

KfK 3640
August 1984

**Charakterisierende thermische
und mechanische
Untersuchungen an einem
Nb-legierten martensitischen
12% Cr-Stahl (W. Nr. 1.4914) mit
abgesenktem Stickstoffgehalt**

M. Schirra
Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Schneller Brüter

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Schneller Brüter

KFK 3640

Charakterisierende thermische und mechanische
Untersuchungen an einem Nb-legierten
martensitischen 12% Cr-Stahl (W.Nr.1.4914)
mit abgesenktem Stickstoffgehalt

M. Schirra

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Kurzfassung

Von dem martensitischen 12% Cr-Stahl X18CrMoVNb121 (DIN 1.4914) wurde eine optimierte Charge erschmolzen, aus deren Material Hüllkästen für Schnellbrüter-Brennelemente hergestellt werden als Alternative zu Kästen aus austenitischem Cr-Ni-Stahl. Durch Optimierung der chemischen Zusammensetzung, metallurgische Maßnahmen und entspr. Vergütungsbehandlung wurde die primäre Forderung nach guter Kerbschlagzähigkeit und tiefer Übergangstemperatur erfüllt; bei ausreichendem Zeitstandfestigkeits- und Kriechverhalten. Der Bericht beschreibt die Untersuchungen an chargengleichem Material zum Umwandlungsverhalten, zu Vergütungsbehandlungen, zum Kerbschlagzähigkeits- Zugfestigkeits- und Zeitstandverhalten. Es wird das Entwicklungspotential in bezug auf optimale Zeitstandfestigkeit aufgezeigt, insbesondere unter dem Gesichtspunkt, daß dieser Stahl als Alternative zu dem austenitischen Stahl AISI 316 als Werkstoff für die erste Wand der NET Fusionsmaschine ausgewählt wurde.

Abstract

Characterizing thermal and mechanical investigations on a martensitic 12% Cr-steel with niobium and reduced nitrogen content

It was melted an optimized heat of the martensitic 12% Cr-steel x 18 Cr Mo V Nb 121 (DIN-Nr. 1.4914), out of its material there are fuel element wrappers produced, as an alternative to wrappers made of austenitic CrNi-steel. With the optimizing of the chemical composition, metalurgical measures and adequate heat treatment the primary requirement for good impact strength and low impact transition temperature was accomplished; with acceptable level of creep rupture behaviour. The report describes the investigation of transformation behaviour, heat-treatments, impact strength, tensile strength and creep-rupture behaviour, especially under the aspect, that this steel was chosen as a material for the first wall of the NET-fusion machine as an alternative to the austenitic stainless steel AISI 316.

Résumé

Etude caractérisée thermique et mécanique d'un acier martensitique à 12% Cr allié au Nb (DIN 1.4914) avec teneur en azote décroissante.

Une charge optimisée d'acier martensitique 12% Cr (X 18 Cr Mo V Nb 121) (DIN-Nr. 1.4914) a été coulée afin de remplacer l'acier austénitique Cr Ni dans la fabrication de tubes hexagonaux pour réacteurs à neutrons rapides. Les premières exigences (bonne résilience, basse température de transition) ont pu être satisfaites grâce à l'optimisation de la composition chimique, aux procédés métallurgiques et aux traitements thermiques (trempe et revenu) correspondants, la résistance au fluage pour une longue durée et le comportement du matériau au fluage étant satisfaisants. Ce rapport décrit les études effectuées sur un matériau de charge constante sur le comportement au changement de phase, les traitements thermiques, le comportement à la résilience, la résistance à la traction et au fluage pour une longue durée. Le potentiel de développement du matériau est mis en évidence en liaison avec une résistance optimale au fluage pour une longue durée, en particulier compte tenu du fait que cet acier a été choisi pour remplacer l'acier austénitique AISI 316 pour la première paroi de la machine de fusion NET.

Resumen

Investigaciones caracterizando térmica y mecánicamente un acero martensítico con 12% Cr aleado con niobio (DIN-Nr. 1.4914) con un contenido reducido de nitrógeno.

De un acero martensítico 12% Cr (X 18 Cr Mo V Nb 121 - DIN 1.4914) se fundió un lote optimizado del cual se fabricaran cajas de elementos combustibles para reactores reproductores rápidos como alternativa para cajas de aceros austeníticos. Las investigaciones se realizaron para optimizar la composición química, los procesos metalúrgicos y los tratamientos térmicos, teniendo en cuenta como primera exigencia una buena resistencia al choque y una baja temperatura de transición, manteniendo un buen comportamiento de fluencia lenta. El informe describe las investigaciones realizadas para material de un mismo lote e incluyen estudios de las transformaciones de fase, tratamientos térmicos, ensayos de charpy, ensayos de tracción y el comportamiento de fluencia lenta, considerando especialmente este acero como alternativa para el acero austenítico AISI 316, elegido como material para la primera pared en la máquina de fusión NET.

<u>Gliederung - KfK-Bericht 3640</u>		<u>Seite</u>
1.	<u>Einleitung</u>	5
2.	<u>Versuchsmaterial</u>	7
3.	<u>Versuchsergebnisse</u>	8
3.1	<u>Thermische Untersuchungen</u>	8
3.1.1.	Umwandlungsverhalten	8
3.1.2.	Einfluß der Härtetemperatur auf Härte und Korngröße	9
3.1.3.	Einfluß der Anlaßtemperatur auf die Härte	10
3.1.4	Einfluß der Anlaßzeit auf die Härte	10
3.2	<u>Mechanische Untersuchungen</u>	12
3.2.1	Kerbschlagversuche	12
3.2.1.1.	Einfluß der Probenlage	13
3.2.1.2.	Einfluß der Vergütungsbehandlung	14
3.2.1.3.	Einfluß des Stickstoffgehaltes und Vergleich 1.4914 mit 1.4923	14
3.2.1.4.	Einfluß der Probenform	16
3.2.2.	Zugversuche	17
3.2.2.1	Einfluß der Härte- u. Anlaßtemperatur	17
3.2.2.2.	Einfluß der Prüftemperatur	19
3.2.2.3.	Bruchverhalten	21
3.2.3	Zeitstandversuche	21
3.2.3.1.	Zeitstandfestigkeit u. Zeit-Dehngrenzen	22
3.2.3.2.	Kriechverhalten	25
3.2.3.3.	Duktilität	27
3.2.3.4.	Bruchverhalten	27
4.	<u>Diskussion</u>	28
5.	<u>Literatur</u>	33
	<u>Anhang I+II</u>	92

Verzeichnis der Abbildungen

Bild	1a + b	:	Kontinuierliche ZTU-Schaubilder
	2a + b	:	Härte und Korngröße → Härtetemperatur
	3	:	Härtegefüge
	4,5	:	Härte → Anlaßtemperatur
	6	:	Vergütungsgefüge
	7,8	:	Härte → Anlaßzeit und -temperatur
	9	:	Av → Prüftemperatur u. Probenlage
	10	:	Av → Prüftemperatur u. Vergütungsbehandlung
	11	:	Av → Prüftemperatur, N u. Nb-Gehalt
	12	:	Av → Prüftemperatur u. Probenform (1.4914)
	13	:	Av → Prüftemperatur u. Probenform (1.4923)
	14	:	Probenformen für Zug- u. Zeitstandversuche
	15 - 17	:	Zugfestigkeitskennwerte → Anlaßtemperatur
	18	:	Zugfestigkeitskennwerte → Härte- u. Anlaßtemperatur
	19 - 21	:	Zugfestigkeitskennwerte → Prüftemperatur
	22 - 23	:	Zugfestigkeitskennwerte → Prüf- u. Anlaßtemperatur
	24	:	Zugfestigkeit → Prüf- u. Anlaßtemperatur
	25	:	Streckgrenze → Prüf- u. Anlaßtemperatur
	26 - 29	:	Gefüge der Bruchzonen
	30	:	Zeitstandfestigkeitskurven (T = 500 - 700 °C)
	31	:	Zeitstandfestigkeitskurven (L+M-Darstellung)
	32	:	Zeitstandfestigkeitskurven → Vergütungszustand
	33	:	Vergleich 1.4914 - 1.4923
	34	:	1% Zeit-Dehngrenzenkurven (L+M-Darstellung)
	35	:	Verhältnis $R_{p1,0}/R_m$ → Prüftemperatur
	36 - 42	:	Zeit-Dehngrenzenkurven (0,1 - 2%)
	43	:	Kriechkurven
	44	:	$\dot{\epsilon}_{pmin}$ → σ
	45	:	$\dot{\epsilon}_{pmin}$ → σ bei T = 600 (Vergleich 1.4914-1.4923)
	46	:	A_u und Z_u → Standzeit (T = 500 - 700 °C)
	47,48	:	A_u und Z_u → Standzeit (Einfluß des Vergütungs- zustandes)
	49 - 51	:	Gefüge der Bruchzonen
	52	:	SB-Elemente
	53	:	Gefüge und Härte → Vergütungsbehandlung

1. Einleitung

Im Kraftwerksbau verlief die Werkstoffentwicklung für temperatur- und druckbeanspruchte Komponenten von unlegierten Kohlenstoffstählen bis zu den ferritischen warmfesten Stählen mit Molybdän, Nickel, Chrom und Vanadiumzusätzen. Der Einsatzbereich dieser Werkstoffe ist allerdings begrenzt bis Temperaturen von max. 550 °C. Oberhalb dieser Temperatur entsprechen sie in bezug auf Oxidations-, Korrosions- und Festigkeitsverhalten nicht mehr den Erfordernissen. Für Anwendungsfälle bei höheren Temperaturen im Kraftwerksbau und insbesondere in der petrochemischen Industrie kommen austenitische CrNi-Stähle und Ni-Basis-Legierungen zum Einsatz. Zwischen den niedriglegierten ferritischen Stählen und den austenitischen Legierungen klaffte allerdings eine erhebliche Lücke in bezug auf Eigenschaften, Anforderungen, Verarbeitung und Kosten. Hier setzte nun die Entwicklung der 12% Cr-Stähle ein, die eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit aufwiesen und deren Warmfestigkeitseigenschaften durch zulegen weiterer Elemente entscheidend verbessert werden konnte. Aufgrund ihrer besseren Wärmeleitfähigkeit und geringeren Wärmeausdehnung sind sie in mancher Hinsicht auch den austenitischen Stählen überlegen. Die daraus resultierende gute Temperaturwechselbeständigkeit, in Verbindung mit hochliegenden Festigkeitseigenschaften durch die Vergütungsbehandlung (Härten + Anlassen) erlaubte im Kraftwerksbau bei der Auslegung verschiedener Komponenten geringere Wandstärken und erschloß den hochfesten 12%-Cr-Stählen einen breiten Anwendungsbereich im Turbinen- und Triebwerksbau. Insbesondere die deutsche Stahlindustrie hatte aufgrund ihrer langen Tradition erheblichen Anteil an dieser Entwicklung /1,2,3,4,5/. Aufgrund der verschiedenen Anforderungsprofile, in Relation zu Eigenschaften und Kosten, sind heute über 200 verschiedene Marken modifizierter 12%-Cr-Stähle auf dem Markt /6,7,8/ bzw. kommen in Hochtemperaturanlagen zum Einsatz, die nach der Spezifikation verschiedener Länder grob in 3 Gruppen unterteilt sind:

- | | | | |
|-----|---|---|-----------|
| I | = | 12% Cr + Mo (Ni, Mn, Al) ohne Karbidbildner | |
| II | = | 12% Cr + Mo, V, Nb (u.a.) mit | " ohne Co |
| III | = | 12% Cr mit Mo + Co u. Karbidbildner | |

Zu dieser mehr historischen Einteilung bedarf es noch einiger Unterscheidungsmerkmale und Begriffsdefinitionen aus metallkundlicher Sicht. Die einfachen 12% Cr-Stähle ohne weitere Legierungselemente sind je nach C-Gehalt nicht umwandlungsfähig (ferritisch) oder teilweise bzw. ganz umwandlungsfähig (teilmartensitisch bzw. martensitisch). Die Stähle der Gruppe I-III haben martensitisches Grundgefüge und ggf. gewisse Anteile an Ferrit. Nach deutscher Begriffsdefinition handelt es sich um vergütbare bzw. martensithärtbare 12% Cr-Stähle. Was nicht zu verwechseln ist mit martensitischhärtbaren Stählen (18-8-6-Ni-Co-Mo-Maraging-Stähle). Auch wird vielfach im angelsächsischen Sprachgebrauch /6/ der Begriff Super-12%-Cr-Steels mit Superferrit übersetzt, jedoch handelt es sich bei den Superferriten um Stähle mit Cr-Gehalten $> 12\%$ und ferritischem Grundgefüge und lediglich Spuren von Kohlenstoff und Stickstoff.

Nach dem in bezug auf Eigenschaften und Anwendung zuvor Gesagtem war es verständlich, daß 12% Cr-Stähle bei der Werkstoffauswahl für die Anwendung in der Kerntechnik mit betrachtet wurden. So zeigten schon 1967 Böhm und Hauck /9/, daß ferritisch-martensitische Stähle bis zur α - γ -Umwandlung keine Anzeichen einer ausgeprägten Hochtemperaturversprödung aufweisen, wie sie bei austenitischen Stählen beobachtet wird, und weitere Arbeiten ergaben auch eine geringere Neigung zum Porenschwellen und bestrahlungsinduziertem Kriechen /10/. Sofern nicht die Zeitstandfestigkeit für Auslegungstemperaturen bis 700°C das entscheidende Kriterium ist, ergeben sich einige deutliche Vorzüge der 12% Cr-Stähle z.B. für Kernkomponenten /11,12/.

Über den Stand der weltweit laufenden Arbeiten an diesen Stählen im Hinblick auf Eignung und Verwendung in Leichtwasserreaktoren, Schnellen Brütern und Fusionsreaktoren wurde auf einer Konferenz 1983 in Snowbird/USA berichtet /13/. Neben den zitierten vier Übersichtsvorträgen wurden in zahlreichen Einzelvorträgen die Bereiche

- Legierungsentwicklung
- Bruchverhalten
- Mech. Eigenschaften
- Mikrostruktur
- Korrosion
- Bestrahlungseffekte

behandelt.

Im Rahmen der PSB-Arbeiten des IMF II/KfK sind u.a. Arbeiten im Gange, einen martensitischen 12% Cr-Stahl als Kastenwerkstoff für SB-Brennelemente zu qualifizieren und einzusetzen /14,15/. Als Kastenwerkstoff wird z.Zt. der niobstabilisierte austenitische Stahl 1.4981 (16/16CrNi) verwendet. Primäre Forderung war zunächst gutes Kerbschlagzähigkeitsverhalten mit möglichst niedriger Übergangstemperatur für den Steilabfall, bei ausreichender Zeitstandfestigkeit bis 600 °C. Voraussetzung für gutes Kerbschlagzähigkeitsverhalten ist u.a. δ -Ferrit-Freiheit und Feinkörnigkeit. Nach umfangreichen Vorarbeiten mit mehreren Versuchsschmelzen auf der Basis des in Deutschland genormten Stahles 1.4914, wurde eine 3,5t-Schmelze hergestellt zur industriellen Fertigung von Brennelementkästen. Dieser martensitische Stahl aus dem Turbinenbau (Luftfahrtwerkstoff) hat Zusätze von Molybdän, Vanadin und Niob und zur Gewährleistung optimaler Zeitstandfestigkeitseigenschaften N-Gehalte zwischen 300-900 ppm /16/.

Parallel zur Kastenfertigung laufen verschiedene umfangreiche Versuchsprogramme zur Charakterisierung dieser Schmelze. Der vorliegende Bericht beschreibt die Wärmebehandlungsversuche, die zur Festlegung der Vergütungsbehandlung (Referenzzustand) führten und die Ergebnisse der Kerbschlag, Zug- und Zeitstandversuche an unbestrahltem Material.

2. Versuchsmaterial

Unter Berücksichtigung des Anforderungsprofils und der Versuchsergebnisse an mehreren Versuchsschmelzen im Vergleich zu einer kommerziellen Betriebsschmelze, die u.a. einen klaren Zusammenhang zwischen N-Gehalt, δ -Ferrit-Freiheit und A_{V} -Übergangstemperatur aufzeigten /14/, wurde eine Großschmelze konzipiert, die das Material für die Herstellung mehrerer BE-Kästen und der notwendigen Qualifizierungsprogramme liefern sollte. Ausgehend von dem Stahl 1.4914 (Gruppe II), der von den Co-freien 12% Cr-Stählen bis 600° optimale Zeitstandeigenschaften aufweist, wurden die Werte der Richtanalyse enger gefaßt und der N-Gehalt auf max. 100 ppm begrenzt (Tabelle I-A). Von ARBED-

Saarstahl wurde eine 3,5t-Charge erschmolzen (SV4-Verfahren = Vakuuminduktionsofen und Umschmelzen im Vakuumlichtbogenofen), deren Analyse gut innerhalb der SNR-Spezifikation lag, mit Ausnahme des B-Gehaltes, der etwas zu eng spezifiziert war (I-B). Für die BE-Kastenherstellung wurden Platinen und Rundblöcke an den Industriepartner Interatom geliefert, dem in Zusammenarbeit mit Mannesmann die Kastenfertigung obliegt. Als Versuchsmaterial für die verschiedenen Qualifizierungsprogramme standen Bleche in der Dicke 1 mm, 6,5 mm und 17 mm zur Verfügung. Metallografische Untersuchungen des Herstellers und eigene ergaben, daß das Material δ -Ferrit frei ist.

3. Versuchsergebnisse

3.1 Thermische Untersuchungen

3.1.1. Umwandlungsverhalten

Zum Umwandlungsverhalten der 12% Cr-Stähle generell sei auf /17,18/ verwiesen. Während zur grundsätzlichen Beschreibung des Umwandlungsverhaltens allgemein das isotherme ZTU-Schaubild von größerer Bedeutung ist, ist für die praktische Wärmebehandlung das kontinuierliche ZTU-Schaubild wichtiger.

Von ARBED-Saarstahl wurde für die erschmolzene Großcharge 51482 ein kontinuierliches ZTU-Schaubild aufgestellt. In Bild 1a ist zunächst das Schaubild für 1.4914 (RNO-D) gem. VDEH-Spezifikation (Tabelle I-C+F) wiedergegeben. Daraus ist erkennbar, daß nur bei sehr langsamen Abkühlgeschwindigkeiten ($< 2^{\circ}/\text{min}$) von der Austenitisierungstemperatur teilweise bis vollständige Umwandlung in der Perlitstufe erfolgt. Bei Abkühlgeschwindigkeiten $< 20^{\circ}/\text{min}$ erfolgten zuvor Karbidausscheidungen, was schematisch durch den gestrichelten Keil angegeben ist. Bei allen höheren Abkühlgeschwindigkeiten, zu denen Abkühlungen im Vakuumrezipienten, an Luft, in Öl oder Wasser zählen, erfolgt vollständige Umwandlung in der Martensitstufe ab $\sim 300^{\circ}\text{C}$, wobei am Ende der Abkühlkurven die entspr. Martensithärte angegeben ist. Im Falle des 1.4914 liegt die Martensithärte aufgrund des nicht sehr hohen C-Gehaltes im Bereich HV = 450 - 500. Auch bei isothermer Umwandlung erfolgt fast vollständige Umwandlung in der Perlitstufe, wobei die Perlitnase bei 700°C liegt.

Im Vergleich dazu zeigt das kontinuierliche ZTU-Schaubild der Großcharge 51482 (Bild 1-b) zwar ein vergleichbares Umwandlungsverhalten, jedoch liegen die Umwandelungspunkte Ac_{1e} und Ac_{1b} etwas niedriger und die Martensitumwandlung (Ms-Temperatur) setzt schon bei rd. 360°C ein. Der Anstieg der Ms-Temperatur führt auch dazu, daß kein Restaustenit bei RT vorliegt. Auch verläuft die Umwandlung in der Perlitstufe langsamer, sodaß sich bei $0,2^{\circ}/\text{min}$ erst 30% Perlit gebildet haben. Ferner geht aus der dilatometrischen Aufnahme der Abkühlkurven hervor, daß sich bei Abkühlgeschwindigkeiten $< 5^{\circ}/\text{min}$ etwas Korngrenzenmartensit bildet.

Die Großcharge 51482 zeigt nach Austenitisierung bei 1075° 20min mit ASTM9 ein wesentlich feineres Korn als die Charge im Bild 1a mit ASTM 6-7. D.h., zwei sehr wesentliche Forderungen sind erfüllt, nämlich δ -Ferrit-Freiheit und feines Korn.

3.1.2. Einfluß der Härtetemperatur auf Härte und Korngröße

Probenstücke der Abmessung $15 \times 8 \times 6 \text{mm}$ wurden bei Temperaturen von $800 - 1150^{\circ}$ - 30min im Vakuum-Quarz-Rezipienten austenitisiert und abgekühlt, was nach dem ZTU-Schaubild in Bild 1b in etwa einer Luftabkühlung bzw. einer Abkühlgeschwindigkeit von $\lambda = 0,6 - 2,4$ entspricht. Lambda entspricht der Zeit [s] in der Abkühlung zwischen $\frac{800-500^{\circ}}{100} = \lambda$. Eine Luftabkühlung von $\varnothing 10 \text{mm}$ Material entspricht $\lambda = 1,0$. Die Ergebnisse der anschließenden Härtemessungen sind im Bild 2a dargestellt. Bei 800° ist nach dem ZTU-Schaubild 1b gerade erst Ac_{1b} (780°) überschritten, dadurch kommt es nur zu einer Teilaustenitisierung und daraus folgt auch nur eine sehr niedrige Härte. Erst ab $\geq 900^{\circ}$, wenn Ac_{1e} überschritten wird, liegen die Härtewerte im Bereich $> 400-500$, entspr. dem ZTU-Schaubild. Für die Austenitisierungstemperaturen 975° , 1075° und 1125° liegen eine Vielzahl von Härtewerten weiterer Probenserien vor, sodaß für diese Härtetemperaturen auch Streubereiche für die Abschreckhärte angegeben werden können.

Die metallografischen Nachuntersuchungen der bei $975^{\circ} - 1150^{\circ}$ gehärteten Proben ergaben die im Bild 2b angegebenen Korngrößen und bestätigten die δ -Ferrit-Freiheit der Charge. Diese Befunde stehen

in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von E.A.Little et al./19/. Bild 3 zeigt für drei Austenitisierungstemperaturen typisches martensitisches Gefüge. Für den untersuchten Stahl ist 975° als erniedrigte und 1125° als erhöhte Härtetemperatur anzusehen.

3.1.3. Einfluß der Anlaßtemperatur auf die Härte

Proben gleicher Abmessungen wie zuvor bei den Austenitisierungsversuchen wurden bei drei Temperaturen (975° - 1075° - 1125°) austenitisiert, im Quarz-Rezipienten abgeschreckt und anschließend im Bereich $200 - 800^{\circ}$ 2 std/Luft angelassen. Im Vergleich zu den als Kurve dargestellten Werten für 1075° zeigt sich, daß die Härtetemperatur im Bereich 975° - 1125° keinen signifikanten Einfluß auf die Vergütungshärte hat. (Vergüten = Härten + Anlassen). Der Härteanstieg bei 800° ist auf eine erneute Teilaustenitisierung zurückzuführen, denn wie schon bemerkt, liegt der Ac_{1b} -Punkt bei $780^{\circ}C$. Der Härteanstieg im Anlaßbereich 475° - 500° ist auf die Bildung von Sekundärphasen zurückzuführen. Sehr viel deutlicher und vollständiger ist das im Bild 5 dargestellt, in dem durch Toleranzfelder die Ergebnisse von Härtmessungen einer Vielzahl von Probenserien zusammengestellt sind.

