

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

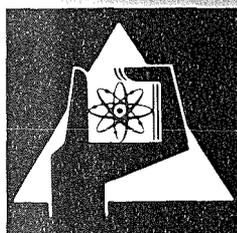
Oktober 1976

KFK 2365

Institut für Material- und Festkörperforschung  
Projekt Schneller Brüter

**Der Einfluß von Bor auf das Zeitstand- und  
Kriechverhalten des unstabilisierten und Niob-  
stabilisierten Stahles X8CrNi 1613 im unbestrahlten  
und bestrahlten Zustand**

S. K. Sen



**GESELLSCHAFT  
FÜR  
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

**KARLSRUHE**

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

K E R N F O R S C H U N G S Z E N T R U M

K A R L S R U H E

KFK-2365

INSTITUT FÜR MATERIAL- UND FESTKÖRPERFORSCHUNG

Projekt Schneller Brüter

DER EINFLUSS VON BOR AUF DAS ZEITSTAND- UND KRIECHVERHALTEN  
DES UNSTABILISIERTEN UND NIOB-STABILISIERTEN STAHLSES  
X8CrNi 1613 IM UNBESTRAHLTEN UND BESTRAHLTEN ZUSTAND

SUSANT KUMAR SEN

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M.B.H., KARLSRUHE

---

<sup>+</sup> Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe  
genehmigte Dissertation.



Der Einfluß von Bor auf das Zeitstand- und Kriechverhalten des unstabilierten und Nb-stabilisierten Stahles X8CrNi 1613 im unbestrahlten und bestrahlten Zustand

---

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluß von Bor auf Zeitstands- und Kriechverhalten bei 650°C im unbestrahlten und bestrahlten Zustand sowie Ausscheidungsverhalten, Wärmebehandlung und Rekristallisation an unstabiliertem und niobstabilisiertem Stahl (X8CrNi 1613) untersucht. Die Ergebnisse der Kriechversuche zeigen, daß durch Borzusatz die Standzeit und die Duktilität verbessert werden, jedoch bei unstabilierten Stählen diese günstige Wirkung des Bors bei immer längerer Standzeit allmählich verlorengeht. Die Abnahme der Standzeit und der Duktilität bei unstabilierten Stählen ist als die Folge der Auflösung von Karboboriden  $[M_{23}C_6B]_6$  an den Korngrenzen und der Umverteilung von Bor an den Korngrenzen anzusehen.

Die Ausgangsborrowverteilung, die Ausscheidungszahl, Größe und Form bestimmt, spielt eine entscheidende Rolle für das Ausmaß der Verbesserung der Kriecheigenschaften. Die Verformung hat keinen Einfluß auf die Borverteilung an den Korngrenzen.

Die Ausscheidung vom Typ  $M_{23}C_6$  wird durch Borzusatz sowohl an den Korngrenzen als auch im Korn beschleunigt. Ein Borzusatz erhöht die Ausscheidungszahl (vom Typ  $M_{23}C_6$  bzw. NbC) und vermindert gleichzeitig ihr Wachstum. Allerdings wird die Bildung der  $\sigma$ -Phase durch Borzusatz verzögert.

Das Bor segregiert während der langsamen Abkühlung von der Lösungsglüh­temperatur in atomarer Form an den Korngrenzen. Es handelt sich hierbei um Ungleichgewichtssegregation.

Der Rekristallisationsbeginn wird durch Borzusatz verzögert. Unabhängig davon, ob das Bor vor der Verformung homogen oder heterogen vorliegt, ist seine Wirkung auf die Rekristallisationsabläufe in gleicher Weise verzögernd.

Die Zeitstanduntersuchungen bei 650<sup>0</sup>C an bestrahlten Proben zeigen, daß die Standzeit durch Borzusatz erhöht wird. Von einem bestimmten Borgehalt an beeinflußt das Bor die Duktilität nicht mehr zusätzlich.

The influence of Boron on creep-rupture behaviour of austenitic unstabilized and Nb-stabilized stainless steel X8CrNi 1613 in unirradiated and irradiated condition

---

ABSTRACT

The present study deals with influence of boron on creep-rupture behaviour in unirradiated and irradiated condition at 650°C along with precipitation behaviour, heat-treatment and recrystallization of unstabilized and stabilized steel. The results of creep-rupture tests on unirradiated specimens show that boron exerts a beneficial effect on the rupture life and ductility. Boron loses its beneficial effect on creep properties in unstabilized steel by prolong creeping. This loss is due to dissolution of carbides  $M_{23}(C,B)_6$  and redistribution of Boron away from the grain boundaries.

The magnitude of beneficial effect of Boron on creep properties depends upon the initial boron distribution which influences the number, size and distribution of the precipitates. The boron-distribution on the grain boundaries is not effected either by annealing after coldwork or deformation during aging.

Boron promotes the precipitation of type  $M_{23}C_6$  Carbides in the grain as well as at the grain boundary. With increasing boron-content the number of precipitates increases, whereas the size decreases. Boron delays the  $\sigma$ -Phase formation.

Boron segregates in atomic form during slow cooling from austenitizing temperature. The experimental observations strongly

suggest that the segregation of boron at the grain boundary regions is of nonequilibrium type.

The recrystallization will be delayed by the presence of boron. Boron gives the same **retarding** effect on recrystallization, whether in solid solution or as fine precipitates.

The result of creep tests at 650<sup>o</sup>C shows that boron exerts a beneficial effect on the creep life of irradiated steels. The magnitude of embrittlement remains constant above a certain Boron content.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. <u>Einleitung und Ziel der Untersuchungen</u>	1
2. <u>Literaturübersicht</u>	1
2.1 Einfluß von Bor auf das Zeitstand- und Kriechverhalten in unbestrahltem Zustand	1
2.2 Einfluß von Bor auf das Zeitstand- und Kriechverhalten nach Neutronenbestrahlung	4
2.3 Einfluß von Bor auf die Kohlenstofflöslichkeit	6
2.4 Einfluß von Bor auf Ausscheidungsvorgänge	7
2.5 Einfluß der Wärmebehandlung auf die Borverteilung und die mechanischen Eigenschaften	10
2.6 Einfluß von gelöstem Bor und ausgeschiedenen Karboboriden auf die Rekristallisation	11
3. <u>Versuchsdurchführung</u>	13
3.1 Probenmaterial und Vorbehandlung	14
3.2 Untersuchungsmethoden	14
3.2.1 Kriechversuche	14
3.2.2 Autoradiographische Untersuchung zur Ermittlung der Borverteilung	15
3.2.3 Elektronenmikroskopische Untersuchungen	15
3.2.4 Metallographische Untersuchungen	16
3.2.5 Härtemessungen	16
4. <u>Versuchsergebnisse</u>	
4.1 Einfluß von Bor auf das Zeitstand- und Kriechverhalten	16
4.1.1 Untersuchungen an unbestrahlten Proben	16
4.1.1.1 Einfluß von Bor auf die Zeitstandfestigkeit	17
4.1.1.2 Einfluß von Bor auf die Kriechgeschwindigkeit	17

	Seite
4.1.1.3 Einfluß von Bor auf die Duktilität und das Bruchverhalten	18
4.1.1.4 Einfluß von B auf das Zeitstand- und Kriechverhalten in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung	19
4.1.2 Untersuchungen an bestrahlten Proben	21
4.1.2.1 Einfluß von Bor auf die Zeitstandfestigkeit	21
4.1.2.2 Einfluß von Bor auf die Kriechgeschwindigkeit	22
4.1.2.3 Einfluß von Bor auf die Duktilität und das Bruchverhalten	22
4.2 Einfluß von Bor auf die Rekristallisation	22
4.2.1 Ergebnisse der isochronen Anlaßversuche an unstabilisierten und niobstabilisierten Stählen	23
4.2.2 Ergebnisse der isothermen Anlaßversuche an unstabilisierten und niobstabilisierten Stählen	24
4.2.3 Einfluß einer Verformung auf das Rekristallisationsverhalten	25
4.2.4 Lichtoptische Gefügeuntersuchungen	25
4.3 Einfluß von Bor auf das Ausscheidungsverhalten	26
4.3.1 Ausscheidung während der Zeitstandversuche	26
4.3.1.1 Metallographische Untersuchung an Zeitstandproben	26
4.3.1.2 Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Zeitstandproben	27
4.3.2 Ausscheidungsverhalten an ausgelagerten Proben	28
4.3.2.1 Metallographische Untersuchung	28
4.3.2.2 Elektronenmikroskopische Untersuchung	28
4.4 Einfluß einer Wärmebehandlung auf die Borverteilung	
4.4.1 Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Borverteilung	29
4.4.2 Ermittlung des Einflusses des Bors auf die Kohlenstofflöslichkeit mittels Autoradiographie	31
4.4.3 Abhängigkeit des Zeitstandverhaltens von der Borverteilung	32
4.4.4 Borverteilung in Abhängigkeit von Auslagerungszeiten	34
4.4.5 Einfluß der Anlaßtemperatur und Anlaßzeit auf die Borsegregation in unverformten bzw. verformten Proben	35

	Seite
5. <u>Diskussion der Ergebnisse</u>	39
5.1 Die Löslichkeit von Bor	39
5.2 Einfluß von Bor auf das Zeitstandverhalten der Stähle im unbestrahlten Zustand	43
5.3 Einfluß von Bor auf das Zeitstandverhalten der Stähle im bestrahlten Zustand	47
5.4 Einfluß von Bor auf das Ausscheidungsverhalten	49
5.5 Einfluß von Bor auf Rekristallisationsverhalten	54
6. <u>Zusammenfassung</u>	55
7. <u>Literaturangaben</u>	
8. <u>Bilder und Tabellen</u>	

## 1. Einleitung und Ziel der Untersuchungen

Es ist seit langem bekannt und wird technisch genutzt, daß Zusätze von Bor in Konzentrationen von einigen ppm bis zu mehreren 10 ppm das Zeitstand- und Kriechverhalten sowie die Warmverformbarkeit hochwarmfester austenitischer Stähle und Nickellegierungen verbessern. Über die Ursachen besteht trotz zahlreicher Untersuchungen noch keine völlige Klarheit. Auf der einen Seite wird die Ursache in der Beeinflussung der Karbidausscheidung über eine Verringerung der C-Löslichkeit und eine Erniedrigung der Korngrenzendiffusionsgeschwindigkeit gesehen, auf der anderen Seite wird ein Einfluß auf die Korngrenzen- und Oberflächenenergie und damit eine Beeinflussung des Bruchverhaltens als mögliche Ursache der standzeiterhöhenden Wirkung des Bors betrachtet.

In den letzten Jahren ist darüber hinaus der Einfluß des Bors auf das Bestrahlungsverhalten zahlreicher Werkstoffe Gegenstand des Interesses geworden, da das Bor über das durch  $(n, \alpha)$  Kernumwandlungen gebildete Helium zur sogenannten bestrahlungsinduzierten Hochtemperaturversprödung der Werkstoffe beiträgt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, an mehreren Schmelzen eines Stahles mit 16 % Chrom und 13 % Nickel mit und ohne Niob den Einfluß von Bor auf das Zeitstandverhalten in unbestrahltem und bestrahltem Zustand, die Gefügeausbildung sowie die Rekristallisation zu untersuchen.

## 2. Literaturübersicht

### 2.1 Einfluß von Bor auf das Zeitstand- und Kriechverhalten in unbestrahltem Zustand

Der Einfluß von Bor auf das Zeitstand- und Kriechverhalten von austenitischen unstabilisierten und stabilisierten Stählen war bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [1 - 25]. Die Angaben über die

Wirkung des Borzusatzes auf diese Eigenschaften widersprechen sich. Während in einigen Untersuchungen die Erhöhung der Standzeit durch Borzusatz nur geringfügig war [24, 25], zeigen andere Ergebnisse eine erhebliche Verbesserung der Lebensdauer [1 - 23].

Henry und Mitarbeiter untersuchten den Einfluß von Bor auf das Zeitstandverhalten bei 650°C an molybdänfreien unstabilisierten 1810CrNi-Stählen [24]. Sie stellten fest, daß ein Borzusatz keine deutlich erkennbare Erhöhung der Standzeit bewirkt. Dagegen zeigen zahlreiche Versuche an molybdänhaltigen 1613CrNi-Stählen, daß das Bor eine Zunahme der Bruchdehnung und Standzeit bewirkt [4, 7, 24]. Beispielsweise wird die 10.000 h Zeitstandfestigkeit durch einen Borzusatz von 0,015 % bei 650°C von 9 kp/mm<sup>2</sup> auf 12,7 kp/mm<sup>2</sup> erhöht [4, 24].

An einem Stahl mit ähnlicher Zusammensetzung waren Gerlach und Schmidtmann [4] der Frage nachgegangen, ob die Verbesserung der Zeitstandfestigkeit auch bei langzeitiger Beanspruchung erhalten bleibt. Er stellt eine anfängliche Verbesserung fest, die jedoch mit zunehmender Beanspruchungsdauer weitgehend verlorenging. Das Ergebnis widerspricht den Untersuchungen von Williams und Mitarbeitern [7] sowie von Kawabe und Mitarbeitern [14], die eine Zunahme der Zeitstandfestigkeit an molybdänhaltigen unstabilisierten Stählen bei langzeitiger Beanspruchung beobachtet haben. So bestätigen die Zeitstandversuche [7] bei 650°C mit einer Beanspruchungsdauer von mehr als 20.000 h, daß die durch das Bor bewirkte Standzeitverlängerung um den Faktor 5 weitgehend erhalten bleibt.

Die Zeitstandfestigkeit der stabilisierten Stähle kann durch geringen Borzusatz ebenfalls verbessert werden. Jedoch ist die erreichte Verbesserung bei stabilisierten Stählen höher als bei unstabilisierten [24, 22]. Die Untersuchungen an molybdänhaltigen CrNi-Stählen zeigen, daß die 10.000 h Zeitstandfestigkeit durch 30 ppm bei unstabilisierten von 9 kp/mm<sup>2</sup> auf 10 kp/mm<sup>2</sup>, bei niobstabilisierten Stählen jedoch von 12 1/2 kp/mm<sup>2</sup> auf 17 1/2 kp/mm<sup>2</sup> erhöht wird [24].

Eine ausführliche Untersuchung über die Höhe des Borgehaltes und seines Einflusses auf das Zeitstand- und Kriechverhalten bei niobstabilisierten 1616- und 1613 CrNiMo-Stählen wurde von Bungardt und Steinen [2] durchgeführt. Er stellt fest, daß bereits ein Gehalt in der Größenordnung von 0,01 % eine beträchtliche Verbesserung der für die Zeitstandfestigkeit maßgebenden Eigenschaften bewirkt. Eine Erhöhung über 0,01 % hinaus hat eine weitere mäßige Steigerung der Zeitstandfestigkeit zur Folge. Die Schweißbarkeit und Verformbarkeit werden aber eher beeinträchtigt [2, 4, 22].

Williams und Harries [7], Bungardt und Lennartz [3] sowie Gerlach und Schmidtman [4] haben die Untersuchungen auf molybdänhaltige niobstabilisierte Stähle mit Borgehalten unter 0,01 % ausgedehnt. Sie stellten fest, daß mit steigendem Borgehalt zwischen 0 und 0,0065 % die Zeitstandfestigkeit stetig zunimmt. Eine ähnliche Verbesserung des Zeitstandverhaltens durch Borzusatz wurde auch in molybdänfreien niobstabilisierten Stählen festgestellt [11].

Dagegen fanden Goodwell und Mitarbeiter [25] im Zeitstandversuch bei 650°C durch Zugabe von Bor bis 0,0015 % eine Verbesserung der Standzeit nur dann, wenn gleichzeitig Kohlenstoff- und Stickstoff vorlagen. Mit zunehmender Beanspruchungszeit (mehr als 1000 h) ging diese günstige Wirkung des Bors jedoch verloren.

Bemerkenswert ist auch der Einfluß der Lösungsglühtemperatur auf das Zeitstandverhalten in Abhängigkeit vom Borgehalt. Untersuchungen an niob- und titanstabilisierten 1810CrNi-Stählen mit und ohne Bor zeigten, daß eine Erhöhung der Homogenisierungstemperatur einen beträchtlichen Anstieg (Faktor 6 - 10) der Standzeit zur Folge hat [21]. Dieser starken Standzeiterhöhung steht allerdings ein erheblicher Verlust an Dehnung gegenüber. So fallen die Werte von 24 % bis 42 % auf 7 % ab.

Der Einfluß des Bors auf die mechanischen Eigenschaften hängt auch von der Beanspruchungsdauer und der Prüftemperatur ab. Während der Borzusatz bei längerwährenden Zeitstandbeanspruchungen bei Temperaturen bis

zu 650°C eine günstige Wirkung ausübt, bleibt das Zeitstandverhalten bei darüberliegenden Temperaturen vom Borzusatz unbeeinflusst [16]. Dagegen zeigen andere Untersuchungen [2, 7], daß Bor einen deutlich verbessernden Einfluß auf die Standzeit hat, wenn die Versuchstemperatur von 600°C auf 700°C erhöht wird, ohne dabei eine Verminderung der Dehnung zu bewirken.

In Übereinstimmung mit zahlreichen Untersuchungen [2, 9, 15, 25] zeigen Bungardt und Steinen [2], daß der Borzusatz sowohl die sekundäre Kriechgeschwindigkeit erniedrigt als auch den Tertiärbereich verlängert, was zu einer Verbesserung der Standzeit und der Dehnung führt.

## 2.2 Einfluß von Bor auf das Zeitstand- und Kriechverhalten nach Bestrahlung

Bei der Verwendung von hochwärmfesten austenitischen Stählen im Reaktorbau spielt neben der Zeitstandfestigkeit und den Kriecheigenschaften das Bestrahlungsverhalten eine zentrale Rolle. Der Einfluß von Bor auf das Zeitstand- und Kriechverhalten des Stahles nach Bestrahlung ist deshalb von Interesse, weil Bor auf Grund der mit thermischen Neutronen ablaufenden  $(n, \alpha)$ -Reaktion zu einer Hochtemperatur- oder Heliumversprödung der Stähle oberhalb 0,5 Tm führt [26 - 31], zum anderen aber, wie gezeigt wurde, bei Konzentrationen bis etwa 100 ppm die Zeitstandfestigkeit der austenitischen Stähle entscheidend verbessert [1 - 23]. Diese einander gegenläufigen Wirkungen des Bors sind auf die Isotope  $B^{10}$  und  $B^{11}$  zurückzuführen [27]. Das natürliche Bor enthält etwa 18,8 %  $B^{10}$  [27, 34], das durch Neutroneneinfang in Lithium und Helium zerfällt, wobei das Helium zur Versprödung führt [33]. Das  $B^{11}$ -Isotop nimmt fast nicht an den Kernreaktionen teil und trägt nur zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bei. Bei zunehmendem Borgehalt wird der ungünstige Einfluß von  $B^{10}$  durch den günstigen von  $B^{11}$  verdeckt, so daß sich zumindest im Zugversuch keine bzw. nur eine geringe Abhängigkeit der Versprödung vom Heliumgehalt ergibt [35, 42, 43].

Die Untersuchungen an bestrahlten Stählen mit unterschiedlichen Anteilen von  $B^{10}$  und  $B^{11}$  zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Versprödung vom Heliumgehalt, und zwar derart, daß mit zunehmendem Heliumgehalt die Duktilität abnimmt [32].

Da bereits bei  $10^{-7}$  bis  $10^{-8}$  Atom % Helium eine Versprödung einsetzt, zeigen alle bestrahlten austenitischen Stähle und Nickellegierungen, die Bor im ppm Bereich enthalten, Hochtemperaturversprödung [34]. Umfangreiche Untersuchungen von Böhm und Mitarbeitern an austenitischen Stählen und Ni-Legierungen zeigen, daß die Versprödung, die durch Helium bewirkt wird, stark von der Neutronendosis, der Prüftemperatur und der Dehngeschwindigkeit abhängt [35 - 39].

Obwohl eine deutliche Abhängigkeit zwischen Versprödung und Heliumgehalt besteht [40, 41, 34], konnte kein direkter Zusammenhang zwischen der Hochtemperaturversprödung und dem Borgehalt der bestrahlten Materialien nachgewiesen werden [35, 42, 43].

So liegen Ergebnisse von Harries und Roberts [42] vor, nach denen Proben aus einer Charge des Stahles AISI 316, die bei  $45^{\circ}\text{C}$  in lösungsgeglühtem Zustand bis  $2,0 \cdot 10^{20}$  n/cm<sup>2</sup> (thermisch) bestrahlt wurden, keine Duktilitätsänderung in Abhängigkeit vom Borgehalt zeigten. Dagegen zeigten Proben der gleichen Chargen nach einer Bestrahlung bei  $650^{\circ}\text{C}$  mit einer vergleichbaren Dosis eine geringfügige Abnahme der Duktilität bei steigendem Bor- und Heliumgehalt [43].

Eine weitere Untersuchung von Böhm und Mitarbeitern an 1613 CrNi-Stählen mit verschiedenen Borgehalten bei einer Bestrahlungstemperatur von  $70^{\circ}\text{C}$  bestätigt das Ergebnis, daß die Hochtemperaturversprödung bei Borgehalten über 5 - 10 ppm weitgehend konstant ist [35].

Bemerkenswert ist die Abhängigkeit der Hochtemperaturversprödung von der Legierungszusammensetzung und dem Zustand der borhaltigen Stähle. Ausgelagerte Stähle zeigen gegenüber lösungsgeglühten eine

leichte Zunahme der Hochtemperaturversprödung mit steigendem B<sub>i</sub>-Gehalt [42, 44].

In Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen [47, 48] zeigen Moteff und Mitarbeiter [46], daß trotz des entstehenden Heliums das Kriechverhalten der borhaltigen Stähle durch Bestrahlung verbessert wird. Sie stellen an aushärtbaren Eisenbasislegierungen fest, daß bei höher borhaltigen Proben fast kein Unterschied in der Standzeit von bestrahlten und unbestrahlten Proben besteht, während bei niedrigem Borgehalt diese Unterschiede sehr groß sind. Jedoch tritt unabhängig vom Borgehalt eine Abnahme der Duktilität auf.

Der Einfluß von Bor auf das Kriechverhalten nach der Bestrahlung wurde von Reif untersucht [49]. Er bestrahlte einen 1613 CrNi-Stahl, in dem das natürliche Bor durch das B<sup>11</sup>-Isotop ersetzt wurde. Dadurch wird die Heliumbildung verhindert. Es zeigte sich, daß sowohl die Standzeit als auch die Duktilität durch den Zusatz von 50 ppm Bor verbessert werden.

Besondere Bedeutung gewinnen im Rahmen dieser Arbeit die Ergebnisse von Elen und Mitarbeitern [50], der den Stahl AISI 304 mit unterschiedlichem Gehalt an B<sup>10</sup> und konstantem B<sup>11</sup>-Gehalt bei verschiedenen Bestrahlungstemperaturen untersucht hat. Die Untersuchungen zeigen, daß durch 50 ppm Bor bei einer 100 h-Standzeit bei 600°C im unbestrahlten Zustand die Zeitstandfestigkeit von 16 kp/mm<sup>2</sup> auf 22 kp/mm<sup>2</sup> angehoben werden kann. Als Folge der Bestrahlung steigt der Heliumgehalt von 0,15 ppm auf 10,3 ppm an. Während die 100 h-Zeitstandfestigkeit von 17,8 kp/mm<sup>2</sup> auf 15 kp/mm<sup>2</sup> abnimmt, bleibt die 1000 h-Zeitstandfestigkeit unverändert, d. h. bei niedrigen Spannungen ist die Zeitstandfestigkeit vom Heliumgehalt unabhängig.

### 2.3 Einfluß von Bor auf die Kohlenstofflöslichkeit

Bekanntlich werden die mechanischen Eigenschaften der austenitischen Stähle durch interstitiell gelöste Elemente besonders deutlich beeinflusst [51]. Die Löslichkeit von Kohlenstoff und Bor in Stählen ist

insofern von Bedeutung, als diese Elemente die Festigkeit sowohl über die Mischkristallbildung als auch über die Ausscheidungen beeinflussen können. Da der Kohlenstoff interstitiell gelöst ist, wird die Warmfestigkeit durch beide Vorgänge erhöht. Dagegen besteht wegen der ungünstigen Atomradiusverhältnisse keine einheitliche Auffassung über Umfang und Art der Löslichkeit von Bor im austenitischen Gitter [52 - 65]. Bor ist mit 0,95 Å Atomradius sehr groß für Zwischengitterplätze und sehr klein gegenüber den Eisenatomen, um auf den Gitterplätzen selbst zu sitzen. So zeigen die Untersuchungen, daß Bor sowohl interstitiell als auch substitutionell Mischkristalle je nach Wärmebehandlung und Zusammensetzung bilden kann [52, 56]. Darüber hinaus vertreten einige Autoren die Meinung, daß Bor nur interstitiell [60 - 62] oder nur substitutionell [53, 54, 64] gelöst werden kann.

Übereinstimmend konnte bei einer Reihe von Stählen gezeigt werden, daß Bor eine Erniedrigung der Kohlenstofflöslichkeit der Austenitmatrix bewirkt [5, 13, 20, 66]. So stellte Levintin [66] an Ausscheidungen der abgeschreckten austenitischen Stähle durch metallographische Untersuchung fest, daß mit steigendem Borgehalt die Löslichkeit von Kohlenstoff abnimmt.

Im Gegensatz zu den obigen Auffassungen stellt Deigton [68] bei Untersuchung an niobstabilisierten Stählen mit einem Borgehalt von 1 - 75 ppm im Temperaturbereich von 700°C bis 1300°C fest, daß Bor keinen Einfluß auf die Kohlenstofflöslichkeit hat. Auch Untersuchungen an titanstabilisierten Stählen [67] führten zu ähnlichen Ergebnissen.

#### 2.4 Einfluß von Bor auf Ausscheidungsvorgänge

Besonders wichtig für das Zeitstandverhalten ist die Frage nach dem Einfluß der Beanspruchung auf das Ausscheidungsverhalten. Die Ursache erhöhter Zeitstandfestigkeit bei austenitischen Stählen ist in vielen Fällen in besonderen Ausscheidungen zu suchen, die sich während des Kriechvorganges bilden, und die in ihrer Art, Größe und Zahl sehr

spezifisch sind. Will man den Einfluß des Bors auf das Kriechverhalten klären, so muß man daher zunächst seinen Einfluß auf die Ausscheidungs Vorgänge kennen.

Die Ausscheidungsarten sind bei unstabilisierten und stabilisierten Stählen recht unterschiedlich. In niobfreien Stählen kommt es bei entsprechend hohem Kohlenstoffgehalt und Temperaturen um 600°C und darüber sehr rasch zur Ausscheidung von  $M_{23}(C,B)_6$  [69]. Hierbei handelt es sich um ein Karbid mit kubisch flächenzentrierter Struktur [70]. Nach langen Auslagerungszeiten und besonders im Temperaturbereich von 600°C bis 700°C tritt zusätzlich die intermetallische Sigmaphase auf [71, 72]. Dagegen ist besonders bei niobstabilisierten Stählen der Ausscheidungsverlauf vom Stabilisierungsgrad abhängig [77]. Glüht man vollstabilisierten Stahl mit 16 % Cr, 13 % Ni, Niobzusatz und weniger als 0,1 % Kohlenstoff oberhalb 500°C, so scheidet sich zuerst  $M_{23}C_6$  aus. Erst bei längeren Glühzeiten bildet sich dann Niobkarbid, und das Chromkarbid wird wieder aufgelöst [74 - 78]. Die Wiederauflösung des Chromkarbids führt zur Bildung der  $\sigma$ -Phase. Ein wesentlicher Unterschied in der Wirkung des Stabilisierungsgrades auf den Ausscheidungsverlauf ist die Bildung von intermetallischen  $\sigma$ -Phasen [73, 77, 78].

Ein Borgehalt unter 60 ppm führt in austenitischen Stählen nicht zur Ausscheidung von Boriden, sondern von Karboboriden [51]. Die Wirkung des Bors bei dieser vorliegenden Konzentration beruht vielmehr auf einer Beeinflussung der Ausscheidung der  $M_{23}C_6$ -Teilchen. Bor löst sich in dieser Ausscheidung, ersetzt Kohlenstoff je nach Konzentration und Temperatur und bildet  $M_{23}(C,B)_6$  [80 - 82]. Es wird sogar vermutet, daß sich Bor in Niobkarbid ähnlich wie in  $M_{23}C_6$  löst und Nb (C, B) bildet [83].

Bezüglich des Einflusses von Bor auf die Gitterkonstante des Karboborides gehen die Meinungen auseinander. Während einige Ergebnisse [86, 9] eine Erhöhung der Gitterkonstanten des Karboborides  $M_{23}(C,B)_6$  durch Borzusatz zeigen, stellen zahlreiche Untersuchungen keine Veränderungen fest [7, 67].

In zahlreichen Untersuchungen an unstabilisierten und stabilisierten Stählen konnte übereinstimmend festgestellt werden, daß durch Borzusatz eine Ausscheidung im Korn beschleunigt wird. So weisen die borhaltigen Stähle unter gleichen Beanspruchungsbedingungen mehr Ausscheidungen als borfreie Stähle auf, wenn in beiden Fällen gleiche Kohlenstoffgehalte vorliegen [5, 20].

Über den Einfluß von Bor auf die Korngrenzenausscheidungen liegen im Schrifttum unterschiedliche Angaben vor. Während einige Untersuchungen [3, 4, 16] auf eine Verzögerung der Ausscheidungen durch Bor hinweisen, finden andere Autoren [5, 20] gegensätzliche Ergebnisse.

Obwohl zahlreiche Hypothesen aufgestellt wurden, um die Beschleunigung der Ausscheidung durch Borzusatz zu erklären, bleibt der Wirkungsmechanismus des Bors auf die Keimbildung noch ungeklärt.

Die Ursache des unterschiedlichen Ausscheidungsverhaltens im Korn von borhaltigen und borfreien Stählen könnte in der Erniedrigung der Kohlenstofflöslichkeit durch das Bor [5, 66] und in der gleichzeitigen Verminderung der Grenzflächenenergie zwischen Ausscheidung und Matrix liegen [20].

Dagegen wird nach Stone [12] die Keimbildung von Ausscheidungen an den Korngrenzen dadurch begünstigt, daß auf Grund der hohen Bindungsenergie zwischen Boratomen und Leerstellen an den Korngrenzen ein Überschuß an Leerstellen entsteht, wobei gleichzeitig die Kohlenstofflöslichkeit durch die Anwesenheit von Bor herabgesetzt wird.

Andere Untersuchungen [3, 4] gingen von der Tatsache aus, daß Bor sich auf Grund der ungünstigen Atomradienverhältnisse an Stellen erhöhter Gitterstörungen, vor allem aber an den Korngrenzen befindet. Dadurch wird die Korngrenzenenergie herabgesetzt [85], und Diffusionsvorgänge werden sehr stark beeinflusst [84, 85]. Hierdurch wird auch die Bildung der Ausscheidung vom Typ  $M_{23}(C,B)_6$  an den Korngrenzen

deutlich verzögert und demzufolge die Ausscheidung im Korn begünstigt [3, 4].

### 2.5 Einfluß der Wärmebehandlung auf die Borverteilung und die mechanischen Eigenschaften

Maßgebend für die mechanischen Eigenschaften der warmfesten Stähle ist die Borverteilung. Die bisherige Untersuchung sowie die theoretischen Überlegungen legen den Schluß nahe, daß Bor auf Grund seines ungünstigen Atomradius und seiner niedrigen Löslichkeit in  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Eisen an Korngrenzen angereichert wird. Diese einphasige Entmischung ist die sogenannte Borsegregation. Die Borsegregation an den Korngrenzen hat bedeutenden Einfluß auf Festigkeit, Duktilität und Korrosion. Während die Borsegregation in unbestrahltem Material die Korngrenzenfestigkeit erhöht und die Bildung interkristalliner Risse unterdrückt [1 - 23], führt sie in bestrahltem Material auf Grund der He-Bildung an den Korngrenzen zu interkristallinen Rissen und zur Hochtemperaturversprödung [26 - 30]. Eine Möglichkeit, der Hochtemperaturversprödung entgegenzuwirken, besteht in einer Wärmebehandlung, die die Borverteilung so beeinflusst, daß die Heliumblasen infolge der gleichmäßigen Borauscheidung im Korninnern verteilt sind und dadurch starke Segregation von Bor an den Korngrenzen vermieden wird [87].

Die Art der Borverteilung ist sowohl von der Höhe der Lösungsglüh-temperatur [14, 94] als auch von der Abkühlgeschwindigkeit abhängig [89 - 99]. Die Untersuchungen [88] weisen darauf hin, daß in austenitischen Stählen das Bor oberhalb  $1000^{\circ}\text{C}$  nur bei langsamer Abkühlung an den Korngrenzen in atomarer Form segregiert, während es nach Abschrecken in Wasser gleichmäßig im ganzen Korn verteilt vorliegt. Bisherige Untersuchungen konnten den Mechanismus der atomaren Segregation nicht klären. Im wesentlichen bestehen zwei Theorien der Bor-Segregation:

1. Gleichgewichtssegregation [92, 94]

2. Leerstellensegregation [93, 120]

Glüht man langsamer abgekühlte bzw. abgeschreckte übersättigte Mischkristalle unterhalb  $1000^{\circ}\text{C}$ , so scheidet sich Bor in Form von Karboborid aus. Die Entstehungsbedingungen der Karboboride vom Typ  $\text{M}_{23}(\text{C,B})_6$  während der Anlaßbehandlung zwischen  $650^{\circ}\text{C}$  und  $950^{\circ}\text{C}$  sind vielfach untersucht worden [ 89, 90, 95 - 99 ] , jedoch widersprechen sich die Ergebnisse. Die Untersuchung von Kawasaki [98 ] und Mitarbeitern an ausgelagerten austenitischen Stählen und Nickellegierungen zeigen, daß die Ausscheidung und Boranreicherung an den Korngrenzen keine parallel ablaufenden Vorgänge sind. Das Karbid vom Typ  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  scheidet sich bei kurzer Glühzeit an den Korngrenzen aus, und unter Aufnahme von Boratomen bildet sich  $\text{M}_{23}(\text{C,B})_6$ . Eine gegenteilige Meinung wird von Tanaka und Kawasaki [96] vertreten. Deren Untersuchungen an Incoloy 800 ergaben, daß die Korngrenzenausscheidung nach der Borsegregation erfolgt.

Ausgehend von diesen Erkenntnissen wurden umfangreiche Untersuchungen über den Einfluß der Borverteilung auf die mechanischen Eigenschaften von Eisenwerkstoffen durchgeführt [21,100 - 102].

Insbesondere ist die Arbeit von Taga und Mitarbeitern [19] zu erwähnen, die den Einfluß einer Wärmebehandlung auf die mechanischen Eigenschaften einer Fe-B-Legierung in unbestrahltem Zustand untersucht haben. Diese Autoren weisen darauf hin, daß die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften auf die Borsegregation zurückzuführen ist.

#### 2.6 Einfluß von gelöstem Bor und ausgeschiedenen Karboboriden auf die Rekristallisation

Erholung und Rekristallisation sind für das Zeitstandverhalten von maßgebender Bedeutung. Beide Vorgänge können während des Kriechens

ablaufen und führen in der Regel zu einer Erhöhung der Kriechgeschwindigkeit. Von Fremdatomen, die die Erholungsgeschwindigkeit herabsetzen oder die untere Rekristallisationstemperatur nach oben verschieben, ist zu erwarten, daß sie das Kriechverhalten beeinflussen.

Es ist bekannt, daß der Ablauf von Erholung und Rekristallisation kaltverformter Metalle maßgebend von Art und Anteil der Fremdatome bestimmt wird [103]. Während in einem genügend reinen Metall gelöste Fremdatome stets eine Verzögerung der Rekristallisation bewirken [104 - 107], wurde in mehrphasigem Werkstoff sowohl eine Beschleunigung [108 - 109] als auch eine Verzögerung [110 - 111] der Rekristallisation festgestellt. Für den Ablauf der primären Rekristallisation ist entscheidend, ob die zweite Phase bereits vor der Verformung entstanden ist oder noch während der Rekristallisation. In welcher Weise sich im letzteren Fall Ausscheidung und Rekristallisation gegenseitig beeinflussen, hängt von der Temperatur und Zeitabhängigkeit der beiden Vorgänge ab [112].

Über den Einfluß von Bor auf die Rekristallisation und Erholung liegen nur verhältnismäßig wenige Untersuchungen vor.

Obwohl in der Literatur auch gegenteilige Untersuchungsergebnisse bekannt sind [113, 18, 9, 114], gilt es heute als erwiesen, daß Rekristallisation und Erholung durch Borzusatz verzögert werden [115]. Dagegen gehen die Ansichten über die Ursachen der Verzögerung der Rekristallisation durch Borzusatz auseinander. Yoda, Sato und Watanabe [115] führen die Verzögerung auf die Borkarbidausscheidung zurück, während Elen und Mitarbeiter [99] eine Blockierung der Versetzungen durch Boratome für wahrscheinlich hält. In Übereinstimmung mit Antonione und Mitarbeiter [113] stellen Lagerquist und Lagneborg [9] an Nickel fest, daß durch Borzusatz die Erholung nicht beeinflußt wird.

Eine wesentliche Herabsetzung des kritischen Verformungsgrades mit zunehmendem Borgehalt zeigten Untersuchungen, die Görlich und Stein [116] an unlegierten Stählen vorgenommen haben.

### 3. Versuchsdurchführung

#### 3.1 Probenmaterial und Vorbehandlung

Als Versuchsmaterial dienten unstabilisierte und niobstabilisierte austenitische Stähle mit der Grundzusammensetzung 16 % Cr und 13 % Ni und Borgehalten zwischen 5 und 100 ppm. Das Rohmaterial wurde von der Firma Röchling in Form von Schmiedestücken mit den Abmessungen 20 x 20 mm geliefert. Die genaue chemische Zusammensetzung der Legierungen zeigt Tabelle 1.

Für die Zeitstanduntersuchungen wurden aus den Schmiedestücken Vierkantstäbe von 10 x 10 mm und 80 mm Länge hergestellt und diese nach 1-stündiger Glühung bei 1150°C im Vakuum ( $2 \cdot 10^{-5}$  Torr) mit einer Geschwindigkeit von 50°C/min abgekühlt. Aus den Stäben wurden Zeitstandproben (5 mm  $\phi$ , 25 mm Meßlänge) hergestellt.

Die Langzeitglühungen wurden im Muffelofen in Luftatmosphäre (bis 2500 h/650°C, 500 h/750°C) durchgeführt. In diesem Temperaturbereich oxidieren hochwärmefeste Stähle nicht. Um außerdem den Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit auf die Borverteilung und das Zeitstandverhalten zu studieren, wurden die Proben im Muffelofen geglüht und anschließend mit verschiedener Abkühlgeschwindigkeit abgekühlt.

Als Ausgangsmaterial für Rekristallisationsversuche dienten 10 mm dicke und 20 mm breit gewalzte Stäbe. Die Proben wurden bei 1200°C im Vakuum 1 Stunde geglüht und anschließend im Wasser abgeschreckt. Nach der Wärmebehandlung wurde das Vormaterial bis zu Verformungsgraden von 40 %, 60 % und 80 % kaltgewalzt. Die Versuche wurden isotherm und isochron durchgeführt. Bei der isochronen Behandlung wur-

den die Proben jeweils 2<sup>n</sup> Minuten lang bei Temperaturen von 600°C bis 1250°C im Muffelofen geglüht und anschließend in Wasser abgeschreckt. Auch isotherme Wärmebehandlungen erfolgten im Muffelofen bei Temperaturen von 600°C, 700°C und 750°C; danach wurden die Proben ebenfalls in Wasser abgeschreckt.

An verschiedenen wärmebehandelten Proben wurde die Borverteilung ermittelt. Die unterschiedlichen Wärmebehandlungen können aus Kapitel 4.4 entnommen werden. Da Glühungen bei höheren Temperaturen erfahrungsgemäß zu Borverlusten führen können, wurde der Bor-gehalt nicht nur im Ausgangszustand bestimmt, sondern auch an zahlreichen geglühten Proben.

### 3.2 Untersuchungsmethoden

#### 3.2.1 Kriechversuche.

Die Zeitstand- und Kriechversuche wurden in einer Zeitstandanlage der Firma Mohr & Federhaff unter Normalatmosphäre bei 650°C und 750°C durchgeführt. Die maximalen Temperaturabweichungen entlang der Probe betragen + 3°C. Die Meßeinrichtung erlaubt es, Probenverlängerungen bis zu 0.002 mm zu messen. Nach Beendigung des Versuches wurde die Brucheinschnürung ermittelt.

#### 3.2.2 Autoradiographische Untersuchung zur Ermittlung der Borverteilung.

Bei diesem Verfahren nutzt man den hohen Wirkungsquerschnitt der  $B^{10} (n, \alpha) Li^7$ -Kernreaktion mit thermischen Neutronen aus, indem man die beim Zerfall auftretenden hochenergetischen  $\alpha$ -Teilchen indirekt in einer auf der Probe befestigten Polykarbonatfolie sichtbar macht. Zu diesem Zweck wird auf eine feingeschliffene Fläche der zu untersuchenden Proben eine Polykarbonatfolie auf-gepreßt. Die Proben werden dann in einem Reaktor kurz mit Neutronen bestrahlt, wobei sich die Bestrahlungszeit, d. h. die Neutronendosis, nach dem Borgehalt richtet. Die dabei durch die Borreaktion gebildeten  $\alpha$ -Teilchen dringen aus der Probenoberfläche

in die Folie ein und führen zu einer Schädigung, die durch nachfolgendes Ätzen der Folie in Natronlauge sichtbar gemacht wird. Auf diese Weise ist es möglich, die Borverteilung im mikroskopischen Bereich auch bei Borgehalt im Bereich von 1 ppm haltquantitativ zu bestimmen.

Trotz dieser Vorteile wird die Anwendbarkeit der autoradiographischen Untersuchungen durch folgende Faktoren eingeschränkt:

- a) Die Korngrenzensegregation wird nur beobachtet, wenn die Konzentration des Bors an den Korngrenzen etwa 100 - 1000 mal höher als im Korn ist [46, 118].
- b) Diese Methode erlaubt es nicht, zwischen Borsegregation und Borhaltigen Ausscheidungen zu unterscheiden (Bild 1).
- c) Das Auflösungsvermögen der Autoradiographie ist sehr begrenzt, insbesondere, wenn die Ausscheidungen sehr klein sind. Deshalb kann von einer Borsegregation nur gesprochen werden, wenn keine Ausscheidungen durch elektronenmikroskopische Untersuchungen feststellbar sind.
- d) Die Spur, die durch autoradiographische Untersuchungen bestimmt wird, ist breiter als die tatsächliche Korngrenze.

