

R. Schneider*, S. Kresser, H. Zunko, C. Sommitsch

Partitioning Phenomena During the Heat Treatment of Martensitic Stainless Steels

Umverteilungsvorgänge während der Wärmebehandlung von martensitischen korrosionsbeständigen Stählen

Abstract/Kurzfassung

Martensitic stainless steels are an important group of steels for different applications. Their typical hardening consists of austenitizing, quenching and (multiple) tempering (Q&T). As many of these steels contain at least smaller amounts of retained austenite (RA) after quenching, partitioning of carbon and nitrogen from martensite into RA can take place during tempering, changing it from pure Q&T to combined Q&T and quenching & partitioning (Q&P). This contribution provides a systematic overview of such partitioning effects on microstructure and subsequently on material properties and were investigated with several steel grades and a wide variation in heat treatment parameters. The results demonstrate that partitioning effects dominate over tempering at temperatures up to 500 °C. Higher quenching temperatures can increase the RA-content similar to higher austenitizing temperatures. Lower quench rates can reduce RA due to carbide (nitride) precipitation. Rising tempering temperatures enhance austenite stabilization. Larger amounts of RA promote transformation induced plasticity (TRIP), leading to high ductility and tensile strength but reduced yield strength. Increased amounts of RA with sufficient stability raise impact toughness at slightly reduced hardness. Tempering above 500 °C in contrast promotes carbide and nitride precipitation, resulting in the elimination of the RA and therefore a typical tempering condition.

Keywords: Martensitic stainless steels, quenching and tempering, partitioning effects, retained austenite, material properties

Martensitische korrosionsbeständige Stähle sind eine wichtige Stahlgruppe für verschiedene Anwendungen. Ihre typische Härtung besteht aus Austenitisieren, Abschrecken und (mehrmaligem) Anlassen (Vergüten, Q&T). Da viele dieser Stähle nach dem Abschrecken zumindest geringe Mengen an Restaustenit (RA) enthalten, kann während des Anlassens eine Umverteilung von Kohlenstoff und Stickstoff aus dem Martensit in den RA stattfinden, wodurch sich der Prozess von einem reinen (karbidausscheidenden) Vergüten zu einem kombinierten karbidausscheidenden und umverteilenden Vergüten (Q&P) verändert. Dieser Beitrag bietet einen systematischen Überblick über solche Umverteilungseffekte auf das Gefüge und in der Folge auf die Werkstoffeigenschaften, die mit mehreren Stahlsorten und einer großen Bandbreite an Wärmebehandlungsparametern untersucht wurden. Die Ergebnisse zeigen, dass Umverteilungsvorgänge bei Temperaturen bis zu 500 °C gegenüber dem karbidausscheidenden Anlassen dominieren. Höhere Abschrecktemperaturen können den RA-Gehalt ähnlich wie höhere Austenitisierungstemperaturen erhöhen. Niedrigere Abschreckgeschwindigkeiten können den RA aufgrund von Karbid- (Nitrid-)Ausscheidungen reduzieren. Steigende Anlasstemperaturen verstärken die Austenitstabilisierung. Größere Mengen an RA fördern die umformungsinduzierte Plastizität (TRIP), was zu hoher Duktilität und Zugfestigkeit, aber reduzierter Streckgrenze führt. Erhöhte RA-Mengen bei ausreichender Stabilität erhöhen die Schlagzähigkeit bei leicht reduzierter Härte. Das Anlassen über 500 °C fördert hingegen die Ausscheidung von Karbiden und Nitriden, was zur Eliminierung des RA und damit zu einem typischen angelassenen Zustand führt.

Schlüsselwörter: Martensitische korrosionsbeständige Stähle, Vergüten, Umverteilungsvorgänge, Restaustenit, mechanische Eigenschaften

*Corresponding Author: Hon. Prof. FH-Prof. Dr. mont. Reinhold Schneider, University of Applied Sciences Upper Austria, Stelzhamerstraße 23, 4600 Wels, Austria, Reinhold.Schneider@fh-wels.at

Authors: Dipl.-Ing. Simona Kresser, Härtereier Michael Welser GmbH, Schwarzenberg 80, 3341 Ybbsitz, Austria

Dipl.-Ing. Dr. mont. Horst Zunko, voestalpine BÖHLER Edelstahl GmbH & Co KG, Mariazellerstraße 25, 8605 Kapfenberg, Austria

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Christof Sommitsch, Institute of Materials Science, Joining and Forming, Graz University of Technology, Kopernikusgasse 24/I, 8010 Graz, Austria

HOW TO CITE THIS ARTICLE: R. Schneider et al.: Partitioning Phenomena During the Heat Treatment of Martensitic Stainless Steels. HTM J. Heat Treatm. Mat. 80 (2025) 4, pp. 173–195, DOI:10.1515/htm-2025-0014

Note: Lecture held by Reinhold Schneider at the 29th IFHTSE World Congress 2024, 30. Sept.–3. Okt. 2024, Cleveland, USA

1 Introduction

1.1 Principles and differences between Q&T and Q&P

The typical process steps for quenching and tempering (Q&T), as shown in Figure 1a, consist of (full) austenitizing above A_{c3} , quenching, usually to room temperature, with a cooling rate sufficient to transform the austenite into martensite (α'), eventually containing some untransformed austenite (γ), and subsequent reheating and holding at a tempering temperature below A_{c1} . During tempering of low alloy carbon steels according to, e. g., [1–3] the following reactions, mainly carbide precipitations, take place with rising tempering temperature T_{temp} :

Stage 0: clustering of solute C at crystal defects

Stage 1: precipitation of transition carbides

Stage 2: decomposition of the remaining austenite into bainite and precipitation of transition carbides and or cementite (θ)

Stage 3: replacement of transition carbides by cementite

Stage 4: coarsening of cementite and eventual forming of alloy carbides at higher alloy contents

Q&T results in a final microstructure of tempered martensite (α'') and carbides and is usually applied to achieve favorable combinations of (yield) strength and hardness as well as ductility and toughness for different mechanical compounds.

Quenching and Partitioning (Q&P), first proposed in [4, 5], follows a similar time-temperature profile (Figure 1b), but quenching is interrupted at a quenching temperature T_q between martensite-start M_s and martensite-finish M_f . This quenching temperature is often, but not necessarily, above room temperature. To achieve a substantial partitioning behavior during the subsequent partitioning step (similar to tempering and usually at higher temperatures T_{temp} than T_q , but below $\sim 500^\circ\text{C}$), which is the diffusion of carbon from the martensite to the austenite, carbide precipitation of tempering stages 1–3 needs to be sufficiently suppressed or

1 Einleitung

1.1 Grundsätze und Unterschiede zwischen Vergüten und umverteilenden Vergüten

Die typischen Prozessschritte für das normale Vergüten (Q&T) bestehen, wie in Bild 1a dargestellt, aus (vollständiger) Austenitisierung oberhalb von A_{c3} , dem Abschrecken, in der Regel auf Raumtemperatur, mit einer ausreichenden Abkühlgeschwindigkeit, um den Austenit in Martensit (α') umzuwandeln, der möglicherweise auch etwas nichtumgewandelten Austenit (γ) enthält, und dem anschließenden Wiedererwärmen und Halten auf einer Anlass-temperatur unter A_{c1} . Während des Anlassens von niedriglegierten Kohlenstoffstählen finden gemäß z. B. [1–3] mit steigender Anlass-temperatur T_{temp} folgende, hauptsächlich Karbidausscheidungen betreffende Reaktionen statt:

Stufe 0: Anreicherung von gelöstem Kohlenstoff an Kristallfehlstellen

Stufe 1: Ausscheidung von Übergangskarbiden

Stufe 2: Zersetzung des verbleibenden Austenits zu Bainit und Ausscheidung von Übergangskarbiden und/oder Zementit (θ)

Stufe 3: Umwandlung der Übergangskarbide zu Zementit

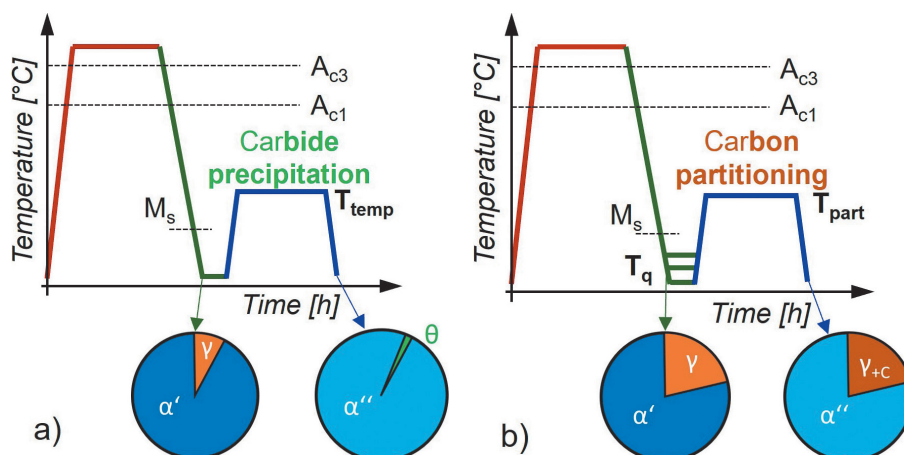
Stufe 4: Vergrößerung des Zementits und schließlich Bildung von Legierungskarbiden bei höheren Legierungsgehalten

Vergüten führt somit zu einem Gefüge aus angelassenem Martensit (α'') und Karbiden und wird üblicherweise angewendet, um günstige Kombinationen aus Festigkeit und Härte sowie Duktilität und Zähigkeit für verschiedene mechanisch belastete Bauteile zu erzielen.

Umverteilendes Vergüten (engl. Quenching and Partitioning, Q&P), erstmals vorgeschlagen in [4, 5], folgt einem ähnlichen Zeit-Temperatur-Profil (Bild 1b), jedoch wird der Abschreckvorgang bei einer Abschrecktemperatur (engl. Quenching-Temperatur) T_q zwischen der Martensit-Starttemperatur M_s und der Martensit-Finistemperatur M_f unterbrochen. Diese Abschrecktemperatur liegt häufig, aber nicht zwangsläufig, über Raumtemperatur. Um ein substanzielles Umverteilungsverhalten während des anschließenden Umverteilungsschrittes (ähnlich wie beim Anlassen und normalerweise bei höheren Temperaturen T_{temp} als T_q , aber unter

Fig. 1. Typical time-temperature cycles for a) quenching and tempering (Q&T) and b) quenching and partitioning (Q&P) and corresponding microstructural changes during the tempering/partitioning step

Bild 1. Typische Zeit-Temperatur-Verläufe für a) normales Vergüten (Q&T) und b) umverteilendes Vergüten (Q&P) und entsprechende Gefügeänderungen während des Anlass-/Umverteilungsschrittes



delayed. This is typically achieved by alloying with Si and Al, [e. g., 4–8]. As a direct consequence of the carbon partitioning, the C-enriched retained austenite (γ_{+C}) is stabilized. Therefore, it can be preserved in high volume during final cooling to room temperature, resulting in high amounts of retained austenite (RA). With Q&P, a specific RA content is deliberately set to achieve a favorable combination of strength and ductility and to obtain the so-called transformation-induced plasticity (TRIP) effect [5, 9, 10]. Not only the quantity, but also the stability of the RA depends strongly on T_q , as well as on the partitioning temperature and the holding time at partitioning temperature.

1.2 Typical heat treatment of martensitic stainless steels

Hardening of martensitic stainless steels according to [11, 12] consists of three main process steps, quite similar to Q&T of low alloyed steels:

- **Austenitizing**
Heating up to austenitizing temperatures is often performed with pre-heating steps to reduce internal stresses and distortion. The austenitizing temperature, usually between 925 and 1065 °C, should provide a fully austenitic microstructure or austenite + undissolved carbides and nitrides with at least 10.5 or preferably 13 wt% chromium in the matrix. For higher carbon and nitrogen contents the selection of the austenitizing temperature determines the chemical composition of the austenitic matrix as not all carbides and nitrides are dissolved.
- **Quenching**
Quenching is often performed as gas quenching (air, high pressure gas quenching) or in oil to room temperature to achieve a predominantly martensitic microstructure often with retained austenite. Full through hardening is possible up to large cross sections, even with air cooling. However, slow cooling rates lead to the precipitation and growth of carbides and nitrides, preferentially at grain boundaries, which can deteriorate toughness and corrosion properties. In some cases, an additional subzero treatment is applied to reduce the amount of RA and achieve higher hardness.
- **Tempering**
Tempering consists of a reheating and holding below the austenite formation temperature A_{c1} with subsequent cooling. Thereby, three typical tempering ranges need to be differentiated (temperature limits vary with reference):
 - ~ 150/200–370/400 °C, sometimes also called stress relieving, performed either once or twice, reduces the achieved hardness and strength only slightly but improves toughness significantly, usually without loss of corrosion resistance.

~ 500 °C) zu erreichen, bei dem Kohlenstoff aus dem Martensit in den Austenit diffundiert, muss die Karbidausscheidung der Anlassenstufen 1–3 ausreichend unterdrückt oder verzögert werden. Dies wird typischerweise durch Legieren mit Si und Al (z. B. [4–8]) erreicht. Als direkte Folge der Kohlenstoffumverteilung wird der mit Kohlenstoff angereicherte Restaustenit (γ_{+C}) stabilisiert. Daher kann er während der Schlussabkühlung auf Raumtemperatur in großen Volumenanteilen erhalten bleiben, was zu hohen Mengen an Restaustenit (RA) führt. Mit dem umverteilenden Vergüten wird ein bestimmter RA-Gehalt bewusst eingestellt, um eine günstige Kombination aus Festigkeit und Duktilität zu erreichen und den sogenannten umformungsinduzierten Plastizitätseffekt (TRIP-Effekt) [5, 9, 10] zu erzielen. Nicht nur die Menge, sondern auch die Stabilität des RA hängt stark von T_q sowie von der Anlasstemperatur und der Haltezeit auf Anlasstemperatur ab.

1.2 Typische Wärmebehandlung von martensitischen korrosionsbeständigen Stählen

Das Härten von martensitischen korrosionsbeständigen Stählen besteht gemäß [11, 12] aus drei Hauptprozessschritten, die dem Vergüten (Q&T) von niedriglegierten Stählen sehr ähnlich sind:

- **Austenitisieren**
Dabei wird das Erwärmen auf Austenitisierungstemperatur oft mit Vorwärmritten durchgeführt, um innere Spannungen und Verformungen zu reduzieren. Die Austenitisierungstemperatur, die normalerweise zwischen 925 und 1065 °C liegt, sollte ein vollständig austenitisches Gefüge oder Austenit + ungelöste Karbide und Nitride mit mindestens 10,5 oder besser 13 Gew.-% Chrom in der Matrix gewährleisten. Bei höheren Kohlenstoff- und Stickstoffgehalten bestimmt die Wahl der Austenitisierungstemperatur die chemische Zusammensetzung der austenitischen Matrix, da nicht alle Karbide und Nitride aufgelöst werden.
- **Abschrecken**
Das Abschrecken erfolgt häufig als Gasabschreckung (Luft, Hochdruckgasabschreckung) oder in Öl auf Raumtemperatur, um eine überwiegend martensitisches Gefüge mit häufig auch Restaustenitanteilen zu erzielen. Eine vollständige Durchhärtung ist bis zu großen Querschnitten auch mit Luftkühlung möglich. Langsame Abkühlgeschwindigkeiten führen jedoch zur Ausscheidung und zum Wachstum von Karbiden und Nitriden, vorzugsweise an Korngrenzen, was die Zähigkeit und die Korrosionsbeständigkeit beeinträchtigen kann. In einigen Fällen wird eine zusätzliche Tiefkühlbehandlung durchgeführt, um den RA-Anteil zu reduzieren und eine höhere Härte zu erreichen.
- **Anlassen**
Das Anlassen besteht aus einem Wiedererwärmen und Halten unterhalb der Austenitbildungstemperatur A_{c1} mit anschließender Abkühlung. Dabei sind drei typische Anlassbereiche zu unterscheiden (Temperaturgrenzen variieren je nach Referenz):
 - ~ 150/200–370/400 °C, manchmal auch als Spannungsarmglühen/Entspannen bezeichnet, ein- oder zweimal durchgeführt, verringert die erreichte Härte und Festigkeit nur geringfügig, verbessert jedoch die Zähigkeit erheblich, in der Regel ohne Verlust der Korrosionsbeständigkeit.

- 370/400–550/650 °C, a temperature range that is used for specific application, especially when corrosion resistance and highest toughness is not the main focus. In this temperature range the precipitation of alloy carbides (e. g., M_7C_3) takes place and the retained austenite transforms to fresh martensite upon cooling to room temperature. Therefore, usually two tempering cycles are applied.
- > 550/650 °C with double tempering and intermediate cooling to room temperature for softer microstructures, consisting of tempered martensite (ferrite) and fine carbides, low internal stresses and high toughness. For this condition the corrosion resistance depends strongly on the Cr and C+N content and consequently the amount of chromium that remains in the matrix.

The application of Q&P heat treatment on high-alloy steels is quite novel, and only a few studies on this topic exist so far. For chromium-rich steels, chromium was also found to delay the formation of cementite, supporting carbon partitioning [13]. In high-carbon steels with different chromium content, an increase in chromium content was shown to increase the stability of the RA [14]. Especially in martensitic stainless steels, partitioning effects have been proved [15–29]. However, in these steels, no pure partitioning happens, but a combination of tempering and partitioning [16, 17, 19, 26–29].

Q&P-labeled treatments of martensitic stainless steel can be used to alter and adapt material properties, quite similar to constructional steels [13, 15, 16, 25–27, 30]. The stabilization of larger amounts of RA at higher quenching temperatures thereby leads to a reduction in yield strength up to a certain T_q , a reduction in tensile strength and an improvement in ductility. Even before reaching the maximum RA content, higher quenching temperatures start to reduce ductility due to insufficient RA stability, leading to slightly higher tensile strength [16, 25, 30].

For martensitic stainless tool steels, often other properties are more important than for the low-alloy steels, especially hardness and toughness can be the core focus. Hardness behaves opposite to the RA content with a stronger rise when fresh martensite is formed at high T_q [16, 19, 20, 24–29]. The influence of Q&P heat treatment on toughness has already been investigated for low-alloy steels. In [27], using the example of two medium-Mn steels, not only the amount of RA but also the combination of the amount and stability of the RA is found to be essential. When reaching this optimum, slightly better toughness values were achieved than with Q&T. It is claimed in [22] also for martensitic stainless steels that the stability of the RA is influenced by its carbon content, grain size, and morphology. The first systematic investigation on effects of the RA on the toughness of martensitic stainless steels, including the effect of nitrogen, is documented in [23], indicating

- 370/400–550/650 °C, ein Temperaturbereich, der für spezielle Anwendungen verwendet wird, insbesondere wenn Korrosionsbeständigkeit und höchste Zähigkeit nicht im Vordergrund stehen. In diesem Temperaturbereich findet die Ausscheidung von Legierungskarbiden (z. B. M_7C_3) statt und der Restaustenit wandelt sich beim Abkühlen auf Raumtemperatur in frischen Martensit um. Daher werden in der Regel zwei Anlasszyklen angewendet.
- > 550/650 °C mit doppelter Anlassbehandlung und Zwischenabkühlung auf Raumtemperatur für weichere Gefügebestandteile, bestehend aus hoch angelassenem Martensit (Ferrit) und feinen Karbiden, geringen inneren Spannungen und hoher Zähigkeit. Unter diesen Bedingungen hängt die Korrosionsbeständigkeit stark vom Cr- und C+N-Gehalt und damit von der Menge des in der Matrix verbleibenden Chroms ab.