Daraus wird auch die Wahl der Standard-Anlaßtemperatur von 700° verständlich; mit 750° als Option für höhere Zähigkeit und 600° als Option für höhere Festigkeit.

Der Härteanstieg bei 475° - 500° darf nicht mit der 475° -Versprödung gleichgesetzt werden. Diese ist dadurch gekennzeichnet, daß vergütete Proben bei 475° -Glühungen an Duktilität verlieren, ohne daß Härte und Festigkeit nennenswert beeinflußt werden. In Bild 6 sind für drei Anlaßtemperaturen typische Vergütungsgefüge dargestellt.

3.1.4. Einfluß der Anlaßzeit auf die Härte

Die Anlaßtemperatur bewirkt eine Entspannung und somit auch Erniedrigung der Härte der martensitischen Struktur und dient der gezielten Einstellung eines duktileren Werkstoffzustandes als es der martensitische Zustand nach dem Härten ist. Verständlich ist auch,

daß nicht nur die Anlaßtemperatur, sondern auch die Anlaßzeit eine Rolle spielt. Üblicherweise wird 2 std bei einer Anlaßtemperatur angelassen, um ein Werkstück für den vorgesehenen Verwendungszweck gebrauchsfähig zu machen. Damit ist allerdings noch nichts ausgesagt, wie sich die Kennwerte dieses eingestellten Vergütungszustandes ändern, wenn das Bauteil bei höheren Temperaturen eingesetzt wird. Dieser Frage wurde in zwei Schritten nachgegangen und untersucht, wie sich die Härte ändert, die ja in erster Näherung auch einen Rückschluß auf die Festigkeit zuläßt.

Zunächst wurden bei 1075° gehärtete Proben im Bereich 500° - 600° angelassen, mit Anlaßzeiten von 2 - 20 - 200 - 2000 und 10 000 std und im Bereich 650 - 750° mit Anlaßzeiten von 2 - 2000 resp. 2 - 200 std. Die Ergebnisse der Härtemessungen sind in Bild 7 durch die durchgezogenen Kurven dargestellt. Danach erkennt man, daß insbesondere bei 500° und 550° der Anlaßeffect der Anlaßzeit ganz erheblich ist und erwartungsgemäß bei den höheren Anlaßtemperaturen nicht mehr so ausgeprägt ist. Nichtsdestoweniger bewirkt eine 200 std Anlaßzeit bei 700° einen Härteabfall von $HV_{30} = 260$ (bei 2 std) auf $HV_{30} = 215$.

Wichtiger für die Praxis ist aber, wie sich z.B. die Betriebstemperatur einer Komponente auf den Vergütungszustand auswirkt. In unserem Fall wird, ausgehend von der Standard-Vergütung $1075^{\circ}30'$ + 700° 2 std, der langzeitige Einfluß von Temperaturen zwischen 500 - $700^{\circ}C$ betrachtet. An Zeitstandproben dieses Vergütungszustandes, die in diesem Temperaturbereich gefahren worden waren, erfolgten Härtemessungen im Probenkopf, in dem die Härte durch die Versuchsspannung praktisch nicht beeinflußt wird und demzufolge nur der Prüftemperatur ausgesetzt ist. Die Ergebnisse sind in Bild 7 durch den jeweils gestrichelten Kurvenverlauf dargestellt, der durch die noch lfd. Versuche in den Bereich $\geq 10^4$ std noch verlängert wird. Es zeigt sich, daß nach dem Vergüten auch langzeitige Temperatureinwirkungen von 500 - 600° bis $\sim 10^4$ std keine gravierende Entfestigung bewirken (~ 20 - 30 Vickersseinheiten). Erst Temperaturen $\geq 650^{\circ}$ und Expositionszeiten $> 10^3$ std ergeben einen starken zusätzlichen Anlaßeffect.

Zusammenfassend sind die Ergebnisse der Härtemessungen nach Vergütungsbehandlungen in Bild 8 nach dem Larson-Miller-Parameter als Anlaß-Hauptkurve dargestellt. Diese Autoren haben Temperatur und Zeit in einem Parameter der Form $P = T_0 \cdot K (c + \log t)$ miteinander verknüpft, d.h., diese beiden Einflußgrößen auf verschiedene Kennwerte sind in begrenztem Rahmen austauschbar /20/. Der Wert für c ist keine Konstante und zunächst abhängig vom Werkstoffzustand und der betrachteten Kenngröße. Im vorliegenden Fall erwies sich 18 für den betrachteten Temperaturbereich als praktikabel.

Zunächst sind die Härtewerte der Vergütungsserien aus Bild 5 ($1075^{\circ}30' + 2$ std angelassen) als Toleranzfelder eingetragen. Als Einzelpunkte eingetragen sind die Werte der Proben, die im Bereich $500 - 750^{\circ}$ zwischen $2 - 10^4$ std angelassen worden waren. Dies zusammen ergibt eine Anlaß-Hauptkurve für den gehärteten Zustand.

Die an fertig vergüteten Proben nach längerem Einsatz bei $500^{\circ} - 650^{\circ}$ gemessenen Härtewerte ordnen sich auf einem Kurvenzug ein, der unterhalb der eigentlichen Anlaß-Hauptkurve liegt. Deutlich davon getrennt ergibt sich ein weiterer Kurvenzug der bei 700° geprüften Proben, wenn also die Prüftemperatur echt additiv zur Anlaßtemperatur ist.

Anhand des über der Abszisse eingezeichneten Auflösungsnetzes kann man herauslesen, daß zum Beispiel ein Einsatz bei 550° und $2 \cdot 10^4$ std die Härte nur um 20 - 30 Vickersseinheiten absenkt, jedoch bei höheren Temperaturen ganz deutlich.

3.2. Mechanische Untersuchungen

3.2.1. Kerbschlagversuche

Eine ausreichende Werkstoffzähigkeit ist zur Absicherung gegen spröde Brüche von Reaktordruckbehältern und -komponenten erforderlich. Der Nachweis wird durch Kerbschlagbiegeversuche erbracht, wozu weltweit in der Kerntechnik die ISO-V-Spitzkerbprobe (nach DIN 50 115) dient. Während die austenitischen Stähle eine Kerbschlagzähigkeit auf hohem Niveau haben und mit abnehmender Prüftemperatur bis weit in den Minusgrad-Bereich (-100 bis -200°)

keine Anzeichen einer Versprödung zeigen, weisen die ferritischen Stähle einen Steilabfall auf, der größenordnungsmäßig bei RT liegt, sich jedoch je nach Stahl + Zustand stark nach Plus- oder Minus-Temperaturen verschiebt. D.h., in der Hochlage erhält man neben hohen Werten für die Kerbschlagarbeit A_V zähe, verformungsfähige Brüche und in der Tieflage niedrige A_V -Werte und spröde Brüche. Daraus folgt eine Bewertung der Übergangstemperatur t_u sowohl für die Kerbschlagarbeit A_V als auch für das Bruchverhalten. Es soll hier nicht weiter diskutiert werden, welches Bewertungskriterium für Auslegungszwecke herangezogen wird (z.B. NDT-Temperatur im Pellini-Versuch, 68J bei NDT + 33^o, 102Jmin oder $\frac{A_V}{2}$ d. Hochlage) /21/, vielmehr besteht primär für den Werkstoff eines SB-Brennelementkastens die Forderung, daß seine Kerbschlagzähigkeit auch im bestrahlten Zustand bis $\sim 250^{\circ}$ in der Hochlage verbleibt /11/. D.h., im unbestrahlten Zustand sollte der Steilabfall des Werkstoffes möglichst weit bei \leq RT sein.

In den folgenden Kapiteln werden die an der Großcharge ermittelten Kerbschlagzähigkeitswerte in Abhängigkeit verschiedener Einflußgrößen dargestellt. Das Bruchverhalten wird bewertet nach dem Anteil des kristallinen bzw. faserigen Bruches. Dabei wird, was sich aus dem angelsächsischen Sprachgebrauch eingebürgert hat, die Prüftemperatur als FATT (Fracture Appearance Transition Temperature) bezeichnet, wenn 50% der Bruchfläche als kristallin (hellschimmernd) bestimmt werden. Die Kerbschlagproben waren als Probenrohlinge ($\sim 12 \times 17 \times 55$) vergütet worden und anschließend durch allseitige Bearbeitung nach DIN 50115 gefertigt worden.

3.2.1.1. Einfluß der Probenlage

Die Kerbschlagzähigkeit ist stark abhängig von der Probenlage. Quer zur Walzrichtung entnommene Proben ergeben niedrigere A_V -Werte, weil die Lage des Spitzkerbes und der Faserverlauf gleich sind, wohingegen bei den Längsproben der Faserverlauf quer zum Spitzkerb ist, und demzufolge zur Durchtrennung eine höhere Schlagarbeit erforderlich ist. Die unterschiedliche Kerbschlagzähigkeit ist stark abhängig vom Schwefelgehalt. So zeigt Kalwa /5/ am Beispiel des Stahles 1.4922 (X20CrMoV121), daß durch eine Stahle-

schwefelung (S-Gehalte $\leq 0,005\%$) die Querschlagigkeit mehr als verdoppelt wird gegenüber einem normalen S-Gehalt. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Großcharge hat einen S-Gehalt von $0,005\%$ und die Gehalte der als Vergleich herangezogenen Chargen des Stahles 1.4914 liegen zwischen $0,004 - 0,006\%$ (Tabelle I-D,E,F).

In Bild 9 sind die an der Großcharge im Referenzzustand ermittelten Kerbschlagzähigkeitswerte für Quer- und Längsproben in Abhängigkeit von der Prüftemperatur aufgetragen. Im Teilbild a verdeutlichen die Einzelwerte die übliche Streuung im Bereich des Steilabfalles und den Unterschied der Kerbschlagzähigkeit bei Quer- und Längsproben bei gleicher Prüftemperatur. Die Bewertung der Bruchflächen ergibt nach dem Teilbild b eine FATT von -39° für Längs- und -17° für die Querproben. Diese Temperaturen sind auch fast identisch mit dem Kriterium $t_{\dot{u}} = \frac{A_V}{2}$ Hochlage. ($t_{\dot{u}}$ = Übergangstemperatur der Kerbschlagarbeit nach DIN 50115).

3.2.1.2. Einfluß der Vergütungsbehandlung

Wie unter 3.1.3. angeführt, ist neben der Wahl von 700° als Standard-Anlaßtemperatur, eine Anlaßtemperatur von 750° als Option für höhere Zähigkeit und 600° als Option für höhere Festigkeit angegeben worden. Die Ergebnisse der Kerbschlagversuche in Bild 10 zeigen, daß die höhere Anlaßtemperatur sowohl FATT als auch $t_{\dot{u}} = \frac{A_V}{2}$ im Vergleich zum Referenzzustand a weiter erniedrigt, also verbessert. Dagegen wird durch eine Vergütung auf höhere Festigkeit mit 600° Anlaßtemperatur der Steilabfall drastisch zu höheren Temperaturen verschoben, sodaß auch FATT bei $+11^{\circ}\text{C}$ liegt.

Einzelversuche bei -10° mit Öl bzw. Wasser als schrofferes Abschreckmedium statt üblicherweise Luft, zeigen, daß die Übergangstemperatur bzw. FATT nur geringfügig beeinflußt wird.

3.2.1.3. Einfluß des Stickstoffgehaltes und Vergleich 1.4914 mit 1.4923

Wie eingangs erwähnt, war die Absenkung des N-Gehaltes bei der Großcharge eine Maßnahme, um δ -Ferrit-freies Gefüge zu erhalten und das Kerbschlagzähigkeitsverhalten zu verbessern. Als Vergleich

zu den in Bild 9 dargestellten Ergebnissen wurden Kerbschlagversuche an einer 1.4914-Charge mit 230 ppm Stickstoff durchgeführt. Die Analyse in der Tabelle I-E zeigt, daß diese Charge im Rahmen der VDEH-Spezifikation liegt und außer dem N-Gehalt lediglich mit dem Cr- und B-Gehalt über der SNR-Spezifikation liegt. Aus dem \emptyset 16mm Stangenmaterial wurden ISO-V-Längsproben gefertigt, die zuvor als Probenrohlinge entsprechend dem Referenzzustand vergütet worden waren.

Die Ergebnisse der Kerbschlagversuche sind in Bild 11 den ISO-V-Längsproben-Werten der Großcharge aus Bild 9 gegenübergestellt. Man erkennt, daß der normale N-Gehalt bzw. die Absenkung auf <100ppm eine drastische Verschiebung des Steilabfalles der Av-t-Kurve bewirkt und ein Unterschied in der FATT von fast 90° besteht zu Gunsten der Großcharge.

In diesem Schaubild mit eingezeichnet sind noch die Werte von zwei Chargen des Stahles 1.4923. Dieser Stahl ist im Vergleich zum 1.4914, Nb-frei mit höherem C-Gehalt (Tabelle I-G-I) und hat im konventionellen und nuklearen Kraftwerksbau eine breite Anwendung gefunden.

Während der Unterschied im Kerbschlagzähigkeitsverhalten zwischen den beiden 1.4914-Chargen dem unterschiedlichen N-Gehalt zuzuschreiben ist, dürfte das unterschiedliche Verhalten der beiden 1.4923-Chargen auf die unterschiedliche Korngröße zurückzuführen sein. Beide Chargenanalysen zeigen keine signifikanten Unterschiede und die Proben wurden jeweils \emptyset 16mm Stangenmaterial entnommen und in gleicher Weise vergütet. Der Nb-Gehalt bei 1.4914 bewirkt eine Feinung des Austenitkorns, was wiederum zu einer deutlichen Absenkung der Av-Übergangstemperatur und FATT führt /11,19/. Die von den Autoren angegebene Abhängigkeit entspricht quantitativ auch dem Unterschied zwischen D8518 und 5-34-S. Dies dürfte auch erklären, daß der 1.4923-Stahl mit der Bezeichnung 5-34-S trotz des etwas höheren N-Gehaltes günstiger liegt als die Vergleichscharge D8518, die eine für diesen Stahltyp normale Korngröße von 50-100 μ m aufweist.

3.2.1.4. Einfluß der Probenform

Quantitativ ist es nicht möglich, die Kerbschlagarbeit verschiedener Probenformen zu vergleichen bzw. umzurechnen. Andererseits ist es aber nicht immer möglich, gleiche Probenformen zu verwenden. Wenn z.B. aus Anlagenmaterial Proben herausgearbeitet werden müssen oder, wie bei der Qualifizierung für die Anwendung in der Kerntechnik, Proben bestrahlt werden, kann in der Regel nicht mehr die normale ISO-V-Probe verwendet werden, sondern nur noch die ISO-V-Kleinstprobe (KLST 3 x 3 x 27mm).

In Bild 12 sind die Ergebnisse von Kerbschlagversuchen an KLST-Proben der Großcharge, die als Vergleichsversuche zu bestrahlten Proben durchgeführt wurden /14/, den Werten von ISO-V-Proben aus Bild 9 gegenübergestellt. In bezug auf den Steilabfall ergibt sich eine relativ gute qualitative Übereinstimmung bei leichter Verschiebung zu tieferen Temperaturen bei den KLST-Proben. Diese Verschiebung ist bei der Bestimmung von FATT etwas ausgeprägter.

In früheren Arbeiten trifft man vielfach auf Kerbschlagzähigkeitsdaten, die mit der DVM-Probe (s. DIN 50115) ermittelt wurden. Die DVM-Probe war, bzw. ist in Deutschland im Stahlbau und Dampfkessel- und Apparatebau die üblicherweise verwendete Probenform. Während die Kerbe der ISO-V und KLST-Probe als Spitzkerb (45° bzw. 60°) mit $R = 0,25$ mm bzw. $R = 0,1$ mm ausgebildet ist, hat die Kerbe der DVM-Probe einen Radius von 1 mm, wirkt also sehr viel milder.

Ein Vergleich von Kerbschlagwerten, die mit DVM-Proben und ISO-V-Proben gewonnen wurden, ist in Bild 13 angestellt worden. Der schon im vorangegangenen Kapitel im Vergleich zum 1.4914 herangezogene Nb-freie Stahl 1.4923 ist, z.T. in Verbindung mit anderen Versuchsprogrammen, in vergleichbaren Vergütungszuständen untersucht worden. Deutlich erkennbar ist im Teilbild a, wie der Bereich der Schlagarbeit zwischen Hoch- und Tieflage bei Verwendung der ISO-V-Probe stärker gespreizt ist als bei der DVM-Probe. Das wesentlich mildere Ansprechen der DVM-Probe auf geänderte Kerbschlagzähigkeit wird auch durch den nicht sehr ausgeprägten Unterschied zwischen den beiden Vergütungszuständen (600° bzw. 750° angelassen) deutlich.

Die Teilbilder b und c enthalten ergänzende Kerbschlagzähigkeitsdaten für den Nb-freien Stahl 1.4923 und zeigen den Einfluß der Anlaßtemperatur und Korngröße.

3.2.2. Zugversuche

Die Zugfestigkeitseigenschaften der vergütbaren 12%-Cr-Stähle lassen sich je nach Wahl der Vergütungsbehandlung in weiten Bereichen variieren. So können je nach Legierung und Anlaßbehandlung Streckgrenzenwerte zwischen 500 - 1500 N/mm² und Zugfestigkeitswerte zwischen 600 - 2000 N/mm² erzielt werden /3/. Aus diesem Grund wird auch in diesem Kapitel kein Vergleich zwischen den Werten der Großcharge und einer anderen Variante gezogen, zumal die Kurzzeitfestigkeitswerte des Zugversuches keinen Rückschluß auf die relative Höhe der Langzeitfestigkeit im Zeitstandversuch bei höheren Temperaturen erlauben.

Für die Zugversuche wurden aus dem 17mm Blech durch Funkenerosion Probenrohlinge von \varnothing 6 mm und \varnothing 9 mm in Walzrichtung herausgearbeitet und anschließend gehärtet bzw. vergütet. Für die Zugversuche bei Raumtemperatur, die den Einfluß verschiedener Anlaßtemperaturen aufzeigen, wurden M5-Gewindekopfproben gem. Bild 14a verwendet, wie sie auch bei den Bestrahlungsprogrammen zum Einsatz kommen. Die Versuche zum Einfluß der Prüftemperatur wurden mit M8-Gewindekopfproben (Bild 14b) gefahren.

Die Versuche wurden auf einer Maschine mit mechanisch gesteuertem Querhaupt durchgeführt. Bei den RT-Versuchen wurde das ϵ -F-Diagramm mit an der Probe angebrachtem induktiven Wegaufnehmer registriert und bei den Versuchen im Temperaturbereich 200 - 800° über die Querhauptbewegung und den Papiervorschub (V = 25-fach) aufgezeichnet.

3.2.2.1. Einfluß der Härte- und Anlaßtemperatur

Für diese Versuchsserie wurden drei Härtetemperaturen gewählt:

I	=	1075°	30min/Luft	-	(als Standardhärtetemperatur)
II	=	975°	"	-	(als erniedrigte Härtetemperatur)
III	=	1125°	"		(als erhöhte Härtetemperatur)

Die metallografische Untersuchung ergab nach der Härtung bei 975° ein sehr feinkörniges Gefüge mit einer Korngröße von $5 - 10 \mu\text{m}$; nach $1075^{\circ} \approx 15 - 30 \mu\text{m}$ und nach $1125^{\circ} \approx 30 - 40 \mu\text{m}$. Die bei 1075° (Zustand I) gehärteten Proben wurden anschließend im Bereich $200 - 850^{\circ}$ 2 std/Luft angelassen (je 2 Proben) und die Proben der Zustände II + III im Bereich $400 - 800^{\circ}$ 2 std/Luft.

Für die Standardhärtetemperatur sind in Bild 15 die Zugversuchskennwerte für RT in Abhängigkeit von der Anlaßtemperatur aufgetragen. Ausgehend von den Werten der nur gehärteten Proben bewirken Anlaßtemperaturen von $200 - 400^{\circ}\text{C}$ eine geringfügige Abnahme der Zugfestigkeit R_m , aber eine leichte Erhöhung der Streckgrenze $R_{p_{0,2}}$ und auch eine Erhöhung der Duktilitätskennwerte A, Ag und Z. Im Anlaßtemperaturbereich $400 - 525^{\circ}\text{C}$ kommt es infolge von Sekundärphasenbildung zu einer stärkeren Erhöhung der Zugfestigkeit R_m , die Werte liegen teilweise noch über denen des nur gehärteten Zustandes. Die Werte für die Brucheinschnürung Z nehmen in diesem Bereich etwas ab, wohingegen Gleichmaßdehnung Ag und Bruchdehnung A bei 475°C ein Maximum durchlaufen.

Ab 550°C bis 800°C bewirkt die Anlaßtemperatur, daß Zugfestigkeit R_m und Streckgrenze $R_{p_{0,2}}$ stetig abnehmen und die Duktilitätskennwerte wieder leicht zunehmen. Der Anstieg von R_m und $R_{p_{0,2}}$ und der Abfall von Z, Ag und A bei 850°C beruht darauf, daß eine Teilaustenitisierung und erneute Härtung erfolgte, weil nach dem kontinuierlichen ZTU-Schaubild für diese Schmelze Ac_{1b} bei 780°C liegt. Dies geht auch aus den Vergütungsdiagrammen hervor (Bild 4 + 5).

Für die Härtetemperaturen 975°C und 1125°C (Bilder 16 + 17), von denen Proben im Temperaturbereich $400 - 800^{\circ}\text{C}$ angelassen wurden, ergibt sich qualitativ und quantitativ fast das gleiche Bild. Bei diesen beiden Härtetemperaturen zeigt sich allerdings schon bei 800°C Anlaßtemperatur eine leichte Erhöhung der Zugfestigkeit und Abnahme der Dehnungswerte A und Ag, obwohl die 6 Proben der 3 Härtetemperaturen gemeinsam angelassen worden waren; d.h. eine Erniedrigung und Erhöhung der Austenitisierungstemperatur bewirkt eine Beschleunigung des Beginns der α - γ -Umwandlung.

In Bild 18 sind in 5 Teildiagrammen die Zugversuchskenngrößen der drei Härtetemperaturen vergleichend dargestellt. Hieraus ergibt sich, daß im Rahmen der für diesen Stahl normalen Streuung kein signifikanter Einfluß der Härtetemperatur auf die Zugfestigkeitseigenschaften bei R.T. für die Großcharge besteht.

Ergänzend zu den Bildern 15 - 17 ist im Teilbild 18d noch die 1%-Streckgrenze $R_{p1,0}$ eingezeichnet. Diese Kenngröße zeigt auch für die Standardhärtung 1075 °C schon bei 800 °C Anlaßtemperatur eine leichte Erhöhung.

Die Auswertung der ϵ -F-Diagramme ergab als Mittelwert aus 72 Versuchen für den E-Modul einen Wert von $199\,529\text{ N/mm}^2$, also rd. 200 kN/mm^2 .