### 3.2.3 Elektronenmikroskopische Untersuchung

Um den Einfluß von Bor auf das Ausscheidungsverhalten von Stählen zu erklären, wurden ferner einige ergänzende elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Aus dem verformten Teil der Zeitstandproben wurden dünne Scheiben senkrecht zur Probenachse herausgeschnitten. Um die während des Herstellungsprozesses gebildeten kaltverformten Zonen zu entfernen, wurden die Scheiben geschliffen und mit einem Elektrolyten (20 % Schwefelsäure und 80 % Methanol) abgedünnt. Die Badtemperatur lag um 20°C. Die Spannung betrug 11 V,

die Stromdichte etwa  $10 \text{ mA/mm}^2$ . Die Folien wurden in einem 200 KV-Gerät der Firma Jeoul untersucht.

#### 3.2.4 Metallographische Untersuchungen.

Die metallographischen Untersuchungen dienen dazu, eine Aussage über den Rekristallisationsbeginn, über die Größe und Verteilung der Ausscheidungen sowie über die Rißart zu machen. Zu diesem Zweck wurden aus jeder Zeitstandprobe Längsschliffe im Bereich der Meßlänge und aus dem Probenkopf entnommen und die Änderung des Gefüges entlang dieser Bereiche beobachtet. Zur gleichmäßigen Anätzung aller Gefügebestandteile wurde V2A-Beize benutzt. Zur selektiven Anätzung von Ausscheidungen wurde Oxalsäure-Ätzmittel verwendet.

#### 3.2.5 Härtemessungen.

Die Härtemessungen wurden an Zeitstands-, ausgelagerten und rekristallisierten Proben vorgenommen. Die Vickers-Härtl wurde bei einer Belastung von 30 kp gemessen. Jeder Meßpunkt wurde durch 5 Härteeindrücke belegt.

### 4. Versuchsergebnisse

#### 4.1 Einfluß von Bor auf das Zeitstand- und Kriechverhalten

##### 4.1.1 Untersuchungen an unbestrahlten Proben

Das Ziel dieser Untersuchung war, den Einfluß von Bor auf die Zeitstandfestigkeit und das Kriechverhalten unstabilisierter und niobstabilisierter Stähle bei einem bestimmten Ausgangszustand ( $1150^\circ\text{C}/1\text{h}/\text{Ofen}$ ,  $50^\circ\text{C}/\text{min}$ ) zu untersuchen. Wie Untersuchungen von H.Scholz an 1613CrNi-Stählen gezeigt haben, besteht innerhalb des Korngrößenbereichs der im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben kein nennenswerter Einfluß der Korngröße auf das Kriechverhalten. [117] Deshalb wurden in der vorliegenden Untersuchung Korngrößeneinflüsse vernachlässigt.

Ferner wurde der Einfluß von Bor in Abhängigkeit von Wärmebehandlung auf das Kriech- und Zeitstandverhalten bei einer konstanten Spannung an niobstabilisierten Stählen untersucht.

#### 4.1.1.1 Einfluß von Bor auf die Zeitstandfestigkeit

In Bild 2 ist die Standzeit  $t_B$  in Abhängigkeit von der Spannung bei einer Temperatur von  $650^{\circ}\text{C}$  für stabilisierte und unstabilisierte Stähle mit verschiedenem Borgehalt dargestellt. Aus dem Bild ist ersichtlich, daß bei den stabilisierten Stählen die Standzeit mit dem B-Gehalt ansteigt.

Die Werte für die niobstabilisierten Stähle liegen, wie Bild 2 zeigt, deutlich über denen der unstabilisierten Stähle. Oberhalb 20 ppm erhöht Bor die Standzeit nur geringfügig.

Um den Einfluß des Bors auf die Standzeit deutlich aufzuzeigen, wurde im Bild 3 das Verhältnis  $t_x/t_{5 \text{ ppm}}$  in Abhängigkeit von der Spannung dargestellt, wobei  $t_{5 \text{ ppm}}$  die jeweilige Standzeit der Probe mit 5 ppm Bor und  $t_x$  diejenige der Probe mit x ppm Bor ist. In Abb. 3a sind die Ergebnisse für die unstabilisierten Stähle wiedergegeben. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß eine Erhöhung der Standzeit durch Borzusätze von der Spannung abhängig ist. Maximale Standzeiterhöhung wurde, unabhängig vom Borgehalt, bei einer Spannung von etwa  $14 \text{ kp/mm}^2$  erreicht. Bei einer weiteren Erniedrigung der Spannung unter  $14 \text{ kp/mm}^2$  verringert sich die günstige Wirkung des Bors.

Bei den niobstabilisierten Stählen zeigt sich ebenfalls eine Abhängigkeit der festigkeitssteigernden Wirkung des Bors von der Spannung. (Bild 3b) Bei Spannungen unter  $18 \text{ kp/mm}^2$  ist eine deutliche Verbesserung der Standzeit zu verzeichnen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen bei  $750^{\circ}\text{C}$  zeigen, daß mit steigendem Borgehalt die Standzeit in unstabilisierten Stählen ansteigt, während sie in stabilisierten Stählen unabhängig vom Borgehalt ist.

#### 4.1.1.2 Einfluß des Bors auf die Kriechgeschwindigkeit

Für den Kriechwiderstand des Werkstoffes ist die sekundäre Kriechgeschwindigkeit kennzeichnend. Bild 4 zeigt das Verhältnis der sekundären Kriechgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}_x/\dot{\epsilon}_{5 \text{ ppm}}$  in Abhängigkeit vom

Borgehalt bei 650°C. Die Werte stellen den Mittelwert aus vier bzw. fünf Messungen dar. Bei den unstabilisierten Stählen wird die sekundäre Kriechgeschwindigkeit mit zunehmendem Borgehalt verringert, während sich bei den niobstabilisierten Stählen die sekundäre Kriechgeschwindigkeit nur im Bereich von 5 ppm bis 20 ppm Bor erniedrigt.

4.1.1.3 Einfluß des Bors auf Duktilität und Bruchverhalten  
Zur Beurteilung des Zeitstandverhaltens eines Werkstoffes sind neben der Standzeit auch die Bruchdehnung und die Brucheinschnürung wichtige Größen. In Bild 5 sind die im Zeitstandversuch ermittelten Bruchdehnungswerte in Abhängigkeit vom Borgehalt für verschiedene Spannungen bei 650°C dargestellt. Die Erhöhung des Borgehaltes bei unstabilisierten Stählen hat zunächst einen Anstieg der Bruchdehnung zur Folge. Bei 35 ppm Bor erreicht die Bruchdehnung ein Maximum und fällt dann leicht ab. Auffallend ist hierbei, daß bei einem Borgehalt < 60 ppm mit steigender Spannung die Bruchdehnung zunimmt, während sie bei Gehalten oberhalb 60 ppm mit steigender Spannung leicht abnimmt.

Anders verhalten sich niobstabilisierte Stähle. Bei diesen führt eine Erhöhung des Borgehaltes über 20 ppm zu keiner weiteren Zunahme der Bruchdehnung, während eine Erhöhung des B-Gehalts von 5 auf 20 ppm noch zu einem geringfügigem Anstieg der Bruchdehnung führt. Alle Stähle mit Borgehalten von 5 bis 100 ppm zeigen eine mit steigender Spannung abnehmende Bruchdehnung. Einen qualitativ ähnlichen Verlauf wie die Bruchdehnung zeigt die Einschnürung, sowohl bei den unstabilisierten wie auch bei den stabilisierten Stählen.

Von den Bruchflächen von Zeitstandproben wurden metallographische Untersuchungen im ungeätzten und geätzten Zustand durchgeführt, um Aussagen über Rißart und Zahl der Hohlräume zu machen.

An unstabilisierten und stabilisierten Proben mit unterschiedlichen Borgehalten zeigte sich, daß die Zahl der Anrisse an Proben mit dem niedrigsten Borgehalt unabhängig von der Spannung am größten ist (Bild 6).

Bei den stabilisierten Stählen wurde, weitgehend unabhängig vom Borgehalt, bei hohen Spannungen ein Mischbruch (zum großen Teil keilförmige Anrisse am Trippelpunkt) und bei niedrigen Spannungen ein transkristalliner Bruch beobachtet. Dieses Verhalten hängt mit den Ausscheidungen an den Korngrenzen zusammen. Während sich bei höheren Spannungen bzw. kürzeren Standzeiten keine Ausscheidung an den Korngrenzen bildet, liegt bei niedrigeren Spannungen bzw. längeren Standzeiten Ausscheidungen an den Korngrenzen vor.

Proben des unstabilisierten Stahles mit 5 ppm Bor zeigten vorwiegend keilförmige Risse, die von den Korngrenzentriplepunkten ausgehen (interkristalliner Bruch). An Proben mit höherem Borgehalt sind die Risse transkristalliner Natur (Bild 7). Einen wesentlichen Einfluß auf die Reißart hat die Spannung. In Proben mit 35 ppm Bor und mit niedrigen Spannungen erfolgt der Bruch überwiegend transkristallin. Mit zunehmender Standzeit geht das Bruchverhalten vom transkristallinen zum interkristallinen Bruch über. Auch an Proben bis zu 60 ppm Borgehalt ließ sich nach langer Beanspruchungsdauer der Übergang von transkristallinem zu interkristallinem Bruch erkennen. Lediglich die Proben mit 100 ppm Bor zeigten ein anderes Verhalten; hier traten auch nach sehr langer Standzeit ( $t_B = 187$  h) nur transkristalline Risse auf.

#### 4.1.1.4 Einfluß von Bor auf das Zeitstand- und Kriechverhalten in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung

Die bisher beschriebenen Untersuchungen befaßten sich mit dem Einfluß von Bor auf das Zeitstandverhalten von Proben, die nach dem Lösungs-glühen mit mittlerer Abkühlgeschwindigkeit ( $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) abgekühlt wurden. In diesem Zustand liegt, wie später noch gezeigt wird, eine weitgehend homogene B-Verteilung vor. Es ist nun wichtig, festzustellen, inwieweit die Borverteilung das Ausscheidungsverhalten beeinflusst.

Da die Kriecheigenschaften von der Abkühlungsgeschwindigkeit nach der Homogenisierung beeinflusst werden, wurden Proben mit unterschiedlichen B-Gehalten in drei verschiedenen Geschwindigkeiten abgekühlt und anschließend im Zeitstandversuch mit einer Spannung von

18 kp/mm<sup>2</sup> verformt. In Bild 8a sind die Ergebnisse der entsprechenden Versuche bei 650<sup>o</sup>C wiedergegeben. Während bei niedrig borhaltigen Proben (5 und 35 ppm) mit steigender Abkühlgeschwindigkeit die Zeitstandfestigkeit zunimmt, zeigen die Proben mit 100 ppm Bor keine Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit. Ferner geht aus dieser Abbildung hervor, daß mit zunehmender Abkühlgeschwindigkeit, unabhängig vom Borgehalt, die sekundäre Kriechgeschwindigkeit deutlich abnimmt.

Der Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit auf die Kriecheigenschaften borhaltiger Stähle ist möglicherweise auch auf Unterschiede in der B-Verteilung nach der Abkühlung zurückzuführen. Um zu klären, welche Parameter überwiegen, sind weitere Untersuchungen über die möglichen Einflußgrößen nötig.

Zur Untersuchung des Einflusses der Korngrenzen auf die Borsegregation wurden Proben mit 5, 35 und 100 ppm Bor nach Abschrecken in Wasser bei 800<sup>o</sup>C so lange ausgelagert, bis eine Segregation an den Korngrenzen nachgewiesen werden konnte. Der an diesen Proben durchgeführte Zeitstandversuch ( $\sigma = 18 \text{ kp/mm}^2$ ,  $T = 650^{\circ}\text{C}$ ) ergab für die Proben mit 35 ppm Bor eine erhebliche Verbesserung der Standzeit in Verbindung mit einer Reduktion der sekundären Kriechgeschwindigkeit. Dagegen folgt aus der Untersuchung an Proben mit 5 und 100 ppm Bor, daß die Borsegregation an den Korngrenzen keinen nennenswerten Einfluß auf die Standzeit ausübt. (Bild 8b)

Um festzustellen, inwieweit Ausscheidungen von Borkarbiden Eigenschaften borhaltiger Stähle beeinflussen, wurden Zeitstandversuche an angelassenen Proben (1150<sup>o</sup>C/1 h/Ofen (50<sup>o</sup>C/min) + 2500 h/650<sup>o</sup>C) durchgeführt. Es zeigt sich, daß mit steigendem Borgehalt bei gleichbleibender Duktilität die Standzeit erhöht wird. Ein Vergleich der Ergebnisse an ausgelagerten und nicht ausgelagerten Proben führt zu dem Schluß, daß die Standzeiten der nicht ausgelagerten Proben deutlich über den Werten der ausgelagerten Proben liegen. Ferner zeigen die ausgelagerten Zeitstandproben höhere Bruch-Dehnungswerte als nicht ausgelagert.

Weiter wurde untersucht, welchen Einfluß die Größe und Verteilung von borhaltigen Ausscheidungen auf das Kriechverhalten haben.

Dazu wurden Proben mit 5, 35 und 100 ppm Bor bei 850<sup>0</sup>C 24 Stunden lang ausgelagert. Nach dieser Wärmebehandlung waren, unabhängig vom Borgehalt, Borausscheidungen sowohl an den Korngrenzen als auch im Korn zu beobachten. Gleichzeitig wurde die Standzeit verkürzt und die Duktilität erheblich verbessert (Bild 8b). Schließlich wurde untersucht, ob die Lösungsglüh-temperatur einen Einfluß auf das Kriechverhalten hat. Bei Erhöhung der Lösungsglüh-temperatur von 1150<sup>0</sup>C auf 1220<sup>0</sup>C unter sonst gleichen äußeren Bedingungen zeigt die Probe mit einem Borgehalt von 100 ppm eine Abnahme der Dehnung und einen Übergang vom transkristallinen zum interkristallinen Bruch.

#### 4.1.2 Untersuchung an bestrahlten Proben

Auch an bestrahlten Proben wurde der Einfluß von Bor auf das Kriechverhalten untersucht. Die Versuchsparameter wurden so gewählt, daß die Ergebnisse mit den Messungen an unbestrahlten Proben verglichen werden können. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt.

##### 4.1.2.1 Einfluß von Bor auf die Zeitstandfestigkeit

Die Abhängigkeit der Standzeit bestrahlter und unbestrahlter nicht-stabilisierter Stähle vom B-Gehalt ist in Bild 9a wiedergegeben. Bei allen Proben bewirkte die Bestrahlung, unabhängig vom B-Gehalt, eine deutliche Verminderung der Standzeit. Vergleicht man die Zeitstandfestigkeit der unbestrahlten und bestrahlten Stähle untereinander, so stellt man fest, daß die Standzeit im Bereich von 5 - 60 ppm Bor weitgehend unabhängig vom Borgehalt ist, während für einen Borgehalt über 60 ppm eine deutliche Zunahme der Standzeit erfolgt. Auch bei stabilisierten Stählen wird, wie Bild 9b zeigt, die Standzeit durch die Bestrahlung reduziert. Mit steigendem Borgehalt bis zu 35 ppm wird die Standzeit zunächst erhöht. Bei noch höheren B-Konzentrationen wird eine deutliche Verringerung der Standzeit nach Bestrahlung beobachtet.

#### 4.1.2.2 Einfluß von Bor auf die Kriechgeschwindigkeit

Ein Vergleich der minimalen Kriechgeschwindigkeiten bestrahlter und unbestrahlter, unstabilsierter und niobstabilisierter Stähle (Bild 10a und 10b) führt zu dem Ergebnis, daß nur bei niobstabilisierten Stählen mit Borgehalten von 5 bis 20 ppm eine Zunahme der Kriechgeschwindigkeit nach Bestrahlung auftritt. Die beobachtete Zunahme der Kriechgeschwindigkeit kann unter Umständen darauf zurückzuführen sein, daß sich infolge der Verkürzung der Standzeit kein stationärer Kriechbereich mehr ausbildet.

Die Abnahme der Standzeit für bestrahlte niobstabilisierte Proben mit einem Borgehalt von mehr als 35 ppm ist nicht mit einer Änderung der Kriechgeschwindigkeit gekoppelt. Die entsprechende Kriechkurve zeigt, daß als Ursache der Standzeitverminderung vorwiegend eine Verkürzung des Tertiärbereichs anzusehen ist. Daraus ist zu schließen, daß bei Borgehalten oberhalb 35 ppm offensichtlich auch das Bruchverhalten stark beeinflußt wird.

#### 4.1.2.3 Einfluß von Bor auf die Duktilität und das Bruchverhalten

Die Neutronenbestrahlung führt bei allen untersuchten Werkstoffen zu einer drastischen Abnahme der Bruchdehnung und der Einschnürung. Aus Bild 11 ist die Abhängigkeit der relativen Bruchdehnungsänderung vom Borgehalt zu entnehmen. Mit steigendem Borgehalt erfolgt an unstabilsiertem und auch an stabilisiertem Stahl eine leichte Zunahme der Versprödung. Aus Gefügeuntersuchungen geht hervor, daß die Neutronenbestrahlung in allen Fällen zu einer Änderung des Bruchverhaltens geführt hat. Die bestrahlten Proben zeigen durchweg interkristallines Bruchverhalten.

### 4.2 Einfluß von Bor auf die Rekristallisation

Die Erholung und die Rekristallisation haben für das Zeitstandverhalten hochwarmfester Stähle maßgebende Bedeutung. Diese Vorgänge führen zu einer Erhöhung der Kriechgeschwindigkeit, wenn sie während des Kriechens erfolgen. Da ein Borzusatz das Zeitstand- und Kriechverhalten verbessert, war zu erwarten, daß sich die Erholungsgeschwindigkeit verringern und die Rekristallisationstemperatur nach oben verschieben würden.

Die Zahl der Parameter, die den Rekristallisationsprozeß bestimmen, ist groß. Um den Einfluß von Bor auf den Rekristallisationsablauf in austenitischen Stählen zu verfolgen, wurden die von der Rekristallisation bestimmte Parameter, z.B. Verformungsgrad, Anlaßtemperatur und Anlaßzeit, untersucht. Die durch Rekristallisation bedingte Entfestigung kann mittels Härtemessung bestimmt werden. Wo es angebracht erschien, wurden lichtoptische Gefügeuntersuchungen durchgeführt.

#### 4.2.1 Ergebnisse isochroner Anlaßversuche an unstabilisierten und niobstabilisierten Stählen

An unstabilisierten und niobstabilisierten Stählen (mit niedrigen und höheren Borgehalten) wurde nach einer konstanten Glühzeit von 20 Minuten der Härteverlauf in Abhängigkeit von der Glühtemperatur ermittelt. Aus Bild 12 ist zu entnehmen, daß niobstabilisierte Stähle im Ausgangszustand eine höhere Härte aufweisen als unstabilisierte Stähle. Ferner zeigt das Bild, daß die Rekristallisation in Proben unstabilisierter und stabilisierter Stähle mit 5 ppm Bor früher einsetzte als an Proben mit 100 ppm Bor. Ein Zusatz von Niob erhöht die Rekristallisationstemperatur.

Zur Deutung des Einflusses von Bor auf die Rekristallisation ist es notwendig zu wissen, ob das Bor im gelösten oder ausgeschiedenen Zustand eine stärkere Auswirkung auf die Rekristallisation hat. Dazu wurden zwei unterschiedliche Wärmebehandlungen vorgenommen. 1. Lösungsglühen bei  $1200^{\circ}\text{C}/1$  h/wasser, 2. Lösungsglühen bei  $1200^{\circ}\text{C}/1$  h/wasser und Anlassen bei  $750^{\circ}\text{C}/5$  h. Bild 13 zeigt den Rekristallisationsablauf der unstabilisierten und stabilisierten Stähle mit hohem und niedrigem Borgehalt bei 20' Glühzeit.

Die Ergebnisse der Härtemessungen an Proben, die auf verschiedene Weise wärmebehandelt wurde, unterscheiden sich kaum. In beiden Fällen zeigt sich jedoch eine Verzögerung des Rekristallisationsablaufs, die durch Zusatz von Bor und Niob verursacht wird. Die Ergebnisse führen zu dem Schluß, daß Bor, unabhängig davon, ob es vor der Verformung im gelösten oder im ausgeschiedenen Zustand vorhanden war, einen verzögernden Einfluß auf die Rekristallisation hat.

Da die Rekristallisationstemperatur vom Verformungsgrad und der Anlaßzeit abhängt, können Aussagen über das Rekristallisationsverhalten von Legierungen mit unterschiedlichem Borgehalt nur bei Einhaltung konstanter Versuchsbedingungen, z. B. Ausgangswärmebehandlung, gemacht werden.

In Bild 14 ist der rekristallisierte Gefügeanteil in % nach 20 Minuten Auslagerungsdauer über der Auslagerungstemperatur für unstabilisierte und niobstabilisierte Stähle (40 % verformt) aufgetragen. Es läßt sich eine eindeutige Erniedrigung des rekristallisierten Anteils sowohl durch Bor als auch durch Niob erkennen. Bei 50 % Rekristallisation beträgt bei Stählen mit 5 ppm Bor die Rekristallisationstemperatur  $790^{\circ}\text{C}$  (unstabilisierter Stahl) bzw.  $825^{\circ}\text{C}$  (stabilisierter Stahl). Hingegen erhöht ein Borzusatz von 100 ppm die Rekristallisationstemperatur um etwa  $75^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.2.2 Ergebnisse der isothermen Anlaßversuche an unstabilisierten und stabilisierten Stählen

Unstabilisierte Stähle:

In Bild 15 ist die Härte - in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer - bei  $600^{\circ}\text{C}$  für unstabilisierte Stähle (80 % verformt) wiedergegeben. Nach einer Anlaßzeit von 30 Minuten fällt die Härte merklich ab. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Rekristallisation mit steigendem B-Gehalt verzögert wird. Während Proben mit bis zu 60 ppm Bor bereits nach 600 Minuten vollständig rekristallisierten, waren für Proben mit 100 ppm Bor nach 100-stündiger Anlaßzeit noch keine Anzeichen für das Ende der Rekristallisation erkennbar.

Bild 16 zeigt die Beeinflussung des Härte-Zeit-Verlaufs durch Borzusätze an 60 %-verformten unstabilisierten Stählen. Man erkennt an diesem Bild, daß die Rekristallisation durch Borzusatz später einsetzt. Diese Ergebnisse führen zu dem Schluß, daß das Entfestigungsverhalten des austenitischen Stahles sowie die Verlängerung der Inkubationszeit vom Borgehalt bestimmt werden.

Niobstabilisierter Stahl:

In den Abbildungen 17 und 18 ist die Härte in Abhängigkeit von der Glüh­temperatur (Glüh­temperatur 700°C bzw. 750°C und Verformungsgrad 80 %) aufgetragen. Die Ergebnisse zeigen, daß das Entfestigungsverhalten niobstabilisierter Stähle in gleicher Weise vom Bor­gehalt beeinflußt wird wie das unstabilisierter Stähle.

#### 4.2.3 Einfluß der Verformung auf das Rekristallisationsverhalten von Proben mit unterschiedlichem B-Gehalt

Maßgebend für den Ablauf der Rekristallisation ist vor allem der Verformungsgrad. Er ist ein Maß für die gespeicherte Energie und die Zahl der in den Werkstoff eingebrachten Gitterfehler.

In den Abbildungen 19 und 20 ist die Härte in Abhängigkeit von der Glühdauer (Verformungsgrad 40 %, 60 % und 80 %) aufgetragen. In dieser Abbildung wird deutlich, daß sowohl in unstabilisierten als auch in stabilisierten Stählen, unabhängig vom Verformungsgrad, die Rekristallisation durch Borzusatz gehemmt wird.

#### 4.4.4 Lichtoptische Gefügeuntersuchungen

Zur Interpretation der Härtekurven wurden lichtmikroskopische Untersuchungen herangezogen, durch die der Beginn der primären Rekristallisation ermittelt wurde.

Die Gefügebilder in Abb. 23 zeigen die durch isochrones Glühen (850°C) entstandenen rekristallisierten Gefügeanteile. Bei unstabilisierten Stählen mit 5 ppm Borgehalt war die primäre Rekristallisation bereits nach 20 Minuten abgeschlossen, während ein unstabilisierter Stahl mit 100 ppm Bor bei gleichem Verformungsgrad (40 % Vf) nach derselben Anlaßzeit nur teilweise rekristallisiert war. Ferner zeigt sich, daß der Zusatz von Niob bei sonst gleichen Bedingungen eine noch stärkere Verzögerung der Rekristallisation bewirkt.

Korngröße:

Die Ergebnisse der Korngrößenanalyse an wärmebehandelten Proben sind in Abb. 21 wiedergegeben. Daraus folgt, daß durch Borzusatz der mittlere

Korndurchmesser zunimmt. Hohe Lösungsglühtemperaturen bewirken in niobstabilisierten Stählen ein nur geringes Kornwachstum, was offensichtlich auf die Löslichkeit von Ausscheidungen zurückzuführen ist.

#### 4.3 Einfluß von Bor auf das Ausscheidungsverhalten

##### 4.3.1 Ausscheidung während der Zeitstandversuche

Zur Klärung des Einflusses von Bor auf das Ausscheidungsverhalten der unstabilierten und niobstabilisierten Stähle wurden licht- und elektronenmikrosiopische Untersuchungen durchgeführt.

##### 4.3.1.1 Metallographische Untersuchung an Zeitstandproben

Um festzustellen, ob bedingt durch die Zunahme des Borgehaltes die Ausscheidungszahl, -art und -verteilung im Korn und an den Korngrenzen sich verändert, wurden metallographische Untersuchungen an Zeitstandproben durchgeführt. In der Abbildung 24 sind der verformte und unverformte Teil einer Zeitstandprobe aus unstabiliertem Stahl mit 100 ppm Bor (Wärmebehandlung 1150°C/1 h/Ofen, 50°C/min) gegenübergestellt. Im verformten Teil der Probe sind im Korninneren zahlreiche zusätzliche Ausscheidungen zu erkennen, während im unverformten Probenkopf nur Ausscheidungen an den Korngrenzen vorliegen. Lichtoptische Beobachtungen an Zeitstandproben (unstab. Stahl,  $\sigma = 12 \text{ kp/mm}^2$ ,  $T = 650^\circ\text{C}$ , Borgehalt 35 - 100 ppm) mit verschiedenen Borgehalten ergaben keine wesentlichen Abweichungen von den oben beschriebenen Gefügebildern. Bei einer Erhöhung der Standzeit trat im Gefügebild des verformten Probenteils bei Proben mit Borgehalten  $> 5 \text{ ppm}$  eine Zunahme der Ausscheidungsdichte im Korninneren auf. Hier war ein Einfluß der Standzeit auf das Ausscheidungsverhalten an den Korngrenzen festzustellen. Die feine perlschnurartige Ausscheidungen, die sich bei höheren Spannungen bzw. kurzer Standzeit an den Korngrenzen gebildet haben, wurden mit steigender Standzeit grober. (Bild 25) Zu gleicher Zeit nimmt die Zahl der Karbide im Korninneren ab. Diese Erscheinung tritt bei 750°C in stärkerem Maße auf als bei 650°C. Außerdem wurde festgestellt, daß die Koagulation der Ausscheidung an den Korngrenzen mit steigendem Borgehalt verzögert ist. Im unverformten Teil der Probe wurde keine Vergrößerung der Ausscheidungen an der Korngrenze beobachtet.

Im Gefüge von Zeitstandproben aus niobstabilisierten Stählen (Wärmebehandlung 1150°C/1 h/Ofen, 50°C/min, Standzeit bis zu 5000 h,  $T = 650^{\circ}\text{C}$ ) wurden weder in der Meßlänge noch im Kopf lichtmikroskopisch sichtbare Ausscheidungen im Korninneren beobachtet. Hingegen entstehen entlang den Korngrenzen dickere bandartige Ausscheidungen.

Die Vickershärte ( $\text{HV}_{30}$ ) war bei allen Schmelzen vom Einspannkopf der gebrochenen Proben bis zur Bruchstelle hin konstant. Ein Einfluß des Bors auf den Härteverlauf ist nicht feststellbar.

#### 4.3.1.2 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Um die Ergebnisse von metallographischen Untersuchungen zu ergänzen und das Ausscheidungsverhalten besser verstehen zu können, wurden elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Zeitstandprobe des unstab. Stahles mit 5 ppm Bor ( $\sigma = 10 \text{ kp/mm}^2$ ,  $t_B = 709 \text{ h}$ ) ergeben, daß im Korn sehr geringe Mengen von Karbiden vom Typ  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  bzw.  $\text{M}_{23}(\text{C,B})_6$  ausgeschieden sind. Die Ausscheidungen an den Korngrenzen sind ungleichmäßig verteilt. Bild 26 zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme der Zeitstandprobe mit 100 ppm Bor ( $\sigma = 10 \text{ kp/mm}^2$ ,  $t_B = 1871 \text{ h}$ ). Hier liegt eine deutlich höhere Zahl von Karbidteilchen des Typs  $\text{M}_{23}(\text{C,B})_6$  vor. Die Ausscheidungen entlang der Korngrenzen zeigen eine gleichmäßige Verteilung und sehr dichte Belegung.

In Bild 27 ist die Aufnahme eines niobstabilisierten Stahls mit 5 ppm Bor, (Wärmebehandlung 1150/1 h/ Ofen, 50°C/min,  $\sigma = 18 \text{ kp/mm}^2$ ,  $t_B = 405 \text{ h}$ ) wiedergegeben. Hier tritt Niobkarbid im Korn auf. Diese Ausscheidungen befinden sich hauptsächlich an Versetzungen. Die Ausscheidungen sind bis an die Korngrenzen hin verteilt. Die Erhöhung des Borgehaltes (100 ppm,  $\sigma = 18 \text{ kp/mm}^2$ ,  $t_B = 827 \text{ h}$ ) bewirkte lediglich eine Zunahme der Anzahl der Niobkarbide. Das Beugungsbild der Ausscheidung ( $\text{M}_{23}\text{C}_6$  bzw.  $\text{NbC}$ ) zeigt, daß der Gitterparameter durch Borzusatz nicht verändert wird.

### 3.3.2 Ausscheidungsverhalten ausgelagerter Proben

Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Zeitstandproben haben keine eindeutige Erkenntnis darüber erbracht, ob durch Borzusatz die interkristalline Ausscheidung beschleunigt wird. Auch die Frage, ob Ausscheidungen ausschließlich an Versetzungen gebildet werden, konnte mittels dieser Untersuchung nicht beantwortet werden. Um diese Frage zu beantworten, wurden an ausgelagerten Proben (1150/1 h /Ofen, 50°C/min 650°C/2500 h, 750°C/500 h) metallographische und elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt.

### 4.3.2a Metallographische Untersuchung

Um Aufschluß über die Gefügeänderung an unstabilisierten und stabilisierten Stählen während der Auslagerung zu erhalten, wurden an einigen Proben Gefügeuntersuchungen vorgenommen. Metallographische Untersuchungen an unstabilisierten Stählen ließen keinen Unterschied im Ausscheidungszustand oder bei 650°C bis 2500 h bzw. der bei 750°C bis 500 h behandelten Proben erkennen. Auch bei niobstabilisierten Stählen war unter den Auslagerungsbedingungen 650°C/ bis 2500 h kein Einfluß des Bors auf die Gefügeänderung erkennbar. Die Auslagerung bei 750°C/500 h ergab mit steigendem Borgehalt eine zunehmende Beschleunigung des Ausscheidungsvorganges der Niobkarbide im Korn. Während die Probe mit 100 ppm Bor Ausscheidungen und ungelöste Karbide aufwies, waren an borfreien Stählen nur ungelöste Primärkarbide zu finden.

### 4.3.2.b Elektronenmikroskopische Untersuchung

Wie elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen, erfolgen bei der Auslagerungsbedingung (650°C/ bis 2500 h) in unstabilisierten Stählen mit 5 ppm Bor keine Ausscheidungen im Korninnern. Hingegen weisen die Proben mit 100 ppm Bor nach der Auslagerung 650°C/2500 h Ausscheidungen im Korn auf. Wie man im Bild 30 erkennt, treten diese Ausscheidungen von  $M_{23}C_6$  bzw.  $M_{23}(CB)_6$  in Ketten auf, die aus vielen kleinen, eckigen Einzelkristallen bestehen. Die Ausscheidungen haben zur Matrix eine bestimmte kristallographische

Orientierung; die Kanten der Elementenwürfel der beiden Gitter sind parallel. Die Ausscheidungsdichte an den Korngrenzen, d. h. die Ausscheidungszahl pro Längeneinheit ist bei der Probe mit dem höchsten Borgehalt wesentlich größer als bei der Probe mit dem niedrigsten Borgehalt.

Ähnlich wie bei unstabilierten Stählen konnten auch an niobstabilisierten Stählen (Wärmebehandlung 1150°C/1 h/Ofen, 50°C/min, 5 ppm und 35 ppm Bor) bei 650°C/ bis 2500 h keine elektronenmikroskopisch nachweisbaren Ausscheidungen im Korn gefunden werden (Bild 28). Ferner waren die Ausscheidungen in Proben mit 5 ppm Bor nicht über die ganzen Korngrenzen gleichmäßig vorhanden. Bei Proben mit 100 ppm Bor hingegen waren Ausscheidungen von Niobkarbid im Austenitkorn auszumachen (Bild 29). Diese feinen Ausscheidungen, die sich an Versetzungen anlagerten, sind gleichmäßig im Korn verteilt und erstrecken sich bis zu den Korngrenzen. Eine Erhöhung der Ausscheidungsdichte neben den Korngrenzen wurde nicht beobachtet. Mit zunehmender Glühzeit oberhalb 500 h nahm die Zahl der Ausscheidungen zu. Eine Koagulation der Ausscheidung wurde nicht festgestellt.

#### 4.4 Einfluß der Wärmebehandlung auf Borverteilung

Die licht- und elektronenmikroskopischen Ergebnisse von Proben, die zuvor Zeitstand- oder Rekristallisationsuntersuchungen unterworfen waren, zeigen, daß die Ausscheidungsart-, zahl und -größe durch die Menge des Borzusatzes beeinflusst wird. Diese Ergebnisse können natürlich keine umfassende Klärung der Wirkungsweise von Bor liefern. Um diesen Befund - die Ursache der Ausscheidungsänderung - zu erläutern, wurde die Borverteilung noch näher untersucht.

##### 4.4.1 Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit auf die Borverteilung

Zur Klärung der Frage, ob das gelöste Bor im Gleichgewichtszustand an den Korngrenzen angereichert vorliegt, wurden unstabilierte und niobstabilisierte Stähle eine Stunde (von 1050°C bis 1350°C) geglüht und anschließend mit unterschiedlicher Abkühlgeschwindigkeit (3000°C/min, 50°C/min, 4°C/min) abgekühlt. Bild 32 zeigt die auto-

radiographischen Aufnahmen von Proben mit 35 ppm Bor nach unterschiedlich schneller Abkühlung von 1150°C. Man sieht, daß weder nach der schnellen Abschreckung (3000°C/min) noch nach der sehr langsamen Abkühlung (4°C/min) eine B-Segregation an den Korngrenzen vorliegt. Denn sofern überhaupt eine B-Anreicherung an den Korngrenzen vorhanden ist, muß diese innerhalb der Nachweisgrenze der  $\alpha$ -Autoradiographie liegen (Konzentration der Korngrenze  $> 10^2 - 10^3$  Konzentration des Korns). Dagegen zeigt die Proben, die bei mittlerer Abkühlgeschwindigkeit (50°C/min) abgekühlt wurde, eine Boranreicherung an den Korngrenzen. Die im Bild 32 dargestellten Befunde gelten in gleicher Weise für B-Gehalte von 5 - 60 ppm. Lediglich bei B-Gehalten von 100 ppm wird auch nach sehr langsamer Abkühlung (4°C/min) eine schwache B-Anreicherung an den Korngrenzen beobachtet. Metallographische Untersuchungen an Proben mit 100 ppm Bor, die sehr langsam abgekühlt wurden, zeigen, daß Bor an den Korngrenzen in Form von Karboboriden vorhanden ist.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen an unstabilisierten Proben mit 100 ppm Bor zeigen, daß nach sehr schnell bzw. mittlerer Abkühlgeschwindigkeit keine Karboboride an den Korngrenzen gebildet werden, jedoch waren zahlreiche Karbidausscheidungen an Proben, die langsam (4°C/min) abgekühlt wurden.

Auch in stabilisierten Stählen hängt die Boranreicherung von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab. Aus Bild 33 ist ersichtlich, daß das Bor unabhängig von der Lösungsglühtemperatur nach der Abschreckung mit 3000°C/min gleichmäßig verteilt ist, während bei einer Abkühlung (50°C/min) von Lösungsglühtemperatur sich das Bor an den Korngrenzen anreichert. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Segregation an den Korngrenzen nach einer Abkühlung von 1300°C stärker ist als nach einer Abkühlung von 1200°C. Wie elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen, kann die beobachtete B-Anreicherung an den Korngrenzen nicht auf eine B-haltige Phase an den Korngrenzen zurückgeführt werden. Deshalb sind für die B-Segregation während der Abkühlung andere Ursachen zu suchen.

Um die Tatsache zu überprüfen, ob sich während der Abkühlung das Boratom an den Korngrenzen möglicherweise durch Diffusion anreichert, wurden kaltverformte unstabilisierte und stabilisierte Proben bei den Lösungsglühtemperaturen ( $1050 - 1150^{\circ}\text{C}/15'$ ) geglüht und anschließend mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten ( $3000^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) abgekühlt. Bei der Wärmebehandlung ( $1200^{\circ}\text{C}/1 \text{ hw} + 700/5 \text{ h/w} + 40 \% \text{ kv}$ ) liegen die Karboboride an den Korngrenzen schon vor der Verformung vor. Autoradiographische Untersuchungen nach Rekristallisation dieser Proben (Auslagerungsbedingung  $1050^{\circ}\text{C} - 1150^{\circ}/15/ 50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $3000^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) zeigen (Bild 34), daß sich die Karboboride an den verformten Korngrenzen auflösen und das Bor sich an den Korngrenzen der rekristallisierten Körner bei langsamer Abkühlung ( $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) anreichert. Dagegen zeigen die wasserabgeschreckten Proben ( $3000^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) unter gleichen Wärmebehandlungen eine gleichmäßige Borverteilung. Auch bei einer Verlängerung der Glühzeit auf 5 Stunden zeigen die wasserabgeschreckten Proben keine Segregation an den Korngrenzen. Die nachfolgenden elektronenmikroskopischen Untersuchungen an diesen rekristallisierten Proben weisen keine Ausscheidungen an den Korngrenzen auf.

Ziel weiterer Versuche war es, den Einfluß der Lösungsglühtemperatur auf die B-Segregation zu untersuchen. Aus dem oben genannten Grund sollten auch Temperaturen unterhalb  $1050^{\circ}\text{C}$  in die Betrachtungen einbezogen werden. Deshalb wurden die Proben bei hohen Temperaturen ( $1150^{\circ}\text{C}$ ) 1 Stunde geglüht, daraufhin sehr langsam ( $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) auf die entsprechenden Temperaturen  $1050^{\circ}\text{C}$ ,  $1000^{\circ}\text{C}$  und  $950^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und anschließend von dieser Temperatur abgeschreckt. Autoradiographische Untersuchungen lassen in keinem Fall eine Korngrenzensegregation des Bors erkennen.

#### 4.4.2 Ermittlung des Einflusses des Bors auf die Kohlenstofflöslichkeit

Um den Einfluß des Borgehaltes auf die Karbidlöslichkeit in der austenitischen Matrix zu untersuchen, wurden unstabilisierte und niobstabilisierte Stähle mit unterschiedlichem Borgehalt im Temperatur-

bereich von 1050<sup>0</sup>C bis 1350<sup>0</sup>C und in Intervallen von 50<sup>0</sup>C 1 Stunde geglüht und anschließend im Ofen abgekühlt (50<sup>0</sup>C/min). Im Anlieferungszustand lag das Bor in den primären Karbiden und Einschlüssen vor und war ungleichmäßig über den Probenquerschnitt verteilt. Beim Lösungsglühen gingen sowohl das Bor als auch die Ausscheidungen in Lösung.

Die obigen Untersuchungen zeigen, daß mit steigendem Borgehalt die Löslichkeit von Karboboriden vermindert wird. Bei konstantem C-Gehalt steigt also die zur vollständigen Auflösung der Karbide erforderliche Temperatur mit dem Borgehalt an. Bor verringert somit die Menge des in fester Lösung im Austenit vorliegenden Kohlenstoffs.

Unstabilisierte und niobstabilisierte Stähle zeigen ein unterschiedliches Lösungsverhalten für Kohlenstoff (Bild 35). Die Auflösung der Karbide erfolgt in niobstabilisierten Stählen bei höheren Temperaturen als in unstabilisierten.

Ein Borzusatz von 100 ppm stabilisiert das Karbid  $M_{23}(C,B)_6$  unter Einbau von Bor so stark, daß dieses auch oberhalb von 1250<sup>0</sup>C beständig ist. In niobstabilisierten Stählen waren im lösungsgeglühten Zustand größere Karbide neben feinverteilten Einschlüssen aus Niobkarbid vorhanden. Sie erschienen überwiegend innerhalb der Austenitkörner und sind vielfach in netzförmigen Linien angeordnet. Mit steigender Temperatur wurden die Karbidzeilen schmaler. Nicht mit Bor legierte niobstabilisierte Stähle sind nach einer Lösungsglühbehandlung bei 1200<sup>0</sup>C homogen. Die Auflösung der Karbide ist von einer Kornvergrößerung begleitet (Bild 22). Bei Glühungen bis 1350<sup>0</sup>C/1 h wurde sowohl in unstabilisierten als auch stabilisierten Stählen keine Aufschmelzung der Korngrenzen festgestellt.

4.4.3 Die Borverteilung in Abhängigkeit von der Standzeit  
Es wird vermutet, daß Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften von unstabilisierten und niobstabilisierten Stählen durch die Borverteilung bedingt sind. Aufschluß hierüber sollten autoradio-

graphische Untersuchungen an Zeitstandproben erbringen.

Die Untersuchung an unstabilisierten Zeitstandproben ( $1150^{\circ}\text{C}/1\text{ h}/\text{Ofen}$ ,  $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) zeigte, daß am Kopf der Probe, unabhängig von Borgehalt und Belastung, die aus dem Ausgangszustand vorliegende Korngrenzensegregation erhalten geblieben war (Bild 36). Metallographische und autoradiographische Aufnahmen, die dem verformten Teil der Probe entnommen wurden, zeigen ein vom Borgehalt abhängiges Verhalten. Während sich bei der Probe mit 5 ppm Bor die Kornform kaum geändert hatte, zeigten alle Proben mit höheren Borgehalten eine erhebliche Kornreckung. Die Borverteilung an den Korngrenzen ändert sich jedoch dadurch nicht. Die aus der Bruchfläche entnommenen Proben ließen keine Umordnung der Borverteilung entlang der Korngrenze erkennen.