Die bewusste Anwendung des umverteilenden Vergütens auf hochlegierte Stähle ist relativ neu und bislang gibt es nur wenige Arbeiten zu diesem Thema. Bei chromreichen Stählen wurde außerdem festgestellt, dass Chrom die Bildung von Zementit verzögert und somit die Kohlenstoffumverteilung unterstützt [13]. In kohlenstoffreichen Stählen mit unterschiedlichem Chromgehalt wurde gezeigt, dass ein höherer Chromgehalt die Stabilität der RA erhöht [14]. Insbesondere in martensitischen korrosionsbeständigen Stählen wurden Umverteilungseffekte nachgewiesen [15–29]. In diesen Stählen findet jedoch nicht nur Umverteilung statt, sondern eine Kombination aus Karbidausscheidung und Kohlenstoffumverteilung [16, 17, 19, 26–29].

Q&P-bezeichnete Behandlungen von martensitischen korrosionsbeständigen Stählen können verwendet werden, um die Werkstoffeigenschaften zu verändern und anzupassen, ähnlich wie bei Baustahl [13, 15, 16, 25–27, 30]. Die Stabilisierung größerer Mengen an RA bei höheren Abschrecktemperaturen führt dabei, bis zu einer bestimmten T_q , zu einer Verringerung der Streckgrenze einer Verringerung der Zugfestigkeit und einer Verbesserung der Duktilität. Noch vor Erreichen des maximalen RA-Gehalts beginnen höhere Abschrecktemperaturen aufgrund unzureichender RA-Stabilität die Duktilität zu verringern, was zu einer leicht höheren Zugfestigkeit führt [16, 25, 30].

Bei martensitischen korrosionsbeständigen Werkzeugstählen sind oft andere Eigenschaften wichtiger als bei niedriglegierten Stählen, insbesondere Härte und Zähigkeit können im Mittelpunkt stehen. Die Härte verhält sich umgekehrt zum RA-Gehalt mit einem stärkeren Anstieg, wenn bei hohen T_q frischer Martensit gebildet wird [16, 19, 20, 24–29]. Der Einfluss des umverteilenden Vergütens auf die Zähigkeit wurde bereits für niedriglegierte Stähle untersucht. In [27] wurde am Beispiel zweier Medium-Mn-Stähle festgestellt, dass nicht nur die RA-Menge, sondern auch die Kombination aus RA-Menge und -stabilität von entscheidender Bedeutung ist. Bei Erreichen dieses Optimums wurden etwas bessere Zähigkeitswerte erzielt als beim normalen Vergüten. In [22] wird auch für martensitische korrosionsbeständige Stähle festgestellt, dass die Stabilität des RA durch ihren Kohlenstoffgehalt, die Korngröße und die Morphologie beeinflusst wird. Die erste syste-

that with higher RA contents, higher toughness can be achieved, but the trend reverses in the range of the maximum RA content.

Using selected test series, this paper provides an overview of the effects of various heat treatment parameters as well as alloy composition on partitioning reactions in martensitic stainless steels and their effects on several important material properties, thus providing a fundamental understanding of how partitioning phenomena can be utilized to improve materials performance.

Subsequently the term “tempering” refers to the annealing treatment after quenching, as this is the commonly used term in Q&T and corresponding parameters are tempering temperature T_{temp} and tempering duration t_{temp} . However, it has to be kept in mind that below 500 °C partitioning is the dominant mechanism and not tempering typical carbide and/or nitride precipitations.

2 Experimental

2.1 Materials

The chemical composition of the investigated steels can be found in Table 1. The first four grades were industrially manufactured, mostly electro-slag remelted (ESR), commercial grades. In case of the steel 0.5C0.2N17Cr both ESR and powder metallurgically (PM) produced materials were selected. The Ni-alloyed experimental steels were produced in a laboratory VIM furnace (3.5 kg) and ingots were forged before machining.

The selected steels cover a wide range of carbon and nitrogen contents as well as the usual contents of chromium in martensitic stainless steels. The two experimental steels were designed to compare the partitioning behavior of carbon and nitrogen. In order to achieve sufficient retained austenite contents, about 4 wt% nickel was added to these steels.

matistische Untersuchung der Auswirkungen der RA auf die Zähigkeit martensitischer korrosionsbeständiger Stähle, einschließlich des Einflusses von Stickstoff, ist in [23] dokumentiert und zeigt, dass mit höheren RA-Gehalten eine höhere Zähigkeit erreicht werden kann, sich dieser Trend jedoch im Bereich des maximalen RA-Gehalts wieder umkehrt.

Anhand ausgewählter Versuchsreihen gibt dieser Beitrag einen Überblick über die Auswirkungen verschiedener Wärmebehandlungsparameter sowie der Legierungszusammensetzung auf Umverteilungsvorgänge in martensitischen korrosionsbeständigen Stählen und deren Auswirkungen auf mehrere wichtige Werkstoffeigenschaften und liefert damit ein grundlegendes Verständnis dafür, wie Umverteilungsphänomene zur Verbesserung der Werkstoffeigenschaften genutzt werden können.

Anschließend bezieht sich der Begriff „Anlassen“ auf den Wärmebehandlungsschritt nach dem Abschrecken, da dies der beim Vergüten gebräuchliche Begriff ist und die entsprechenden Parameter sind die Anlasstemperatur T_{temp} und die Anlassdauer t_{temp} . Es ist jedoch zu beachten, dass unter 500 °C die Umverteilung von C und N der vorherrschende Mechanismus ist und nicht das für das Anlassen typische Ausscheiden von Karbiden und/oder Nitriden.

2 Versuchsdurchführung

2.1 Werkstoffe

Die chemische Zusammensetzung der untersuchten Stähle ist in Tabelle 1 aufgeführt. Die ersten vier Sorten waren industriell hergestellte, meist elektroschlackeumgeschmolzene (ESU) Handelsgütern. Im Fall des Stahls 0.5C0.2N17Cr wurden sowohl ESU- als auch pulvermetallurgisch (PM) hergestellte Werkstoffe ausgewählt. Die Ni-legierten Versuchsstähle wurden in einem Labor-Vakuumschmelzofen (3,5 kg) hergestellt und vor der Bearbeitung geschmiedet.

Die ausgewählten Stähle decken einen weiten Bereich der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte sowie der üblichen Chromgehalte in martensitischen korrosionsbeständigen Stählen ab. Die beiden Versuchsstähle wurden entwickelt, um das Umverhaltensverhalten von Kohlenstoff und Stickstoff zu vergleichen. Um einen ausreichenden Restaustenitgehalt zu erreichen, wurde diesen Stählen etwa 4 Gew.-% Nickel zugesetzt.

Steel	AISI	DIN EN	C	N	Cr	Mo	Ni
0.4C14Cr	~ 420	X40Cr14	0.36	0.02	14.2	–	–
0.2C0.1N13Cr	420mod	“X25CrN13”	0.24	0.12	13.1	–	–
0.9C18Cr	~ 440B	X90CrMoV18	0.87	0.03	17.8	1.0	–
0.5C0.2N17Cr	440Bmod	“X50CrMoN17-1”	0.50	0.19	17.1	1.1	–
0.2C14Cr4Ni	F6NMmod	“X15CrNi14-4”	0.16	0.01	13.9	–	4.2
0.2N14Cr4Ni	F6NMmod	“X5CrNi14-4”	0.02	0.17	13.9	–	4.1

Table 1. Denomination and chemical composition of the main alloying elements of the investigated steel in wt%

Tabelle 1. Bezeichnung und chemische Zusammensetzung der wichtigsten Legierungselemente der untersuchten Stähle in Gew.-%

2.2 Experimental procedure

Heat treatments for microstructural investigations were carried out on a Bähr 805 A/D pushrod dilatometer. The samples were taken in longitudinal direction and their dimension was $10 \times 4 \times 3 \text{ mm}^3$. Heating was performed under vacuum, and nitrogen was used for quenching. Different heat treatment cycles, shown schematically in Figure 2, were performed on the dilatometer. All heat treatments started with austenitizing for 30 min at temperatures T_{aust} between 980 and 1050 °C. The cooling rate v_c was always 50 Ks^{-1} in case of rapid cooling and 0.3 Ks^{-1} for the slow cooling experiments. The quenching temperatures T_q after austenitizing were varied between 20 and up to 240 °C and held for 1 min. Subsequently, different tempering cycles were applied. Most tempering cycles used tempering temperatures T_{temp} of 300 or 400 °C with a holding period (t_{temp}) of 1 h. For some investigations, higher tempering temperatures of 480, 500 and 520 °C and double tempering for 2 h, in some experiments also 1 and 4 h each were selected.

Samples blanks for impact toughness testing ($55 \times 11 \times 11 \text{ mm}^3$) and for tensile testing ($12 \times 12 \times 120 \text{ mm}^3$) were austenitized for 30 min in a chamber furnace and subsequently quenched to 250 or 270 °C (above M_s) in a salt bath to avoid carbide and nitride precipitation. After holding for 5 min, samples were slowly cooled to T_q (20–200 °C), followed by a 1 h single tempering in a chamber furnace at T_{temp} of 300 or 400 °C. From this material, notched (ISO-V), unnotched ($7 \times 10 \times 55 \text{ mm}^3$) and tensile test samples type B with a diameter of 6 mm and a head length of 15 mm were machined. After testing, samples were cut from the head as well from the non-constricted part with uniform elongation (tensile samples) or from the undeformed part (impact testing) of the ruptured samples for further investigations such as hardness and retained austenite measurements.

2.3 Materials testing

The amount of retained austenite was measured by XRD (Bruker D8 Advance) with a Mo-source, 40 kV using ASTM E975-13

2.2 Versuchsablauf

Die Wärmebehandlungen für die mikrostrukturellen Untersuchungen wurden mit einem Bähr 805 A/D-Schubstangen-Dilatometer durchgeführt. Die Proben wurden in Längsrichtung entnommen und hatten Abmessungen von $10 \times 4 \times 3 \text{ mm}^3$. Die Erwärmung erfolgte unter Vakuum, zum Abschrecken wurde Stickstoff verwendet. Am Dilatometer wurden verschiedene Wärmebehandlungszyklen durchgeführt, die in Bild 2 schematisch dargestellt sind. Alle Wärmebehandlungen begannen mit einer Austenitisierung für 30 min bei Temperaturen T_{aust} zwischen 980 und 1050 °C. Die Abkühlgeschwindigkeit v_c betrug bei schneller Abkühlung stets 50 Ks^{-1} und bei langsamer Abkühlung $0,3 \text{ Ks}^{-1}$. Die Abschrecktemperaturen T_q nach dem Austenitisieren wurden zwischen 20 und bis zu 240 °C variiert und 1 min lang gehalten. Anschließend wurden verschiedene Anlasszyklen angewendet. Die meisten Anlasszyklen verwendeten Anlasstemperaturen T_{temp} von 300 oder 400 °C mit einer Haltedauer (t_{temp}) von 1 h. Für einige Untersuchungen wurden höhere Anlasstemperaturen von 480, 500 und 520 °C und eine doppelte Anlassbehandlung für 2 h, in einigen Versuchen auch für jeweils 1 und 4 h, gewählt.

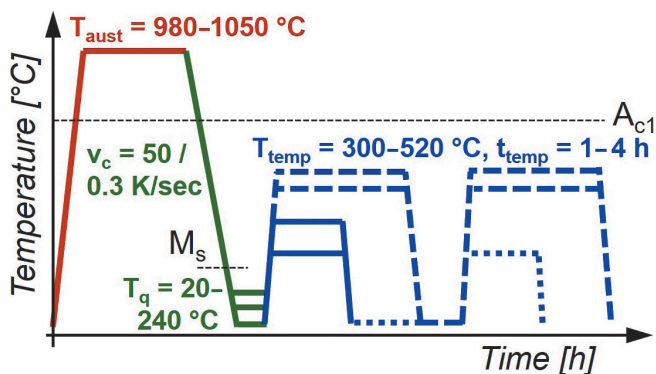
Die Probenrohlinge für die Schlagzähigkeitsprüfung ($55 \times 11 \times 11 \text{ mm}^3$) und für die Zugprüfung ($12 \times 12 \times 120 \text{ mm}^3$) wurden 30 min lang in einem Kammerofen austenitiert und anschließend in einem Salzbad auf 250 oder 270 °C (über M_s) abgeschreckt, um Karbid- und Nitridausscheidungen zu vermeiden. Nach einer Haltezeit von 5 min wurden die Proben langsam auf T_q (20–200 °C) abgekühlt und anschließend in einem Kammerofen bei T_{temp} von 300 oder 400 °C einer 1-stündigen Einfachanlassbehandlung unterzogen. Aus diesem Material wurden gekerbte (ISO-V) und ungekerbte ($7 \times 10 \times 55 \text{ mm}^3$) (Kerb-)Schlagproben sowie Zugprüfkörper vom Typ B mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Kopfhöhe von 15 mm gefertigt. Nach der Prüfung wurden Proben aus dem Kopf sowie aus dem nicht eingeschnürten Teil mit gleichmäßiger Dehnung (Zugproben) oder aus dem unverformten Teil (Schlagprüfung) der gebrochenen Proben für weitere Untersuchungen wie Härte- und Restaustenitmessungen entnommen.

2.3 Werkstoffcharakterisierung und -prüfung

Die Menge an Restaustenit wurde mittels XRD (Bruker D8 Advance) mit einer Mo-Quelle, 40 kV unter Verwendung von ASTM E975-13

Fig. 2. Time-temperature cycles investigated by dilatometric experiments

Bild 2. Durch Dilatometerversuche untersuchte Zeit-Temperatur-Zyklen



by using the reflections $\alpha[200]$, $\alpha[211]$, $\alpha[220]$, $\gamma[200]$, $\gamma[220]$ and $\gamma[311]$ to determine the RA value. Additionally, the calculated (Thermo-Calc®, Database TCFE12) contents of carbides and nitrides were taken into consideration. The stability of the retained austenite was calculated by the change of the volume fraction during tensile testing in the unnecked part, which corresponds to a uniform deformation, using the equation of *Ludwigson and Berger* [31]: $(V_{\gamma 0} - V_{\gamma})/V_{\gamma} = k_p \times \epsilon^p$. $V_{\gamma 0}$ is the initial RA fraction and V_{γ} represents the RA content after straining. The factor k_p indicates the stability of RA, with low values corresponding to a high stability, and ϵ is the true strain, either at uniform elongation or at defined elongation of 4 %. The factor p is a strain exponent related to the autocatalytic effect of the martensitic transformation, which can be considered as 1 for TRIP assisted steels [32]. To localize the retained austenite, electron backscatter diffraction (EBSD) was applied on a selected sample. The investigations were conducted with a TESCAN MIRA3 with an acceleration voltage of 20 kV, and the step size was 40 nm. Optical metallography was applied after etching according to *Carapella* [33].

The hardness (HV10) on the embedded samples was measured according to DIN EN ISO 6507-1 on a DuraScan20 hardness tester (Emco-Test). Three Charpy V notch samples or five unnotched impact bending samples per parameter were tested at room temperature according to ISO 148-1, DIN 50115 and SEP1314 respectively, using a pendulum impact testing machine (Zwick Roell PSW 750). Two tensile samples of each parameter were tested according to ISO 6892-1 on a Messphysik BETA 100 Makro. To determine the retained austenite stability also interrupted tensile test with 4 % elongation were performed.

3 Results and discussion

3.1 Effects of different austenitizing, quenching and partitioning temperatures and corresponding RA contents

The principal effect of partitioning on the phase transformations can be taken exemplarily for the steel 0.2C0.1N13Cr from Figure 3. Quenching was interrupted below M_s at different T_q followed by heating to a tempering temperature T_{temp} of 300 °C with 1 h tempering. During subsequent cooling to room temperature, martensite formation does not restart where it stopped, but is suppressed to a lower temperature. For a high T_q , RA is not fully stabilized and fresh martensite formations starts during final cooling at M_{s2} . Lowering T_q reduces also M_{s2} towards room temperature or below. Then all RA present at T_q is stabilized. This behavior agrees well with results in [16, 17] on an AISI420 with 0.2 wt% C but shorter holding periods at tempering temperature, as well as with results in [19, 20, 24] for similar conditions and other steels.

und der Reflexe $\alpha[200]$, $\alpha[211]$, $\alpha[220]$, $\gamma[200]$, $\gamma[220]$ und $\gamma[311]$ ermittelt. Zusätzlich wurden die berechneten (Thermo-Calc®, Datenbank TCFE12) Gehalte an Karbiden und Nitriden berücksichtigt. Die Stabilität des Restaustenits wurde anhand der Änderung des Volumenanteils während der Zugprüfung im nicht eingeschnürten Teil, der einer gleichmäßigen Verformung entspricht, unter Verwendung der Gleichung von *Ludwigson und Berger* [31]: $(V_{\gamma 0} - V_{\gamma})/V_{\gamma} = k_p \times \epsilon^p$ berechnet. Dabei ist $V_{\gamma 0}$ der anfängliche RA-Anteil und V_{γ} der RA-Gehalt nach der Verformung. Der Faktor k_p gibt die Stabilität von RA an, wobei niedrige Werte einer hohen Stabilität entsprechen, und ϵ ist die tatsächliche Dehnung, entweder bei Gleichmaßdehnung oder bei einer definierten Dehnung von 4 %. Der Faktor p ist ein Dehnungsexponent, der mit dem autocatalytischen Effekt der martensitischen Umwandlung zusammenhängt und für TRIP-fähige Stähle als 1 angenommen werden kann [32]. Um den Restaustenit zu lokalisieren, wurde an einer ausgewählten Probe eine Elektronenrückstreubeugung (EBSD) durchgeführt. Die Untersuchungen erfolgte mit einem TESCAN MIRA3 mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV und einer Schrittweite von 40 nm. Nach dem Ätzen nach *Carapella* [33] wurden lichtoptische metallographische Untersuchungen durchgeführt.

