

KERNEØRSCEUNGSZENFRUM

KARLSRUHE



KFK 2180

Institut für Material- und Festkörperforschung Projekt Schneller Brüter

Vergleichende Zeitstand- und Kriechversuche an drei titanstabilisierten 15/15 CrNi-Stählen mit unterschiedlichen Gehalten an W-Mn-Mo und Bor

M. Schirra, B. Seith (Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe)

R.R. Solano, M. de las Rivas (Junta de Energía Nuclear, Madrid)



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

KFK-2180

Institut für Material- und Festkörperforschung Projekt Schneller Brüter

Vergleichende Zeitstand- und Kriechversuche an drei titanstabilisierten

15/15 CrNi-Stählen mit unterschiedlichen Gehalten an W-Mn-Mo und Bor

M. Schirra B. Seith R. R. Solano⁺⁾ M. de las Rivas⁺⁾

i)

Junta de Energia Nuclear, Spanien.

Diese Arbeit wurde im Rahmen der Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Kernforschung zwischen der Gesellschaft für Kernforschung mbH (GfK) und der Junta de Energia Nuclear (JEN) durchgeführt.

Übersicht

Der wesentliche Unterschied der drei im Temperaturbereich von 650 - 750[°] untersuchten Stähle liegt bei den die Matrix verfestigenden Elementen und im Bor-Gehalt:

1.	12R72HV	(X1ONiCrMoTiB 1515)	2 % Mn 1,5 % Mo	80 ppm B	
2.	Vaccutherm	(X12CrNiWTi 1613)	3 % W	2,5 ppm B	
3.	RGT 21	(X12CrNiWTi 1613)	3 % W	50 ppm B	

Jeder Stahl wurde in zwei thermo/mechanisch behandelten Zuständen untersucht, wie sie für einen Einsatz unter Reaktorbetriebsbedingungen vorteilhaft sind:

Zustand I = 1150° 30 min/Wasser + 800 23 Std./Luft + 10 % kaltverformt Zustand II = 1150° 30 min/Wasser + 10 % kaltverformt.

In bezug auf die Zeitstandfestigkeit besteht im Vorbehandlungszustand I zwischen den 3 Stählen kein wesentlicher Unterschied. Erst bei 750° Prüftemperatur sowie im Zustand II ab 650° zeigt die B-freie Legierung Vaccutherm ein deutlich ungünstigeres Verhalten.

Sowohl in den absoluten Werten als auch in der Spannungsabhängigkeit der sekundären Kriechgeschwindigkeit & ergeben sich keine gravierenden Unterschiede.

Klar überlegen ist der Stahl 12R72HV den W-haltigen Stählen, wenn man das Zeit-Dehngrenzen-Verhältnis und die Duktilitätskennwerte betrachtet.

Unterschiedlich ist auch das Bruchverhalten. Die Proben der Legierung 12R72HV brechen transkristallin. Dagegen ist bei RGT 21 und Vaccutherm ein Übergang vom transkristallinen zum interkristallinen Bruchverhalten in Abhängigkeit von Prüftemperatur und Standzeit zu beobachten. Bei Langzeitversuchen erfolgt der Bruch interkristallin.

Abstract

The compositions of the three steels which are tested at temperature range from 650° C to 750° C distinguish themselves from solid solution strengthening alloys and Boron content:

1.	12R72HV	(X10NiCrMoTi	.B 1515)	2 %	Mn	1,5 %	% Mo	80	ppm	В
2.	Vaccutherm	(X12CrNiWTi	1613)		3 %	W		2,5	ppm	B
3.	RGT 21	(X12CrNiWTi	1613)		3 %	W		50	ppm	В

The investigations of all casts are carried out in two different heattreatments which are suitable for the conditions required for the operation of the reactor.

Cond. I = 1150° 30 min/water quenched + 800° 32 hour/air + 10 % cold work Cond. II = 1150° 30 min/water quenched + 10 % cold work

In connection with creep test the condition I irrespective of 3 steels shows no remarkable difference. The observation at 750° C test temperature and also condition II above 650° C on Boron-free Vaccutherm cast shows an unfavourable behaviour.

There is no significant difference in the stress dependence of secondary creep rate and also absolute greep rate.

A definite superiority is to be found for 12R72HV when considering the values for time-yield-limit-ratio and ductility compared to the W-steels.

The test results show different fracture behaviour. Transcrystalline fracture is found on cast 12R72HV, whereas RGT 21 and Vaccutherm shows transition from transcristalline to interkristalline fracture, depending on the rupture time and test temperature. The long term rupture specimens show intercristalline fracture.

GLIEDERUNG

- 1. Einleitung
- 2. Versuchsmaterial und Versuchsdurchführung
- 3. Versuchsergebnisse
 - 3.1 Zugversuche
 - 3.2 Zeitstandversuche
 - 3.2.1 Zeitstandfestigkeitsverhalten
 - 3.2.2 Zeit-Dehngrenzen und Zeit-Dehngrenzen-Verhältnis
 - 3.2.3 Bruchdehnung und Brucheinschnürung
 - 3.2.4 Kriechverhalten
 - 3.3 Metallografische Untersuchungen
 - 3.4 Härtemessungen
- 4. Besprechung der Versuchsergebnisse
- 5. Literatur
- 6. Appendix

1. Einleitung

Auf dem Gebiet der Reaktorwerkstoffe werden im Rahmen der deutsch-spanischen Zusammenarbeit gemeinsame Versuchsprogramme durchgeführt. So wurden in den Zeitstandanlagen der JEN (Division de Metalurgia) und der GfK (IMF) im Zeitraum 1969 - 1971 Versuche zum Zeitstand- und Kriechverhalten des niobstabilisierten Stahles X8CrNiMoNb 1616 (1.4981) in verschiedenen Vorbehandlungszuständen gefahren¹⁾.

Der vorliegende Bericht enthält die Ergebnisse des 2. Versuchsprogrammes, das im Zeitraum 1972 - 1974 abgewickelt wurde und vergleichende Zeitstandversuche an drei titanstabilisierten Cr-Ni-Stählen umfaßt.