Untersuchungen an niobstabilisierten Zeitstandproben (Wärmebehandlung  $1150^{\circ}\text{C}/1\text{ h}/\text{Ofen}$ ,  $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), die vor dem Zeitstandversuch eine gleichmäßige Borverteilung aufwiesen, zeigten nach dem Zeitstandversuch eine mit steigendem Borgehalt verstärkte Borsegregation an den Korngrenzen. Mit zunehmendem Borgehalt setzte der Beginn der Segregation bei gleicher Spannung früher ein. Während bei Proben mit 5, 20 ppm und 35 ppm Bor noch keine Segregation an den Korngrenzen zu erkennen war, segregierte das Bor in Proben mit 60 ppm B-Gehalt zum Teil und bei noch höheren B-Gehalten durchweg an den Korngrenzen. Die Standzeit aller Proben mit einem Borgehalt von  $> 5\text{ ppm}$  lag einheitlich bei ca. 900 h. Ein Vergleich zwischen den unverformten und verformten Probeteilen ergab keinen Unterschied im Segregationsverhalten an den Korngrenzen. Durch die Verformung wird demzufolge die Korngrenzensegregation weder unterdrückt noch beschleunigt. In Proben mit maximaler Standzeit von etwa 5000 h ( $\sigma = 16\text{ kp/mm}^2$ ) segregierte Bor je nach Borgehalt an den Korngrenzen. Während bei den Proben mit 60 ppm die Segregation ausschließlich an den Korngrenzen erfolgte, segregierte Bor bei Proben mit 20 ppm nur teilweise an den Korngrenzen (Bild 37). Auch nach langen Standzeiten ( $t_{\text{B}} = 5000\text{ h}$ ) war für Proben mit 5 ppm Bor keine Korngrenzensegregation zu erkennen.

Die in Wasser abgeschreckten Zeitstandproben (Wärmebehandlung  $1150^{\circ}\text{C}/1\text{ h/w}$ ) zeigen, daß das Bor unabhängig von Borgehalt und Standzeit an den Korngrenzen vorliegt.

4.4.4 Der Einfluß der Auslagerungszeit auf die Borverteilung  
Um festzustellen, ob, bedingt durch den Borgehalt, eine Veränderung der Borverteilung an den Korngrenzen bei gleichen Wärmebehandlungsbedingungen auftritt, wurden autoradiographische Untersuchungen an ausgelagerten unstabilisierten und niobstabilisierten Proben durchgeführt.

Unabhängig vom Borgehalt segregiert das Bor bei der Wärmebehandlung ( $1150^{\circ}\text{C}/1\text{ h/ Ofen, }50^{\circ}\text{C/min}$ ) an den Korngrenzen. Eine anschließende Auslagerung (bei  $650^{\circ}\text{C}$  bis zu 2500 h und bei  $750^{\circ}\text{C}$  bis zu 500 h) bewirkte bei den unstabilisierten Stählen keine Änderung des Segregationsverhaltens. Die Auslagerung bewirkte weder eine Auflösung noch eine Verstärkung der Borsegregation an den Korngrenzen (Bild 31).

Die Segregationsvorgänge wurden hingegen in niobstabilisierten Stählen stark vom Borgehalt beeinflusst. In diesem Fall war nach dem Lösungsglühen ( $1150^{\circ}\text{C}/1\text{ h/ Ofen, }50^{\circ}\text{C/min}$ ) das Bor zunächst gleichmäßig verteilt. Die Auslagerung ( $650^{\circ}\text{C}$  bis 2500 h,  $750^{\circ}\text{C}$  bis zu 500 h) bewirkte eine Korngrenzensegregation, die vom Borgehalt abhängig war. An den Proben mit 5 ppm Bor war trotz einer Auslagerungszeit von 2500 h ( $650^{\circ}\text{C}$ ) keine Korngrenzensegregation zu beobachten. Dasselbe traf zu für  $750^{\circ}\text{C}$  (100 h). Dagegen wurde an Proben mit 100 ppm Bor bei einer Auslagerungstemperatur von  $650^{\circ}\text{C}$  nach 1000 Stunden und bei  $750^{\circ}\text{C}$  bereits nach 100 Stunden die erste Korngrenzensegregation festgestellt. Bei der Auslagerungsbedingung von  $750^{\circ}\text{C}/500\text{ h}$  kam es zu Korngrenzensegregation an allen Proben. Sowohl eine Erhöhung der Anlaßtemperatur als auch des Borgehaltes beschleunigt die Korngrenzensegregation.

#### 4.4.5 Einfluß der Anlaßtemperatur und Anlaßzeit auf die Borsegregation in unfermten bzw. verformten Proben

Um die Borverteilung in Verbindung mit der Ausscheidung von Karbiden in unverformtem und kaltverformtem Zustand zu untersuchen, wurden unstabilisierte und stabilisierte Stähle eine Stunde bei  $1150^{\circ}\text{C}$  lösungsgelüht und dann in Wasser abgeschreckt. Die eigentliche Untersuchung über den Einfluß der Anlaßtemperatur und Anlaßzeit erfolgte bei  $650^{\circ}\text{C}$  bis  $1100^{\circ}\text{C}$  in Intervallen von  $50^{\circ}\text{C}$ . Die Anlaßdauer lag zwischen 3 Minuten und 50 Stunden. Bedingt durch das Lösungsglühen und Abschrecken in Wasser war Bor zunächst gleichmäßig verteilt. Die nachfolgende Anlaßbehandlung führte zu Segregation an den Korngrenzen.

In Bild 38 ist die Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Segregation im niobstabilisierten Stahl dargestellt. Man erkennt, daß bei Auslagerungstemperaturen zwischen  $650^{\circ}\text{C}$  und  $1000^{\circ}\text{C}$  eine Segregation stattfindet. Bei einer Temperatur von  $\sim 900^{\circ}\text{C}$  erreicht die Segregationsgeschwindigkeit ein Maximum. Bei Proben mit unterschiedlichem Borgehalt verschiebt sich die Zeit-Temperatur-Segregationskurve mit zunehmendem Borzusatz zu kürzeren Zeiten, d. h. in Proben mit 60 ppm Bor erfolgt die Segregation schneller als in Proben mit 35 ppm Bor. Bei einer Anlaßtemperatur von  $T \geq 1050^{\circ}\text{C}$  ist das Bor wiederum gleichmäßig im Korn verteilt.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen an ausgelagerten Proben ( $< 1000^{\circ}\text{C}$ ) weisen darauf hin, daß es sich um Ausscheidungen der Art  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  bzw.  $\text{M}_{23}(\text{C},\text{B})_6$  an den Korngrenzen handelt. Die Kurve im Temperatur-Segregations-Schaubild für die 15 % kaltverformte Probe verläuft ähnlich wie die der unverformten Proben. Durch die Kaltverformung wurde weder die Art der Ausscheidung an den Korngrenzen beeinflusst, noch deren Ausscheidungsgeschwindigkeit verändert.

Die unstabilisierten Stähle verhalten sich in bezug auf die Borverteilung an den Korngrenzen ganz anders als niobstabilisierte Stähle (Bild 39). Die unstabilisierten Stähle, die nach kurzer Auslagerung

eine Boranreicherung an den Korngrenzen aufweisen, zeigen bei längerer Auslagerung bzw. bei höheren Temperaturen eine Verringerung der Borkonzentration an den Korngrenzen. Die Verteilung des Bors an den Korngrenzen entspricht der Anordnung einer Ausscheidung, d. h. das Bor liegt als Karboborid vor, und dieses Karboborid löst sich mit steigender Temperatur bzw. längerer Auslagerungszeit auf. Hingegen bleiben bei niobstabilisierten Stählen unter gleichen Bedingungen die ausgeschiedenen Karboboride an den Korngrenzen erhalten. Bei einer 15 % igen Verformung halten sich die unstabilisierten Stähle in bezug auf die Auflösung von Karboboriden entlang der Korngrenzen ähnlich wie bei den unverformten Proben. Dagegen zeigt sich bei einem höheren Verformungsgrad (z. B. 50 %) eine beschleunigte Auflösung der Ausscheidungen (Bild 40).

Um die Frage zu klären, ob mit steigendem Borgehalt die Segregationsgeschwindigkeit an den Korngrenzen beschleunigt wird und ein Zusammenhang zwischen Segregation und B-haltigen Ausscheidungen besteht, wurden drei niobstabilisierte Stähle mit unterschiedlichem Borgehalt mit einer Ausgangswärmebehandlung untersucht. Abb. 41 zeigt eindeutig den Einfluß des Borgehaltes auf die Borverteilung und das Ausscheidungsverhalten an den Korngrenzen. Die Geschwindigkeit der Segregation und Ausscheidung nimmt mit steigendem Borgehalt zu. Während bei der Probe mit 20 ppm Bor keine Segregation an den Korngrenzen auftrat, war eine solche bei höheren Borgehalten zu beobachten. Dabei nahm das Ausmaß der Segregation mit steigendem B-Gehalt zu. Dies zeigt, daß die Boranreicherung und das Auftreten von Ausscheidungen während der Auslagerung zeitlich parallel verlaufen. Elektronenmikroskopische Untersuchungen an den gleichen Proben bestätigen diese Beobachtungen.

In diesem Zusammenhang ist die Frage von Bedeutung, ob beide Vorgänge durch die Ausgangswärmebehandlung beeinflußt werden. Um dies zu klären, wurden Proben von einer bestimmten Lösungstemperatur mit unterschiedlicher Abkühlungsgeschwindigkeit abgekühlt und anschließend angelassen. Als Ausgangszustand wurde der durch einstündiges Glühen bei 1150°C mit rascher Abkühlung erhaltene Zustand zugrunde gelegt, bei dem sich

ein Teil des Bors in übersättigter Lösung befindet. Zur zweiten Versuchsreihe wurden Proben verwendet, die nach dem Lösungsglühen langsam abgekühlt wurden ( $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) und bei denen eine ungleichmäßige Borverteilung im Korn vorlag.

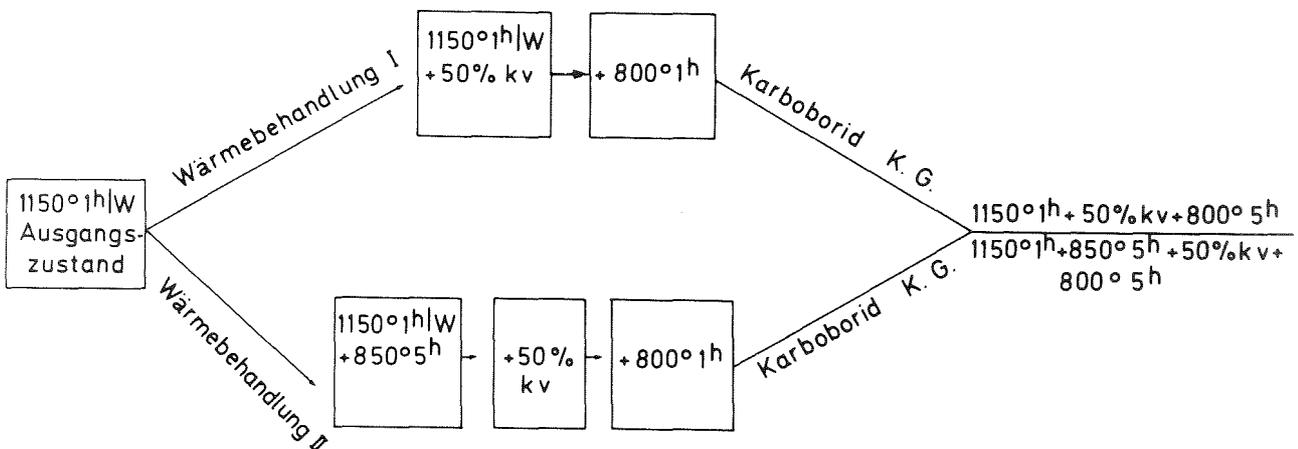
In den abgeschreckten Proben segregiert das Bor bei Auslagerung sehr rasch an den Korngrenzen, wobei sich dort nach kurzer Glühzeit ( $850^{\circ}\text{C}/15'$ ) Karbide bilden. Dagegen zeigen die ofenabgekühlten und angelassenen Proben, daß nach gleicher Glühzeit keine nachweisbare Segregation an den Korngrenzen stattgefunden hat. Nach längerer Glühzeit scheiden sich Karboboride aus (Bild 42).

Um festzustellen, ob beim Auslagern mit zunehmendem Borgehalt die Löslichkeit von Karbiden an den Korngrenzen verändert wird, sind Proben aus unstabilisierten Stählen wärmebehandelt ( $1150^{\circ}\text{C}/1 \text{ h/W}$ ) und bei  $900^{\circ}\text{C}$  bei unterschiedlichen Zeiten ausgelagert worden. Vergleicht man die Bor- und Ausscheidungsverteilung an den Korngrenzen, so stellt man fest, daß bei den unstabilisierten Proben mit 35 ppm Bor die Korngrenzenausscheidung nach 2-stündiger Auslagerung sich aufzulösen beginnt, während bei den unstabilisierten Proben mit 60 ppm Bor die Ausscheidung an den Korngrenzen stabil ist. Erst bei wesentlich längeren Glühzeiten (15 h) setzte die Auflösung der Korngrenzenausscheidungen bei den Proben mit 60 ppm Bor ein. Hingegen zeigte die gleiche Untersuchung an niobstabilisierten Stählen, daß sowohl die 35 ppm als auch die 60 ppm borhaltige Probe nach 15-stündiger Auslagerung keine Veränderung der Korngrenzenausscheidungen aufweist (Bild 43).

Um festzustellen, ob sich die B-Verteilung während der Rekristallisation ändert, wurden Proben der folgenden zwei Wärmebehandlungen einer nachfolgenden Rekristallisation unterworfen:

Das vor der Rekristallisation in Lösung befindliche Bor war gleichmäßig verteilt (Abb. 44 Ausgangszustand). Nach Auslagerung bei  $850^{\circ}\text{C}/5\text{ h}$  erfolgt die zweiphasige Ausscheidung von Bor sowohl an den Korngrenzen als auch im Korn. Die Proben, die der Wärmebehandlung mit und ohne Ausscheidungsglühung unterworfen waren, wurden 50 % kaltgewalzt. Bild 44c zeigt die Borverteilung nach den Wärmebehandlungen. Man erkennt, daß trotz der durch die Verformung hervorgerufenen Kornreckung keine Änderung der Borverteilung an den Korngrenzen erfolgte. Die Proben mit den Wärmebehandlungen I und II wurden bei  $800^{\circ}\text{C}$  einer Rekristallisationsglühung unterworfen. Während der gesamten Rekristallisationsdauer wurde die Änderung der Borverteilung verfolgt.

Wie aus dem Bild 44 zu ersehen ist, erfolgt nach 1-stündiger Rekristallisationsglühung eine Korngrenzensegregation des Bors (Wärmebehandlung I), die bei der Wärmebehandlung II schon vor der Rekristallisationsglühung vorhanden ist. Beide Wärmebehandlungen (I und II) führen demzufolge zu ähnlichen Borverteilungen an den Korngrenzen. In den Bildern 44e und 44f ist das rekristallisierte Gefüge und seine Borverteilung wiedergegeben. Man erkennt, daß die Ausscheidungen an den ursprünglichen Korngrenzen verbleiben. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, daß das Bor sich nicht an den neu gebildeten rekristallisierten Korngrenzen anreichert. Unabhängig davon, ob vor der Rekristallisation Bor gelöst oder in Ausscheidungen vorlag, bewirkte die Rekristallisation keinerlei Änderung der Borverteilung.



## 5. Diskussion der Ergebnisse

### 5.1 Die Löslichkeit von Bor

Die Untersuchung an unstabilisierten und niobstabilisierten Stählen zeigen, daß mit zunehmendem Borgehalt bei gleichem Kohlenstoffgehalt und konstanter Lösungsglüh-temperatur die Zahl der Ausscheidung zunimmt. Es besteht also ein Zusammenhang zwischen der Löslichkeit von Kohlenstoff und dem Borgehalt, und zwar sinkt die Löslichkeit von Kohlenstoff in Gegenwart von Bor (Bild 35). Diese Ergebnisse führen in Übereinstimmung mit Williams[7] und Levintin [66] zum Schluß, daß Bor in Karboboriden gelöst wird und die Stabilität der Karboboride erhöht. Nach Leak [119] ist die Ursache für die abnehmende Kohlenstofflöslichkeit in Gegenwart von Bor darin zu finden, daß Bor eine höhere Lösungsenergie als Kohlenstoff hat ( $C : B = 1,2 : 290$ ).

Eigene Untersuchungen zeigen, daß je nach Auslagerungstemperatur das Bor auf zwei verschiedene Arten vorliegen kann. Bei einer Auslagerungstemperatur zwischen  $650^{\circ}\text{C}$  und  $1000^{\circ}\text{C}$  scheidet sich Bor in Form von Karboboriden aus. Bei Glühung oberhalb  $1050^{\circ}\text{C}$  segregiert das Bor in atomarer Form an den Korngrenzen.

Die Ergebnisse von autoradiographischen Untersuchungen weisen darauf hin, daß sowohl in unstabilisierten als auch in niobstabilisierten Stählen beim Lösungsglühen das Bor nur bei langsamer Abkühlung ( $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) an den Korngrenzen segregiert, während beim Abschrecken in Wasser bzw. Natronlauge keine Segregation zu beobachten ist (Bild 32, 33).

Da die bei geringeren Abkühlungsgeschwindigkeiten beobachtete Anreicherung von Bor nicht auf die Ausscheidung B-haltiger Phasen an den Korngrenzen zurückgeführt werden kann, was auch durch elektronenmikroskopische Untersuchungen bestätigt wurde, muß die B-Segregation während der Abkühlung andere Ursachen haben. Hier sind zunächst zwei Möglich-

keiten in Betracht zu ziehen:

### 1. Gleichgewichtssegregation:

Atome, die die Korngrenzenenergie erniedrigen, müssen an den Korngrenzen segregieren. Dieser Mechanismus wurde zuerst von Gibbs [122] beschrieben und später von McLean [123] sowie von Chan und Hellard [121] erweitert. Die Beziehung, die die Matrixkonzentration  $C_M$  mit der Korngrenzenkonzentration  $C_{KG}$  verknüpft, wird durch folgende Gleichung wiedergegeben: [122]

$$C_{KG} = C_M \cdot \exp\left(\frac{F_a}{KT}\right)$$

$C_{KG}$  = Konzentration des Legierungselementes in der Korngrenze

$C_M$  = Konzentration des Legierungselements in der Matrix

$F_a$  = Wechselwirkungsenergie zwischen einem Atom und der Korngrenze

$T$  = Absolute Temperatur

$K$  = Boltzmann's konstant

Im Fall der Gleichgewichtssegregation wird mit steigender Lösungstemperatur die Konzentration von Fremdatomen an den Korngrenzen abnehmen.

### 2. Ungleichgewichtssegregation

Dieser Mechanismus beruht auf der Bildung und Bewegung der gelösten Atome und Leerstellen während der Abkühlung [124, 125]. Auf Grund großer Wechselwirkungsenergie zwischen gelösten Atomen und Leerstellen werden die Leerstellen fest an die gelösten Atome gebunden und können mit der Diffusionsgeschwindigkeit der Fremdatome bis zu den Korngrenzen wandern. Die Leerstellen heilen an den Korngrenzen aus und hinterlassen die Atome an den Korngrenzen. Die Entstehung der Segregation wird außer durch die Diffusion von Leerstellen und gelösten Atomen auch von deren Konzentration bestimmt. Aus diesem Mechanismus folgt, daß die Konzentration der gelösten Atome an den Korngrenzen mit steigender Temperatur zunimmt.

Die aus eigenen Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse können wie folgt diskutiert werden:

Die Lösungsglühtemperatur beeinflusst die Korngrenzensegregation in der Weise, daß an unstabilisierten Stählen das Konzentrationsverhältnis  $\frac{X_{KG}}{X_K}$  für mittlere Abkühlungsgeschwindigkeiten mit steigender Temperatur abnimmt (Bild 45). Das bedeutet, daß die Menge des segregierten Bors mit steigender Temperatur abnimmt. Diese Beobachtung läßt in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Jandeska [94] sowie von Mortiner [133] auf eine Gleichgewichtssegregation schließen. Gegen eine Gleichgewichtssegregation spricht jedoch die Tatsache, daß Proben, die nach einer Glühung bei 1150°C langsam auf 1050, 1000 und 900°C abgekühlt und anschließend abgeschreckt wurde, keine Segregation aufweisen. Wäre aus Gleichgewichtsgründen bei 1150°C eine Boranreicherung an den Korngrenzen vorhanden, müßte man nach dem Abschrecken auf 1050, 1000 bzw. 900°C Segregation an den Korngrenzen erwarten.

Über den Mechanismus der Segregation läßt sich vorher nichts sagen, ohne andere möglichen Faktoren, z.B. Abkühlungsgeschwindigkeit, in Betracht gezogen zu haben.

Die eigenen Untersuchungen an Proben mit unterschiedlicher Abkühlgeschwindigkeit sowie von mit unterschiedlichen Lösungsglühtemperaturen abgekühlten Proben geben Hinweise darauf, daß die Leerstellen für die Anreicherung des Boratoms an den Korngrenzen eine entscheidende Rolle spielen könnte. Während bei in Wasser abgeschreckten Proben wegen der kürzeren Diffusionszeit keine Segregation möglich ist, zeigt sich bei langsamer Abkühlung durch die Bewegung von Leerstellen eine Korngrenzensegregation. Da die Abschreckgeschwindigkeit wiederum sehr stark von der Probendicke abhängt, findet keine Korngrenzensegregation an wasserabgeschreckten, dünnen Proben statt, während unter gleichen Abkühlbedingungen an dicken Proben eine Boranreicherung auftritt. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Segregation durch Diffusion von Leerstellen bestimmt wird.

Diese Aussage wird dadurch unterstützt, daß Boratome auf Leerstellen eine positive Wechselwirkungsenergie ausüben, d. h. daß Paare von Leerstellen und Boratomen gebildet werden [129]. In einer früheren Arbeit [119] wurde ebenfalls schon die Vermutung geäußert, daß Boratome mit Leerstellen als eingelagerte Mischkristalle vorhanden sind.

Nach dem oben Erörterten kann eine Gleichgewichtssegregation nicht zur Deutung des Befundes herangezogen werden. Die angeführten Sachverhalte weisen eher auf eine Ungleichgewichtssegregation hin. Die folgenden eigenen experimentellen Befunde sprechen für diesen Mechanismus:

- a) Bei konstanter Abkühlungsgeschwindigkeit und konstantem Borgehalt nimmt mit steigender Lösungsglüh-temperatur auf Grund der Erhöhung der Leerstellenkonzentration die Bormenge an den Korngrenzen zu (Bild 45)
- b) Bei konstanter Abkühlgeschwindigkeit und konstanter Lösungsglüh-temperatur verringert sich an niobstabilisierten Stählen mit steigendem Borgehalt die Breite des Segregationsbereichs. Da die Segregation durch Diffusion von Leerstellen-Bor-Paaren entsteht, wird sie durch die Beweglichkeit und Konzentration der gebundenen Leerstellen bestimmt. Daraus wird verständlich, daß bei gleichbleibendem Leerstellenüberschuß durch niedrigen Borgehalt eine schwächere Segregation verursacht wird.
- c) Bei einer Abkühlgeschwindigkeit von  $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$  segregiert das Bor in atomarer Form an den Korngrenzen der neu gebildeten rekristallisierten Körner, während bei gleichen Glühbedingungen nach Wasserabschreckung sich das Bor gleichmäßig in neu gebildeten Körnern verteilt. Würde eine Gleichgewichtssegregation vorliegen, so müßte man an den Korngrenzen der abgeschreckten Proben eine Boranreicherung beobachten (Bild 34).

Zu ähnlichen Ergebnissen wie in dieser Arbeit kommen Williams und Mitarbeiter [93]. Ebenso wird auch in zahlreichen Arbeiten an Fe-P, FeO,Fe-N [130] der Mechanismus einer Ungleichgewichtssegregation bestätigt.

## 5.2 Einfluß von Bor auf das Zeitstandverhalten der Stähle im unbestrahlten Zustand

Die Ergebnisse der Zeitstanduntersuchungen deuten auf eine Verbesserung des Zeitstand- und Kriechverhaltens bei unstabilierten und niobstabilisierten Stählen durch Borzusatz hin (Bild 47). Diese Verbesserung ist darauf zurückzuführen, daß durch die vermehrte Bildung von Ausscheidungen im Korn und an den Korngrenzen die Versetzungen auf ihrem Weg behindert werden.

Die metallographischen Untersuchungen an verformten Zeitstandproben zeigen, daß mit zunehmendem Borgehalt die Neigung zur Bildung von interkristallinen Rissen abnimmt. Ein Grund dafür kann die durch Zusätze von Bor zunehmende Zahl von Ausscheidungen an den Korngrenzen sein, die zu einer Erhöhung der Korngrenzenfestigkeit führt.

In unstabilierten Stählen, in denen die Korngrenzensegregation unabhängig vom Borgehalt (Wärmebehandlung von 1150°C/1 h/Ofen, 50°C/min) erfolgt, wurde während des Kriechens an den Korngrenzen Karboboride vom Typ  $M_{23}(C,B)_6$  ausgeschieden. Ferner wurde festgestellt, daß bei Proben mit 5 ppm Bor an den Korngrenzen wesentlich weniger Ausscheidungen vorhanden waren als bei Proben mit höherem Borgehalt. Für höhere Spannungen wird durch Ausscheidungen an den Korngrenzen die Korngrenzengleitung behindert und somit eine starke Erhöhung der Standzeit und der Duktilität erreicht. Bei niedrigeren Spannungen lösen sich, je nach Höhe des Borgehaltes, die Ausscheidungen an den Korngrenzen auf. Hierdurch kann die Korngrenzengleitung begünstigt werden. Die Folge davon ist die Bildung von interkristallinen Anrissen, die eine Abnahme der Standzeit und Duktilität bewirken.

In ähnlicher Weise konnte bei niobstabilisierten Stählen festgestellt werden, daß das Kriechverhalten wesentlich durch die Korngrenzenausscheidungen beeinflusst wird. Es zeigt sich, daß, unabhängig vom Borgehalt, bei höheren Spannungen interkristalline Anrisse und bei niedrigeren Spannungen transkristalline Anrisse gebildet werden. Diese Veränderungen treten jedoch nicht zwangsläufig ein, sondern sind - wie Untersuchungen erwiesen haben - von den Korngrenzenausscheidungen abhängig.

Diese Feststellung, daß in borhaltigen Proben durch Korngrenzenausscheidungen die Korngrenzengleitung behindert wird, wird auch durch die Untersuchungen von Lagerquist [9] gestützt, denen zufolge die Anteile der Korngrenzengleitung in borfreien Stählen wesentlich höher als in borhaltigen Stählen.

Auf Grund der Ergebnisse autoradiographischer Untersuchung kann die Ursache für die erhöhte Festigkeit der Korngrenzen durch Borzusatz verstanden werden. Mit zunehmendem Borgehalt werden die Ausscheidungen an den Korngrenzen stabilisiert und ihre Auflösung verlangsamt. Die Ausscheidung an den Korngrenzen sind in niobstabilisierten Stählen stabiler als in unstabilierten Stählen. Dies deutet darauf hin, daß in unstabilierten Stählen nicht nur  $M_{23}(C,B)_6$  an den Korngrenzen vorhanden ist, sondern zusätzlich auch Niobkarbid.

Wie eigene Untersuchungen zeigen, werden durch Borzusatz auch die Ausscheidungsvorgänge im Korn beeinflusst. Da größere Mengen von feinverteilten Borkarboboriden an den Versetzungen gebildet werden, wird mit zunehmendem Borgehalt die Zeitstandfestigkeit durch Ausscheidungshärtung verbessert. Diese Verbesserung der Zeitstandfestigkeit wird bewirkt durch eine Verzögerung der Erholung und der Rekristallisationsvorgänge in der Matrix (Bild 48).

Gegenüber den unstabilierten Stählen weisen die niobstabilisierten Stähle eine höhere Zeitstandfestigkeit und eine stark ausge-

prägte Tendenz zu transkristallinen Anrissen auf. Außerdem konnte eine höhere Rekristallisationstemperatur bei niobstabilisierten Stählen festgestellt werden. Dagegen zeigen unstabilisierte Stähle bessere Bruchdehnungs- und Einschnürwerte. Die stärkere Wirkung des Bors auf die Zeitstandfestigkeit von stabilisierten Stählen läßt sich mit den geänderten Karbidausscheidungskvorgängen sowohl an den Korngrenzen als auch im Korn erklären.

Die vorliegenden Untersuchungen an niobstabilisierten Stählen zeigen, daß durch Wärmebehandlung eine Beeinflussung der Borkonzentration an den Korngrenzen und im Korn möglich ist und dadurch das Zeitstandverhalten geändert werden kann. Mit steigender Abkühlungsgeschwindigkeit nimmt die Standzeit zu, wobei die Dehnung abnimmt (Bild 8a). Diese Beobachtung kann dahin gedeutet werden, daß mit steigender Abkühlgeschwindigkeit die Zahl der Karboboride im Korn zunimmt. Die dadurch behinderte Versetzungsbewegung führt zu einer Erhöhung der Standzeit. Durch den erhöhten Kriechwiderstand im Korn werden die Korngrenzen stärker beansprucht und reißen schon bei geringer Verformung auf. Unabhängig von der Abkühlgeschwindigkeit nimmt bei längerer Auslagerung die Borkonzentration an den Korngrenzen zu und führt zu einer Erhöhung der Dehnung und zu einer Abnahme der Standzeit (Bild 8b). Dies kann so erklärt werden, daß dadurch die Festigkeit der Korngrenzen gegenüber der des Kornes erhöht wird.

Aus den vorliegenden Ergebnissen kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß eine besonders hohe Standzeit und Verformbarkeit erreicht werden kann, wenn nach dem Abschrecken die Proben nur kurz bis zum Auftreten der Segregation an den Korngrenzen ausgelagert werden. Die Ursache für dieses bessere Kriechverhalten ist offenbar darin zu suchen, daß sich beim Auslagern gleichmäßig feinverteilte Borausscheidungen bilden, die sowohl die Festigkeit der Korngrenzen als auch der Körner erhöhen und dadurch einen hohen Kriechwiderstand gewährleisten. Diese Vorstellung stimmt mit den Ergebnissen von Henry [20] überein, nach denen die Ausscheidungen an den Korn-

grenzen die Korngrenzengleitung verhindern und dadurch Korngrenzenrisse unterdrückt werden.

Der Einfluß von unterschiedlichen Borgehalten auf die Zeitstandfestigkeit niobstabilisierter Stähle in Abhängigkeit von der Ausgangswärmebehandlung soll im folgenden diskutiert werden. Während sich bei Proben mit geringen Borgehalten (bis 35 ppm) mit zunehmender Abkühlungsgeschwindigkeit eine erheblich verlängerte Standzeit ergibt, ist dies bei Proben mit höheren Borgehalten nicht zu beobachten.

Wie die elektronenmikroskopischen Untersuchungen (Bild 49) zeigen, wird die verhältnismäßig niedrige Zeitstandfestigkeit bei Proben mit höherem Borgehalt nicht durch eine Zusammenballung der Ausscheidung, sondern wahrscheinlich durch eine geringere Übersättigung des Mischkristalles an Kohlenstoff bewirkt. So wird einmal durch Borzusatz die Bildung von Ausscheidungen beschleunigt und die Matrix an Kohlenstoff verarmt, zum anderen ist eine Abnahme der Löslichkeit von den Legierungselementen bei Lösungsglüh-temperatur durch höheren Borzusatz zu beobachten. Das heißt, daß die höher borhaltigen Proben nicht genügend gelöste Legierungselemente, z. B. Kohlenstoff und Bor, enthalten, um einen hohen Kriechwiderstand während der gesamten Beanspruchungszeit aufrecht erhalten zu können.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß bei unstabilierten Stählen die sekundäre Kriechgeschwindigkeit bei mittlerer Abkühlungsgeschwindigkeit (50°C/min) mit steigendem B-Gehalt abnimmt, während sie bei niobstabilisierten Stählen unter sonst gleichen Bedingungen (Wärmebehandlung 1150°C/1 h/Ofen) konstant bleibt.

Fein verteilte interkristalline Ausscheidungen vom Typ  $M_{23}(C,B)_6$  erniedrigen in den borhaltigen, unstabilierten Stählen die sekundäre Kriechgeschwindigkeit. Durch eine höhere Zahl von Sekundärkarbiden wird in borhaltigen Proben die Beweglichkeit der Versetzungen herab-

gesetzt. Dies kann sich sowohl in einer Erhöhung der Verfestigung als auch in der Behinderung der Erholung auswirken, was sich in den k- und n-Werten bemerkbar macht (n-Werte 5 : 100 ppm Bor : : 8 : 9,5, k-Werte 5 : 100 ppm Bor : :  $92 \cdot 10^{-13}$  ;  $9 \cdot 10^{-13}$ ),  $\dot{\epsilon} = k\sigma^n$ .

Bemerkenswert ist hierbei die Tatsache, daß die Spannungsabhängigkeit der sekundären Kriechgeschwindigkeit der niobstabilisierten Stähle von der Wärmebehandlung beeinflusst wird. Obwohl die Zahl der Ausscheidungen mit steigendem Borgehalt zunimmt, zeigen die langsam abgekühlten Proben durch Borzusatz keine Veränderung der sekundären Kriechgeschwindigkeit. Der Einfluß der Menge an Karbidausscheidungen zeigt sich deutlich im Unterschied der Tertiärbereiche der Kriechkurven. Gegenüber dem borfreien Stahl wird der Tertiärbereich der Kriechkurven von Proben mit Borzusatz verlängert.

Mit zunehmender Abkühlungsgeschwindigkeit nimmt die Ausscheidungsgröße ab, während ihre Zahl zunimmt. Da sich die Verformungsgeschwindigkeit proportional zum Quadrat aus dem mittleren Abstand der Karbide und umgekehrt proportional zum mittleren Durchmesser verhält [134], nimmt die Kriechgeschwindigkeit mit steigender Abkühlungsgeschwindigkeit ab.

### 5.3 Einfluß von Bor auf das Zeitstandverhalten der Stähle im bestrahlten Zustand

Bei allen untersuchten Stählen, unabhängig vom Borgehalt, erfolgte der Bruch bestrahlter Proben interkristallin. Risse in bestrahlten Proben entstehen eher und wachsen schneller als in unbestrahlten.

Wenn Bor in Form von Ausscheidungen oder als atomares Segregat an den Korngrenzen vorliegt, führt, wie autoradiographische Untersuchungen zeigten, die Kernumwandlung von Bor zu einer Heliumanreicherung im Korngrenzbereich. Die Heliumatome erleiden infolge des Rückstoßes eine Verlagerung bis zu 2  $\mu\text{m}$  (Bild 46). Es wird vermutet, daß auch das im Korninnern gebildete Helium während des

nachfolgenden Glühens zu den Korngrenzen wandert [126]. Auf Grund seiner niedrigen Löslichkeit scheidet sich Helium an Stellen höherer Versetzungsdichte bzw. an den Korngrenzen in Form von Blasen aus.

Wie früher erwähnt wurde, ist das Bor in niobstabilisierten Stählen (Wärmebehandlung 1150<sup>o</sup>C/1 h/Ofen, 50<sup>o</sup>C/min) vor der Bestrahlung gleichmäßig verteilt, während es in unstabilisierten Stählen an den Korngrenzen segregiert. Demzufolge ist die Anreicherung von Bor an den Korngrenzen bei unstabilisierten Stählen höher als bei stabilisierten Stählen. Bei 650<sup>o</sup>C und 750<sup>o</sup>C macht sich diese Boranreicherung im Duktilitätsverhalten an Zugproben bemerkbar (Bild 50). Während in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Böhm [35] sowie Harries [42, 43] in unstabilisierten Stählen die Duktilität im Zugversuch keine Abhängigkeit vom Borgehalt zeigt, ist bei stabilisierten Stählen eine geringfügige Abhängigkeit vom Borgehalt vorhanden.

Eine deutliche Abnahme der Duktilität zeigen auch die Zeitstandsversuche nach der Bestrahlung. Die Versprödung ist, wie man durch Vergleich mit Ergebnissen von Böhm und Mitarbeitern erkennen kann [38], bei einem Heliumgehalt oberhalb einiger ppm fast nicht mehr vom He-Gehalt abhängig. Der Einfluß von Bor auf die Versprödung von unstabilisierten und stabilisierten Stählen ist unterschiedlich. Während bei den niobstabilisierten Stählen erst die Versprödung bei 60 ppm vom Borgehalt unabhängig ist, zeigt sich dieses Verhalten bei den unstabilisierten Stählen bereits ab 35 ppm. In Übereinstimmung mit zahlreichen Untersuchungen [38, 50, 127] nimmt auch hier mit abnehmender Verformungsgeschwindigkeit die Versprödung zu.

Obwohl durch das Bor nach der Bestrahlung bei 75<sup>o</sup>C keine Änderung der Zugfestigkeit im Temperaturbereich von 650<sup>o</sup>C bis 750<sup>o</sup>C beobachtet wird, erhöht sich die Streckgrenze (Bild 51). Da Helium, wie frühere Untersuchungen zeigen [38], nicht zur Erhöhung der Streckgrenze beiträgt, ist die Erhöhung der Streckgrenze auf andere Bestrahlungsdefekte zurückzuführen (Hohlräume oder Versetzungsringe).

Zeitstandversuche zeigen eindeutig, daß nach der Bestrahlung die standzeiterhöhende Wirkung des Bors erhalten bleibt. Bei dem niedrigsten Borgehalt und bei gleicher Spannung ist der Unterschied in den Standzeiten zwischen bestrahlten und unbestrahlten Stählen am größten. Mit zunehmendem Borgehalt nimmt dieser Unterschied ab (Bild 9). Wie Untersuchungen von Pfeil und Harries [32] zeigten, ist mit Helium eine Herabsetzung der Duktilität verbunden, hingegen bewirkt das  $B^{11}$ -Isotop eine Erhöhung der Standzeit [30]. Mit steigendem Borgehalt dürfte, ähnlich wie im unbestrahlten Zustand, auch bei den bestrahlten Proben die Zahl der Ausscheidungen, die sich an den Versetzungen anlagern, zunehmen. Diese Ausscheidungen bewirken einen Anstieg der Festigkeit. Sowohl im unbestrahlten als auch im bestrahlten Zustand wirken sich geringere Borzusätze stärker bei niobstabilisierten Stählen als bei unstabilierten auf die Zeitstandfestigkeit aus.

#### 5.4 Der Einfluß von Bor auf das Ausscheidungsverhalten

Autoradiographische und elektronenmikroskopische Untersuchungen an verformten und unverformten Proben zeigen, daß mit steigendem Borgehalt die Zahl der Ausscheidungen sowohl an den Korngrenzen als auch im Korn bei Auslagerung zunimmt. Die Wachstumsgeschwindigkeit dieser Ausscheidungen nimmt hingegen mit steigender B-Konzentration ab. Die Kriechverformung ändert zwar den Ausscheidungsmechanismus nicht, beschleunigt aber die Ausscheidungsgeschwindigkeit. Ein Einfluß der Verformung auf die Ausscheidung an den Korngrenzen kann also nicht festgestellt werden.

Gefügeuntersuchungen ergeben im Einklang mit Ergebnissen von Henry [20], daß in allen untersuchten Stählen die Bildung von Ausscheidungen unabhängig von der Abkühlgeschwindigkeit bevorzugt an Versetzungen erfolgt. Ferner wurde festgestellt, daß der Ort der Keimbildung vom Borgehalt nicht beeinflusst wird.

In der Literatur wurde wiederholt die Meinung vertreten [3, 4, 5], daß sich Bor an den Korngrenzen anreichert und damit die Korngrenzendiffusion verringert. Dies führt zu einer Verzögerung der Ausscheidung an den Korngrenzen und zu einer Beschleunigung der Ausscheidung im Korn. Das widerspricht den eigenen Untersuchungsergebnissen: Bei unstabilisierten Stählen im Ausgangszustand (Wärmebehandlung 1150°C/1 h/ Ofen, 50°C/min) segregiert das Bor an den Korngrenzen bereits vor der Verformung bzw. Auslagerung. Danach erfolgt die Ausscheidung im Korn sowie an den Korngrenzen umso schneller, je höher der Borgehalt ist. Würde das Bor die Korngrenzendiffusion erniedrigen, müßte mit steigendem Borgehalt die Ausscheidungsgeschwindigkeit an der Korngrenze verringert werden. Infolgedessen kann die von Bungardt [4] und Gerlach [5] beobachtete Verzögerung der Ausscheidung an den Korngrenzen nicht durch eine Erniedrigung der Korngrenzendiffusion verursacht werden. Diese Aussage steht in Übereinstimmung mit der Untersuchung von Henry [20], nach der die Korngrenzendiffusion nicht durch Boratome beeinflusst wird.

Die eigenen Ergebnisse der Gefügeuntersuchung an ausgelagerten und verformten Proben zeigen, daß Art, Zahl, Größe und Geschwindigkeit der Ausscheidung an den Korngrenzen von der Wärmebehandlung - besonders von der Abkühlgeschwindigkeit - bestimmt werden. Die Ursache dieses Ausscheidungsverhaltens ist auf unterschiedliche Borverteilung zurückzuführen und kann auf folgende Weise erklärt werden:

Je größer die Abkühlgeschwindigkeit, um so stärker ist die Übersättigung des Mischkristalls. Infolge des hohen Übersättigungsgrades segregiert das Bor der schnell abgekühlten Proben beim Anlassen an den Korngrenzen. Hingegen liegt das Bor bei langsam abgekühlten und nicht angelassenen Proben hauptsächlich heterogen (Karboboride) vor; d. h. der Mischkristall ist nur wenig mit Bor übersättigt. Eine Boranreicherung an den Korngrenzen kann aber nur dann erfolgen, wenn die vorhandenen B-haltigen Ausscheidungen aufgelöst werden. Diese Feststellung wird auch durch die Untersuchungen von Williams [7] bestätigt.

Außer der Abkühlgeschwindigkeit erhöht auch eine Zunahme des Bor-  
gehaltes den Übersättigungsgrad. Infolge des erhöhten Übersätti-  
gungsgrades tritt mit steigendem Borgehalt eine Beschleunigung der  
Segregation an den Korngrenzen auf. Eine Zunahme der Borkonzentration  
an den Korngrenzen bewirkt zweierlei: erstens erhöht sie die Zahl  
der Ausscheidungen, zweitens verfeinert sie die Ausscheidungsgröße  
(Bild 52).

Ähnlich wie an den Korngrenzen wird auch die Ausscheidungszahl im  
Korn durch Borverteilung beeinflusst. Je höher der Übersättigungs-  
grad ist, desto feiner und zahlreicher sind die Ausscheidungen. In-  
folgedessen zeigen die Proben mit höheren Borgehalten zahlreichere  
feine Ausscheidungen.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen in Übereinstimmung mit zahlrei-  
chen Untersuchungen [7, 9, 16, 82], daß bei gleichzeitiger Anwesen-  
heit von Bor und Kohlenstoff sich Karboborid der Art  $M_{23}(C,B)_6$  aus-  
scheidet, dessen Gitterkonstante durch Borzusatz unverändert bleibt.  
Da die Borverteilung im Korn der Ausscheidungsverteilung entspricht,  
liegt es nahe, daß das Bor in Niobkarbid gelöst vorliegt. Die An-  
nahme wird auch von Lanskaya [83] unterstützt.

