalls eindeutig Bereiche erhöhter Cu-Konzentration finden, die auf kugelförmige Cu-Ausscheidungen hindeuten.

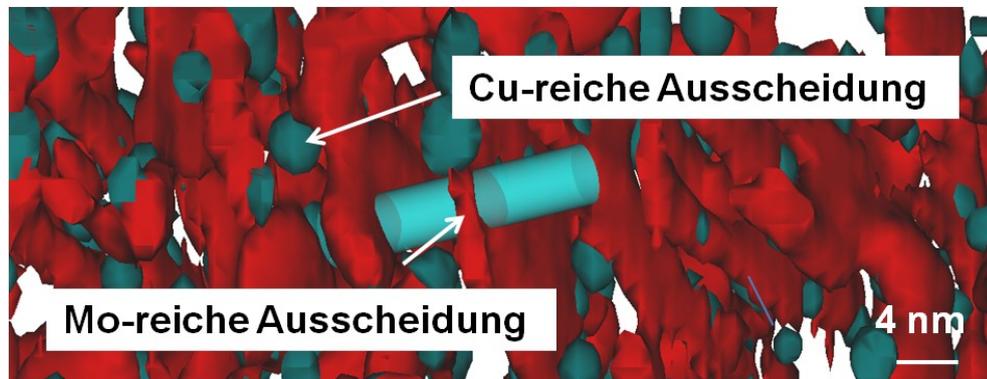
Um nun die Ausscheidungen detailliert charakterisieren zu können, wurde eine 3D-Darstellung durch IKF für die Bereiche erhöhter Mo- bzw. Cu-Konzentrationen gewählt. In Abbildung 42 ist die 3D-Darstellung der Ausscheidungen durch IKF für Mo und Cu der Variante D dargestellt.



**Abbildung 42:** 3D-Darstellung der Ausscheidungen in der Variante D durch Isosurface-Flächen. a) 20 at% Mo-Isokonzentrationsflächen; b) 10 at% Cu-Isokonzentrationsflächen; c) kombinierte Darstellung aller Ausscheidungen.

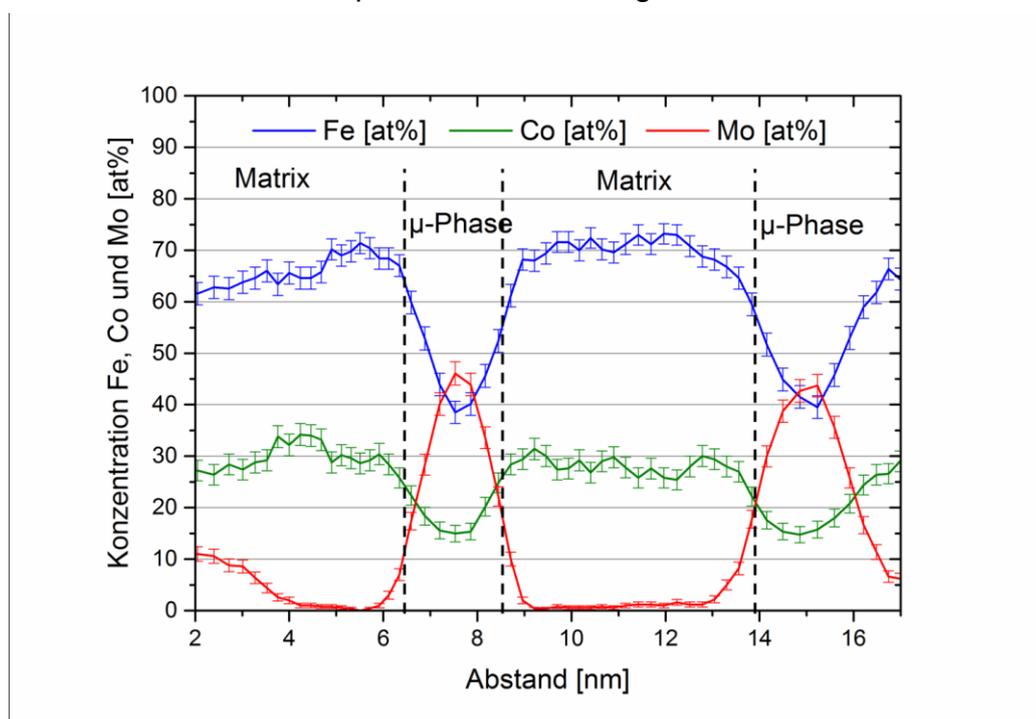
Auch hier kann man die Mo-reichen Ausscheidungen der Variante D sehen. Es ist eine Orientierungsabhängigkeit der Mo-reichen Ausscheidung deutlich ersichtlich. Die Ausscheidungen sind nahezu perfekt unter  $90^\circ$  zueinander ausgerichtet. Dabei sind die Mo-reichen Ausscheidungen stäbchenförmig ausgebildet. Die Variante D bildet zusätzlich zur Mo-reichen Ausscheidung Kupferausscheidungen, welche in Abbildung 42 b) dargestellt sind. Diese besitzen eine kugelige Form mit einer Größe von 2-4 nm. In Abbildung 42 c) ist das gesamte Ausscheidungsprofil der Cu-legierten

Variante D dargestellt. Aufgrund der 2-phasigen Ausscheidungsstruktur der D-Variante wurden 1D-Konzentrationsprofile zur chemischen Analyse der Ausscheidungen verwendet. In Abbildung 43 sieht man einen Ausschnitt der APT-Spitze.



