

M. Hofinger, M. Ognianov, C. Turk, H. Leitner, R. Schnitzer

Early Stages of Precipitate Formation in a Dual Hardening Steel*

Frühe Stadien der Ausscheidungsbildung eines dualhärtenden Stahls

Abstract/Kurzfassung

For plastic mold steels, secondary hardening as well as hardenable, corrosion-resistant steels are used. Secondary hardening can be achieved through alloying with Ni, Ti, Al and Cu. The precipitation sequence of combined Cu and intermetallic NiAl particles depends on the precise ratio of the alloying contents. In this study, a dual hardening iron-based alloy with a high ratio of Ni/Cu and Al/Cu and low Carbon content is investigated. These dual hardening steels represent alloys that utilize both carbidic and intermetallic secondary hardening precipitates to achieve secondary hardening. The investigations focus on the initial precipitation of intermetallic particles in order to analyze the sequence of precipitate formation for a specific ratio of alloying elements. DSC measurements were used to identify characteristic precipitation temperatures between 360 °C and 600 °C and the corresponding heat treatment conditions were reproduced using a quenching dilatometer. The initial stages of precipitate formation were examined using high-resolution atom probe tomography. C-enrichments in the form of retained austenite films were evident in the examined material. Heterogeneous nucleation of Cu-NiAl precipitates on these retained austenite films was attributed to exothermal reactions at 460 °C. ■

Keywords: Dual hardening steel, differential scanning calorimetry, continuous heat treatment, atom probe tomography, intermetallic NiAl precipitates

Für Kunststoffformenstähle werden neben härtbaren, korrosionsbeständigen auch ausscheidungshärtbare Stähle eingesetzt. Zur Ausscheidungshärtung werden unter anderem Legierungselemente wie Ni, Ti, Al und Cu eingesetzt. In Kombination hängt die Ausscheidungssequenz von Cu-Partikeln und intermetallischen NiAl-Teilchen von deren genauem Legierungsverhältnis ab. In dieser Arbeit wurde eine dualhärtende Eisenbasislegierung mit einem hohen Verhältnis von Ni/Cu und Al/Cu und geringen Legierungsgehalten an Kohlenstoff untersucht. Bei diesen dualhärtenden Stählen handelt es sich um Legierungen, die karbidische und intermetallische Sekundärhärteausscheidungen zur Festigkeitssteigerung nutzen. Der Fokus der Untersuchungen wurde dabei auf die zuerst ausgeschiedenen intermetallischen Teilchen gelegt, um bei gegebenem Verhältnis der Legierungselemente die Sequenz der Ausscheidungsbildung zu analysieren. Die charakteristischen Ausscheidungstemperaturen wurden mithilfe von DSC-Messungen zwischen 360 °C und 600 °C identifiziert und die jeweiligen Wärmebehandlungszustände in einem Abschreckdilatometer reproduziert. Anschließend wurden die ersten Stadien der Ausscheidungsbildung mit hochauflösender Atomsondentomographie untersucht. In dem untersuchten Material konnten C-Anreicherungen in Form von Restaustenitfilmen nachgewiesen werden. Eine exotherme Reaktion bei 460 °C konnte der heterogenen Keimbildung von Cu-NiAl-Ausscheidungen an diesen Restaustenitfilmen zugeordnet werden. ■

Schlüsselwörter: Dualhärtender Stahl, Dynamische Differenzkalorimetrie, Kontinuierliche Wärmebehandlung, Atomsondentomographie, Intermetallische NiAl-Ausscheidungen

Authors/Autoren: Dipl.-Ing. Matthias Hofinger, Univ.-Prof. Dr. Ronald Schnitzer, Department Werkstoffwissenschaft, Montanuniversität Leoben, Franz-Josef-Straße 18, 8700 Leoben, Austria, matthias.hofinger@unileoben.ac.at (Corresponding author/Kontakt)

Dipl.-Ing. Miloslav Ognianov, Dr. Christoph Turk, Priv.-Doz. Dr. Harald Leitner, voestalpine Böhler Edelstahl GmbH & Co KG, Kapfenberg, Austria

HOW TO CITE THIS ARTICLE: M. Hofinger et al.: Early Stages of Precipitate Formation in a Dual Hardening Steel. HTM J. Heat Treatm. Mat. 74 (2019) 5, pp. 293-301, DOI:10.3139/105.110390

* Lecture presented at the ASMET Werkstofftechnik- und Härtereitagung 2019, March 28-29, 2019, Vienna, Austria

1 Introduction

Dual hardening steels utilize precipitation of carbidic and intermetallic particles to achieve secondary hardening [1, 2]. To avoid competitive precipitation reactions, these intermetallic phases comprise alloying elements without high affinity towards carbon. Both Ni and Al, forming the ordered intermetallic NiAl phase, as well as Cu are used. Cr, Mo and V are used as carbide forming alloying elements [3, 4]. The intermetallic NiAl phase has an ordered B2 structure and precipitates coherent to the ferritic iron matrix. This coherence causes fast precipitation kinetics of high particle densities of spherical, homogeneously distributed precipitates [5–8]. In α -iron, precipitation of Cu starts with the formation of bcc Cu clusters. These clusters exhibit high Fe contents, reducing the interfacial energy to the iron matrix and thus the critical nucleation energy. Extended ageing results in the formation of Cu-rich fcc precipitates [9, 10]. Due to the fast precipitation kinetics of NiAl and Cu, these particles can act as heterogeneous precipitation sites for secondary hardening carbides [11, 12]. This accelerates precipitation kinetics and leads to a more homogeneous distribution of secondary hardening carbides, improving mechanical properties such as strength and toughness of dual hardening steels [13]. In combination, the precipitation sequence of Cu and intermetallic NiAl particles depends on the alloying ratio of Ni/Cu and Al/Cu. If low ratios of Ni/Cu and Al/Cu are present, precipitation starts with the formation of Cu particles. The interfacial energy and thus the critical nucleation energy is reduced through Ni enrichments at the interface to the iron matrix [14–16]. This will subsequently lead to the heterogeneous nucleation of NiAl precipitates [17–19]. However, if a high ratio of these alloying elements is present, precipitation starts with the nucleation of NiAl particles [20]. These are often enriched in Mn and Cu. Especially Cu reduces the lattice parameter and thus the critical nucleation energy of NiAl in α -Fe [21]. Although these different individual precipitation sequences have been described in the literature, a threshold value at which the precipitation sequences shifts is currently unknown. Since the alloying contents in the investigated alloy lie between the two described cases, this study investigates the initial stages in order to determine the sequence of precipitation between Cu and NiAl in a dual hardening steel with high ratios of Ni/Cu and Al/Cu.