Die Tatsache, daß Bor in unstabilisierten und niobstabilisierten  
Stählen Ausscheidungsvorgänge beschleunigt, spricht dafür, daß auch  
die Keimbildung beschleunigt wird. Die Begünstigung der Keimbildung  
durch Borzusatz läßt sich bei gegebener Temperatur durch die Erniedri-  
gung der Grenzflächenenergie zwischen Borausscheidung und Matrix oder  
durch die Erniedrigung der Keimbildungsarbeit erklären. Dies ist  
im Diagramm 53 schematisch dargestellt.

An unverformten und verformten Proben, die ausgelagert waren, wurde  
festgestellt, daß die Borkonzentration an den Korngrenzen weder durch  
Verformung noch durch lange Auslagerung verändert wird. Eine Abnahme  
der Borkonzentration an den Korngrenzen kann nur stattfinden, wenn

neue Ausscheidungen gebildet werden, in denen das Bor nicht gelöst wird. So zeigt der zeitliche Ablauf der Korngrenzensegregation und der Ausscheidung an unstabilisierten Stählen mit steigender Anlaßtemperatur bzw.-zeit eine Abnahme der Borkonzentration bzw. der Ausscheidungen entlang den Korngrenzen. Dieser Befund hängt mit der Auflösung der Karboboride der Art  $M_{23}(C,B)_6$  an den Korngrenzen und der Bildung der  $\sigma$ -Phase zusammen. Keine Segregation an den Korngrenzen nach der Auflösung der Karboboride kann dadurch erklärt werden, daß Bor ähnlich wie Kohlenstoff in der  $\sigma$ -Phase nicht löslich ist. Dies wurde auch durch die Untersuchung von Williams und Mitarbeitern bestätigt [7]. In Übereinstimmung mit Singhal [128] sowie mit zahlreichen Arbeiten [72, 131, 135] kann gezeigt werden, daß die Bildung der  $\sigma$ -Phase durch Verformung beschleunigt wird.

Der Zerfall des übersättigten austenitischen Mischkristalls beginnt bei unstabilisierten und stabilisierten Stählen mit der Ausscheidung von Chromkarbid an den Korngrenzen. Um die Ausscheidungen der Korngrenzen zu bilden, werden gelöste Legierungsatome, z.B. Chrom, Kohlenstoff und Bor den korngrenzennahen Bereichen entzogen. Diese Verarmung führt in unstabilisierten Stählen zur Bildung einer ausscheidungsfreien Zone an den Korngrenzen (Bild 54). Bei niobstabilisierten Stählen werden solche Zonen nicht beobachtet. Dieses unterschiedliche Verhalten kann durch die unterschiedliche Art der Ausscheidungen im Korn, nämlich  $M_{23}(C,B)_6$  in unstabilisierten und  $Nb(C,B)$  in niobstabilisierten Stählen erklärt werden. Möglicherweise erfolgt in unstabilisierten Stählen die Ausscheidung im Korn so schnell, daß die Geschwindigkeit, mit der Chrom und Kohlenstoff zu den Korngrenzen diffundieren, nicht ausreicht, um die hierbei entstehende Verarmung der Korngrenzenumgebung an diesen Elementen auszugleichen. Da bei niobstabilisierten Stählen die Ausscheidung später eintritt, ist in diesem Fall ein Konzentrationsausgleich entlang der Korngrenzen möglich.

Die verringerte Ausscheidungsgeschwindigkeit der Niobkarbide gegenüber Chromkarbid-Ausscheidungen kann dadurch erklärt werden, daß der Niobanteil gegenüber dem Chromanteil sehr klein ist und außerdem die Diffusionsgeschwindigkeit von Niob infolge des größeren Atomradius geringer ist. Darüber hinaus sind niobstabilisierte Stähle weniger übersättigt an Kohlenstoff als unstabilisierte Stähle (Lösungsglüh-temperatur).

Eine andere Möglichkeit zur Deutung der ausscheidungsfreien Zonen an den Korngrenzen wären Leerstellen oder Leerstellen-Cluster [12]. Dieser Mechanismus wird dadurch erklärt, daß die Leerstellen, die als Keime für Ausscheidungen wirken könnten, an den Korngrenzen ausheilen. Infolgedessen verarmt die Korngrenze an Leerstellen, und es werden keine Ausscheidungen gebildet.

Die folgenden Untersuchungen zeigen, daß die ausscheidungsfreien Zonen an den Korngrenzen nicht durch den Mechanismus der Leerstellenverarmung erklärt werden können, sondern daß sie dadurch entstehen, daß die Legierungselemente an den Korngrenzen entzogen werden.

1. Unterschiedliche Lösungsglüh-temperaturen sowie verschiedene Auslagerungstemperaturen verursachen an unstabilisierten Stählen keine Änderung in der Breite der ausscheidungsamen Zonen. Wie die Untersuchungen von Embury [132] an Aluminiumlegierungen zeigen, hätte im Fall einer erhöhten Lösungsglüh-temperatur die Breite der ausscheidungsfreien Zone schmaler sein müssen, weil mit steigender Temperatur die Zahl der Leerstellen zunimmt.
2. Autoradiographische Untersuchungen an den oben genannten Proben zeigen, daß sich das Bor in der Nähe der Korngrenzen ähnlich verteilt wie die Ausscheidung. Könnte also diese ausscheidungsfreie Zone durch den Mechanismus der Leerstellenverarmung erklärt werden, müßte das Bor neben den Korngrenzen nur in atomarer Form und nicht als Ausscheidung vorliegen.

3. Die niobstabilisierten Stähle dagegen zeigen unter den oben genannten Bedingungen keine ausscheidungsfreien Zonen an den Korngrenzen. Auch diese Tatsache spricht gegen den Mechanismus der Leerstellenverarmung.

#### 5.5 Einfluß von Bor auf Rekristallisationsverhalten

Es wurde in den vorliegenden Untersuchungen nachgewiesen, daß der Rekristallisationsbeginn durch Borzusatz sowohl bei unstabilisierten als auch bei stabilisierten Stählen verzögert. Mit steigendem Borgehalt wird die Ausscheidungsgeschwindigkeit beschleunigt und dadurch der Rekristallisationsablauf verlangsamt bzw. die Rekristallisationstemperatur erhöht. Proben, die vor der Verformung ausgelagert wurden, zeigen nach dem Rekristallisationsglühen sowohl das gleiche Gefüge als auch ähnliche Härtewerte, wie Proben ohne Auslagerung vor Verformung. Daraus kann man schließen, daß Bor, unabhängig davon, ob es einphasig oder zweiphasig vorliegt, die gleiche verzögernde Wirkung auf Rekristallisationsabläufe ausübt. Die bereits vor oder während der Rekristallisation vorliegenden Ausscheidungen behindern die Umordnung der Versetzungen an der Rekristallisationsfront.

Diese Beobachtung, daß die Ausscheidung von Bor die Rekristallisation verzögert, deckt sich mit den Ergebnissen ähnlicher Versuche, die an einer Nimonic-Legierung durchgeführt wurden [115].

Versuche an kaltverformten Proben, die durch Auslagerung vor der Verformung Ausscheidungen an den Korngrenzen aufwiesen, zeigten, daß diese Ausscheidungen während der primären Rekristallisation erhalten blieben. Gleiches Verhalten wiesen verformte Proben auf, die keinem Ausscheidungsglühen unterworfen worden waren. Außerdem zeigt sich, daß Bor nicht an neugebildeten, rekristallisierten Korngrenzen segregiert. Dies läßt den Schluß zu, daß während der primären Rekristallisation die borhaltigen Ausscheidungen an den Korngrenzen nicht umgeordnet werden.

## Zusammenfassung

Es wurde der Einfluß des Bors im Konzentrationsbereich von 5 ppm bis 100 ppm auf das Zeitstandverhalten hochwärmefester austenitischer unstabiler und niobstabilisierter Stähle im unbestrahlten und bestrahlten Zustand untersucht. Um Aufschlüsse über die Wirkungsweise des Bors auf das Kriechverhalten zu gewinnen, wurden die Parameter Löslichkeit, Segregation, Ausscheidung, Borverteilung und Rekristallisation betrachtet.

Die Untersuchung des Kriechverhaltens bei 650°C und 750°C im unbestrahlten Zustand zeigt, daß Borzusätze sowohl die Kriechfestigkeit als auch die Duktilität verbessern. Das Ausmaß dieser Verbesserung hängt außer vom Borgehalt auch von der Ausgangswärmebehandlung und insbesondere von der Abkühlgeschwindigkeit nach der Homogenisierung ab. Das Kriechverhalten von Proben mit dem niedrigsten Borgehalt wird nur geringfügig durch eine Wärmebehandlung beeinflusst. Die unstabilierten Stähle erhalten durch Borzusatz bei höheren Spannungen günstigere Kriech-eigenschaften als niobstabilisierte Stähle. Die Wirkung des Bors geht an unstabilierten Stählen im Laufe der Standzeit allmählich verloren, während sie sich bei niobstabilisierten Stählen verstärkt.

Die Ergebnisse lassen erkennen, daß die Ausgangsbolverteilung eine entscheidende Rolle für die Zahl, Größe, Verteilung und Art der Ausscheidungen im Korn und an den Korngrenzen spielt. Die Bildung von Ausscheidungen und die Anreicherung des Bors an den Korngrenzen während der Anlaßbehandlung zwischen 650°C und 950°C hängt sowohl von der Höhe der Lösungsglüh-temperatur als auch von der Abkühlgeschwindigkeit ab. Mit steigender Abkühlgeschwindigkeit wird die Borverteilung gleichmäßiger, und die Ausscheidungszahl bei Auslagerung nimmt zu. Die Borverteilung an den Korngrenzen wird nicht durch Verformung beeinflusst. Bei der Auslagerung der wasserabgeschreckten Proben segregiert das Bor zuerst an den Korngrenzen. Dort bilden sich bei längerer Auslagerung kugelförmige Karboboride. Auch die Proben, bei denen schon eine Borsegregation an den Korngrenzen im Ausgangs-

zustand vorliegt, zeigen bei Auslagerung kugelförmige Ausscheidungen. Dagegen bewirkt eine langsame Abkühlgeschwindigkeit mit nachfolgender Auslagerung ein verzögertes, aber gleichzeitiges Auftreten von Ausscheidungen und Segregationen.

Bor beschleunigt vor allem die Ausscheidung der  $M_{23}C_6$ - und NbC-Karbid. Die Ursache der Beschleunigung der Ausscheidung könnte in der Verringerung der Kohlenstofflöslichkeit durch Bor bei der Lösungsglüh-temperatur und in der gleichzeitigen Verminderung der Grenzflächenenergie zwischen Ausscheidung und Matrix bestehen. Ein Borzusatz erhöht die Ausscheidungszahl und vermindert gleichzeitig ihr Wachstum. Allerdings wird die Bildung der  $\sigma$ -Phase durch Borzusatz verzögert.

Die Borsegregation an den Korngrenzen der untersuchten Stähle hängt von der Lösungsglüh-temperatur, dem Borgehalt, der Abkühlgeschwindigkeit und der Zusammensetzung der Legierung ab. Die Boranreicherung an den Korngrenzen nimmt nach einer Lösungsglühung mit abnehmender Abkühlgeschwindigkeit zu, wobei stabilisierte Stähle in geringerem Maße als unstabilisierte zur Boranreicherung neigen. Dies deutet darauf hin, daß es sich bei der Boranreicherung nicht um eine Gleichgewichtssegregation handelt, sondern daß sie auf die Ausscheidung von Leerstellen an den Korngrenzen und die dadurch bewirkte Diffusion von Leerstellen-Boratom-Paaren an die Korngrenzen zurückzuführen ist.

Durch geringe Borzusätze wird sowohl bei isothermem als auch isochro-nem Glühen der Rekristallisationsbeginn im unstabilisierten und sta-bilisierten Stählen verzögert. Die hemmende Wirkung auf die Rekristal-lisation nimmt mit steigendem Borgehalt zu, jedoch in unstabilisierten Stählen in geringerem Maße als in stabilisierten. Das Bor hat die gleiche verzögernde Wirkung auf die Rekristallisationsabläufe, ob es homogen oder heterogen vor der Verformung vorliegt.

Bei Zeitstandversuchen des oben genannten Materials bei  $650^{\circ}\text{C}$  nach der Bestrahlung zeigt sich eine deutliche Erniedrigung der Stand-zeit und eine drastische Abnahme der Dehnung, jedoch bleibt die Wir-

kung des Bors auf die Standzeiterhöhung im bestrahlten Zustand ähnlich wie bei unbestrahltem Material erhalten. Während in unbestrahltem Zustand die Reißart vom Borgehalt und von der Spannung abhängig ist, zeigen sich im bestrahlten Material unabhängig von Spannung und Borgehalt interkristalline Risse. Von einem bestimmten Borgehalt an beeinflusst das Bor die Duktilität nicht mehr zusätzlich.

Im Zugversuch bei 650°C und 750°C an bestrahlten Proben hat sich gezeigt, daß die Zugfestigkeit und Duktilität unabhängig vom Borgehalt unverändert bleibt, während die Streckgrenze erwartungsgemäß zunimmt.

## 7. Literaturverzeichnis

- [ 1] BUNGARDT, K.  
Arch. Eisenhüttenwesen 28 (1957) S. 287.
- [ 2] BUNGARDT, K. und A. VON STEINEN  
DEW-Techn.-Ber. 1 (1961) S. 138.
- [ 3] BUNGARDT, K. und G. LENNARTZ.  
Arch. Eisenhüttenwesen 34 (1963) S. 531.
- [ 4] GERLACH, H., E. SCHMIDTMANN.  
Arch. Eisenhüttenwesen 40 (1969), S. 139.
- [ 5] CRUSSARD, C., J. PLATEAU, G. HENRY.  
Joint International Conference on Creep, ASTM,  
New York 1 (1963) S. 91.
- [ 6] HULL, F.C. und R. STICKLER.  
Joint International Conference on Creep, ASTM,  
New York 1 (1963) S. 49-63.
- [ 7] WILLIAMS, T.M., D.R. HARRIES and J. FURNIVAL  
J. of the Iron and Steel Institute 210 (1972) S. 351.
- [ 8] MERCIER, A.R. LEVEQUE und G. REMY.  
Revue Metallurgie 64 (1967), S. 1085.
- [ 9] LAGERQUIST, M. und R. LAGNEBORG.  
Scandinavian J. Of Metallurgy 1 (1972), S. 81.
- [10] HENRY, G., J. PLATEAU.  
Mem.Sci. Rev. Metallurg. 58 (1961) S. 793.
- [11] MERCIER, A., und J. HOCHMANN.  
Rev. Metallurg 59 (1962), S. 651.
- [12] STONE, P.G.  
Hightemperature properties of Steel, Iron Steel. Institute,  
London 1967, Pub. 97. S. 505.
- [13] MERCIER, A., und J. HOCHMANN  
Revue de Métallurgie 60 (1963), S. 477; 59 (1962), S. 651.
- [14] KAWABE, Y., R. NAKAGAWA und J. MUKOYAMA,  
Tetsu to Hagane 54 (1968), S. 48.
- [15] RICHARDS, E.G. und P.L. TWIGG.  
XIe Colloque de Métallurgie, Centre d'Etudes Nuclearies,  
Saclay, Juni (1967), S. 98.

- [16] SHINODA, T. R. TANKA, J. SHII, T. MICONINO und K. KINOSHITA.  
Tetsu to hagane, 56 (1970), S. 75.
- [17] YOSHIDA, H. K. KOINE und R. YODA.  
Trans. Iron Steel Inst. Japan, (1970), S. 241.
- [18] KEOWN, S.R.  
Scandinavian J. of Metallurgy 2. (1973). S. 59.
- [19] TAGA, H. und A. YOSHIKAWA.  
ISI of Japan, Proc. Int. Conf. on Science and Techn. of Iron  
and Steel, Tokyo 7-11, Sept. 1970.
- [20] HENRY, PHILIBERT, J.  
Mem. Scient. Rev. Metallurg. 67 (1970), S. 233.
- [21] BRUYERS, R. G. HENRY, B. THOMAS, R. TEXIER.  
VDEH, Düsseldorf. Internationale Tagung, Düsseldorf, 3-5 Mai, 1972.
- [22] ZITTER, H., H. WEINGERL und F. MATZER.  
Radex-Rundschau 5 (1966), S. 304.
- [23] SALVAGGI, J. und L.A. YERKOVICH.  
Transactions of American Society for Metals Vol. 49 (1957),  
S. 767.
- [24] HENRY, G. A. MERCIER, J. PLATEAU und J. HOCHMANN.  
Rev. Métallurg 60 (1963), S. 1221.
- [25] GOODELL, P.G. CULLEN, T.M. und FREEMAN, T.W. Trans. ASME SER, D.J.  
basic Eng. 89 (1967), S. 517
- [26] BÖHM, H., W. DIENST und H. HAUCH.  
Z. Metallkunde 5 (1966), S. 352.
- [27] HARRIES, D.R.  
J. Brit Nucl. Eng. Soc. 51 (1966), S. 74.
- [28] MOTEFF, J. F.C. ROBERTSHAW und F.D. KINGSBURY,  
J. of Nuclear Materials 17 (1965) S. 245.
- [29] BARNES, R.S., NATURE 206 (1965), S. 1307.
- [30] REIF, K.H.  
J. of Nuclear Materials 33 (1969), S. 129.
- [31] MARTIN, W.R., J.R. Weir und R.E. Medonald, NATURE 208 (1965),  
S. 73.
- [32] PFEIL, P.C.L. und D.R. HARRIES,  
ASTM Spec. Techn. publ.Nr. 380 (1965), S. 202.

- [33] MARTIN, W.R. und J.R. WEIR.  
ASTM, Spec. Techn. publ. Nr. 380 (1965), S. 251
- [34] PFEIL, P.C.L. BARTON, P.J. UKAEA Report AERE-R 5027 (1965).
- [35] BÖHM, H., H. HAUCK, G. HESS.  
J. Nuclear Materials 24 (1967), S. 188.
- [36] BÖHM, H.W. DIENST und H.J. HAUCH.  
J. Nuclear Materials 19 (1966), S. 59.
- [37] BÖHM, H., H. HAUCK und G. HESS  
J. Nuclear Materials 33 (1969), S. 347.
- [38] BÖHM, H., C. Wassilew.  
European Conference on irradiation behaviour of fuel cladding  
and core Component materials, Karlsruhe 3-5 Dec. 1974, S. 159.
- [39] BÖHM, H., W. DINEST, H.J. HAUCK und H.J. LAUE, J. Nucl. Mat. 18  
(1966), S. 337.
- [40] WEIR, J.R. und KING, R.T. Transactions American Nuclear  
Society 10 (1967), S. 130.
- [41] MARTIN, W.R. und J.R. WEIR, The effects of radiation on struc-  
tural metals, ASTM, STP 426 (1967), S. 450
- [42] HARRIES, D.R. und A.C. ROBERTS.  
The effects of radiation on structural metals ASTM, STP 426 (1967),  
S. 21.
- [43] HARRIES, D.R. A.C. ROBERTS, G.J. ROGERS, J.D.H. HUGES und  
M.A.P. DEWEY. Proceedings of a symposium Vienna 2-6 juni 1969,  
S. 237.
- [44] HELLSTRAND, E., R. LAGNEBORG, P. LINDHAGEN, R. WESTIN und  
G. ÖSTBERG. J. of Nuclear Materials 48 (1973). S. 1.
- [45] BÖHM, H.  
Arch. Eisenhüttenwesen 45 (1974), S. 821.
- [46] MOTEFF, J. A.J. LOVELL, F.D. KINGSBURG und J.P. SMITH.  
ASTM special technical publication No. 426 (1967) S. 670
- [47] WOODFORD, D.A., A.J.P. SMITH and J. MOTEFF, J. of Iron  
and Steel Inst. 207 (1969), S. 70.
- [48] MOTEFF, J. F.D. KINGSBURG und A. LOVELT, Nature 202 (1964),  
S. 997.
- [49] REIF, K.H.  
Hüllwerkstoffe für schnelle Brutreaktoren, KFK 955,  
Karlsruhe (1969), S. 223.

- [50] ELEN, J.D. W. VON WITZENBURG, M.I DE VRIES und A. GELAS,  
Conference on irradiation embrittlement and Creep in fuel  
cladding and core components, London, Vkg Nov. 1972, S. 155.
- [51] GERLACH, H. und R.H. KAUTZ,  
Stahl und Eisen 88 (1968), S. 142.
- [52] NICHOLSON, M.E.  
J. Metals, 1954, S. 185.
- [53] BUSHBY, P.E., M.E. WARGA und C. WELLS.  
Trans. AIME, 197 (1953) S. 1463.
- [54] McBRIDE, C.C., J.W. SPRIETNAK und R. SPEISER, Trans. ASM 46  
(1954), S. 499.
- [55] GOLDSMIDT, H.J.  
J. Iron and Steel Institute 209 (1971), S. 900.
- [56] HAYASHI, Y. und T. SAGINO.  
Acta Met. 18 (1970), S. 693, Script Met. 5 (197), S. 25.
- [57] LUCCI, A. and G. VENTURELLO.  
Scripta Metallurgica 5 (1971), S. 17.
- [58] LUCCI, A. G. DELLA GATTA und G. VENTURELLO.  
Met. Sci.,3 (1969), S. 14.
- [59] HUME-ROTHERY W.  
"The structure of alloys of iron" Pergamon Press, Oxford, 1966,  
S. 86.
- [60] HAIGUTI, R.R. und G. KAMOSHITA.  
J. Phys. Soc. Japan 9, 646 (1954).
- [61] THOMAS, W.R. and C. LEAK.  
NATURE 29 (1955), S. 176.
- [62] TRAVADZE, F.N., I.A. BAIRAONSHIVILI and S. Sh. METREVELI.  
Internal Friction in Metals and Alloys. Moscow (1966).
- [63] STROCCHI, P.M., B.A. MELANDRIE und A. TAMBA, NUOVO Cim, 51B  
(1967), S. 1.
- [64] SHEVELEV, A.K.  
Dokl. Akad. NAUK, SSSR 123 (1958), S. 453.
- [65] HAYASHI, Y. and T. SUGENO.  
J. Phys. Soc. Japan, 19 (1964), S. 1251.
- [66] LEVINTIN, V.V.  
Fiz. metal,metalloved 10 (1960), S. 130.

- [67] HENRY, G.; B. THOMAS, R. TIXIER.  
Commission des Etudes Métallurgiques, "Siderurgie Fine"  
JL/HG - Serv. 527 - SF 73-18. IRSID, France.
- [68] DEIGTON, M.  
J. Iron and Steel Inst. 205 (1967), S. 535.
- [69] ADAMSON, J.P. und J.W. MARTIN,  
Acta Metallurgica 19 (1971), S. 1015.
- [70] WESTGREN, A., J. IRON Steel. Inst. 1928, S. 386.
- [71] CLASS, I. H. GERLACH, R.H. KAUTZ.  
Neue Hütte 2 (1967), S. 102.
- [72] BLENKINSOP, P.A. und J. NUTTING.  
J. Iron and Steel Inst. 205 (1967), S. 953.
- [73] BUNGARDT, K., G. LENNARTZ, und K. WETZLAR.  
Archiv Eisenhüttenwesen 30 (1959), S. 429.
- [74] BUNGARDT, K., G. LENNARTZ,  
Archiv für Eisenhüttenwesen 30 (1959), S. 23.
- [75] BUNGARDT, K. und LENNARTZ.  
Archiv Eisenhüttenwesen 6 (1958), S. 359.
- [76] KOCH, W., A. SCHADER, A. KRISCH und H. RODE.  
Stahl und Eisen 78 (1978) 1251.
- [77] HINRICH, M. W. RUTTMANN, H.R. KAUTZ., H. GERLACH, VGB-Mitt.  
Heft 93 Dez. 1964, S. 394.
- [78] POMEY, G.  
Trans. AIME 218 (1960), S. 310.
- [79] CLARK, C.C., J.R. MICHALISIN und K.G. CARRALL, J. Met. 9 (1957), S.1210.
- [80] KANEKO, H.T. NISHIZAWA und A. CHIBA.  
J. Inst. Met.(Japan) 30 (1966), S. 157.
- [81] LUCCO BORLERA M. und G. PRADELLI,  
La metallurgia italiano no. 3 (1971), S. 107.
- [82] STADELMAIER, H.H.  
Metal 5 (1963), S. 412.
- [83] LANSKAYA, K.A. N.I. KAMENSKAYA, G.A. FAIVELRICH und N.I. BUTNEVA.  
TERMICHEKAYA Obrabotna  
Metallov, 10 (1972), S. 43-45.
- [84] LEVINTIN, V.V.  
Fiz. metal,metalloved 10 (1960), S. 294.

- [ 85] BOKSTEIN, S.Z., S.T. KISHKIN und L.M. MOROZ. Intern. Conf. Radioisotopes Vneso, Paris (1957), Memoire RIC 193.
- [ 86] WILLIAM, T.M. TALK, J. Iron Steel Ins. 210 (1972), S. 876.
- [ 87] BÖHM, H., Hüllwerkstoffe für schnelle Brutreaktoren, KFK 985, Karlsruhe.
- [ 88] Williams, J.M.  
Metal Science journal 6 (1972), S. 68.
- [ 89] BRANDIS, H., E. HORN  
DEW-Technische Berichte 9 (1969), S.213
- [ 90] UENO, M. and T. INOUE. Trans. Iron Steel Inst. (Japan) 13 (1973) S. 210.
- [ 91] GRANGE, R.A. and J.B. MITCHELL.  
Trans. ASM 53 (1961), S. 157.
- [ 92] GOLDHOFF, R.M. und J.W. SPRETNAK.  
Journal of Metals Oct. (1957), S. 1278.
- [ 93] WILLIAMS, T.M., A.M. STONEHARN und D.R. HARRIES,  
United Kingdom Atomic Energy, Harwell, AERE-R-7989.
- [ 94] JANDESKA jr. W.F. und J.E. MORRAL  
Metallurgical Transactions 3 (1972), S. 2933.
- [ 95] MAITREPIERRE Ph. D. THIVELLIER und R. Tricot.  
Metallurgical Transactions 6A (1975), S. 287.
- [ 96] TANAKA, M. und S. KAWASAKI.  
J. Nuclear Materials 45 (1972/73), S. 82.
- [ 97] TANAKA, M. und KAWASAKI, S.  
J. Nuclear Materials 48 (1973), S. 370.
- [ 98] KAWASAKI, S., A. HISHINUMA and R. NAGASAKI,  
J. Nuclear Materials 39 (1971) S. 166.
- [ 99] ELEN, J.D. and GLAS, A.  
J. Nuclear Materials 34 (1970), S. 182.
- [ 100] MASAYSHI, H. und MASAFUMI, O.  
Nipon Kinzoku gakkaiishi 29 (1965), S. 328.
- [ 101] SPRETNAK, J.W. und SPEISER, Rudolf.  
Trans. of ASM 46 (1965), S. 1089.
- [ 102] COLDREN. A.P.M. Smyshen and W.G. SCHOLZ.  
Trans. of the metallurgical Society of AIME 230 (1964), S. 1236.

- [103] HAESSNER, F., Recrystallization of Metals Materials,  
Dr. Riederer-Verlag GmbH-Stuttgart, 1970, S. 184.
- [104] AUST, K.A. und J.W. RUTTER  
Recovery and Recrystallization of Metals hrsg. von L. Himmel  
Interscience Publisher, London (1965), S. 131.
- [105] INGRUND, H. und PAWLEK,  
Z. Metallkunde 59 (1968), S. 652.
- [106] CAHN, J.W. ACTA Met.10 (1962), S. 789.
- [107] LÜCKE, K. und H.P. STÜWE in Recovery and recrystallization of  
Metals hrsg. von Himmel Interscience. Publisher (1963), S. 171.
- [108] GSCHWENDTNER, K. und F. HAESSNER,  
Z. Metallkunde 56 (1965), S. 554.
- [109] DETERT, K. and J. ZZIEBO, Trans. Met. Soc. AIME 233 (1965),  
S. 51.
- [110] HAESSNER, F., E. HORNBOGEN und M. MUJICERJEE,  
Z. Metallkunde 57 (1966), S. 270.
- [111] LESLIE, W.C., Trans. Met. Soc. AIME 221 (1961), S. 752.
- [112] HORNBOGEN, E. und H. KREYE.  
Texturen in Forschung und Praxis ed. J. GREWEN, G. WASSERMANN,  
Berlin: Springer Verlag 1969, S. 274
- [113] ANTONIONE, C., G. DELLA GATTA, A. LUCCI et. G. VENTURELLO.  
Mémoires Scien. Rev. Métall, 65 (1968), S. 327.
- [114] LIHR, F., W. LUGSCHEIDER, R. KALISTA,  
Z. Metallkunde 57 (1966), S. 831.
- [115] YODA, R., Y. SATO, T. WATANABE ,  
J. national research Inst. of Metals 6 (1968), S. 317.
- [116] GÖRLICH, H.K. und G. STEIN.  
Arch. für Eisenhüttenwesen 30 (1959), S. 171.
- [117] SCHOLZ, H.  
Dissertation, Karlsruhe, 1972, KFK Bericht Nr. 1855, Karlsruhe.
- [118] STEIN, D.F.  
Transactions of the metallurgical Society of AIME 239 (1967),  
S. 1721.
- [119] LEAK, G.H., Metals Treatment and Drop Forging 23 (1956), S. 21.

- [120] SEN, S.K., H. Böhm.  
Vorgetragen in Hauptversammlung Deutsche Gesellschaft  
für Metallkunde ev. 4-8 Juni, 1974, Bonn.
- [121] CHAN, J.W. and J.E. HILLIARD.  
Acta. Met. Vol. 7 (1959), S. 219.
- [122] GLEITER, H., and B. CHALMERS.  
Progress in Material Science vol. 16, High-Angle Grain-  
boundaries (1972).
- [123] McLEAN, D. Grain Boundaries in Metals, Oxford, Clarendon  
Press, 1957.
- [124] AUST, K.T., A.J. PEAL and J.W. WESTBROOK, Acta Met., 14  
(1966), S. 1469.
- [125] AUST, K.T., R.E. HANNEMAN, D. NIESSEN and J.H. WESTBROOK,  
Acta Met., 16 (1968).
- [126] MOTEFF, J., F.C. ROBERTSHAW and F.D. KINGSBURY.  
J. of Nuclear Materials 17 (1965), S. 245.
- [127] STEICHEN, J.M.  
Nuclear Technology 16 (1972), S. 308.
- [128] SINGHAL, L.K., SN. BHARGAVA and J.W. MARTIN.  
Metallography 5 (1972), S. 31.
- [129] DOMASK, A.C. and G.H. DIENES,  
"Point Defects in Metals", Gordon and Breach, 1963.
- [130] HONDROS, E.D., Proc. Roy. Soc. (London), 1965, volume A 286,  
P. 479. Met Sci J, 1 (1967), S. 36, Acta Met 16 (1968), S. 1377.
- [131] WEISS, B. and R. STICKLER  
Metallurgical transactions 3 (1972), S. 851.
- [132] EMBURY, J.D. and R.B. NICHOLSON  
Acta Met. 3 (1965), S. 403.
- [133] MARTINER, D.A.  
"Boron Segregation in Iron and Steel".  
Ph.D. Thesis, University of Warwick, 1973.
- [134] KELLY, A., and R.B. NICHOLSON  
Precipitation Hardening, Prog. Mater. Sci.  
Vol. 10, Pergamon Press 1963.
- [135] DUHAY, P. et al. J. Iron Steel Inst. 206 (1968), S. 1245.

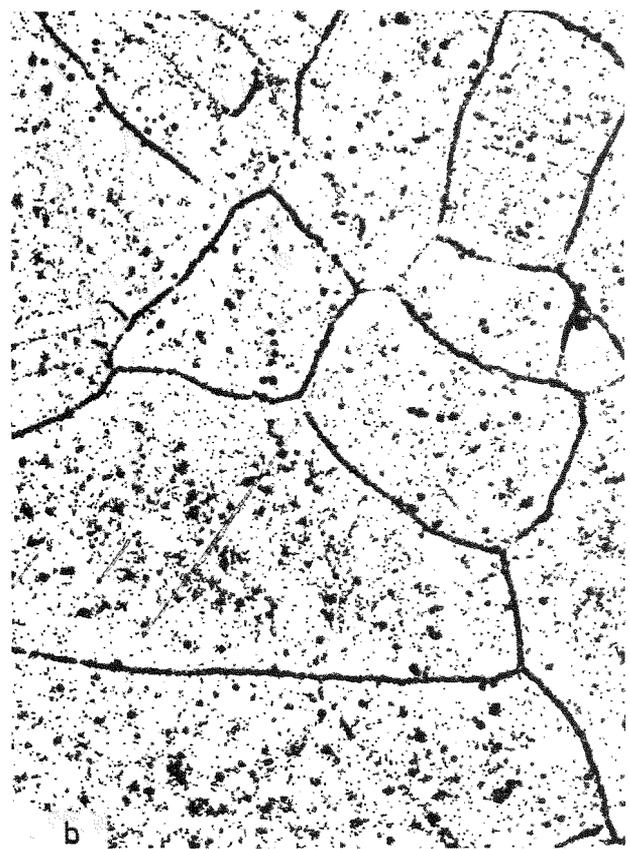
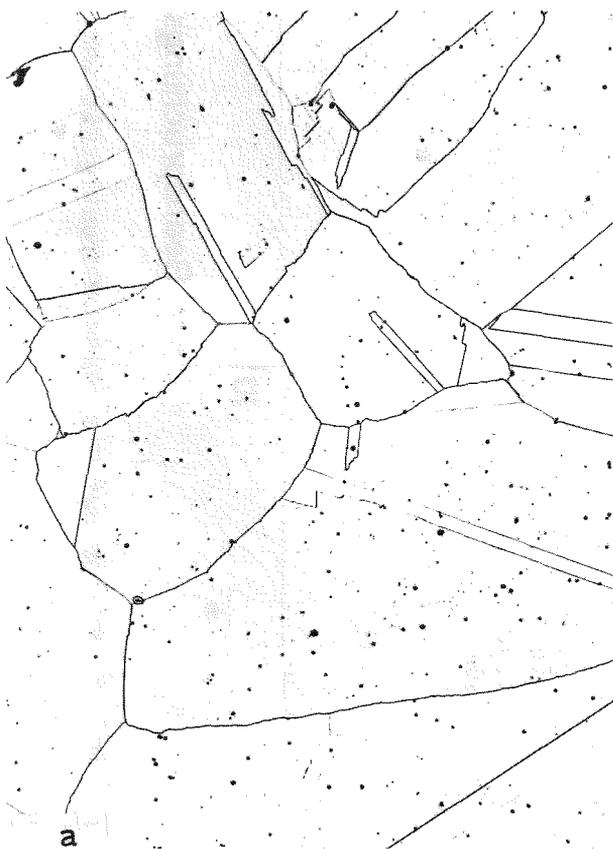
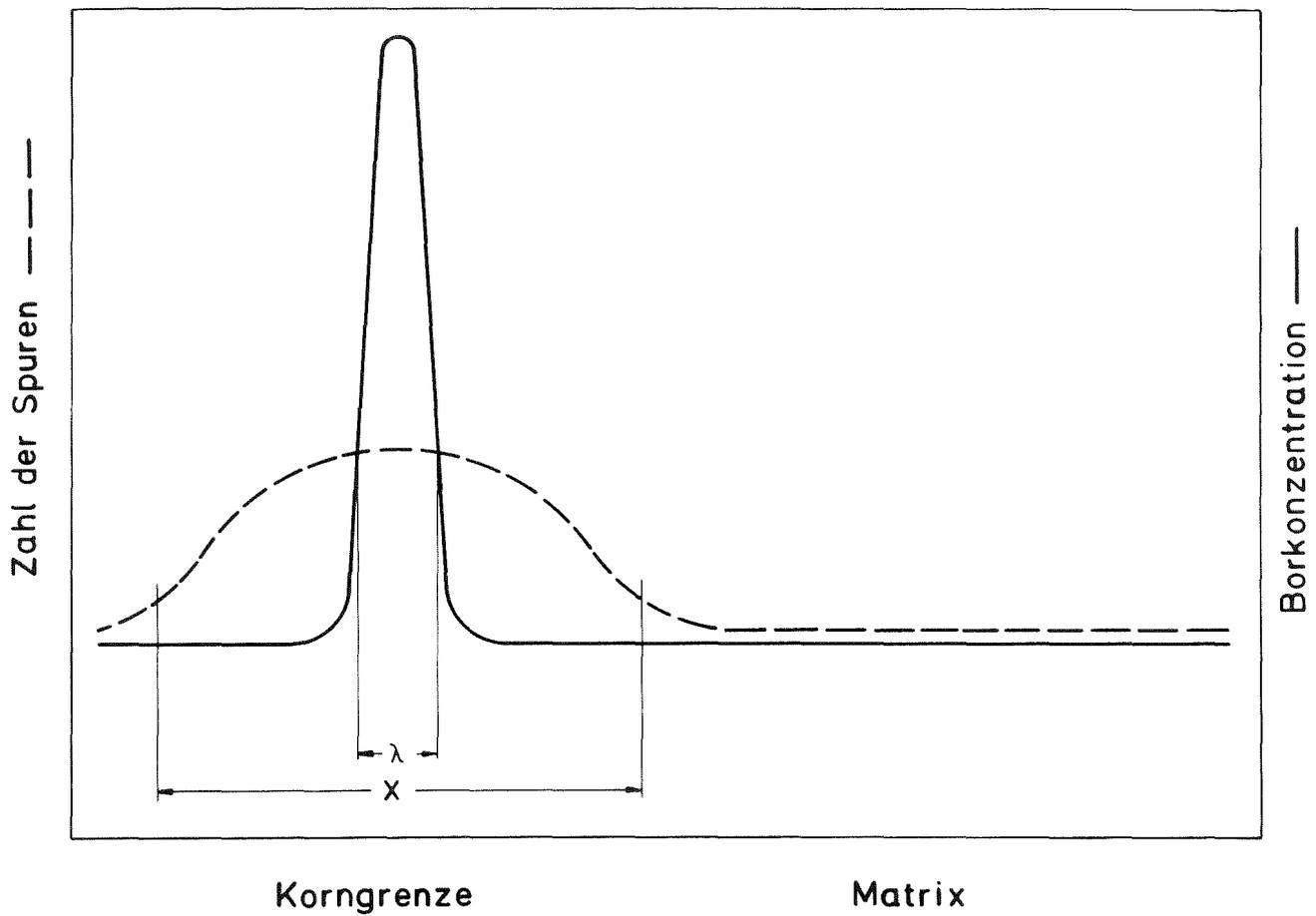


Bild 1: Borverteilung an den Korngrenzen und in der Matrix  
 $\lambda$  = Breite der Korngrenzen  
 $x$  = Autoradiographisch bestimmte Breite der Korngrenze  
 a = Metallographische Aufnahme  
 b = Autoradiographische Aufnahme

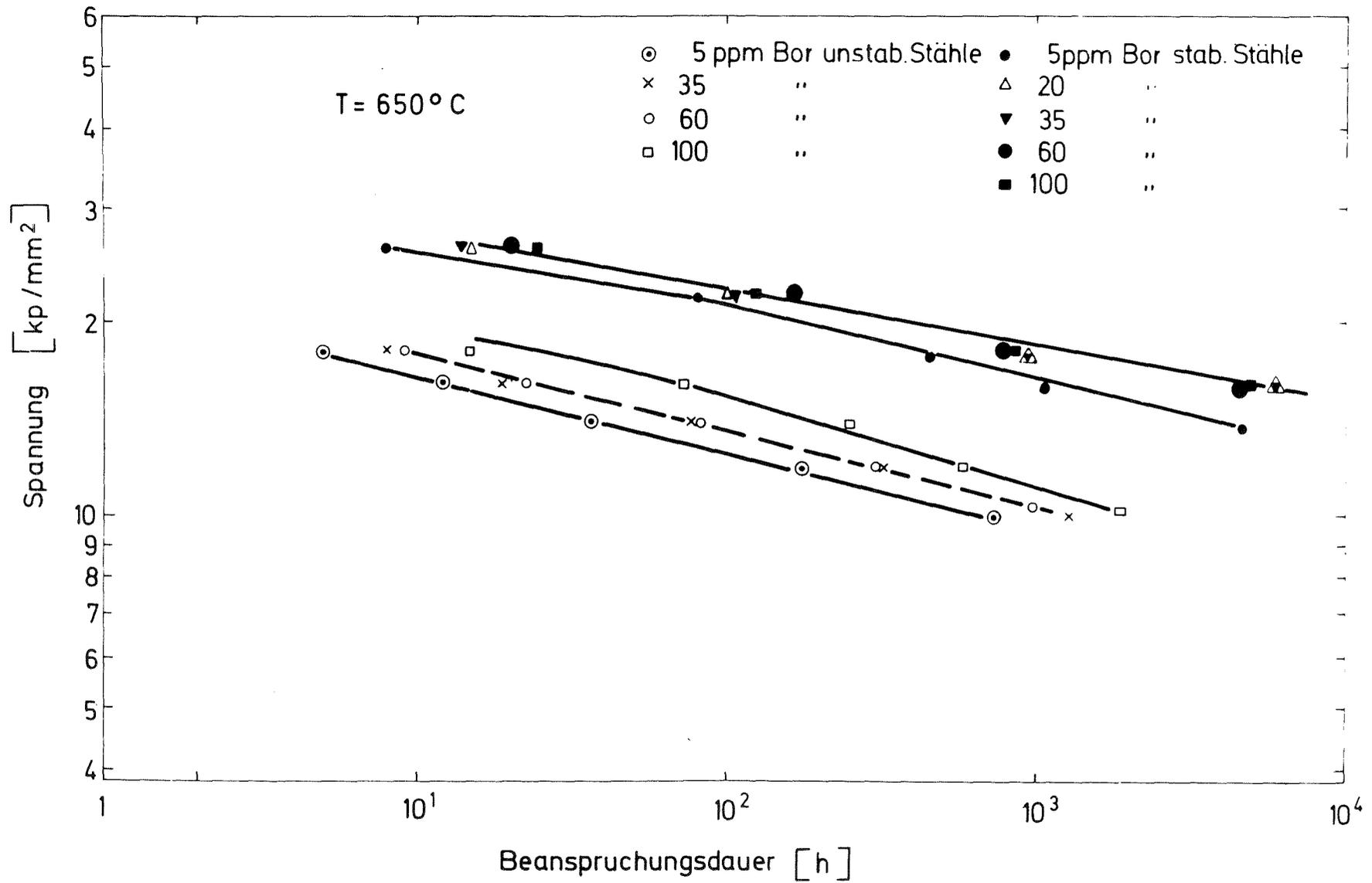


Bild 2: Einfluß von Bor auf die Zeitstandfestigkeit von unstabilisierten und niobstabilisierten 1613 CrNi-Stählen