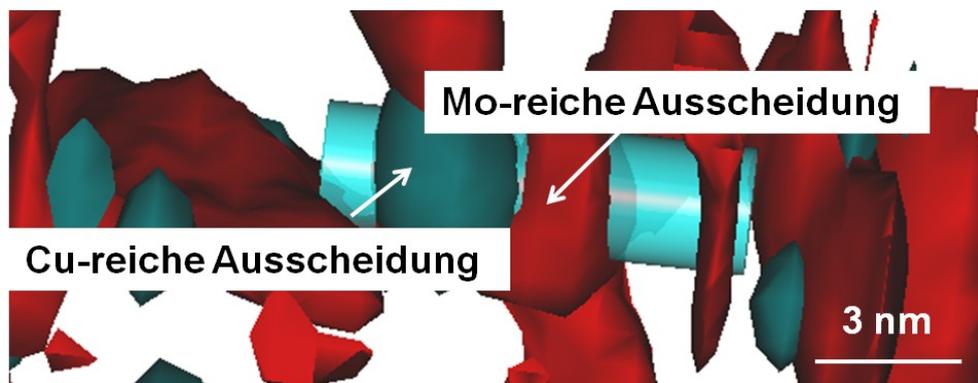
**Abbildung 43:** Ausschnitt der Cu-Spitze mit einem blauen Zylinder, der den Bereich für die Konzentrationsmessungen in Abbildung 44 zeigt. Die Abmessungen des Zylinders sind  $\varnothing 4 \times 20$  nm.

Entlang der Zylinderachse befinden sich die Bereiche Matrix, Mo-reiche Phase, Matrix. Das 1D-Konzentrationsprofil ist in Abbildung 44 zu sehen.



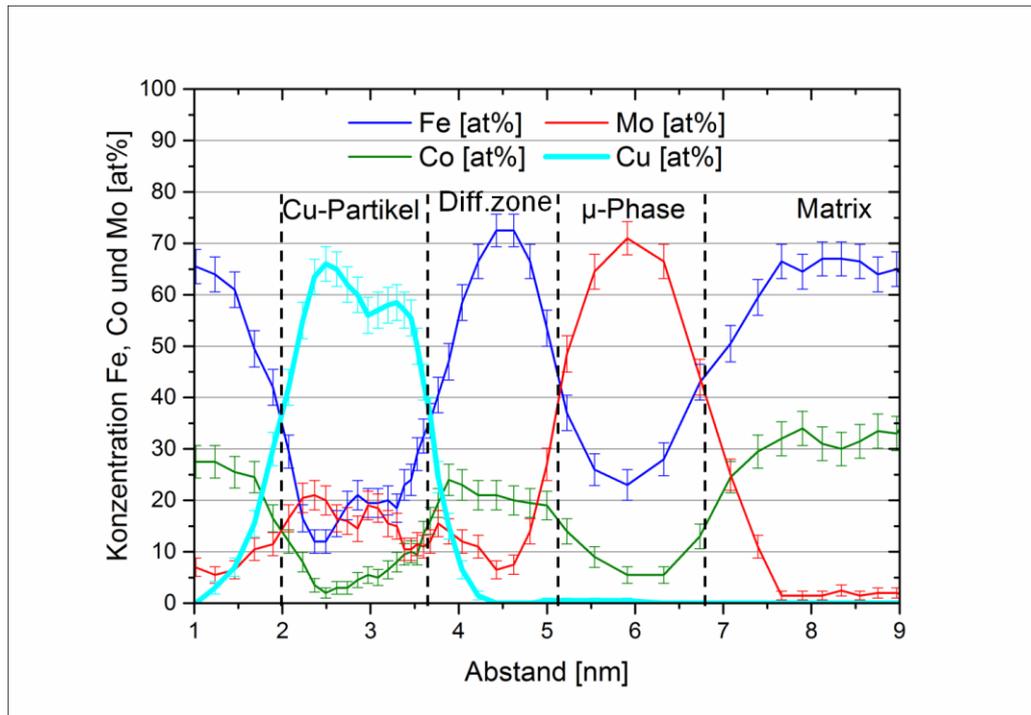
**Abbildung 44:** Die Konzentrationen von Fe, Co, Mo in at% wurden über den Abstand in nm aufgetragen. In diesem Diagramm sieht man den Übergang von der Matrix in die  $\mu$ -Phase der Variante D.

In Abbildung 44 lässt sich der Übergang von Matrix in die Mo-reiche Phase gut erkennen. Während die Konzentration an Fe und Co in der Mo-reichen Phase abnimmt, steigt der Mo-Gehalt an. Alle anderen Elemente zeigen keine Veränderung entlang des Phasenübergangs. Anhand der chemischen Zusammensetzung der Mo-reichen Phase wurde hier eine Stöchiometrie von  $(\text{Fe,Co})_{7,8}\text{Mo}_{6,4}$  bestimmt. Daher handelt es sich auch hier um sekundäre  $\mu$ -Phasenausscheidungen. In Abbildung 45 ist der Übergang von einer Cu-reichen Phase in die  $\mu$ -Phase und weiter in die Matrix dargestellt.



**Abbildung 45:** Ausschnitt der Cu-Spitze mit einem blauen Zylinder, der den Bereich für die Konzentrationsmessungen in Abbildung 44 zeigt. Die Abmessungen des Zylinders sind  $\varnothing 3 \times 10$  nm.

Neben der zuvor in den Abbildungen 43 und 44 gezeigten  $(\text{Fe, Co})_7\text{Mo}_6$   $\mu$ -Phasenausscheidungen wurden auch noch stark an Mo-angereicherte „ $\mu$ -Phasen“, die stets in Kombination mit Cu-Ausscheidungen auftreten, gefunden. Abbildung 45 zeigt den Bereich Cu-Ausscheidung/ Diffusionszone/  $\mu$ -Phase/ Matrix, welcher als 1D-Konzentrationsprofil in Abbildung 46 zu sehen ist.



**Abbildung 46:** Die Konzentrationen von Fe, Co, Mo und Cu in at% wurden über den Abstand in nm aufgetragen. In diesem Diagramm sieht man den Übergang von einer Cu-Ausscheidung in die Diffusionszone (Diff.zone), weiter in die  $\mu$ -Phase und in die Matrix der Variante D.