2 Experimental methods

Table 1 shows the chemical composition of the investigated alloy. The DSC measurements were performed using a Labsys DSC instrument by SETARAM Instrumentation. Specimens with 200 mg were heated to 650 °C with a heating rate of 20 °C/min. Ar was used as measuring atmosphere, with a gas flow of 50 ml/min during heating and 200 ml/min during cooling. The tests were

1 Einleitung

Dualhärtende Stähle nutzen sowohl karbidische als auch intermetallische Sekundärhärteauscheidungen zur Festigkeitssteigerung [1, 2]. Diese intermetallischen Phasen bestehen aus Legierungselementen ohne hohe Affinität zu Kohlenstoff, um in keiner Konkurrenz zur Karbidbildung zu stehen. Dafür genutzt werden sowohl Ni und Al, welche die geordnete intermetallische Phase NiAl bilden, als auch Cu. Als karbidbildende Legierungselemente werden Cr, Mo und V genutzt [3, 4]. Die intermetallische Phase NiAl besitzt eine geordnete B2-Struktur und scheidet sich kohärent zur ferritischen Eisenmatrix aus. Aufgrund dieser Kohärenz weist sie eine schnelle Ausscheidungskinetik auf, die zu einer hohen Dichte von sphärischen, homogen verteilten Teilchen führt [5–8]. In α -Eisen beginnt die Ausscheidungsbildung von Cu mit der Bildung von krz-Cu-Clustern. Diese weisen einen hohen Gehalt an Fe auf, welcher die Grenzflächenenergie zur Eisenmatrix und damit die kritische Keimbildungsarbeit reduziert. Erst bei längerer Auslagerungsdauer kommt es in weiterer Folge zur Bildung von kfz-Cu-reichen Ausscheidungen [9, 10]. Durch ihre schnelle Ausscheidungskinetik fungieren NiAl- oder Cu-Ausscheidungen in Kombination mit Sekundärhärtekarbiden als heterogene Keimbildungsstellen für die Karbide [11, 12]. Dies resultiert in einer beschleunigten Ausscheidungskinetik und homogenen Verteilung der Sekundärhärtekarbide und wirkt sich dadurch positiv auf die mechanischen Eigenschaften wie der Festigkeit und Zähigkeit von dualhärtenden Stählen aus [13]. In Kombination ist die Ausscheidungssequenz von Cu und intermetallischen NiAl-Partikeln abhängig vom Legierungsverhältnis Ni/Cu und Al/Cu. Liegt ein niedriges Verhältnis von Ni/Cu und Al/Cu vor, so beginnt die Ausscheidungsbildung mit der Entstehung von Cu-Partikeln. Durch die Anreicherung von Ni in der Grenzschicht zur Eisenmatrix kann die Grenzflächenenergie und damit die Keimbildungsarbeit reduziert werden [14–16]. Dies führt in weiterer Folge zur heterogenen Keimbildung von NiAl-Ausscheidungen [17–19]. Liegt stattdessen ein hohes Verhältnis dieser Legierungselemente vor, werden zuerst NiAl-Partikel gebildet [20]. In diese werden bevorzugt Mn und Cu eingebaut. Vor allem Cu führt zu einer Reduktion des Gitterparameters und setzt so die kritische Keimbildungsarbeit für NiAl in α -Fe herab [21]. Obwohl die unterschiedlichen Ausscheidungssequenzen in der Literatur bereits eindeutig beschrieben sind, ist kein Grenzwert bekannt, ab dem die Änderung der Ausscheidungssequenz auftritt. Da die Legierungsverhältnisse der in dieser Arbeit untersuchten Legierung zwischen den beiden beschriebenen Fällen liegen, wurden hier die ersten Stadien der Ausscheidungsbildung analysiert, um die Sequenz der Ausscheidungsbildung zwischen Cu und NiAl in einem dualhärtenden Stahl mit hohem Verhältnis von Ni/Cu und Al/Cu zu beobachten.

2 Experimentelle Methoden

Die chemische Zusammensetzung der untersuchten Legierung ist in Tabelle 1 angegeben. Die DSC-Messungen wurden mit einem DSC-Gerät Labsys von SETARAM Instrumentation durchgeführt. Dabei wurden Proben mit einer Masse von 200 mg verwendet und mit einer Heizrate von 20 °C/min auf eine Temperatur von 650 °C erhitzt. Als Messatmosphäre wurde Ar mit einer Durchflussrate von 50 ml/min

	C	Cr	Ni	Al	Cu	Mn	Si	Fe	Ni/Cu	Al/Cu
wt. %	0.13	0.4	3.5	1.2	1.2	2.0	0.3	bal.	2.9	1.0

Table 1. Nominal composition of the investigated alloy and information on the Ni/Cu and Al/Cu ratios

Tabelle 1. Nominelle Zusammensetzung der untersuchten Legierung und Angabe des Ni/Cu- bzw. Al/Cu-Verhältnisses

performed on solution-annealed materials to render the precipitation reactions visible.

A DIL 805A dilatometer by Bähr Thermoanalyse GmbH was used for heat treatment of the samples prior to hardness measurements and atom probe investigations. Specimens were solution-annealed for 30 min at 900 °C, followed by quenching with He with $t_{8/5} = 5$ s. Subsequently samples were heated with a constant rate of 20 °C/min to 460 °C and quenched with He to room temperature within 14 s. Hardness was measured in HV10 on metallographic cross sections. The given values are the mean and standard deviation of three individual measurements. From the dilatometer samples, 0.3 mm × 0.3 mm × 8 mm rods were cut and atom probe tips prepared electrolytically. 25 % Perchloric in acetic acid was used as the electrolyte for the first step. The final etching was performed in a microloop in 2 % perchloric acid in 2-Butoxyethanol [22, 23]. Atom probe measurements were carried out using a LEAP 3000X HR at 40 K in laser mode with 0.2 nJ laser energy and a frequency of 250 kHz. The CAMECA® IVAS 3.6.14 software was used for reconstruction and data evaluation. For measurements including interfaces, the k-factor was altered in order to avoid arching of the interfaces. For measured volumes without such microstructural features, reconstruction was performed with standard software parameters (image compression factor 1.65, k-factor 3.3). Analyses showed superposition of Al_{27}^{1+} with Fe_{54}^{2+} at 27 Da (Dalton, atomic mass unit per Coulomb) and Ni_{58}^{2+} with Fe_{58}^{2+} at 29 Da. After peak decomposition by natural isotope abundance, the peak at 27 Da was ranged as Fe_{54}^{2+} and at 29 Da ranged as Ni_{58}^{2+} [24].

3 Results and discussion

Figure 1a shows the heat flow during heating of the DSC measurement. Figure 1b shows the first derivative of the heat flow versus the temperature. The red curve in 1a shows the results of the hardness measurements on the dilatometer samples. The steep initial fall of the DSC signal can be ascribed to transient phenomena at the start of the measurement. A weak pronounced local minimum is evident in the temperature range from 200 to 300 °C. First signs of exothermal reactions are visible at 330 °C and 370 °C. The weak nature of these reactions leads to the assumption that these are no precipitation reactions yet. Two pronounced exothermal reactions, partially overlapping and difficult to distinguish, are evident at

während der Heizsegmente und 200 ml/min zur Kühlung verwendet. Um die Ausscheidungsreaktionen sichtbar zu machen, wurden die Untersuchungen an lösungsgeglühtem Material durchgeführt.