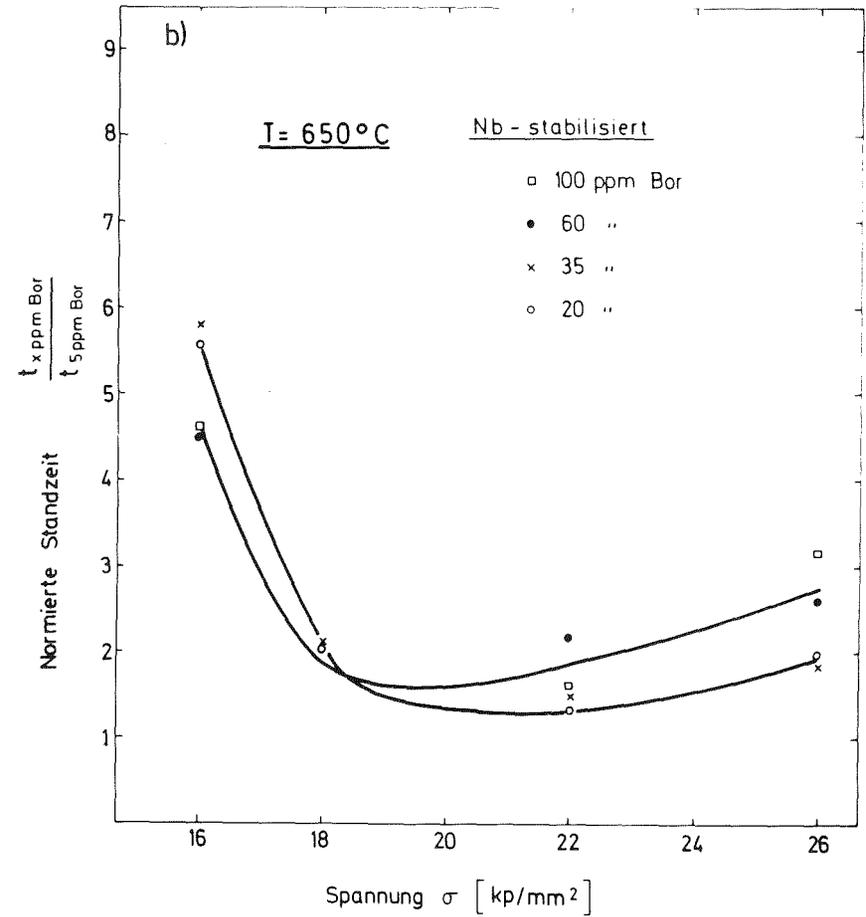
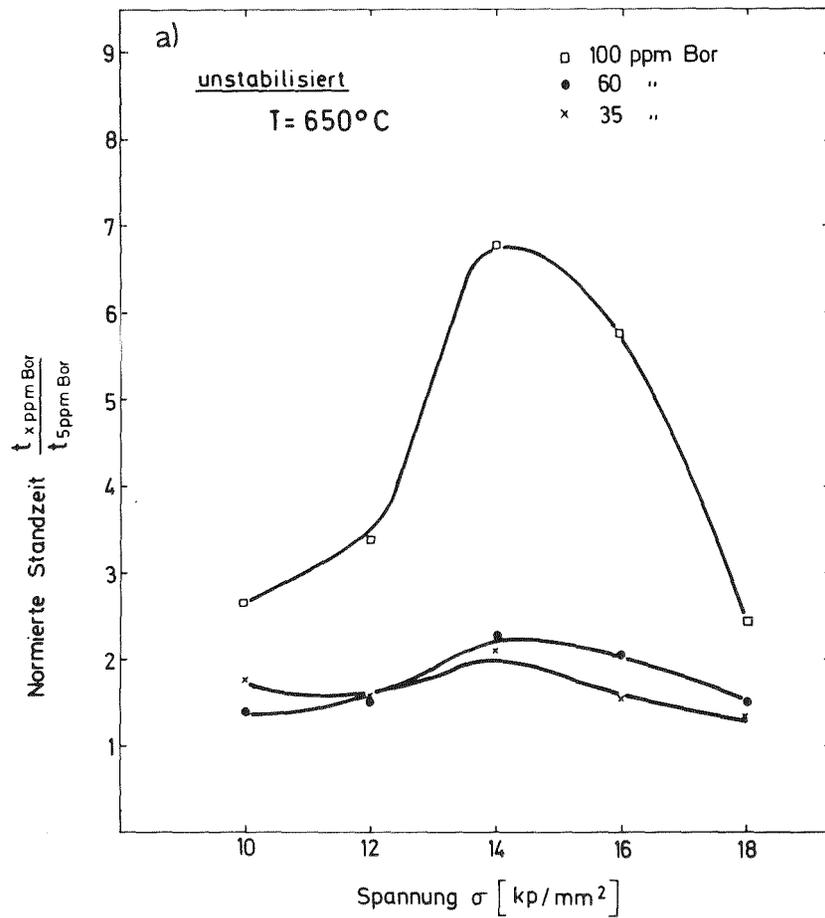


Bild 3: Zusammenhang zwischen Spannung und normierter Standzeit für unstabilisierte und stabilisierte Stähle mit unterschiedlichem Borgehalt. Versuchstemperatur 650°C

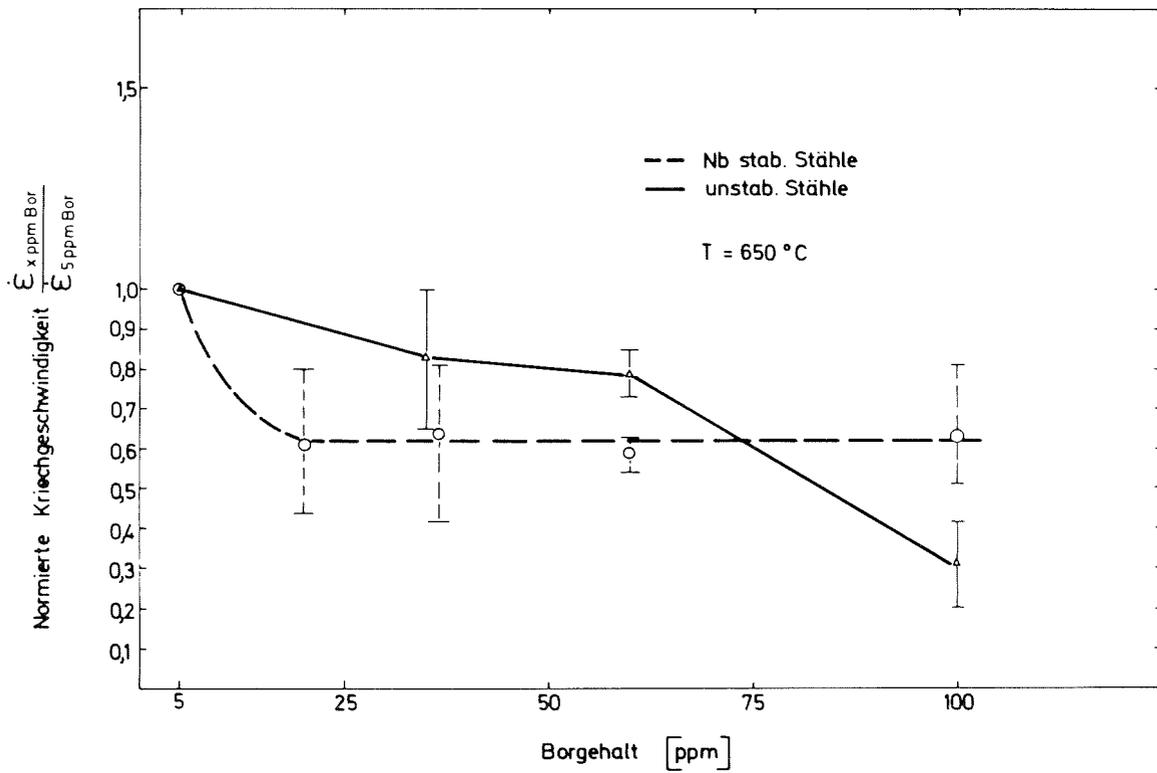


Bild 4: Einfluß des Borgehaltes auf die sekundäre Kriechgeschwindigkeit von unstabilisierten und stabilisierten Stählen

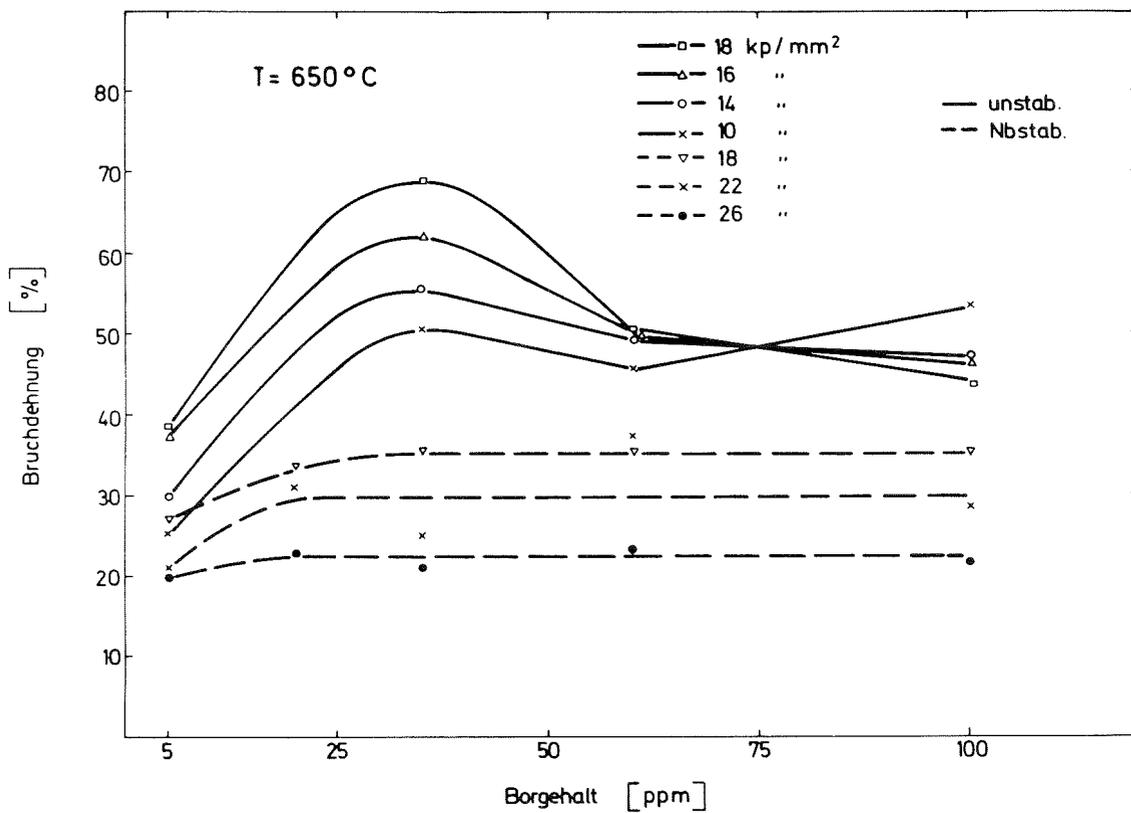
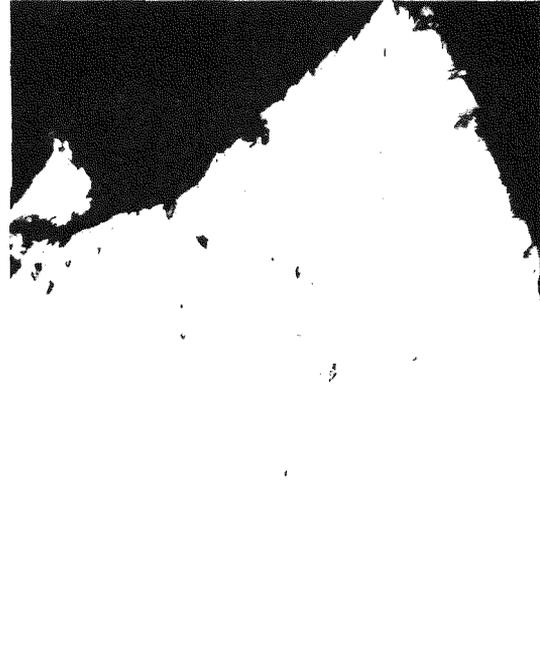


Bild 5: Einfluß des Borgehaltes auf die Zeitstandbruchdehnung von unstabilisierten und stabilisierten Stählen bei 650 °C

unstabilisiert

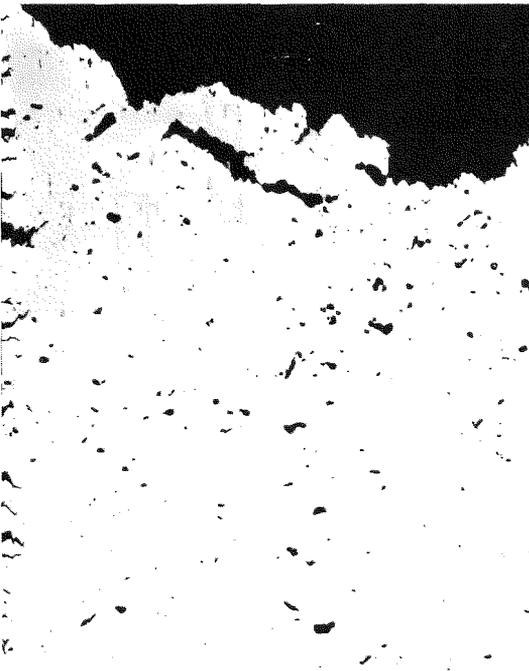


5 ppm Bor  
 $\sigma = 12 \text{ kp/mm}^2$   
 $t_B = 172 \text{ h}$

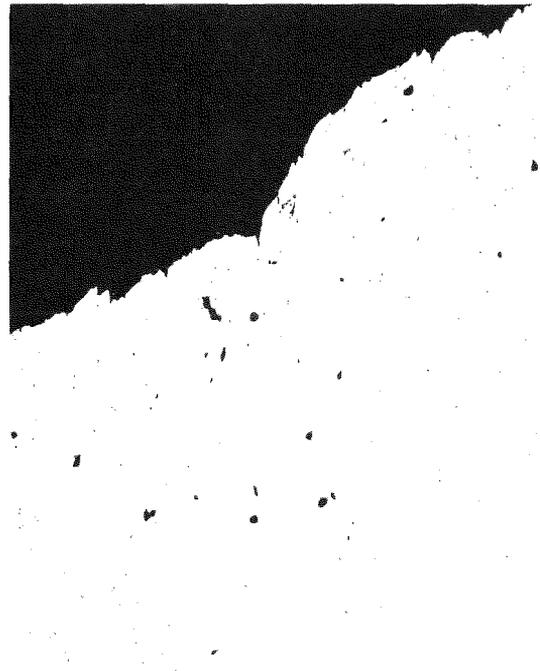


100 ppm Bor  
 $\sigma = 12 \text{ kp/mm}^2$   
 $t_B = 590 \text{ h}$

stabilisiert

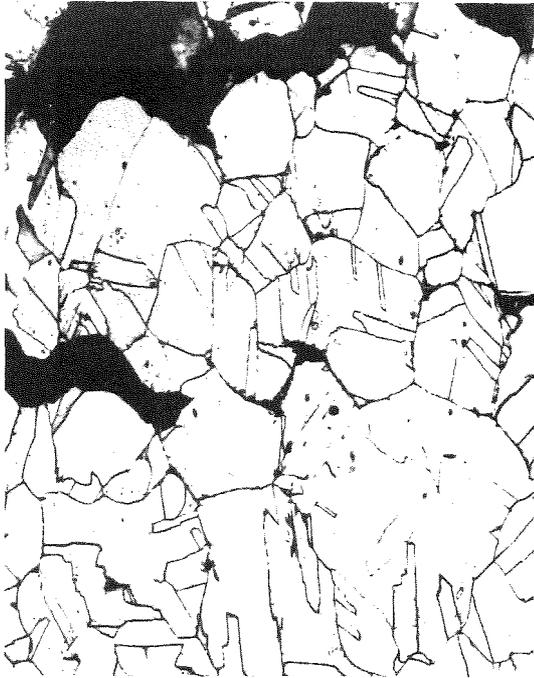


5 ppm  
 $\sigma = 22 \text{ kp/mm}^2$ ,  $t_B = 75 \text{ h}$



100 ppm  
 $\sigma = 22 \text{ kp/mm}^2$ ,  $t_B = 121 \text{ h}$

Bild 6: Schliffbilder von ungeätzten unstabilisierten und stabilisierten Stählen nach Zeitstandversuch bei 650°C  
(Wärmebehandlung 1150°C/1 h/Ofen 50°C/min) V = 100 : 1



5 ppm Bor  
 $t_B = 729$  h

$\sigma = 10$  kp/mm<sup>2</sup>  
 $T = 650$  °C



100 ppm Bor  
 $t_B = 1871$  h

Bild 7: Gefügaufnahme des Stahles X8CrNi 1613 mit 5 und 100 ppm Bor  
 $V = 100 : 1$

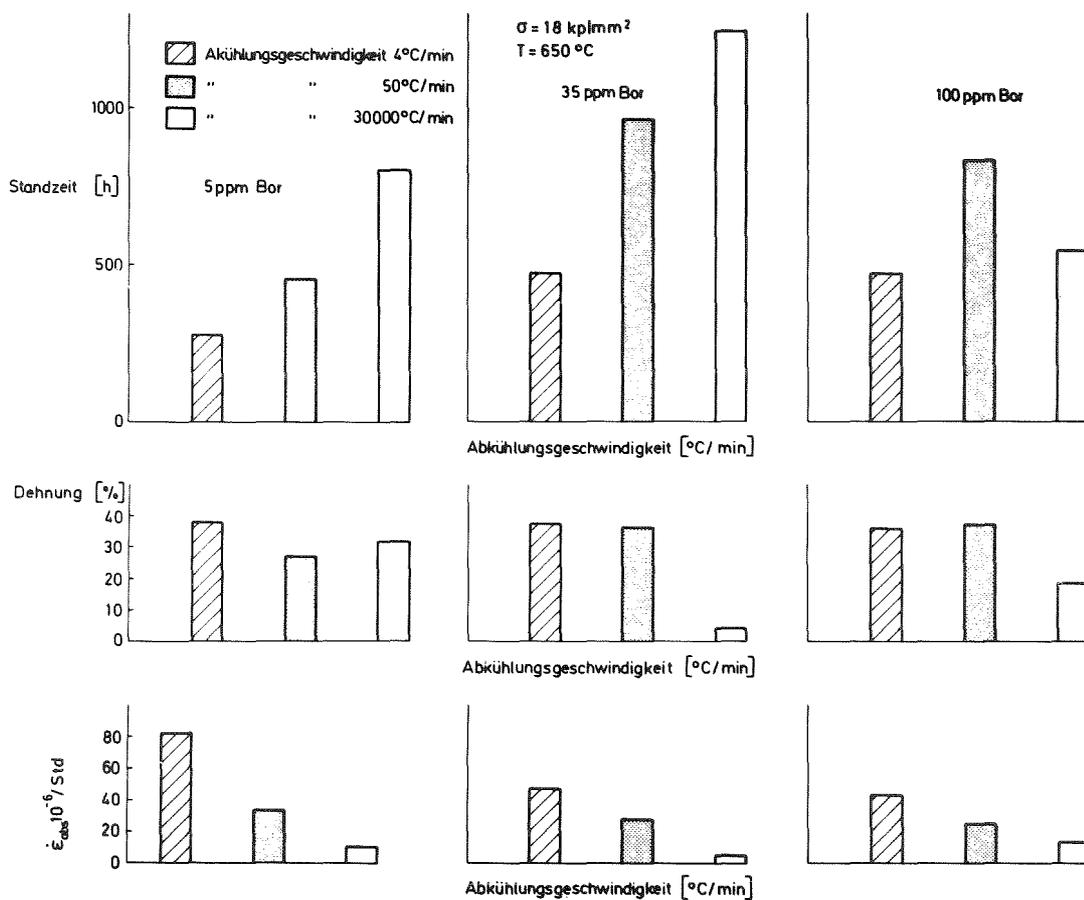


Bild 8a: Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit auf das Zeitstandverhalten von niobstabilisiertem Stahl mit unterschiedlichem Borgehalt ( $\sigma = 18$  kp/mm<sup>2</sup>,  $T = 650$  °C)

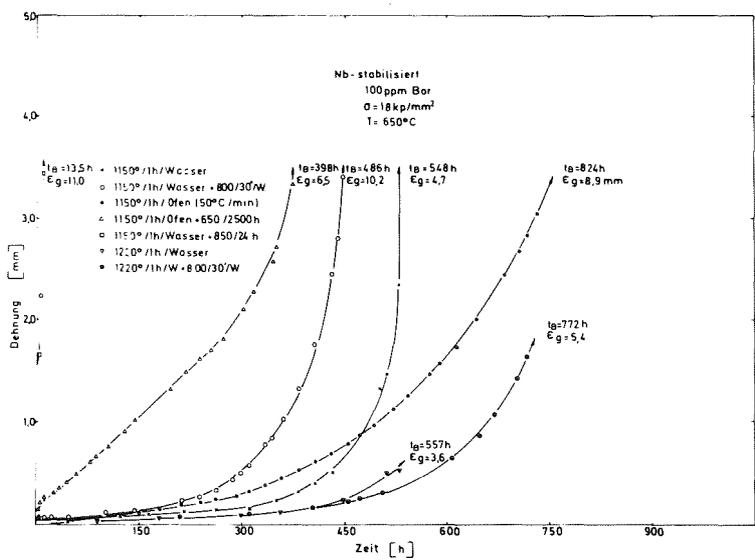
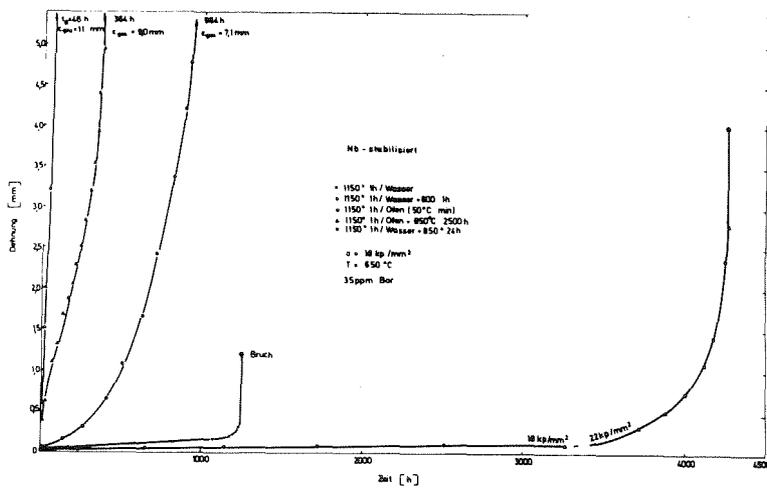
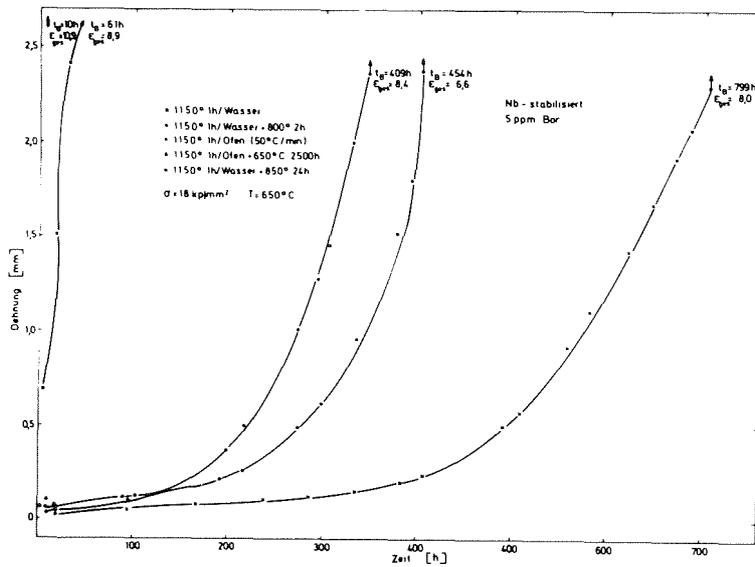


Bild 8b: Einfluß der Wärmebehandlung auf das Kriechverhalten eines austenitischen Nb.-stabilisierten Stahles mit 1613CrNi bei 650°C und einer Spannung von 18 kp/mm<sup>2</sup>

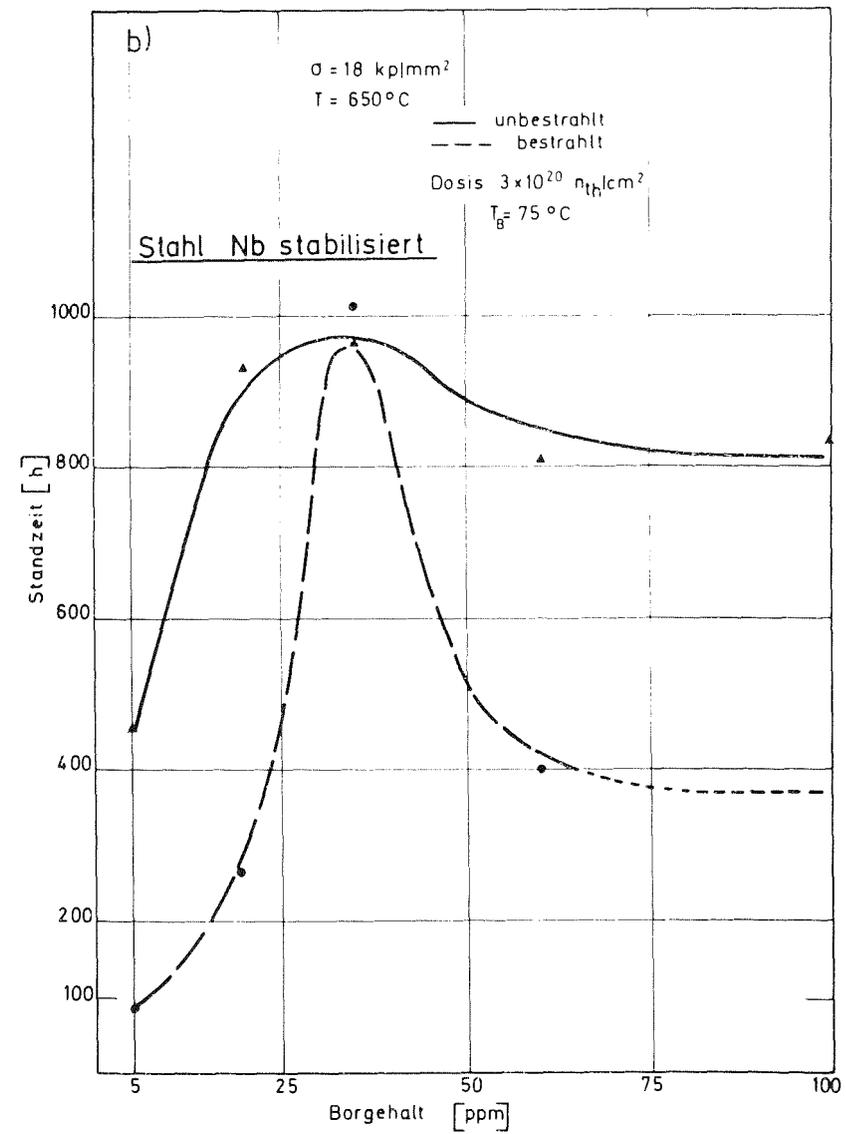
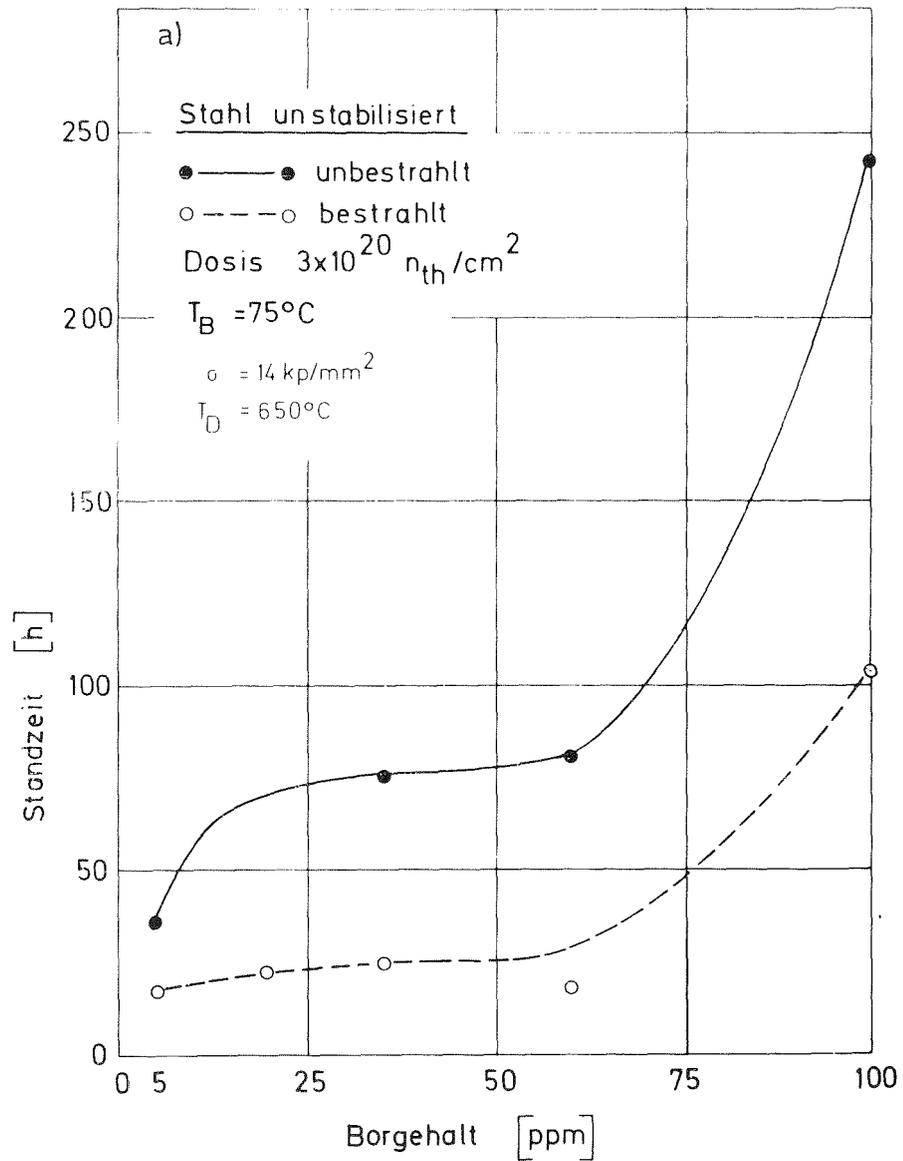


Bild 9: Abhängigkeit der Standzeit des un stabilisierten (Bild 9a,  $\sigma = 14 \text{ kp/mm}^2$ ,  $T = 650^\circ C$ ) und stabilisier-  
ten (Bild 9b,  $\sigma = 18 \text{ kp/mm}^2$ ,  $T = 650^\circ C$ ) Stahles vom Borgehalt

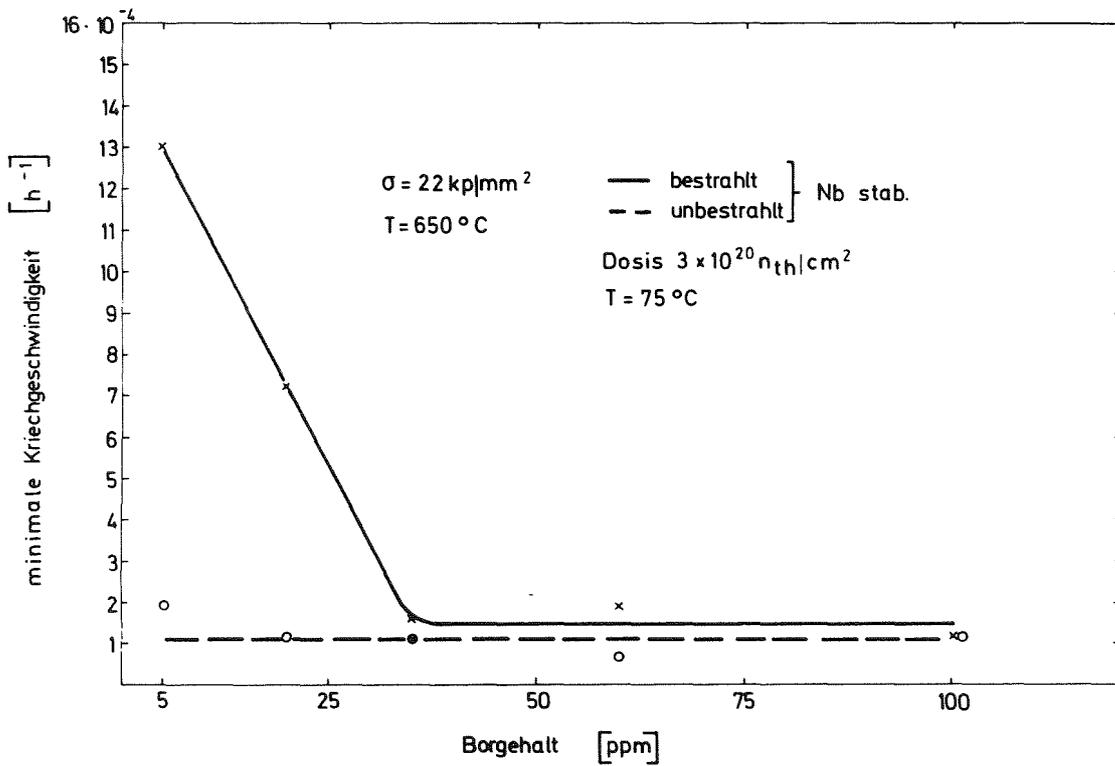
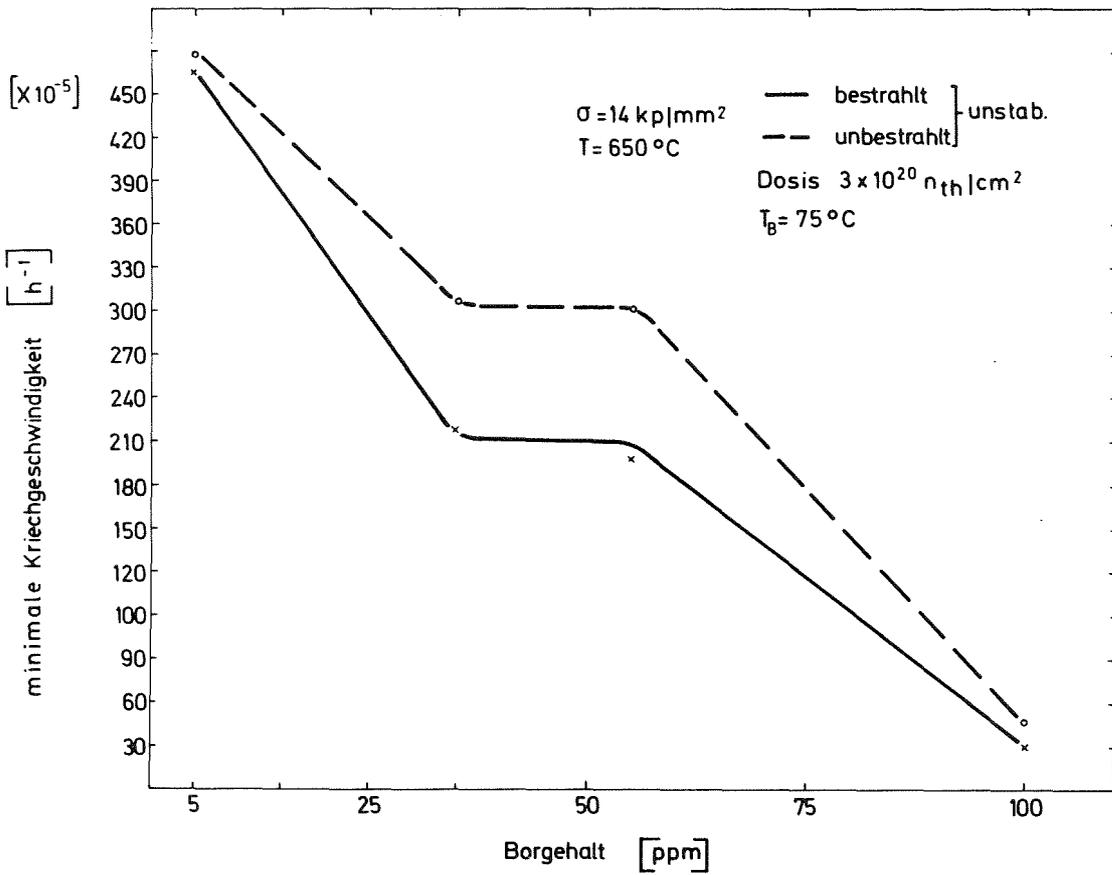


Bild 10: Einfluß von Bor auf die sekundäre Kriechgeschwindigkeit der unstabilisierten und stabilisierten Stähle in unbestrahltem und bestrahltem Zustand

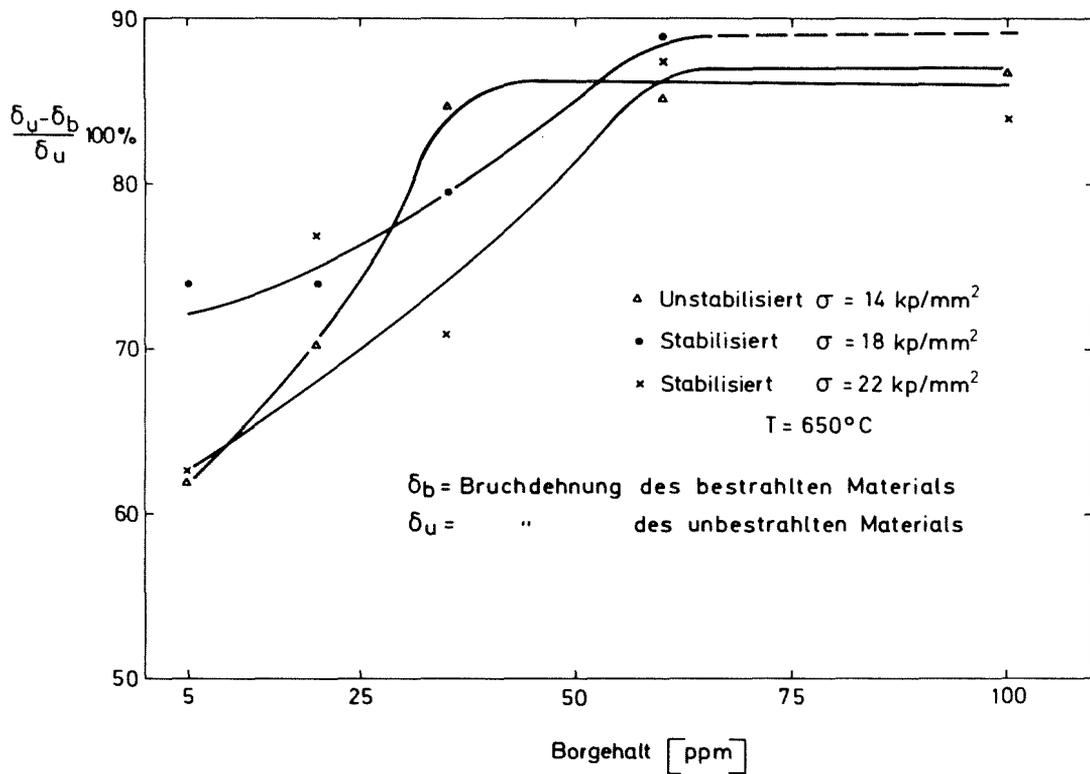


Bild 11: Abhängigkeit der relativen Bruchdehnungsänderung vom Borgehalt für unstabilisierte und niobstabilisierte Stähle (Bestrahlungstemperatur 75°C Dosis  $3 \cdot 10^{20} \text{ n}_{\text{th}}/\text{cm}^2$ )

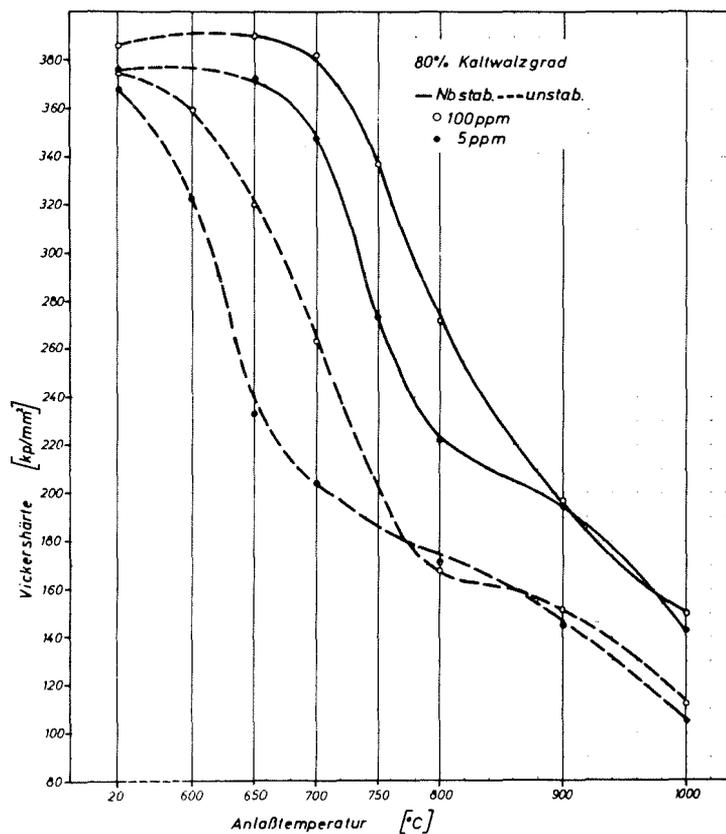


Bild 12: Beeinflussung des Entfestigungsverhaltens unstabilisierter und niobstabilisierter Stähle durch Bor (Anlaßzeit 20 min)