Beide Stahltypen sind mit dem ebenfalls niobstabilisierten Stahl 1.4988 = X8CrNiMoVNb 1613 potentielle Hüllwerkstoffe für Schnell-Brüter-Reaktoren und werden seit Jahren in den verschiedensten Versuchsprogrammen auf ihr Verhalten unter Reaktorbetriebsbedingungen untersucht $^{2,3,4,5)}$. Als Ergebnis der bisherigen Untersuchungen ergab sich, daß der titanstabilisierte 15/15 CrNi-Stahl mit der Normbezeichnung X10NiCrMoTiB 1515 (1.4970) den Anforderungen am besten gerecht wird, das größere Potential besitzt und als Hülle für das erste Core des im Bau befindlichen deutschen Schnellen-Brutreaktors SNR 300 vorgeschlagen wird $^{6,7)}$.

Dieser Stahl wurde im Rahmen dieser Arbeit im Vergleich zu zwei ähnlichen titanstabilisierten Stählen auf sein Langzeit-Festigkeits- und Kriechverhalten getestet. Die Hauptunterschiede dieser drei Stähle liegen in folgenden Anteilen:

-2-

1.	12R72HV ⁺⁾	(1.4970)	2	%	Mn	1,5 %	Мо	80	ppm	В	0,4	%	Ti
2.	Vaccutherm ⁺⁾	(~ 1.4962)	3	%	W			2,5	ppm	В	0,4	%	Ti
3.	RGT 21 ⁺⁾	(1.4962)	3	%	W			50	ppm	В	0,4	%	Ti

Bei den Stählen 2 + 3 wird der matrixhärtende Anteil von Mn + Mo weitgehend durch Wolfram ersetzt, und zwischen den Stählen 2 + 3 liegt der Hauptunterschied im Bor-Gehalt.

Von jedem Stahl wurden Proben in zwei verschiedenen Vorbehandlungszuständen getestet.

I = $1150^{\circ} 30'$ /Wasser + $800^{\circ} 23^{h}$ /Luft + 10 % kaltverformt II = $1150^{\circ} 30'$ /Wasser + 10 % kaltverformt.

Die der Lösungsglühung nachfolgende Auslagerung beim Zustand I sollte das Ausscheidungspotential weitgehend vor dem Versuch ausschöpfen. Die Kaltverformung führt zur notwendigen Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, hat einen positiven Einfluß auf das Bestrahlungsverhalten und ist in dieser Größenordnung für Langzeitbeanspruchung als optimal anzusehen $^{6,8)}$. Diese Zustände sind auch im Rahmen der Entwicklungsarbeiten bei der GfK/IMF in weiteren Versuchs- und Bestrahlungsprogrammen eingesetzt worden.

2. Versuchsmaterial und Versuchsdurchführung

Das Versuchsmaterial lag in Stäben von ϕ 13 mm vor. Die genaue chemische Zusammensetzung, wie sie im IMF analysiert wurde, geht aus Tabelle 1 hervor.

Die untersuchte Charge der Legierung 12R72HV entspricht, bis auf den etwas höheren Bor-Gehalt, exakt der Spezifikation. Wie schon ausgeführt, liegt der Hauptunterschied zwischen den 3 Stählen bei den matrixhärtenden Elementen Mn, Mo und W sowie bei dem Element Bor, das für die Warmfestigkeit und das Bestrahlungsverhalten von entscheidender Bedeutung ist.

⁺⁾ Handelsnamen

Die Probenabschnitte wurden bei 1150[°] 30 min lösungsgeglüht und in Wasser abgeschreckt; für den Zustand I bei 800[°] über 23 Stunden ausgelagert und durch Rundhämmern um 10 % kaltverformt.

In den Bildern 1 - 3 sind die Gefüge der drei Stähle in beiden Vorbehandlungszuständen wiedergegeben.

Der Stahl 12R72HV hat ein Gefüge mit unterschiedlichem und z. T. extem groben Korn (50 - 500 μ m).

Dagegen liegt die Korngröße von Vaccutherm bei 20 - 80 µm und für RGT 21 bei 30 - 100 µm mit einzelnen groben Körnern (< 100 µm).

Als Folge der Auslagerung bei 800[°] zeigen die Gefüge der Zustände I in stärkerem Maße Feinausscheidungen sowohl auf den Korngrenzen als auch intergranular. Besonders zahlreich sind die intergranularen Ausscheidungen bei RGT 21. Daneben sind in regelloser Verteilung die gröberen, aus der Schmelze ausgeschiedenen Primärkarbide erkennbar.

Für jeden Stahl und Zustand ist die Matrixhärte angegeben (HV 30). Auffallend ist die höhere Härte von Vaccutherm gegenüber RGT 21 und 12R72HV. Es ist unwahrscheinlich, daß dieser Stahl stärker verfestigt, vielmehr dürfte der Kaltverformungsgrad etwas höher liegen (~ 13 %). Unterschiede in der Matrixhärte zwischen den jeweiligen Zuständen I und II bestehen nicht.

Die Zugversuche wurden auf einer elektronisch gesteuerten 5 to Maschine bei 650[°] mit einer Verformungsgeschwindigkeit von 1 %/min durchgeführt. Die Zeitstandversuche wurden sowohl in der Division de Metalurgia (JEN) als auch im IMF (GfK) in Einprobenprüfständen (Normalatmosphäre) der Bauart Mohr & Federhaff durchgeführt.

Die Öfen sind als 3-Zonen-Öfen mit separater Temperatur-Regelung ausgelegt. In Verbindung mit 3 über die Probenlänge verteilten Pt/Rh-Pt-Thermoelementen ist die Versuchstemperatur über die Probenlänge konstant. Die Schwankung über die Versuchszeit liegt bei ~ ± 2° C.

Die Probendehnung wurde teilweise mit induktiven Wegaufnehmern erfaßt und registriert und z. T. mit Doppelmeßuhren über Quarzgestänge angezeigt. In jedem Fall war die sichere Erfassung der Zeit-Dehngrenzen und der sekundären Kriechgeschwindigkeit & gewährleistet.

Als Probenform kamen Gewindekopfproben (M 12) mit der Abmessung ϕ 8 x 50 mm (doxlo) zur Anwendung. Nach Montage der Teststrecke vergingen \sim 24 Std. bis die Versuchstemperatur erreicht war und sich stabilisiert hatte, ehe die Belastung aufgebracht wurde.