3.2.2.2. Einfluß der Prüftemperatur

Der Einfluß der Prüftemperatur wurde an Proben von drei Vergütungszuständen untersucht:

I	=	1075 °C	30'/Luft	+	700 °C	2h/Luft	(Standardvergütung)
II	=	"	"	+	600 °C	"	"
III	=	"	"	+	750 °C	"	"

Neben der Standardvergütung (I) ist der Zustand II eine Option für höhere Festigkeit und der Zustand III eine Option für höhere Zähigkeit, wie die Ergebnisse der Kerbschlagversuche gezeigt haben.

In Bild 19 sind die Zugversuchskennwerte für Proben der Standardvergütung in Abhängigkeit von der Prüftemperatur (200 - 800 °C) aufgetragen. Die R.T.-Werte entstammen jeweils dem Bild 15.

Mit steigender Prüftemperatur ergibt sich ein stetiger Abfall der Zugfestigkeit R_m und Streckgrenze $R_{p0,2}$, aber auch der Gleichmaßdehnung A_g bis 600 °C, und ein Anstieg der Bruchdehnung A und -einschnürung Z . Bei 800 °C Prüftemperatur, nachdem also A_{c1b} überschritten und das Material sich vom krz \rightarrow kfz umzuwandeln beginnt, steigt die Bruchdehnung A stark an. Die Gleichmaßdehnung A_g hat bei 600 °C Prüftemperatur ihr Minimum und steigt bis 800 °C wieder stetig an.

Das gleiche Bild ergibt sich qualitativ auch für die Vergütungszustände II und III, obwohl wegen der begrenzten Probenzahl die Prüftemperaturen nicht so eng belegt (Bild 20) bzw. nur bis 650 °C abgedeckt wurden (Bild 21). Ein quantitativer Vergleich der drei Vergütungszustände erfolgt in den Bildern 22 und 23. Im Vergleich zur Standardvergütung mit 700 °C Anlaßtemperatur liegen die Zugfestigkeitswerte des nur bei 600 °C angelassenen Zustandes bis zu ~ 600 °C Prüftemperatur erheblich höher, wohingegen eine Anlaßtemperatur von 750 °C (Zustand III) nur durchweg eine Erniedrigung von R_m um 50 MPa bewirkt (Bild 22a). Ausgeprägter ist der Unterschied zwischen den drei Vergütungszuständen bei den Streckgrenzenwerten $R_{p0,2}$ und $R_{p1,0}$ (Bild 22b).

Bei den Duktilitätskennwerten A, Ag und Z sind die Unterschiede zwischen den drei Vergütungszuständen nicht so ausgeprägt, jedoch liegen die Werte des auf höhere Festigkeit vergüteten Zustandes II allgemein etwas unter den Werten des Standardzustandes I und die Werte des Zustandes III allgemein etwas höher (Bild 23a - c).

Zu bemerken ist, daß die Gleichmaßdehnung Ag bei diesem krz-Stahl mit steigender Prüftemperatur bis 600 °C bis auf ein Minimum von ~ 1% abnimmt, um dann bis 800 °C wieder auf ~ 5% anzusteigen, während die Bruchdehnung A von RT bis 800 °C von 10 - 15% auf rd. 100% zunimmt.

Eine zusammenfassende Darstellung des Einflusses der Anlaß- und Prüftemperatur auf die Zugfestigkeit R_m und der Streckgrenze $R_{p0,2}$ erfolgt in den Raundiagrammen 24 + 25 für die Standardhärtetemperatur 1075 °C. Zuvor wurde schon im Kapitel 3.2.2.1. beschrieben, daß die Härtetemperaturen 975 °C und 1125 °C praktisch die gleichen Zugfestigkeitseigenschaften bei RT ergeben wie 1075 °C.

Aus Bild 24 ergibt sich aus der rechten Diagrammfläche der Verlauf der Zugfestigkeit bei RT als Folge der Anlaßtemperaturen von 400 - 850 °C. Ausgehend von der Vergütungsfestigkeit von 940 MPa - 775 MPa und 714 MPa für 600 °C - 700 °C und 750 °C Anlaßtemperatur

(Zustände I-III) ist deutlich der Abfall der Zugfestigkeit mit steigender Prüftemperatur (200 - 800 °C) erkennbar. Das gleiche gilt qualitativ für die Streckgrenze $R_{p0,2}$ in Bild 25.

3.2.2.3. Bruchverhalten

Die metallografische Nachuntersuchung der im Zugversuch gerissenen Proben ergab in bezug auf das Bruchverhalten, daß alle Proben rein transkristallin ohne nennenswerte Aufrisse in der Bruchzone brachen und zwar unabhängig von der Härte-, Anlaß- und Prüftemperatur.

Als Beispiel sind in den Bildtafeln 26-29 einige Proben der in den beiden vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Zugversuche im ungeätzten und geätzten Zustand dargestellt.

3.2.3. Zeitstandversuche

Für alle Werkstoffe, die bei höheren Temperaturen im Anlagenbau zum Einsatz kommen und Spannungen ausgesetzt sind, ist die Kenntnis des Zeitstandfestigkeits- und Kriechverhaltens von entscheidender Bedeutung. In Abhängigkeit von Einsatztemperatur und -zeit kommt es zu Dimensionsänderungen durch Kriechen, das noch zusätzlich durch strukturelle Änderungen des Ausgangsgefüges beeinflusst wird. Für die 12%-Cr-Stähle liegen zahlreiche zusammenfassende Untersuchungen vor, die das Zeitstandverhalten bis zu 100 000 std beschreiben /22,6/. Weniger umfassend ist allerdings der Kenntnisstand an Nb-haltigen 12%-Cr-Stählen. Für den Stahl 1.4914 liegen Ergebnisse des Herstellers und von Broichhausen-Buresch vor /23,24/, sowie eigene unveröffentlichte Ergebnisse, die den Temperaturbereich bis 800 °C abdecken /25/. Untersuchungen an vergleichbaren Stählen wurden von Fujita et al. durchgeführt, die auch den Einfluß weiterer Legierungselemente untersuchten und insbesondere die strukturellen Änderungen (Phasenbildungen) beschrieben /26,27/.

Das Material der Großcharge von 1.4914 wird im Temperaturbereich 500 - 700 °C untersucht. Experimentell abgedeckt ist in bezug auf die Zeitstandfestigkeit z.Zt. der Bereich bis 10^4 std und in bezug auf das Kriechverhalten Spannungsbereiche, die Standzeiten $\geq 2 \cdot 10^4$ std

entsprechen. Für den Einsatz als Brennelementkasten sind als Anforderung u.a. definiert: $T_{\max} \sim 600^{\circ}$, $t_m = 2 \cdot 10^4$ std. Die ruhende Beanspruchung, die Kriechen zur Folge hat, ist sehr niedrig, sodaß eine $\sigma_B/10^4$ std/ 600° von 75MPa als ausreichend angesehen wird.

Das Zeitstandverhalten wurde an Proben von drei Vergütungszuständen, analog den Kerbschlag- und Zugversuchen, geprüft:

I	=	1075 ^o 30' / L	+ 700 ^o 2 ^h L
II	=	" "	+ 600 ^o "
III	=	" "	+ 750 ^o "

Als Proben wurden sowohl $\emptyset 5 \times 25$ mm (doXLo) Gewindekopfproben als auch $\emptyset 8 \times 50$ mm Proben, gem. Bild 14b + c, verwendet, die aus dem 17mm Blech entnommen worden waren. Die Versuche werden in Prüfständen gefahren, die mit 3-Zonen-Öfen und PID-Reglern eine Temperaturkonstanz von $\pm 2^{\circ}$ haben. Die Versuchsspannung wird über einen Hebelarm durch Gewichtsplatten aufgebracht. Der Kriechverlauf wird mit induktiven Wegaufnehmern erfaßt und kontinuierlich registriert.

3.2.3.1. Zeitstandfestigkeit und Zeit-Dehngrenzen

Die bisher erzielten Standzeiten sind in Bild 30 in Abhängigkeit von der jeweiligen Versuchsspannung aufgetragen. Mit eingezeichnet sind auch die Symbole der noch lfd. Versuche, die zeigen, daß das Zeitstandfestigkeitsverhalten des Referenzzustandes bis weit $> 10^4$ std experimentell abgedeckt wird und die Aussagen zum Kriechverhalten erhärten. Der Verlauf der Zeitstandfestigkeitskurven zeigt, daß der auf höhere Festigkeit vergütete Zustand II (gehärtet + 600° angelassen) nur im niedrigeren Temperaturbereich ($< 600^{\circ}$) und bei Standzeiten $< 10^4$ std auch ein etwas besseres Zeitstandfestigkeitsverhalten aufweist als der Referenzzustand. Bei 650° und $> 10^3$ std liegt die Zeitstandfestigkeit noch unter der des Zustandes III (gehärtet + 750° angelassen), die wiederum im Temperaturbereich $550 - 650^{\circ}$, praktisch parallel verlaufend, 20 - 5 MPa unter der des Referenzzustandes liegt.

Deutlich geht das auch aus Bild 31 hervor, in dem die Standzeiten nach dem Larson-Miller-Verfahren /20/ als Zeitstand-Hauptkurven dargestellt sind. Der Wert C ergab sich anhand der experimentellen Daten zu 25 und deckt sich mit dem Befund von Briggs-Parker /7/. Durch die Verwendung verschiedener Symbole für jede Prüftemperatur kann man erkennen, daß in jeder Hauptkurve sich die verschiedenen Teilstücke gut überlappen. Die bei höheren Spannungen liegende Kurve des Vergütungszustandes II schneidet bei $P = 25,25$ die Kurve des Referenzzustandes und bei $P = 26$ auch die Kurve des Zustandes III, d.h., oberhalb $P = 25,5$ ($\hat{=} T \hat{=} 600^{\circ}$, $t > 10^4$ std) hat der Referenzzustand I der Großcharge das günstigste Zeitstandfestigkeitsverhalten.

Mit eingezeichnet als Vergleich sind noch Ergebnisse an Chargen dieses Stahltyps mit dem normalen N-Gehalt von > 200 ppm /23,25/. Wie schon einleitend erwähnt, wurde die Großcharge zur Herstellung von BE-Kästen auch nach der primären Forderung konzipiert, nämlich optimales Kerbschlagzähigkeitsverhalten. Dazu zählte u.a. die Absenkung des N-Gehaltes auf < 100 ppm. Das Bild zeigt also auch die Einbuße an Zeitstandfestigkeit bzw. das Potential des Nb-haltigen Stahles 1.4914.

Das Zeitstandfestigkeitspotential ist für die beiden Varianten mit hohem und abgesenktem N-Gehalt in Abhängigkeit von der Vergütungsbehandlung in Bild 32 in fünf Teildiagrammen für jede Prüftemperatur dargestellt. Ergänzend zu den in Bild 29 angegebenen Versuchswerten für die Charge 11368 (Tabelle I-D, N = 290 ppm) enthalten die Teilbilder c - e Zeitstandkurven von Vergütungszuständen, wie sie für Vergleichsproben in Bestrahlungsprogrammen /28/ zum Einsatz kamen. Zum Einfluß des N-Gehaltes im Bereich 200 bzw. 400 ppm liegen für 600° Prüftemperatur (Teilbild c) weitere Daten von zwei Versuchsschmelzen vor (Tabelle I-K, L).

An dieser Stelle sei auch den beschriebenen Zeitstandfestigkeitsbereichen des Nb-haltigen Stahles 1.4914 der Zeitstandfestigkeitsbereich des Nb-freien Stahles 1.4923 gegenübergestellt. Aus der übersichtlichen Larson-Miller-Darstellung in Bild 33 kann man ent-

nehmen, daß für den Langzeiteinsatz bis $600^{\circ}/650^{\circ}$ die stickstoffreiche Variante des 1.4914 etwas höhere Zeitstandfestigkeitswerte aufweist als der Stahl 1.4923 und die auf optimale Kerbschlagzähigkeit ausgelegte Variante des 1.4914 ($N < 100$ ppm) in ihrem Langzeitfestigkeitsverhalten nicht unter dem Streuband des 1.4923 liegt /22/.

Die für Auslegungszwecke wichtigen 1%-Zeit-Dehngrenzenwerte sind in Bild 34 vergleichend dargestellt. Auch für die Zeit-Dehngrenzenwerte hat sich in der Larson-Miller-Darstellung ein C-Wert von 25 ergeben. Qualitativ verhalten sich die Zeit-Dehngrenzenkurven der drei Vergütungszustände der Großcharge wie die Zeitstandkurven, d.h. bei $T \geq 600^{\circ}$ und $t \geq 10^4$ std dominiert der Referenzzustand. Der Spannungsunterschied zwischen der Großcharge und der stickstoffreichen Variante ist allerdings erheblich größer als bei den Standzeitwerten.

Der Vergleich mit den Werten für den Nb-freien Stahl 1.4923 zeigt eindeutig die Überlegenheit des Stahles 1.4914 mit N-Gehalten > 200 ppm, insbesondere für den Bereich $> 10^4$ std bzw. $> 550^{\circ}$ C. Ein experimenteller Befund, der gegen die Aussagen in /5/ steht, daß ein Nb-haltiger 12% Cr-Stahl nur bis $\sim 10\ 000$ std Vorteile gegenüber dem Nb-freien Stahl aufweist. Diese Aussage stützt sich auf eine Arbeit von Hede-Aronsson /29/, die eine Zeitstandfestigkeitskurve eines nur bei 650° angelassenen Nb-haltigen Stahles mit einer Kurve eines Nb-freien Stahles aus der Literatur vergleichen und bei 600° und $> 10^4$ std eine Angleichung finden. Dagegen liegen für den 700° angelassenen Zustand nur einige Werte vor, die kein Urteil darüber erlauben, ob eine Überschneidung der Vergütungszustände auftritt, wie in Bild 31 gezeigt wurde.

Die experimentelle Erfassung der Zeit-Dehngrenzen und Standzeiten erlaubt die Bildung des Zeit-Dehngrenzen-Verhältnisses R_t/t_m bzw. R_p/R_m , d.h. die Angabe des konstruktiv nutzbaren Anteils der Standzeit bzw. Zeitstandfestigkeit. Als Beispiel sind in Bild 35 die Verhältniswerte für $R_{p_{1,0}}/R_m$ für den Temperaturbereich $500 - 700^{\circ}$, und bezogen auf Standzeiten von $10^2 - 10^4$ std, eingetragen. Auch

diese Kenngröße zeigt für den Referenzzustand I und Standzeiten von 10^4 std die günstigeren Werte gegenüber den Zuständen II und III.

Für den Nb-haltigen Stahl 1.4914 mit hohem N-Gehalt sind Toleranzfelder eingezeichnet, die sich aus den Versuchsergebnissen der Vergütungszustände in Bild 30 ergaben. Sie zeigen klar die wesentlich günstigeren Verhältniswerte bis 650° . Erst bei 700° ist eine deutliche Abnahme erkennbar. Dieser Verlauf bestätigt die bessere Anlaßbeständigkeit dieser Variante.

Neben der 1%-Zeit-Dehngrenze sind durch die kontinuierliche Dehnungsmessung auch die Werte für 0,1% bis max 5% bestimmt worden. In den Einzeldiagrammen 36-42 sind die Zeiten für 0,1 bis 2% Kriechdehnung in Abhängigkeit von der Spannung dargestellt.

3.2.3.2. Kriechverhalten

Die Verwendung von induktiven Wegaufnehmern mit kontinuierlicher Dehnungsregistrierung erlaubte die vollständige Erfassung des Kriechverlaufes. Die ermittelten Kriechkurven entsprechen weitgehend der "klassischen" Kriechkurve, also mit ausgeprägtem primärem, sekundärem und tertiärem Kriechbereich; im Gegensatz zu den austenitischen Stählen, die überwiegend Kriechkurven ergeben mit unterschiedlich ausgeprägtem Primärbereich, dem dann über einen Wendepunkt mit der minimalen Kriechgeschwindigkeit in der Regel unmittelbar ein ausgedehnter Tertiärbereich folgt /30,31/. So gesehen ist der Wert für die minimale Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_{\text{pmin}}$ für die untersuchte Charge 51482 gleichbedeutend mit der Kriechgeschwindigkeit für einen größeren Zeitraum (stationäres Kriechen). Als Beispiel ist in Bild 43 für jede Prüftemperatur die Kriechkurve eines Versuches dargestellt. Der aus der Kriechkurve ermittelte Wert für die minimale bzw. sekundäre Kriechgeschwindigkeit ist in Bild 44 in Abhängigkeit von der jeweiligen Versuchsspannung aufgetragen. In dieser Form der doppellogarithmischen Auftragung $\dot{\epsilon}_{\text{pmin}} + \sigma$ ordnen sich die Wertepaare in erster Näherung auf Geraden ein, deren Neigung den Spannungsexponenten n (nach Norton) ergibt. Nun ist die Spannungsabhängigkeit der mini-

malen Kriechgeschwindigkeit nicht über den gesamten Spannungsbereich gleich, wie schon an einer Vielzahl von hochwarmfesten Stählen und Ni-Legierungen gezeigt wurde. In der Mehrzahl der Fälle, wenn z.B. durch entsprechende mechanische und/oder thermische Vorbehandlung ein sog. optimaler Ausgangszustand eingestellt wurde, kommt es mit abnehmender Versuchsspannung zu einer Abknickung in der Spannungsabhängigkeit zu höheren Kriechgeschwindigkeiten hin als von der ursprünglichen Neigung im oberen Spannungsbereich zu erwarten gewesen wäre. Daraus resultieren kleinere Werte für den Spannungsexponenten n und nach der Norton'schen Kriechbeziehung $\dot{\epsilon} = k \cdot \sigma^n$ auch größere Werte für k . Die folgende Tabelle umfaßt die aus Bild 44 ermittelten n - und k -Werte mit der Zuordnung zu dem jeweils experimentell abgedeckten Spannungsbereich für den Vergütungszustand I:

Prüftemperatur		n	k	Spannungsbereich
500°		13,7	$4 \cdot 10^{-38}$	330-220 MPa
550°	I	10,7	$3 \cdot 10^{-29}$	260-160
	II			< 160
600°	I	13,5	$5 \cdot 10^{-34}$	200-160
	II	6,2	$7 \cdot 10^{-18}$	160-100
	III	4,1	$9 \cdot 10^{-14}$	100-40
650°	I	7,1	$3 \cdot 10^{-18}$	160-120
	II	4,8	$2 \cdot 10^{-13}$	120-40
700°	I	6,0	$3 \cdot 10^{-14}$	80-40
	II	3,8	$1 \cdot 10^{-10}$	40-20

Bei 550° Prüftemperatur deutet sich erst eine Abknickung von $\dot{\epsilon} \rightarrow \sigma$ an, während bei 500° im bisher untersuchten Spannungsbereich noch keine Änderung in der Spannungsabhängigkeit der minimalen Kriechgeschwindigkeit feststellbar ist. Die Vergütungszustände II und III, mit erniedrigter bzw. erhöhter Anlaßtemperatur sind in ihrem Kriechverhalten analog dem Festigkeitsverhalten. Wegen der geringeren Anzahl von Versuchswerten wurde auf eine separate Bestimmung von n - und k -Werten verzichtet und lediglich der direkte quantitative Vergleich in Bild 44 gemacht.

Ein Vergleich des bei 600° gemessenen Kriechverhaltens der 3 Vergütungszustände mit eigenen Kriechdaten mehrerer Vergütungszustände des Nb-freien 12%-Cr-Stahles 1.4923 in Bild 45 zeigt, daß kein gravierender Unterschied besteht.

3.2.3.3. Duktilität

Bruchdehnung A_u und Brucheinschnürung Z_u werden nach dem Versuch an der gebrochenen Probe gemessen. Für den Referenzzustand I (gehärtet + 700° 2^h /L) sind die Werte in Abhängigkeit von der Standzeit im Bild 46 in zwei Teildiagrammen eingezeichnet. Es zeigt sich keine ausgeprägte Standzeitabhängigkeit dieser Kenngrößen bis fast 10⁴ std Standzeit; höchstens eine schwache Tendenz einer Abnahme der Bruchdehnung.

Auch ist der Prüftemperatureinfluß auf die Höhe der Bruchdehnungs- und -einschnürungswerte für T = 500 - 650° nicht sehr ausgeprägt. Erst bei 700° Prüftemperatur werden deutlich höhere Werte gemessen. Ob der bei 500° und rd. 5500 std gemessene Wert von nur 15% Dehnung ein Hinweis auf einen stärkeren Duktilitätsverlust bei langen Standzeiten ist, werden noch laufende Langzeitversuche ergeben.

Der Einfluß des Vergütungszustandes auf die Duktilitätskennwerte ist in den Bildern 47 und 48 dargestellt. Dem in Bild 46 beschriebenen Duktilitätsverlauf des Referenzzustandes sind die Einzelwerte der bei 600° und 750° angelassenen Proben gegenübergestellt. Die Bruchdehnungswerte der bei 750° angelassenen Proben liegen erwartungsgemäß höher. Die bei 600° angelassenen Proben zeigen bei 550° und 600° Prüftemperatur praktisch gleiche Bruchdehnungswerte und bei 650°, aufgrund der stärker wirksam werdenden Anlaßwirkung der Prüftemperatur, höhere Werte, die im Bereich der bei 750° angelassenen Proben liegen. Die Brucheinschnürungswerte liegen alle im Bereich 90-95%, sind also praktisch unabhängig vom Vorbehandlungszustand, Prüftemperatur und Standzeit.

3.2.3.4. Bruchverhalten

Das Bruchverhalten wird, wie bei den im Zugversuch getesteten Proben, anhand der metallografischen Untersuchungsbefunde beschrieben.

Die im Zeitstandversuch geprüften Proben zeigen lediglich in der stark deformierten Einschnürzone einzelne Aufrisse. Als Beispiel sind in den Bildern 49 und 50 für die Prüftemperaturen 550 - 700° die Bruchzone der Probe mit der z.Zt. maximalen Standzeit in ungeätzt und geätzt Zustand für den Vergütungszustand gehärtet und 700° 2 std angelassen dargestellt. Die Proben der Vergütungszustände mit 600° bzw. 750° Anlaßtemperatur zeigen metallografisch das gleiche Bruchverhalten. In Bild 51 ist jeweils für 600° Prüftemperatur die Probe mit der maximalen Standzeit dargestellt.