Die Härte (HV10) der eingebetteten Proben wurde gemäß DIN EN ISO 6507-1 mit einem DuraScan20-Härteprüfer (Emco-Test) gemessen. Drei Charpy-V-Kerbschlagproben oder fünf ungekerbte Schlagbiegeproben pro Parameter wurden bei Raumtemperatur gemäß ISO 148-1, DIN 50115 bzw. SEP1314 mit einer Pendelschlagprüfmaschine (Zwick Roell PSW 750) geprüft. Zwei Zugproben jedes Parameters wurden gemäß ISO 6892-1 auf einem Messgerät Messphysik BETA 100 Makro geprüft. Zur Bestimmung der Restaustenitstabilität wurden auch abgebrochene Zugversuche mit 4 % Dehnung durchgeführt.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Auswirkungen unterschiedlicher Austenitisierungs-, Abschreck- und Anlass-temperaturen auf den RA-Gehalt

Die Hauptauswirkung der Umverteilung auf die Phasenumwandlungen lässt sich beispielhaft für den Stahl 0.2C0.1N13Cr aus Bild 3 entnehmen. Dabei wurde die Abschreckung unterhalb von M_s bei verschiedenen T_q unterbrochen, gefolgt von einer Erwärmung auf eine Anlassstemperatur T_{temp} von 300 °C mit 1 h Anlassen. Während der anschließenden Abkühlung auf Raumtemperatur setzt die Martensitbildung nicht dort wieder ein, wo sie aufgehört hat, sondern wird auf eine niedrigere Temperatur verschoben. Bei hohen T_q ist der RA nicht vollständig stabilisiert und es kommt während der Endabkühlung bei M_{s2} zu einer erneuten Martensitbildung. Eine Verringerung von T_q verschiebt M_{s2} in Richtung Raumtemperatur oder darunter. Dann stabilisiert sich der gesamte bei T_q vorhandene RA. Dieses Verhalten stimmt gut mit den Ergebnissen in [16, 17] für einen AISI420 mit 0,2 Gew.-% C, aber kürzeren Haltezeiten auf Anlassstemperatur, sowie mit den Ergebnissen in [19, 20, 24] für ähnliche Bedingungen und andere Stähle überein.

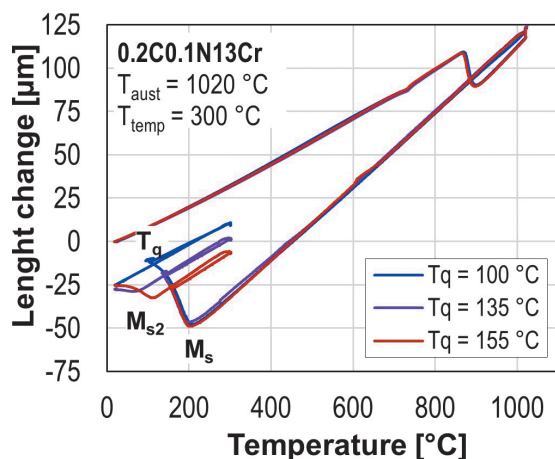


Fig. 3. Dilatometric curves for heat treatments of the steel 0.2C0.1N13Cr with interrupted quenching at different T_q , $T_{\text{aust}} = 1020\text{ °C}$, $v_c = 50\text{ Ks}^{-1}$, $T_{\text{temp}} = 300\text{ °C}$, $t_{\text{temp}} = 1\text{ h}$

Bild 3. Dilatometerkurven für Wärmebehandlungen des Stahls 0.2C0.1N13Cr mit unterbrochener Abschreckung bei verschiedenen T_q , $T_{\text{aust}} = 1020\text{ °C}$, $v_c = 50\text{ Ks}^{-1}$, $T_{\text{temp}} = 300\text{ °C}$, $t_{\text{temp}} = 1\text{ h}$

Figure 4 shows the characteristic curve of RA for 1 h single tempering as a function of the T_q for steel 0.4C14Cr, similar to results in [5, 6, 13, 16, 19, 20, 23–26, 28, 32]. Starting from low RA contents at low T_q , the RA content rises until a maximum ($T_{\text{aust}} = 980\text{ °C}$: $RA_{\text{max}} \sim 10\%$) is reached at a certain temperature $T_{q,RA\text{max}} \sim 200\text{ °C}$, at which all RA present at T_q can still be sufficiently stabilized to room temperature. At higher T_q some RA is transformed to fresh martensite upon cooling after partitioning, thereby reducing the RA content. Raising T_{aust} for steel 0.4C14Cr from 980 to 1020 °C increases RA_{max} to higher values ($\sim 14\%$), which appears at lower T_q ($T_{q,RA\text{max}} \sim 150\text{ °C}$), but the general function remains similar. This behavior is related to the larger quantity of alloying elements, especially C, in the austenitic matrix at higher T_{aust} and can be predicted by modelling as shown in [19, 34].

Lower amounts of RA (green) are always fine dispersed between the martensite laths (grey) like depicted in Figure 5, with very small lateral dimension similar to results in [13, 15, 16, 26, 28, 29]. Only at higher RA contents blocky RA was also observed.

The effect of an increase of T_{temp} from 300 to 400 °C (single tempering for 1 h) for the same steel and a fixed T_{aust} is depicted in Figure 6. Higher temperatures increase the diffusion rate which improves the transfer of carbon from martensite to austenite, enhancing its stabilization. This is not visible for low T_q as RA is always sufficiently stabilized to room temperature. However, differences become clearly visible with regards to RA_{max} , which rises from 14 to 25 %, appearing also at higher $T_{q,RA\text{max}}$.

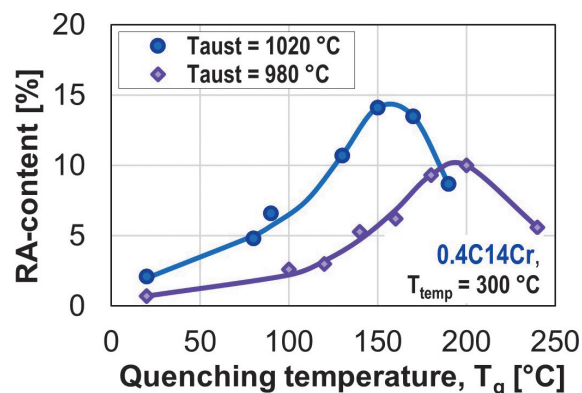


Fig. 4. RA content after heat treatment with different T_{aust} of the steel 0.4C14Cr; $T_{\text{aust}} = 980\text{ °C}$, 1020 °C , $v_c = 50\text{ Ks}^{-1}$, $T_{\text{temp}} = 300\text{ °C}$ and single tempering for 1 h

Bild 4. RA-Gehalte nach einer Wärmebehandlung mit unterschiedlichen T_{aust} des Stahls 0.4C14Cr; $T_{\text{aust}} = 980\text{ °C}$, 1020 °C , $v_c = 50\text{ Ks}^{-1}$, $T_{\text{temp}} = 300\text{ °C}$ und einmaligem Anlassen für 1 h

Bild 4 zeigt den typischen Verlauf von RA für eine einstündige Anlassbehandlung als Funktion von T_q für den Stahl 0.4C14Cr, ähnlich den Ergebnissen in [5, 6, 13, 16, 19, 20, 23–26, 28, 32]. Ausgehend von niedrigen RA-Gehalten bei niedrigen T_q steigt der RA-Gehalt bis zu einem Maximum ($T_{\text{aust}} = 980\text{ °C}$: $RA_{\text{max}} \sim 10\%$) bei einer bestimmten Temperatur $T_{q,RA\text{max}} \sim 200\text{ °C}$, bei welcher der gesamte bei T_q vorhandene RA noch ausreichend bis auf Raumtemperatur stabilisiert werden kann. Bei höheren T_q wird ein Teil des RA bei der Abkühlung nach dem Anlassen jedoch in frischen Martensit umgewandelt, wodurch der RA-Gehalt wieder sinkt. Durch Erhöhen von T_{aust} für den Stahl 0.4C14Cr von 980 auf 1020 °C steigt RA_{max} auf höhere Werte ($\sim 14\%$), welche bei niedrigeren T_q ($T_{q,RA\text{max}} \sim 150\text{ °C}$) auftreten, aber der typische RA-Verlauf bleibt ähnlich. Dieses Verhalten hängt mit der größeren Menge an Legierungselementen, insbesondere C, in der austenitischen Matrix bei höheren T_{aust} zusammen und lässt sich durch Modellierung wie in [19, 34] vorhersagen.

Wie in Bild 5 dargestellt sind geringe Mengen an RA (grün) immer fein zwischen den Martensitlamellen (grau) verteilt, mit sehr kleinen Lamellendicken, ähnlich den Ergebnissen in [13, 15, 16, 26, 28, 29]. Nur bei höheren RA-Gehalten wurde auch blockförmiger RA beobachtet.

Die Auswirkung einer Erhöhung von T_{temp} von 300 auf 400 °C (einmaliges Anlassen für 1 h) für denselben Stahl und eine gleiche T_{aust} ist in Bild 6 dargestellt. Höhere Temperaturen erhöhen die Diffusionsrate, was den Transfer von Kohlenstoff aus dem Martensit in den Austenit verbessert und somit dessen Stabilisierung fördert. Bei niedrigen T_q ist dies nicht sichtbar, da RA immer ausreichend bis zur Raumtemperatur stabilisiert wird. Die Unterschiede werden jedoch deutlich in Bezug auf RA_{max} sichtbar, welcher von 14 auf 25 % ansteigt und auch bei höheren $T_{q,RA\text{max}}$ auftritt.

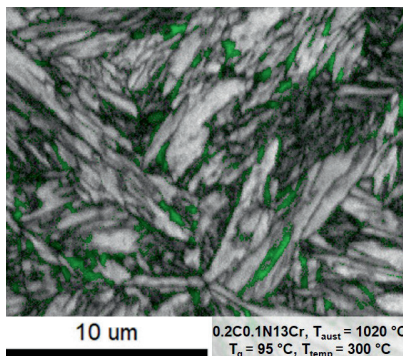


Fig. 5. Microstructure of the steel 0.2C0.1N13Cr determined by EBSD, $T_{\text{aust}} = 1020^{\circ}\text{C}$, $v_c = 50 \text{ Ks}^{-1}$, $T_q = 95^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{temp}} = 300^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{temp}} = 1 \text{ h}$, retained austenite in green

Bild 5. Gefüge des Stahls 0.2C0.1N13Cr, bestimmt durch EBSD, $T_{\text{aust}} = 1020^{\circ}\text{C}$, $v_c = 50 \text{ Ks}^{-1}$, $T_q = 95^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{temp}} = 300^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{temp}} = 1 \text{ h}$, Restaustenit in grün

3.2 Effect of the alloy composition on the partitioning behavior

To demonstrate the effect of the alloy composition on the partitioning behavior, the RA curves of four steels as a function of T_q are shown in Figures 7 and 8. Both figures contain a carbon-based variant and a corresponding carbon + nitrogen variant of martensitic stainless steels. In Figure 7 “matrix-type” steels with almost no carbides or nitrides at T_{aust} are compared, while in Figure 8 two steels with higher carbide + nitride contents are included. T_{aust} (1020°C), T_{temp} (400°C) and t_{temp} (1 h) are kept the same.

For the comparison in Figures 7 and 8 the contents of the dissolved elements in the austenite are of significantly higher importance than the total chemical composition of the steels in Table 1. There-

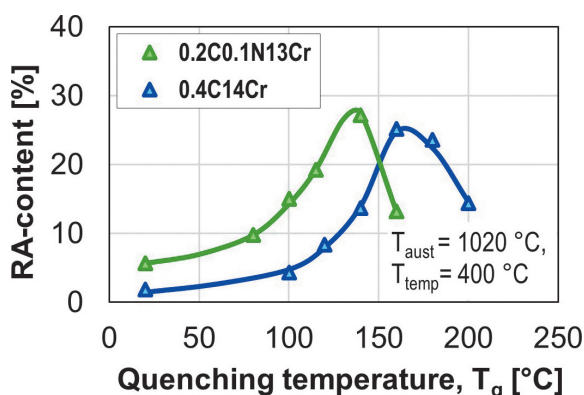


Fig. 7. RA content after heat treatment with various T_q of the steels 0.4C14Cr and 0.2C0.1N13Cr; $T_{\text{aust}} = 1020^{\circ}\text{C}$, $v_c = 50 \text{ Ks}^{-1}$, $T_{\text{temp}} = 400^{\circ}\text{C}$ and $t_{\text{temp}} = 1 \text{ h}$

Bild 7. RA-Gehalte nach einer Wärmebehandlung mit verschiedenen T_q der Stähle 0.4C14Cr und 0.2C0.1N13Cr; $T_{\text{aust}} = 1020^{\circ}\text{C}$, $v_c = 50 \text{ Ks}^{-1}$, $T_{\text{temp}} = 400^{\circ}\text{C}$ und $t_{\text{temp}} = 1 \text{ h}$

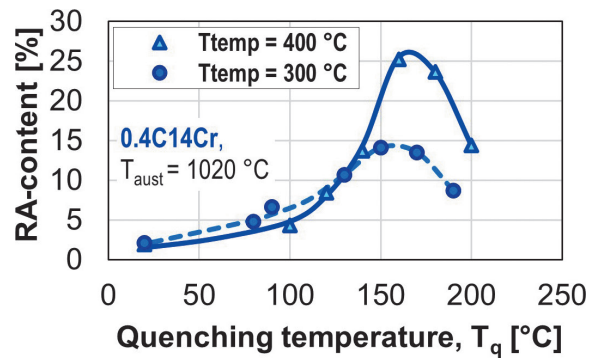


Fig. 6. RA content after heat treatment with different T_{temp} of the steel 0.4C14Cr; $T_{\text{aust}} = 1020^{\circ}\text{C}$, $v_c = 50 \text{ Ks}^{-1}$, $T_{\text{temp}} = 300, 400^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{temp}} = 1 \text{ h}$

Bild 6. RA-Gehalte nach einer Wärmebehandlung mit unterschiedlichen T_{temp} des Stahls 0.4C14Cr; $T_{\text{aust}} = 1020^{\circ}\text{C}$, $v_c = 50 \text{ Ks}^{-1}$, $T_{\text{temp}} = 300, 400^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{temp}} = 1 \text{ h}$

3.2 Einfluss der Legierungszusammensetzung auf das Umverteilungsverhalten

Um den Einfluss der Legierungszusammensetzung auf das Umverteilungsverhalten zu veranschaulichen, sind in den Bildern 7 und 8 die RA-Kurven von vier Stählen als Funktion von T_q dargestellt. Beide Abbildungen enthalten eine Kohlenstoff-Variante und eine entsprechende Kohlenstoff+Stickstoff-Variante von martensitischen korrosionsbeständigen Stählen. In Bild 7 werden „matrixartige“ Stähle mit fast keinen Karbiden oder Nitriden bei T_{aust} verglichen, während in Bild 8 zwei Stähle mit höheren Karbid+Nitrid-Gehalten enthalten sind. T_{aust} (1020°C), T_{temp} (400°C) und t_{temp} (1 h) sind gleich.

Für den Vergleich in Bild 7 und 8 sind die Gehalte der gelösten Elemente im Austenit von wesentlich größerer Bedeutung als die chemische Zusammensetzung der Stähle in Tabelle 1. Daher wur-

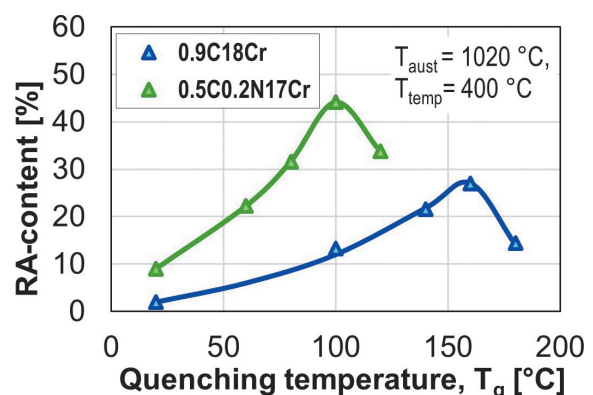


Fig. 8. RA content after heat treatment with various T_q of the steels 0.9C18Cr and 0.5C0.2N17Cr; $T_{\text{aust}} = 1020^{\circ}\text{C}$, $v_c = 50 \text{ Ks}^{-1}$, $T_{\text{temp}} = 400^{\circ}\text{C}$ and $t_{\text{temp}} = 1 \text{ h}$

Bild 8. RA-Gehalte nach einer Wärmebehandlung mit verschiedenen T_q der Stähle 0.9C18Cr und 0.5C0.2N17Cr; $T_{\text{aust}} = 1020^{\circ}\text{C}$, $v_c = 50 \text{ Ks}^{-1}$, $T_{\text{temp}} = 400^{\circ}\text{C}$ und $t_{\text{temp}} = 1 \text{ h}$

Table 2. Calculated dissolved alloying elements at austenitizing temperature of 1020 °C in wt%

Tabelle 2. Berechnete im Austenit gelöste Legierungselemente bei einer Austenitisierungstemperatur von 1020 °C in Gew.-%

Steel	C	N	C+N	Cr	Mo
0.4C14Cr	0.24	0.02	0.26	13.2	–
0.2C0.1N13Cr	0.24	0.10	0.34	13.1	–
0.9C18Cr	0.26	0.03	0.31	12.7	0.5
0.5C0.2N17Cr	0.25	0.17	0.42	14.6	0.8

fore, the austenite compositions in Table 2 were calculated using Thermo-Calc® (Database TCFE12).

Comparing the partitioning behavior of the first two steels with similar carbon content of 0.24 wt% in the matrix in Figure 7, it becomes evident that the RA curve of the steel 0.2C0.1N13Cr rises at lower temperatures and RA_{max} is slightly higher. The shift to lower temperatures can be explained by the strong effect of N on the M_s temperature as documented in [23, 26–28, 34]. However, it also indicates that, in addition to carbon, nitrogen appears to have a partitioning effect, albeit not a very strong one. However, it should be noted that thermodynamic calculations may not correspond exactly to actual solubility conditions and that RA measurements are subject to certain measurement inaccuracies.

The RA curve of steel 0.9C18Cr in Figure 8 shows a similar RA_{max} at similar $T_{q,RA_{max}}$ as the 0.4C14Cr in Figure 7, confirming that the similar austenite composition in Table 2 is relevant for the behavior and not the total alloy composition. In contrast, the RA curve of the 0.5C0.2N17Cr, which has a significantly higher N content at similar C content and also a higher Cr content in the austenitic matrix, reaches highest RA values over the whole investigated temperature range with RA_{max} of 44 %. While the shift of the whole curve to lower temperatures can again be traced back to strong RA stabilization of nitrogen, expressed by M_s formulas in [23, 26–28, 34], the strong increase of RA_{max} is a clear indication that nitrogen contributes significantly to the partitioning behavior either by direct nitrogen partitioning or by enhancing carbon partitioning.