3. Versuchsergebnisse

3.1 Zugversuche

In der Tabelle II sind die Ergebnisse der Zugversuche aufgeführt, die bei 650⁰ an den 3 Stählen in beiden Zuständen durchgeführt wurden.

Wie die Härtewerte der Ausgangszustände (Bilder 1 - 3) zeigten, besteht zwischen den Zuständen I und II in bezug auf die Matrixhärte praktisch kein Unterschied. Dagegen erkennt man bei allen 3 Stählen, daß die Lösungsglühung mit nachfolgender Kaltverformung (Zustand II) zu höheren Zugfestigkeits- und Streckgrenzenwerten führt als beim Zustand I mit zwischengeschaltetem Auslagern bei 800° 23 Std. Der Unterschied in der Zugfestigkeit zwischen den Zuständen I und II beträgt mehr als 25 %, bei den Werten für die Streckgrenze 5 - 15 %.

Absolut weist der Stahl Vaccutherm die höchsten Festigkeitswerte auf, in Übereinstimmung mit den höheren Härtewerten des Ausgangsgefüges. Auch ist die Duktilität ($\delta + \psi$) merklich geringer als bei dem Stahl 12R72HV. Die Werte von RGT 21 liegen dazwischen.

Die metallografische Untersuchung der Zugversuchsproben ergab, daß 12R72HV und RGT 21 in beiden Zuständen und Vaccutherm im Zustand I transkristallin brechen. Im Zustand II erfolgt der Bruch zwar ebenfalls

- 4 -

transkristallin, jedoch treten in der Bruchzone interkristalline Anrisse auf (Bild 4 a-c).

3.2 Zeitstandversuche

3.2.1 Zeitstandfestigkeit und Zeit-Dehngrenzen

Die an den drei untersuchten Stählen erzielten Standzeiten sind in den Bildern 5 und 6 in Abhängigkeit von der jeweiligen Versuchsspannung aufgetragen, und zwar in Teilbildern geordnet nach den Versuchstemperaturen. Aus der Verbindung der einzelnen Meßpunkte resultiert die Zeitstandfestigkeitskurve für jeden Stahl und jede Prüftemperatur.

Für den Zustand I = lös.-gegl. + gegl. + k.v. liegen bei 650° (Bild 5a) die Zeitstandfestigkeitskurven über den gesamten untersuchten Standzeitbereich eng zusammen. D. h., bei dieser Temperatur besteht zwischen den Stählen in bezug auf die Zeitstandfestigkeit kein wesentlicher Unterschied. Im Vergleich zu 12R72HV liegen die Zeitstandfestigkeitswerte von Vaccutherm und RGT 21 teilweise um 1 - 2 kp/mm² höher.

Bei 700[°] (Bild 5b) ist der Unterschied zwischen Vaccutherm und 12R72HV noch geringer. Lediglich die Kurve für RGT 21 liegt bis $\sim 10^3$ Std. Standzeit weiter um 1 - 2 kp/mm² höher. Jedoch deutet der Verlauf der Kurve auf einen stärkeren Abfall der Zeitstandfestigkeit mit zunehmender Standzeit hin, so daß bei Versuchszeiten um 10⁴ Std. kein Unterschied in der Zeitstandfestigkeit besteht.

Klarer geht diese Aussage aus Bild 5c hervor. Während die Zeitstandfestigkeitskurve für Vaccutherm und RGT 21 bis 10³ Std. Standzeit eindeutig über der Kurve von 12R72HV liegt, ist die Abnahme der Zeitstandfestigkeit für Standzeiten > 10³ Std. für Vaccutherm wesentlich stärker ausgeprägt. Für 10⁴ Std. liegt der Wert unter dem von 12R72HV und RGT 21.

Die Aussage, daß die Abnahme der Zeitstandfestigkeit mit steigender Beanspruchungszeit und Versuchstemperatur bei Vaccutherm und z. T. auch bei RGT 21 stärker ist als bei 12R72HV wird mit den Versuchsergebnissen am

-6-

Zustand II (lös.-gegl.+k.v.) noch deutlicher belegt (Bild 6a-c).

Bei 650° Prüftemperatur liegt die Zeitstandfestigkeit für Vaccutherm schon bei Zeiten ab 10^2 Std. unter der Zeitstandfestigkeit von 12R72HV und bei 700° bereits bei Standzeiten < 10^2 Std. Auch der Verlauf der Zeitstandfestigkeitskurve von RGT 21 bei 650° und 700° zeigt, daß zu Beanspruchungszeiten > 10^{4} Std. bei diesem Stahl mit niedrigeren Werten zu rechnen ist als bei 12R72HV.

Bei 750[°] wurden von 12R72HV nur 2 Versuche durchgeführt, die im Teilbild c den Werten von RGT 21 gegenübergestellt sind.

Am Stahl 12R72HV sind noch bei 600[°] C Versuche gefahren worden. Die Standzeiten sind im Teilbild a eingezeichnet. Die Werte dienen dem Vergleich zu einem weiteren Versuchsprogramm, über das noch gesondert berichtet wird.

Zu den Zeitstandversuchen an den Proben des Stahles Vaccutherm in dem Vorbehandlungszustand II (= lösungsgegl.+k.v.) ist noch zu bemerken, daß auf Grund der starken Materialverfestigung bei den ersten Versuchen die Proben am Gewindekopf rissen. Um das Verhältnis von Versuchsdurchmesser zum übrigen Probendurchmesser günstiger zu gestalten, wurden die Vaccutherm-Proben des Zustandes II auf do = 5 mm abgedreht.

3.2.2 Zeit-Dehngrenzen

Für die Auslegung bzw. den praktischen Einsatz der Brennelement-Hülle ist nicht die Bruchzeit wesentlich, sondern u. a. vielmehr die Einsatzzeit bis zum Erreichen einer bestimmten Formänderung bzw. Dehngrenze.