4. Diskussion der Versuchsergebnisse

Der Brennelementkasten umschließt als hexagonales Rohr mit ≈ 110 mm Schlüsselweite und ≈ 4 mm Wandstärke das Brennelementbündel (166 Brennstäbe), hat eine Länge von ca. 2,7 m und dient auch als Leitblech für das Kühlmittel (Bild 52). Die bessere Wärmeleitfähigkeit und der geringere thermische Ausdehnungskoeffizient der ferritisch/martensitischen Stähle gegenüber den austenitischen Stählen führt zu geringeren Wärmespannungen bei An- und Abfahrvorgängen und in Verbindung mit einem geringeren Schwellverhalten zu einer besseren Dimensionsstabilität. Die Dimensionsstabilität ist von entscheidender Bedeutung beim Brennelementwechsel und gewährleistet, daß die stoßartigen Zugkräfte nicht unzulässig hoch sind und durch ausreichendes Zähigkeitsverhalten aufgefangen werden können. Hier kommt ein weiterer Vorteil der 12% Cr-Stähle zum Tragen, nämlich die Resistenz gegen die Hochtemperaturversprödung. Andererseits weist dieser Stahltyp wie alle kubischraumzentrierten Legierungen in Abhängigkeit von der Prüftemperatur ungefähr bei RT einen Steilabfall im Zähigkeitsverhalten auf. Dies war ein wesentlicher Ansatzpunkt im Entwicklungsprogramm zur Eignung eines 12% Cr-Stahles als BE-Kastenwerkstoff, über legierungstechnische und metallurgische Maßnahmen sowie Variation der Vergütungsbehandlung den Übergang von der Hochlage in die Tieflage der Kerbschlagzähigkeit möglichst weit von RT in den Minusgradbereich zu verschieben, um einen entsprechend großen Sicherheitsabstand zwischen Arbeitstemperatur beim BE-Wechsel und der Übergangstemperatur zu erreichen. Diesen Maßnahmen sind allerdings, aufgrund der jahrzehntelangen Erfahrungen der Hersteller, enge Grenzen gesetzt, wenn

die sonstigen günstigen Eigenschaften für den Einsatz bei höheren Temperaturen (Festigkeitsverhalten, Korrosion) nicht gravierend beeinträchtigt werden sollen.

Die metallurgischen Maßnahmen werden vom Stahlhersteller eingebracht und beziehen sich auf verbesserte, mehrstufige Schmelz- bzw. Umschmelzverfahren sowie Einhaltung enger Analysengrenzen. So verbessert z.B. der heute mögliche niedrige Schwefelgehalt ganz erheblich die Kerbschlagzähigkeit bei Querproben /5/. Gute Kerbschlagzähigkeit basiert auch auf feinkörnigem Gefüge und δ -Ferrit-Freiheit. Der Niobanteil des ausgewählten Stahltyps 1.4914 führt u.a. zu einem feinkörnigen Gefüge, wie es durch einen Nb-freien Stahl nicht erreicht wird. Die δ -Ferrit-Freiheit kann erreicht werden, wie die Ergebnisse mit mehreren Vorchargen zeigten, durch Absenkung des Stickstoffgehaltes auf Werte < 100 ppm /14/. Diese legierungstechnischen Maßnahmen greifen aber in den grundsätzlichen Gefügebau ein und beeinflussen das komplexe Ausscheidungsverhalten. Hierzu sind in /3,6/ eine Vielzahl von Arbeiten zahlreicher Autoren aufgeführt. Grundsätzlich ist bei den Legierungselementen zu unterscheiden zwischen solchen die

- a. primär als Austenitbildner oder Ferritbildner angesehen werden.
- b. Ausscheidungen nach dem Härten + Anlassen (Vergüten) bilden.
- c. zur Bildung von Sekundärphasen bei langzeitiger Einwirkung höherer Betriebstemperaturen führen.

Der erste Punkt betrifft den grundsätzlichen Gefügebau und es wird auf die Ausführungen im Anhang I hingewiesen. Bezüglich des Ausscheidungsverhaltens ergaben eigene Untersuchungen an den Vorchargen, die von der Spannbreite der chemischen Zusammensetzung her die Großcharge 51482 abdecken, daß nur $M_{23}C_6$ und MC-Phasen auftreten /33/. Die chemische Analyse der Metallanteile M über das energiedispersive Verfahren ergab, daß der größte Anteil aus Chrom besteht. Die Phasen enthalten zusätzlich Eisen und seltener Molybdän und Vanadin. Der Niobgehalt bildet NbC in der Größenordnung

von 5-10% der Gesamtmenge an Ausscheidungen, wobei allerdings die größeren Partikel schon als Primärkarbide vorhanden sind und nur $\approx 10\%$ der NbC als feine Sekundärausscheidungen vorliegen. Vanadin, Aluminium und Silizium wurden nur in wenigen chromreichen Phasen gefunden. Molybdän fand sich in $\approx 50\%$ der untersuchten $M_{23}C_6$ -Ausscheidungen.

Zum Punkt c) ist von Interesse, wie die sich bildenden Sekundärphasen das Vergütungsgefüge bzw. die Vergütungseigenschaften stabilisieren. Dabei spielen insbesondere die Elemente Kohlenstoff-Stickstoff-Niob eine Rolle, die z.B. die Anlaßbeständigkeit erhöhen; ein wesentliches Kriterium und besonderes Merkmal des niobhaltigen Stahles 1.4914. Dies wird durch Bild 53 veranschaulicht, in dem für die Stähle 1.4914 (+ Nb) und 1.4923 (ohne Nb) neben der schon zuvor angesprochenen unterschiedlichen Korngröße auch die Härtewerte nach dem Härten und unterschiedlichem Anlassen angegeben sind. Bedingt durch das höhere Kohlenstoffangebot beim Stahl 1.4923 ergibt sich auch eine wesentlich höhere Härte nach dem Abschrecken, allerdings zeigt die tabellarische Auflistung, daß nach Anlaßtemperaturen $> 675^\circ$ die N-reichen Chargen von 1.4914 noch eine höhere Härte aufweisen als die 1.4923-Chargen. Auch die Charge 51482 zeigt einen relativ schwächeren Härteabfall als die 1.4923 Chargen. Das höhere C-Angebot bei 1.4923 ist nicht nur durch den Unterschied in der Richtanalyse gegeben (0,23% gegen 0,17%), sondern auch dadurch, daß beim 1.4914 ein Teil des C-Gehaltes durch die Bildung von NbC abgebunden ist und somit bei der Martensitumwandlung nicht mehr zur Verfügung steht.

Wie aus der Beschreibung der experimentellen Ergebnisse zum Kerbschlagzähigkeitsverhalten im Kapitel 3.2.1. klar hervorgeht, wurde das angestrebte Ziel einer guten Kerbschlagzähigkeit mit tiefer Übergangstemperatur für die Charge 51482 als Kastenwerkstoff voll erreicht. Daß in bezug auf das Festigkeitsverhalten Abstriche vom ursprünglich hohen Niveau gemacht werden müssen, war erwartet worden. Unproblematisch ist das Zugfestigkeitsverhalten, weil durch die Wahl der Anlaßtemperatur alle Forderungen an die Kurzzeitfestigkeit erfüllt werden können. Anders ist die Situation bei der

Zeitstandfestigkeit. Gutes Langzeitverhalten der 12% Cr-Stähle wird erreicht auf der Basis eines martensitischen Gefüges mit feindispers ausgeschiedenen Cr-Mo-Karbiden beim niobfreien Stahl 1.4923 /5/ und im Falle des niobhaltigen Stahles 1.4914 liefern die Elemente Cr-Mo-V-Nb-N den wesentlichen Beitrag. Insbesondere die Verbindungen NbC und NbC(N) verbessern das Langzeitverhalten, wohingegen ein W-Zusatz keinen verbessernden Einfluß hat /22/. Für erforderlich wird eine Austenitisierungstemperatur (= Lösungs-glühstemperatur) von $> 1020^{\circ}$ gehalten /34/.

Die Absenkung des N-Gehaltes auf < 100 ppm bei der Charge 51482 im Hinblick auf verbessertes Kerbschlagzähigkeitsverhalten vermindert allerdings auch das Ausscheidungspotential, jedoch ist eine Zeitstandfestigkeit von 75 MPa für 10^4 std bei 600° für die Anforderungen, die an einen BE-Hüllkasten gestellt werden, ausreichend. Gleichzeitig ist das Zeitstandfestigkeitspotential aufgezeigt, das eine 1.4914 Variante mit hohem N-Gehalt hat im Hinblick auf eine Anwendung als hochwarmfester martensitischer Stahl.

Außer der Zeitstandfestigkeit wird durch die Absenkung des N-Gehaltes auch das Kriechverhalten beeinflusst. Die an der Charge 51482 ermittelten Werte bei 600° sind in Bild 45 eigenen Ergebnissen des niobfreien Stahles 1.4923 in verschiedenen Vergütungszuständen gegenübergestellt und man erkennt, daß kein signifikanter Unterschied besteht.

Die sich ändernde Spannungsabhängigkeit der minimalen Kriechgeschwindigkeit bei $T \gtrsim 550^{\circ}$ (Bild 44) beruht in erster Linie auf der Anlaßwirkung der Prüftemperatur. Aus dem Verlauf der Anlaßhauptkurve in Bild 8 kann man entnehmen, daß vergütete Proben bei 500° bis $2 \cdot 10^4$ std und/bzw. 550° 10 000 std keine gravierende Abnahme der Vergütungshärte zeigen ($\approx 20 - 30$ HV). Erst höhere Temperaturen und/bzw. längere Zeiten führen zu einem deutlichen Härteabfall. Dies erklärt auch, daß in Bild 44 in der Darstellung $\dot{\epsilon}_{p_{\min}} + \sigma$ noch keine Abknickung bei 500° Prüftemperatur zu beobachten ist. Die Versuche der Spannungsbereiche, in denen bei $T \gtrsim 550^{\circ}$ eine Abknickung auftritt, lassen sich mit ihrem zeitlichen Anteil bis zum sekundären Kriechbereich in erster Näherung

gut mit den Glühzeiten, bei denen in der Anlaßhauptkurve eine deutlichere Härteabnahme erkennbar ist, vergleichen.

Für die Erstellung der chemischen Analyse sei an dieser Stelle Frau Dr. Braun und für die Durchführung der metallografischen Arbeiten den Herren Graf und Zimmermann gedankt. Den Herren Meinzer und Schweiger oblag die sachgerechte Durchführung der Vergütungsbehandlungen, Härtemessungen und Zugversuche. Den Herren Seith, Falkenstein und Weis danke ich für die Hilfe bei der Auswertung und Betreuung der Zeitstandversuche.

Herrn Dr. Finkler, Versuchsanstalt Saarstahl (ARBED) danke ich für die auftragsgemäße Erstellung des ZTU-Schaubildes, Durchführung der Kerbschlagversuche und anregende Diskussionen.

5. Literatur

- /1/ B.Strauß, E.Maurer
"Die hochlegierten Chromnickelstähle als nichtrostende Stähle"
Krupp'sche Monatshefte 1. Jhg., August 1920, S. 129-146
- /2/ J.Class
"Kennzeichnende Eigentümlichkeiten des warmfesten 12%-igen Chromstahles und Aussichten für seine Einführung in den Kesselbau"
Mitteilungen der VGB, Heft 58, Februar 1959, S. 38-59
- /3/ H.Wisniowski
"Hochwarmfeste 12%-Chromstähle"
DEW-Technische Berichte, Heft 2, 1969, S. 117-133
- /4/ K.David
"Herstellung, Eigenschaften und Anwendung der hochwarmfesten 12% Cr-Stähle"
Vortrag KfK/IMF, Juli 1980
- /5/ G.Kalwa
"Stand der Entwicklung und Anwendungstechnik des Werkstoffes X20CrMoV121"
9. MPA Seminar, Stuttgart, 13/14 Oktober 1983
- /6/ J.Z.Briggs, T.D.Parker
"The Super 12% Cr Steels"
Climax Molybdenum Company, New York, 1965
- /7/ J.Z.Briggs, T.D.Parker
"Eigenschaften und Anwendung der modifizierten 12%-Cr-Stähle"
Schweizer Archiv, Juni 1967, S. 167-181
- /8/ A.K.Khare
"Ferritic steels for high-temperature applications"
Proc. of an ASM-Int. Conf., Warren/Pens., Oktober 1981, S. 3

- /9/ H.Böhm, H.J.Hauck
"Investigation of radiation induced high-temperature embrittlement of ferritic steels in the temperature range of the α - γ -transformation"
Journal of Nucl. Materials 21 (1967) S. 112
" " " " 29 (1969) S. 184
- /10/ C.Wassilew, K.Ehrlich, K.Anderko
"Post-irradiation creep rupture properties of the 12% chromium martensitic steels 1.4914 and 1.4923"
Conf. on dimension stability and mechanical behaviour of irradiated metals
Brighton, G.B., April 1983, BNES, Vol. I, S. 161-164
- /11/ K.Anderko
"Zur Eignung warmfester Vergütungsstähle mit 9 bis 12% Chrom für Komponenten im Kern Schneller Reaktoren - ein Überblick"
Journal of Nucl. Materials 95 (1980) S. 31
- /12/ C.Petersen
"Literaturübersicht mechanischer und physikalischer Eigenschaften von Hüllrohrwerkstoffen für fortgeschrittene Druckwasserreaktoren (FDWR) bei hoher Temperatur"
KfK-Bericht 3469, Oktober 1983
- /13/ T.U.Marston
"Use of ferritic steels in Light Water Reactor power plants"
P.Patriarca
"Use of ferritic steels in Breeder Reactors, worldwide"
D.R.Harris
"Ferritic steels for use in near term and commercial Fusion Reactors"
G.Kalwa, K.Haarmann, K.Jansen
"Experience with ferritic and martensitic steel tubes in nuclear and non-nuclear applications"
Topical Conf. on Ferritic Alloys for use in Nuclear Energy Technologies, Snowbird, Utah
Program and Summaries, Juni 1983

- /14/ K.Anderko, K.David, W.Ohly, M.Schirra, C.Wassilew
"Optimization work on Niobium stabilized 12% Cr mar-
tensitic steels for breeder and fusion applications"
Nuclear Energy Technologies, Snowbird, Utah, (wie /13/)
- /15/ K.Ehrlich, K.Anderko
"Werkstoffentwicklung für höhere Abbrände"
KfK-Bericht 3505, August 1983, Schnellbrüter-Brennele-
mententwicklung, S. 147 - 177
- /16/ VDEH-Werkstoffblatt 1.4914, November 1973
- /17/ F.Weaver et al.
"Atlas zur Wärmebehandlung der Stähle Teil I u. II"
VDEH-Düsseldorf 1954/56
- /18/ W.Peter, W.Matz
"Das Umwandlungsverhalten von Stählen mit 12-14% Cr"
Archiv f.d. Eisenhüttenwesen, Heft 12, 1957, S. 807-823
- /19/ E.A.Little, D.R.Harries, F.B.Pickering, S.R.Keown
"Effects of heat treatment on structure and properties
of 12% Cr steels"
Metals Technology, April 1977, S. 205-217
- /20/ F.R.Larson, J.Miller
"A time-temperature relationship for rupture and creep
stresses"
Trans. ASME 74, 1952, S. 765-775
- /21/ W.Möller
"Entwicklung der amerikanischen und deutschen Zähigkeits-
anforderungen zur Absicherung von Reaktorkomponenten gegen
Sprödbruch"
Wärme, Heft 5, Band 84, S. 99-101
- /22/ Ergebnisse deutscher Zeitstandversuche langer Dauer
VDEH, Verlag Stahleisen Düsseldorf, 1969

- /23/ Röchling-Saarstahl
"Handbuch für hochwarmfeste Stähle u. Legierungen"
- /24/ J.Broichhausen, F.E.Buresch
"Beitrag zum Zeitstandverhalten der warmfesten Stähle X20CrMoV121 und X18CrMoNiVNb121 und ihrer Schweißverbindungen"
Zeitschr. f. Werkstofftechnik, Heft 5 (1973), S. 243-254
- /25/ M.Schirra
unveröffentlichte Berichte 1968 u. 1983
- /26/ T.Fujita, T.Sato, N.Takahashi
"Effect of Mo and W on long term creep rupture strength of 12% Cr heat resisting steel containing V-Nb and B"
Transactions -ISIJ- Vol 18 (1978) S. 115-124
- /27/ T.Fujita, N.Takahashi
"The effects of individual addition of alloying elements on the microstructure and creep rupture strength of 12% Cr heat resisting steel"
Transactions -ISIJ- Vol 18 (1978) S. 702-711
- /28/ C.Wassilew, K.Anderko, K.Ehrlich
"Post irradiation creep rupture properties of the 12% Cr martensitic steels 1.4914 and 1.4923"
Proc. Conf. BNES 1983, Brighton, Vol. 1, S. 161-164
- /29/ A.Hede, B.Aronsson
"Microstructure and creep properties of some 12% chromium martensitic steels"
Journal of the Iron and Steel Institute, Sept. 1969, page 1241-51
- /30/ M.Schirra, D.Preininger, K.Anderko
"Zur Spannungsabhängigkeit des Kriechens der austenitischen Stähle 1.4948 und 1.4981. - Konsequenzen für Extrapolationen zu niedrigen Kriechgeschwindigkeiten"
Tagung KTG - Mannheim, 1977, Vortrag E422, Seite 550-553

- /31/ M.Schirra, B.Seith, K.Ehrlich, R.Groß, R.R.Solano, M.
de las Rivas, S.Barroso
"Zeitstand- und Strukturuntersuchungen am SNR-Strukturwerk-
stoff X6CrNi1811 (1.4948) im Rahmen des Extrapolations-
programmes"
KfK-Bericht 3397, Mai 1984
- /32/ G.Karsten (Hrsg.), W.Biermann, H.Többe, K.H.Wenk
"Das Brennelement des Natrium-Brüters"
KfK-Bericht 2416, Okt. 1976
- /33/ E.Materna-Morris
Pers. Mitteilung
- /34/ H.Fabritius, H.Weber
"Werkstoffe und Schweißtechnik im Kraftwerk"
VGB-Konferenz, Düsseldorf, Dez. 1976, S. 180-218

Chemische Zusammensetzung X18CrMoVNb121 (1.4914)

Tabelle I

X22CrMoV 121 (1.4923)

1.4914	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Nb	Al	B	N	Co	Cu
A) SNR Spezifikation	0,16 0,18	0,25 0,35	0,60 0,80	max 0,008	max 0,008	10,2 10,7	0,75 0,95	0,45 0,65	0,20 0,30	0,10 0,25	0,03 0,10	max 0,0015	max 0,010	max 0,02	max 0,01
B) Chg. 51482	a) x) b)	0,34 0,31	0,54 0,64	- 0,005	- 0,005	10,6 10,45	0,82 0,87	0,49 0,56	0,24 0,25	0,19 0,20	0,05 0,046	0,0024 0,0020	0,003 0,003	0,015 0,018	- 0,010
C) VDEH-Spezifik. (Richtanalyse 1.4914)	0,11 0,19	0,15 0,65	0,20 1,25	max 0,030	max 0,025	10 12	0,50 1,20	0,40 1,0	0,10 0,70	0,10 0,60			0,03 0,09		
D) Chg. 11368	a) xx) b)	0,45 0,44	0,35 0,43	0,017 0,014	0,004 0,010	11,3 11,3	0,70 0,68	0,50 0,60	0,30 0,30	0,25 0,26	0,005 0,010	0,007 0,005	0,029 0,027		
E) Chg. 10123	a)	0,37	0,49	0,020	0,004	12,05	0,71	0,56	0,27	0,22	0,01	0,0055	0,024	0,023	0,048
F) Chg. 10045	b)	0,45	0,39	0,014	0,006	11,3	0,70	0,73	0,28	0,27	0,010	0,0070	0,020		
<u>1.4923</u>															
G) VDEH-Spezifik. (Richtanalyse 1.4923)	0,20 0,26	0,10 0,50	0,30 0,80	max 0,035	max 0,035	11,0 12,5	0,30 0,80	0,8 1,2	0,25 0,35						
H) Bez. D8518	a)	0,37	0,50	0,02	0,015	11,2	0,42	0,83	0,21	<0,05	<0,05	<0,0001	0,0115	0,027	0,10
I) " Vacc. 5-34-S	a)	0,28	0,54	0,01	0,025	11,7	0,61	0,94	0,29	<0,05	<0,05	<0,0001	0,014	0,027	0,12
<u>1.4914</u>															
K) Chg. B 612	a)	0,46	0,36	0,004	0,0045	11,4	0,78	0,67	0,35	0,21	0,06	0,0073	0,020	0,014	0,088
L) Chg. B 613	a)	0,42	0,36	0,0045	0,0045	11,2	0,75	0,65	0,29	0,23	0,05	0,0089	0,040	0,012	0,03

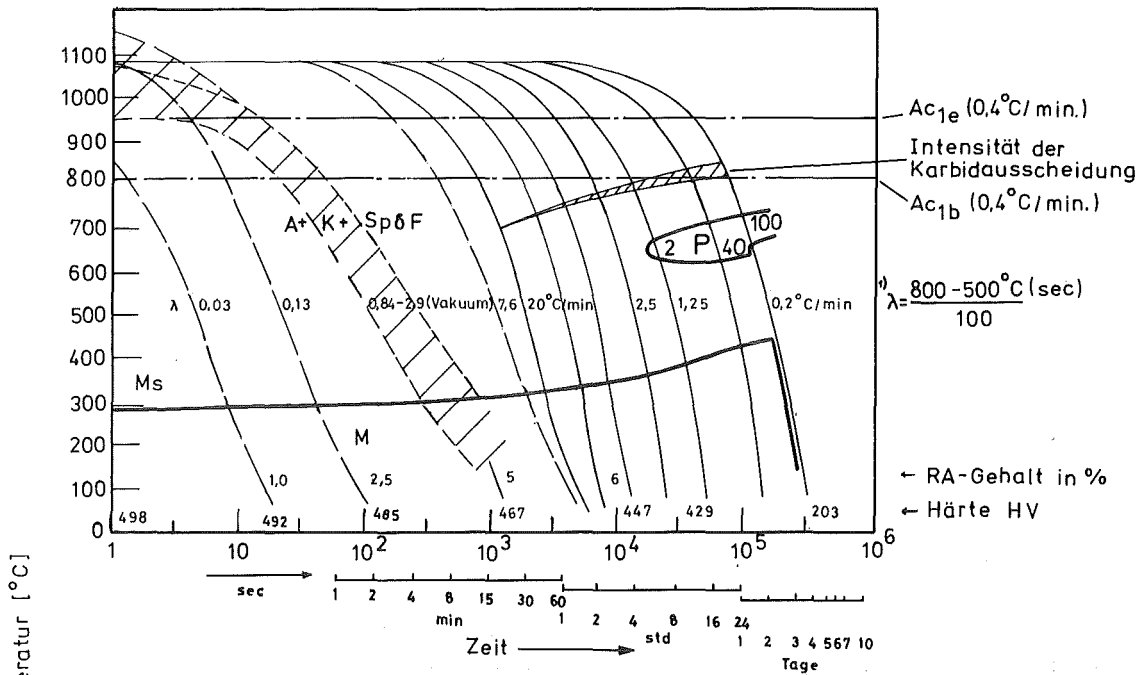
x) a) IMF-Analyse
b) Hersteller

xx) Kontrollanalysen: 0,14-0,14-0,15%

RNOD (1.4914)