In order to get a better understanding of the partitioning behavior of C and N the two experimental steels, either C- or N-alloyed, 0.2C14Cr4Ni and 0.2N14Cr4Ni were investigated at similar heat treatment conditions (full austenitizing at 980 °C, $T_{temp} = 400$ °C and $t_{temp} = 1$ h). The results in Figure 9 demonstrate that both steels, and therefore both elements C and N, show a significant partitioning behavior. The shift towards lower temperatures for the C-alloyed steel correlates with the stronger effect of carbon on the M_s temperature from M_s prediction formula in [23, 26–28, 34]. However, despite an almost complete replacement of C by N, the RA_{max} of the N-alloyed grade is only slightly more than half of the C-alloyed one. This indicates that nitrogen is also an element that undergoes partitioning, but either, based on diffusion data in [30], with a much lower diffusion rate, or due to a generally lower en-

den die Austenitzusammensetzungen in Tabelle 2 mit Thermo-Calc® (Datenbank TCFE12) berechnet.

Vergleicht man das Umverteilungsverhalten der ersten beiden Stähle mit ähnlichem Kohlenstoffgehalt von 0,24 Gew.-% in der Matrix in Bild 7, so wird deutlich, dass die RA-Kurve des Stahls 0.2C0.1N13Cr bei niedrigeren Temperaturen ansteigt und RA_{max} etwas höher ist. Die Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen lässt sich durch den starken Einfluss von N auf die M_s -Temperatur erklären, wie in [23, 26–28, 34] dokumentiert ist. Es deutet jedoch auch darauf hin, dass zusätzlich zu Kohlenstoff ein Umverteilungseffekt von Stickstoff zu bestehen scheint, der jedoch nicht sehr stark ist. Es ist jedoch zu beachten, dass thermodynamische Berechnungen möglicherweise nicht genau mit den tatsächlichen Löslichkeitsbedingungen übereinstimmen und auch RA-Messungen gewisse Messungenauigkeiten aufweisen.

Die RA-Kurve des Stahles 0.9C18Cr in Bild 8 zeigt einen ähnlichen RA_{max} -Wert bei ähnlicher $T_{q,RA_{max}}$ wie der Stahl 0.4C14Cr in Bild 7, was bestätigt, dass die ähnliche Austenitzusammensetzung in Tabelle 2 für das Verhalten relevant ist und nicht die Gesamtlegierungszusammensetzung. Im Gegensatz dazu erreicht die RA-Kurve des 0.5C0.2N17Cr, der bei ähnlichem C-Gehalt einen deutlich höheren N-Gehalt und auch einen höheren Cr-Gehalt in der austenitischen Matrix aufweist, über dem gesamten untersuchten Temperaturbereich höhere RA-Werte mit einem RA_{max} von 44 %. Während die Verschiebung der gesamten Kurve zu niedrigeren Temperaturen wiederum auf eine starke RA-Stabilisierung durch Stickstoff zurückgeführt werden kann, die durch M_s -Formeln in [23, 26–28, 34] ausgedrückt wird, ist der starke Anstieg von RA_{max} ein klarer Hinweis darauf, dass Stickstoff entweder durch direkte Stickstoffumverteilung oder durch Verstärkung der Kohlenstoffumverteilung wesentlich zum Umverteilungsverhalten beiträgt.

Um ein besseres Verständnis des Umverteilungsverhaltens von C und N zu erhalten, wurden die beiden experimentellen, entweder C- oder N-legierten Stähle 0.2C14Cr4Ni und 0.2N14Cr4Ni unter ähnlichen Wärmebehandlungsbedingungen (vollständige Austenitisierung bei 980 °C, $T_{temp} = 400$ °C und $t_{temp} = 1$ h) untersucht. Die Ergebnisse in Bild 9 zeigen, dass beide Stähle und damit auch beide Elemente C und N ein signifikantes Umverteilungsverhalten aufweisen. Die Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen für den C-legierten Stahl korreliert mit dem stärkeren Einfluss von Kohlenstoff auf die M_s -Temperatur gemäß der M_s -Vorhersageformeln in [23, 26–28, 34]. Trotz einer fast vollständigen Substitution von C durch N liegt RA_{max} des N-legierten Stahles nur etwas mehr als halb so hoch wie beim C-legierten Stahl. Dies deutet darauf hin, dass Stickstoff ebenfalls ein Element ist, das eine Umvertei-

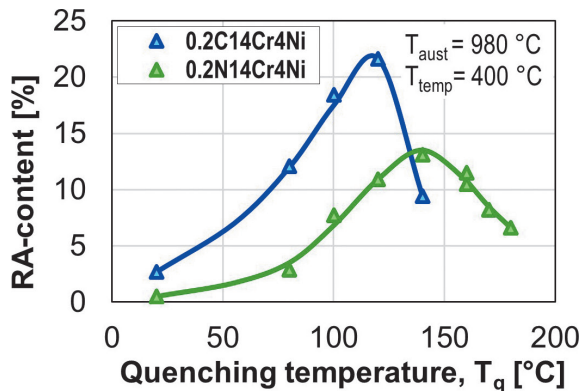


Fig. 9. RA content after heat treatment with various T_q of the experimental steels 0.2C14Cr4Ni and 0.2N14Cr4Ni; $T_{\text{aust}} = 980^\circ\text{C}$, $v_c = 50 \text{ Ks}^{-1}$, $T_{\text{temp}} = 400^\circ\text{C}$ and $t_{\text{temp}} = 1 \text{ h}$

Bild 9. RA-Gehalte nach einer Wärmebehandlung mit verschiedenen T_q der Versuchsstähle 0.2C14Cr4Ni und 0.2N14Cr4Ni; $T_{\text{aust}} = 980^\circ\text{C}$, $v_c = 50 \text{ Ks}^{-1}$, $T_{\text{temp}} = 400^\circ\text{C}$ und $t_{\text{temp}} = 1 \text{ h}$

richment by other thermodynamic reasons, partitioning is less effective.

3.3 Partitioning at slow cooling rates

While rapid cooling is common for small dimensions, large workpieces like tools for plastic molding, particularly in combination with gas quenching in vacuum furnaces, undergo only slower cooling rates. The effect of such slow quenching is presented exemplarily for the two steels 0.2C0.1N13Cr and 0.5C0.2N17Cr in Figures 10 and 11.

Figure 10 shows dilatometer curves at a T_q around RA_{max} . The martensite transformation for rapid cooling ($v_c = 50 \text{ K/s}$) can be recognized at the darker curves for both steels until the selected T_q is reached. Subsequently, the tempering step at 300°C for 1 h and

lung durchläuft, jedoch entweder gemäß der Diffusionsdaten in [30] mit einer viel geringeren Diffusionsrate, oder aufgrund einer allgemein geringeren Anreicherung aus thermodynamischen Gründen weniger effektiv ist.

3.3 Umverteilungsvorgänge bei langsamen Abkühlgeschwindigkeiten

Während eine schnelle Abkühlung bei kleinen Abmessungen üblich ist, werden große Werkstücke wie Werkzeuge für die Kunststoffformgebung, insbesondere in Kombination mit Gasabschreckung in Vakuumöfen, nur relativ langsam abgekühlt. Die Auswirkungen einer solchen langsamen Abschreckung sind beispielhaft für die beiden Stähle 0.2C0.1N13Cr und 0.5C0.2N17Cr in den Bildern 10 und 11 dargestellt.

Bild 10 zeigt Dilatometerkurven bei einer T_q um RA_{max} . Die Martensitumwandlung bei schneller Abkühlung ($v_c = 50 \text{ K/s}$) ist bei beiden Stählen bis zum Erreichen der gewählten T_q an den dunkleren Kurven zu erkennen. Anschließend sind der Anlass-

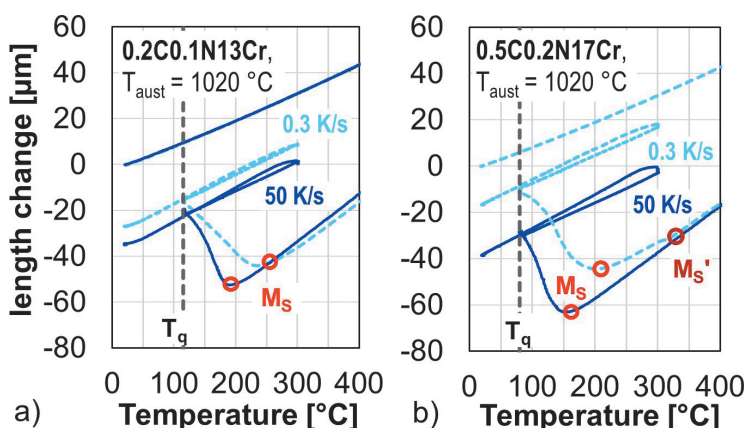


Fig. 10. Dilatometer curves with T_q in the range of RA_{max} at cooling rates of 50 K/s and 0.3 K/s, a) 0.2C0.1N13Cr and b) 0.5C0.2N17Cr both with $T_{\text{aust}} = 1020^\circ\text{C}$, $v_c = 0.3$ or 50 Ks^{-1} , $T_{\text{temp}} = 300^\circ\text{C}$ and $t_{\text{temp}} = 1 \text{ h}$

Bild 10. Dilatometerkurven mit T_q im Bereich von RA_{max} bei Abkühlgeschwindigkeiten von 50 K/s und 0,3 K/s, a) 0.2C0.1N13Cr und b) 0.5C0.2N17Cr; beide mit $T_{\text{aust}} = 1020^\circ\text{C}$, $v_c = 0,3$ oder 50 Ks^{-1} , $T_{\text{temp}} = 300^\circ\text{C}$ und $t_{\text{temp}} = 1 \text{ h}$

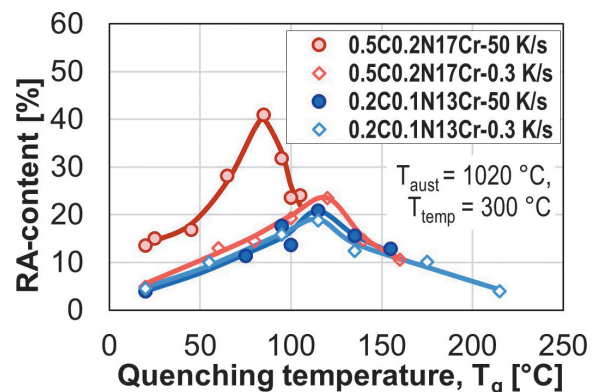


Fig. 11. RA content for two different cooling rates after heat treatment of the steels, 0.2C0.1N13Cr and 0.5C0.2N17Cr both with $T_{\text{aust}} = 1020^\circ\text{C}$, $v_c = 0.3$ or 50 Ks^{-1} , $T_{\text{temp}} = 300^\circ\text{C}$ and $t_{\text{temp}} = 1 \text{ h}$

Bild 11. RA-Gehalte für zwei verschiedene Abkühlgeschwindigkeiten nach der Wärmebehandlung der Stähle 0.2C0.1N13Cr und 0.5C0.2N17Cr; beide mit $T_{\text{aust}} = 1020^\circ\text{C}$, $v_c = 0,3$ oder 50 Ks^{-1} , $T_{\text{temp}} = 300^\circ\text{C}$ und $t_{\text{temp}} = 1 \text{ h}$

cooling to room temperature are visible. Due to the high stabilization of RA with carbon and nitrogen, no fresh martensite is formed during the final cooling to room temperature. The lighter, dashed curve with the slower cooling rate v_c of 0.3 K/s shows a significantly higher M_s temperature and, in the case of the 0.5C0.2N17Cr, additionally also an M_s' temperature for grain boundary martensite formation. From [36] it is known that for martensitic stainless steels, the M_s temperature increases with decreasing cooling rate. At lower cooling rates, the carbide and, to lesser extent, the nitride content increase during cooling due to their precipitation and growth, which results in a reduction of the dissolved alloy contents in the austenite, leading to an increase of the M_s temperature [37, 38]. When T_q is reached, the amount of martensite formed in steel 0.2C0.1N13Cr is very similar for both cooling rates. In the case of the slow cooling rate, the martensite transformation begins at a higher temperature, but is less intense and the gradient of the transformation is lower than in the case of rapid cooling. According to [24], this can be explained by auto-partitioning occurring at temperatures above and around 200 °C. In contrast, the martensite formation in steel 0.5C0.2N17Cr takes place mainly at lower temperatures, also during slow cooling. Therefore, auto-partitioning is only weakly pronounced, and the final RA contents for rapid and slow cooling differ considerably.

Summarizing these cooling rate effects for different T_q at otherwise similar heat treatment parameters ($T_{\text{aust}} = 1020$ °C, $T_{\text{temp}} = 300$ °C and $t_{\text{temp}} = 1$ h), the RA curves in Figure 11 have the typical shape for Q&P heat treatment, regardless of the cooling rate and steel composition. While this is well documented for rapid cooling in [14, 16, 19, 20, 23, 24, 26, 28], it is new for slow cooling of martensitic stainless steels [24]. However, the RA curves for the steel 0.2C0.1N13Cr are almost identical at both cooling rates. Contrarily, the difference in the retained austenite curves is severe for the 0.5C0.2N17Cr. For this steel, RA_{max} for rapid cooling ($v_c = 50$ K/s) is almost twice that after slow cooling ($v_c = 0.3$ K/s). Furthermore, $T_{q,RA_{\text{max}}}$ is shifted to higher temperatures at slow cooling rates.

The RA curve generally depends on the dissolved content of elements in the austenite. The higher the content of dissolved alloying elements such as C, N, Cr, Mo, the lower is the M_s temperature [19, 23, 34, 39], the lower is T_q at which RA_{max} occurs and the higher is the amount of RA_{max} . This effect was shown for rapid cooling at different T_{aust} for 0.4C14Cr in Figure 4 and in [34]. In processes with rapid cooling, the austenite composition is adjusted only by the austenitizing temperature. During slower cooling of high alloyed steels, however, there is a loss of elements (mainly C, N) in

schritt bei 300 °C für 1 h und die Abkühlung auf Raumtemperatur sichtbar. Aufgrund der hohen Stabilisierung von RA durch Kohlenstoff und Stickstoff bildet sich während der finalen Abkühlung auf Raumtemperatur kein frischer Martensit. Die hellere, gestrichelte Kurve mit der langsameren Abkühlgeschwindigkeit v_c von 0.3 K/s zeigt eine deutlich höhere M_s -Temperatur und im Fall des 0.5C0.2N17Cr zusätzlich auch eine M_s' -Temperatur für die Bildung von Korngrenzenmartensit. Aus [36] ist bekannt, dass bei martensitischen korrosionsbeständigen Stählen die M_s -Temperatur mit sinkender Abkühlgeschwindigkeit ansteigt. Bei niedrigeren Abkühlgeschwindigkeiten nehmen der Karbid- und in geringerem Maße auch der Nitridgehalt während der Abkühlung aufgrund ihrer Ausscheidung und ihres Wachstums zu, was zu einer Verringerung der gelösten Legierungsanteile im Austenit führt, was wiederum eine Erhöhung der M_s -Temperatur bewirkt [37, 38]. Bei Erreichen von T_q ist die Menge an gebildetem Martensit im Stahl 0.2C0.1N13Cr bei beiden Abkühlgeschwindigkeiten sehr ähnlich. Bei der langsamen Abkühlgeschwindigkeit beginnt die Martensitumwandlung ebenfalls bei einer höheren Temperatur, ist jedoch weniger intensiv und der Gradient der Umwandlung ist geringer als bei der schnellen Abkühlung. Gemäß [24] lässt sich dies durch eine Umverteilung schon während der Abkühlung erklären, die bei Temperaturen über und um 200 °C auftritt. Im Gegensatz dazu findet die Martensitbildung in Stahl 0.5C0.2N17Cr auch bei langsamer Abkühlung hauptsächlich bei niedrigeren Temperaturen statt. Daher ist die Umverteilung während der Abkühlung nur schwach ausgeprägt, und die endgültigen RA-Gehalte bei schneller und langsamer Abkühlung unterscheiden sich erheblich.

Zusammenfassend zeigen sich diese Auswirkungen der Abkühlgeschwindigkeit für verschiedene T_q bei ansonsten ähnlichen Wärmebehandlungsparametern ($T_{\text{aust}} = 1020$ °C, $T_{\text{temp}} = 300$ °C und $t_{\text{temp}} = 1$ h) daran, dass die RA-Kurven in Bild 11 unabhängig von der Abkühlgeschwindigkeit und der Stahlzusammensetzung die typische Form für eine Wärmebehandlung mit Umverteilungseffekten aufweisen. Während dies für die schnelle Abkühlung in [14, 16, 19, 20, 23, 24, 26, 28] gut dokumentiert ist, ist es für die langsame Abkühlung von martensitischen korrosionsbeständigen Stählen neu [24]. Die RA-Kurven für den Stahl 0.2C0.1N13Cr sind jedoch bei beiden Abkühlgeschwindigkeiten nahezu identisch. Im Gegensatz dazu ist der Unterschied in den Kurven für den Restaustenit beim Stahl 0.5C0.2N17Cr sehr groß. Für diesen Stahl ist RA_{max} bei schneller Abkühlung ($v_c = 50$ K/s) fast doppelt so hoch wie nach langsamer Abkühlung ($v_c = 0,3$ K/s). Außerdem verschiebt sich $T_{q,RA_{\text{max}}}$ bei langsamen Abkühlgeschwindigkeiten zu höheren Temperaturen.

Die RA-Kurve hängt im Allgemeinen vom Gehalt der gelösten Elemente im Austenit ab. Je höher der Gehalt an gelösten Legierungselementen wie C, N, Cr, Mo ist, desto niedriger ist die M_s -Temperatur [19, 23, 34, 39], desto niedriger ist auch T_q , bei der RA_{max} auftritt, und desto höher ist RA_{max} . Dieser Effekt wurde für schnelle Abkühlung bei verschiedenen T_{aust} für den Stahl 0.4C14Cr in Bild 4 und in [34] gezeigt. Bei Prozessen mit schneller Abkühlung wird die Austenitzusammensetzung nur durch die Austenitisierungstemperatur bestimmt. Bei langsamerer Abkühlung hoch-

the austenitic matrix during cooling due to growth and/or the formation of carbides and/or nitrides. Therefore, not only the austenite composition at T_{aust} is decisive, but also the austenite composition before reaching the M_s temperature, which changes during cooling. Consequently, slow cooling has a similar effect to a lower austenitizing temperature. According to considerations in [24] the loss of dissolved elements during cooling depends on two different factors. One is the amount of undissolved carbides/nitrides in the austenite, which can grow during slow cooling without nucleation, the other is the total amount of dissolved C+N in the austenite. Both factors influence the driving forces for carbide/nitride nucleation and their growth.

This is confirmed by thermodynamic calculations with Thermo-Calc® for the selected T_{aust} of 1020 °C, thereby steel 0.2C0.1N13Cr has almost no undissolved carbides/nitrides and the dissolved C + N content is 0.26 wt%. In contrast, steel 0.5C0.2N17Cr has more than 5 % undissolved carbides and nitrides, and the dissolved C + N content is 0.43 wt%, causing the big difference between rapid and slow cooling [24].

3.4 Partitioning effects at higher tempering temperatures and transition to pure tempering

The upper limit of austenite stabilization and therefore also for partitioning effects is determined by the formation of pearlite in conventional steels [40] and the precipitation of alloy carbides in martensitic stainless steels [11].