Die kontinuierliche Dehnungsmessung bei den durchgeführten Versuchen erlaubt es, die Zeiten bis zum Erreichen bestimmter Dehnbeträge aus den Kriechkurven zu entnehmen. Die so ermittelten Zeit-Dehngrenzen in Abhängigkeit von der jeweiligen Versuchsspannung aufgetragen, ergeben die Zeit-Dehngrenzen-Kurven, wie sie in den Bildern 7 - 9 für 1 % Kriechdehnung für die drei Stähle dargestellt sind. Die Lage der Zeit-Dehngrenzen-Kurve im Vergleich zur Zeitstandfestigkeitskurve erlaubt einmal eine Aussage, welcher Anteil der Gesamtstandzeit bis zum Erreichen einer Dehngrenze praktisch nutzbar ist (z. B. t_{1 %}/t_B), bzw. in welchem Verhältnis Zeit-Dehngrenze zu Zeitstandfestigkeit stehen (z. B. $\sigma_1 \ {}_{\pi} / \sigma_{tB}$).

Die Werte für das Verhältnis $t_{1 \ \%}/t_B$, bezogen auf Standzeiten $\geq 10^3$ Std., sind für die 3 Stähle im Bild 10a für den Zustand I und im Bild 10b für den Zustand II in Abhängigkeit von der Prüftemperatur eingetragen. Aus 10a geht hervor, daß der Stahl 12R72HV im untersuchten Temperaturbereich das günstigere Zeit-Dehngrenzen-Verhätlnis aufweist, d. h., einen größeren praktisch verwertbaren Anteil an Standzeit hat.

Die extrem hohen Werte für die Zustände II im Bild 10 b sind nun nicht unbedingt positiv zu bewerten, deuten sie doch auf sehr geringe Duktilität hin, wie im nachfolgenden Kapitel noch gezeigt wird.

3.2.3 Bruchdehnung und -einschnürung

Die Duktilitätskennwerte Bruchdehnung (σ) und Brucheinschnürung (ψ) sind in den Teildiagrammen der Bilder 11 - 14 in Abhängigkeit von der Versuchszeit aufgetragen. Trotz z. T. erheblicher Streuungen kann man feststellen, daß die Bruchdehnungswerte des Stahles 12R72HV sowohl im Zustand I als auch im Zustand II immer größer sind als die Werte von RGT 21 und Vaccutherm. Für diese beiden Stähle ist erkennbar, daß mit zunehmender Standzeit die Werte stark abnehmen und zu Beanspruchungszeiten um 10⁴ Std. mit weniger als 10 % zu rechnen ist.

Bei Vaccutherm wird im Vorbehandlungszustand II als Folge der starken Matrixverfestigung nach Versuchszeiten > 10² Std. nur noch eine Bruchdehnung von 1 - 2 % gemessen.

Analog den Bruchdehnungswerten zeigt sich auch bei der Brucheinschnürung, daß der Stahl 12R72HV ein wesentlich besseres Verformungsvermögen aufweist als RGT 21 und Vaccutherm (Bild 13 und 14).

-8-

3.2.4 Kriechverhalten

Neben den Zeit-Dehngrenzen ist für Auslegungsrechnungen die Kenntnis des Kriechverhaltens von großer Bedeutung. Dabei ist bei Anwendung des Norton'schen Kriechgesetzes der Form $\dot{\epsilon} = k \cdot \sigma^n$ die experimentelle Erfassung der sekundären Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ erforderlich, um Aussagen über die Spannungsabhängigkeit von $\dot{\epsilon}$ machen zu können.

Bei der Durchführung der Zeitstandversuche wurde der Kriechverlauf mit Extensometern bzw. Meßuhren vollständig erfaßt. Die aus den Kriechkurven bestimmten Werte für die sekundäre Kriechgeschwindigkeit ċ sind in den Bildern 15 und 16 in Abhängigkeit von der jeweiligen Spannung aufgetragen. Aus dieser Auftragung lassen sich auch die Konstanten n und k (n. Norton) bestimmen.

Dabei sind wiederum in Teildiagrammen für jede Temperatur die Werte der 3 Stähle einander gegenübergestellt. Daraus ist ersichtlich, daß bei jeder Prüftemperatur in beiden Zuständen sich für die 3 Stähle praktisch die gleiche Spannungsabhängigkeit ergibt. Im Rahmen normaler Streuungen ordnen sich die Werte innerhalb eines engen Streubandes in eine Gerade ein. Das heißt, in bezug auf die Spannungsabhängigkeit der sekundären Kriechgeschwindigkeit & besteht zwischen den drei untersuchten Stählen in den jeweiligen Vorbehandlungszuständen kein Unterschied.

Die ermittelten Spannungsexponenten nehmen mit steigender Temperatur ab. Die Abnahme ist bei den Proben der Zustände II etwas ausgeprägter.

Die bei 600° an 12R72HV durchgeführten Versuche im Zustand II zeigen die gleiche Spannungsabhängigkeit der sekundären Kriechgeschwindigkeit wie die 650°-Versuche, allerdings absolut niedrigere Werte für *é*. Daraus resultiert ein niedrigerer K-Wert.

Insgesamt stehen die ermittelten Werte für n und k in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen aus anderen Versuchsprogrammen.

-9-

3.3 Metallografische Untersuchungen

Nach dem Zeitstandversuch wurden die gebrochenen Proben metallografisch untersucht. Ziel der Untersuchung war, Aufschluß über das Bruchverhalten und Ausscheidungsverhalten zu bekommen.

Das Ausscheidungsverhalten dieser Legierungen unter den Versuchsbedingungen ist sehr komplex und die Ergebnisse werden Gegenstand einer weiteren Arbeit sein.

Im Rahmen dieses Berichtes wird also lediglich das Bruchverhalten beschrieben.

Die Proben der Legierung 12R72HV brechen in beiden Vorbehandlungszuständen bei 650° und 700° über den gesamten untersuchten Standzeitbereich transkristallin. Erst bei 750° Prüftemperatur treten erste interkristalline Anrisse an den Tripelpunkten auf (Bild 17 a+b).

Unabhängig von der Prüftemperatur werden auch Aufrisse im Korn beobachtet, die durch die eingelagerten Primärkarbide verursacht werden bei starker Deformation des Gefüges durch Kriechen (Bild 17c).