Die Wärmebehandlung der Proben für Härtemessungen und Atomsondenuntersuchungen erfolgte in einem Dilatometer DIL 805A der Bähr Thermoanalyse GmbH. Das Probenmaterial wurde bei einer Temperatur von 900 °C für 30 min lösungsgeglüht und anschließend mit $t_{8/5} = 5$ s mit He abgeschreckt. Darauf folgend wurden die Proben mit einer konstanten Heizrate von 20 °C/min auf eine Temperatur von 460 °C erhitzt und mit He in 14 s auf Raumtemperatur abgeschreckt. Zur Härtemessung wurden metallographische Schiffe hergestellt und die Härte nach Vickers (HV10) gemessen. Jeder angegebene Wert entspricht dem Mittel aus drei Einzelmessungen. Aus den Dilatometerproben wurden anschließend Stäbchen mit 0.3 mm × 0.3 mm × 8 mm gefertigt und elektrolytisch Atomsondenspitzen präpariert. Als Elektrolyt für den ersten Präparationsschritt wurde 25 %ige Perchlorsäure in Essigsäure verwendet. Das Anspitzen erfolgte mithilfe einer Microloop in 2 %iger Perchlorsäure in 2-Butoxyethanol [22, 23]. Atomsondenmessungen wurden mit einer LEAP 3000X HR bei 40 K im Lasermode mit einer Laserenergie von 0,2 nJ und Frequenz von 250 kHz durchgeführt. Die Rückkonstruktion und Auswertung erfolgte mit dem Programm IVAS 3.6.14 von CAMECA®. Im Falle von Messungen, die eine Grenzfläche beinhalteten, wurde die Rückkonstruktion mithilfe des k-Faktors so angepasst, dass diese geradlinig verlaufen und keine Wölbung aufweisen. Bei gemessenen Volumen ohne entsprechenden Gefügebestandteilen erfolgte die Rückkonstruktion anhand von Standard-Parametern der Software (Image Compression Factor 1,65, k-Factor 3,3). Bei der Auswertung wurde eine Überlagerung des Messsignals für Al_{27}^{1+} mit Fe_{54}^{2+} bei 27 Da (Dalton, atomare Masseneinheit pro Coulomb) und Ni_{58}^{2+} mit Fe_{58}^{2+} bei 29 Da festgestellt. Eine Aufteilung gemäß der natürlichen Isotopenverteilung führte zu einer Festlegung des Signals bei 27 Da als Fe_{54}^{2+} und bei 29 Da als Ni_{58}^{2+} [24].

3 Ergebnisse und Diskussion

In Bild 1a ist der Wärmefluss während des Aufheizvorgangs der DSC-Messung dargestellt, Bild 1b zeigt die 1. Ableitung des Wärmeflusses nach der Temperatur. Die rote Kurve in 1a zeigt die Ergebnisse der Härtemessungen an den Dilatometerproben. Der steile Abfall zu Beginn des DSC-Signals ist auf Einschwingvorgänge während des Starts der Messung zurückzuführen. Im Temperaturbereich von 200–300 °C zeigt sich ein schwach ausgeprägtes lokales Minimum. Bei einer Temperatur von 330 °C und 370 °C zeigen sich erste Anzeichen von exothermen Reaktionen. Aufgrund der geringen Ausprägung dieser Reaktionen wird davon ausgegangen, dass es sich hierbei um keine Ausscheidungs Vorgänge handelt. Bei

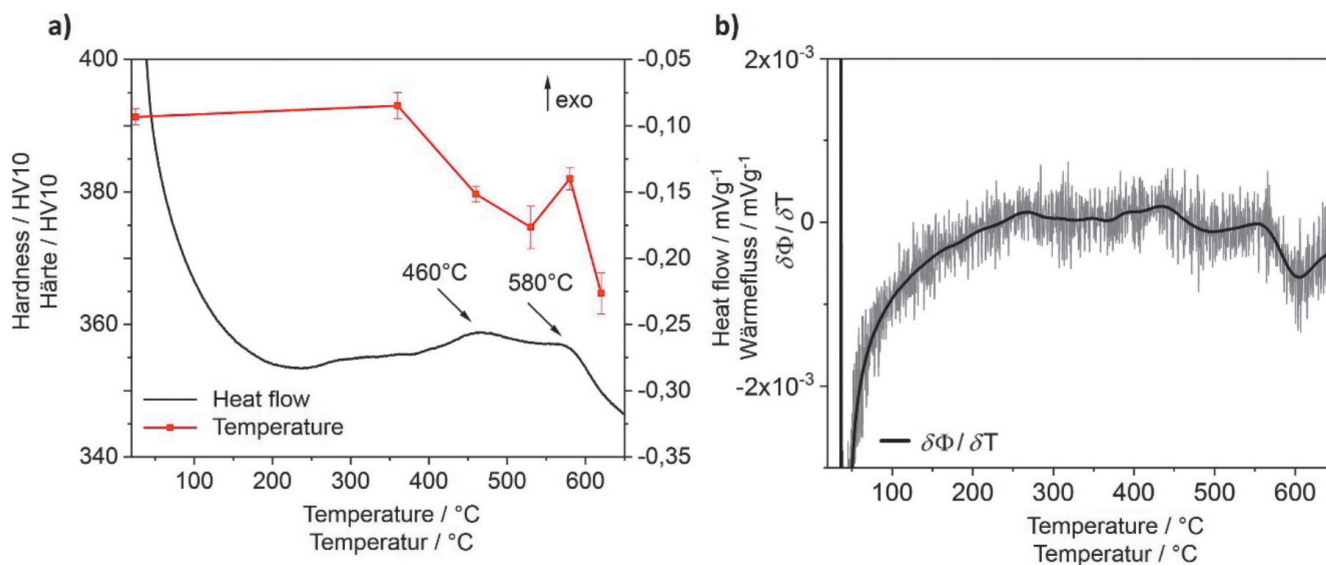


Fig. 1. a) Heat flow during heating of the DSC measurement with a constant heating rate of 20 °C/min. Two exothermal reactions at 460 °C and at 580 °C are distinguishable. For the hardness measurements samples were heat treated in a dilatometer up to the corresponding temperature at the same heating rate. b) 1st derivative of the heat flow. Solid line: smoothed by moving average (weighted)

Bild 1. a) Wärmefluss während des Aufheizvorgangs der DSC-Messung, konstante Heizrate von 20 °C/min. Bei 460 °C und 580 °C sind zwei exotherme Reaktionen zu erkennen. Für die Härtemessungen: Proben mit derselben Heizrate bis zur entsprechenden Temperatur in einem Dilatometer wärmebehandelt. b) 1. Ableitung des Wärmeflusses, durchgezogene Linie: Glättung mit gleitendem Durchschnitt (gewichtet)

460 °C and 580 °C. Since prior studies have shown the precipitation of Cu to be an exothermal reaction [25], it is assumed that this reaction is indicative of the first occurrence of precipitation in the investigated alloy. Further high resolution investigations were thus performed on specimens in the quenched state and on samples heated with a constant heating rate to 460 °C. Hardness results show that up to a temperature of 360 °C, no hardness loss is caused by tempering. Between 360 °C and 460 °C the initial hardness of 391 ± 1 HV10 drops to 380 ± 2 HV10. Although exothermal reactions are evident at this ageing temperature, no hardness increase is visible. At an ageing temperature of 580 °C a slight increase in hardness to 382 ± 2 HV10 occurs. The second exothermal reaction is thus associated with the formation of secondary hardening precipitates.