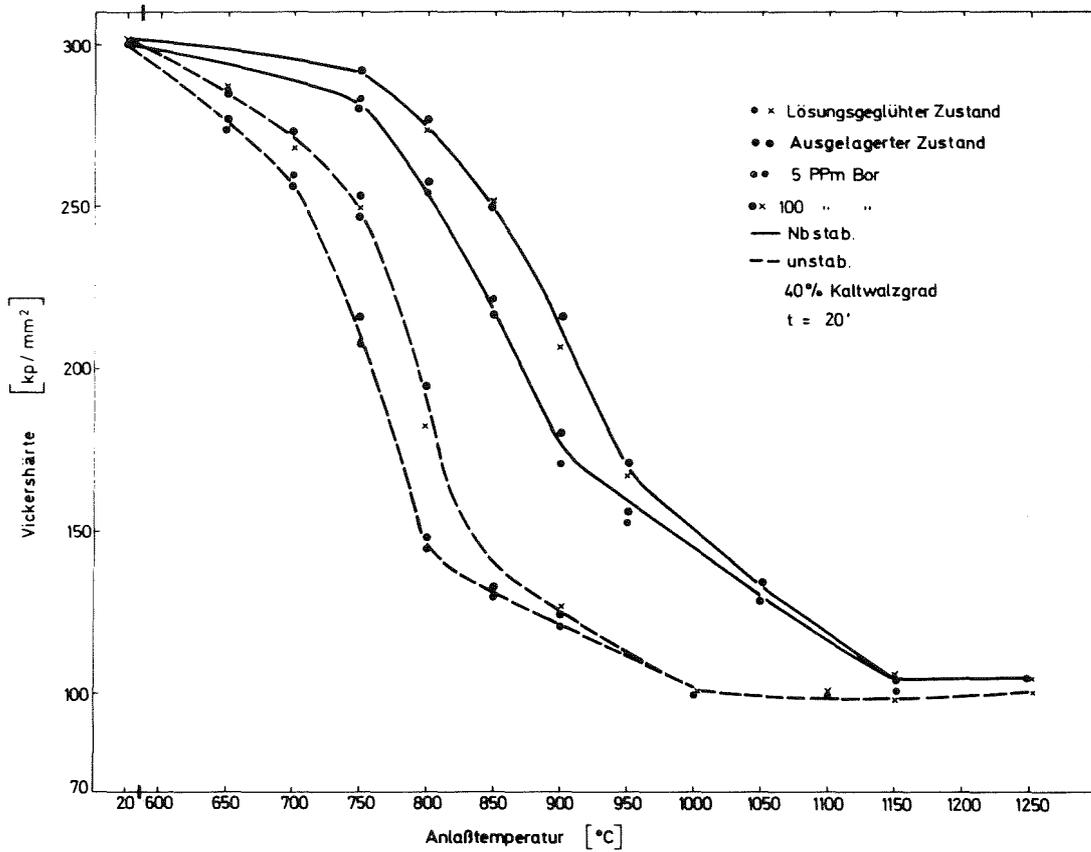


Bild 13: Einfluß der thermischen Vorbehandlung auf die Rekristallisation B-haltiger Stähle

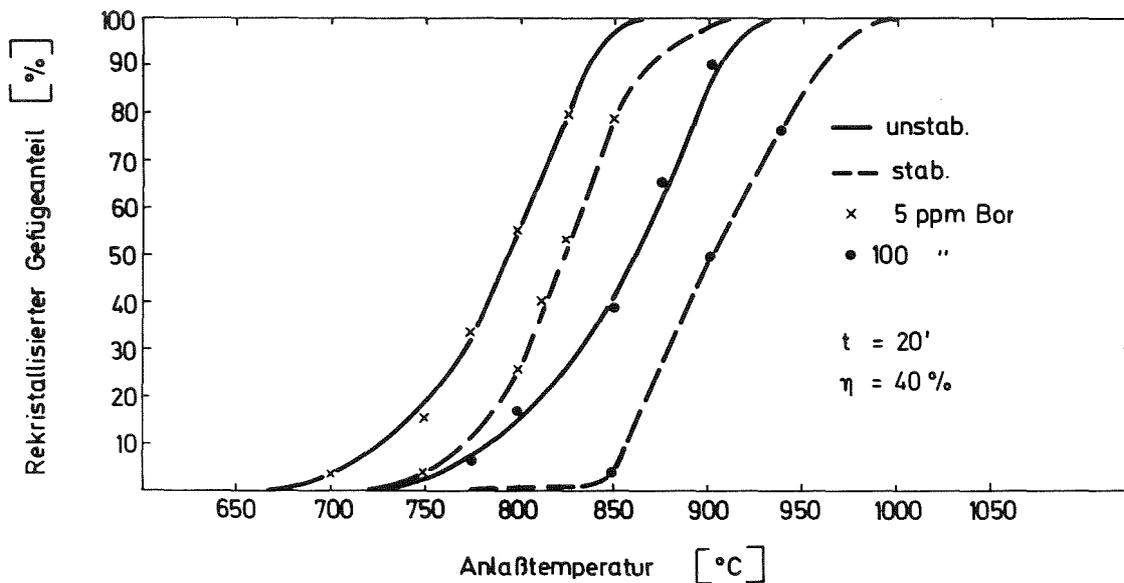


Bild 14: Abhängigkeit des entfestigten Gefügeanteils des unstabilierten und stabilisierten Stahles mit 5 und 100 ppm Bor von der Anlaßtemperatur

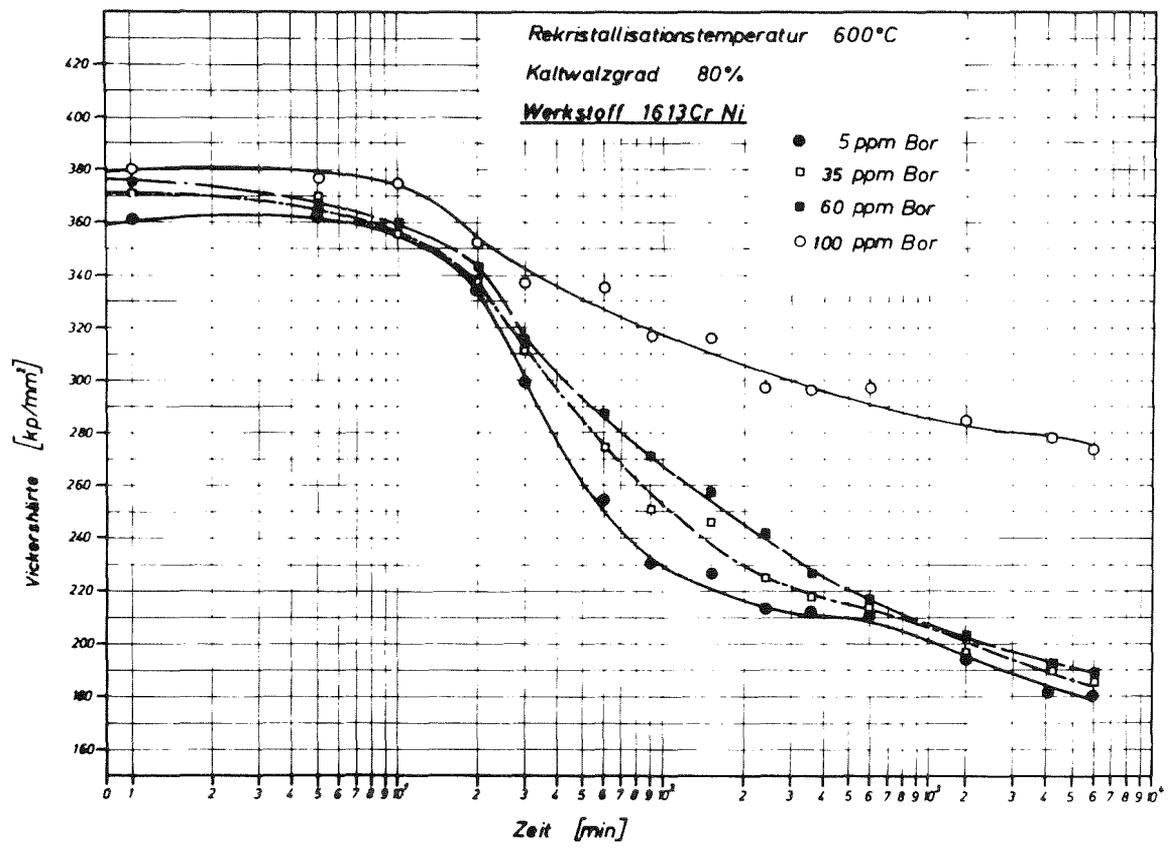


Bild 15: Härteänderung von 80 % kaltgewalzten unstabilisierten Stählen mit verschiedenen Borgehalten in Abhängigkeit von der Glühzeit bei 600°C

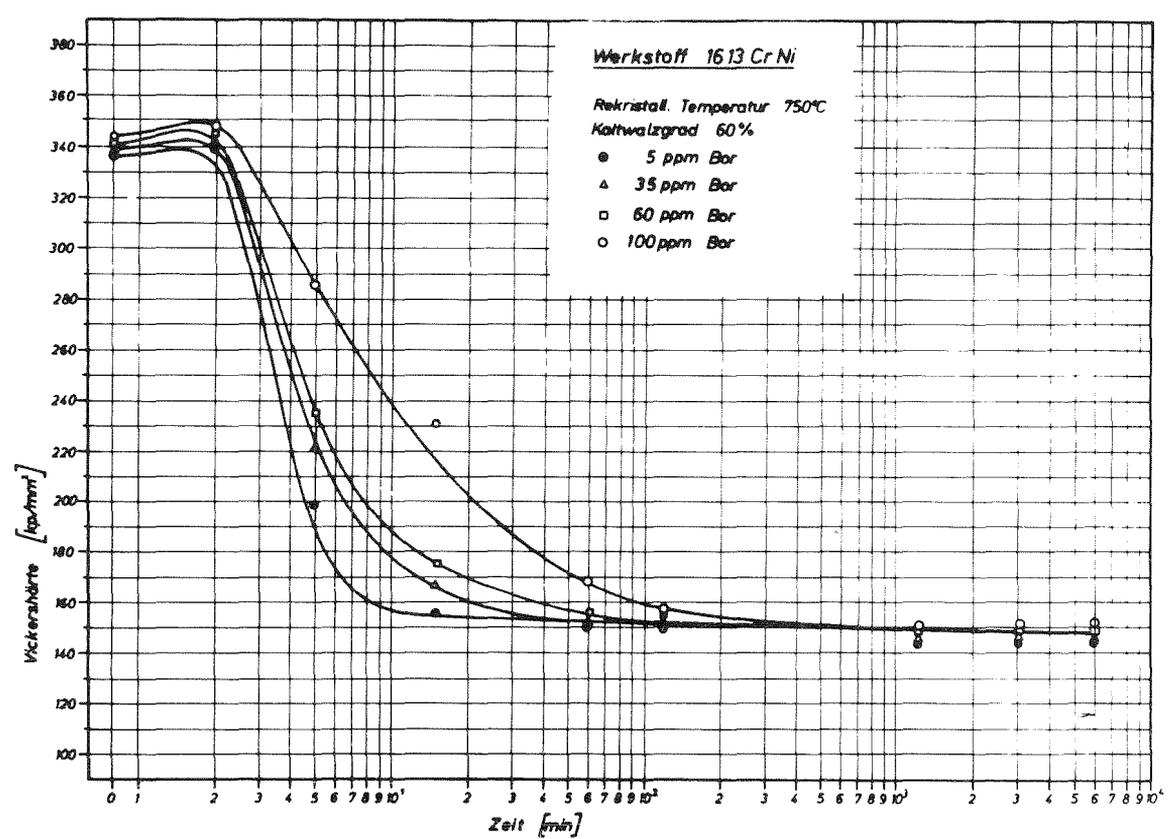


Bild 16: Härteänderung von 60 % kaltgewalzten unstabilisierten Stählen mit verschiedenen Borgehalten in Abhängigkeit von der Glühzeit bei 750°C

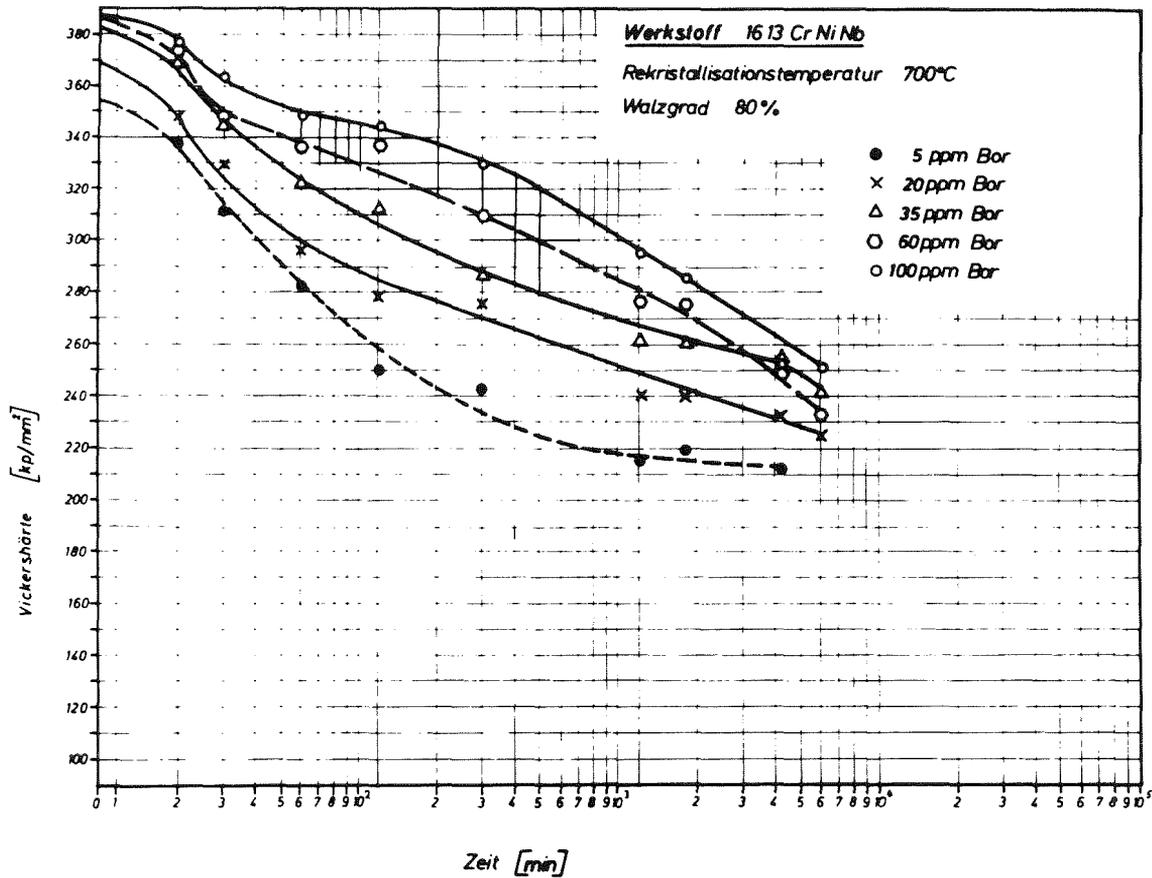


Bild 17: Härteänderung von 80 % kaltgewalzten niobstabilisierten Stählen mit verschiedenen Borgehalten in Abhängigkeit von der Glühzeit bei 700°C Glühtemperatur

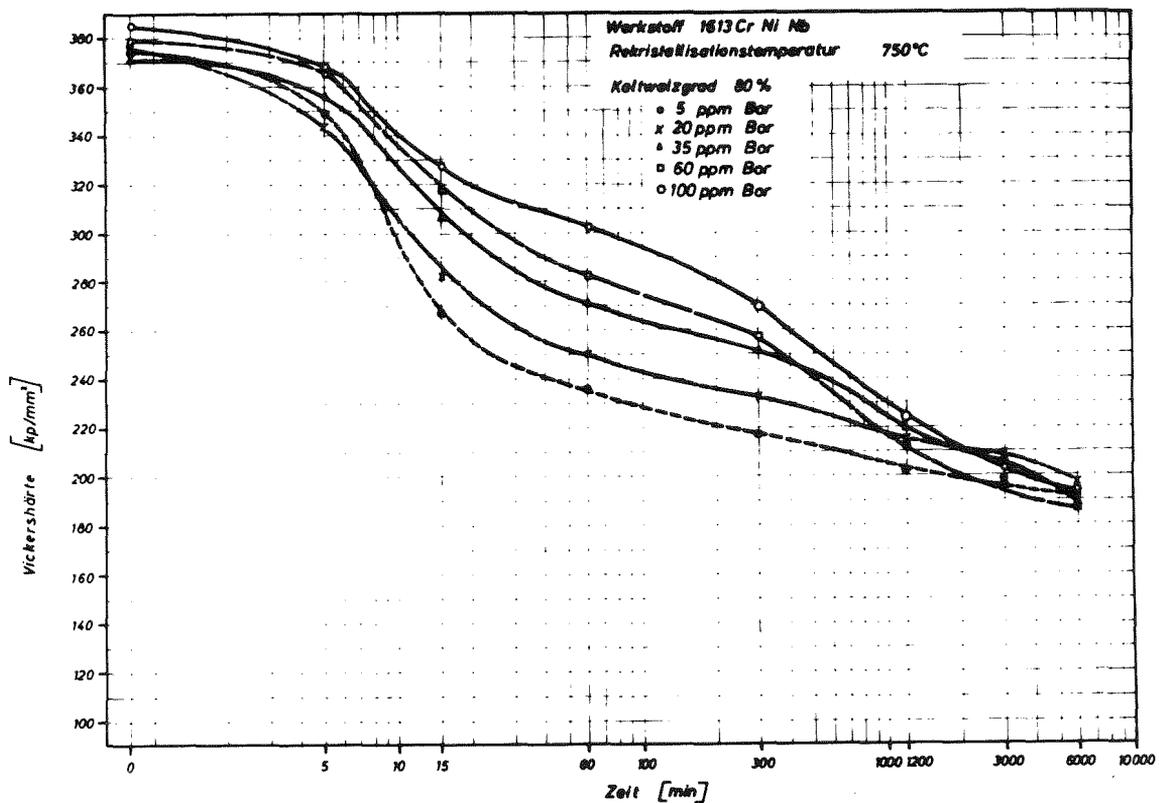


Bild 18: Härteänderung von 80 % kaltgewalzten niobstabilisierten Stählen mit verschiedenen Borgehalten in Abhängigkeit von der Glühzeit bei 750°C

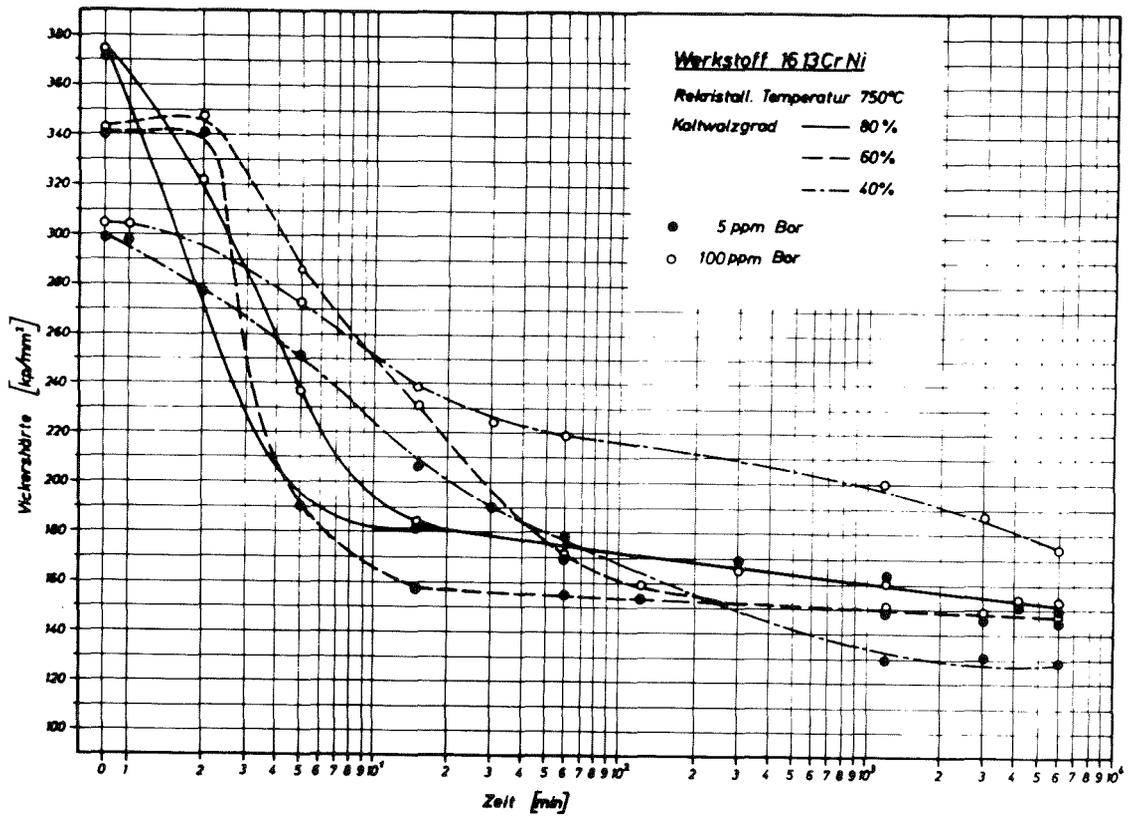


Bild 19: Einfluß des Verformungsgrades auf den Rekristallisationsablauf des niobstabilisierten Stahles mit 5 und 100 ppm Bor

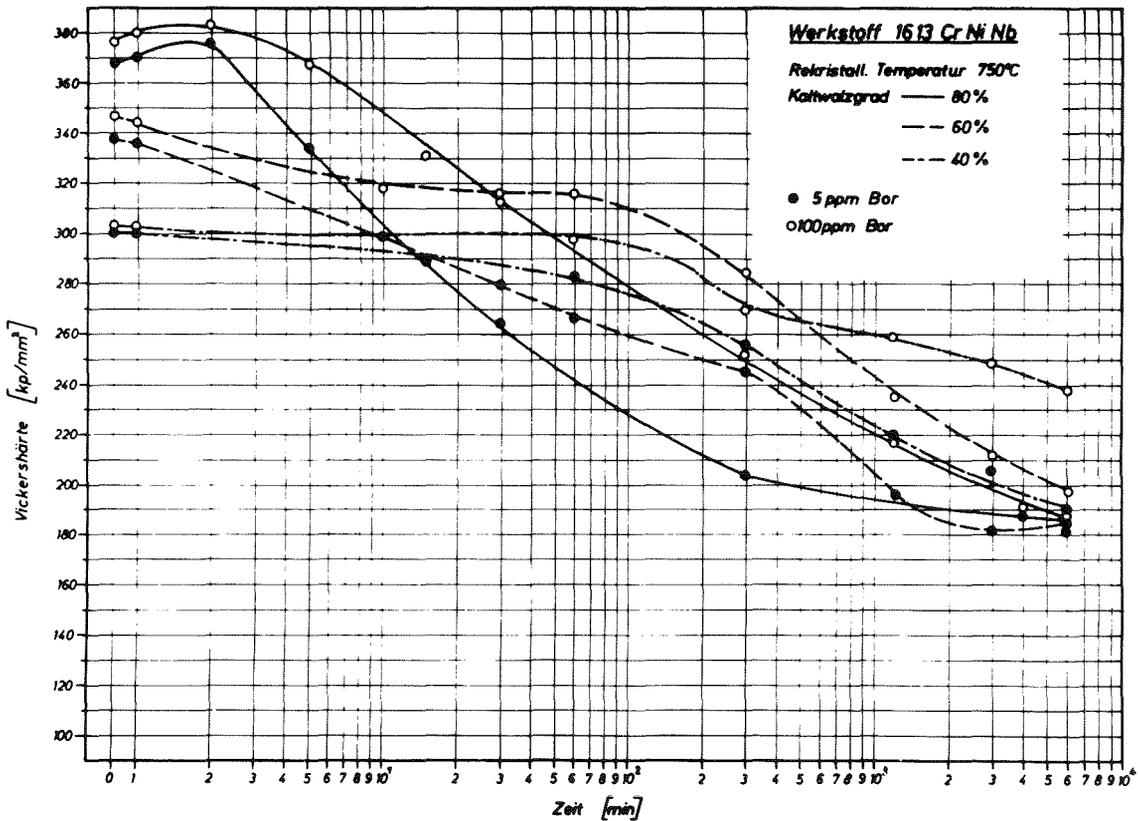


Bild 20: Einfluß des Verformungsgrades auf den Rekristallisationsablauf des niobstabilisierten Stahles mit 5 und 100 ppm Bor

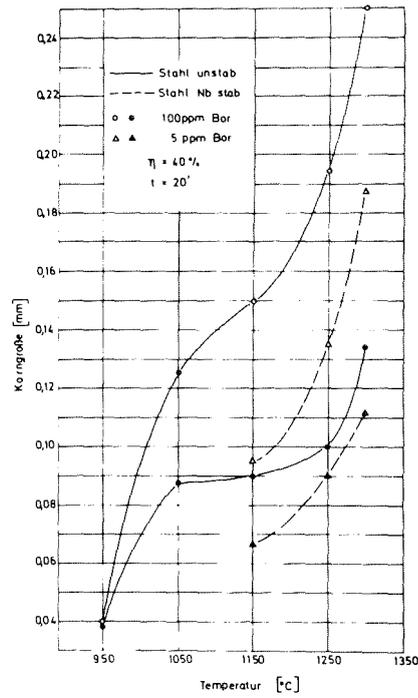


Bild 21: Die Korngröße des rekristallisierten Gefüges in Abhängigkeit von der Glüh­temperatur (Glüh­dauer 20 Minuten)

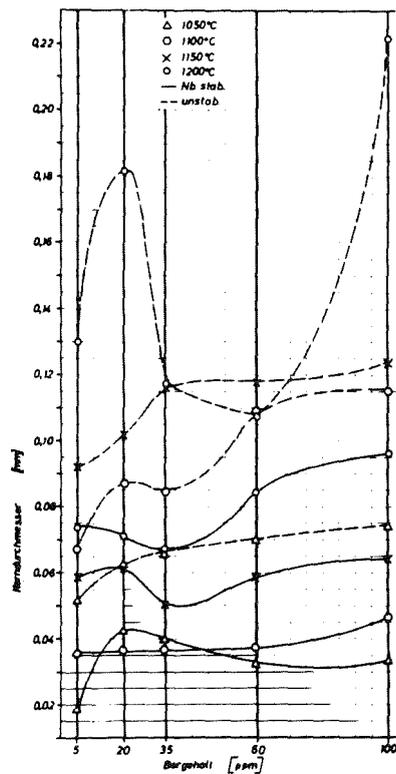
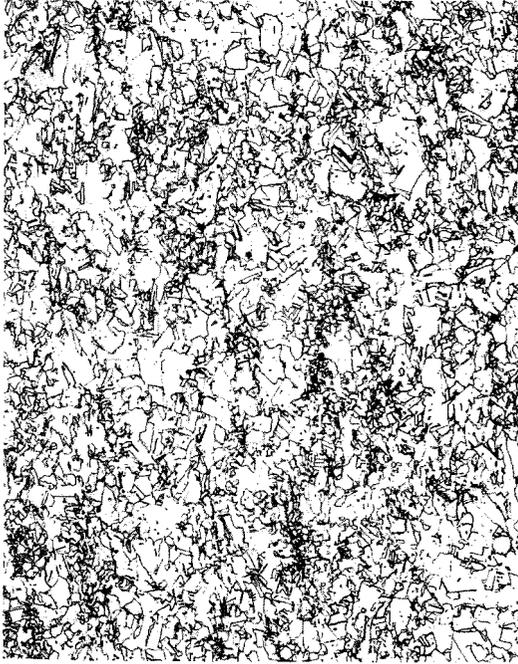


Bild 22: Die Korngröße in Abhängigkeit von der Glüh­temperatur (Glüh­dauer 1 Stunde)

unstabilisiert

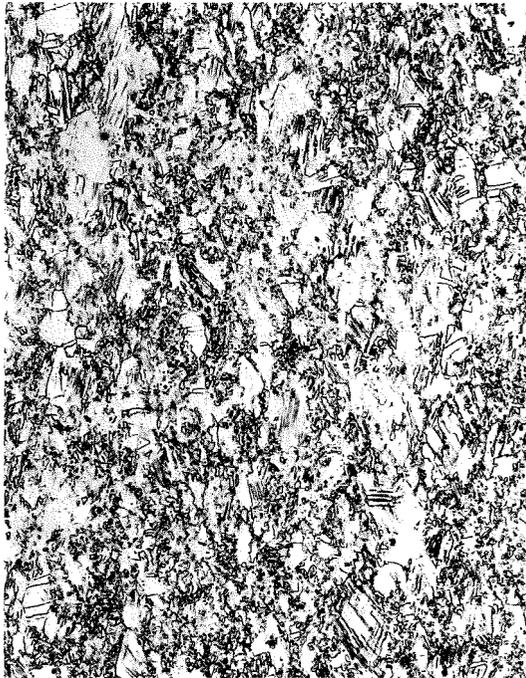


5 ppm Bor



100 ppm Bor

stabilisiert



5 ppm Bor



100 ppm Bor

Bild 23: Zum Rekristallisationsverhalten unstabilisierter und stabilisierter Stähle mit 5 und 100 ppm Borgehalt.  
( $\eta = 40 \%$ ,  $t = 20'$ ,  $T = 850^\circ\text{C}$ ,  $V = 100 : 1$ )

Kopf

Meßlänge

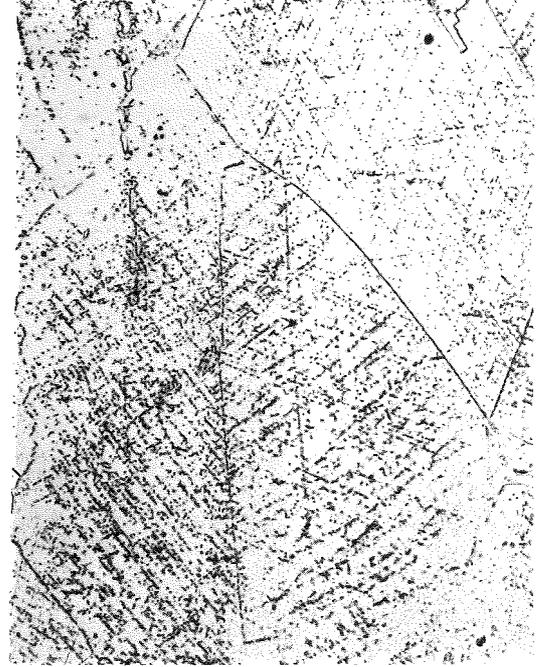
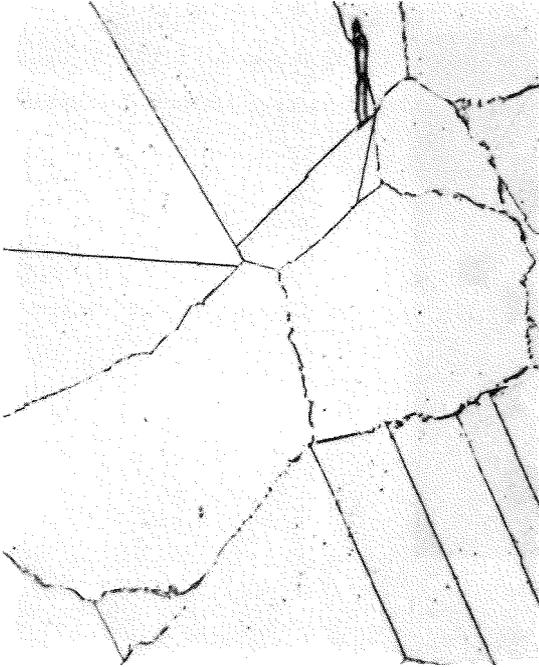
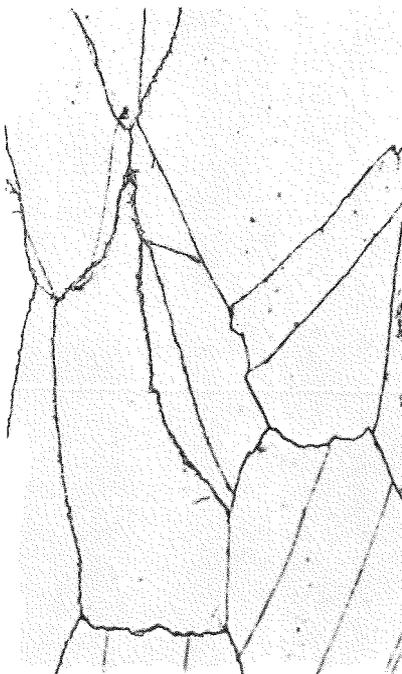
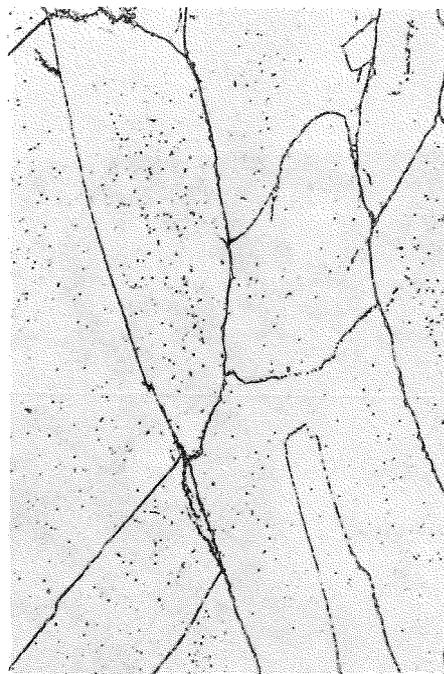


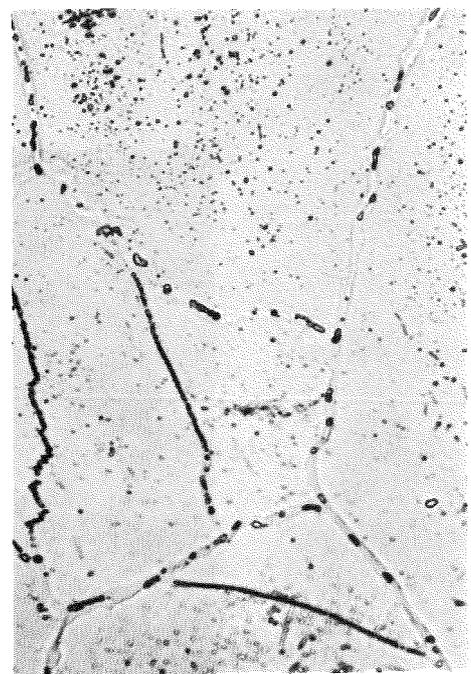
Bild 24: Gefüge im Probenkopf und an der Bruchfläche (unstabilisierter Stahl mit 100 ppm Bor, verformt im Zeitstandversuch,  $T = 650^{\circ}\text{C}$ ,  $\sigma = 12 \text{ kp/mm}^2$ , Ätzmittel: V<sub>2</sub>A Beize,  $V = 500 : 1$ )



$\sigma = 18 \text{ kp/mm}^2$



$\sigma = 16 \text{ kp/mm}^2$



$\sigma = 10 \text{ kp/mm}^2$

Bild 25: Gefügeveränderung des unstabilisierten Stahles mit 35 ppm Bor während der Verformung in Zeitstanduntersuchung,  $T = 650^{\circ}\text{C}$ , Ausgangswärmebehandlung 1150/1 h/Ofen ( $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )  $V = 500 : 1$

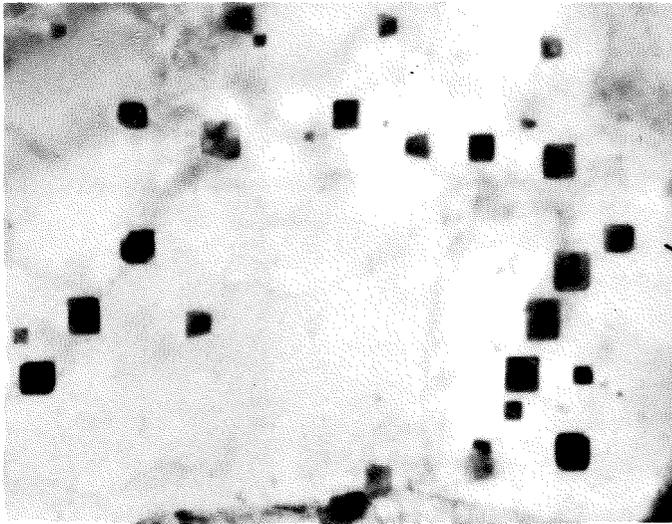


Bild 26: Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahme von verformten Proben des unstabilisierten Stahles mit 100 ppm nach Zeitstandversuch bei  $650^{\circ}\text{C}$  unter Spannung von  $10 \text{ kp/mm}^2$ , Standzeit 1871 h,  $V = 40.000 : 1$

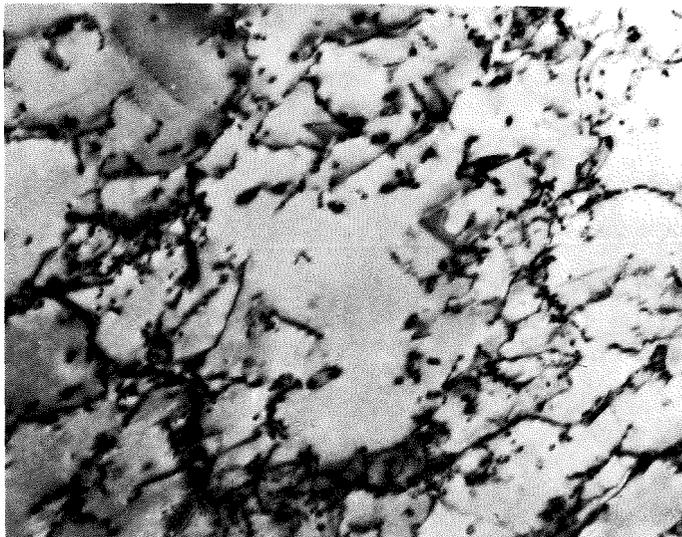


Bild 27: Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahme von verformten Proben des niobstabilisierten Stahles mit 5 ppm Bor nach Zeitstandversuch bei  $650^{\circ}\text{C}$  unter Spannung von  $18 \text{ kp/mm}^2$ ,  $t_B = 454 \text{ h}$ ,  $V = 80.000 : 1$

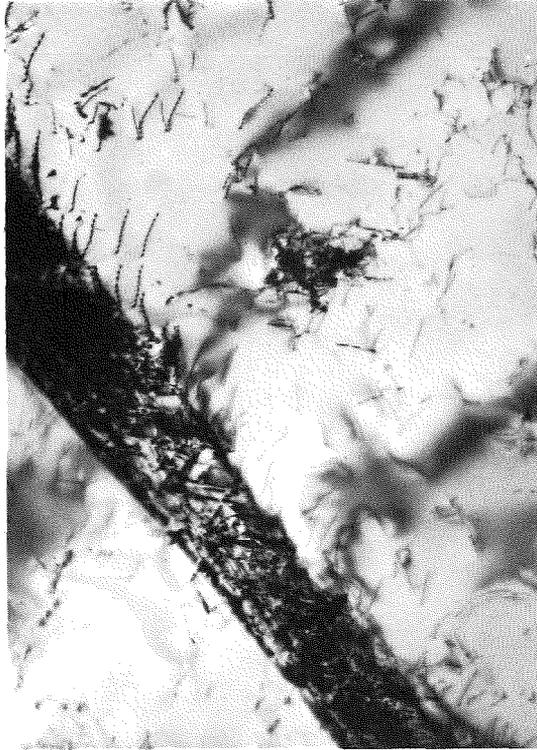


Bild 28: Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahme des niobstabilisierten Stahles mit 5 ppm Bor nach 650<sup>o</sup>C / 500 h,  $V = 30.000 : 1$

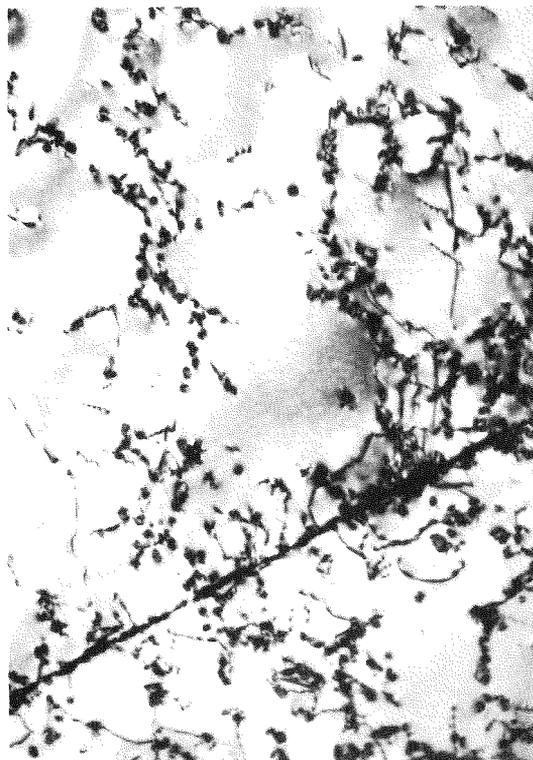


Bild 29: Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahme des niobstabilisierten Stahles mit 100 ppm Bor nach 650<sup>o</sup>C / 500 h,  $V = 30.000 : 1$

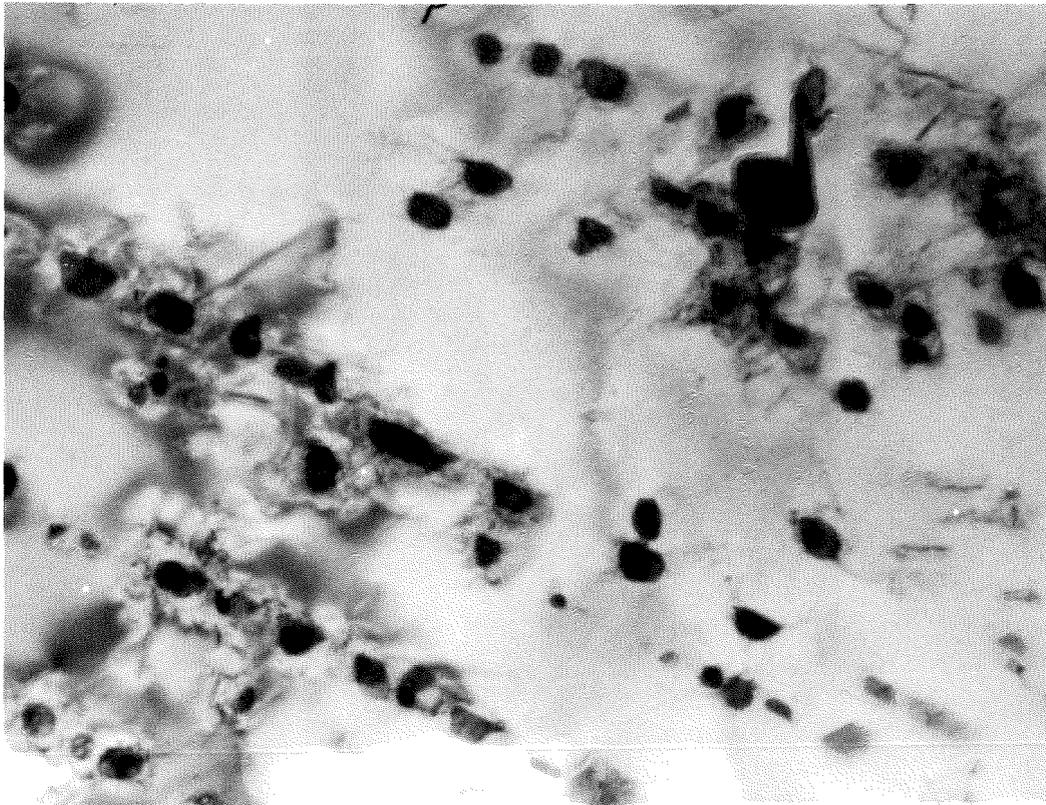


Abb. 30: Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahme des unstabilisierten Stahles mit 100 ppm Bor nach  $650^{\circ}\text{C}$  / 2500 h,  $V = 5.000 : 1$