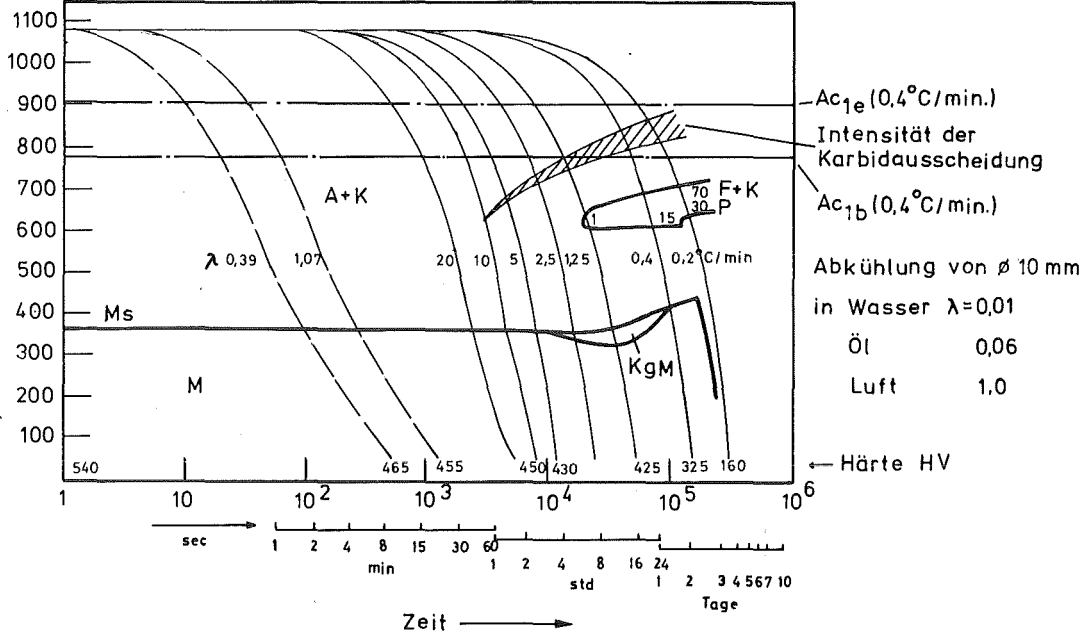
Chg. 10045

Austenitisierung: 1080°C-20 min Abschreckkorngroße: 6-7



Chg. 51482

Austenitisierung: 1075°C-20 min Abschreckkorngroße: 9-<10, vereinzelt 7+8



A+K=Bereich des Austenits u. Karbids KgM=Korngrenzenmartensit
 F+K= - - - der Ferrit- u. Karbidbildung M =Bereich der Martensitbildung
 P = - - - der Perlitbildung

1-100= Gefügeanteile in %

0,03-7,6 = Abkühlungsparameter λ — — —

Bild 1: Kontinuierliche ZTU - Schaubilder

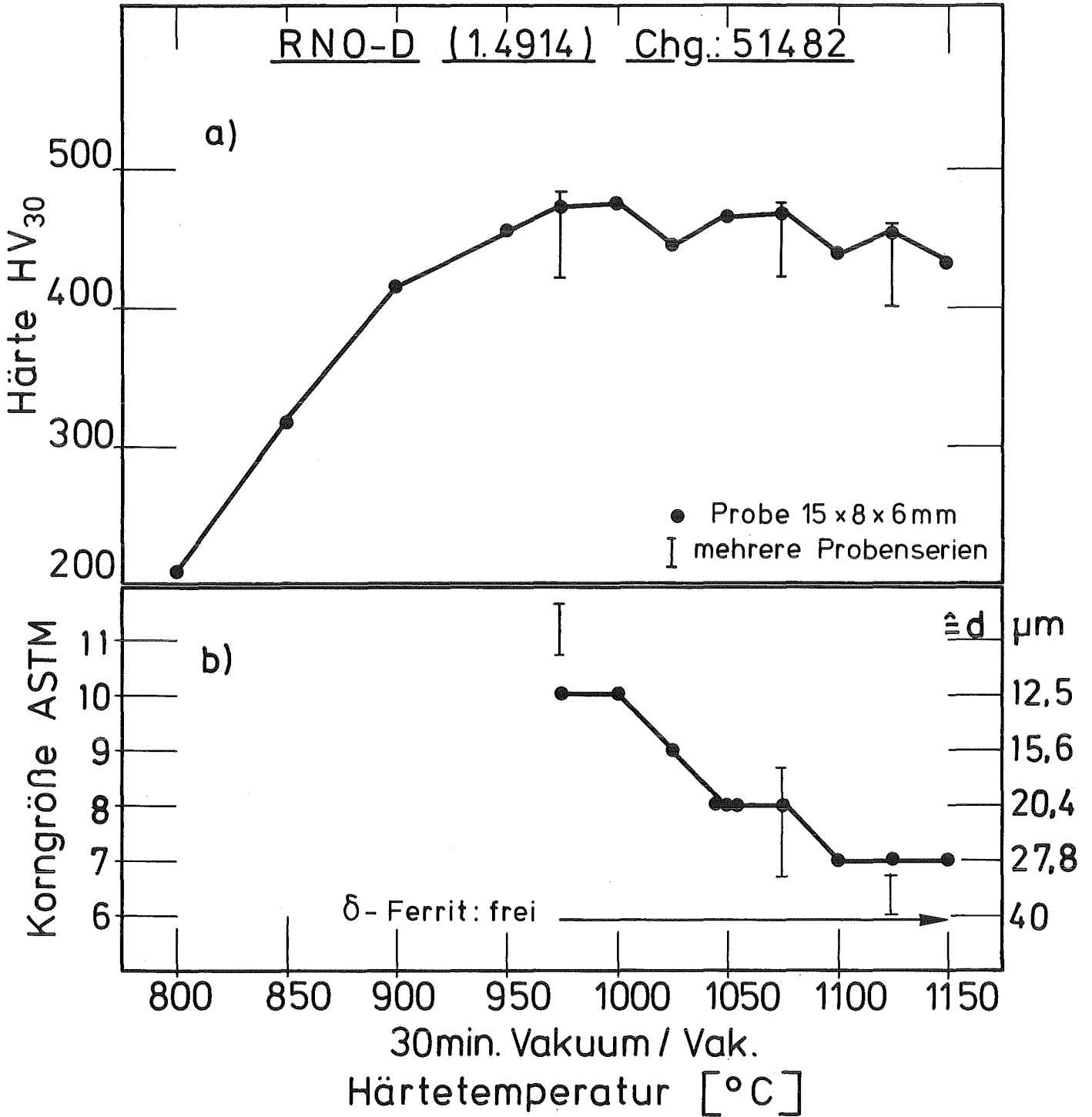
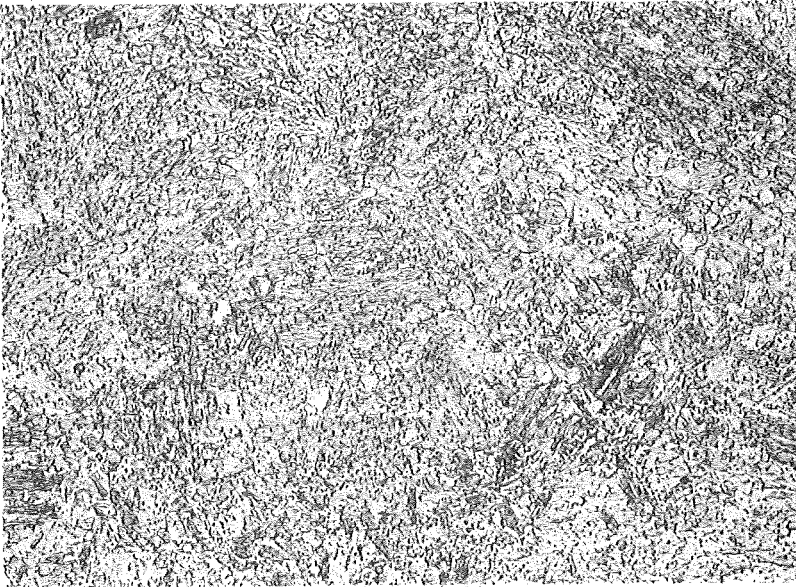


Bild: 2 Härte - Diagramm



RNO-D (1.4914)
Chg. 51482

Bild 3



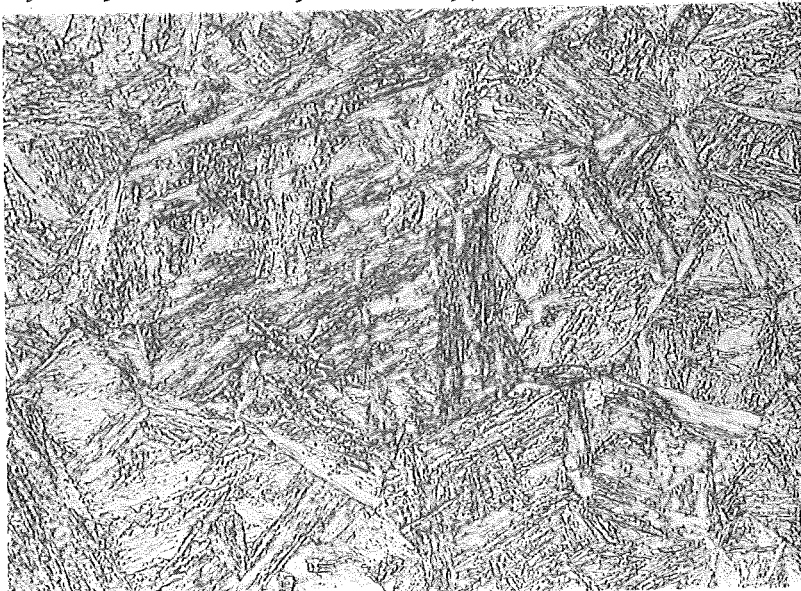
975° 30min/Luft

51875 HV₃₀ = 455-464



1075° 30min/Luft

51015 HV₃₀ = 446-459



1125° 30min/Luft

51893 HV₃₀ = 450-464 x500

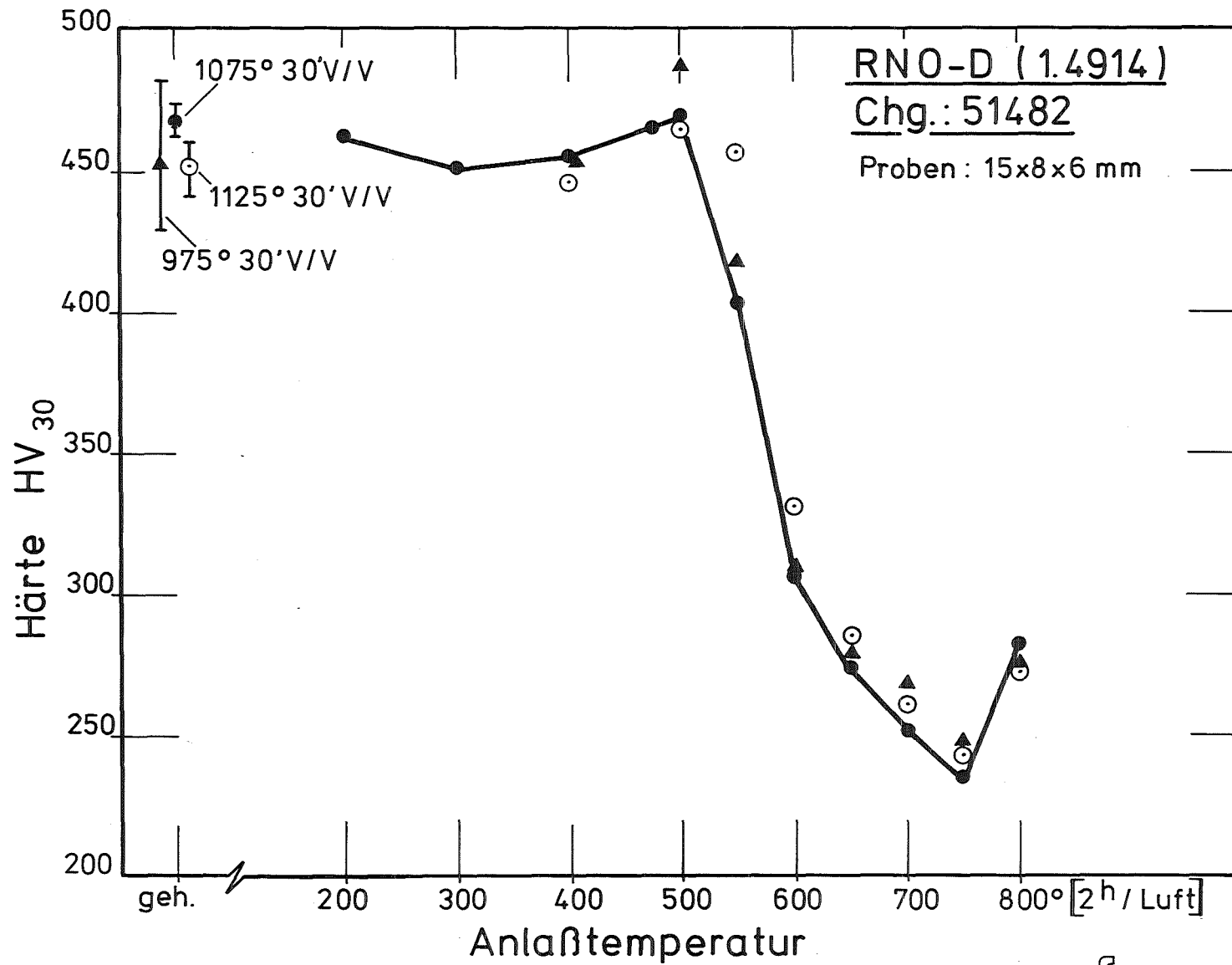


Bild :4 Vergütungs - Diagramm



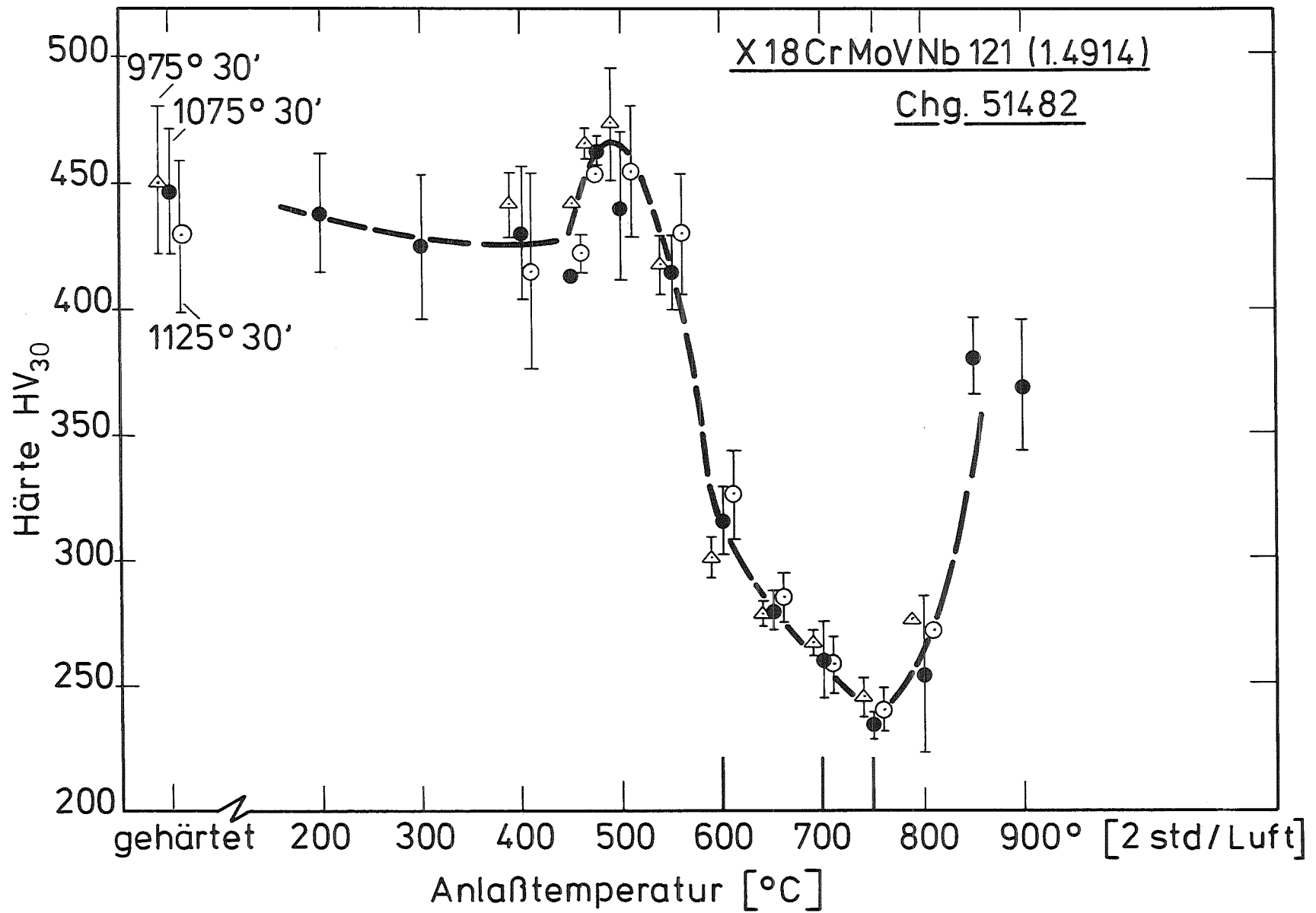
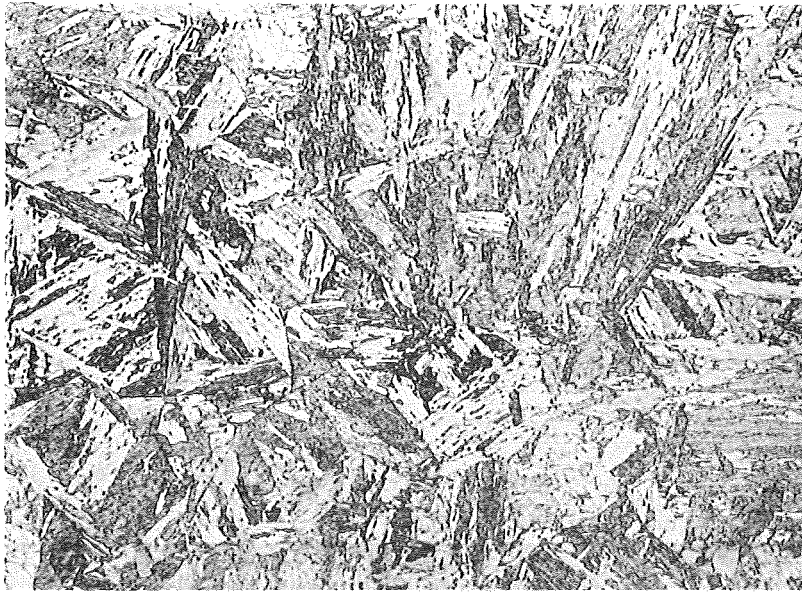


Bild : 5 Vergütungs - Diagramm

Bild 6



52000

RNO-D (1.4914)