Figure 12 shows the results of tempering experiments with austenitizing of the steel 0.5C0.2N17Cr at 1020 °C, quenching to three different T_q (20, 60 and 100 °C) and double tempering for 2 h each at T_{temp} between 300 and 520 °C. When quenching is performed to room temperature ($T_q = 20$ °C), which correlates to usual heat treatment procedure, most of the austenite transforms into martensite during quenching. If a T_q of 60 °C is applied, intended or

legierter Stähle kommt es jedoch während der Abkühlung zu einem Verlust von Elementen (hauptsächlich C, N) in der austenitischen Matrix aufgrund des Wachstums und/oder der Bildung von Karbiden und/oder Nitriden. Daher ist nicht nur die Austenitzusammensetzung bei T_{aust} entscheidend, sondern auch die Austenitzusammensetzung vor Erreichen der M_s -Temperatur, die sich während der Abkühlung ändert. Folglich hat eine langsame Abkühlung einen ähnlichen Effekt wie eine niedrigere Austenitisierungstemperatur. Nach Überlegungen in [24] hängt der Verlust gelöster Elemente während der Abkühlung von zwei verschiedenen Faktoren ab. Der eine ist die Menge an ungelösten Karbiden/Nitriden im Austenit, die während der langsamen Abkühlung ohne Keimbildung wachsen können, der andere ist die Gesamtmenge an gelöstem C+N im Austenit. Beide Faktoren beeinflussen die Triebkräfte für die Keimbildung von Karbiden/Nitriden und deren Wachstum.

Dies wird durch thermodynamische Berechnungen mit Thermo-Calc® für die gewählte T_{aust} von 1020 °C bestätigt, wobei der Stahl 0.2C0.1N13Cr fast keine ungelösten Karbide/Nitride aufweist und der gelöste C+N-Gehalt 0,26 Gew.-% beträgt. Im Gegensatz dazu weist der Stahl 0.5C0.2N17Cr mehr als 5 % ungelöste Karbide und Nitride auf und der gelöste C+N-Gehalt beträgt 0,43 Gew.-%, was den großen Unterschied zwischen schneller und langsamer Abkühlung verursacht [24].

3.4 Umverteilungseffekte bei höheren Anlasstemperaturen und Übergang zum reinen Anlassen

Die Obergrenze der Austenitstabilisierung und damit auch der Umverteilungseffekte wird bei herkömmlichen Stählen durch die Bildung von Perlit [40] und bei martensitischen korrosionsbeständigen Stählen durch die Ausscheidung von Legierungskarbiden [11] bestimmt.

Bild 12 zeigt die Ergebnisse von Anlassversuchen mit einer Austenitisierung des Stahls 0.5C0.2N17Cr bei 1020 °C, einem Abschrecken auf drei verschiedene T_q (20, 60 und 100 °C) und doppeltem Anlassen für 2 h jeweils bei T_{temp} zwischen 300 und 520 °C. Bei einer Abschreckung auf Raumtemperatur ($T_q = 20$ °C), was der üblichen Wärmebehandlung entspricht, wandelt sich der größte Teil des Austenits während der Abschreckung in Martensit

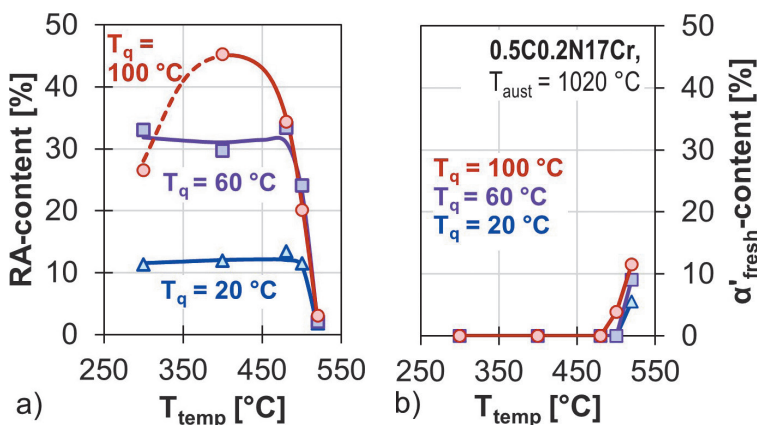


Fig. 12. RA in a) and fresh martensite in b) of the steel 0.5C0.2N17Cr for $T_{\text{aust}} = 1020$ °C quenched ($v_c = 50$ Ks⁻¹) to different T_q and double tempering for 2 h each at different T_{temp}

Bild 12. RA in a) und frischer Martensit in b) des Stahls 0.5C0.2N17Cr für $T_{\text{aust}} = 1020$ °C, abgeschreckt ($v_c = 50$ Ks⁻¹) bei verschiedenen T_q und doppeltem Anlassen für jeweils 2 h bei verschiedenen T_{temp}

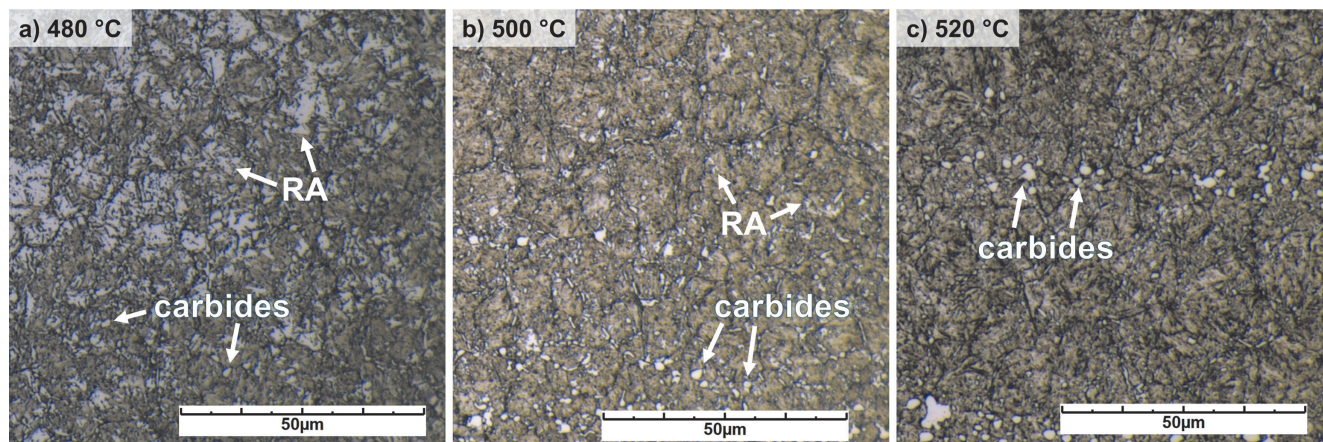


Fig. 13. Microstructure of the steel 0.5C0.2N17Cr for $T_{\text{aust}} = 1020^{\circ}\text{C}$ quenched ($v_c = 50 \text{ Ks}^{-1}$) to $T_q = 100^{\circ}\text{C}$ and double tempering for 2 h each at different tempering temperatures T_{temp} a) 480°C (34 % RA), b) 500°C (20 % RA), c) 520°C (3 % RA)

Bild 13. Gefüge des Stahls 0.5C0.2N17Cr für $T_{\text{aust}} = 1020^{\circ}\text{C}$, abgeschreckt ($v_c = 50 \text{ Ks}^{-1}$) auf $T_q = 100^{\circ}\text{C}$ und doppelte Anlassbehandlung für jeweils 2 h bei verschiedenen Anlasstemperaturen T_{temp} a) 480°C (34 % RA), b) 500°C (20 % RA), c) 520°C (3 % RA)

potentially due to incomplete quenching, RA reaches $\sim 30\%$ and at $T_q = 100^{\circ}\text{C}$, over 40 % RA can be stabilized at the T_{temp} of 400°C . Note, the lower RA value at T_{temp} of 300°C for this T_q is due to insufficient stabilization and partial transformation of RA to martensite upon cooling to room temperature after the 1st tempering step [20]. This behavior is also in good agreement with rising RA contents for increased T_{temp} ($300\text{--}450^{\circ}\text{C}$) in [14].

Starting at the highest RA content usually at a T_{temp} up to $\sim 480^{\circ}\text{C}$, but stronger pronounced at $T_{\text{temp}} = 500$ and 520°C in Figure 12a, the RA content drops severely due to the precipitation of Cr-rich carbides/nitrides during tempering as described, e. g., in [2]. The corresponding micrographs can be seen in Figure 13, where, due to its high amount, RA can be recognized as irregular shaped light areas (Figure 13a and 13b) in contrast to globular shaped light carbides. The reduction of RA with rising T_{temp} goes hand in hand with the formation of fresh martensite during cooling after the 1st and 2nd tempering, as shown in dilatometric curves in [20]. While such martensite, formed after the 1st tempering, will be tempered during the 2nd tempering, the martensite formed during cooling from the 2nd tempering, remains as fresh martensite (α'_{fresh}) in the final microstructure. Such fresh martensite can have a negative effect on the toughness of the material [23] and its content rises with increased quenching temperatures (Figure 12b). Therefore, the removal of RA during tempering alone is not a sufficient microstructural feature for good mechanical properties, and critical fresh martensite contents rise with increased T_q . This is more likely in the center region of larger parts if tempering is already started when only the surface has reached room temperature. Under such circumstances, a third tempering is recommended.

um. Bei einer T_q von 60°C , die beabsichtigt ist oder möglicherweise auf eine unvollständige Abschreckung zurückzuführen ist, erreicht RA $\sim 30\%$ und bei $T_q = 100^{\circ}\text{C}$ kann über 40 % RA bei der T_{temp} von 400°C stabilisiert werden. Man beachte, dass der niedrigere RA-Wert bei T_{temp} von 300°C für diese T_q auf eine unzureichende Stabilisierung und teilweise Umwandlung von RA zu Martensit beim Abkühlen auf Raumtemperatur nach dem ersten Anlassschritt zurückzuführen ist [20]. Dieses Verhalten stimmt auch gut mit den steigenden RA-Gehalten bei erhöhten T_{temp} ($300\text{--}450^{\circ}\text{C}$) in [14] überein.

Beginnend beim höchsten RA-Gehalt, in der Regel bei einer T_{temp} von $\sim 480^{\circ}\text{C}$, jedoch stärker ausgeprägt bei $T_{\text{temp}} = 500$ und 520°C in Bild 12a, sinkt der RA-Gehalt aufgrund der Ausscheidung von Cr-reichen Karbiden/Nitriden während des Anlassens, wie beispielsweise in [2] beschreiben. Die entsprechenden Gefügeaufnahmen sind in Bild 13 zu sehen, wo RA aufgrund seines hohen Anteils als unregelmäßig geformte helle Bereiche (Bild 13a und 13b) im Gegensatz zu den runden hellen Karbiden zu erkennen ist. Die Verringerung von RA mit steigender T_{temp} geht einher mit der Bildung von frischem Martensit während der Abkühlung nach dem 1. und 2. Anlassen, wie in den Dilatometrie曲ven in [20] zu sehen ist. Während der Martensit, welcher nach dem 1. Anlassen gebildet wurde, beim 2. Anlassen angelassen wird, bleiben der während der Abkühlung vom 2. Anlassen gebildete Martensit als frischer Martensit (α'_{fresh}) im Endgefüge erhalten. Solcher frischer Martensit kann sich negativ auf die Zähigkeit des Werkstoffs auswirken [23] und sein Gehalt steigt mit zunehmenden Abschrecktemperaturen (Bild 12b). Daher ist die Entfernung von RA durch das Anlassen allein kein ausreichendes Gefügemerkmal für gute mechanische Eigenschaften, und der kritische Gehalt an frischem Martensit steigt mit zunehmender T_q . Dies ist eher im Zentrum größerer Teile der Fall, wenn die Anlassbehandlung bereits eingeleitet wurde, wenn nur die Oberfläche Raumtemperatur erreicht hat. Unter solchen Umständen wird ein drittes Anlassen empfohlen.

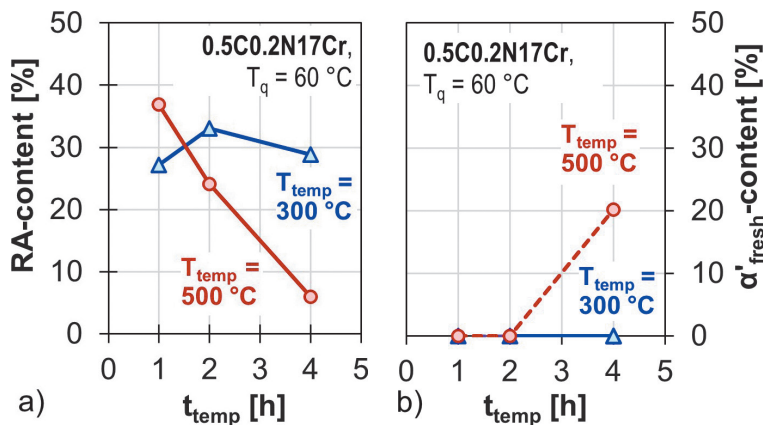


Fig. 14. RA (in a) and fresh martensite (in b) of the steel 0.5C0.2N17Cr for $T_{\text{aust}} = 1020^\circ\text{C}$ quenched ($v_c = 50 \text{ Ks}^{-1}$) to $T_q = 60^\circ\text{C}$ and double tempering at different holding periods t_{temp} for both tempering cycles

Bild 14. RA (in a) und frischer Martensit (in b) des Stahls 0.5C0.2N17Cr für $T_{\text{aust}} = 1020^\circ\text{C}$ abgeschreckt ($v_c = 50 \text{ Ks}^{-1}$) auf $T_q = 60^\circ\text{C}$ und doppeltem Anlassen bei unterschiedlichen Haltezeiten t_{temp} für beide Anlasszyklen

Figure 14 shows an example of the influence of the holding period (t_{temp}) during double tempering at T_{temp} of 300 and 500 °C for a T_q of 60 °C on the RA content and the appearance of fresh martensite after the 2nd tempering. A holding period of 1 h for each of the two tempering steps results in high amounts of RA after tempering at 300 °C and 500 °C and no fresh martensite is formed. At 300 °C, 1 h tempering is not sufficient to stabilize all RA in the 1st tempering step, leading to a lower RA content, but the martensite formed is tempered during the 2nd tempering [20]. When increasing the tempering time to 2 h each, no fresh martensite is present after the 2nd tempering step for both T_{temp} . However, the RA content at 500 °C decreases by more than 14 % compared to the holding time of 1 h each, as a transformation of the RA into martensite occurred during cooling from the 1st tempering. During double tempering at 500 °C with a 4 h holding period each, martensite is formed during cooling from each tempering cycle. The martensite formed during the 2nd tempering remains in the microstructure as fresh martensite (α'_{fresh}) and reaches 20 %.

In contrast, at the lower T_{temp} of 300 °C, there is only a slight influence (better stabilization) of t_{temp} and the RA content is always in the range of approx. 30 %. Even after a holding period at tempering temperature of 4 h each at 300 °C, no transformation of the RA into martensite takes place. The difference between 300 and 500 °C can be explained by the dominant mechanisms. At 300 °C predominantly partitioning takes place which, according to [9], is effective in shorter periods of time by diffusion without any delay by nucleation. In contrast, at 500 °C, besides rapid partitioning, as described in [16–18], a second mechanism, the precipitation of carbides or nitrides takes place [2], which is delayed by the nucleation and growth kinetics of the precipitates. Investigations in [14, 15] on the influence of t_{temp} showed a similar behavior. As a general rule of these results, it can be concluded, that at lower tempering temperatures ($< \sim 500^\circ\text{C}$) and for shorter holding periods, partitioning effects prevail. At higher tempering temperatures and/or longer holding periods, carbide and nitride precipitations as classical tempering reactions (stage 4) become dominant and lead to a transformation of the RA into martensite during cooling from tempering temperature.

Bild 14 zeigt beispielhaft den Einfluss der Haltezeit (t_{temp}) während einer doppelten Anlassbehandlung bei T_{temp} von 300 und 500 °C für eine T_q von 60 °C auf den RA-Gehalt und das Auftreten von frischem Martensit nach dem 2. Anlassen. Eine Haltezeit von 1 h bei beiden Anlassbehandlungen führt sowohl bei 300 °C als auch bei 500 °C Anlasstemperatur zu hohen RA-Gehalten und es bildet sich kein frischer Martensit. Bei 300 °C reicht ein 1-stündiges Anlassen nicht aus, um den gesamten RA im 1. Anlassschritt zu stabilisieren, was zu einem geringeren RA-Gehalt führt, aber der dabei gebildete Martensit wird während der 2. Anlassbehandlung angelassen [20]. Bei einer Verlängerung der Anlassdauer auf jeweils 2 h ist nach dem 2. Anlassen für beide T_{temp} kein frischer Martensit mehr vorhanden. Der RA-Gehalt bei 500 °C sinkt jedoch um mehr als 14 % im Vergleich zur Haltezeit von jeweils 1 h, da während des Abkühlens aus dem 1. Anlassen eine teilweise Umwandlung von RA in Martensit stattfand. Bei doppelter Anlassbehandlung bei 500 °C mit jeweils 4 h Haltezeit bildet sich während des Abkühlens aus jedem Anlasszyklus Martensit. Der während des 2. Anlassens gebildete Martensit verbleibt als frischer Martensit (α'_{fresh}) im Gefüge und erreicht einen Anteil von 20 %.

Im Gegensatz dazu ist bei der niedrigeren Anlasstemperatur T_{temp} von 300 °C nur ein geringer Einfluss (bessere Stabilisierung) von t_{temp} zu beobachten, und der RA-Gehalt liegt stets im Bereich von ca. 30 %. Selbst nach einer Haltezeit auf Anlasstemperatur von jeweils 4 h findet bei 300 °C keine Umwandlung des RA in Martensit statt. Der Unterschied zwischen 300 und 500 °C lässt sich durch die dominierenden Mechanismen erklären. Bei 300 °C findet vorwiegend eine Umverteilung statt, die gemäß [9] in kürzeren Zeiträumen durch Diffusion ohne Verzögerung durch Keimbildung wirksam wird. Bei 500 °C findet hingegen neben der schnellen Umverteilung, wie in [16–18] beschrieben, ein zweiter Mechanismus, die Ausscheidung von Karbiden oder Nitriden statt, welche durch die Keimbildung und Wachstumskinetik der Ausscheidungen verzögert wird [2]. Untersuchungen in [14, 15] zum Einfluss von t_{temp} zeigten ein ähnliches Verhalten. Als allgemeine Regel aus diesen Ergebnissen lässt sich ableiten, dass bei niedrigeren Anlasstemperaturen ($< \sim 500^\circ\text{C}$) und kürzeren Haltezeiten die Umverteilungseffekte überwiegen. Bei höheren Anlasstemperaturen und/oder längeren Haltezeiten dominieren Karbid- und Nitridausscheidungen als klassische Anlassvorgänge

3.5 Partitioning effects on hardness and toughness

The effect of different T_q on notched impact toughness (IT), hardness, and RA is illustrated in Figure 15 exemplarily for the steel 0.2C0.1N13Cr ($T_{\text{aust}} = 980^\circ\text{C}$, $T_{\text{temp}} = 300^\circ\text{C}$). For lower T_q , the toughness increases with increasing RA content. This behavior agrees well with results in [41], in which for high-strength stainless steel, the RA is shown to have a crack-arresting and stress-relieving effect, which improves toughness. For single tempering, the toughness maximum of this steel is 18.3 J/cm^2 at $T_q = 100^\circ\text{C}$ with a wider RA plateau of 12–13 % at $T_q = 100\text{--}140^\circ\text{C}$. The highest RA content corresponds also directly with a minimum in hardness, similar to results in [26, 28]. At higher T_q , toughness after single tempering decreases significantly. Such an effect of a drop in toughness already slightly below $T_{q,RA\text{max}}$ was also observed in [32], in which the stability, and not only the content of RA, was found to be important as well. When the RA content becomes too high, and thus more unstable, it affects toughness negatively. The loss in impact toughness correlates also well with the increase in hardness due to the formation of fresh and brittle martensite during cooling from tempering. A similar behavior was observed for other T_{aust} and also for the steel 0.4C14Cr, but at reduced toughness levels [23]. The difference between these two steels was explained by the positive effect of N and slightly less carbides [23].