Bei RGT 21 ist das Bruchverhalten in beiden Zuständen im Temperaturbereich von 650 - 750° abhängig von der Versuchszeit. Bei kurzen Standzeiten ($\sim 10^2$ Std.) tritt immer ein transkristalliner Bruch auf, bei mittleren Standzeiten (500 - 1000 Std.) ist der Bruch noch transkristallin, jedoch werden schon interkristalline Anrisse beobachtet. Bei längeren Standzeiten (> 10³ Std.) tritt ein überwiegend interkristalliner Bruch auf. Als Beispiel sind im Bild 18a-c die Bruchgefüge von 3 Proben mit unterschiedlichen Versuchszeiten wiedergegeben.

Bei den Proben des Stahles Vaccutherm wird im Zustand I ebenfalls in Abhängigkeit von der Versuchszeit ein Übergang vom transkristallinen zum interkristallinen Bruch beobachtet. Jedoch treten schon nach verhältnismäßig kurzen Versuchszeiten in stärkerem Umfang interkristalline Anrisse in der Bruchzone auf (Bild 19a). Bei 750[°] Prüftemperatur brechen die Proben interkristallin (Bild 19b).

Im Vorbehandlungszustand II brechen die Proben bei den beiden untersuchten Temperaturen 650° und 700° interkristallin. Wegen der geringen Deformation treten in der Bruchzone keine nennenswerten Anrisse auf (Bild 20 a-c).

3.4 Härtemessungen

Neben der metallografischen Untersuchung wurde an den Zeitstandproben die Härte gemessen, und zwar im Probenkopf und in der Meßlänge. Die Werte vermitteln einen Eindruck, wie sich die Matrixhärte in Abhängigkeit von der Beanspruchungszeit bei den verschiedenen Prüftemperaturen ändert.

So geht aus den Bildern 21-23 a klar hervor, daß bei den drei Stählen im Zustand I (lös.-gegl.+800°23^h + k.v.)die Matrixhärte (Probenkopf) sich im Laufe der Versuchszeit gegenüber der Ausgangshärte erniedrigt. Sehr deutlich erkennt man das aus Bild 23a für RGT 21, während sich für 12R72HV (Bild 21a) bei 650° erst bei Standzeiten > 10³ Std. ein merklicher Abfall der Härte abzeichnet.

Bei den Vaccutherm-Proben (Bild 22a) ist die relative Erniedrigung der Matrixhärte sehr ausgeprägt und setzt bei den angewandten Prüftemperaturen schon ein, wenn sich die Prüftemperatur stabilisiert. Absolut liegen die Werte nach den verschiedenen Beanspruchungszeiten im Bereich der beiden Vergleichsstähle bzw. etwas höher.

Im Vorbehandlungszustand II (lös.-gegl.+k.v.) ergibt sich anhand der Darstellungen 21-23b ein anderes Bild. Bei Prüftemperaturen von 600 - 650° liegen die Härtewerte nach Beanspruchungszeiten von 10² - 10³ Std. höher bzw. entsprechen der Ausgangshärte. Erst bei längeren Versuchszeiten bzw./ und höheren Versuchstemperaturen ist eine Abnahme der Härte zu beobachten. Dies ist verständlich, wenn man berücksichtigt, daß bei diesem Zustand nach der Vorbehandlung Lösungsglühung + Kaltverformung es durch die Prüftemperatur zunächst zu Ausscheidungen kommt und die Entfestigung zu längeren Beanspruchungszeiten verschoben wird. Dagegen ist im Zustand I durch die der Lösungsglühung nachfolgende Auslagerung bei 800° 23 Std. ein wesentlicher Teil des Ausscheidungspotentials ausgeschöpft worden.

Die in der Meßlänge 10 gemessene Härte liegt gerade bei kürzeren Standzeiten infolge der Kriechdeformation höher als die im Probenkopf gemessene Härte, der ja durch die angelegte Spannung nicht deformiert wird. Zu längeren Beanspruchungszeiten kann es besonders durch die interkristalline Auflockerung zu niedrigeren Härtemeßwerten kommen.

4. Besprechung der Versuchsergebnisse

Die Versuche an den Stählen 12R72HV (X10NiCrMoTiB 1515), RGT 21 und Vaccutherm sind im Rahmen der gesamten Entwicklungsarbeiten zum Hüllmaterial für Schnell-Brüter-Brennelemente zu sehen. Als Ergebnis der umfassenden Untersuchungen an niob- und titanstabilisierten Stählen ergab sich, daß der titanstabilisierte Stahl X10NiCrMoTiB 1515 als der für die Brennelementhülle des SNR 300 derzeit am besten geeignete Werkstoff anzusehen ist⁶⁾. Unter Berücksichtigung der verschiedensten Kriterien wird er den Anforderungen am besten gerecht und weist gegenüber den weiteren zur Diskussion stehenden Hüllwerkstoffen das größere Potential auf.

Als Vorbehandlungszustand wird lösungsgeglüht + kaltverformt bzw. lösungsgeglüht + geglüht + kaltverformt vorgeschlagen. Gerade die Optimierung der mechanischen Eigenschaften durch unterschiedliche Vorbehandlungszustände ist u. a. ein wesentlicher Bestandteil der Arbeiten an den potentiellen Hüllwerkstoffen gewesen ^{1,4,7,8,9,10}.

Den Einfluß der Stabilisierung bzw. Variation verschiedener Legierungselemente bei austenitischen Stählen für den praktischen Einsatz hat A. v. d. Steinen unter Berücksichtigung zahlreicher Einzelarbeiten ausführlich beschrieben¹¹⁾.

So ist die breitere Anwendung und Weiterentwicklung niobstabilisierter Stähle in Deutschland unter dem Gesichtspunkt zu sehen, daß bei den damaligen hochwarmfesten Stahltypen das Niob stärker die Zeitstandfestigkeit erhöht als das ebenfalls zur Kohlenstoffabbindung in Frage kommende Titan.

Dagegen zeigten spätere Arbeiten, daß bei geringfügiger Änderung der Grundkomposition die Titanstabilisierung in Verbindung mit Bor und der Vakuumerschmelzung eine wesentliche Verbesserung des Zeitstandfestigkeits- und Rekristallisationsverhaltens bewirkt ^{11,12,13)}.