Im 1D-Konzentrationsprofil der Abbildung 46 sieht man, dass die Cu-Ausscheidung nur zu ~60 at% aus Cu besteht. Die Elemente Mo und Fe sind mit ~18 at%, sowie Co mit ~4 at% innerhalb der Cu-Ausscheidung vorhanden. Als weitere Besonderheit zeigt sich, dass der Mo-Konzentrationsverlauf an der Grenzfläche zwischen Cu-Ausscheidung und Matrix ein lokales Maximum mit ~15 at% aufweist und danach in dieser Diffusionszone abnimmt und bei der  $\mu$ -Phase lokal wieder ansteigt. Dies ist in Abbildung 46 durch einen Pfeil markiert. Zusätzlich kann an dieser zweiphasigen Ausscheidungsstruktur, bestehend aus Cu-Ausscheidung und  $\mu$ -Phase, festgestellt werden, dass die Konzentration an Mo in der  $\mu$ -Phase bei ~70 at% liegt. Daher kann bei diesen Mo-reichen „ $\mu$ -Phasen“ nicht von einer ideal stöchiometrischen  $(\text{Fe,Co})_7\text{Mo}_6$ -Zusammensetzung ausgegangen werden. Die errechnete Stöchiometrie beträgt in diesem Fall  $(\text{Fe,Co})_3\text{Mo}_7$ . Die Matrix nimmt eine Zusammensetzung von Fe mit 65 at%, Co mit 33 at% und Mo mit 2 at% an.

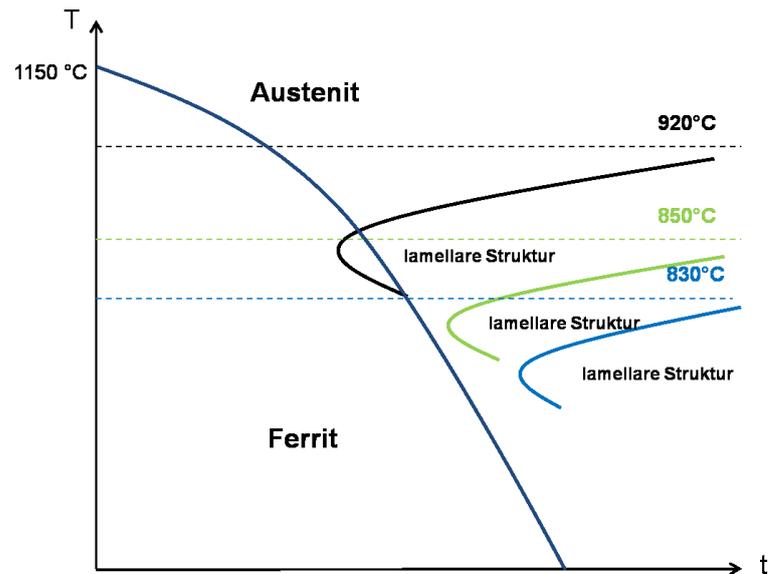
## 5 Diskussion

Die Ergebnisse der im Rahmen dieser Diplomarbeit durchgeführten Untersuchungen an der Legierung Fe-25 m% Co-15 m% Mo und den unterschiedlichen Legierungsvarianten geben Aufschluss über das Ordnungsverhalten, die Mikrostrukturentwicklung, die Härte sowie das Ausscheidungsverhalten.

Binäre Fe-(25-75 m%) Co-Legierungen zeigen unter der  $\gamma \leftrightarrow \alpha$ -Umwandlungstemperatur eine reversible Ordnungsumwandlung von einer ungeordneten krz A2-Gitterstruktur zu einem geordneten B2-Gitter [2]. Zhao [3] fand heraus, dass sich binäre Fe-29 m% Co-Legierungen im geordneten Zustand viel spröder verhalten als im ungeordneten Zustand. Die geordnete  $\alpha_2$ -Phase, die auch noch bei RT besteht, wirkt versprödet. Um den ungeordneten Zustand zu erhalten, kann mit Wasser rasch abgeschreckt werden [2]. Ziel dieser Arbeit war es herauszufinden, ob die ausgewählten Legierungselemente die Ordnungsphasenbildung ebenfalls verzögern oder gar verhindern können. Um den Einfluss der Legierungselemente auf die Ordnungsphasenbildung untersuchen zu können, wurden Unordnungsglühungen durchgeführt.

Um die Duktilität der Legierungen zu evaluieren, wurden Schlagbiegeversuche an Proben durchgeführt, welche zuvor unordnungsgeglüht wurden. Es konnte festgestellt werden, dass alle Legierungen durch die Wasserabschreckung sowie auch durch die Luftabkühlung ein verbessertes Duktilitätsverhalten im Vergleich zum weichgeglühten Zustand zeigen (siehe Abbildung 27). An Fe-30 at% Co Modellierungen [3] wurde gezeigt, dass eine Wasserabschreckung zur völligen Unordnung des Systems führt und damit die Duktilität in Form der Gleichmaßdehnung im Zugversuch des Materials erhöht wird [22]. In den Versuchen von Turk et al. [2] konnte ebenfalls gezeigt werden, dass eine Wasserabschreckung zu einer gänzlich ungeordneten Fe-29 m% Co-Matrix im System Fe-25 m% Co-15 m% Mo führt. Inwieweit die Legierungselemente einen Einfluss auf die Zusammensetzung der Matrix haben, sollte untersucht werden. Da die Legierungselemente Mn, Ni, V, Nb und B [4, 25, 26, 28, 29, 31] sich positiv auf das Unordnungsverhalten ausgewirkt haben und die in dieser Arbeit untersuchten Legierungen den mittels Neutronendiffraktometrie untersuchten Legierungen [2] gleichen, konnte daher darauf geschlossen werden, dass sich auch bei den durchgeführten wasserabgeschreckten Zuständen eine völlig ungeordnete Matrix einstellt. Diese ungeordnete Matrix sorgt laut Literatur [24] für eine Erhöhung der Bruchdehnung. Die Legierungen A, B, C, E, F und M erreichten durch die Unordnungsglühung mit anschließender Wasserabschreckung eine dreifache Schlagbiegearbeit von 25-30 J/cm<sup>2</sup> durch die Luftabkühlung eine doppelt so hohe Schlagbiegearbeit von 15-22 J/cm<sup>2</sup> im Vergleich