Hollow symbols and dashed lines at higher T_q represent the effect of a second 1 h tempering. Especially for T_q above 150°C there is a significant increase in toughness and a tendency towards reduced hardness as a result of the tempering of the fresh martensite formed after the first tempering step as well as due to additional partitioning into the remaining RA. Under these circumstances a

(Stufe 4) und führen zu einer Umwandlung der RA in Martensit während des Abkühlens von Anlasstemperatur.

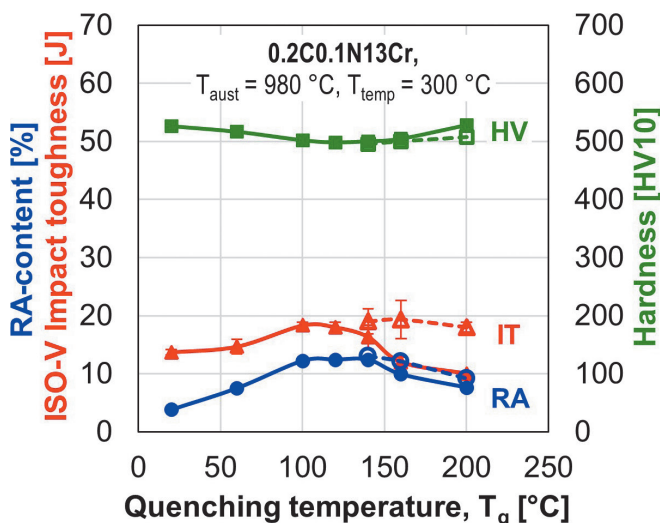
3.5 Wirkungen von Umverteilungsvorgängen auf Härte und Zähigkeit

Der Einfluss unterschiedlicher T_q auf die Kerbschlagzähigkeit (IT), die Härte und den RA ist in Bild 15 beispielhaft für den Stahl 0.2C0.1N13Cr ($T_{\text{aust}} = 980^\circ\text{C}$, $T_{\text{temp}} = 300^\circ\text{C}$) dargestellt. Bei niedrigeren T_q steigt die Zähigkeit mit zunehmendem RA-Gehalt. Dieses Verhalten stimmt gut mit den Ergebnissen in [41] überein, in denen für hochfesten Edelstahl gezeigt wurde, dass RA eine risshemmende und spannungsabbauende Wirkung hat, die die Zähigkeit verbessert. Bei einmaligem Anlassen liegt das Zähigkeitsmaximum dieses Stahls bei $T_q = 100^\circ\text{C}$ bei $18,3\text{ J/cm}^2$ mit einem breiteren RA-Plateau von 12–13 % bei $T_q = 100\text{--}140^\circ\text{C}$. Der höchste RA-Gehalt entspricht auch direkt einem Minimum der Härte, ähnlich den Ergebnissen in [26, 28]. Bei höheren T_q nimmt die Zähigkeit nach einmaligem Anlassen deutlich ab. Ein solcher Effekt eines Zähigkeitsabfalls bereits leicht unter $T_{q,RA\text{max}}$ wurde auch in [32] beobachtet, wo sich nicht nur der RA-Gehalt, sondern auch die Stabilität des RA als wichtig erwiesen hat. Wenn der RA-Gehalt zu hoch und damit instabiler wird, wirkt sich dies negativ auf die Zähigkeit aus. Der Verlust an Schlagzähigkeit korreliert auch gut mit der Zunahme der Härte aufgrund der Bildung von frischem und sprödem Martensit während des Abkühlens nach dem Anlassen. Ein ähnliches Verhalten wurde für eine andere T_{aust} und auch für den Stahl 0.4C14Cr beobachtet, jedoch bei geringerer Zähigkeit [23]. Der Unterschied zwischen diesen beiden Stählen wurde durch den positiven Einfluss von N und etwas weniger Karbiden erklärt [23].

Hohlsymbole und gestrichelte Linien bei höheren T_q -Werten stellen den Effekt einer zweiten 1-stündigen Anlassbehandlung dar. Insbesondere bei T_q -Werten über 150°C kommt es zu einer deutlichen Zunahme der Zähigkeit und einer Tendenz zu verminderter Härte, die sowohl auf das Anlassen des nach dem ersten Anlassen gebildeten frischen Martensits, als auch auf die zusätzliche

Fig. 15. RA contents, hardness, and notched impact toughness after heat treatment of the steel 0.2C0.1N13Cr at $T_{\text{aust}} = 980^\circ\text{C}$, salt bath + furnace cooled to T_q and $T_{\text{temp}} = 300^\circ\text{C}$, full symbols and solid lines: 1 h single tempering, hollow symbols and dashed lines: double tempering 1 h each

Bild 15. RA-Gehalte, Härte und Kerbschlagzähigkeit nach einer Wärmebehandlung des Stahls 0.2C0.1N13Cr bei $T_{\text{aust}} = 980^\circ\text{C}$, Salzbad- + Ofenabkühlung auf T_q und $T_{\text{temp}} = 300^\circ\text{C}$, ausgefüllte Symbole und durchgezogene Linien: 1 h einmaliges Anlassen, hohle Symbole und gestrichelte Linien: zweimaliges Anlassen je 1 h



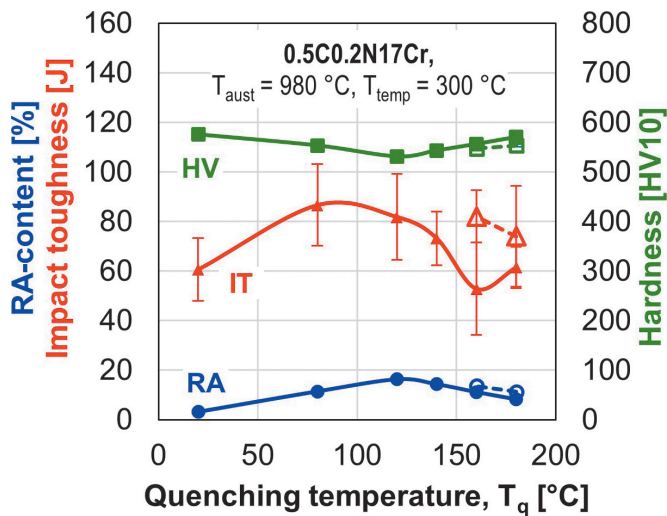


Fig. 16. RA contents, hardness and unnotched impact toughness after heat treatment of the steel 0.5C0.2N17Cr at $T_{\text{aust}} = 980^{\circ}\text{C}$ salt bath + furnace cooled to T_q and $T_{\text{temp}} = 300^{\circ}\text{C}$, full symbols and solid lines: 1 h single tempering, hollow symbols and dashed lines: double tempering 1 h each

Bild 16. RA-Gehalte, Härte und Schlagzähigkeit nach einer Wärmebehandlung des Stahls 0.5C0.2N17Cr bei $T_{\text{aust}} = 980^{\circ}\text{C}$, Salzbad- + Ofenabkühlung auf T_q und $T_{\text{temp}} = 300^{\circ}\text{C}$, ausgefüllte Symbole und durchgezogene Linien: 1 h einmaliges Anlassen, hohle Symbole und gestrichelte Linien: zweimaliges Anlassen je 1 h

second tempering is therefore essential to achieve high toughness. The slightly higher RA content after double tempering might be an effect of a higher RA stability during sample preparation.

According to [21], based on the example of the medium carbon martensitic stainless steels, the influence of carbides on impact toughness is stronger than of the amount and stability of the RA demonstrating that large undissolved carbides strongly reduce impact toughness. Therefore, unnotched impact samples were used to investigate the hardness-toughness-relationship of carbide rich steels such as 0.9C18Cr and 0.5C0.2N17Cr, despite measurement scatter being larger. Nevertheless, as shown exemplarily for the powder metallurgically produced steel 0.5C0.2N17Cr in Figure 16, there is a quite comparable behavior in all aspects also for this steel. Other austenitizing and tempering temperatures as well as steel 0.9C18Cr show a very similar dependence.

3.6 Partitioning effects on strength and ductility

The stress-strain curves of the steel 0.2C0.1N13Cr for $T_{\text{aust}} = 1020^{\circ}\text{C}$, different T_q of 20, 80, 120 and 160 °C and single tempering for 1 h at $T_{\text{temp}} = 400^{\circ}\text{C}$ are shown exemplarily in Figure 17. Quenching to room temperature leads to high elastic straining, a low uniform elongation (UE) of about 4 % followed by severe continuous necking and a total elongation of about 13–14 %. Thereby a tensile strength (TS) level of about 1800 MPa can be achieved. Higher T_q up to 120 °C reduce the yield strength (YS) and TS but increase uniform and total elongation (UE, TE). The stress-strain curves for such higher T_q exhibit a long continuous increase in stress, typical for Q&P-treated steels with a significant TRIP effect, similar to results in [27, 42, 43]. Increasing T_q further enhances the strengthening by the TRIP effect, leading to highest tensile strength values at reduced uniform and total elongation.

Umverteilung von C und N in den verbleibenden RA zurückzuführen ist. Unter diesen Umständen ist daher eine zweite Anlassbehandlung unerlässlich, um eine hohe Zähigkeit zu erreichen. Der etwas höhere RA-Gehalt nach dem zweiten Anlassen könnte ein Effekt der höheren RA-Stabilität während der Probenvorbereitung sein.

Gemäß [21] ist anhand des Beispiels eines martensitischen korrosionsbeständigen Stahles mit mittlerem Kohlenstoffgehalt der Einfluss von Karbiden auf die Schlagzähigkeit stärker als der Einfluss der Menge und Stabilität des RA, was zeigt, dass große ungelöste Karbide die Zähigkeit stark verringern. Daher wurden ungekerbte Schlagschlagproben verwendet, um das Verhältnis zwischen Härte und Zähigkeit von karbidreichen Stählen wie 0.9C18Cr und 0.5C0.2N17Cr zu untersuchen, obwohl die Messstreuung größer ist. Dennoch zeigt sich, wie beispielhaft für den pulvermetallurgisch hergestellten Stahl 0.5C0.2N17Cr in Bild 16 dargestellt, auch für diesen Stahl in allen Aspekten ein recht vergleichbares Verhalten. Andere Austenitisierungs- und Anlasstemperaturen sowie der Stahl 0.9C18Cr zeigen eine sehr ähnliche Abhängigkeit.

3.6 Wirkungen von Umverteilungsvorgängen auf Festigkeit und Duktilität

Die Spannungs-Dehnungs-Kurven des Stahls 0.2C0.1N13Cr für $T_{\text{aust}} = 1020^{\circ}\text{C}$, verschiedene T_q von 20, 80, 120 und 160 °C und einmaliges Anlassen für 1 h bei $T_{\text{temp}} = 400^{\circ}\text{C}$ sind beispielhaft in Bild 17 dargestellt. Das Abschrecken auf Raumtemperatur führt zu einer hohen elastischen Verformung, einer geringen Gleichmaßdehnung (UE) von etwa 4 % sowie anschließend zu einer starken kontinuierlichen Einschnürung und einer Gesamtdehnung von etwa 13–14 %. Dabei kann eine Zugfestigkeit (TS) von etwa 1800 MPa erreicht werden. Höhere T_q -Werte bis zu 120 °C verringern die Streckgrenze (YS) und die Zugfestigkeit (TS), erhöhen jedoch die Gleichmaß- und die Gesamtdehnung (UE, TE). Die Spannungs-Dehnungs-Kurven für solche höheren T_q zeigen einen langen kontinuierlichen Anstieg der Spannung, typisch für angelassene Stähle mit ausgeprägten Umverteilungseffekten und einem signifikanten TRIP-Effekt, ähnlich den Ergebnissen in [27, 42, 43].

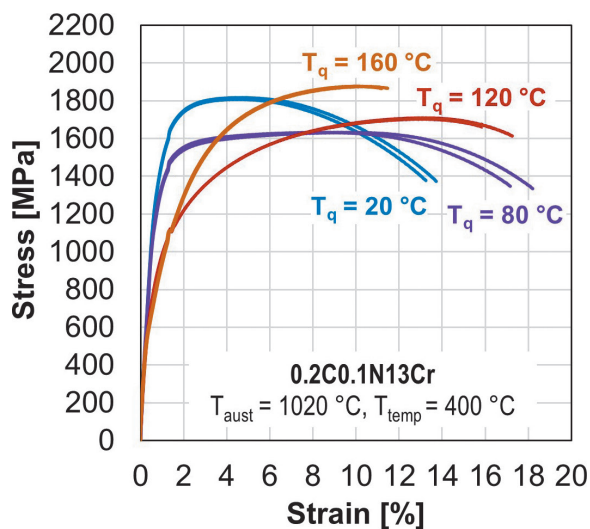


Fig. 17. Stress-strain curves for different quenching temperatures T_q of the steel 0.2C0.1N13Cr at $T_{\text{aust}} = 1020^\circ\text{C}$ salt bath + furnace cooled to T_q and single tempering for 1 h at $T_{\text{temp}} = 400^\circ\text{C}$

Bild 17. Spannungs-Dehnungs-Kurven für verschiedene Abschrecktemperaturen T_q des Stahls 0.2C0.1N13Cr bei $T_{\text{aust}} = 1020^\circ\text{C}$ Salzbad- + Ofenabkühlung auf T_q und einmal 1 h bei $T_{\text{temp}} = 400^\circ\text{C}$ angelassen

Figure 18 summarizes these results not only for steel 0.2C0.1N13Cr but also for 0.4C14Cr ($T_{\text{aust}} = 1050^\circ\text{C}$). Increasing T_q always leads to a slightly U-shaped behavior in TS, similar to hardness, and a significant drop in YS. In reverse, UE and TE always reach a maximum at elevated T_q . Comparing both steels, 0.4C14Cr exhibits higher YS, lower TS and similar elongation at higher T_q . The general behavior as a function of T_q corresponds well to medium-manganese steels in [32, 42, 43], but also a comparable martensitic stainless steel in [16, 25].

3.7 RA stabilization due to partitioning

To understand the mechanical behavior, it is important to look not only at the RA content but also at its stability expressed by the k_p value in Figure 19. Furthermore, the composition of the austenite prior to quenching needs to be taken into consideration. While the calculated chromium content of the steels 0.2C0.1N13Cr at $T_{\text{aust}} = 1020^\circ\text{C}$ and 0.4C14Cr at $T_{\text{aust}} = 1050^\circ\text{C}$ is quite similar, the dissolved carbon and nitrogen contents is different with 0.31 wt% C and 0.02 wt% N for 0.4C14Cr, respectively, 0.24 wt% C and 0.10 wt% N for the 0.2C0.1N13Cr. This means that the main difference between these two steels are the respective C and N contents at an almost similar sum content. All samples were single tempered for 1 h at 400°C .

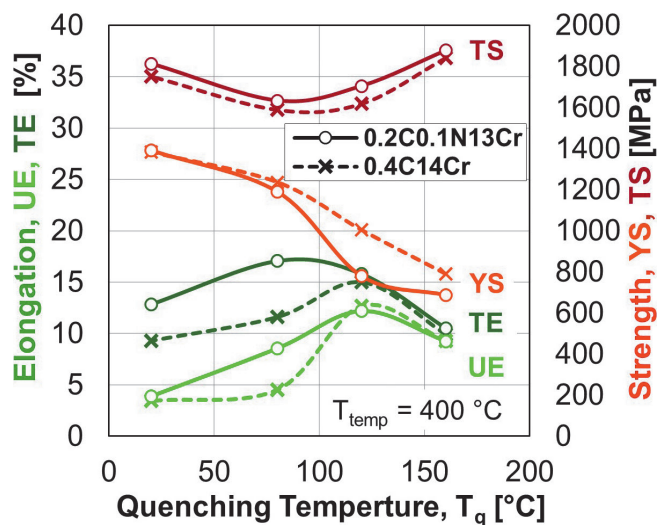


Fig. 18. Mechanical properties for different quenching temperatures T_q of the steels 0.2C0.1N13Cr ($T_{\text{aust}} = 1020^\circ\text{C}$) and 0.4C14Cr ($T_{\text{aust}} = 1050^\circ\text{C}$) salt bath + furnace cooled to T_q and single tempering for 1 h at $T_{\text{temp}} = 400^\circ\text{C}$

Bild 18. Mechanische Eigenschaften für verschiedene Abschrecktemperaturen T_q der Stähle 0.2C0.1N13Cr ($T_{\text{aust}} = 1020^\circ\text{C}$) und 0.4C14Cr ($T_{\text{aust}} = 1050^\circ\text{C}$) Salzbad- + Ofenabkühlung, auf T_q und einmaliges Anlassen für 1 h bei $T_{\text{temp}} = 400^\circ\text{C}$

Eine weitere Erhöhung von T_q verstärkt die Festigkeitssteigerung durch den TRIP-Effekt, was zu höchsten Zugfestigkeitswerten jedoch bei reduzierter Gleichmaß- und Gesamtdehnung führt.

Bild 18 fasst diese Ergebnisse nicht nur für den Stahl 0.2C0.1N13Cr, sondern auch für den 0.4C14Cr ($T_{\text{aust}} = 1050^\circ\text{C}$) zusammen. Eine Erhöhung von T_q führt immer zu einem leicht U-förmigen Verhalten von TS, ähnlich wie bei der Härte, und zu einem deutlichen Abfall von YS. Umgekehrt erreichen UE und TE immer bei erhöhten T_q ihren Maximalwert. Beim Vergleich beider Stähle weist der 0.4C14Cr bei höheren T_q einen höheren YS-Wert, einen niedrigeren TS-Wert und eine ähnliche Dehnung auf. Das allgemeine Verhalten in Abhängigkeit von T_q entspricht gut dem von Medium-Mn-Stählen in [32, 42, 43], aber auch einem vergleichbaren martensitischen korrosionsbeständigen Stahl in [16, 25].