Table 2 shows the comparison between the nominal chemical composition and the composition as measured by atom probe. To prevent the effect of selective C enrichments, the chemical compo-

460 °C sowie bei 580 °C sind zwei ausgeprägte exotherme Reaktionen zu erkennen, welche teilweise überlappen und nicht eindeutig voneinander differenzierbar sind. Da aus der Literatur bekannt ist, dass es sich bei der Ausscheidung von Cu um eine exotherme Reaktion handelt [25], wird davon ausgegangen, dass es sich bei dieser Reaktion um das erste Auftreten von Ausscheidungsvorgängen in der untersuchten Legierung handelt. Aus diesem Grund wurden die weiteren hochauflösenden Untersuchungen im abgeschreckten Zustand und bei einer kontinuierlichen Wärmebehandlung bis zu 460 °C durchgeführt. Die Härtewerte zeigen, dass bis zu einer Temperatur von 360 °C bei einer kontinuierlichen Auslagerung kein Härteverlust durch Anlasseeffekte auftritt. Erst zwischen 360 °C und 460 °C kommt es zu einem Abfall der Ansprunghärte von 391 ± 1 HV10 auf 380 ± 2 HV10 bei 460 °C. Obwohl bei dieser Auslagerungstemperatur bereits eine exotherme Reaktion erkennbar ist, tritt keine Härtesteigerung auf. Bei einer Auslagerungstemperatur von 580 °C steigt die Härte neuerlich geringfügig auf 382 ± 2 HV10 an. Die zweite exotherme Reaktion wird deshalb mit der Bildung von festigkeitssteigernden Sekundärhärteauscheidungen in Verbindung gebracht.

Tabelle 2 zeigt den Vergleich zwischen der nominellen und der mit Atomsonde gemessenen chemischen Zusammensetzung. Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung wurde ein Mess-

	C	Cr	Ni	Al	Cu	Mn	Si	Fe	Ni/Cu	Al/Cu
at% nominal	0.6	0.4	3.3	2.4	1.0	2.0	0.6	bal.	3.2	2.4
at% measured	0.54	0.35	3.41	2.58	0.89	1.64	0.56	bal.	3.8	2.9

Table 2. Chemical composition in at% and Ni/Cu and Al/Cu ratios, nominal and measured by atom probe

Tabelle 2. Nominelle und mit Atomsonde gemessene chemische Zusammensetzung in At%, sowie Verhältnis von Ni/Cu und Al/Cu

sition was determined on a selected measurement with no microstructural inhomogeneities. Table 2 shows that the Ni/Cu and Al/Cu ratios measured by atom probe tomography are increased compared to the nominal composition, which, according to the literature, favors the precipitation of NiAl as opposed to Cu [26].

Figure 2a depicts the reconstruction of an atom probe measurement after solution annealing and quenching. Only the C atoms are shown for improved visibility. Two laminar C enrichments are evident running roughly parallel to the z-axis of the measurement. In the lower part of the volume, a wider pronounced, orthogonal C enrichment is visible. The actual shape is shown in the image rotated 90° about the z-axis. Figure 2b shows the concentration profile along the cylinder Profile 1 with a volume of 20 nm × 20 × 55 nm. The C enrichments reach up to between 1.5 at% and 0.9 at%. The other alloying elements are distributed evenly along the profile; the fluctuations in the concentrations of the elements Al, Ni and Mn can be attributed to the small volume of the cylinder. The morphology and C-content are indicative of martensite lath boundaries. Figure 2c shows the concentration profile along the z-axis of Profile 2, with a volume of 25 nm × 25 nm × 55 nm. As already visible in the reconstruction, the C enrichment is more pronounced, reaching up to 7 at% C. The Al concentration decreases from 2.2 at% at the edge of the profile (2.58 at% in the matrix, Table 2) to 1.6 at% inside the C enrichment. The other alloying elements are evenly distributed along the concentration profile. The high C concentration and decreased Al content give rise to the assumption that the described inhomogeneity is a retained austenite film [27, 28]. The existence of retained austenite films may be explained by the lack of tempering in this condition. The diffusion and enrichment of C at martensite grain boundaries takes place

volumen ohne mikrostruktureller Inhomogenitäten gewählt, um dem Einfluss von selektiven C-Anreicherungen vorzubeugen. Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, dass in den Atomsondenmessungen im Vergleich zur nominellen Zusammensetzung ein erhöhtes Verhältnis von Ni/Cu und Al/Cu vorliegt, wodurch laut Literatur die Bildung von NiAl gegenüber Cu-Ausscheidungen bevorzugt wird [26].

In Bild 2a ist die Rückkonstruktion einer Atomsondenmessung nach Lösungsglühen und Abschrecken dargestellt. Zur besseren Sichtbarkeit werden lediglich die C-Atome gezeigt. Sichtbar sind zwei flächenförmige C-Anreicherungen, welche parallel zur z-Achse der Messung verlaufen, sowie eine breiter ausgeprägte C-Anreicherung im unteren Bereich, nahezu normal dazu. In der um 90° um die z-Achse gedrehten Darstellung wird die tatsächliche Ausprägung sichtbar. In Bild 2b ist das Konzentrationsprofil entlang des Zylinders Profil 1 mit einem Volumen von 20 nm × 20 × 55 nm gezeigt. Darin ist ersichtlich, dass die C-Anreicherungen auf bis zu 1,5 At% bzw. 0,9 At% reichen. Die übrigen Legierungselemente zeigen einen gleichmäßigen Verlauf entlang des Profils, die Schwankungen in den Konzentrationsprofilen der Elemente Al, Ni und Mn sind auf das geringe Zylindervolumen zurückzuführen. Durch die Morphologie und den C-Gehalt wird angenommen, dass es sich hierbei um Martensit-Lattengrenzen handelt. Bild 2c zeigt das Konzentrationsprofil entlang der z-Achse von Profil 2 mit einem Volumen von 25 nm × 25 nm × 55 nm. Die C-Anreicherung ist, wie bereits in der Rückkonstruktion sichtbar, deutlicher ausgeprägt und erreicht bis zu 7 At% C. Die Konzentration von Al fällt von 2,2 At% am Rande des Profils (2,58 At% in der Matrix, Tabelle 2) zu 1,6 At% im Inneren der C-Anreicherung ab. Die weiteren Legierungselemente zeigen eine gleichmäßige Verteilung entlang des Konzentrationsprofils. Aufgrund der hohen C-Konzentration und der Abnahme des Gehaltes von Al wird davon aus-