zum weichgeglühten Zustand (siehe Abbildung 27). Jedoch konnte bei den Legierungen B, C, E und F im Vergleich zu den Standardlegierungen keine zusätzliche Duktilitätssteigerung durch die Legierungszusätze Ni, Mn, V, Nb und B erreicht werden. Hingegen wiesen die Legierungen D und H eine 2,5-fach höhere Schlagbiegearbeit mit 22-26 J/cm<sup>2</sup> durch Luftabkühlung und durch Wasserabschreckung mit 45 J/cm<sup>2</sup> eine 4,5-fach höhere Schlagbiegearbeit im Vergleich zum weichgeglühten Zustand auf. Dadurch konnte darauf geschlossen werden, dass Cu in der Legierung D die Duktilität der FeCo-Matrix deutlich verstärkt, wenn man die Schlagbiegearbeit mit den Standardlegierungen A und M vergleicht. Dieser Trend konnte auch durch die DSC-Messungen bestätigt werden, da Cu die Ordnungsumwandlungstemperatur (siehe Abbildung 31) senkt, und somit wurde die Duktilität der Legierung erhöht. Die höchsten Schlagbiegearbeitswerte verzeichnete die Variante G. Diese erreichte zwar durch Luftabkühlung eine gleich hohe Schlagbiegearbeit wie im weichgeglühten Zustand, aber durch die Wasserabschreckung kam es zu einer doppelt so hohen Schlagbiegearbeit von 60 J/cm<sup>2</sup>. Da der weichgeglühte Zustand und der luftabgekühlte Zustand der Legierung G die gleichen Schlagbiegewerte aufwiesen, wird vermutet, dass die Abkühlung dieser Legierung aus dem Produktionsprozess ähnlich der in dieser Arbeit durchgeführten Luftabkühlung entspricht. Die unterschiedlichen Abkühlvarianten aus dem ungeordneten Ferritgebiet zeigten ebenfalls einen Einfluss auf die Härte der Legierungen (siehe Abbildung 26). Allgemein konnte festgestellt werden, dass alle Versuchslegierungen, die mit Wasser abgeschreckt wurden, einen Härteabfall von ~5 HRC im Vergleich zum weichgeglühten Zustand zeigten und sich somit duktiler verhielten. Der Härteabfall durch die Luftabkühlung betrug im Durchschnitt 2 HRC. Der Härteabfall durch rasche Abkühlung aus dem ungeordneten  $\alpha$ -Gebiet stimmte mit den Ergebnissen für eine Fe-25 m% Co-15 m% Mo-Basislegierung überein [2]. Die hohen Härtewerte der Varianten B und C konnten mit Hilfe der Gefügebilder im geHIPten sowie auch im weichgeglühten Zustand erklärt werden. Im HIP-Gefüge der Varianten B und C waren keine lamellaren Strukturen ersichtlich (siehe Abbildungen 21 c) und d)). Die mögliche Ursache für dieses Phänomen wird mit Hilfe von Abbildung 47 erläutert.



**Abbildung 47:** Schematische Darstellung für die Abkühlung beim HIP-Prozess. Die schwarze Linie zeigt den Umwandlungsbeginn zur Bildung einer lamellaren FeCo- $\mu$ -Phasen-Struktur der Standardlegierung. Die grüne Linie markiert den Umwandlungsbeginn für die Mn-legierte Variante und die blaue Linie markiert den Umwandlungsbeginn für die Ni-Variante.

In Abbildung 47 sieht man eine schematische Darstellung des Umwandlungsverhaltens der HIP-Zustände durch eine Abkühlung nach dem HIP-Prozess. Ni und Mn sind Austenitstabilisierer und senken somit die  $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -Umwandlungstemperatur. Dies konnte durch die Ergebnisse aus den Dilatometerversuchen 850 °C bzw. 830 °C (siehe Abbildung 22) bestätigt werden. Durch die geringere Umwandlungstemperatur wird auch die Mo-Diffusion langsamer und damit die Umwandlung der lamellaren Struktur zu längeren Zeiten verschoben, wie in Abbildung 47 schematisch dargestellt ist. Das Ausbleiben der lamellaren Struktur kann mit der Annahme begründet werden, dass die Umwandlungsnase zur Bildung einer lamellaren Struktur mit vorhandener Abkühlgeschwindigkeit ( $\lambda \sim 1$ ) [46] nicht mehr erreicht wird und somit das Mo in Form eines übersättigten FeCoMo-Mischkristall bis RT vorliegt. Zusätzlich wird diese Annahme durch das häufigere Auftreten dieser lamellaren Bereiche in der Mn-legierten Variante B, mit der um 20 % höheren  $\gamma \leftrightarrow \alpha$ -Umwandlungstemperatur (siehe Abbildung 22) und der damit früheren Bildung einer lamellaren Struktur im Vergleich zur Ni-Variante bestätigt. Durch die Weichglühung war es möglich, die lamellare Struktur zu eliminieren und 1-2  $\mu\text{m}$  große  $\mu$ -Phasenpartikel zu bilden (siehe Abbildung 24). Dieses Phänomen ist bereits aus der Literatur [2] bekannt, dass es durch die Weichglühung zur Ausbildung einer Fe-29 at% Co-Matrix mit eingebetteten  $\mu$ -Phasenpartikeln bei der Standardlegierung kommt. Der Härteabfall betrug bei den Varianten D, E und F, genauso wie bei den Standardlegierungen A und M,  $\sim 10$  HRC (siehe Abbildung 25). Allgemein konnte beobachtet werden, dass sich im Bereich

der nichtvorhandenen lamellaren Struktur die  $\mu$ -Phasenpartikel viel feiner ausscheiden (siehe Abbildung 24). Diese lagen unter  $1\ \mu\text{m}$  und haben sich aus einem übersättigten FeCoMo-Mischkristall gebildet. Aufgrund dieser feinen  $\mu$ -Phasen kam es nicht zum gewünschten Härteabfall durch die Weichglühung im Bezug auf die Härte im HIP-Zustand bei den Varianten B und C (siehe Abbildung 25).