In der Gruppe der titanstabilisierten Stähle waren neben 12R72HV die Stähle RGT 21 und Vaccutherm von Interesse, weil bei diesen beiden Stählen die Matrixverfestigung überwiegend auf einem Anteil von 3 % Wolfram beruht, dagegen weist der Stahl 12R72HV 1,5 % Mo + 2 % Mn auf. Zugleich ist Vaccutherm praktisch als Bor-frei anzusehen. Bei 12R72HV und RGT 21 liegt der das Langzeitverhalten günstig beeinflussende Bor-Gehalt bei 80 bzw. 50 ppm.

Im Rahmen des durchgeführten Programmes ist es nicht möglich, den Einfluß der unterschiedlichen Legierungselemente separat zu erfassen und zu beschreiben. Die Versuchsergebnisse sollten mehr quantitative Unterschiede im Langzeitverhalten zwischen den drei Stählen aufzeigen. In gleicher Weise wurde im Rahmen eines Bestrahlungsprogrammes ein Vergleich dieser 3 Stähle an bestrahlten Proben vorgenommen⁷⁾.

In bezug auf die Zeitstandfestigkeit verhalten sich im Vorbehandlungszustand I (lös.-gegl.+geglüht+k.v.) bei 650° und 700° Prüftemperatur die 3 Stähle nahezu gleich. Erst bei 750° zeigen die Proben des Stahles Vaccutherm im Beanspruchungszeitraum $10^{3} - 10^{4}$ Std. einen stärkeren Abfall der Zeitstandfestigkeit. Noch deutlicher ist der Abfall gegenüber den beiden Stählen RGT 21 und 12R72HV im nur kaltverformten Zustand II bei 650° und 700° für Standzeiten > 10^{2} Std.

-13-

Das ungünstigere Langzeitverhalten von Vaccutherm dürfte in erster Linie auf den fehlenden Bor-Gehalt zurückzuführen sein. Unabhängig von den zahlreichen Erklärungen über die mögliche Wirkung des Bors zeigten metallkundliche Untersuchungen, daß die während der Beanspruchung des Stahles ablaufenden Ausscheidungsvorgänge durch Bor verlangsamt werden. Insbesondere werden durch Ausscheidungen verarmte Korngrenzengäume weitgehend vermieden, so daß ein durch kohärente Ausscheidungen oder Kaltverformung bedingter Kriechwiderstand des Mischkristalls besser zur Geltung kommt, ohne daß ein vorzeitiges interkristallines Aufreißen erfolgt.

Ein Vergleich der beiden borhaligen Stähle 12R72HV (85 ppm) und RGT 21 (65 ppm) zeigt, daß der W-haltige Stahl RGT 21 bis zu Beanspruchungszeiten von ungefähr 10^3 Std. durchweg um 1 - 2 kp/mm² höhere Zeitstandfestigkeitswerte aufweist als der mit Mn + Mo legierte Stahl 12R72HV. Zu längeren Beanspruchungszeiten deutet sich allerdings für RGT 21 besonders mit steigender Prüftemperatur (> 650°) ein etwas stärkerer Abfall der Zeitstandfestigkeit an, so daß für Standzeiten > 10^4 Std. die Werte denen des Stahles 12R72HV entsprechen bzw. etwas niedriger liegen.

Eine klare Überlegenheit des Stahles 12R72HV gegenüber den W-haltigen Stählen RGT 21 und Vaccutherm zeichnet sich ab, wenn man das Verhältnis Zeit-Dehngrenze/Standzeit im Zusammenhang mit den Duktilitätskennwerten betrachtet (Bilder 10 - 14). Aus dem für die Auslegung wichtigen Zeit-Dehngrenzenverhältnis geht hervor, welcher Anteil an der Gesamtstandzeit für ein Bauteil bis zum Erreichen einer bestimmten Dehnung praktisch nutzbar ist.

Legt man 1 % Dehnung zugrunde, so liegt das Zeit-Dehngrenzenverhältnis bei Prüftemperaturen von 650 - 750° für 12R72HV zwischen 0,93 bis 0,60 und für die Stähle RGT 21 und Vaccutherm zwischen rd. 0,7 bis 0,53. Gleichzeitig weist 12R72HV eine wesentlich höhere Duktilität auf.

-14-

- 13 -

Extrem hohe Werte für das Zeit-Dehngrenzenverhältnis sind allgemein Ausdruck mangelnder Duktilität, was deutlich in den Versuchsergebnissen der Proben des Vorbehandlungszustandes II zum Ausdruck kommt. Die Werte der drei Stähle liegen zwischen 0,92 und 0,99. Aber während die Proben von 12R72HV noch 10 - 15 % Dehnung bei \sim 60 % C Brucheinschnürung aufweisen, werden an den Proben des Stahles Vaccutherm nur noch 1 - 2 % Bruchdehnung und -einschnürung gemessen. Auch die Duktilitätswerte des Stahles RGT 21 fallen bei Langzeitbeanspruchung stark ab.

Diese Duktilitätsreserve ist von ganz entscheidender Bedeutung im Hinblick auf den Duktilitätsverlust durch Hochtemperaturversprödung. Zeigen doch Ergebnisse von Hochtemperatur-Bestrahlungsversuchen an verschiedenen austenitischen Stählen, daß die relative Abnahme der Bruchdehnung nicht sehr unterschiedlich ist ¹⁴⁾. Das heißt in erster Näherung, daß die Zeitstandbruchdehnung nach Bestrahlung um so höher ist, je zäher der Werkstoff im unbestrahlten Zustand ist.

Keine wesentlichen Unterschiede zwischen den 3 Stählen ergeben sich bei den Werten für die sekundäre Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ sowie in der Spannungsabhängigkeit dieser Meßgröße. Das heißt, unter Verwendung des Norton'schen Kriechansatzes $\dot{\epsilon} = k \cdot \sigma^n$ gelten für die 3 Stähle die gleichen Werte für die Konstanten n und k.

Unterschiede ergeben sich bei den 3 Stählen hinsichtlich des Bruchverhaltens. Der Stahl 12R72HV bricht in beiden Vorbehandlungszuständen im Rahmen der untersuchten Temperaturen und Prüfzeiten transkristallin. Lediglich im Zustand I (lös.-gegl.+gegl.+k.v.) treten bei 750[°] und längeren Standzeiten erste interkristalline Anrisse an den Tripelpunkten der Korngrenzen auf.