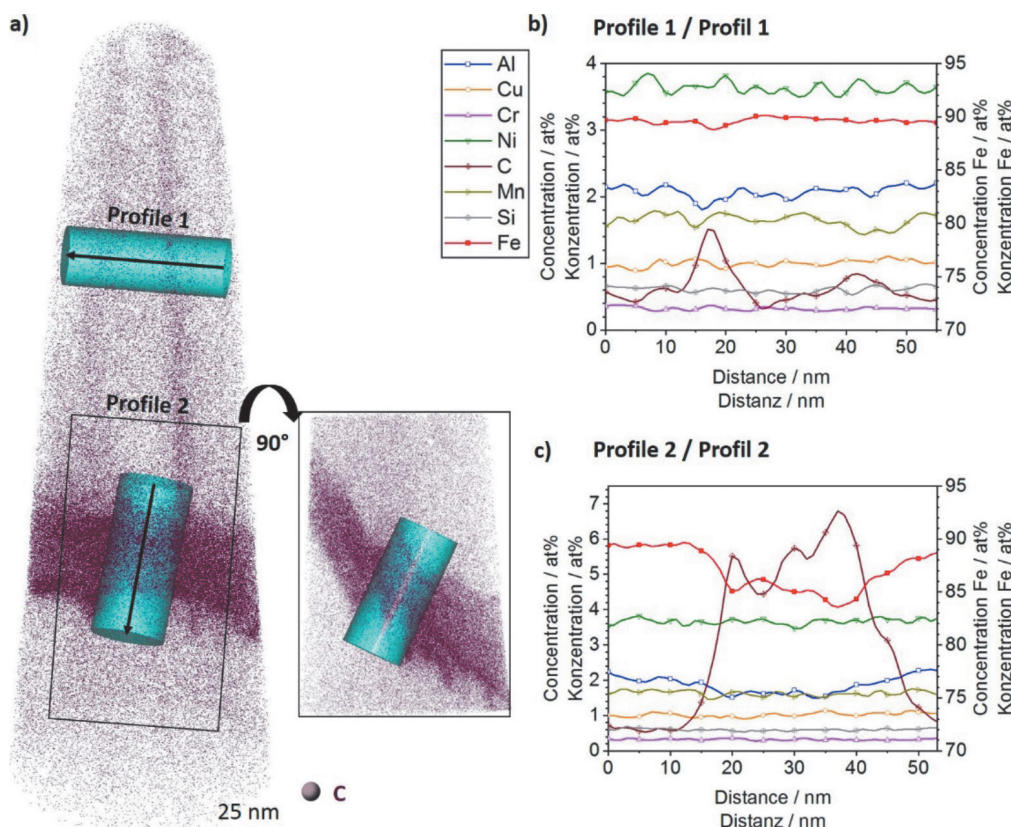


Fig. 2. Atom probe measurement of the quenched dual hardening steel. a) Reconstruction showing only C atoms for improved visibility, b) Concentration profile along Profile 1, c) Concentration profile along Profile 2

Bild 2. Atomsondenmessung des dualhärtenden Stahls in abgeschrecktem Zustand. a) Rückkonstruktion, zur besseren Visualisierung werden nur die C-Atome gezeigt, b) Konzentrationsprofil entlang von Profil 1, c) Konzentrationsprofil entlang von Profil 2

during quenching from the austenitization temperature of 900 °C with $t_{8/5} = 5$ s. For these inhomogeneous microstructures, comparing the distribution of solute atoms such as Cu, Ni and Al, to a random frequency distribution utilizing the Pearson coefficient [29], does not produce meaningful results. No clusters were found when applying the isosurface method. It may thus be assumed that, although diffusion of C and Al (enrichment or repulsion from retained austenite films) occurs during quenching, such diffusion is not sufficient for cluster formation.

Figure 3 shows a reconstruction of an atom probe measurement of a sample continuously aged to 460 °C. Figure 3a shows the 3-D reconstruction with each point representing a measured C atom. Concentration ranges of $(\text{Ni}+\text{Al}) > 7$ at% and $\text{Cu} > 5$ at% are shown in green and orange, respectively. The C enriched regions have a two-dimensional shape and are arranged approximately parallel to each other in the measured volume. Figure 3b shows the 1-D concentration profile along Profile 1. The C enrichment reaches a concentration of 6–9 at% and a layer thickness of ~5 nm. This leads to the conclusion the described microstructural features are in fact carbon enriched retained austenite films [27, 28]. Figure 3a also shows local enrichments of Ni, Al and Cu, preferentially located in close proximity to the retained austenite films.

gegangen, dass es sich hierbei um einen Restaustenitfilm handelt [27, 28]. Das Vorhandensein von Restaustenitfilmen lässt sich durch die fehlende Anlassbehandlung dieses Zustandes erklären. Die Diffusion und Anreicherung von C an Martensit-Lattengrenzen tritt bereits während des Abschreckens von der Austenitisierungstemperatur von 900 °C mit $t_{8/5} = 5$ s auf. Die Verteilung der Legierungsatome Cu, Ni und Al führt im Vergleich mit einer zufälligen Häufigkeitsverteilung mithilfe des Pearson-Koeffizienten [29] im Fall von solch inhomogenen Mikrostrukturen zu keinen aussagekräftigen Ergebnissen. Mithilfe der Isosurface-Methode konnten keine Cluster nachgewiesen werden. Es wird daher angenommen, dass es während des Abschreckens zwar bereits zur Diffusion von C und Al (Anreicherung bzw. Verdrängung aus den Restaustenitfilmen) kommt, diese Diffusion aber nicht für eine Clusterbildung ausreicht.

Die rückkonstruierte Atomsondenmessung einer kontinuierlich bis 460 °C ausgelagerten Probe ist in Bild 3 dargestellt. Bild 3a zeigt die 3-D-Rückkonstruktion, wobei jeder Punkt ein gemessenes C-Atom repräsentiert. In grün und orange sind Konzentrationsbereiche von $(\text{Ni}+\text{Al}) > 7$ At% und $\text{Cu} > 5$ At% dargestellt. Anreicherungen von C weisen eine flächige Struktur auf und liegen etwa parallel zueinander in dem gemessenen Volumen. Bild 3b zeigt das 1-D-Konzentrationsprofil entlang von Profil 1. Die C-Anreicherung weist eine Konzentration von 6–9 At% und eine Schichtdicke von ~5 nm auf. Daraus ist zu schließen, dass es sich hierbei um an Kohlenstoff angereicherte Restaustenitfilme handelt [27, 28]. In Bild 3a befinden sich des Weiteren lokale Anreicherungen von Ni, Al und Cu, bevorzugt in der Nähe der Rest-