Durch die Härtemessungen und Schlagbiegearbeitsversuche konnte somit gezeigt werden, dass die mechanischen Eigenschaften dieser Legierungen, bestehend aus  $1\text{-}2\ \mu\text{m}$  großen  $\mu$ -Phasenpartikel eingebettet in einer Fe<sub>29</sub>Co-Matrix, maßgeblich durch die mechanischen Eigenschaften der Matrix selbst bestimmt werden. Auch wurde durch fraktographische Untersuchungen der Bruchflächen der Schlagbiegeproben gezeigt, dass als Bruchauslöser oftmals Poren und nichtmetallische Einschlüsse fungierten (Abbildung 29). Dadurch konnte auch die sehr geringen Schlagbiegearbeitswerte der Legierungen B, C, E und F erklärt werden, da diese Legierungen, wie bereits in Abbildung 21 gezeigt, einen sehr hohen Anteil an unerwünschten Gefügebestandteilen wie MnS, MnSi und V-Oxide aufwiesen. Die wasserabgeschreckten Proben zeigten ein transkristallin sprödes Bruchverhalten. Dies lässt sich mit der Literatur bestätigen, da Zhao und Baker [24] bereits herausgefunden haben, dass die Legierung Fe-30 at% Co im ungeordneten Zustand transkristallin spröde bricht. Zusätzlich könnte die hohe Standardabweichung in Abbildung 27 auf die geringe Probenanzahl zurückzuführen sein. Um genauere Ergebnisse zu erhalten, müssten mehrere Proben geschlagen werden.

Neben der Duktilitätsverbesserung durch Legierungselemente und durch unterschiedliche Abkühlvarianten wurde auch das Aushärteverhalten der Legierungen charakterisiert. Dazu wurden das Gefüge und die Härte im lösungsgeglühten und ausgelagerten Zustand für verschiedene Auslagerungstemperaturen untersucht. Im Vergleich zum weichgeglühten Zustand ist es zu einer starken Auflösung der  $\mu$ -Phasenpartikel gekommen (siehe Abbildung 33). Aus der Literatur [12] ist bekannt, dass die  $\mu$ -Phase als Kornwachstumshemmer wirkt. Wird der Anteil jedoch geringer, kommt es im lösungsgeglühten Zustand zur Erhöhung der Korngrenzbeweglichkeit und somit zum Kornwachstum [12].

Im Bezug auf das Härteauserungsverhalten in Abbildung 35 konnte festgestellt werden, dass alle Legierungen im Bereich von  $540\ \text{°C}$  bis  $580\ \text{°C}$  ein Härtemaximum aufwiesen und ab einer Auslagerungstemperatur von  $600\ \text{°C}$  einen Härteabfall zeigten. Die drei BEG-Varianten G, H und M besaßen über den gesamten Auslagerungstemperaturbereich eine um 1 HRC höhere Härte als die Varianten A bis F hergestellt von der Fa. Nanoval (siehe Abbildung 35). Das könnte auf den ausgereiften und für dieses Legierungssystem ideal angepassten Pulververdünnungsprozess der BUPT zurückzuführen sein. Die Variante C zeigte über den gesamten Auslagerungstemperaturbereich die niedrigsten Härtewerte. Dies kann

durch die Ergebnisse von Geller [9] bestätigt werden, da Ni zu einer Entfestigung der FeCoMo-Legierung führt. Auch die Legierung E, legiert mit V und Nb, lag im Aushärtungsverhalten unter den Standardlegierungen A und M. Auch hier kann dieser Trend durch die Untersuchungen von Stergar [11] bestätigt werden, da auch dort die Elemente V und Nb zu einer Entfestigung der Legierung geführt haben. Die Mn-legierte Variante B sowie die Variante F wiesen ein der Standardlegierung A ähnliches Verhalten auf, weshalb diese Legierungsvarianten potentielle Kandidaten für neuartige Schneidwerkstoffe darstellen. Jedoch führten die Legierungszusätze zu keiner Duktilitätsverbesserung im Bezug auf die Standardvarianten A und M.

Besonders hervorzuheben war das Ausscheidungsverhalten der Legierung D. Durch den Legierungszusatz Cu wurde die Ausscheidungsbildung wesentlich beeinflusst. Einerseits besaß diese Legierung bereits bei 500 °C eine hohe Härte von 68,4 HRC und erreichte bei 560 °C einen weiteren Anstieg der Härte auf 68,5 HRC. Dadurch, dass diese Legierung zwei Härtemaxima aufwies, wurde die Ausscheidungsbildung mittels kontinuierlichen DSC-Aufheizexperimenten von lösungsgeglühten Zuständen charakterisiert. Als Referenz für die Ausscheidungsbildung, dargestellt in Abbildung 37, diente hierbei die Standardlegierung M. Diese Variante zeigte den ersten Anstieg des Wärmeflusses bei 450 °C. Hierbei handelte es sich um die Clusterbildung durch spinodale Entmischung aufgrund der Mo-Diffusion [20]. Der zweite Peak war bei 530 °C zu finden. Dieser Bereich markierte die Ausscheidung der  $\mu$ -Phase. Beim Peak II erreichte die  $\mu$ -Phase ihre Gleichgewichtszusammensetzung  $(\text{Fe,Co})_7\text{Mo}_6$  [20]. Hingegen konnten bei der Variante D zwei wesentlich stärker ausgeprägte Peaks gefunden werden. Peak I befand sich im Bereich von 540 °C und könnte durch Cu-Ausscheidungsbildung verursacht worden sein. Dieses Ausscheidungsverhalten ist bereits aus der Literatur bekannt, da ein Maraging Stahl mit martensitischer Ni-Matrix auch Kupferausscheidungen bildet [31]. Daher wurde angenommen, dass auch eine FeCo-martensitische Matrix Cu-Ausscheidungen bildet. Die Cu-Ausscheidungen sorgten dafür, dass die  $\mu$ -Phasenausscheidung ihre Gleichgewichtszusammensetzung erst bei 650 °C erreichte. Um daher das Ausscheidungsverhalten dieser beiden Legierungen noch genauer charakterisieren zu können, wurden Atomsondenmessungen durchgeführt.