Dagegen ist bei RGT 21 und Vaccutherm in Abhängigkeit von den Prüftemperaturen und -zeiten ein Übergang vom transkristallinen zum interkristallinen Bruch zu beobachten. Bei Langzeitbeanspruchung erfolgt der Bruch in jedem Fall interkristallin. Hinsichtlich der Optimierung des Langzeitfestigkeitsverhaltens in Abhängigkeit vom Vorbehandlungszustand sind die Ergebnisse des Stahles 12R72HV eine gute Ergänzung zu früheren Arbeiten an diesem Stahl¹⁰⁾.

Danksagung

Die Autoren danken Fr. Schlenker (GfK), Frl. Garcia-González und Herrn S. Barroso (JEN) für die Durchführung der umfangreichen metallografischen Arbeiten und den Herren E. Weis, K. Dindorf (GfK), G. de las Roces, F. Aldea, M. Medina, F. Sanchez und H. Mozo (JEN) für die Durchführung und Betreuung der Zeitstandversuche.

5. Literatur

- H. Böhm, M. Schirra, R. Solano, R. Garcia KFK 1512 (1971), J.E.N. 239 "Das Zeitstand- und Kriechverhalten der Legierung X8CrNiMoNb 1616 in verschiedenen Vorbehan lungszuständen".
- KFK-700 (1967)
 "Die Entwicklung von Brennelementen schneller Brutreaktoren".
- 3. H. Böhm KFK-985 (1969) "Hüllwerkstoffe für schnelle Brutreaktoren".
- Proceedings of an International Meeting Sept. 1970
 GfK Karlsruhe
 "Fast Reactor Fuel and Fuel Elements".
- K. Ehrlich, M. Schirra KFK 1375 (1971) Beitrag in "Gasbrüter Memorandum".
- 6. H. Böhm, K. Kummerer, F. Thümmler KFK 1999 (1974)
 "Arbeiten zur Brennelemententwicklung für den Schnellen Brutreaktor SNR 300".
- Compacts of European Conference on "Irradiation Behaviour of Fuel Cladding and Core Component Materials". Karlsruhe 3-5 December, 1974.
- 8. H. Böhm, M. Schirra Archiv f. d. Eisenhüttenwesen 10 (1973) S. 785-791
 "Einfluß der Kaltverformung auf das Zeitstand- und Kriechverhalten einiger warmfester austenitischer Stähle".

9. M. Schirra

KFK **1**535 (1972)

"Der Einfluß mechanisch-thermischer Vorbehandlungen auf das Zeitstand- und Kriechverhalten des Stahles X10NiCrMoTiB 1515".

10. M. Schirra

KFK 2040 (1974)

"Der Einfluß des Vorbehandlungszustandes auf das Zeitstand- und Kriechverhalten des Stahles X8CrNiMoVNb 1613".

11. A. v. d. Steinen

DEW-Techn. Berichte (1969), 9. Band, Heft 2 "Hochwarmfeste austenitische Stähle".

12. L. Egnell

ISI-Publ. 97 (1967), S. 460 "High Temperatur Properties of Steels".

and the second second

- G. Lagerberg, L. Egnell Nuclear Engineering International March 1970, Vol. 15, Nr. 166 "Canning Materials for Fast Reactor Fuel Rods".
- 14. H. Böhm

Archiv Eisenhüttenwesen 45 (1974), Nr. 12, S. 821-830 "Bedeutung des Bestrahlungsverhaltens für die Auswahl und Entwicklung warmfester Legierungen im Reaktorbau".

6. Appendix

Ergebnisse zum Kurz- und Langzeitfestigkeitsverhalten des Stahles Vaccutherm im lösungsgeglühten Zustand

Die hochwarmfesten austenitischen Stähle werden im nichtnuklearen Bereich in der Regel im lösungsgeglühten (handelsüblichen) Zustand eingesetzt. Kennzeichnend ist u. a. für diesen Zustand, daß die Streckgrenze im Temperaturbereich 600 - 800[°] relativ niedrig ist (12 - 17 kp/mm² und nur eine schwache Temperaturabhängigkeit zeigt.

Die Versuche am Stahl Vaccutherm im handelsüblichen Zustand sind eine sinnvolle Ergänzung zu den Ergebnissen der übrigen potentiellen Hüllwerkstoffe in diesem Zustand ^{1,9,10)}.

Für die Versuche lag Probenmaterial von zwei Chargen vor, von denen eine im Vakuum und eine offen erschmolzen worden war. Die chemische Zusammensetzung geht aus Tabelle 3 hervor. In der Tabelle ist auch die Analyse der im thermo/mechanisch vorbehandelten Zustand untersuchten Charge aufgeführt. Alle Elemente liegen innerhalb der Richtanalyse. Wesentliche Unterschiede bestehen nicht zwischen den drei Chargen.

Das Gefüge der beiden Chargen im Anlieferzustand (Bild 24a) war sehr ungleichmäßig. Die Härtewerte bestätigen das Bild und zeigen, daß die Matrix von der Herstellung noch teilweise verfestigt ist. Das Material wurde bei 825° 20 Std. homogenisiert und anschließend bei 1150° 1^h/Luft lösungsgeglüht (Bild 24b).

Der Einfluß dieser Behandlung auf die Zugfestigkeitseigenschaften geht aus Bild 25 hervor. Zunächst ist festzustellen, daß zwischen den beiden Chargen kein Unterschied besteht, also kein Einfluß der Erschmelzungsart auftritt.

Durch die Lösungsglühbehandlung erniedrigen sich die Streckgrenzen werte (Abbau der Restverformung) und die Duktilitätswerte δ und ψ werden etwas erhöht. Die Zugfestigkeit ist bei 600 - 650[°] leicht angestiegen und bei 800° leicht abgefallen.

Für 650⁰ Prüftemperatur sind noch die Werte des 10 % kaltverformten Zustandes des zuvor beschriebenen Versuchsprogrammes eingetragen, um den Einfluß der Kaltverformung zu veranschaulichen.

Die Standzeiten sind im Bild 26 in Abhängigkeit von der jeweiligen Spannung aufgetragen. Im Vergleich zu Ergebnissen der Stähle X8CrNiMoVNb 1613 (1.4988) ¹⁰⁾ und X8CrNiMoNb 1616 (1.4981) ¹⁾ liegen die Werte günstiger. Gegenüber dem lösungsgeglühten Zustand des Stahles X10NiCrMoTiB 1515 (1.4970) ⁹⁾ allerdings niedriger.