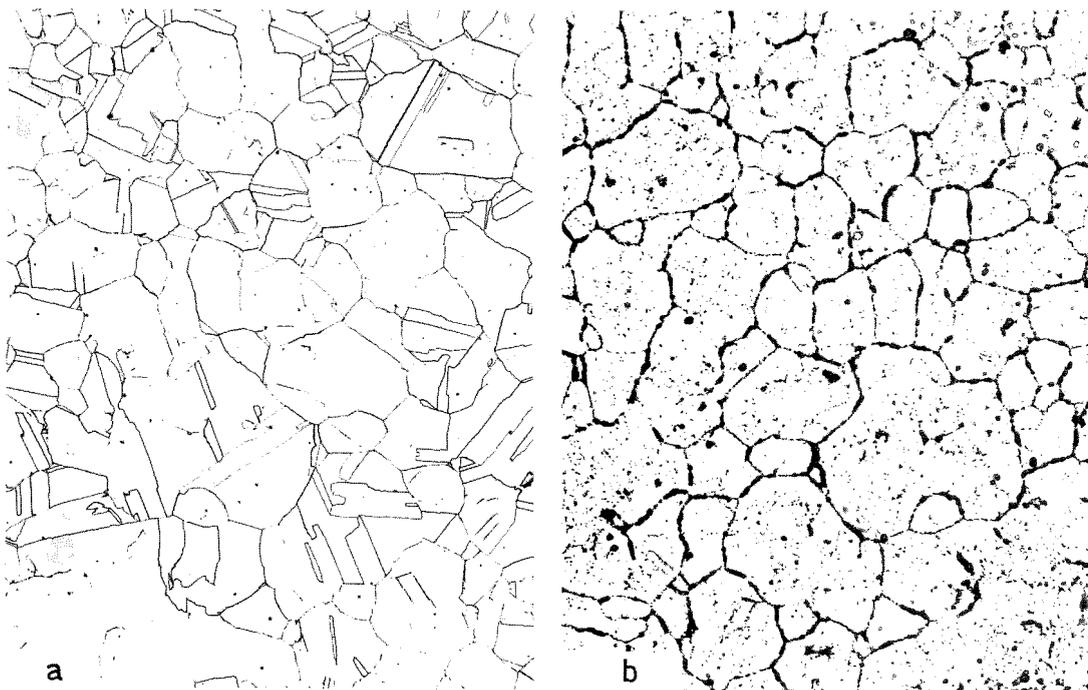
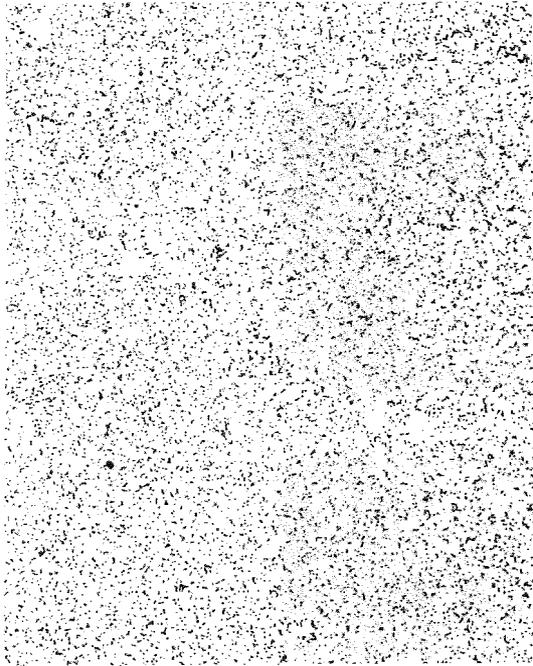
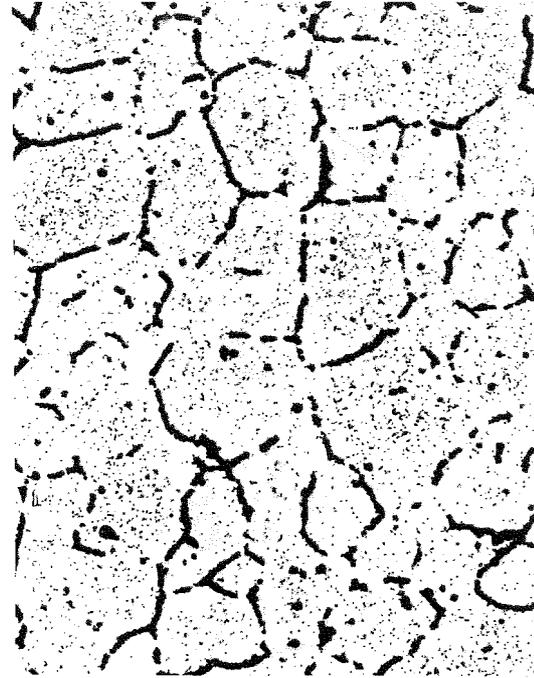


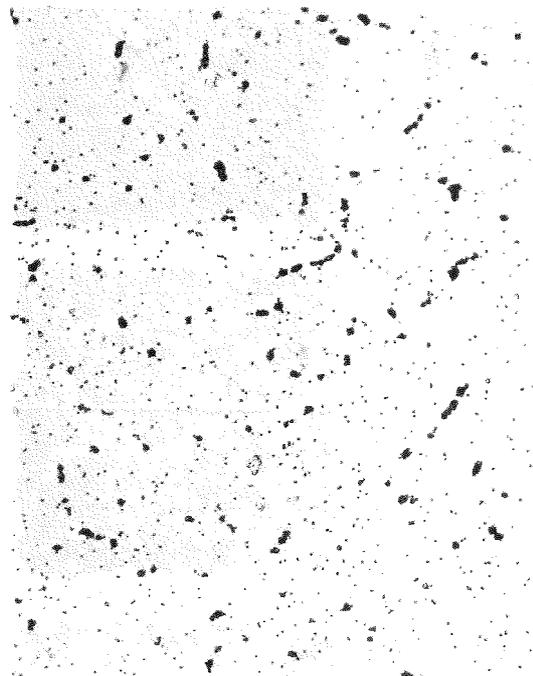
Abb. 31: Vergleich der metallographischen (Bild a) und autoradiographischen (Bild b) Untersuchung an unstabilisiertem Stahl mit 5 ppm Bor,  $V = 100 : 1$  (Wärmebehandlung  $1150^{\circ}\text{C}/1\text{ h}/\text{Ofen} + 650/500\text{ h}$ )



3000°C/min



50°C/min



4°C/min

Bild 32: Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Borverteilung in un-  
stabilisierten Stählen mit 35 ppm Bor (1150°C/1 h). Autoradiographi-  
sche Aufnahmen , V = 100 : 1

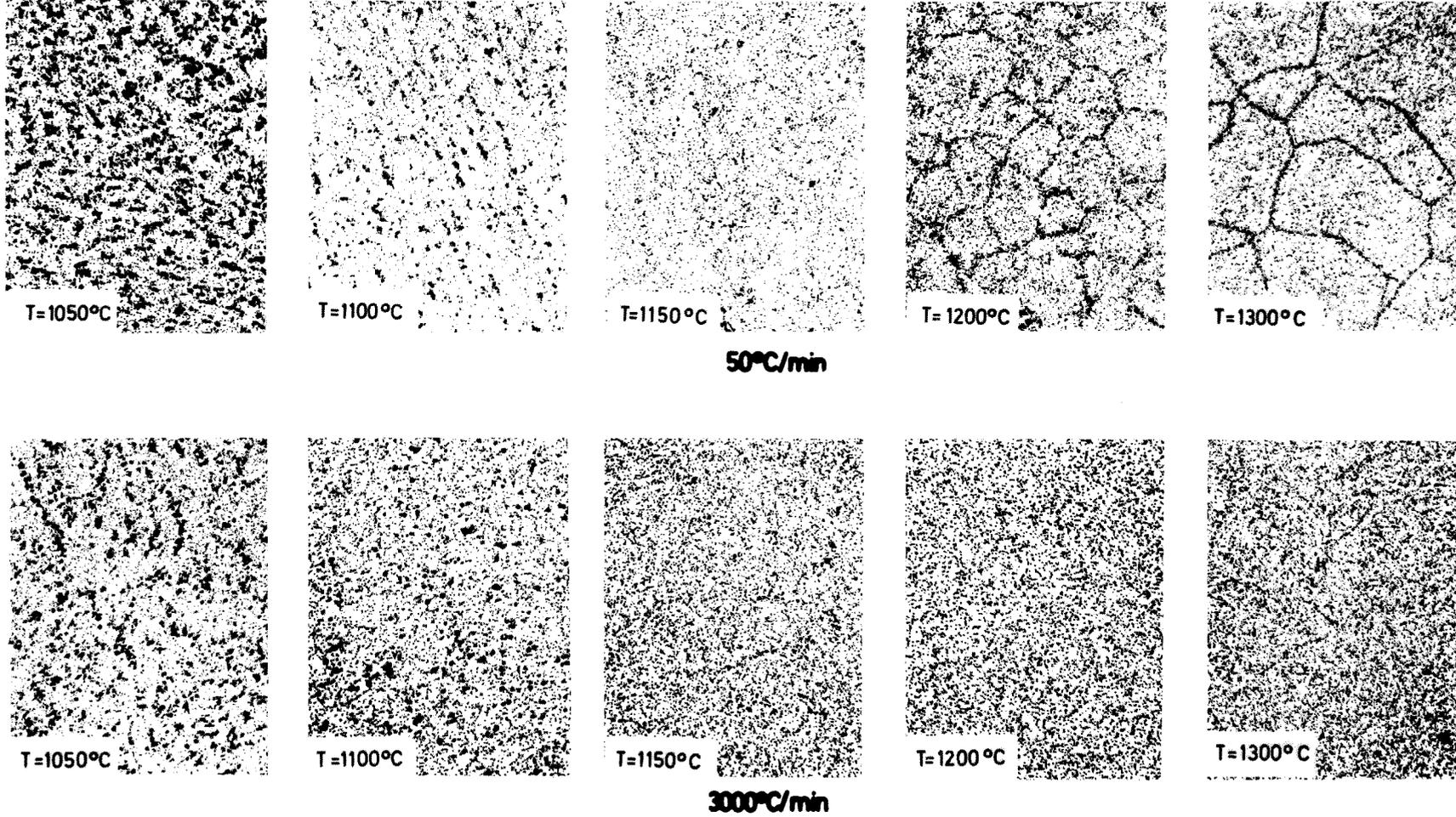
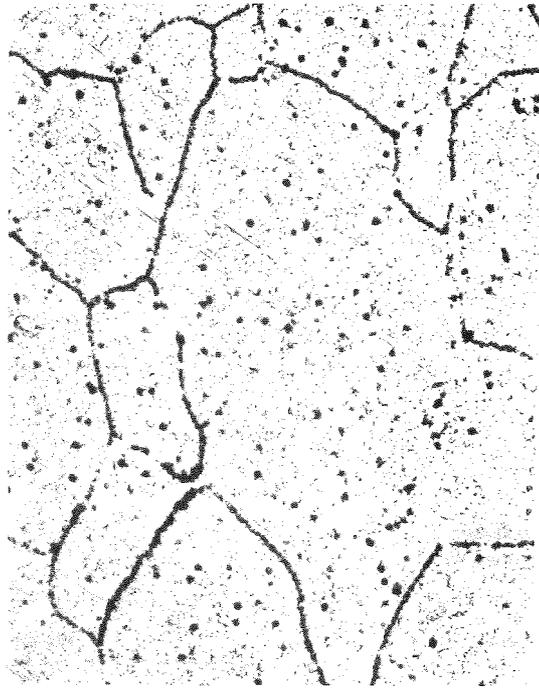


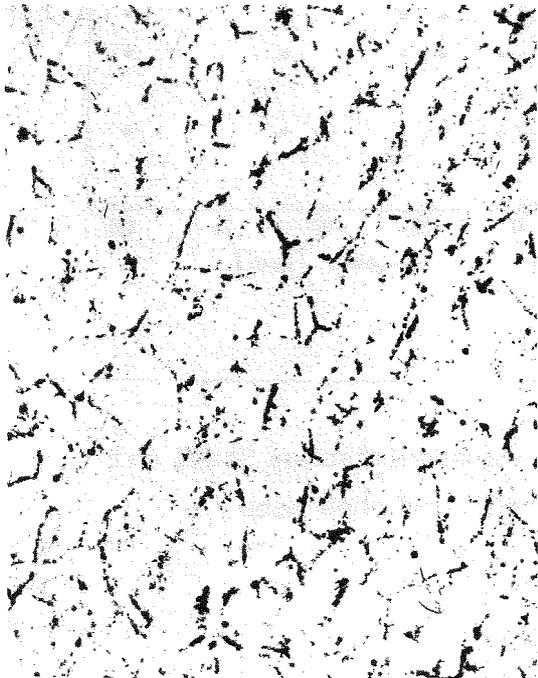
Bild 33: Autoradiographische Aufnahmen des Nb-stabilisierten Stahles mit 35 ppm Bor mit unterschiedlicher Wärmebehandlung,  
V = 100 : 1

Ausgangszustand

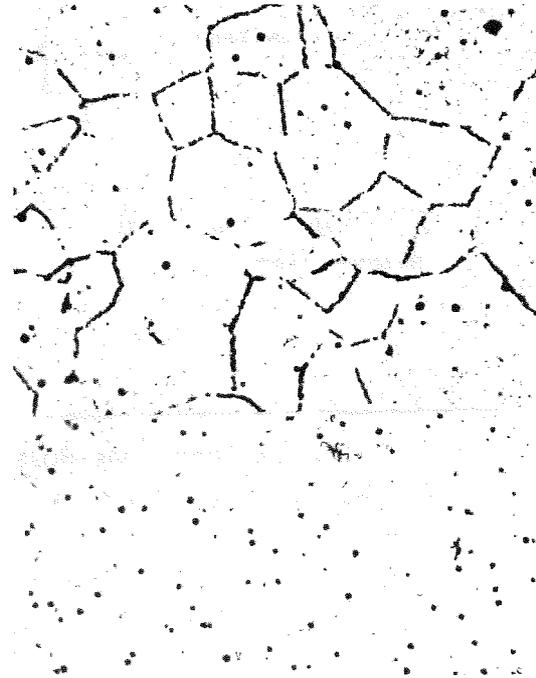


$1200^{\circ}\text{C}/1\text{ h/W} + 700^{\circ}\text{C}/5\text{ h} + 40\% \text{ k.vf}$

$+ 1100^{\circ}\text{C}/30', 50^{\circ}\text{C}/\text{min}$



$+ 1150^{\circ}\text{C}/30'$



$50^{\circ}/\text{min}$

$3000^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Bild 34: Autoradiographische Aufnahmen des unstabilisierten Stahles mit 100 ppm Bor mit unterschiedlicher Wärmebehandlung,  $V = 100 : 1$

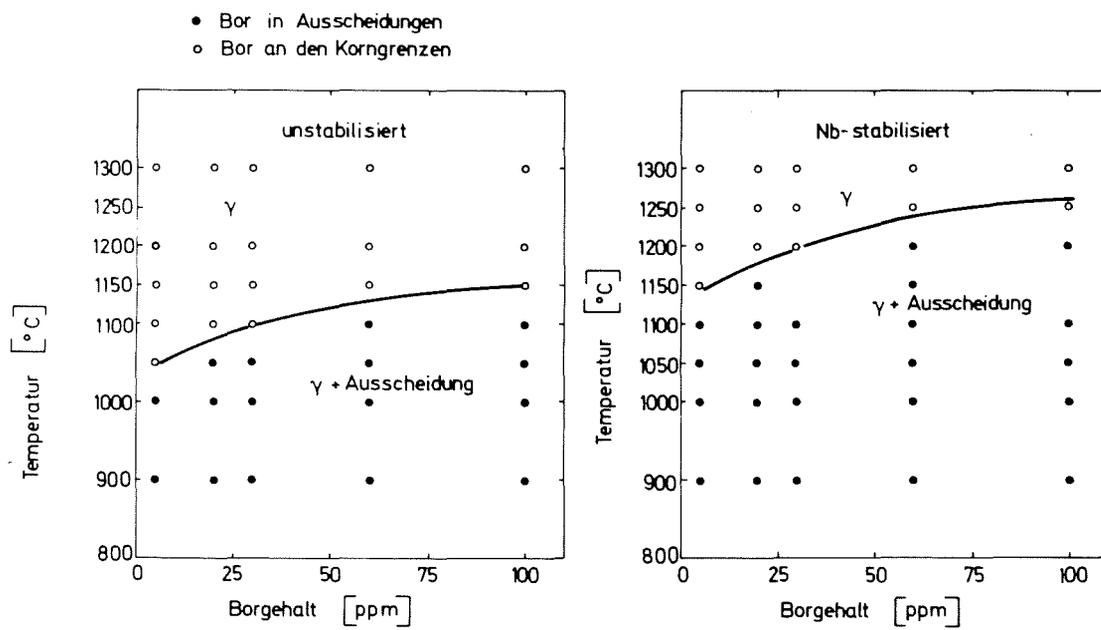
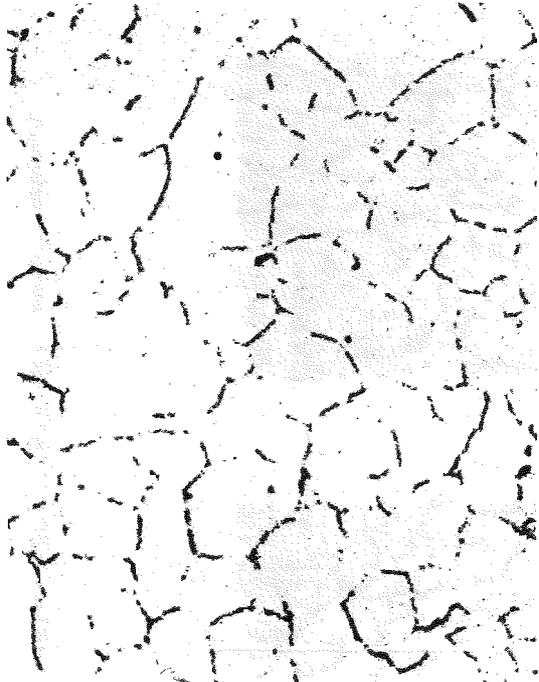
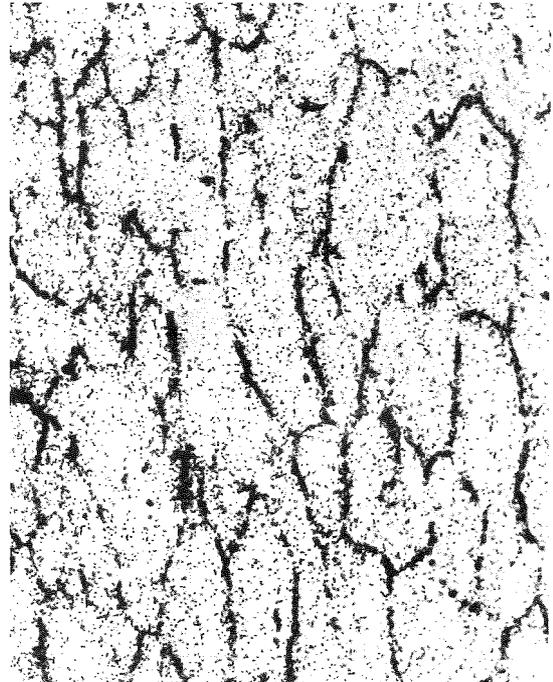


Bild 35: Löslichkeitsgrenze des Bors in austenitischem Stahl mit 16 % Cr, 13 % Ni und 0,05 % C mit und ohne Niob

Kopf



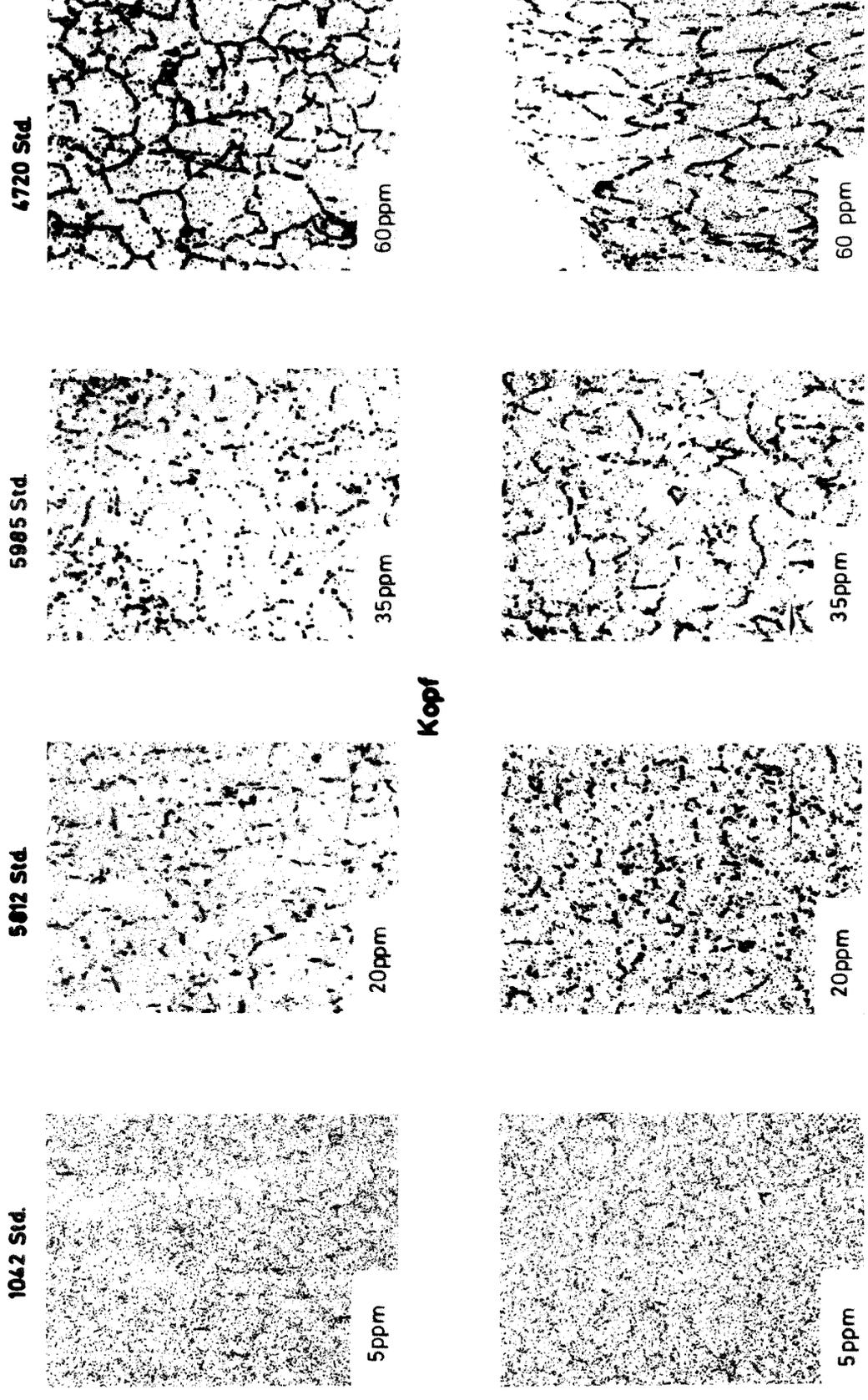
Meßlänge



Bruch



Bild 36: Autoradiographische Aufnahme einer im Zeitstandversuch verformten Probe (unstabilisiert 35 ppm Bor,  $T = 650^{\circ}\text{C}$ ,  $\sigma = 18 \text{ kp/mm}^2$ , Wärmebehandlung  $1150^{\circ}\text{C}/1 \text{ h/Ofen}$ ,  $50^{\circ}\text{C/min}$ )  $V = 100 : 1$



**Bild 37:** Autoradiographische Aufnahmen von Zeitstandproben des Stahles X8CrNi1613 mit verschiedenen Borgehalten bei einer Beanspruchung von 16 kp/mm<sup>2</sup>, V = 100 : 1

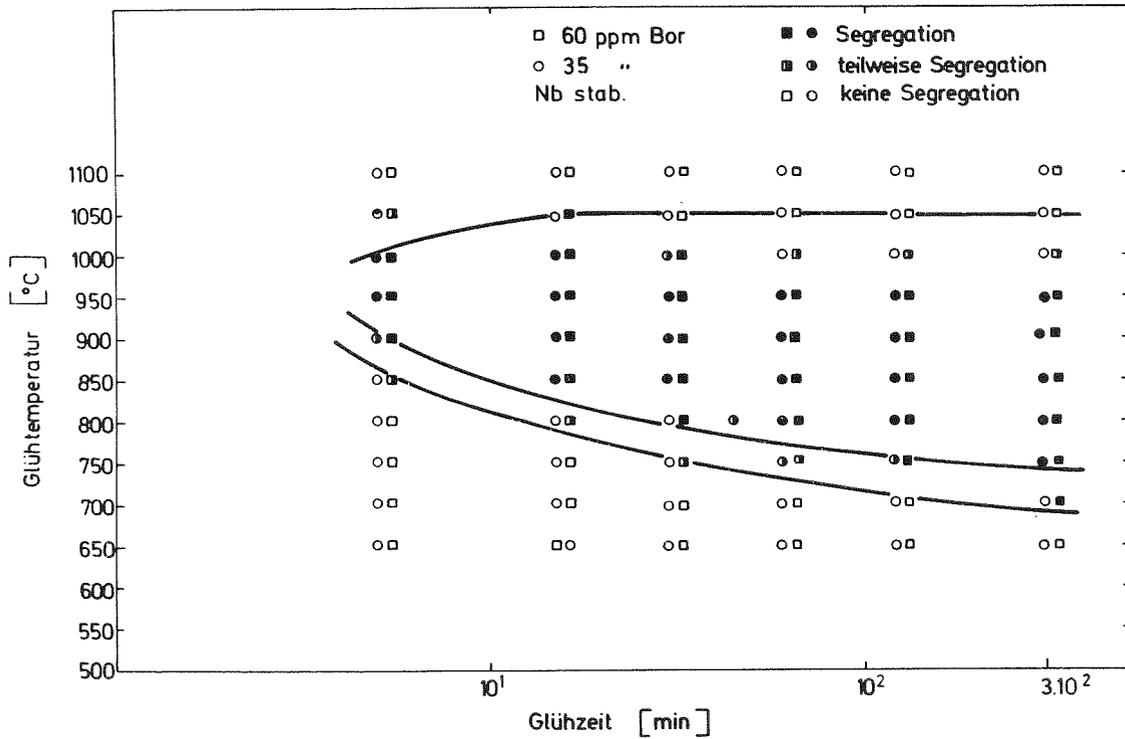


Bild 38: Einfluß von Temperatur und Zeit auf Borsegregation an den Korngrenzen in 1613CrNiNb Stählen

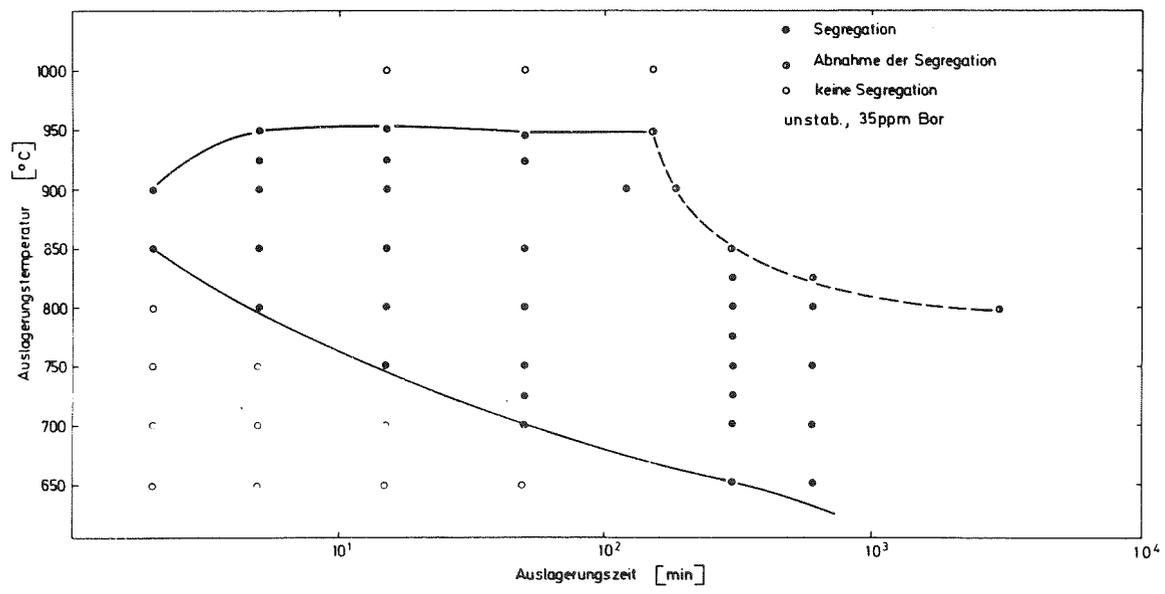
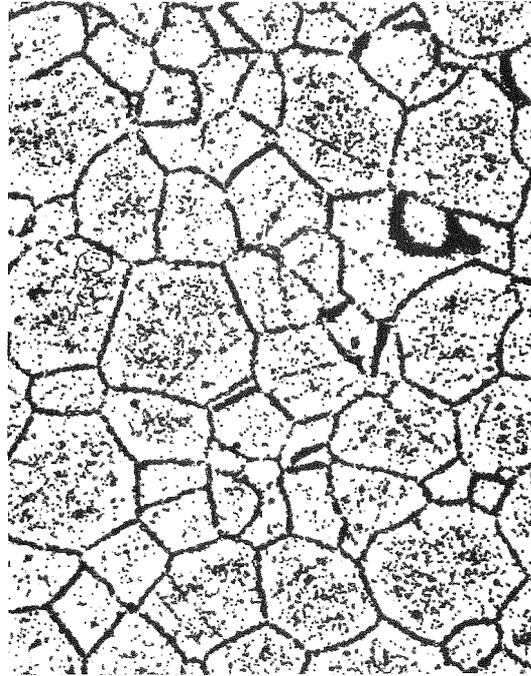
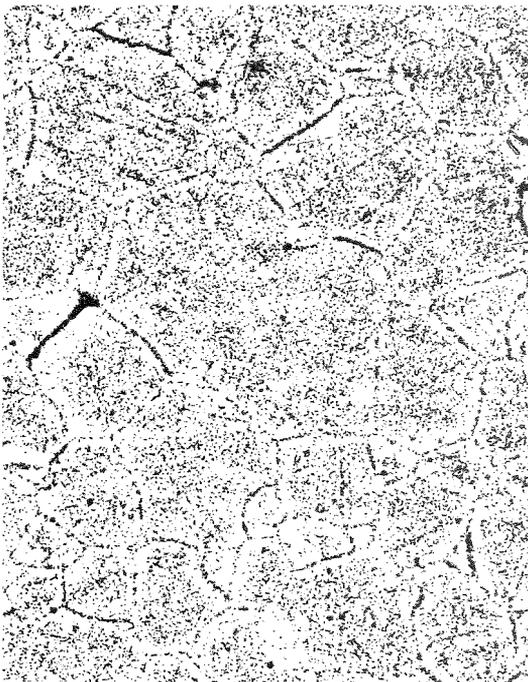


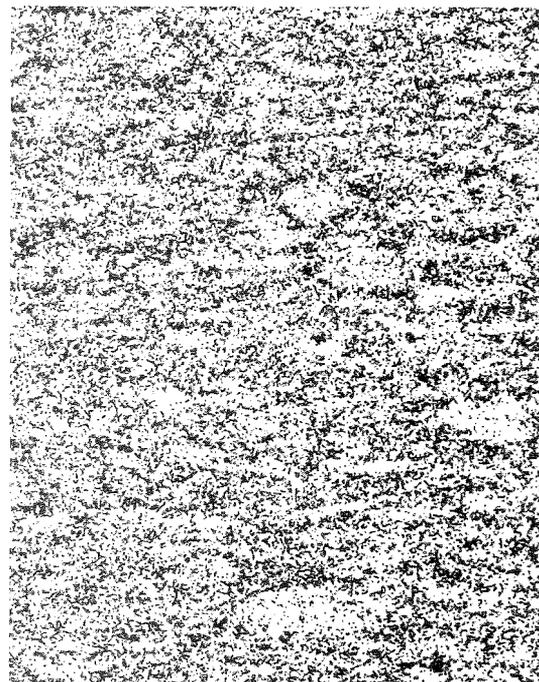
Bild 39: Zeit-Temperatur-Segregation-Schaubild für 1613CrNi Stahl mit 35 ppm Bor



1150°C/1 h/H<sub>2</sub>O + 850°C/1 h



1150°C/1 h/H<sub>2</sub>O + 850/5 h



1150°C/1 h/H<sub>2</sub>O + 50 % k.Vf + 850°C/1 h

Bild 40: Einfluß der Auslagerungszeit bzw. Verformung auf die Umordnung der Borverteilung an den Korngrenzen des unstabilisierten Stahles mit 35 ppm Bor ,  $\nu = 100 : 1$

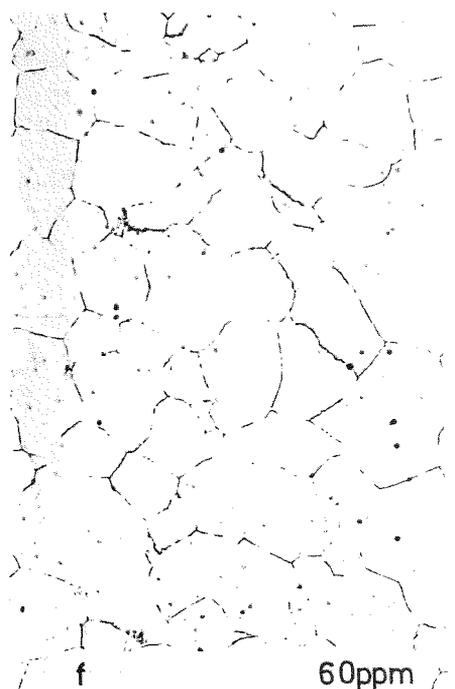
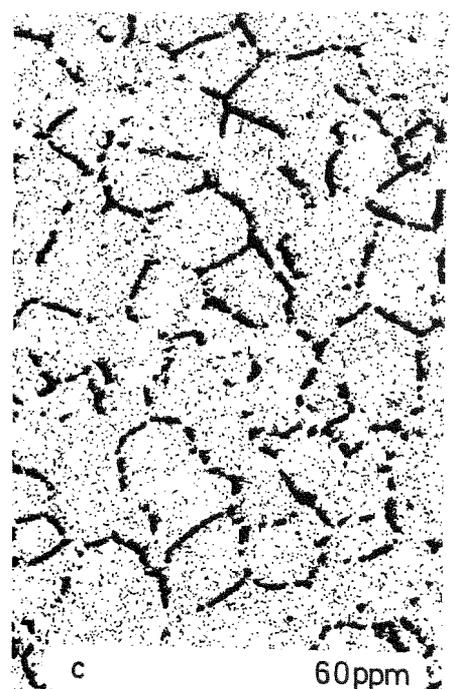
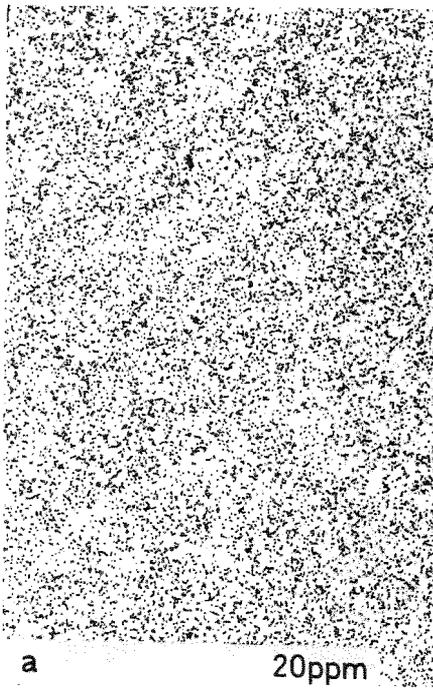
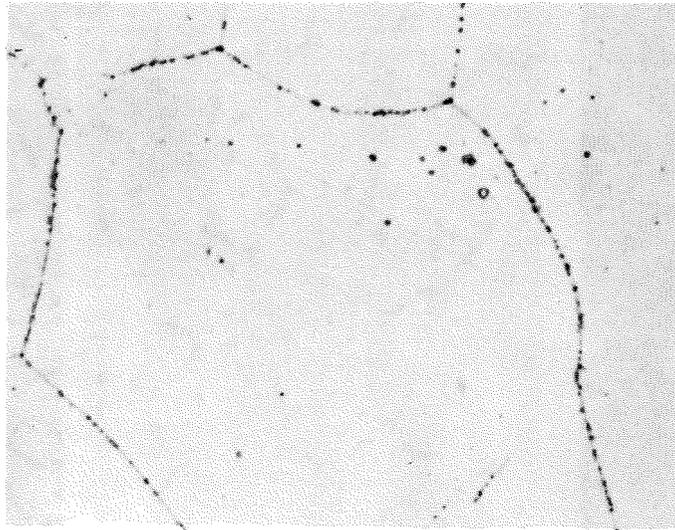
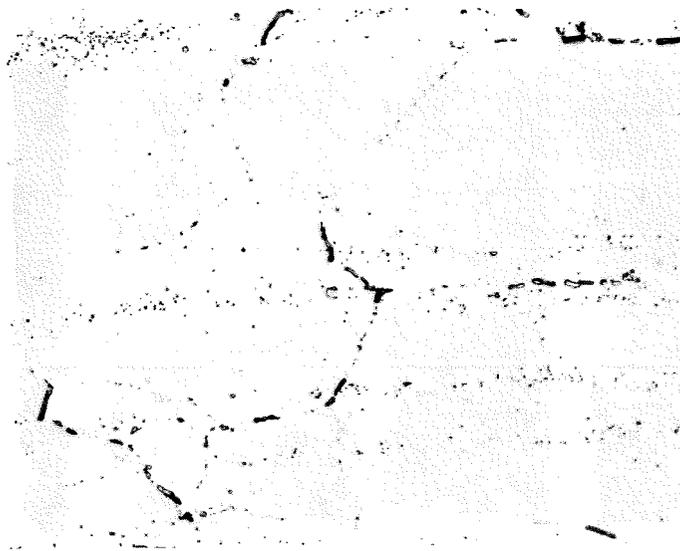


Bild 41: Einfluß des Borgehaltes des Nb-stabilisierten Stahles auf die Korngrenzensegregation und Ausscheidung bei gleicher Wärmebehandlung  
Bild a, b, c Autoradiographische Aufnahmen,  $V = 100 : 1$   
Bild d, e, f Metallographische Aufnahmen,  $V = 100 : 1$

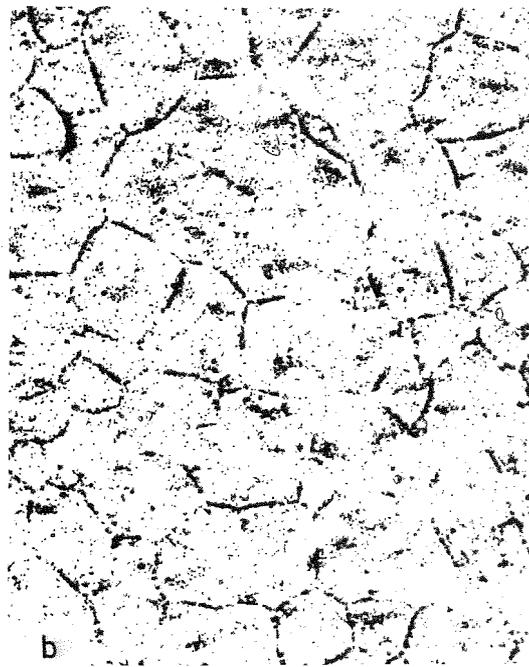
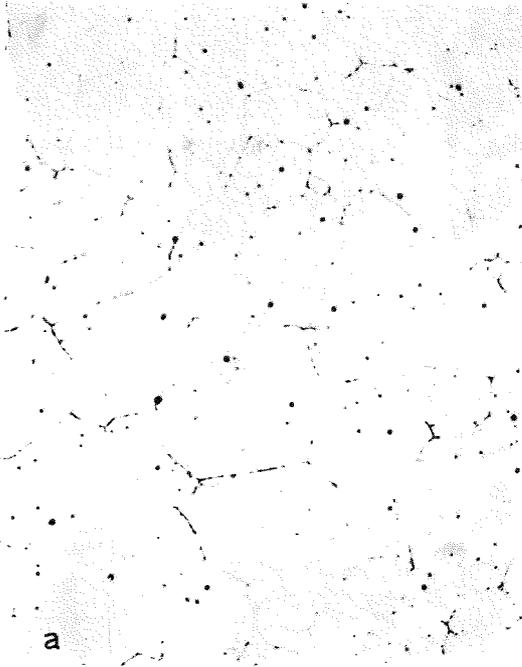


1150°C/1 h/H<sub>2</sub>O + 850°C/15'/W

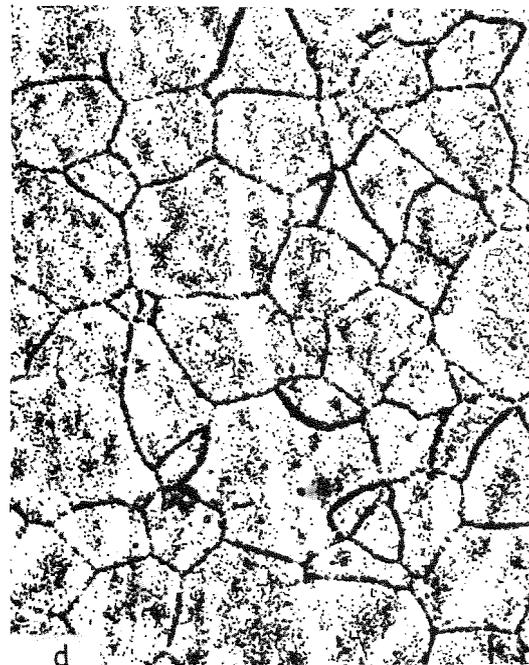
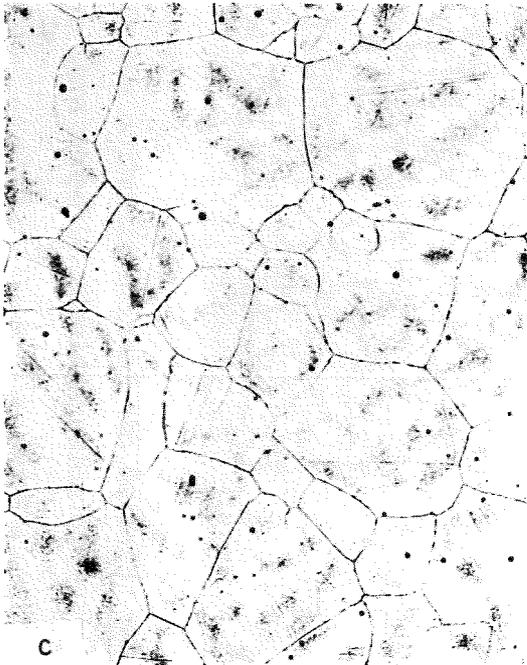