Die APT-Untersuchungen der Legierung M (siehe Abbildung 39) zeigten ein für die Fe-25 m% Co-15 m% Mo-Legierung typisches Ausscheidungsverhalten, wie durch vorangegangene Untersuchungen [14, 13, 22] bestätigt werden konnte. Hingegen zeigte die Cu-legierte Variante D, dass sich, wie bereits vermutet, zusätzlich zu den  $\mu$ -Phasenausscheidungen auch 2-4 nm große Cu-Ausscheidungen, wie in Abbildung 42 dargestellt, gebildet haben. Der Volumenanteil an  $\mu$ -Phasenausscheidungen war bei der Variante M mit 9,74 vol% um knapp 3 vol% geringer als

bei der Variante D mit 12,37 vol% (siehe Abbildung 42). Grund dafür könnte sein, dass das Ausscheidungspotential bei der Legierung M noch nicht erreicht wurde, da die Messungen an Proben durchgeführt wurden, die bei 560 °C ausgelagert wurden. Aus Abbildung 35 ging jedoch hervor, dass sich die Maximalhärte der Variante M bei 580 °C und bei der Variante D bereits bei 560 °C befand. Aus der Literatur [20] ist bekannt, dass das Härtemaximum die höchste Bildungsrate der  $\mu$ -Phasenausscheidung beschreibt. Des Weiteren ging aus den APT-Untersuchungen hervor, dass der Gesamt-Mo-Anteil in der Legierung D mit 9,6 at% höher lag als in der Standardlegierung M mit 8,3 at% (siehe Abbildung 42). Dies könnte auch der Grund für die höhere Volumsfraktion an  $\mu$ -Phasenausscheidungen der Variante D sein. Dies ließ sich auch anhand der Lösungsglühzustände bestätigen, wo der verbleibende primäre  $\mu$ -Phasenanteil der Legierung M mit 5,3 vol% wesentlich höher lag als in der Legierung D mit 0,5 vol% (siehe Abbildung 33). Daher war auch nach dem Lösungsglühen mehr Mo im Fall der Legierung D zur Ausscheidungsbildung vorhanden. Des Weiteren wurden Konzentrationsprofile erstellt, um zu überprüfen, welche Elemente sich bevorzugt in der Matrix oder in den Ausscheidungen ( $\mu$ -Phase, Cu-Ausscheidung) befinden. Für die Variante M konnte festgestellt werden, dass Mn, Cr sowie auch Si bevorzugt in der  $\mu$ -Phase abgebunden werden. Diese Erkenntnis stimmte mit den Ergebnissen von Stergar [11] überein. Im Bereich der Cu-Ausscheidungen ist es zum Abfall der Fe- und Co-Konzentration gekommen (siehe Abbildung 46). Jedoch substituierten Fe und Mo mit jeweils 18 at% das Cu in den Cu-Ausscheidungen. Cu befand sich nur in den Cu-Ausscheidungen, die Matrix und die  $\mu$ -Phase waren Cu-frei (siehe Abbildung 46). Neben den fast idealen stöchiometrischen  $(\text{Fe,Co})_{7,5}\text{Mo}_{5,8}$ -Ausscheidungen, wurden auch Clusterstadien der  $\mu$ -Phase gefunden. Diese Clusterbereiche, in Abbildung 45 dargestellt, wurden in der unmittelbaren Umgebung von Cu-Ausscheidungen beobachtet. Dass es sich um  $\mu$ -Phasencluster handelte, zeigte das 1D-Konzentrationsprofil in Abbildung 46. Der Mo-Anteil war dort mit 70 at% noch wesentlich zu hoch, da die stöchiometrische Gleichgewichtszusammensetzung der  $\mu$ -Phase einen Mo-Anteil von 40 at% besaß. Dieser Sachverhalt unterstützte auch die Annahme, dass die Cu-Ausscheidung die Mo-Clusterbildung der  $\mu$ -Phase unterstützte, da die  $\mu$ -Phasen ständig in Kombination mit den Cu-Ausscheidungen in den gemessenen APT-Spitzen vorhanden waren (Abbildung 42). In weiterer Folge zeigte sich, dass die  $\mu$ -Phasenausscheidungsmorphologie beeinflusst wurde. Aus vorangegangenen Untersuchungen [18] und Simulation der spinodalen Entmischung [21] der Mo-reichen Cluster sowie der  $\mu$ -Phasenausscheidungen wurde gezeigt, dass die  $\mu$ -Phase eine schwammartige Struktur aufweist. Dies konnte auch für die  $\mu$ -Phasenausscheidungen der ausgehärteten Variante M in Abbildung 39 bestätigt werden. Im Gegensatz dazu zeigte sich bei der Ausscheidungsstruktur der ausscheidungsgehärteten Variante D,

dass die  $\mu$ -Phasenausscheidungen stäbchenförmig und normal aufeinander ausgerichtet sind. Daher sollten für zukünftige Untersuchungen der Einfluss des Cu auf die  $\mu$ -Phasenausscheidungsbildung noch genauer studiert werden.

Obwohl es durch die Cu-Zugabe zum System Fe-25 m% Co-15 m% Mo zu einer sehr stark veränderten Ausscheidungsstruktur gekommen ist, ist das Härteniveau im Temperaturbereich von 500 °C-660 °C im Bereich der Standardlegierungen A und M. Zusätzlich konnte im ungeordneten, wasserabgeschreckten Zustand die Schlagbiegearbeit um das 4,5-fache gegenüber dem weichgeglühten Zustand erhöht werden. Daher ist diese Cu-legierte Variante die vielversprechendste unter allen in dieser Arbeit untersuchten Legierungen.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Diplomarbeit wurden sechs Versuchslegierungen und drei Varianten des MC90 (Pulver, geHIPt und gewalzt) im Bezug auf das Ordnungsverhalten sowie das Ausscheidungsverhalten miteinander verglichen. Die Legierungen wurden auf pulvermetallurgischem Wege mittels Inertgasverdüsung und Kompaktieren der Pulver durch HIPen hergestellt. Nach dem HIP-Prozess erhält man ein dichtes und homogenes Gefüge. Jedoch wiesen die Mn- bzw. Ni-legierten Varianten B bzw. C im HIP-Zustand keine lamellare Struktur auf. Dies ist damit begründbar, dass Mn und Ni die  $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -Umwandlungstemperatur senken und somit die Umwandlungsnase durch die Abkühlung aus dem Ferritgebiet nicht erreicht wird. Die feine lamellare Struktur sorgte bei den Varianten A, D, E, F und M für eine höhere Härte aufgrund des Hall-Petch-Härtungsmechanismus [15] im Vergleich zu den Varianten B und C. Das Gefüge der Variante B wies MnS- sowie auch MnSi-Einschlüsse auf. Somit müsste die Schlackeneinstellung im Einschmelztiegel für die Mn-legierte Variante B auf das Legierungssystem angepasst werden. Durch diese Optimierung könnte der Anteil an nichtmetallischen Einschlüssen reduziert werden.