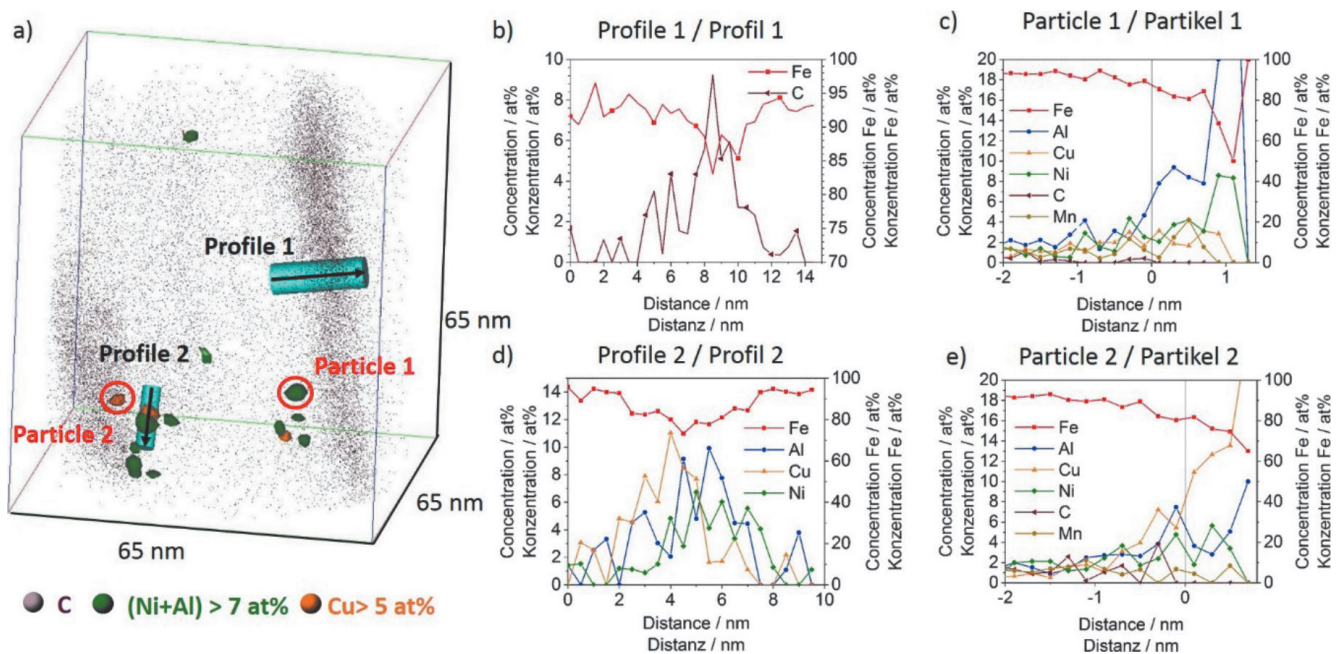


Fig. 3. Excerpt of an atom probe measurement, sample continuously heated to 460 °C with 20 °C/min. a) Reconstruction showing the C atoms. Green areas: Concentration ranges of $(\text{Ni}+\text{Al}) > 7$ at%, orange areas: $\text{Cu} > 5$ at%. The depicted volume is an excerpt of a measurement, edge length of 65 nm.

b) Fe and C concentration along Profile 1. c) Radially averaged distribution of concentrations around Particle 1, particle surface marks the origin of the abscissa-axis. d) Fe, Al, Cu and Ni concentrations along Profile 2. e) Radially averaged distribution of concentrations around Particle 2, particle surface marks the origin of the abscissa-axis

Bild 3. Auszug einer Atomsondenmessung, Probe kontinuierlich mit 20 °C/min auf 460 °C erhitzt. a) Rückkonstruktion mit Darstellung der C-Atome. In grün: Konzentrationsbereiche von $(\text{Ni}+\text{Al}) > 7$ At%, in orange: $\text{Cu} > 5$ At%. Das Volumen ist ein Auszug einer Messung; Kantenlänge von 65 nm. b) Konzentrationsprofil von Fe und C entlang von Profil 1. c) Radial gemittelte Konzentrationsverteilung um Partikel 1, Partikeloberfläche als Ursprung der Abszissenachse. d) Konzentrationsprofil von Fe, Al, Cu und Ni entlang von Profil 2. e) Radial gemittelte Konzentrationsverteilung um Partikel 2, Partikeloberfläche als Ursprung der Abszissenachse

Figure 3c shows a radially averaged distribution of concentrations around such a particle. However, due to the superposition of Al and Fe at 27 Da and Ni and Fe at 29 Da the amount of Al is systematically underestimated and that of Ni overestimated. The chemical composition of these early precipitates is thus impossible to determine precisely. Local Cu enrichments occur in the form of combined Cu-NiAl precipitations as evident in the 1-D concentration profile in Figure 3d and the radially averaged distribution of concentrations around Particle 2 in Figure 3e.

First indications of exothermal reactions are evident in the DSC curve in Figure 1 around temperatures of 330 °C and 370 °C. Based on the atom probe measurements shown in Figures 2 and 3, the decomposition of retained austenite may be excluded. No secondary hardening carbides were evident in measurements of higher tempered conditions. Literature shows that nucleation of secondary hardening carbides in dual hardening steels preferentially starts heterogeneously at intermetallic precipitates [12, 13]. It may thus be assumed that the sequence of precipitation starts with the formation of intermetallic particles. The exothermal reactions in this temperature range can thus neither be attributed to the decomposition of retained austenite nor to the formation of secondary hardening carbides. A pronounced exothermal maximum, accompanied by a decrease in hardness, occurs at 460 °C. Thus at this ageing temperature no strengthening precipitates are formed. However, the exothermal reaction could be explained by the formation of Cu clusters. Such clusters, not accompanied by an increase in hardness, were found at ageing temperatures between 200 °C and 460 °C by *Primig et al.* [25, 30]. The measurements performed within the framework of this study show no homogeneous cluster formation in the iron matrix at an ageing temperature of 460 °C. Heterogeneous nucleation on retained austenite films is, however, indicative of initial precipitation reactions. Since these precipitates have high contents of Cu, Ni and Al they may be considered as combined Cu-NiAl precipitates. Compared to homogeneous precipitation within the iron matrix, heterogeneous precipitation at the grain boundaries occurs accelerated. No secondary hardening carbides were evident in the examined conditions, despite the high diffusion of C. It is assumed that homogeneous precipitation of Cu and NiAl is limited to higher ageing temperatures. It was shown that the sequence of heterogeneous nucleation is not clear-cut, since precipitations were observed as combined Cu-NiAl particles even in the very early stages.

4 Summary

This study examined the early stages of precipitate formation in dual hardening steels. DSC measurements showed that, for a constant heating rate of 20 °C/min, initial precipitation reactions occurred at a temperature of 460 °C. The maximum hardness of 393 ± 2 HV10 was measured at an ageing temperature of 360 °C. The hardness for higher ageing temperatures initially fell to 375 ± 3 HV10 before it increased again to 382 ± 2 HV10 at 580 °C,

austenitfilme. Eine radial gemittelte Konzentrationsverteilung um solch einen Partikel ist in Bild 3c dargestellt. Hierbei sei erwähnt, dass aufgrund einer Überlagerung des Messsignals für Al und Fe bei 27 Da und Ni und Fe bei 29 Da der Anteil von Al systematisch unterschätzt und von Ni überschätzt wird. Eine exakte Bestimmung der chemischen Zusammensetzung dieser frühen Ausscheidungsstadien ist aus diesem Grund nicht möglich. Die lokalen Anreicherungen von Cu treten in Form von kombinierten Cu-Ni-Al-Ausscheidungen auf, wie sie in einem 1-D-Konzentrationsprofil in Bild 3d und radial gemittelter Konzentrationsverteilung um Partikel 2 in Bild 3e ersichtlich sind.