Diese Aussage gilt in gleicher Weise für die Werte der sekundären Kriechgeschwindigkeit é, die im Bild 27 dargestellt sind. Interessant in dieser Darstellung ist, daß die Spannungsexponenten n bei diesem Stahl temperaturunabhängig sind. Dagegen ist bei den bisher untersuchten Stählen und auch Ni-Legierungen immer eine Abnahme von n mit steigender Temperatur beobachtet worden.

Die Duktilitätskennwerte Bruchdehnung und Brucheinschnürung (Bild 28) zeigen ebenso wie die Stanzeiten und sek. Kriechgeschwindigkeit keinen Chargen-Einfluß, also der Erschmelzungsart. Bei Langzeitbeanspruchung liegt die zu erwartende Bruchdehnung zwischen 15 - 25 % bei 30 - 60 % Brucheinschnürung. Diese Werte liegen damit etwas unter den Werten der vergleichbaren Stähle 1.4988, 1.4981 und 1.4970.

Die Proben von beiden Schmelzen brechen transkristallin, allerdings treten mit zunehmender Beanspruchungszeit und Prüftemperatur auch interkristalline Anrisse in der Bruchzone auf.

<u>Tabelle 1</u>

Chemische Zusammensetzung

Legierung → Chg.Nr.	12R72HV n.b.	Reaktor- spezifikation	Vaccutherm 6-20 V 290 329	RGT 21 HB 433
C	0,10	0,08 - 0,12	0,13	0,13
Mn	1,92	1,5 - 2,0	0,34	0,855
PS	0,012	< 0,015 < 0.015	0,016	0,0095
Cr	14,72	14,5 -15,5	16,0	16,9
Ni	15,05 1,19	14,5 -15,5	13,85	13,5 < 0.05
W	<u> </u>	, i j i j i j	2,95	3,05
Ti Al	0,53 0.081	0,3 - 0,55	0,40	0,36 0,0515
Co	0,018	< 0,10	0,10	0,0135
Cu	0,023	< 0,05	0,06 < 0.005	0,041< 0,01
- ⁻² B	84-87 ppm	40-60	2,5 ppm	65 ppm
Ta. Nb				< 0.05
v				< 0,05

,

Tabelle 2

Zugversuchsergebnisse $T = 650^{\circ} C$

Legierung	Zustand	σ _B kp/mm ²	σ _{0,2} kp/mm ²	8 %	Ψ %
12R72HV	I = 1150° 30'/W + 800° 23h/L + 10 % k.v.	37,7	37,4	24,8	73,7
12R72HV	II = 1150 ⁰ 30'/W + 10 % k.v.	47,8	38,3	21,4	49,4
Vaccutherm 6-20 V	I = 1150° 30'/W + 800° 23h/L + 10 % k.v.	40,8	40,6	18,0	57 , 7
Vaccutherm 6-20 V	II = 1150 [°] 30'/W + 10 % k.v.	49,8	46,8	11,0	34,0
RGT 21	I = $1150^{\circ} 30'/W$ + $800^{\circ} 23h/L$ + $10 \% k.v.$	35,7	35,1	23,6	55,5
RGT 21	II = 1150 ⁰ 30'/W + 10 % k.v.	48,1	38,8	18,4	43,0

Tabelle 3

Chemische Zusammensetzung

Legierung: Vaccutherm 6 - 20

	Chg. Nr.		а (ула ал ан
	217 327	290 657	230 329 (GfK-JEN)
С	0,13	0,14	0,13
Si	0,55	0,50	0,54
Mn	0,70	0,30	0,34
Р	0,016	0,012	0,016
S	0,009	0,015	0,009
Cr	16,06	16,08	16,0
Ni	13,75	14,75	13,85
Мо	< 0,05	< 0,05	< 0,05
W	2,85	2,40	2,95
Al	0,06	0,01	0,06
Co	0,09	0,07	0,10
Cr	0,075	0,03	0,06
^N 2	< 0,005	< 0,005	< 0,005
В	6 ppm	3,5 ppm	2,5 ppm
Ti	0,40	0,40	0,40
	offen erschmolzen	vakuum erschmolzen	2. Programm GfK/JEN



__Bild_2___



HV₃₀=252-263

RGT 21 Chg.HB 433

Zustand I = 1150° 30min/W + $800^{\circ}23$ std/L + 10% k.v.



Vaccutherm

Chg.290329

+800⁰23std/L

+10%kv



а

Ъ

11733

x100



11736

x15

II= 1150⁰30min/W +10%kv

11737













.



<u>Bild 10:</u> Verhältnis Zeit – Dehngrenze zu Standzeit



<u>Bild : 11</u> Bruchdehnung in Abhängigkeit von der Standzeit





,









__Bild_17__



12R72HV

<u>Zust.I</u>=lsg +800⁰23^h/L + 10%kv

 750° 10 kp/mm² 2344 std

x100



Zust.II=lsg+10%kv

750⁰ 20 kp/mm² 454 std

x100



Zustand II

650⁰ 38 kp/mm² 8 std

x500

__Bild_18__

Zust.I=lsg+800⁰23^h/L +10% kv

> 650° 26 kp/mm² 121 std

RGT 21



13747

x100



650⁰ 24 kp/mm² 641 std



650[°] 22 kp/mm² 1563 std

x100



__Bild_19_

Vaccutherm

Zust.I=lsg +800⁰23^h/L + 10% kv

650⁰ 30 kp/mm² 25,5 std

750⁰ 8 kp/mm² 5678 std

x100

_Bild_20__

Vaccutherm

Zust.II=lsg +10%kv



25809

x100



25821

x100



700° 22kp/mm² 291 std

650[°] 28kp/mm²

747 std

700[°] 24kp/mm² 321 std

x15







Vaccutherm 6-20 Anlieferzustand

_Bild_24__

Chg.217327

offen erschmolzen

Chg.290657

vakuum erschmolzen















Bild 28: Bruchdehnung u. – einschnürung in Abhängigkeit von der Standzeit