3.7 RA-Stabilisierung durch Umverteilungseffekte

Um das mechanische Verhalten zu verstehen, ist es wichtig, nicht nur den RA-Gehalt zu betrachten, sondern auch dessen Stabilität, ausgedrückt durch den k_p -Wert in Bild 19. Darüber hinaus muss die Zusammensetzung des Austenits vor dem Abschrecken berücksichtigt werden. Während der berechnete Chromgehalt im Austenit der Stähle 0.2C0.1N13Cr bei $T_{\text{aust}} = 1020^\circ\text{C}$ und 0.4C14Cr bei $T_{\text{aust}} = 1050^\circ\text{C}$ recht ähnlich ist, unterscheiden sich die Gehalte an gelöstem Kohlenstoff und Stickstoff mit 0,31 Gew.-% C und 0,02 Gew.-% N für den 0.4C14Cr bzw. 0,24 Gew.-% C und 0,10 Gew.-% N für den 0.2C0.1N13Cr. Dies bedeutet, dass der Hauptunterschied zwischen diesen beiden Stählen in den jewei-

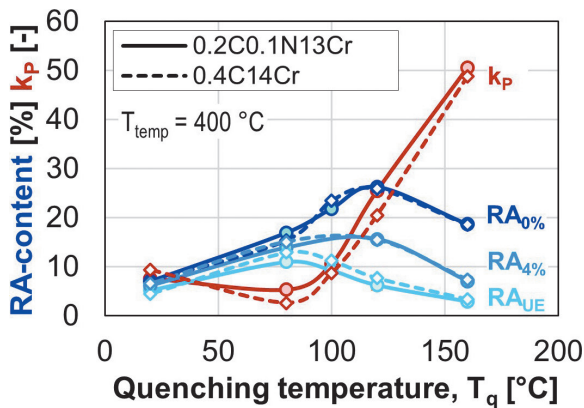


Fig. 19. RA content and austenite stability (k_p value), for the steels 0.2C0.1N13Cr ($T_{\text{aust}} = 1020^\circ\text{C}$) and 0.4C14Cr ($T_{\text{aust}} = 1050^\circ\text{C}$) salt bath + furnace cooled to T_q and single tempering for 1 h at $T_{\text{temp}} = 400^\circ\text{C}$

Bild 19. RA-Gehalt und Austenitstabilität (k_p -Wert) für die Stähle 0.2C0.1N13Cr ($T_{\text{aust}} = 1020^\circ\text{C}$) und 0.4C14Cr ($T_{\text{aust}} = 1050^\circ\text{C}$) Salzbad- + Ofenabkühlung auf T_q und einmaliges Anlassen für 1 h bei $T_{\text{temp}} = 400^\circ\text{C}$

It should be noted at the beginning that the k_p values at 20°C need to be interpreted with care, as the measurement accuracy at low RA content does have a significant effect on the determination of the k_p value. The stability of the 0.4C14Cr, expressed by the lower k_p value, is somewhat higher as of the 0.2C0.1N13Cr. This is in good agreement with the stronger RA stabilizing effect of carbon compared to nitrogen shown before. However, both steels exhibit a low k_p value and therefore a high stability against mechanically induced martensite transformation, at lower T_q with low RA content. Rising T_q into the range of RA_{max} (here $T_{q,RA_{\text{max}}} = 120^\circ\text{C}$) leads to a significant destabilization of the RA, which propagates further with rising T_q . The rising instability of the RA and the corresponding transformation into martensite is also clearly visible by the reduction of the RA content for different strains (at 4 % and at ultimate elongation UE). Such behavior is well known from, e. g., [32, 42, 43] as higher T_q lead to less martensite prior, and a lower C content inside RA, after partitioning, resulting in a lower RA stability as well as eventually the formation of fresh martensite upon cooling from T_{temp} . Additional information regarding the effect of T_{temp} can be found in [30].

While the amount and mechanical stability of RA is a well-documented factor, influencing the transformation induced plasticity and thereby the mechanical properties determined by tensile testing of advanced high strength steels, [e. g., 32, 40, 42, 43], there is also evidence that these two factors have a significant effect on crack formation and propagation and therefore toughness [23, 32, 41] with optimum combination at T_q slightly below the appearance of RA_{max} ($T_{q,RA_{\text{max}}}$) as seen before.

Despite not designed for this purpose, but as an interesting comparison, Figure 20 shows the global formability diagram, which is often used to classify different types of steel into groups that are used as sheet materials in the automotive industry. The group of 3rd generation AHSS, consisting of Q&P – Quenching & Partitioning Steels, TBF – TRIP-aided Bainitic Ferritic Steels a Medium-Mn-Steels, all characterized by a dominantly fine microstruc-

gen C- und N-Gehalten bei nahezu gleichem Gesamtgehalt liegt. Alle Proben wurden 1 h bei 400°C einmal angelassen.

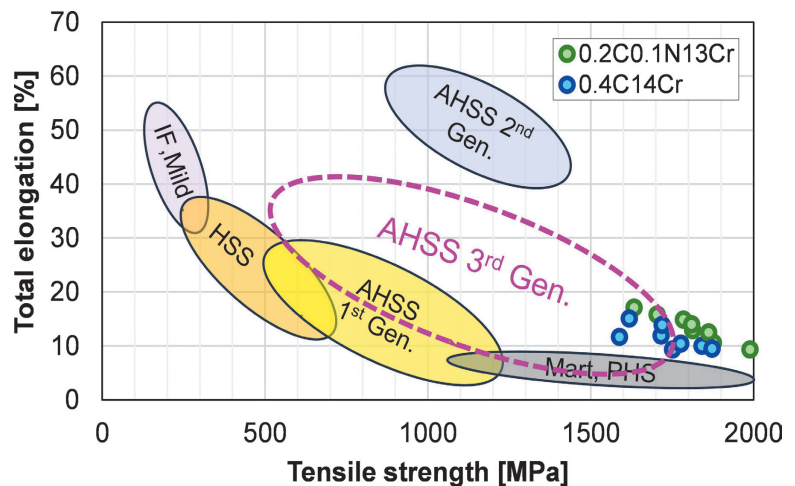
Es ist zu Beginn anzumerken, dass die k_p -Werte bei 20°C mit Vorsicht interpretiert werden müssen, da die Messgenauigkeit bei niedrigem RA-Gehalt einen signifikanten Einfluss auf die Bestimmung des k_p -Wertes hat. Die Stabilität des 0.4C14Cr, ausgedrückt durch den niedrigeren k_p -Wert, ist etwas höher als die des 0.2C0.1N13Cr. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der zuvor gezeigten stärkeren RA-stabilisierenden Wirkung von Kohlenstoff im Vergleich zu Stickstoff. Beide Stähle weisen jedoch bei niedriger T_q einen niedrigen k_p -Wert und damit eine hohe Stabilität gegenüber mechanisch induzierter Martensitumwandlung und einen niedrigem RA-Gehalt auf. Steigende T_q in den Bereich von RA_{max} (hier $T_{q,RA_{\text{max}}} = 120^\circ\text{C}$) führt zu einer deutlichen Destabilisierung des RA, die sich mit steigender T_q weiter verstärkt. Die zunehmende Instabilität der RA und die entsprechende Umwandlung in Martensit ist auch deutlich an der Verringerung des RA-Gehalts bei verschiedenen Dehnungen (bei 4 % und bei Bruchdehnung UE) zu erkennen. Ein solches Verhalten ist beispielsweise aus [32, 42, 43] bekannt, da höhere T_q zu weniger Martensit vor der Umverteilung und einem geringeren C-Gehalt innerhalb des RA führen, was zu einer geringeren RA-Stabilität sowie schließlich zur Bildung von frischem Martensit beim Abkühlen von T_{temp} führt. Weitere Informationen zum Einfluss von T_{temp} können in [30] gefunden werden.

Während die Menge und mechanische Stabilität von RA ein gut dokumentierter Faktor ist, der die umwandlungsinduzierte Plastizität und damit die durch Zugversuche bestimmten mechanischen Eigenschaften von hochfesten Stählen beeinflusst [z. B. 32, 40, 42, 43], gibt es auch Hinweise darauf, dass diese beiden Faktoren einen signifikanten Einfluss auf die Rissbildung und -ausbreitung und damit auf die Zähigkeit haben [23, 32, 41], wobei die optimale Kombination bei einer T_q leicht unterhalb des Auftretens von RA_{max} ($T_{q,RA_{\text{max}}}$) liegt, wie zuvor gezeigt.

Obwohl nicht dafür konzipiert, aber als interessanter Vergleich, zeigt Bild 20 das globale Umformbarkeitsdiagramm für die Klassifizierung verschiedener Stahlsorten in Gruppen, die als Karosseriewerkstoffe in der Automobilindustrie verwendet werden. Dabei steht die Gruppe der AHSS der 3. Generation, bestehend aus Q&P(Quenching & Partitioning)-Stählen, TBF(TRIP-aided Bainitic Ferritic)-Stählen und Medium-Mn-Stählen, die alle durch ein

Fig. 20. Global formability diagram, according to data from [44, 45], IF – Interstitial Free, HSS – High Strength Steels, AHSS – Advanced High Strength Steels (1st Generation: DP – Dual Phase, CP – Complex Phase, TRIP – Transition Induced Plasticity, 2nd Generation, e.g., TWIP – Twinning Induced Plasticity, 3rd Generation: e.g., Q&P – Quenching & Partitioning, TBF – TRIP-aided Bainitic Ferritic, Medium-Mn), Mart – Martensitic, PHS – Press Hardening Steels

Bild 20. Globales Umformbarkeitsdiagramm gemäß Daten aus [44, 45], IF – Interstitial Free/weiche Tiefziehstähle, HSS – High Strength Steels (hochfeste Baustähle), AHSS – Advanced High Strength Steels (fortschrittliche hochfeste Baustähle) (1. Generation: DP – Dualphasenstähle, CP – Complexphasenstähle, TRIP – „Transition Induced Plasticity“-Stähle, 2. Generation, z. B. TWIP – „Twinning Induced Plasticity“-Stähle, 3. Generation: z. B. Q&P – „Quenching & Partitioning“-Stähle, TBF – TRIP-unterstützte Bainitisch-ferritische-Stähle, Medium-Mn-Stähle), Mart – Martensitische Stähle, PHS – Presshärtende Stähle



ture with significant amounts of retained austenite, is in the current focus of development [44, 45]. Low-alloy Q&P steels are considered to be positioned at the high-strength end of the respective area. The results of the 0.4C14Cr and 0.2C0.1N13Cr for different T_q and T_{temp} are also included in this diagram, indicating that both steels, in particular 0.2C0.1N13Cr, would fit well into this group of steels, extending its range towards even higher strength levels.

4 Conclusions

Quenched martensitic stainless steels with medium to high carbon + nitrogen (and eventually nickel) contents (typ. $C + N > 0.25$ wt%) usually contain some to significant amounts of RA in their microstructure after quenching. When tempering these steels at temperatures below the secondary hardness maximum ($< \sim 500$ °C) and applying usual holding periods, this RA remains “stable”, which means, it does not, or only to a minor extent, transform into fresh martensite upon cooling from tempering temperature. During such tempering treatment not exclusively typical tempering reactions with a formation of Fe-rich carbides and/or nitrides occur, but also a partial partitioning reaction, i. e., a diffusion of C and/or N into neighboring austenite. This opens the possibility to adjust the microstructure and corresponding material properties by similar considerations as known from 3rd Generation Advanced High Strength Steels (AHSS) and the Quenching & Partitioning (Q&P) process. This means that common quenching and tempering of these steels with lower ($< \sim 500$ °C) tempering temperatures always triggered, besides tempering related carbide/nitride precipitation, a partitioning reaction as well. However, by using the so-called quenching temperature T_q , which is the temperature after quenching from austenitizing and prior to tempering, actively as an additional process parameter, both, the microstructure (mainly the RA content and its stability) as well as the related material properties can be adjusted.

überwiegend feines Gefüge mit erheblichen Mengen an Restaustenit gekennzeichnet sind, im aktuellen Fokus der Entwicklung [44, 45]. Niedriglegierte Q&P-Stähle gelten als am hochfesten Ende des jeweiligen Bereichs positioniert. Die Ergebnisse für den 0.4C14Cr und den 0.2C0.1N13Cr für verschiedene T_q und T_{temp} sind ebenfalls in diesem Diagramm enthalten und zeigen, dass beide Stähle, insbesondere der 0.2C0.1N13Cr, gut in diese Stahlgruppe passen und deren Bereich auf noch höhere Festigkeitsstufen ausweiten würden.

4 Schlussfolgerungen

Gehärtete martensitische korrosionsbeständige Stähle mit mittlerem bis hohem Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt (und eventuell Nickel) (typ. $C + N > 0.25$ Gew.-%) enthalten nach dem Härten im Gefüge meist geringe bis erhebliche Mengen an RA. Beim Anlassen dieser Stähle bei Temperaturen unterhalb des sekundären Härtemaximums ($< \sim 500$ °C) und bei Anwendung üblicher Haltezeiten bleibt diese RA „stabil“, d. h. er wandelt sich beim Abkühlen von der Anlasstemperatur nicht oder nur in geringem Umfang in frischen Martensit um. Während einer solchen Anlassbehandlung treten nicht nur typische Anlassreaktionen mit Bildung von Fe-reichen Karbiden und/oder Nitriden auf, sondern auch partielle Umverteilungsvorgänge, d. h. eine Diffusion von C und/oder N in den benachbarten Austenit. Dies eröffnet die Möglichkeit, das Gefüge und die entsprechenden Werkstoffeigenschaften durch ähnliche Überlegungen, wie sie von der 3. Generation der Advanced High Strength Steels (AHSS) und dem Quenching & Partitioning (Q&P)-Verfahren bekannt sind, zu beeinflussen. Das bedeutet, dass das übliche Abschrecken und Anlassen dieser Stähle mit niedrigeren Anlassstemperaturen ($< \sim 500$ °C) neben der aus dem Anlassen resultierenden Karbid-/Nitridausscheidung immer auch Umverteilungsvorgänge auslöst. Durch die aktive Verwendung der sogenannten Abschrecktemperatur T_q , also der Temperatur am Ende des Abschreckvorganges aus dem Austenit und vor dem Anlassen als zusätzlichem Prozessparameter, können sowohl die Gefügestruktur

By varying different process parameters, the following effects can be triggered:

- Raising T_q leads to a higher amount of RA, which can be stabilized during tempering due to partitioning. However, there is maximum amount of RA (RA_{max}), at a certain quenching temperature ($T_{q,RAmax}$), which can be stabilized. When higher T_q are applied, despite partial partitioning taking place, some of the RA will transform into fresh martensite upon cooling from tempering. This is the consequence of a reduced RA stability with rising RA contents. RA_{max} depends strongly on the austenite composition prior to quenching, with more alloying elements, especially C + N, dissolved in the austenite, leading to higher RA contents, not only when quenching to room temperature but particularly at $T_{q,RAmax}$. Both the steel composition as well as the austenitizing temperature affect this austenite composition.
- The tempering temperature additionally affects the RA content as a function of T_q , in particular for higher T_q , whereby higher tempering temperatures lead to stronger partitioning, increasing RA_{max} and $T_{q,RAmax}$. A similar effect can result from longer holding periods at T_{temp} .
- Slow cooling from T_{aust} during quenching leads to a more or less pronounced precipitation of carbides (and nitrides), which reduces the content of alloying elements in the austenite from which martensite is formed, thereby affecting the subsequent partitioning reaction. This point is of particular importance for large workpieces. Consequences of these precipitation reactions during slow cooling are an increase in the martensite start temperature (M_s) and, if M_s reaches $\sim 200^\circ\text{C}$ or more auto-partitioning during cooling. However, there remains a typical RA curve as function of the T_q only with another RA_{max} at another $T_{q,RAmax}$.
- Approaching higher tempering temperatures ($\sim 500^\circ\text{C}$), even large amounts of RA (due to higher T_q), decompose similarly as lower ones. However, there is a small temperature range where some of the RA decomposes into martensite during cooling from the 2nd tempering, leading to fresh (and brittle) martensite after tempering. With higher stabilized RA contents, there is therefore also an increasing risk for obtaining large amounts of fresh martensite, which makes a third tempering recommendable.

These microstructural changes, mainly on the amount and stability of the retained austenite, have the following effects on the mechanical properties:

- The dominant effect of an increased content of soft RA on hardness and tensile strength (TS) is a reduction of both properties. For $T_q > T_{q,RAmax}$, the decreasing RA content leads to a rather disproportionate increase in hardness and strength due to the formation of fresh martensite.
- In contrast, yield strength (YS) is constantly dropping with T_q , due to the declining RA stability and associated with this, TRIP induced martensite formation.

(hauptsächlich der RA-Gehalt und dessen Stabilität) als auch die damit verbundenen Werkstoffeigenschaften angepasst werden.

Durch Variation verschiedener Prozessparameter lassen sich folgende Effekte erzielen:

- Eine Erhöhung von T_q führt zu einer höheren RA-Menge, die aufgrund der Umverteilung während des Anlassens stabilisiert werden kann. Es gibt jedoch eine maximale RA-Menge (RA_{max}), die bei einer bestimmten Abschrecktemperatur ($T_{q,RAmax}$) stabilisiert werden kann. Bei höheren T_q -Werten wandelt sich trotz teilweiser Umverteilung ein Teil des RA beim Abkühlen nach dem Anlassen in frischen Martensit um. Dies ist die Folge einer mit steigendem RA-Gehalt abnehmenden RA-Stabilität. RA_{max} hängt stark von der Austenitzusammensetzung vor dem Abschrecken ab, wobei mehr Legierungselemente, insbesondere C+N, die im Austenit gelöst sind, zu höheren RA-Gehalten führen, nicht nur beim Abschrecken auf Raumtemperatur, sondern insbesondere bei $T_{q,RAmax}$. Sowohl die Stahlzusammensetzung als auch die Austenitisierungstemperatur beeinflussen diese Austenitzusammensetzung.
- Die Anlasstemperatur beeinflusst zusätzlich den RA-Gehalt in Abhängigkeit von T_q , insbesondere bei höherer T_q , wobei höhere Anlasstemperaturen zu einer stärkeren Umverteilung führen, wodurch RA_{max} und $T_{q,RAmax}$ ansteigen. Ein ähnlicher Effekt kann sich aus längeren Haltezeiten bei T_{temp} ergeben.
- Eine langsame Abkühlung von T_{aust} während des Abschreckens führt zu einer mehr oder weniger ausgeprägten Ausscheidung von Karbiden (und Nitriden), wodurch der Gehalt an Legierungselementen im Austenit, aus dem der Martensit gebildet wird, verringert wird, was sich auf die nachfolgenden Umverteilungsvorgänge auswirkt. Dieser Aspekt ist für große Werkstücke von besonderer Bedeutung. Folgen dieser Ausscheidungsreaktionen bei langsamer Abkühlung sind eine Erhöhung der Martensitstarttemperatur (M_s) und, wenn $M_s \sim 200^\circ\text{C}$ oder mehr erreicht, eine Umverteilung schon während der Abkühlung. Es bleibt jedoch eine typische RA-Kurve als Funktion von T_q , nur mit einem anderen RA_{max} und bei einer anderen $T_{q,RAmax}$.
- Bei höheren Anlasstemperaturen ($\sim 500^\circ\text{C}$) zersetzen sich sowohl große (aufgrund höherer T_q) wie kleine Mengen RA. Es gibt jedoch einen kleinen Temperaturbereich, in dem ein Teil des RA während der Abkühlung nach dem 2. Anlassen zu Martensit umgewandelt wird, was nach dem Anlassen zu frischem (und sprödem) Martensit im Gefüge führt. Bei höheren stabilisierten RA-Gehalten besteht dann auch ein erhöhtes Risiko, große Mengen an frischem Martensit zu erhalten, weshalb ein drittes Anlassen empfehlenswert ist.