Bei der Weichglühung kommt es zur Eiformung der lamellaren Struktur und führt zur Bildung von 1-2  $\mu\text{m}$  großen  $\mu$ -Phasenpartikeln. Bei den Varianten B und C bilden sich aus dem übersättigten FeCoMo-Mischkristall  $\mu$ -Phasenpartikel, welche eine Größe von  $<1 \mu\text{m}$  aufweisen. Diese kleinen Partikel tragen zur Festigkeitssteigerung bei. Deshalb kommt es bei diesen Varianten nicht zum gewünschten starken Härteabfall durch die Weichglühung, wie bei den anderen Legierungen beobachtet wurde. Aus diesem Grund bestünde die Möglichkeit, die Weichglühung für diese beiden Varianten zu optimieren.

Durch Unordnungsglühungen konnte gezeigt werden, dass die Härte bei allen Legierungen sowohl durch die Luft- als auch durch die Wasserabkühlung abnimmt. Im Bezug auf die Schlagbiegearbeitswerte konnte festgestellt werden, dass die Legierungen A, B, C, D, E, F und M, welche mit Wasser abgeschreckt wurden, nahezu dreimal so hohe Schlagbiegewerte aufweisen im Vergleich zum weichgeglühten Zustand. Damit kann bestätigt werden, dass eine ungeordnete Fe-29 at% Co-Matrix die Duktilität erhöht. Die durch die Literatur vielversprechenden Varianten mit V [4, 26, 28] zeigten im Vergleich zu den Standardlegierungen A und M jedoch keine Erhöhung der Duktilität. Deshalb müssten in diesem Bereich weitere Untersuchungen angestellt werden, in denen der Anteil an V an das Legierungssystem optimal angepasst wird. Die Legierung D weist eine 2,5-fach höhere Schlagbiegearbeit mit 22-26  $\text{J}/\text{cm}^2$  durch Luftabkühlung und eine 4,5-fach höhere Schlagbiegearbeit durch Wasserabschreckung mit 45  $\text{J}/\text{cm}^2$  im Vergleich zum

weichgeglühten Zustand auf. Dadurch kann darauf geschlossen werden, dass Cu in der Legierung D die Duktilität der FeCo-Matrix deutlich verbessert, wenn man die Schlagbiegearbeit mit den Standardlegierungen A und M vergleicht. Diese Duktilitätssteigerung wurde durch die DSC-Messungen bestätigt, da Cu die Ordnungsumwandlungstemperatur senkte. Bezugnehmend auf das Härteauslagerungsverhalten war ersichtlich, dass der Legierungszusatz Cu die Ausscheidungsbildung wesentlich beeinflusst. Einerseits besitzt diese Legierung bereits bei 500 °C eine hohe Härte von 68,4 HRC und erreicht bei 560 °C einen weiteren Anstieg der Härte auf 68,5 HRC. Auch bei Temperaturen über 600 °C kann diese mit den Werten der BEG-Varianten konkurrieren.

Mit Hilfe von Konzentrationsprofilen (siehe Abbildung 46) konnte gezeigt werden, dass sich das Cu nur in den Cu-Ausscheidungen befindet und die Matrix sowie auch die  $\mu$ -Phase Cu-frei sind. Um herauszufinden, ob sich die zulegierten Elemente Mn, Ni, V, Nb und B bevorzugt in der Matrix oder in der  $\mu$ -Phase aufhalten, müssten an den Versuchslegierungen weitere Atomsondenmessungen durchgeführt werden. Des Weiteren wurde gezeigt, dass sich die Cu-Ausscheidungen vor den  $\mu$ -Phasenausscheidungen bilden und somit die Mo-Clusterbildung der  $\mu$ -Phase unterstützen. Zukünftige Untersuchungen mittels TEM und weiteren Atomsondenmessungen könnten den Einfluss von Cu auf die  $\mu$ -Phasenausscheidungs-bildung noch genauer charakterisieren.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] C. Gierl, F. Rouzbahani, C. Harlod, and H. Danninger, Heat treatment and microstructure of carbon-free precipitation hardened PM tool steels Fe-Co-Mo/W, *ASMET Leoben* (2006) 107–112.
- [2] C. Turk, G. Kellezi, H. Leitner, P. Staron, W. Gan, H. Clemens, and S. Primig, "B2 order transformation in a Fe – 25 at% Co – 9 at% Mo alloy", University of Leoben 1760, Leoben, (2015).
- [3] L. Zhao and I. Baker, The effect of grain size and Fe:Co ratio on the room temperature yielding of FeCo, *Acta Metallurgica et Materialia* 42/6 (1994) 1953–1958.
- [4] W. Köster, Mechanische und magnetische Ausscheidungshärtung der Eisen-Kobalt-Wolfram- und Eisen-Kobalt-Molybdän-Legierungen, *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 6 (1932) 17–23.
- [5] W. Köster and W. Tonn, Das System Eisen-Kobalt-Molybdän, *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 12 (1932) 627–630.
- [6] H. Arnfeld and A. Westgren, *Jernkontorets* 119 (1935) 185–196.
- [7] A. Brostrom and Y. A. Geller, The alloying of high-speed alloys hardened with intermetallics, *Moscow Machine-Tool Institut* 1 (1970) 35–39.
- [8] E. Houdremont, "Handbuch der Sonderstahlkunde," *Verlag Stahleisen Düsseldorf*, Band 2 (1956).
- [9] Y. Geller, "Tool Steels.," Moscow, 1978, p. 500–513.
- [10] M. Karpov, V. Wnukov, and H. Danninger, PM Technology for Tool Steels with Intermetallic Hardening, *PM World Congress*(1998) 519–524.
- [11] E. Stergar, Influence of alloying elements on the precipitation behavior of an Fe – 25 m % Co – 15 m % Mo base alloy (2010).
- [12] F. Rovere, Einfluss der Ausscheidungsvorgänge auf die Zähigkeit einer Fe-25%Co-15%Mo Legierung (2005).