In der DSC-Kurve in Bild 1 treten im Temperaturbereich von 330 °C und 370 °C erste Anzeichen von exothermen Reaktionen auf. Mithilfe der Atomsondenmessungen, dargestellt in den Bildern 2 und 3, kann der Zerfall von Restaustenit ausgeschlossen werden. Sekundärhärtekarbide konnten in keiner Messung von höheren Anlasszuständen nachgewiesen werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich Sekundärhärtekarbide in dualhärtenden Stählen bevorzugt an intermetallischen Ausscheidungen bilden [12, 13]. Deshalb kann angenommen werden, dass die Ausscheidungssequenz mit der Bildung der intermetallischen Phasen beginnt. Es wird also ausgeschlossen, dass die exothermen Reaktionen in diesem Temperaturbereich dem Zerfall von Restaustenit oder der Bildung von Karbiden zugeordnet werden können. Bei 460 °C tritt ein erstes deutlich ausgeprägtes exothermes Maximum auf, welches allerdings von einem Abfall der Härte begleitet wird. Bei dieser Auslagerungstemperatur kommt es daher nicht zur Bildung von festigkeitssteigernden Ausscheidungen. Die exotherme Reaktion kann möglicherweise durch die Bildung von Cu-Clustern erklärt werden. Diese wurden von *Primig et al.* bei Temperaturen zwischen 200 °C und 460 °C nachgewiesen und wurden nicht von einer Härtesteigerung begleitet [25, 30]. Die Messungen im Rahmen dieser Untersuchung zeigten bei einer Auslagerungstemperatur von 460 °C keine homogene Clusterbildung in der Eisenmatrix. Erste Ausscheidungen konnten jedoch durch heterogene Keimbildung an Restaustenitfilmen nachgewiesen werden. Diese Ausscheidungen weisen einen hohen Gehalt an Cu, Ni und Al auf und können daher als kombinierte Cu-NiAl-Ausscheidung betrachtet werden. Die heterogene Ausscheidungsbildung an den Korngrenzen läuft im Vergleich zur Ausscheidungsbildung in der Eisenmatrix beschleunigt ab. Trotz der hohen Diffusion von C konnten in den untersuchten Zuständen keine Sekundärhärtekarbide nachgewiesen werden. Es wird angenommen, dass die homogene Ausscheidungsbildung von Cu und NiAl erst bei höheren Auslagerungstemperaturen beginnt. Im Falle der heterogenen Keimbildung konnte nachgewiesen werden, dass keine eindeutige Sequenz vorliegt, sondern die Ausscheidungen bereits in den frühen Stadien als kombinierte Cu-NiAl-Partikel vorliegen.

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die frühen Stadien der Ausscheidungsbildung in einem dualhärtenden Stahl untersucht. Mithilfe von DSC-Messungen wurde das erste Auftreten von Ausscheidungsreaktionen bei einer konstanten Heizrate von 20 °C/min bei einer Temperatur von 460 °C festgestellt. Die Maximalhärte von 393 ± 2 HV10 wurde bei einer Auslagerungstemperatur von 360 °C gemessen. Bei erhöhten Auslagerungstemperaturen fällt zunächst

remaining below the level of maximum hardness. The initial exothermal reaction at 460 °C can be explained by heterogeneous nucleation of Cu-NiAl clusters, thus depleting the iron matrix from alloying elements and leading to a reduced hardness. The second exothermal reaction at 580 °C can, in the context of increasing hardness, be associated with the formation of secondary hardening precipitates.

Atom probe measurements after quenching found C enrichments in the form of retained austenite films. For continuous ageing with 20 °C/min to 460 °C, heterogeneous precipitated Cu-NiAl particles were measured in close proximity to retained austenite films. No homogeneous precipitation could be detected within the iron matrix.

Acknowledgements

Funding of the Austrian BMVIT in the framework of the program “Production of the future” and the “BMVIT Professorship for Industry” is gratefully acknowledged.

Literatur

- Garrison, W. M.; Bhat, M. S.: An approach to developing an alternative hot work die steel. *Metall. Trans. A* 19 (1988) 7, pp. 1751-1760, DOI:10.1007/bf02645143
- Erlach, S. D.; Leitner, H.; Bischof, M.; Clemens, H.; Danoix, F.; Lemarchand, D.; Siller, I.: Comparison of NiAl precipitation in a medium carbon secondary hardening steel and C-free PH13-8 maraging steel. *Mater. Sci. Eng. A* 429 (2006) 1-2, pp. 96-106, DOI:10.1016/j.msea.2006.05.071
- Roberts, G. A.; Krauss, G.; Kennedy, R.: Tool steels. 5th ed., ASM International, Materials Park, OH, USA, 2010. – ISBN: 978-0-87170-599-0
- Hofinger, M.; Staudacher, M.; Ognianov, M.; Turk, C.; Leitner, H.; Schnitzer, R.: Microstructural evolution of a dual hardening steel during heat treatment. *Micron* 120 (2019), pp. 48-56, DOI:10.1016/j.micron.2019.02.004
- Seetharaman, V.; Sundararaman, M.; Krishnan, R.: Precipitation hardening in a PH 13-8 Mo stainless steel. *Mater. Sci. Eng.* 47 (1981) 1, pp. 1-11, DOI:10.1016/0025-5416(81)90034-3
- Schnitzer, R.; Hochfellner, R.; Nöhrer, M.; Schober, M.; Clemens, H.; Zinner, S.; Leitner, H.: Mikrostrukturelle Charakterisierung von PH 13-8 Mo Maraging-Stählen. *Prac. Metall.* 46 (2009) 10, pp. 521-536, DOI:10.3139/147.110032
- Leitner, H.; Schober, M.; Schnitzer, R.: Splitting phenomenon in the precipitation evolution in an Fe-Ni-Al-Ti-Cr stainless steel. *Acta Mater.* 58 (2010) 4, pp. 1261-1269, DOI:10.1016/j.actamat.2009.10.030
- Schober, M.; Schnitzer, R.; Leitner, H.: Precipitation evolution in a Ti-free and Ti-containing stainless maraging steel. *Ultramicroscopy* 109 (2009) 5, pp. 553-562, DOI:10.1016/j.ultramic.2008.10.016
- Kozeschnik, E.: Thermodynamic prediction of the equilibrium chemical composition of critical nuclei: Bcc Cu precipitation in α -Fe. *Scripta Mater.* 59 (2008) 9, pp. 1018-1021, DOI:10.1016/j.scriptamat.2008.07.008
- Holzer, I.; Kozeschnik, E.: Simulation of Copper Precipitation in Fe-Cu Alloys. *Mater. Sci. Forum* 638-642 (2010), pp. 2579-2584, DOI:10.4028/www.scientific.net/msf.638-642.2579
- Tiemens, B. L.; Sachdev, A. K.; Mishra, R. K.; Olson, G. B.: Three-Dimensional (3-D) Atom Probe Tomography of a Cu-Precipitation-Strengthened, Ultrahigh-Strength Carburized Steel. *Metall. Mat. Trans. A* 43 (2012) 10, pp. 3626-3635, DOI:10.1007/s11661-012-1178-5
- Danoix, F.; Danoix, R.; Akre, J.; Grellier, A.; Delagnes, D.: Atom probe tomography investigation of assisted precipitation of secondary hardening carbides in a medium carbon martensitic steels. *J. microsc.* 244 (2011) 3, pp. 305-310, DOI:10.1111/j.1365-2818.2011.03537.x
- Delagnes, D.; Pettinari-Sturmel, F.; Mathon, M. H.; Danoix, R.; Danoix, F.; Bellot, C.; Lamesle, P.; Grellier, A.: Cementite-free martensitic steels: A new route to develop high strength/high toughness grades by modifying the conventional precipitation sequence during tempering. *Acta Mater.* 60 (2012) 16, pp. 5877-5888, DOI:10.1016/j.actamat.2012.07.030
- Isheim, D.; Gagliano, M. S.; Fine, M. E.; Seidman, D. N.: Interfacial segregation at Cu-rich precipitates in a high-strength low-carbon steel studied on a sub-nanometer scale. *Acta Mater.* 54 (2006) 3, pp. 841-849, DOI:10.1016/j.actamat.2005.10.023
- Isheim, D.; Kolli, R. P.; Fine, M. E.; Seidman, D. N.: An atom-probe tomographic study of the temporal evolution of the nanostructure of Fe-Cu based high-strength low-carbon steels. *Scripta Mater.* 55 (2006) 1, pp. 35-40, DOI:10.1016/j.scriptamat.2006.02.040
- Jiao, Z. B.; Luan, J. H.; Zhang, Z. W.; Miller, M. K.; Ma, W. B.; Liu, C. T.: Synergistic effects of Cu and Ni on nanoscale precipitation and mechanical properties of high-strength steels. *Acta Mater.* 61 (2013) 16, pp. 5996-6005, DOI:10.1016/j.actamat.2013.06.040
- Kolli, R. P.; Seidman, D. N.: The temporal evolution of the decomposition of a concentrated multicomponent Fe-Cu-based steel. *Acta Mater.* 56 (2008) 9, pp. 2073-2088, DOI:10.1016/j.actamat.2007.12.044
- Vaynman, S.; Isheim, D.; Kolli, R. P.; Bhat, S. P.; Seidman, D. N.; Fine, M. E.: High-Strength Low-Carbon Ferritic Steel Containing Cu-Fe-Ni-Al-Mn Precipitates. *Metall. Mat. Trans. A* 39 (2008) 2, pp. 363-373, DOI:10.1007/s11661-007-9417-x
- Kapoor, M.; Isheim, D.; Ghosh, G.; Vaynman, S.; Fine, M. E.; Chung, Y.-W.: Aging characteristics and mechanical properties of 1600 MPa body-centered cubic Cu and B2-NiAl precipitation-strengthened ferritic steel. *Acta Mater.* 73 (2014), pp. 56-74, DOI:10.1016/j.actamat.2014.03.051
- Jiao, Z. B.; Luan, J. H.; Miller, M. K.; Liu, C. T.: Precipitation mechanism and mechanical properties of an ultra-high strength steel hardened by nanoscale NiAl and Cu particles. *Acta Mater.* 97 (2015), pp. 58-67, DOI:10.1016/j.actamat.2015.06.063
- Leitner, H.; Schnitzer, R.; Schober, M.; Zinner, S.: Precipitate modification in PH13-8 Mo type maraging steel. *Acta Mater.* 59 (2011) 12, pp. 5012-5022, DOI:10.1016/j.actamat.2011.04.053
- Lefebvre-Ulrikson, W.; Vurpillot, F.; Sauvage, X. (Eds.): Atom probe tomography: Atom probe tomography: Put theory into practice. 1st ed., Academic Press, London, UK, 2016. – ISBN 9780128046470
- Gault, B.; Moody, M. P.; Cairney, J. M.; Ringer, S. P.: Atom probe microscopy. Springer, New York, NY, USA, 2012. – ISBN 978-1-4614-3436-8
- de Laeter, J. R.; Böhlke, J. K.; de Bièvre, P.; Hidaka, H.; Peiser, H. S.; Rosman, K. J. R.; Taylor, P. D. P.: Atomic weights of the elements. Review 2000. *Pure and Appl. Chem.* 75 (2003) 6, pp. 683-800, DOI:10.1351/pac200375060683