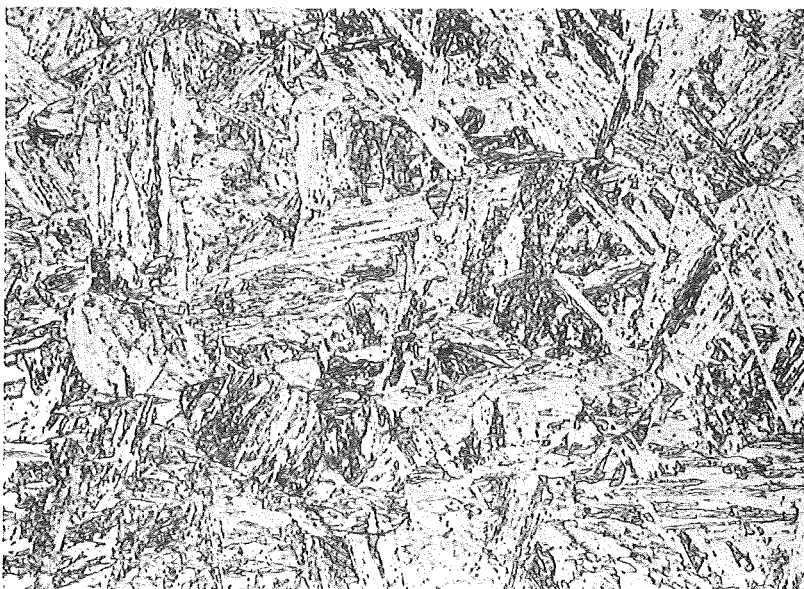
Chg. 51482

1o75°30min/L+600°2std/L



51992

--"--- + 700°2std/L



52008

x500

--"--- + 750°2std/L

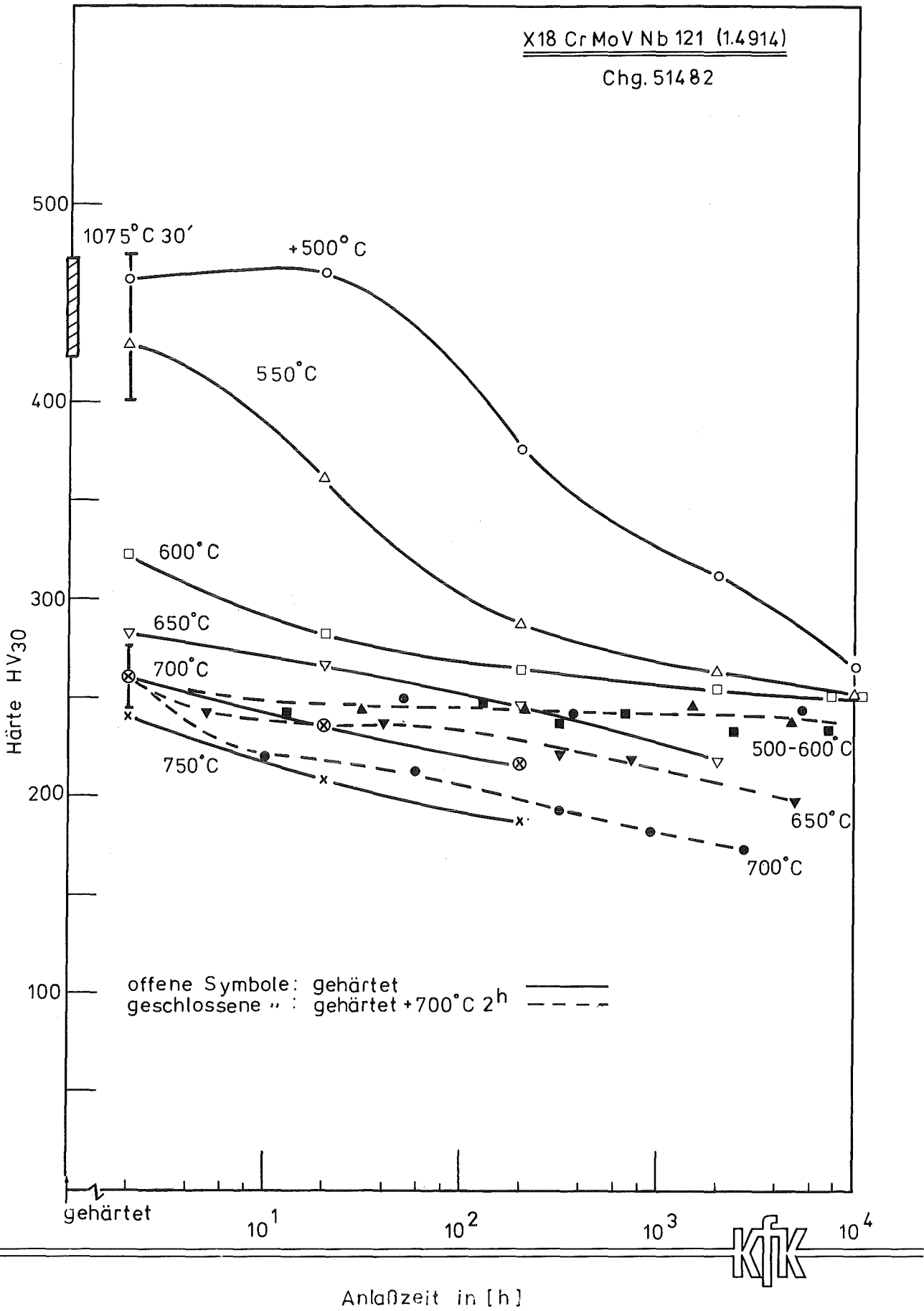


Bild 7 : Einfluß der Anlaßzeit auf die Härte

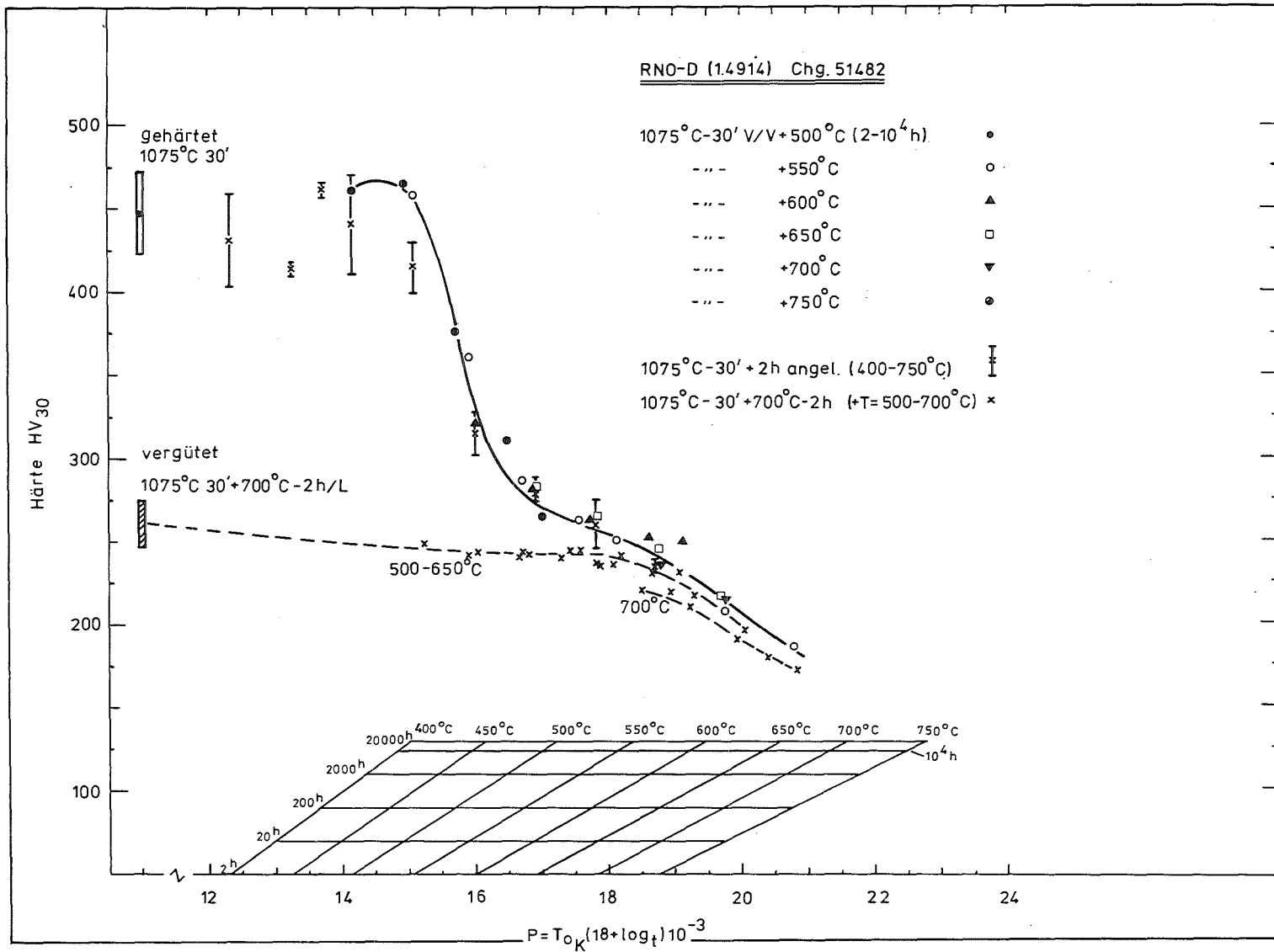


Bild 8: Anlaß - Hauptkurve

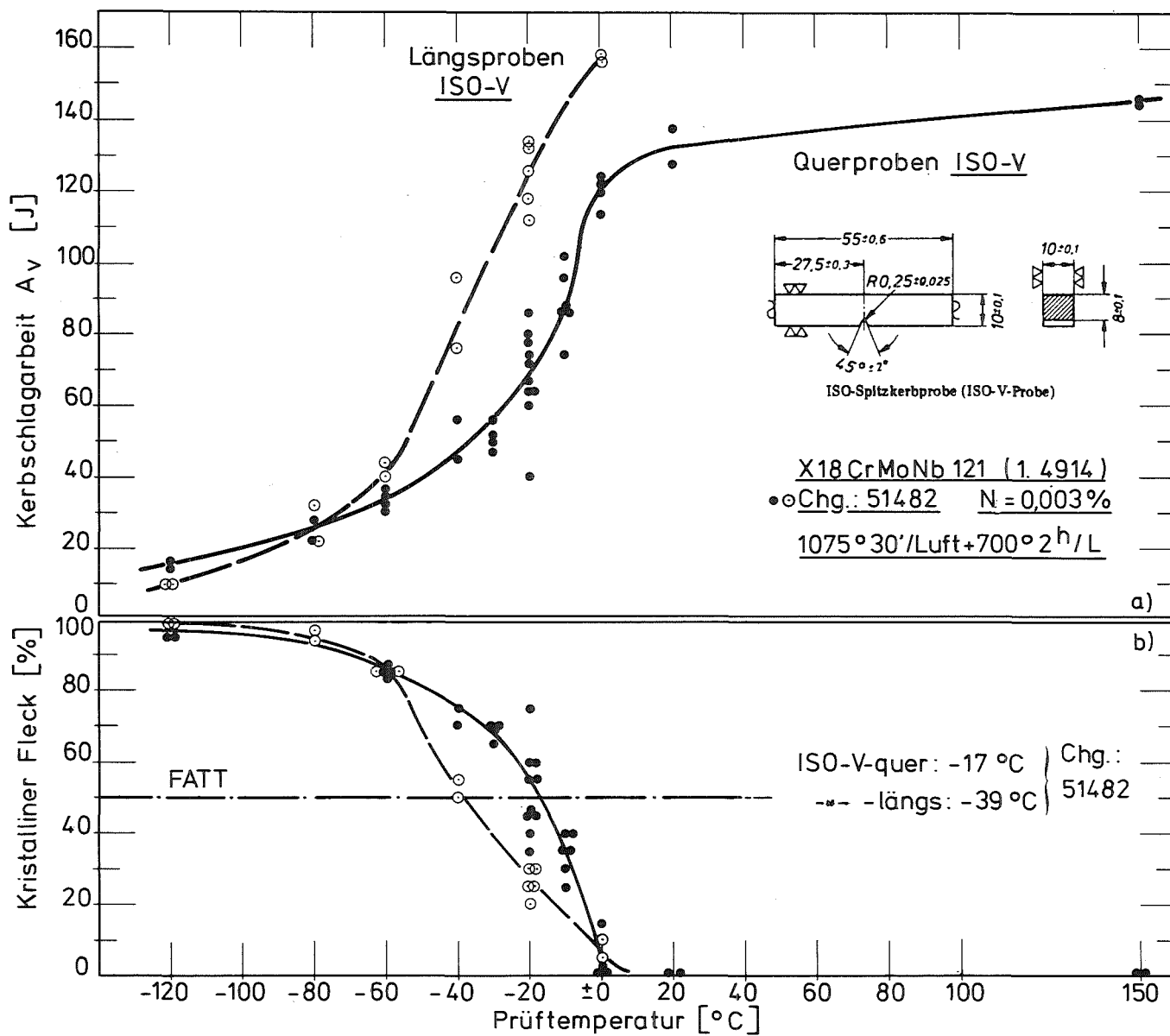


Bild: 9 Kerbschlagzähigkeits - Diagramm

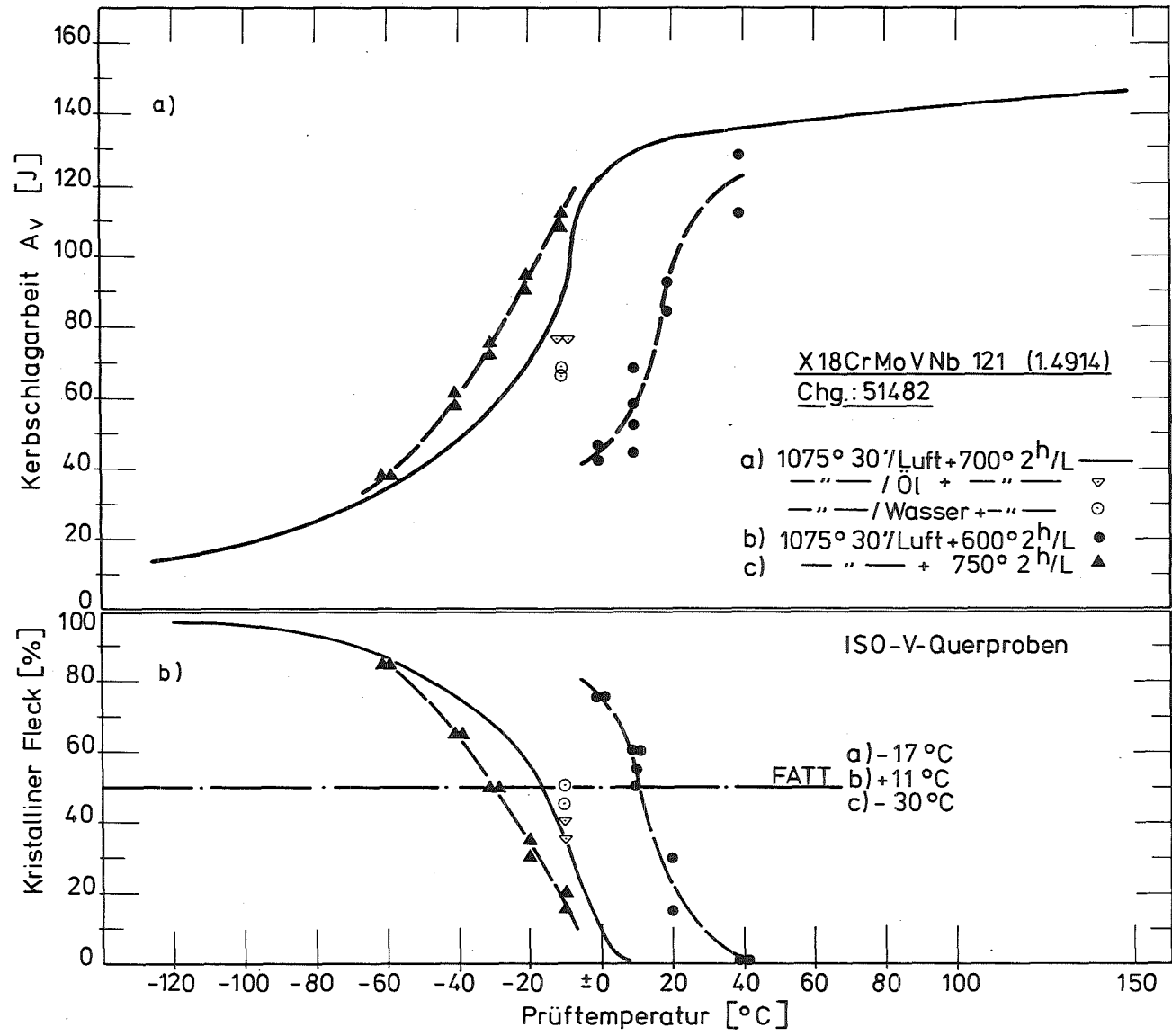


Bild 10 Kerbschlagzähigkeits - Diagramm

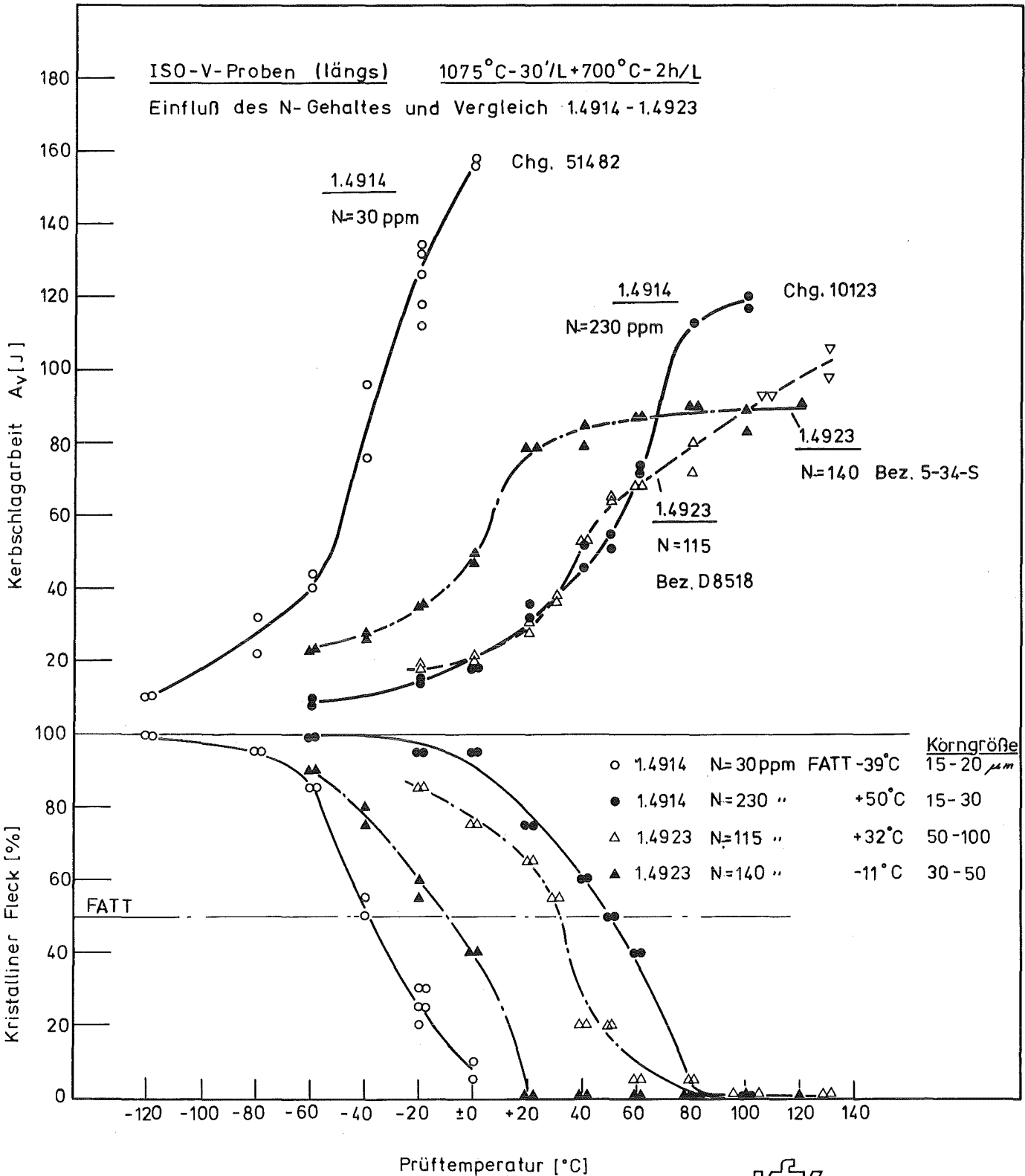


Bild 11: Kerbschlagzähigkeits - Diagramm

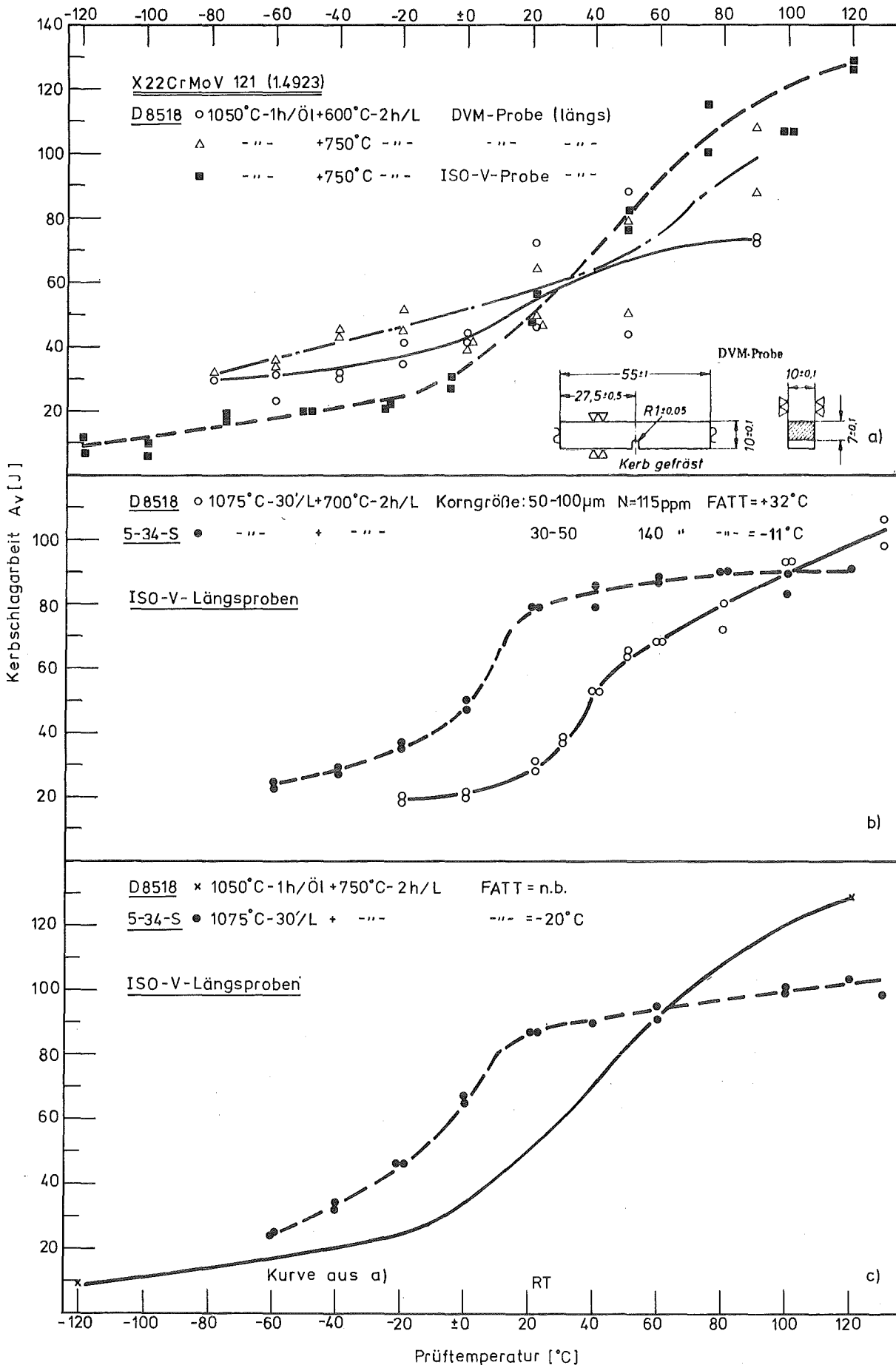
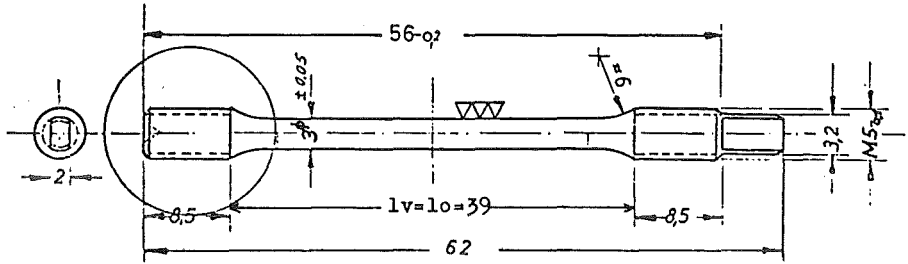
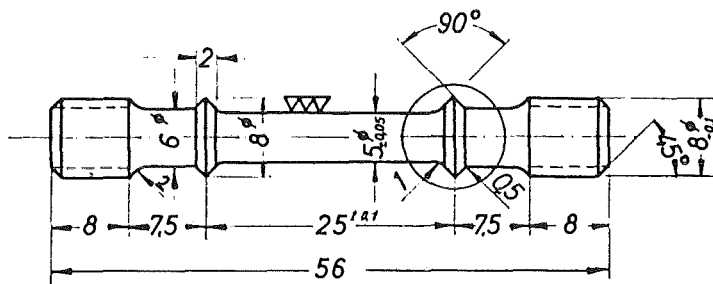


Bild 13: Kerbschlagzähigkeits - Diagramm



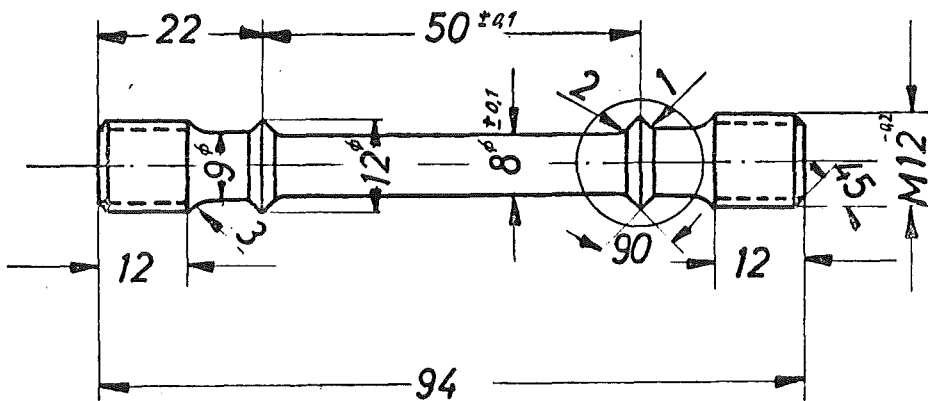
a)

Zugversuchsprobe $\phi_3 \times 39 \text{mm}$



b)

Zug- und Zeitstandprobe $\phi_5 \times 25 \text{mm}$



c)

Zeitstandprobe $\phi_8 \times 50 \text{mm}$

RNO-D (1.4914) Chg. 51482

gehärtet: 1075° 30'/Luft

Probe: $\phi 3 \times 39$ mm ($d_0 \times l_0$)