Diese mikrostrukturellen Veränderungen, die hauptsächlich die Menge und Stabilität des Restaustenits betreffen, haben folgende Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften:

- Der dominierende Effekt eines erhöhten Gehalts an weichem RA auf die Härte und Zugfestigkeit (TS) ist eine Verringerung beider Eigenschaften. Für $T_q > T_{q,RAmax}$, führt der sinkende RA-Gehalt aufgrund der Bildung von frischem Martensit zu einer eher überproportionalen Zunahme der Härte und Festigkeit.
- Im Gegensatz dazu sinkt die Streckgrenze (YS) mit T_q aufgrund der abnehmenden RA-Stabilität und der damit verbundenen TRIP-induzierten Martensitbildung kontinuierlich ab.

- A balanced TRIP behavior of a larger amount of less stable RA is also the reason for an increase of uniform elongation (UE), total elongation (TE) and impact toughness with a maximum at quenching temperatures typically below or at $T_{q,RAmax}$.
- With the selection of the heat treatment parameters (especially T_q) it is therefore possible to improve the combination of strength and ductility ($TS \times UE$). As toughness and hardness can rather be exchanged than optimized, the quenching temperature T_q can be used to establish a state of higher hardness or higher toughness. The implementation options for large workpieces must be taken into account.
- If high amounts of RA or RA with lower stability are undesired, low austenitizing and quenching temperatures (temperature control at the end of the quenching step!) and/or high tempering temperatures ($> 520^\circ\text{C}$) with double tempering to remove all RA and fresh martensite should be applied. It is essential to consider that a complete removal of RA does not automatically guarantee good toughness properties as the microstructure can still contain fresh martensite formed during the second tempering cycle.
- Slow cooling can reduce the amount of partitioning but at the cost of carbide/nitride precipitation, thereby reducing toughness and corrosion resistance. Therefore, high quenching rates should be applied wherever possible between austenitizing temperature and $\sim 500^\circ\text{C}$.
- Ein ausgewogenes TRIP-Verhalten einer größeren Menge von weniger stabilem RA ist auch der Grund für eine Zunahme der Gleichmaßdehnung (UE), der Gesamtdehnung (TE) und der (Kerb-)Schlagzähigkeit, mit einem Maximum bei Abschrecktemperaturen typischerweise unter oder bei $T_{q,RAmax}$.
- Mit der Auswahl der Wärmebehandlungsparameter (insbesondere T_q) ist es daher möglich, das Verhältnis von Festigkeit und Duktilität ($TS \times UE$) zu verbessern. Da Zähigkeit und Härte eher ausgetauscht als optimiert werden können, kann die Abschrecktemperatur T_q verwendet werden, um einen Zustand höherer Härte oder höherer Zähigkeit einzustellen. Dabei sind die eingeschränkten Umsetzungsmöglichkeiten bei großen Werkstücken zu berücksichtigen.
- Wenn hohe RA-Anteile oder RA mit geringerer Stabilität unerwünscht sind, sollten niedrige Austenitisierungs- und Abschrecktemperaturen (Temperaturkontrolle am Ende des Abschreckvorgangs!) und/oder hohe Anlasstemperaturen ($> 520^\circ\text{C}$) mit doppeltem Anlassen zur vollständigen Entfernung von RA und frischem Martensit angewendet werden. Es ist unbedingt zu beachten, dass eine vollständige Entfernung von RA alleine nicht automatisch gute Zähigkeitseigenschaften garantiert, da das Gefüge noch frischen Martensit enthalten kann, der während des zweiten Anlassens gebildet wurde.
- Langsames Abkühlen kann die Umverteilung reduzieren, jedoch auf Kosten von Karbid/Nitridausscheidungen, wodurch die Zähigkeit und Korrosionsbeständigkeit verringert werden. Daher sollten zwischen der Austenitisierungstemperatur und $\sim 500^\circ\text{C}$ möglichst hohe Abschreckgeschwindigkeiten angewendet werden.

Acknowledgments: The authors gratefully acknowledge the funding of the project by voestalpine Böhler Edelstahl GmbH & Co KG.

Danksagung: Die Autoren danken der voestalpine Böhler Edelstahl GmbH & Co KG für die Finanzierung des Projekts.

References

1. van Genderen, M. J.; Isac, M.; Böttger, A.; Mittemeijer, E. J.: Aging and Tempering Behavior of Iron-Nickel-Carbon and Iron-Carbon Martensite. *Metall. Mater. Trans. A* 28 (1997), pp. 545–561, DOI:10.1007/s11661-997-0042-5
2. Huang, Q.; Yao, M.; Timokhina, I.; Schimpf, C.; Biermann, H.; Volkova, O.; de Cooman, B. C.; Mola, J.: Tempering Reactions and Elemental Redistribution During Tempering of Martensitic Stainless Steels. *Metall. Mater. Trans. A* 50 (2019), pp. 3663–3673, DOI:10.1007/s11661-019-05272-3
3. Rahimi, R.; Ritzenhoff, R.; Biermann, H.; Mola, J.: Low-temperature tempering reactions in a high nitrogen martensitic stainless steel by magnetic saturation measurements. *Proc. of the 12th Int. Conf. on High nitrogen steels (HNS) 2014*, 16.–19.09.2014, Hamburg, Germany, Energietechnik Essen, Georgsmarienhütte, pp. 1–9
4. Speer, J. G.; Matlock, D. K.; de Cooman, B. C.; Schroth, J. G.: Carbon partitioning into austenite after martensite transformation. *Acta Mater.* 51 (2003) 9, pp. 261–2622, DOI:10.1016/S1359-6454(03)00059-4
5. Speer, J. G.; Rizzo, F. C.; Matlock, D. K.; Edmonds, D. V.: The Quenching and Partitioning Process: background and Recent Progress. *Mater. Res.* 8 (2005) 4, pp. 417–423, DOI:10.1590/S1516-14392005000400010, open access
6. Edmonds, D.; He, K.; Rizzo, F.; de Cooman, B. C.; Matlock, D. K.; Speer, J. G.: Quenching and partitioning martensite – A novel steel heat treatment. *Mater. Sci. Eng. A* 438–440 (2006), pp. 25–34, DOI:10.1016/j.msea.2006.02.133
7. Jacques, P.; Girault, E.; Catlin, T.; Geerlofs, N.; Kop, T.; van der Zwaag, S.; Delannay, F.: Bainite transformation of low carbon Mn-Si TRIP-assisted multiphase steels: influence of silicon content on cementite precipitation and austenite retention. *Mater. Sci. Eng. A* 273–275 (1999), pp. 475–479, DOI:10.1016/S0921-5093(99)00331-7
8. de Meyer, M.; Vanderschueren, D.; de Cooman, B. C.: The Influence of the Substitution of Si by Al on the Properties of Cold Rolled C-Mn-Si TRIP Steels. *ISIJ Int.* 39 (1999) 8, pp. 813–822, DOI:10.2355/isijinternational.39.813, open access
9. de Cooman, B. C.; Speer, J. G.: Quench and Partitioning Steel: A New AHSS Concept for Automotive Anti-Intrusion Applications. *Steel Res. Int.* 77 (2006) 9–10, pp. 634–640, DOI:10.1002/srin.200606441
10. Speer, J. G.; de Moor, E.; Findley, K. O.; Matlock, D. K.; de Cooman, B. C.; Edmonds, D. V.: Analysis of Microstructure Evolution in Quenching and Partitioning Automotive Sheet Steel. *Metall. Mater. Trans. A* 42 (2011), pp. 3591–3601, DOI:10.1007/s11661-011-0869-7
11. Dossett, J.; Totten, G. E. (eds.): Heat Treating of Martensitic Stainless Steels. *ASM Handbook*, Vol. 4D, ASM International, Materials Park, USA, 2008, pp. 382–396. – ISBN: 978-1-62708-066-8
12. Schneider, R.; Perko, J.; Reithofer, G.: Heat Treatment of Corrosion Resistant Tool Steels for Plastic Moulding. *Mater. Manuf. Process* 24 (2009) 7–8, pp. 903–908, DOI:10.1080/10426910902941553

13. Tsuchiyama, T.; Tobata, J.; Tao, T.; Nakada, N.; Takaki, S.: Quenching and partitioning treatment of a low-carbon martensitic stainless steel. *Mater. Sci. Eng. A* 532 (2012), pp. 585–592, DOI:10.1016/j.msea.2011.10.125
14. Hossain, R.; Pahlevani, F.; Sahajwalla, V.: Effect of small addition of Cr on stability of retained austenite in high carbon steel. *Mater. Charact.* 125 (2017), pp. 114–122, DOI:10.1016/j.matchar.2017.02.001
15. Tobata, J.; Ngo-Huynh, K.-L.; Nakada, N.; Tsuchiyama, T.; Takaki, S.: Role of Silicon in Quenching and Partitioning Treatment of Low-carbon Martensitic Stainless Steel. *ISIJ Int.* 52 (2012) 7, pp. 1377–1382, DOI:10.2355/isijinternational.52.1377, open access
16. Mola, J.; De Cooman, B. C.: Quenching and Partitioning (Q&P) Processing of Martensitic Stainless Steels. *Metall. Mater. Trans. A* 44 (2013), pp. 946–967, DOI:10.1007/s11661-012-1420-1
17. Huang, Q.; De Cooman, B. C.; Biermann, H.; Mola, J.: Influence of Martensite Fraction on the Stabilization of Austenite in Austenitic–Martensitic Stainless Steels. *Metall. Mater. Trans. A* 47A (2016), pp. 1947–1959, DOI:10.1007/s11661-016-3382-1
18. Huang, Q.; Schröder, C.; Biermann, H.; Volkova, O.; Mola, J.: Influence of Martensite Fraction on Tensile Properties of Quenched and Partitioned (Q&P) Martensitic Stainless Steels. *Steel Res. Int.* 87 (2016), pp. 1082–1094, DOI:10.1002/srin.201500472
19. Kresser, S.; Schneider, R.; Zunko, H.; Sommitsch, C.: A Model to Predict the Microstructural Constituents after Quenching and Partitioning of Martensitic Stainless Steels. *HTM J. Heat Treatm. Mat.* 76 (2021) 2, pp. 120–131, DOI:10.1515/htm-2020-0008
20. Kresser, S.; Schneider, R.; Zunko, H.; Sommitsch, C.: Investigation of the tempering and partitioning behaviour of a martensitic stainless steel at different quenching and tempering temperatures. *Proc. ECHT 2021 and QDE Conference*, 26.–28.04.2021, Online, J. Kleff, T. Lübken (eds.), Bremen, Germany, pp. 108–115
21. Deng, B.; Yang, D.; Wang, G.; Hou, Z.; Yi, H.: Effects of Austenitizing Temperature on Tensile and Impact Properties of a Martensitic Stainless Steel Containing Metastable Retained Austenite. *Materials* 14 (2021) 4, 1000, DOI:10.3390/ma14041000, open access
22. Deng, B.; Hou, Z.; Wang, G.; Yi, H.: Toughness Improvement in a Novel Martensitic Stainless Steel Achieved by Quenching–Tempering and Partitioning. *Metall. Mater. Trans. A* 52 (2021), pp. 4852–4864, DOI:10.1007/s11661-021-06429-9
23. Kresser, S.; Schneider, R.; Zunko, H.; Sommitsch, C.: Influence of Partitioning Effects on the Retained Austenite Content and Properties of Martensitic Stainless Steel. *Steel Res. Int.* 94 (2023) 4, 2200502, DOI:10.1002/srin.202200502, open access
24. Kresser, S.; Schneider, R.; Zunko, H.; Sommitsch, C.: Investigations on the Effect of Cooling Rate on Quenching & Partitioning (Q&P) in Martensitic Stainless Steels. *HTM J. Heat Treatm. Mat.* 78 (2023) 4, pp. 217–232, DOI:10.1515/htm-2023-0010
25. Marques, M. C. S.; de Moura, A. N.; de Alcântara, C. M.; de Carvalho, F. M. S. B.; Bussoloti, R.; da Silva Labiapari, W.; Vatauvuk, J.: Microstructure and mechanical properties of a martensitic stainless steel (0.2 %C–12 %Cr) after quenching and partitioning (Q&P) process. *J. Mater. Res. Technol.* 24 (2023), pp. 3937–3955, DOI:10.1016/j.jmrt.2023.04.018, open access
26. Nazari, A.; Ghasemi, B.: Optimizing the Microstructure and Mechanical Properties of Quenching and Partitioning 12 % Chromium Stainless Steel Through Nitrogen Addition and Quench Temperature Control. *J. Mater. Eng. Perform.* 34 (2025), pp. 5477–5487, DOI:10.1007/s11665-024-09586-1
27. Raami, L.; Wendler, M.; Volkova, O.; Peura, P.: The Effect of Bake Hardening on Quenched and Partitioned AISI 420 Stainless Steel. *Steel Res. Int.* 96 (2024), 2400251, DOI:10.1002/srin.202400251, open access
28. Nazari, A.; Ghasemi, B.: Carbon Partitioning and Carbide Precipitation During Quenching and Partitioning Process of 12 %Cr Martensitic Stainless Steel. *Trans. Indian Inst. Met.* 78 (2025), 71, DOI:10.1007/s12666-024-03541-3
29. Nazari, A.; Ghasemi, B.: Influence of Partitioning Temperature on Microstructure and Hardness of Quenching and Partitioning Nitrogen-Alloyed Martensitic Stainless Steel. *J. Mater. Eng. Perform.* (2025), DOI:10.1007/s11665-025-10638-3
30. Kresser, S.; Schneider, R.; Zunko, H.; Sommitsch, C.: Influence of partitioning on mechanical properties and retained austenite stability on martensitic stainless steels. 28th IFHTSE Congress, 13.–16.11.2023, Yokohama, Japan. – ISBN: 9781713889533
31. Schneider, R.; Kaar, S.; Schneider, S.; Krizan, D.; Sommitsch, C.: Comparison of the Hardness–Toughness Relationship of Medium-Mn Steels after Q&T and Q&P Treatments. *HTM J. Heat Treatm. Mater.* 76 (2021) 6, pp. 445–457, DOI:10.1515/htm-2021-0020
32. Ludwigson, D. C.; Berger, J. A.: Plastic behaviour of metastable austenitic stainless steels. *J. Iron Steel Inst.* 207 (1969) 1, pp. 63–69
33. Petzow, G.: Metallographisches Keramographisches Plastographisches Ätzen. *Materialkundlich-Technische Reihe*, Vol. 1, 6th ed., Gebrüder Borntraeger, Berlin, 2006. – ISBN: 978-3-443-23016-6
34. Kresser, S.; Schneider, R.; Zunko, H.; Sommitsch, C.: Modelling and Simulation of Phase Formations in Martensitic Stainless Steels. *Berg Hüttenmänn. Monatsh.* 167 (2021) 1, pp. 23–28, DOI:10.1007/s00501-021-01181-4, open access
35. Bester, H.; Lange, K. W.: Abschätzung mittlerer Werte für die Diffusion von Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel in Festem und flüssigem Eisen. *Arch. Eisenhüttenwesen* 43 (1972) 3, pp. 207–213, DOI:10.1002/srin.197201792
36. Alvarez, L. F.; Garcia, C.; Lopez, V.: Continuous Cooling Transformations in Martensitic Stainless Steels. *ISIJ Int.* 34 (1994) 6, pp. 516–521, DOI:10.2355/isijinternational.34.516, open access
37. Garcia de Andres, C.; Alvarez, L. F.: Optimization of the properties obtained by quenching in martensitic stainless steels X30-40Cr13 and X40-60CrMoV14. *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 5, pp. 1264–1268, DOI:10.1007/BF01191962
38. García de Andrés, C.; Caruana, G.; Alvarez, L. F.: Control of M23C6 carbides in 0.45C–13Cr martensitic stainless steel by means of three representative heat treatment parameters. *Mater. Sci. Eng. A* 241 (1998) 1–2, pp. 211–215, DOI:10.1016/S0921-5093(97)00491-7
39. Andrews, K. W.: Empirical Formulae for Calculation of Some Transformation Temperatures. *J. Iron Steel Inst.* 203 (1965) 7, pp. 721–727
40. Wallner, M.; Steineder, K.; Schneider, R.; Commenda, C.; Sommitsch, C.: Effect of galvannealing on the microstructural and mechanical properties of a Si and Al alloyed medium-Mn quenching and partitioning steels. *Mater. Sci. Eng. A* 841 (2022), 143067, DOI:10.1016/j.msea.2022.143067, open access
41. Webster, D.: Optimization of strength and toughness in two high-strength stainless steels. *Metall. Trans.* 2 (1971) 7, pp. 1857–1863, DOI:10.1007/BF02913416
42. Kaar, S.; Krizan, D.; Schneider, R.; Béal, C.; Sommitsch, C.: Effect of Manganese on the Structure-Properties Relationship of Cold Rolled AHSS Treated by a Quenching and Partitioning Process. *Metals* 9 (2019) 10, 1122, pp. 1–15, DOI:10.3390/met9101122, open access
43. Kaar, S.; Krizan, D.; Schneider, R.; Sommitsch, C.: Impact of Si and Al on Microstructural Evolution and Mechanical Properties of Lean Medium Manganese Quenching and Partitioning Steels. *Steel Res. Int.* 91 (2020) 10, 2000181, DOI:10.1002/srin.202000181, open access
44. Matlock, D. K.; Speer, J. G.; De Moor, E.; Gibbs, P. J.: Recent Developments In Advanced High Strength Sheet Steels For Automotive Applications: An Overview. *JESTECH* 15 (2012) 1, pp. 1–12
45. WorldAutoSteel: A New Global Formability Diagram. 2021, <https://ahssinsights.org/blog/a-new-global-formability-diagram/>

Bibliography

DOI:10.1515/htm-2025-0014

HTM J. Heat Treatm. Mat.

80 (2025) 4; page 173-195

© 2025 Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, Germany

ISSN 1867-2493, e-ISSN 2194-1831