Mithilfe von Atomsondenmessungen konnten im abgeschreckten Zustand Anreicherungen von C in Form von Restaustenitfilmen nachgewiesen werden. Bei einer kontinuierlichen Auslagerung mit 20 °C/min auf 460 °C wurden heterogen an Restaustenitfilmen ausgeschiedene Cu-NiAl-Ausscheidungen gemessen. Eine homogene Ausscheidungsbildung in der Eisenmatrix konnte nicht nachgewiesen werden.

Danksagung

Für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Programms “Produktion der Zukunft” und der “BMVIT Stiftungsprofessur für Industrie” gilt unser besonderer Dank dem österreichischen Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie (BMVIT).

25. Primig, S.; Stechauner, G.; Kozeschnik, E.: Early Stages of Cu Precipitation in 15-5 PH Maraging Steel Revisited – Part I: Experimental Analysis. *steel res. int.* 88 (2017) 1, p. 1600084, DOI:10.1002/srin.201600084
26. Jiao, Z. B.; Luan, J. H.; Miller, M. K.; Yu, C. Y.; Liu, C. T.: Group precipitation and age hardening of nanostructured Fe-based alloys with ultra-high strengths. *Scientific reports* 6 (2016) 1, DOI:10.1038/srep21364
27. Lerchbacher, C.; Zinner, S.; Leitner, H.: Atom probe study of the carbon distribution in a hardened martensitic hot-work tool steel X38CrMoV5-1. *Micron* 43 (2012) 7, pp. 818-826, DOI:10.1016/j.micron.2012.02.005
28. Sherman, D. H.; Cross, S. M.; Kim, S.; Grandjean, E.; Long, G. J.; Miller, M. K.: Characterization of the Carbon and Retained Austenite Distributions in Martensitic Medium Carbon, High Silicon Steel. *Metall. Mat. Trans. A* 38 (2007) 8, pp. 1698-1711, DOI:10.1007/s11661-007-9160-3
29. Moody, M. P.; Stephenson, L. T.; Ceguerra, A. V.; Ringer, S. P.: Quantitative binomial distribution analyses of nanoscale like-solute atom clustering and segregation in atom probe tomography data. *Microsc. Res. Techniq.* 71 (2008) 7, pp. 542-550, DOI:10.1002/jemt.20582
30. Primig, S.; Leitner, H.: Transformation from continuous-to-isothermal aging applied on a maraging steel. *Mater. Sci. Eng. A* 527 (2010) 16-17, pp. 4399-4405, DOI:10.1016/j.msea.2010.03.084

Bibliography

DOI:10.3139/105.110390

HTM J. Heat Treatm. Mat.

74 (2019) 5; page 293-301

© Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG

ISSN 1867-2493

Standard ISO

ASTM International

Designation: E1806 – 18

Standard Practice for Sampling Steel and Iron for Determination of Chemical Composition¹

Current edition approved March 15, 2018. Published April 2018. Originally approved in 1996. Last previous edition approved in 2016 as E1806 – 09 (2016). DOI: 10.1520/E1806-18. Distributed under ASTM license by Beuth Verlag, Berlin, www.beuth.de

This standard is issued under the fixed designation E1806; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of

last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ε) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This practice covers the sampling of all grades of steel, both cast and wrought, and all types (grades) of cast irons and blast furnace iron for chemical and spectrochemical determination of composition. This practice is similar to ISO 14284.

¹ This practice is under the jurisdiction of ASTM Committee E01 on Analytical Chemistry for Metals, Ores, and Related Materials and is the direct responsibility of Subcommittee E01.01 on Iron, Steel, and Ferroalloys.