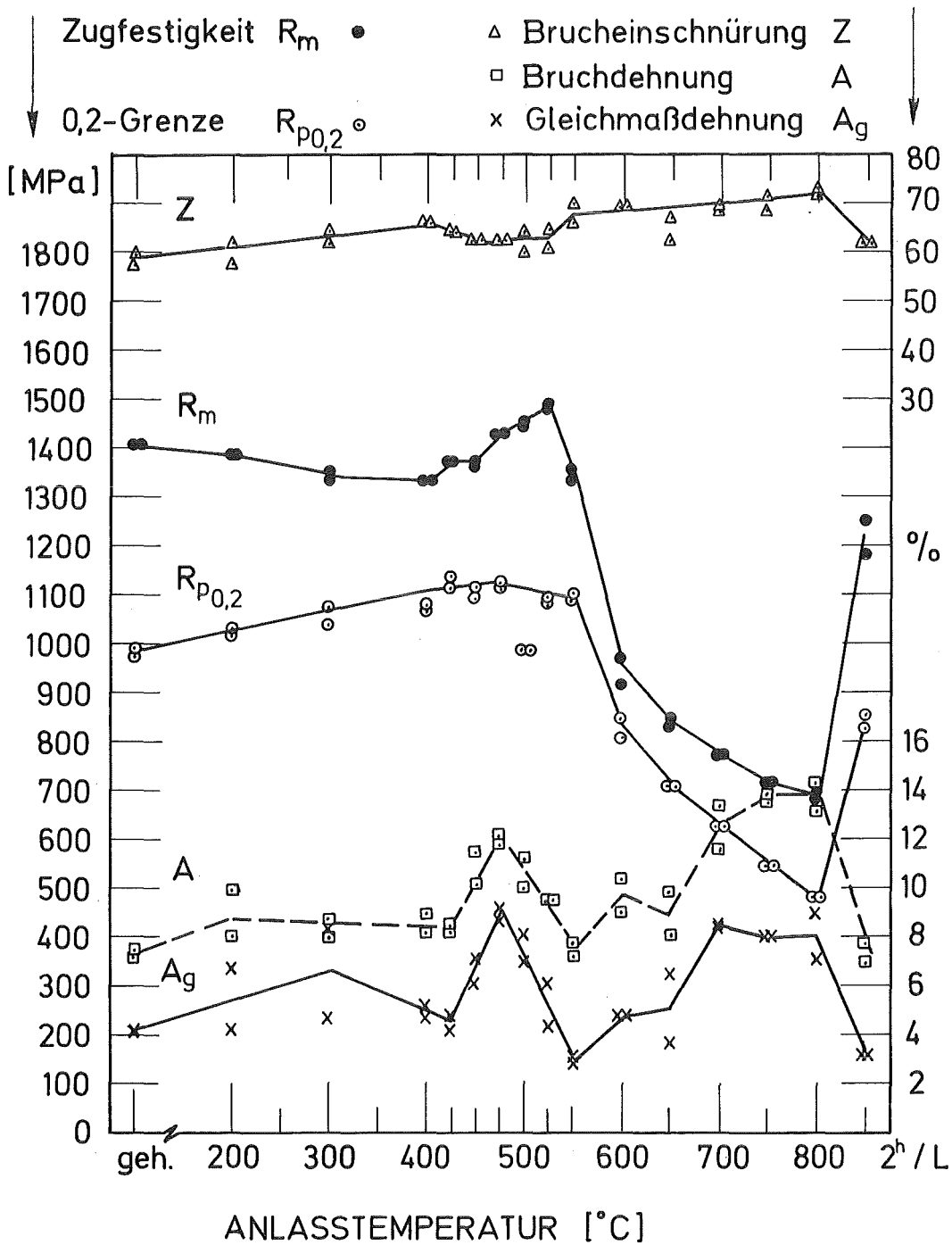


Bild: 15 Einfluß der Anlasstemperatur auf die Zugfestigkeitseigenschaften

RNO-D (1.4914) Chg.51482

gehärtet: 975° 30' / Luft Probe $\phi 3 \times 39 \text{ mm}$ (d. v. l.)

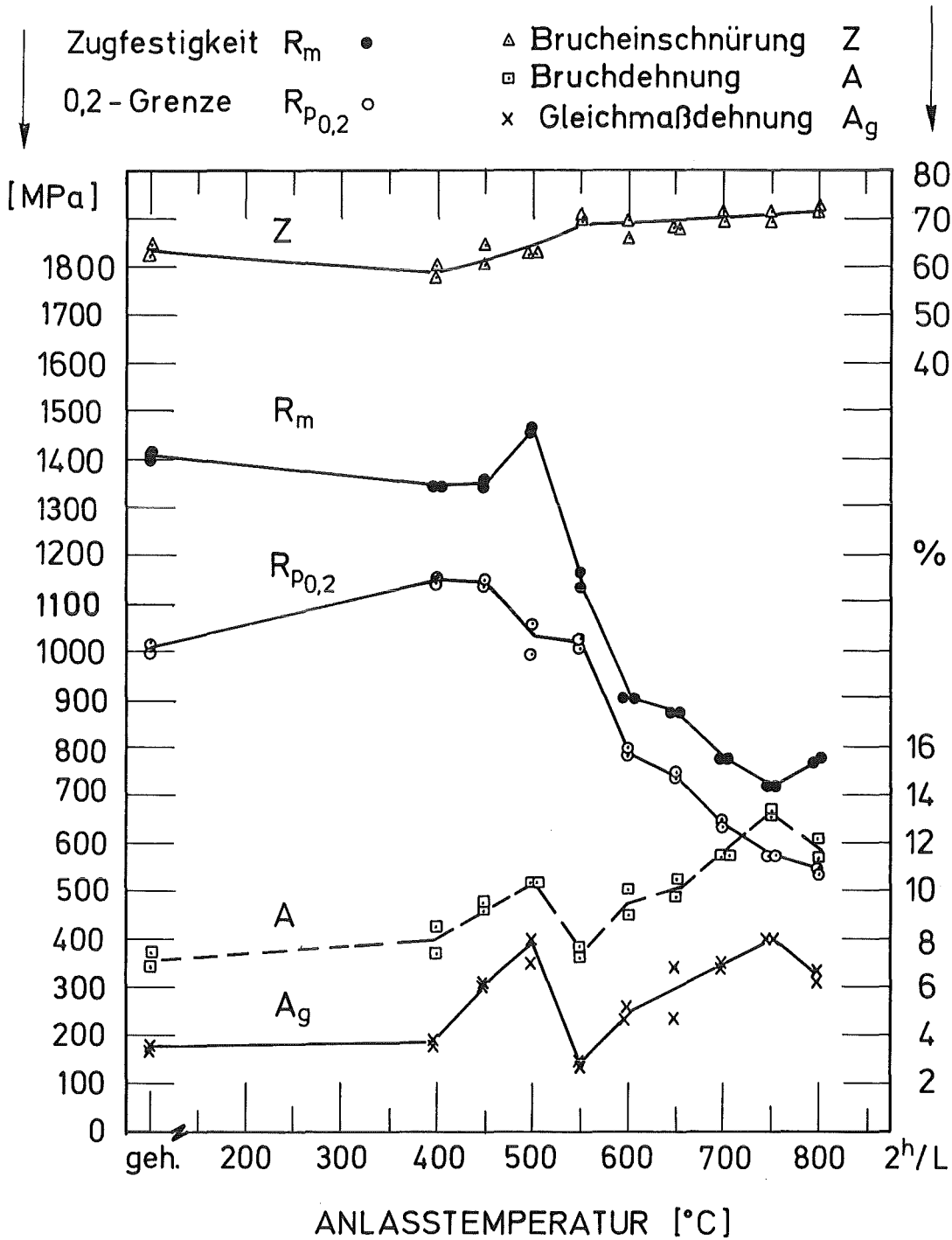


Bild: 16 Einfluß der Anlasstemperatur auf die Zugfestigkeitseigenschaften

RNO-D (14914) Chg. 51482

gehärtet : 1125° 30'/Luft Probe: $\phi 3 \times 39 \text{mm} (d_s \times l_y)$

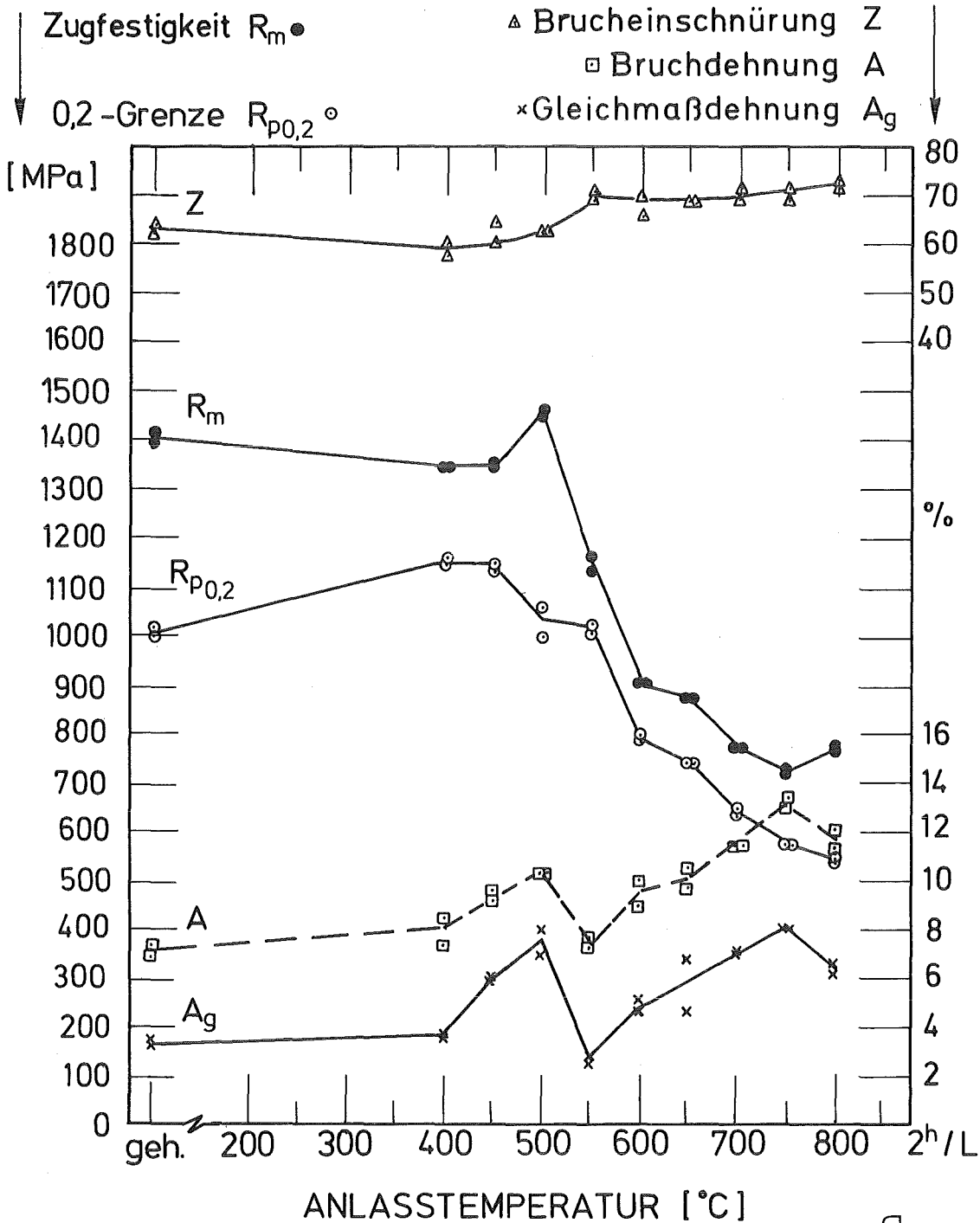


Bild: 17 Einfluß der Anlasstemperatur auf die Zugfestigkeitseigenschaften

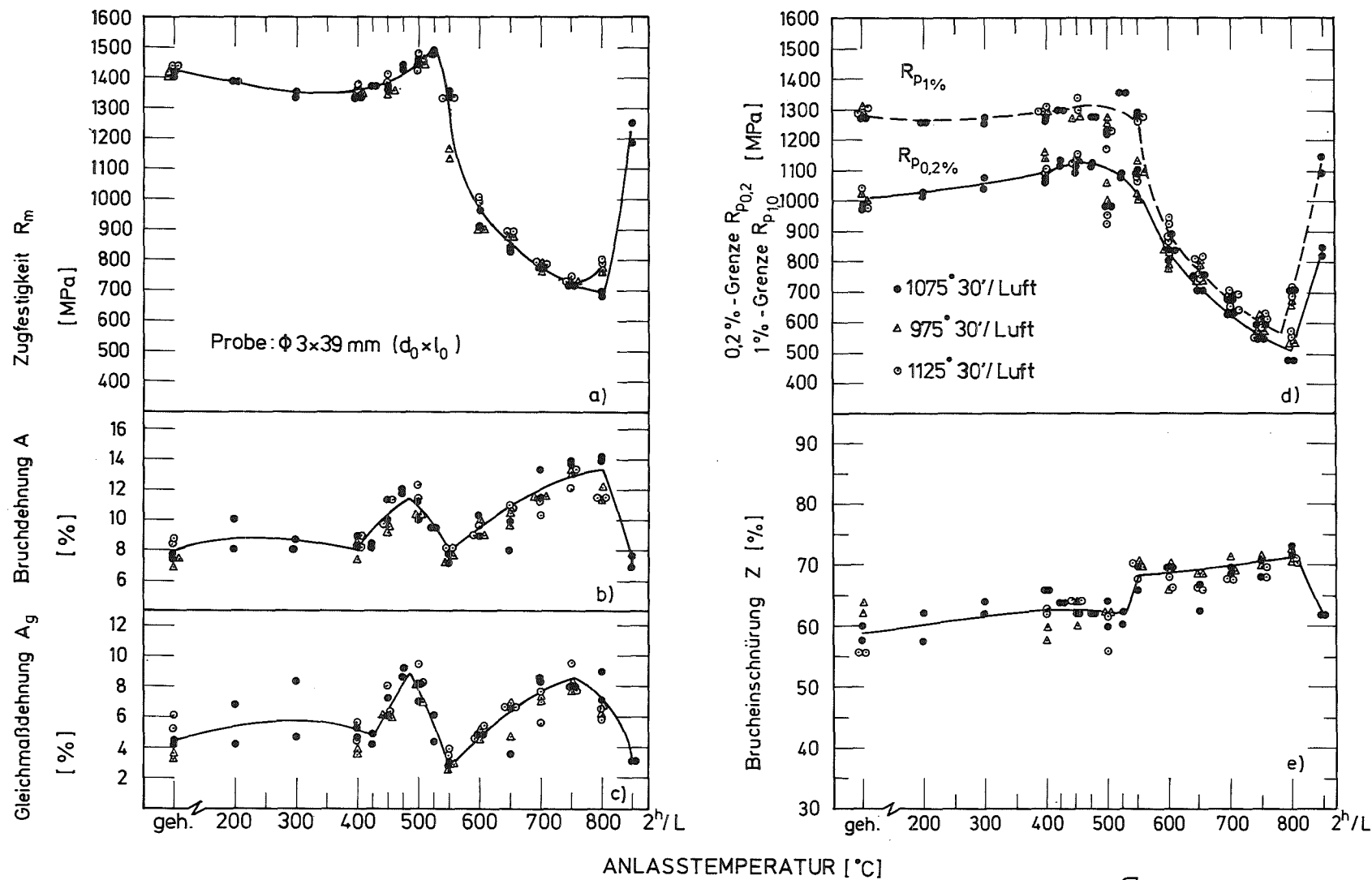


Bild 18: Einfluß der Härte- und Anlaßtemperatur auf die Zugfestigkeitseigenschaften

RNO-D (1.4914) Chg. 51482

1075° 30' / L + 700° 2^h / L

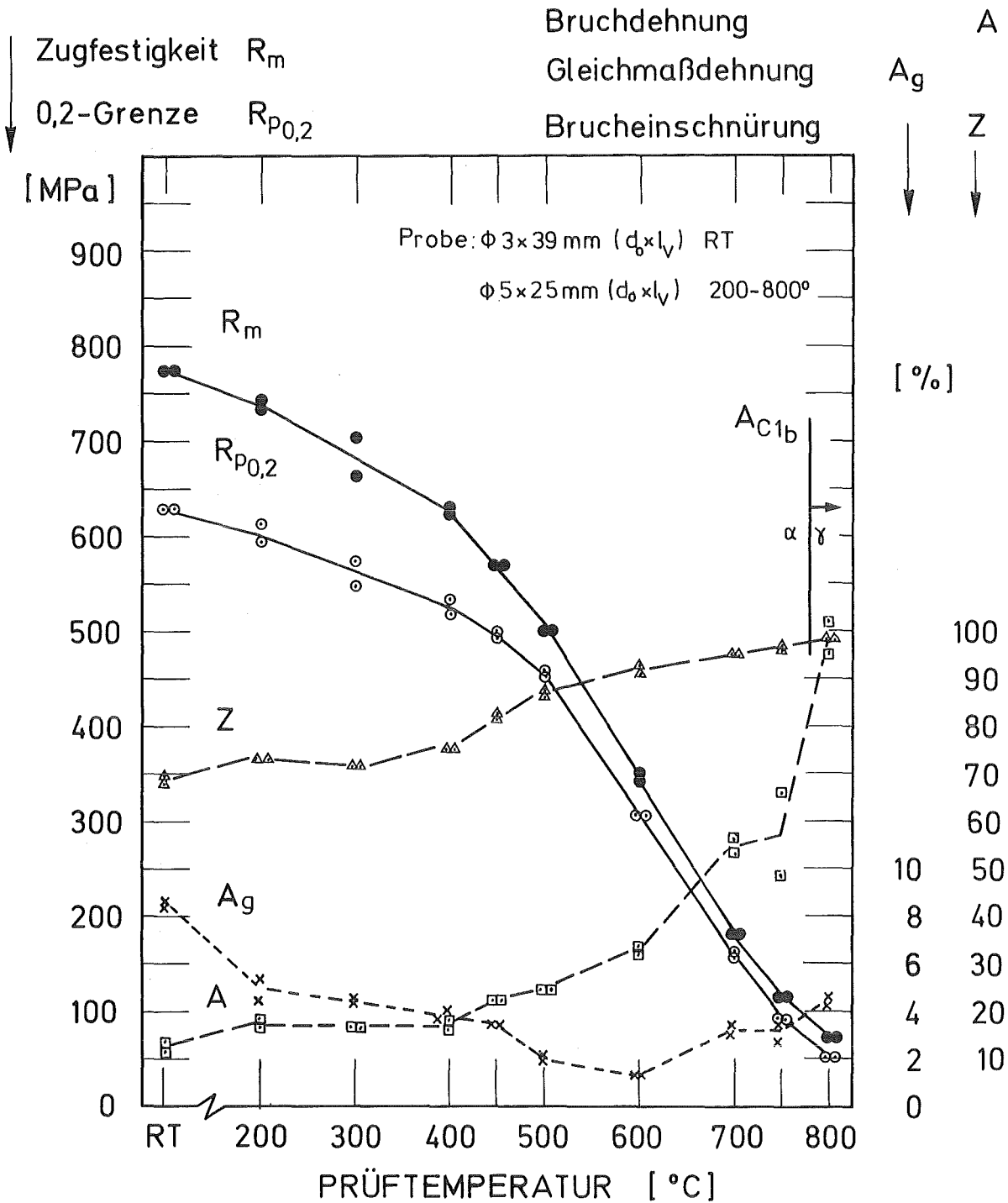


Bild 19 Einfluß der Prüftemperatur auf die Zugfestigkeitseigenschaften-Zustand I

RNO-D (1.4914) Chg. 51482

1075° 30'/L + 600° 2h/L

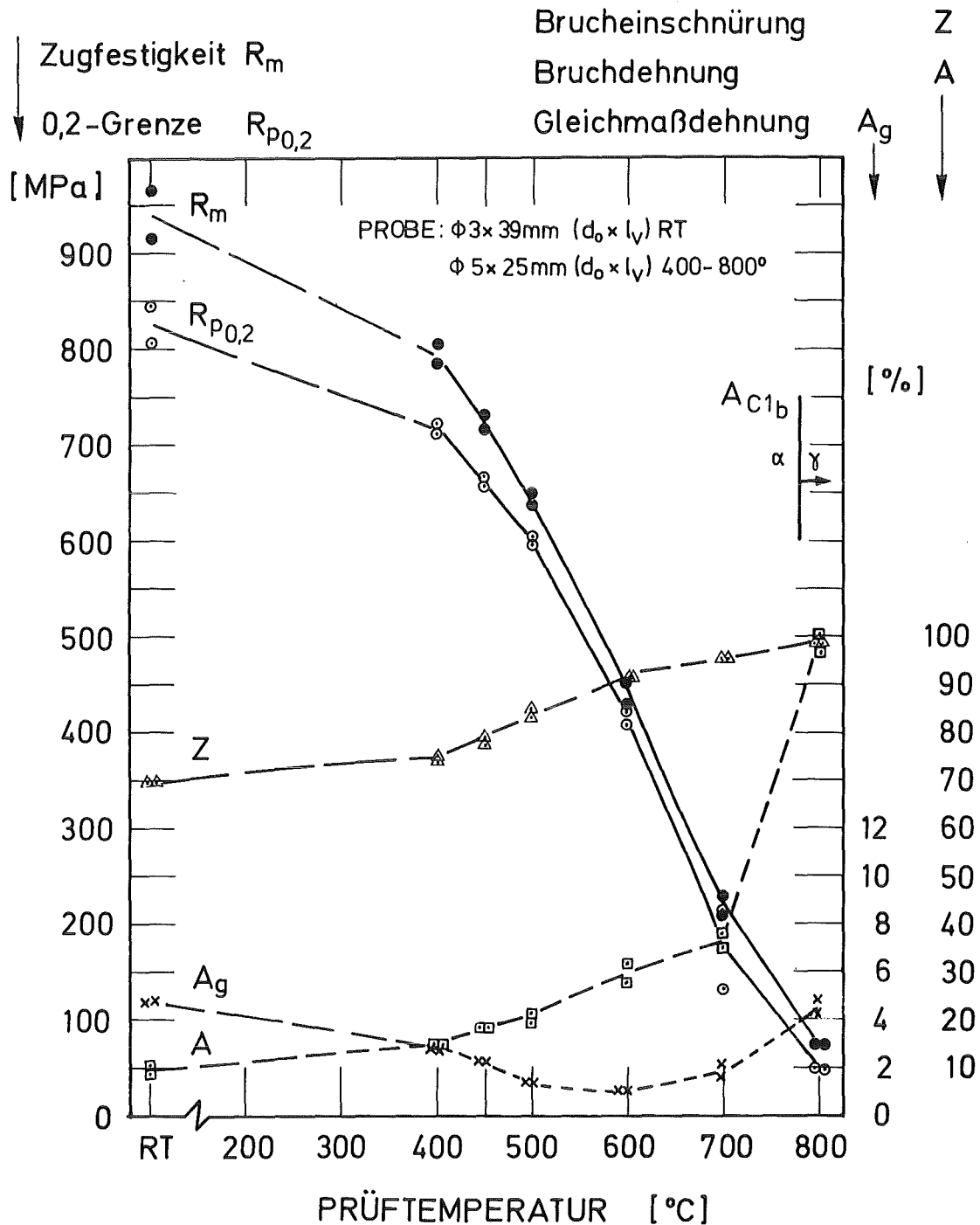


Bild: 20 Einfluß der Prüftemperatur auf die Zugfestigkeitseigenschaften-Zustand II