1150°C/1 h/Ofen (50°C/min) + 850°C/10 h/W

Bild 42: Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Ausscheidungsform an den Korngrenzen des Nb-stabilisierten Stahles mit 35 ppm Bor  
V = 1000 : 1



35 ppm Bor



60 ppm Bor

Bild 43: Einfluß des Borgehaltes des untemperierten Stahles auf die Ausscheidungsauflösung der Korngrenzen bei 900°C (Wärmebehandlung 1150°C/1 h/W + 900°C/2 h)  
Bild a, c Metallographische Aufnahmen (Ätzmittel Oxalsäure)  
Bild b, d Autoradiographische Aufnahmen  
V = 100 : 1

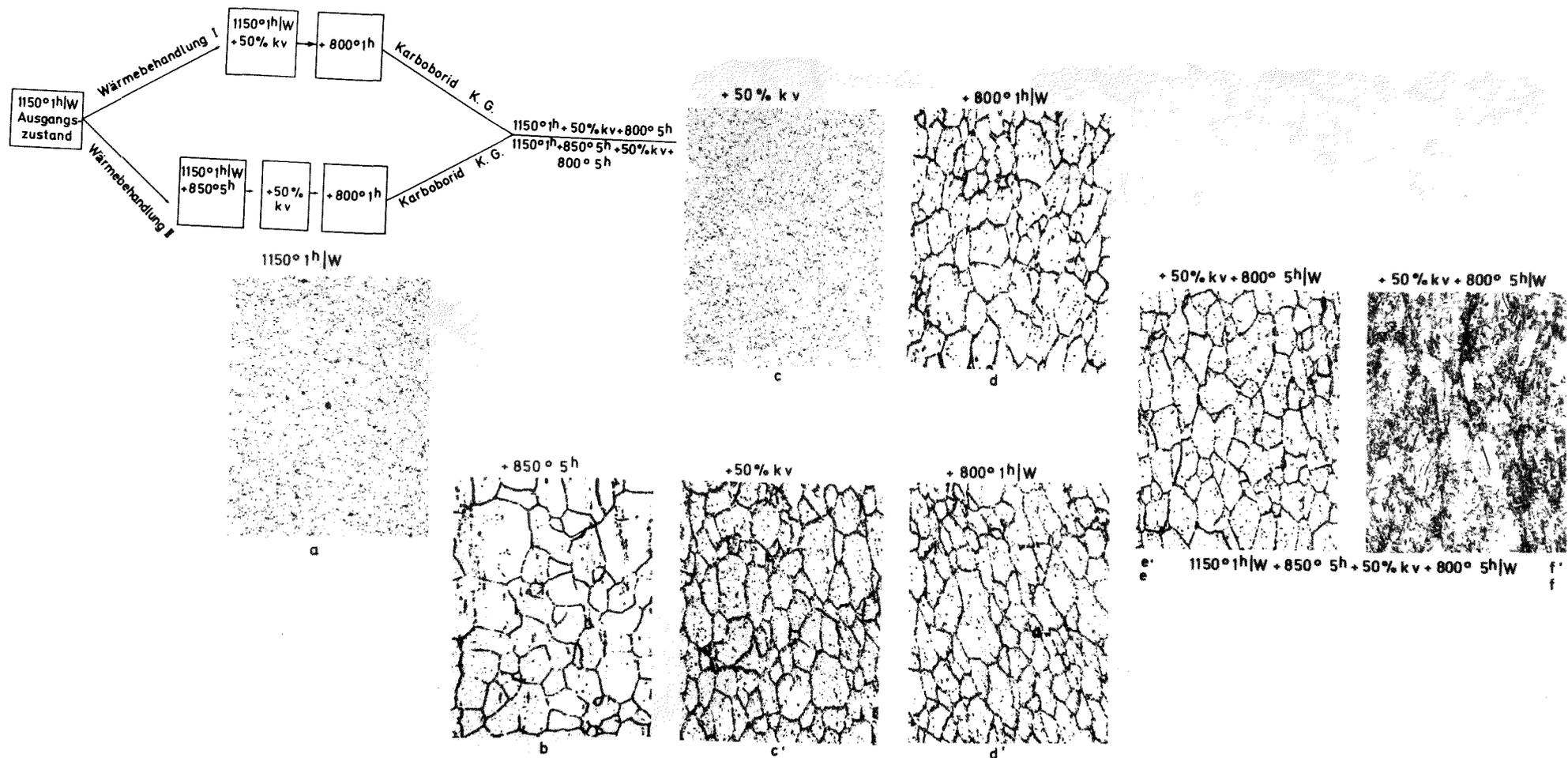


Bild 44: Einfluß der Rekristallisation auf die Borverteilung.  
 Autoradiographische Aufnahme a-e, c' und d', Gefügebildaufnahme f

v = 100 : 1

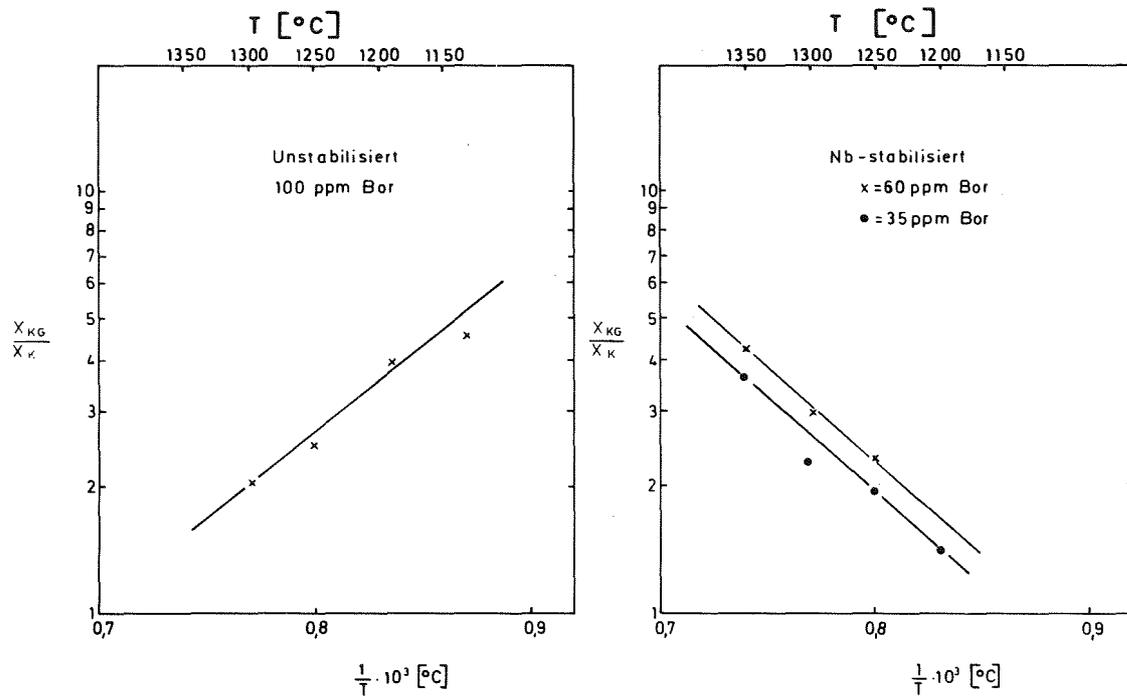


Bild 45: Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Spuren an den Korngrenzen und im Korninnern

$X_{KG}$  = Zahl der Spuren an den Korngrenzen

$X_K$  = Zahl der Spuren im Korn

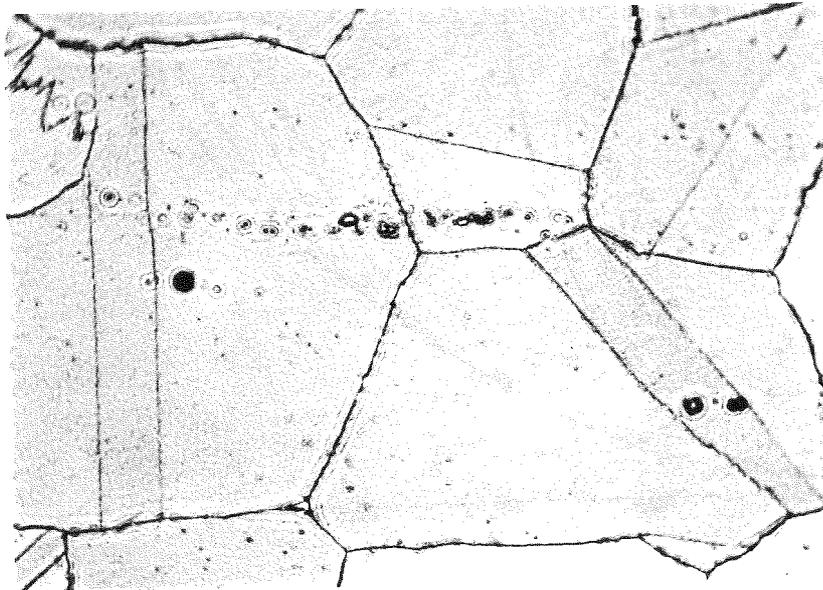


Bild 46: Gefügebild des Stahles X8CrNi 1613 mit 60 ppm Boron an Zeitstandproben ( $\sigma = 14 \text{ kp/mm}^2$ ,  $t_B = 27 \text{ h}$ ,  $T = 650^{\circ}C$ , Dosis  $3 \cdot 10^{20} \text{ n}_{th}/\text{cm}^2$ ,  $T_{bestrahl} = 75^{\circ}C$ ),  $V = 500 : 1$

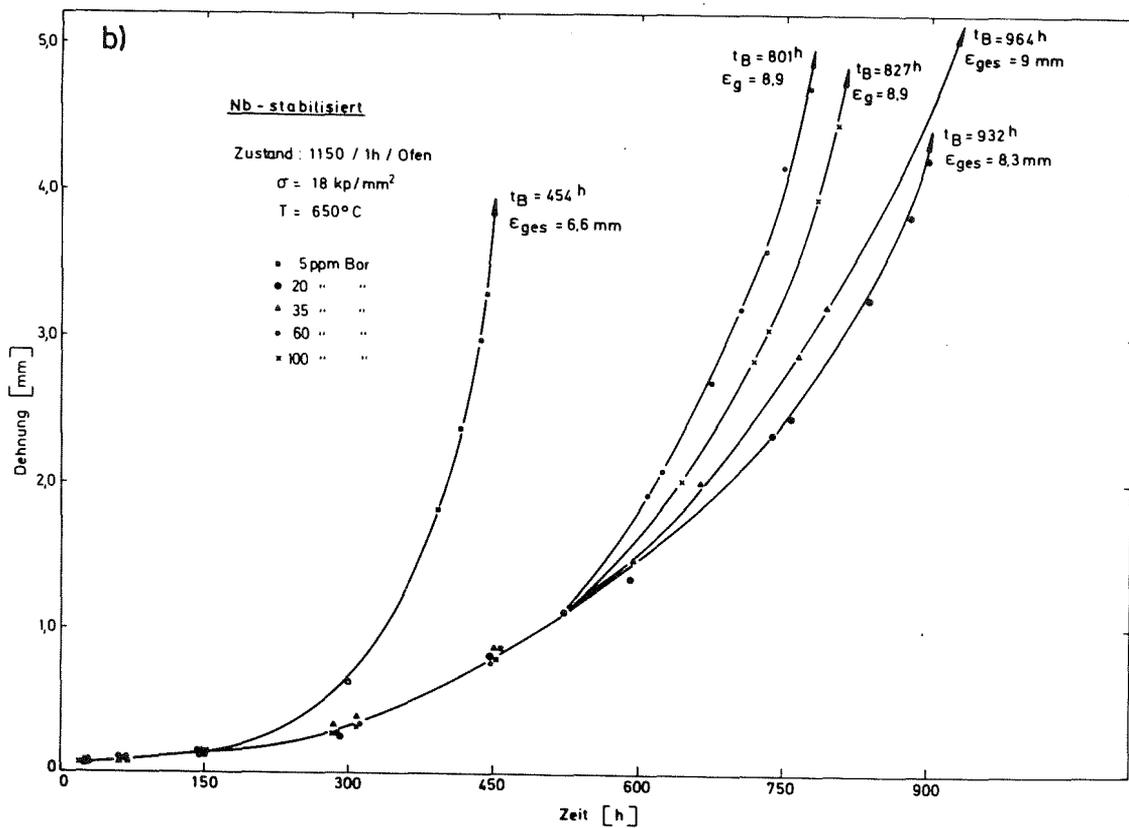
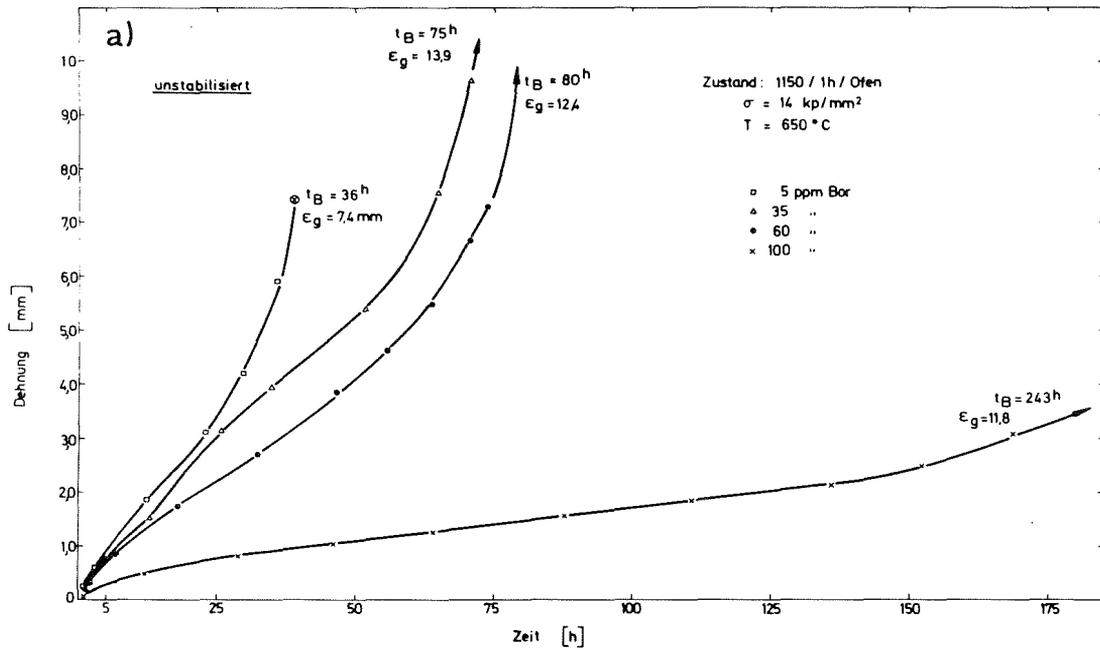
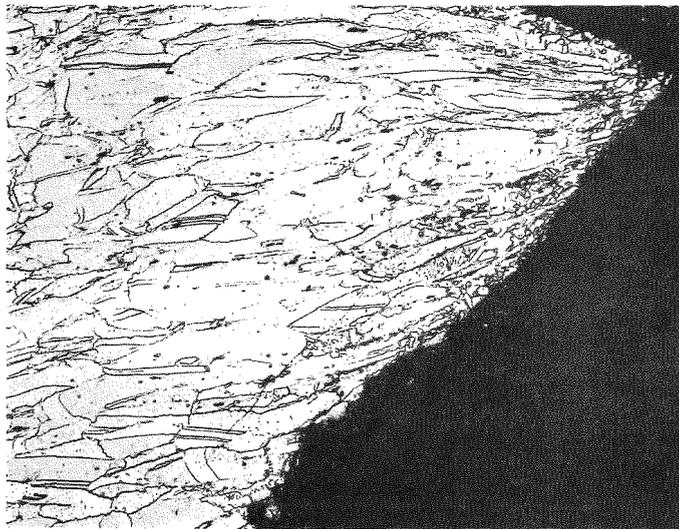


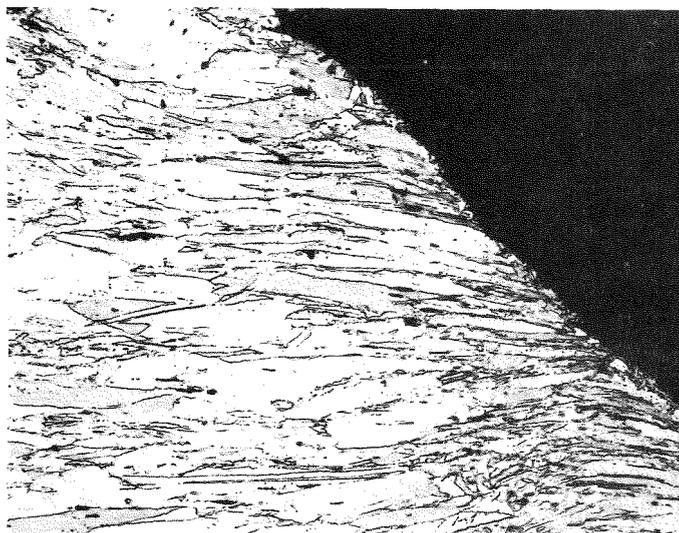
Bild 47: Einfluß des Bors auf den Verlauf der Kriechkurven (Bild a: unstabilisiert,  $\sigma = 14 \text{ kp/mm}^2$ ,  $T = 650^\circ\text{C}$ , Bild b: stabilisiert  $\sigma = 18 \text{ kp/mm}^2$ ,  $T = 650^\circ\text{C}$ , Wärmebehandlung  $1150^\circ\text{C}/1 \text{ h}$ /Ofen,  $50^\circ\text{C}/\text{min}$ )



5 ppm Bor  
 $t_B = 118$  h

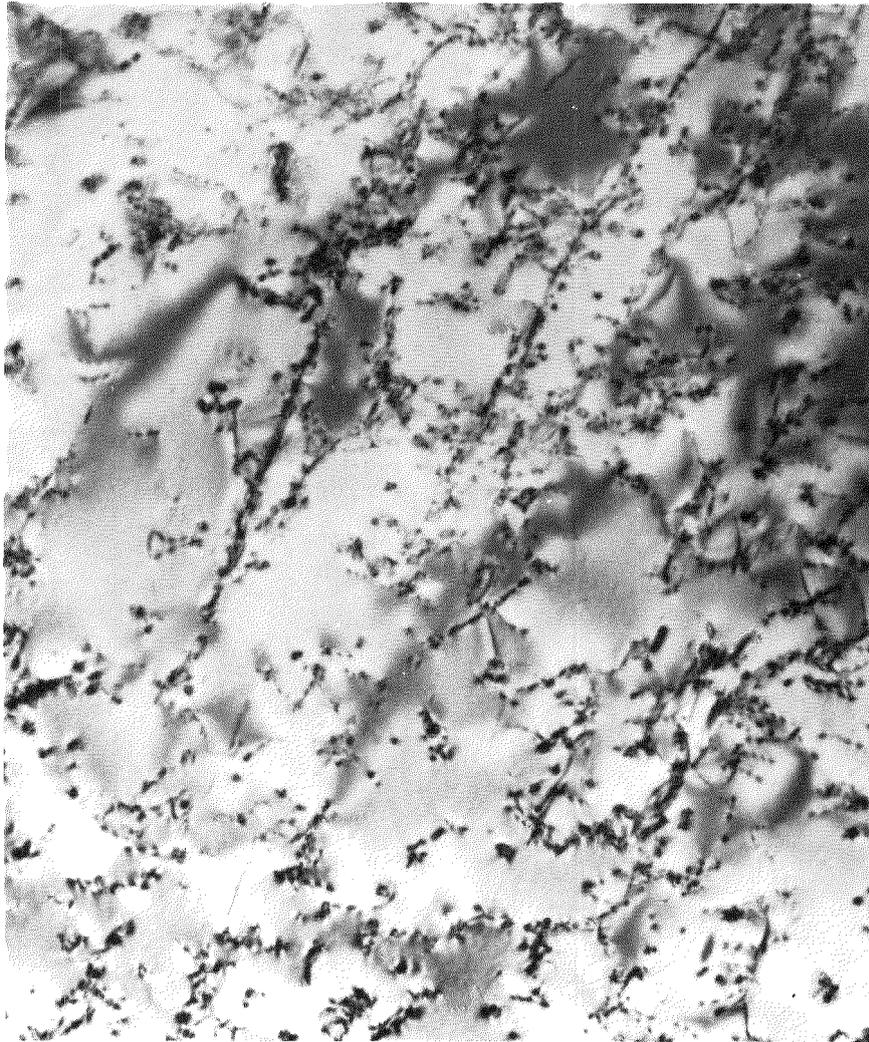


35 ppm Bor  
 $t_B = 94$  h



100 ppm Bor  
 $t_B = 104$  h

Bild 48: Einfluß von Bor auf dynamisches Rekristallisationsverhalten an niobstabilisierten Zeitstandproben bei einer Spannung von  $10 \text{ kp/mm}^2$ ,  $T = 750^\circ\text{C}$ ,  $V = 100 : 1$



Hellfeld



Dunkelfeld

Bild 49: Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahme von verformten Proben des niobstabilisierten Stahles mit 100 ppm Bor nach Zeitstandversuch bei 650°C ( $\sigma = 18 \text{ kp/mm}^2$ ,  $t_B = 557 \text{ h}$ , Wärmebehandlung 1150°C/1 h/W,  $V = 51.000 : 1$ )

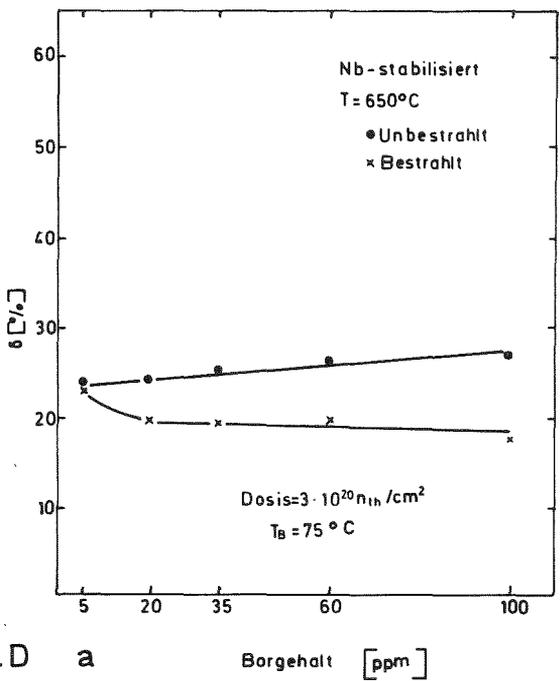
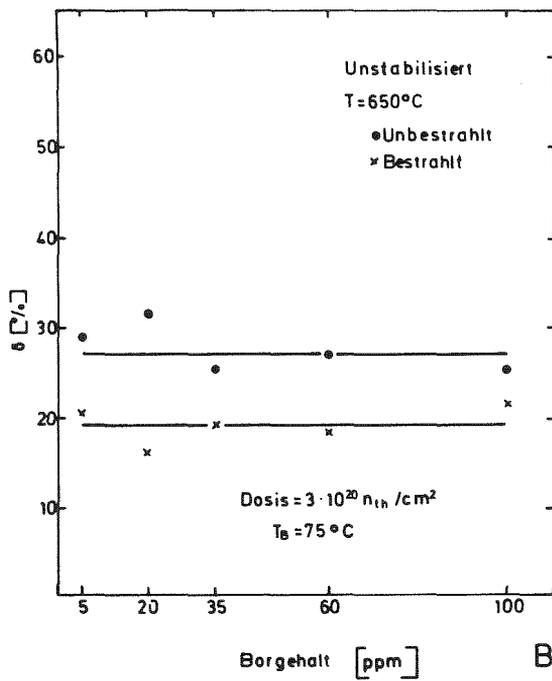


BILD a

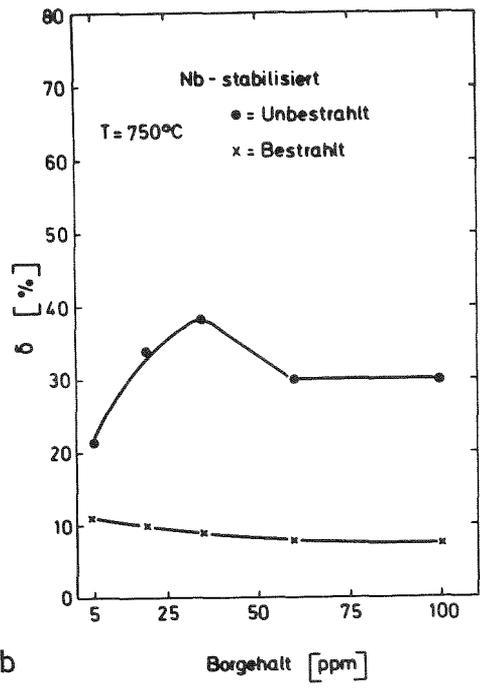
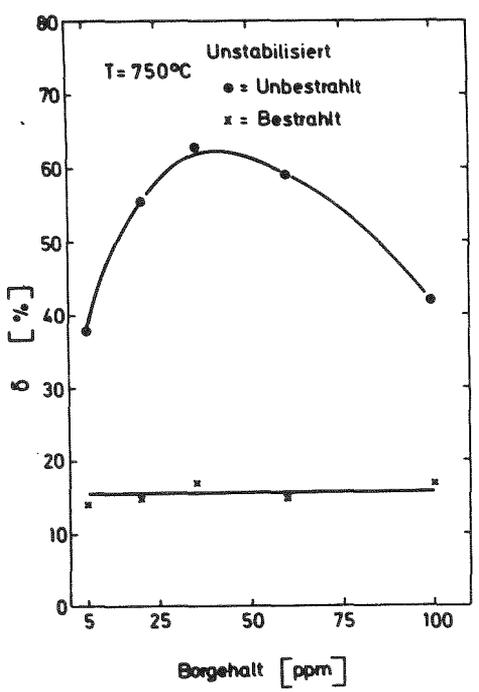


BILD b

Bild 50: Einfluß einer Neutronenbestrahlung bei 75<sup>0</sup>C auf die Bruchdehnung bei 650<sup>0</sup>C (Bild a) und 750<sup>0</sup> (Bild b) eines lösungsgeglühten Stahles X8CrNi 1613 mit und ohne Nb in Abhängigkeit vom Borgerhalt

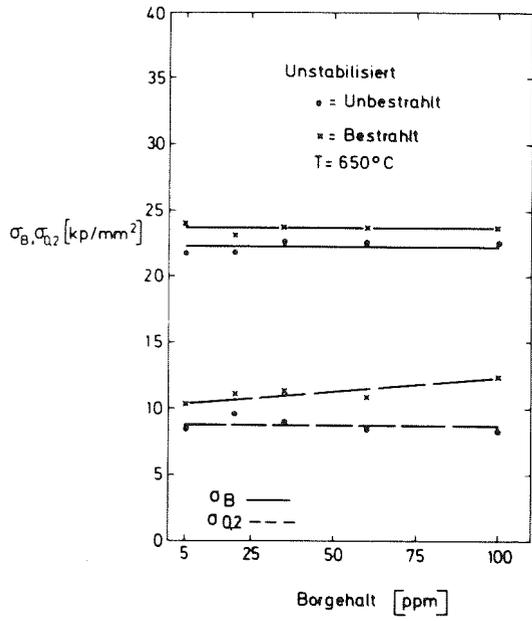


BILD a

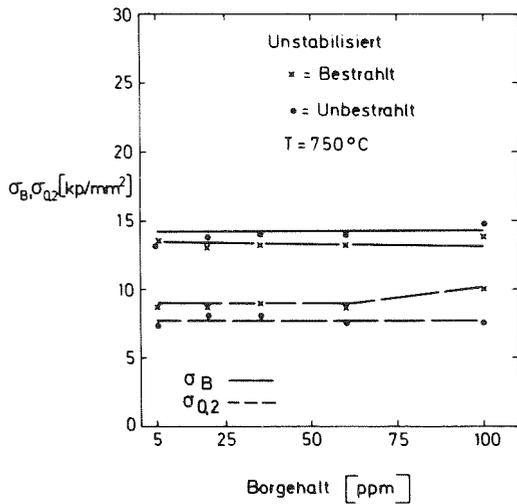
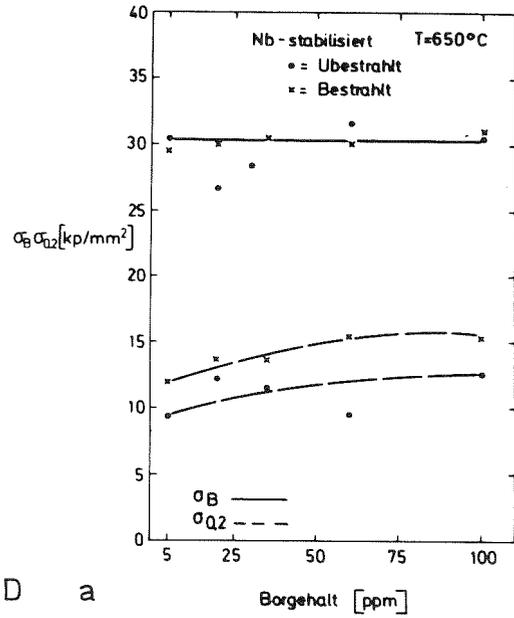


BILD b

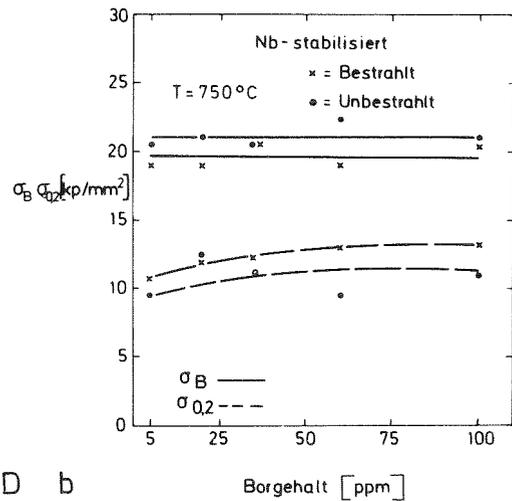
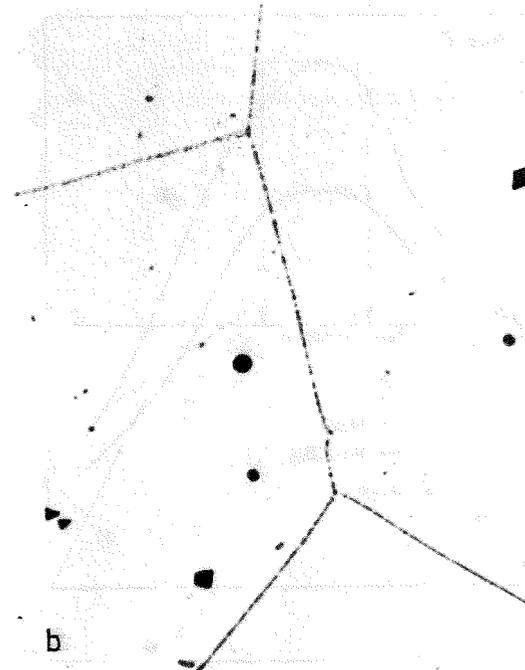
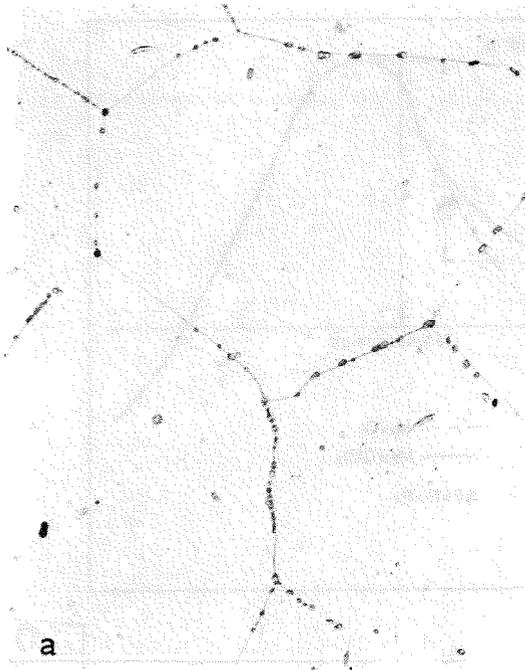
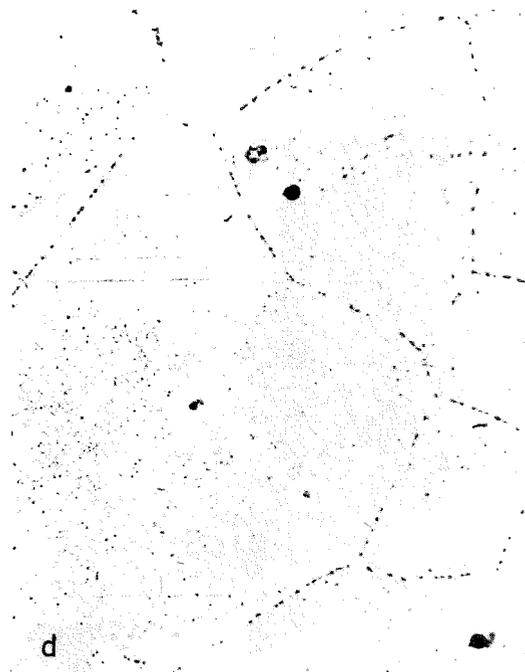
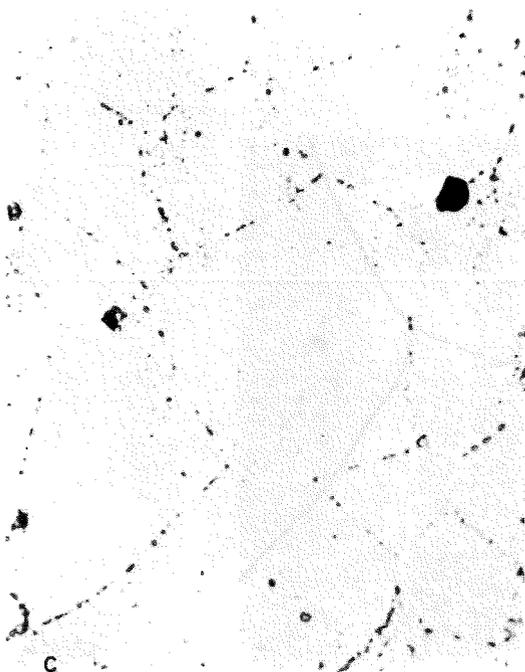


Bild 51: Einfluß einer Neutronenbestrahlung bei 750°C auf die Festigkeit und Streckgrenze bei 650°C (Bild a) und 750°C (Bild b) eines lösungsgeglühten Stahles X8CrNi 1613 in Abhängigkeit vom Borgehalt



Angelassen 800°C/1 h/H<sub>2</sub>O



Angelassen 850°C/15 h/H<sub>2</sub>O

Bild 52: Einfluß des Borgehaltes auf die Korngrenzenausscheidungen in unstabilisierten (Bild a = 35 ppm, b = 100 ppm) und stabilisierten Stählen (Bild c = 35 ppm, d = 60 ppm), homogenisiert 1150/1 h/W, Metallographische Aufnahmen (Ätzmittel Oxalsäure) V = 500 : 1

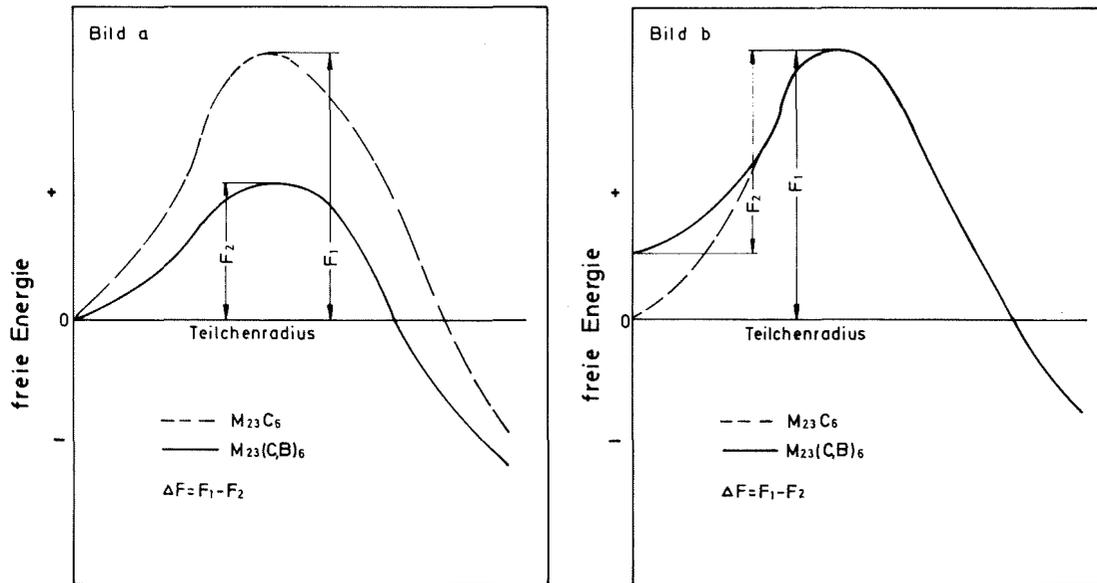


Bild 53: Erniedrigung der freien Enthalpie durch Borzusatz in Abhängigkeit vom Teilchenradius bei Karboboridbildung (Schematisch)

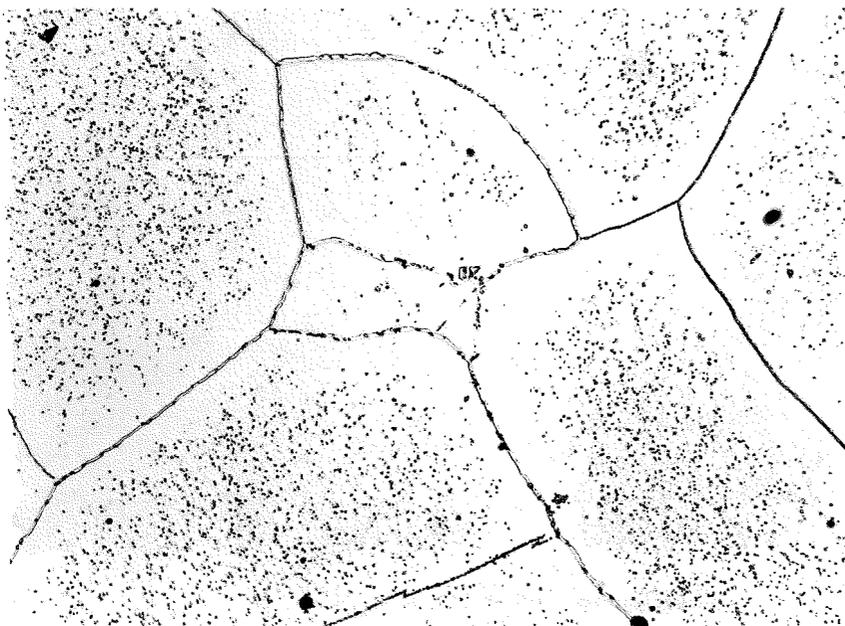


Bild 54: Ausscheidungsfreie Zone neben den Korngrenzen in unstabilisiertem Stahl mit ppm Bor ,  $V = 500 : 1$

Tabelle 1:      Zusammensetzung der untersuchten Stähle

Stahl Nr.	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Cr (%)	Ni (%)	Nb (%)	B (ppm)
1	0,050	0,05	1,16	0,005	0,008	15,75	12,8	-	5
2	0,050	0,05	1,17	0,005	0,006	16,25	13,0	-	20
3	0,05	0,05	1,12	0,005	0,007	15,90	13,10	-	35
4	0,050	0,05	1,12	0,005	0,007	15,80	13,15	-	60
5	0,050	0,02	1,04	0,004	0,006	15,50	12,78	-	100
6	0,050	0,06	1,19	0,005	0,007	15,50	12,9	0,49	5
7	0,050	0,06	1,19	0,005	0,008	15,80	13,15	0,49	20
8	0,045	0,06	1,18	0,005	0,007	15,85	13,10	0,49	35
9	0,048	0,07	1,15	0,007	0,006	16,00	13,1	0,48	60
10	0,050	0,04	1,22	0,007	0,007	15,67	12,9	0,47	100

Tabelle II: Einfluß von Bor auf das Kriechverhalten bei 650°C an bestrahlten  
 unstabilisierten und niobstabilisierten Proben  
 (Bestrahlungstemperatur 750°C, Dosis  $3 \cdot 10^{20}$  [n/cm<sup>2</sup>])

	Niobstabilisierte Stähle						Unstabilisierte Stähle				
	Spannung 22 kp/mm <sup>2</sup>			Spannung 18 kp/mm <sup>2</sup>			Spannung 14 kp/mm <sup>2</sup>			Spannung 12 kp/mm <sup>2</sup>	
	Standzeit [h]	Bruchdehnung [%]	$\dot{\epsilon}$ [h <sup>-1</sup> ]	Standzeit [h]	Bruchdehnung [%]	$\dot{\epsilon}$ [h <sup>-1</sup> ]	Standzeit [h]	Bruchdehnung [%]	$\dot{\epsilon}$	Standzeit [h]	Bruchdehnung [%]
5 ppm Bor	13	7,8	$130 \cdot 10^{-5}$	88	6,0	$15 \cdot 10^{-5}$	18	11,3	$4,7 \cdot 10^{-3}$	174	10
20 ppm Bor	21	7,0	$72 \cdot 10^{-5}$	263	8,9	$6,5 \cdot 10^{-5}$	21,2	6,8	$1,6 \cdot 10^{-3}$		
35 ppm Bor	71	7,2	$16 \cdot 10^{-5}$	1012	8,0	$0,67 \cdot 10^{-5}$	24,1	8,4	$2,2 \cdot 10^{-3}$		
60 ppm Bor	34	4,8	$19 \cdot 10^{-5}$	392	4,0	$1,9 \cdot 10^{-5}$	18	6,93	$2,0 \cdot 10^{-3}$		
100 ppm Bor	49	4,8	$12 \cdot 10^{-5}$				103,4	6,27	$0,3 \cdot 10^{-3}$		