- [13] P. Villars and L. D. Calvert, Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, *American Society for Metals, Metals Park, Ohio* (1986).
- [14] M. Hansen, Constitution of binary alloys, *McGraw-Hill* (1958) New York.
- [15] G. Gottstein, "*Physikalische Grundlagen der Materialkunde*" Verlag Springer, Aachen, 2007.
- [16] A. F. Edneral, O. P. Zhukov, M. D. Perkas, Effect of cobalt on aging of martensite and ferrite in Fe- Co- W and Fe- Co- Mo alloys, *Central Scientific Research Institute of Ferrous Metallurgy* 10 (1974) 24–28.
- [17] H. Danninger, C. Harold, C. Gierl, H. Ponemayr, M. Daxelmueller, F. Simancik, K. Izdinsky, Powder metallurgy manufacturing of carbon-free precipitation hardened high speed steels, *Acta Physica Polonica. A* 117/5 (2010) 825–830.
- [18] E. Povoden-Karadeniz, E. Eidenberger, P. Lang, G. Stechauner, H. Leitner, and E. Kozeschnik, Simulation of precipitate evolution in Fe-25 Co- 15 Mo with Si addition based on computational thermodynamics, *Journal of Alloys Compounds* 587 (2014) 158–170.
- [19] Böhler MC90 Internet Produktbroschüre, Kapfenberg, 2010.
- [20] H. Leitner, M. Schober, H. Clemens, Precipitation behaviour of an Fe- Co- Mo alloy during non- isothermal ageing, *International Journal of Materials Research* 99 (2008) 367–374.
- [21] E. Eidenberger, M. Schober, P. Staron, D. Caliskanoglu, H. Leitner, H. Clemens, Spinodal decomposition in Fe- 25 at%Co-9 at%Mo, *Intermetallics* 18 (2010) 2128–2135.
- [22] T. Sourmail, Near equiatomic FeCo alloys: Constitution, mechanical and magnetic properties, *Progress in Materials Science* 50/7 (2005) 816–880.
- [23] "CsCl polyhedra",  
[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CsCl\\_polyhedra.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CsCl_polyhedra.png), August 2015.
- [24] L. Zhao, I. Baker, E. George, Room temperature fracture of FeCo, *Material Research Society* 288 (1993) 501–506.

- [25] E. George, A. Gubbi, I. Baker, L. Robertson, Mechanical properties of soft magnetic FeCo alloys, *Material Sciences and Engineering A* 329–331 (2002) 325–333.
- [26] A. M. Glezer, I. M. Maleyeva, Grain boundary fracture of ordered alloy FeCo, *Phys. Met. Metall.* 66 (1988) 174–176.
- [27] D. W. Clegg, R. a. Buckley, The Disorder → Order Transformation in Iron–Cobalt-Based Alloys, *Met. Sci.* 7/1 (1973) 48–54.
- [28] R. Gilles, M. Hofmann, F. Johnson, Y. Gao, D. Mukherji, C. Hugenschmidt, P. Pikart, Analysis of antiphase domain growth in ternary FeCo alloys after different cooling rates and annealing treatments using neutron diffraction and positron annihilation, *Journal of Alloys Compounds* 509/2 (2011) 195–199.
- [29] M. Matsuda, K. Yamashita, R. Sago, K. Akamine, K. Takashima, M. Nishida, Development of Ductile B2-Type Fe-Co Based Alloys, *Materials Transactions* 53/10 (2012) 1826–1828.
- [30] A. Sharifati and S. Sharafi, Structural and magnetic properties of nanostructured (Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub>)<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> alloy prepared by high energy ball milling, *Materials and Design* 41 (2012) 8–15.
- [31] S. Primig, H. Leitner, Transformation from continuous-to-isothermal aging applied on a maraging steel, *Materials Science and Engineering: A* 527/16 (2010) 4399–4405.
- [32] Hr. Stobik, “Private Mitteilung.”, NANOVAL GmbH & Co KG, 2015.
- [33] NANOVAL GmbH & Co KG, “Nanoval - Verfahren,” 2015. [http://www.nanoval.de/verfahren\\_de.htm](http://www.nanoval.de/verfahren_de.htm), August 2015.
- [34] SEP 1680 Aufstellung von Zeit- Temperatur- Umwandlungsschaubildern für Eisenlegierungen.
- [35] H. Nitta, T. Yamamoto, R. Kanno, K. Takasawa, T. Iida, Y. Yamazaki, S. Ogu, Y. Iijima, Diffusion of molybdenum in  $\alpha$ - iron, *Acta Materials* 50 (2002) 4117–4125.
- [36] Erfolgreiche Edelstahlverarbeitung and Wärmebehandlung, “Praxis-Service.”, 2010.

- [37] J. Rinnhofer, "Industrieföntechnik," *Vorlesung Montanuniversität Leoben, WS2009/10*.
- [38] G. Petzow, "*Metallographisches, keramographisches, plastographisches Ätzen.*", Gebrüder Borntraeger Berlin Stuttgart, 2006.
- [39] Standard Methods for estimating the average grain size of metals, *American National Standards Institute* 112 (1975) 207– 239.
- [40] Korngröße nach ASTM  
<http://www.spektrum.de/lexikon/physik/korngroesse/8373>, July 2015.
- [41] GWP- Normprüfung, <http://gwp.savinius.de/menue/labor-services/materialographie/normpruefung.html>, Juli 2015.
- [42] "SEP 1314 STAHL- EISEN- Prüfblätter," *Verein Deutscher Eisenhüttenkunde*.
- [43] M. K. Miller, A. Cerezo, M.G. Hetherington, G. D. W. Smith," *Atom Probe Field Ion Microscopy.*", Claendon Press, Oxford, 1995.
- [44] T. Tsong, "Evaporation fields," *Surface Science* 70 (1978) 211–233.
- [45] "IVAS 3.6.6 User Guide, Mai 2011."
- [46] Böhler Edelstahl GmbH& Co KG, "ZTU- Schaubild für den S903," 2002.