RNO-D (1.4914) Chg. 51482

1075° 30' / L + 750° 2^h / L

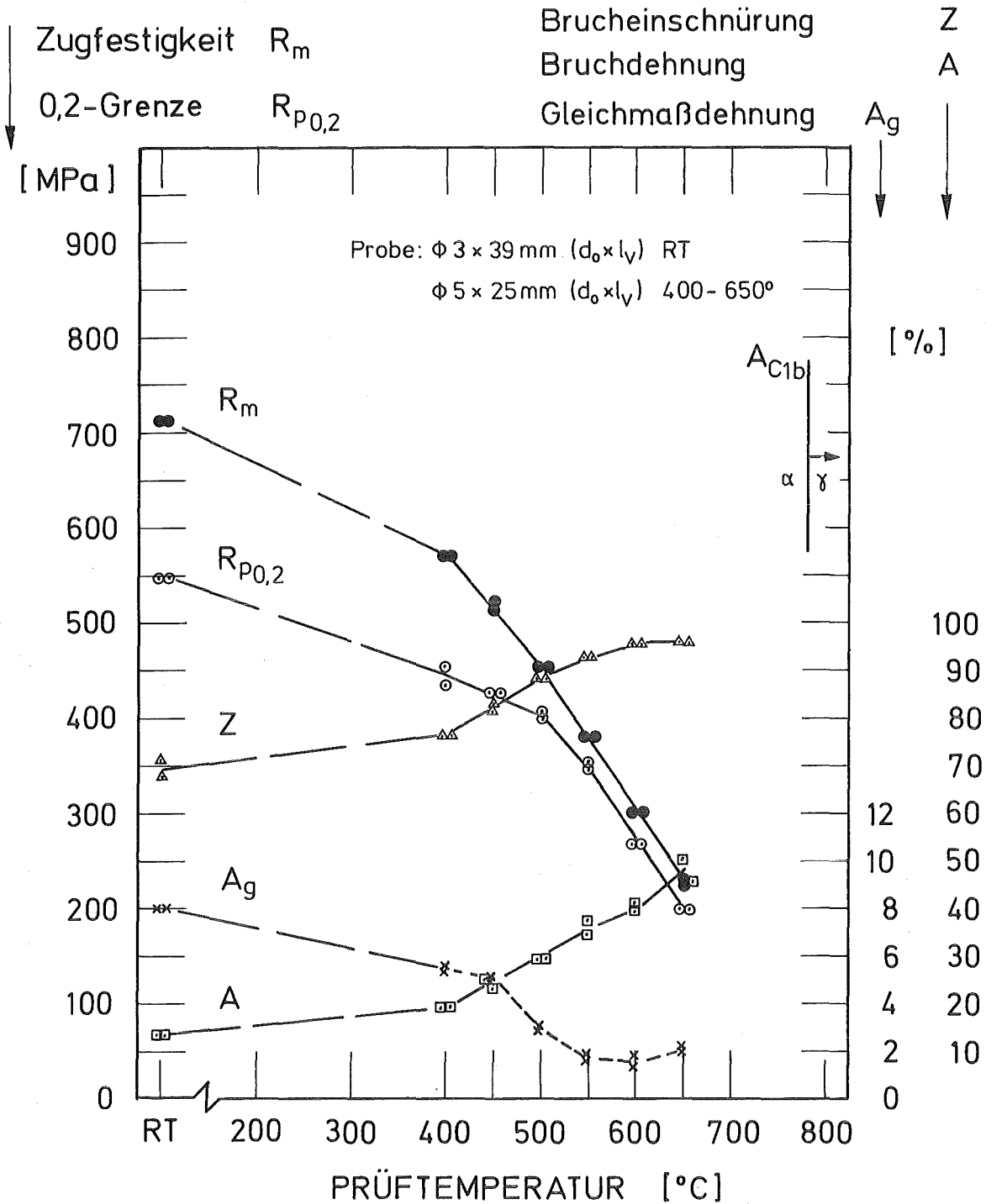


Bild: 21 Einfluß der Prüftemperatur auf die Zugfestigkeitseigenschaften-Zustand III

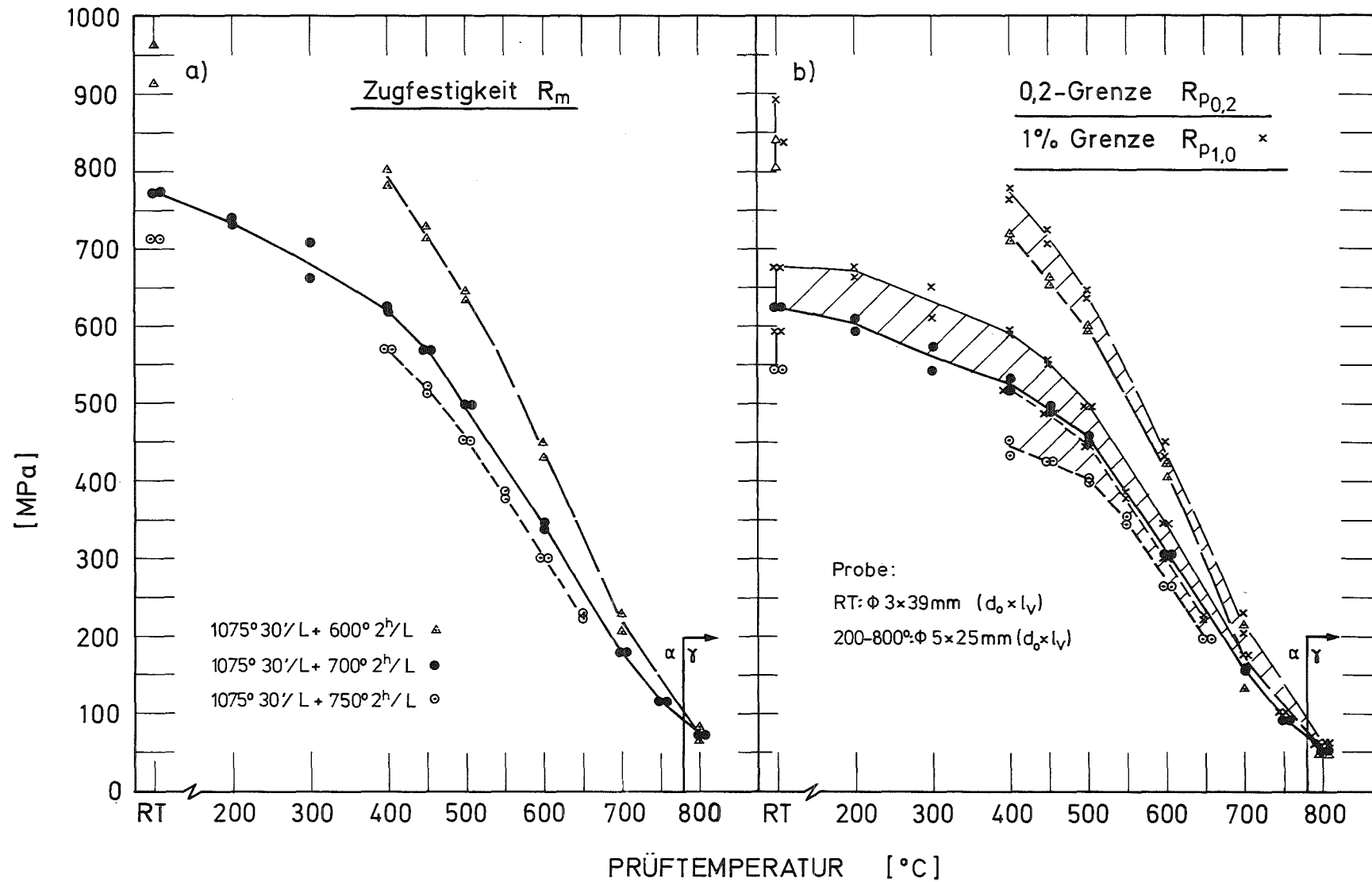


Bild 22: Einfluß der Vergütungsbehandlung und Prüftemperatur auf die Zugfestigkeit und 0,2% u. 1%-Dehngrenze



RNO-D (1.4914)

Chg. 51482

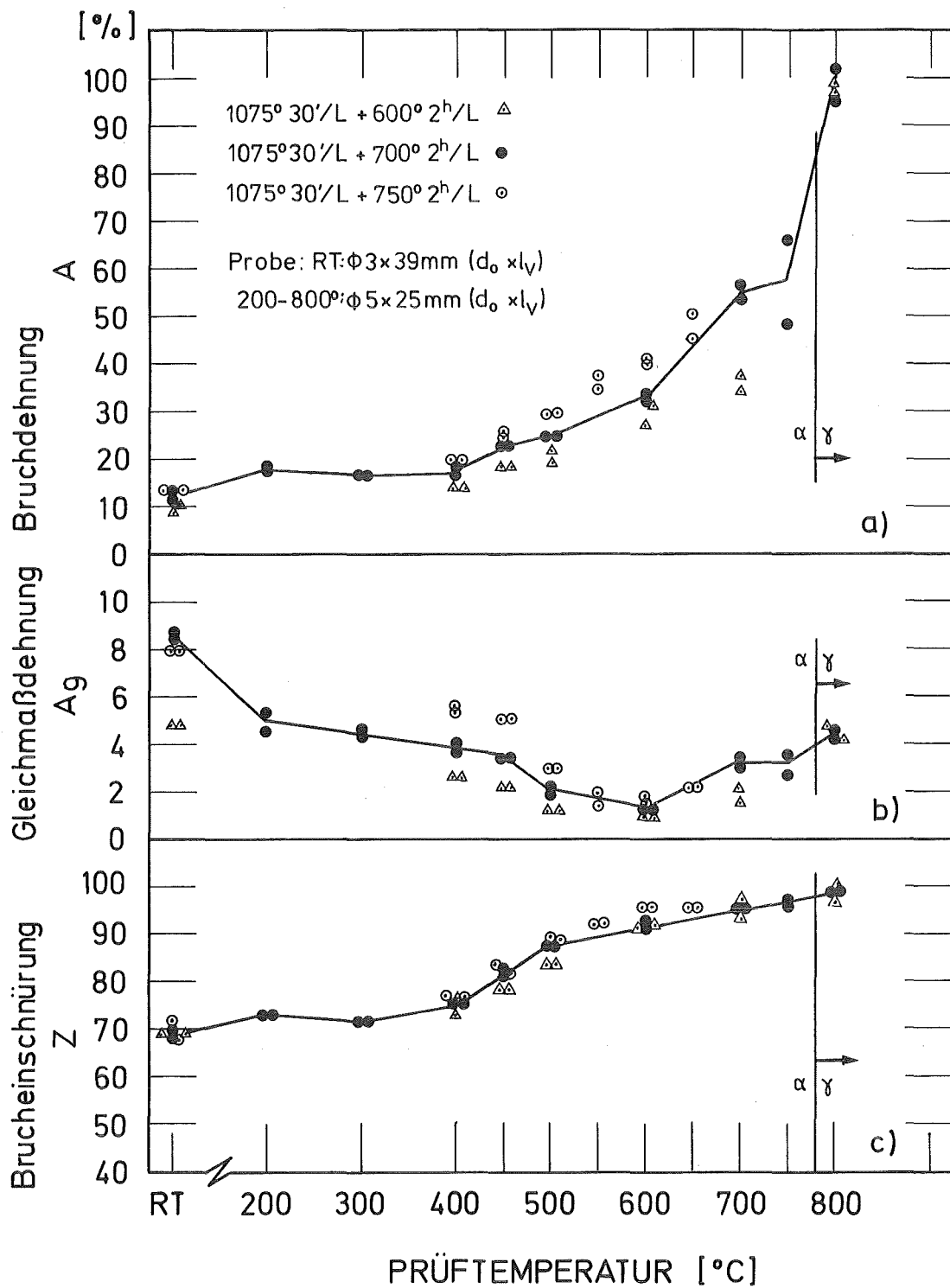


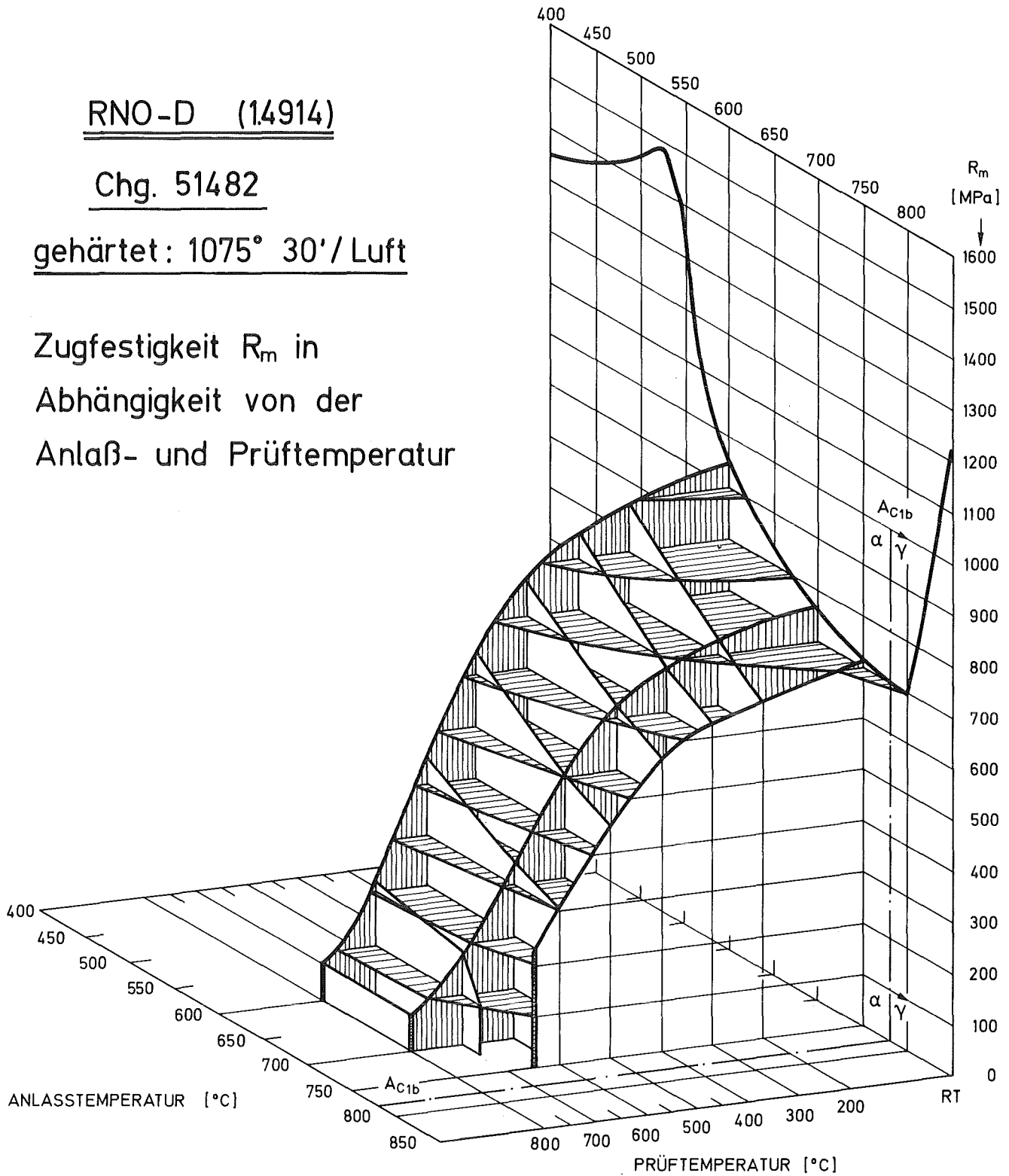
Bild 23: Einfluß der Vergütungsbehandlung und Prüf-temperatur auf die Duktilitätskennwerte

RNO-D (14914)

Chg. 51482

gehärtet: 1075° 30' / Luft

Zugfestigkeit R_m in
Abhängigkeit von der
Anlaß- und Prüftemperatur



IMF II

Schirra

Bild 24:

RNO-D (14914)

Chg. 51482

gehärtet: 1075° 30'/Luft

Streckgrenze $R_{p0,2}$ in
Abhängigkeit von der
Anlaß- und Prüftemperatur

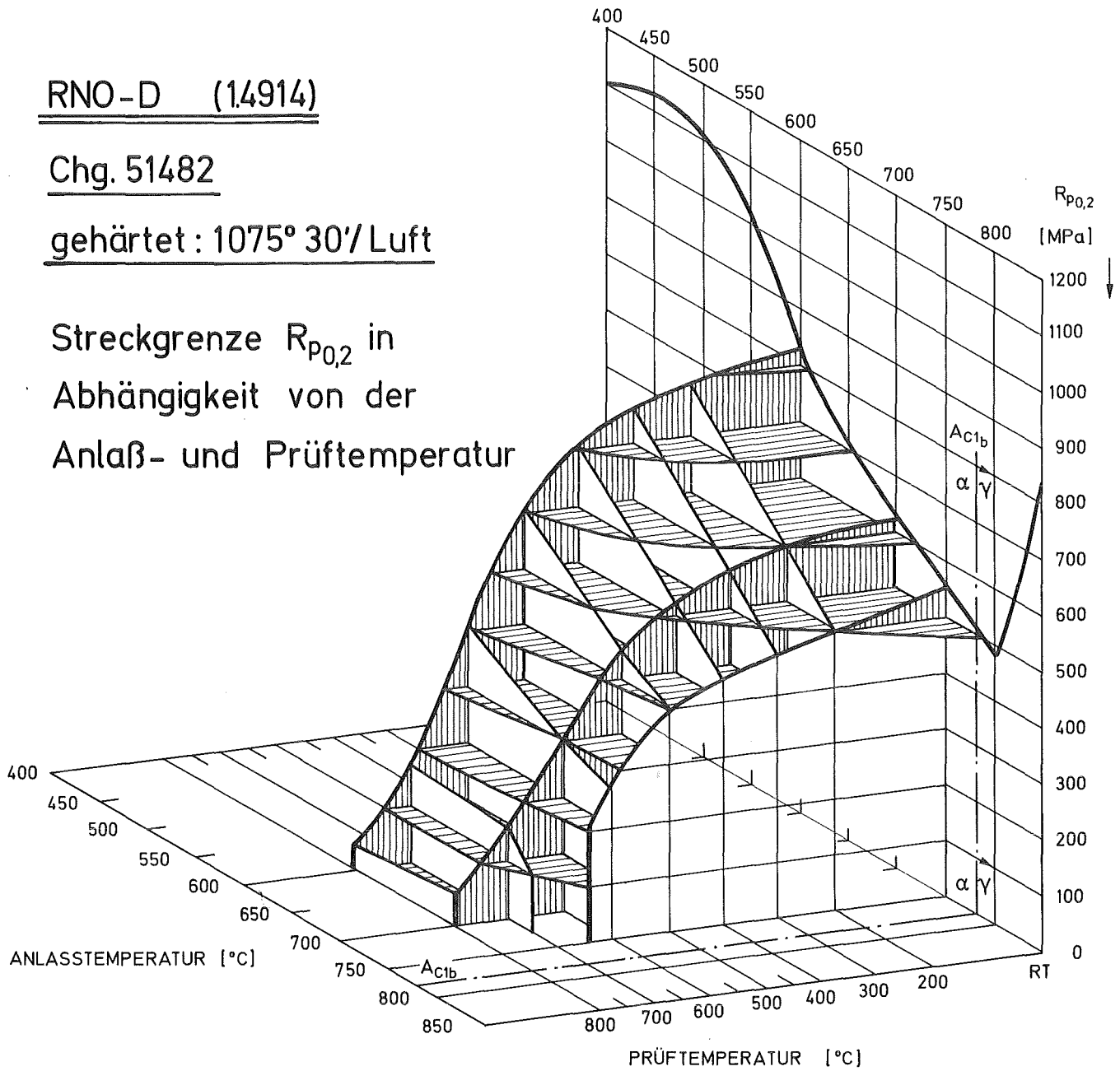
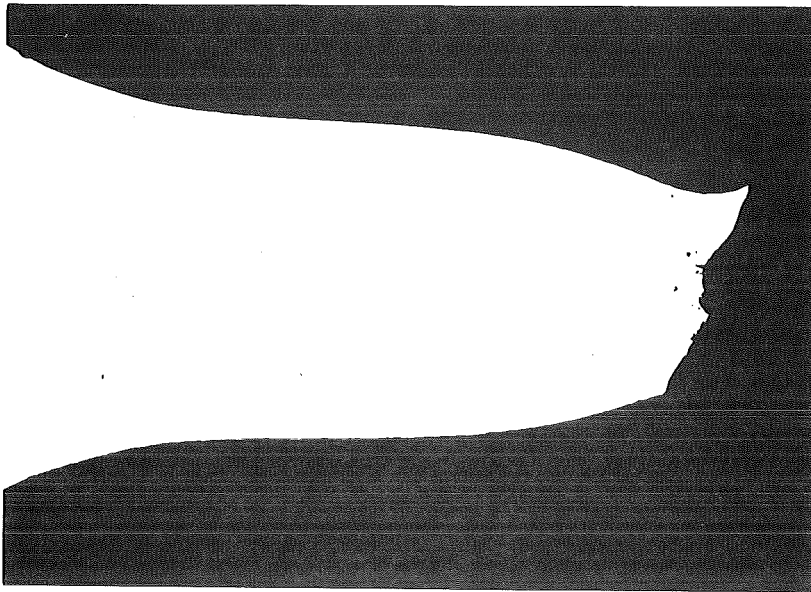


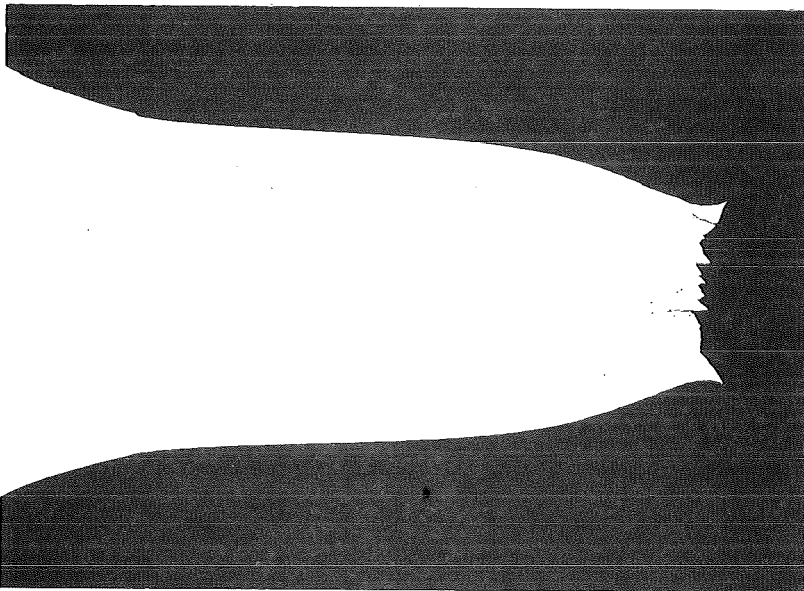
Bild 25:



RNO-D (1.4914)
Chg. 51482

1075° 30min/Luft

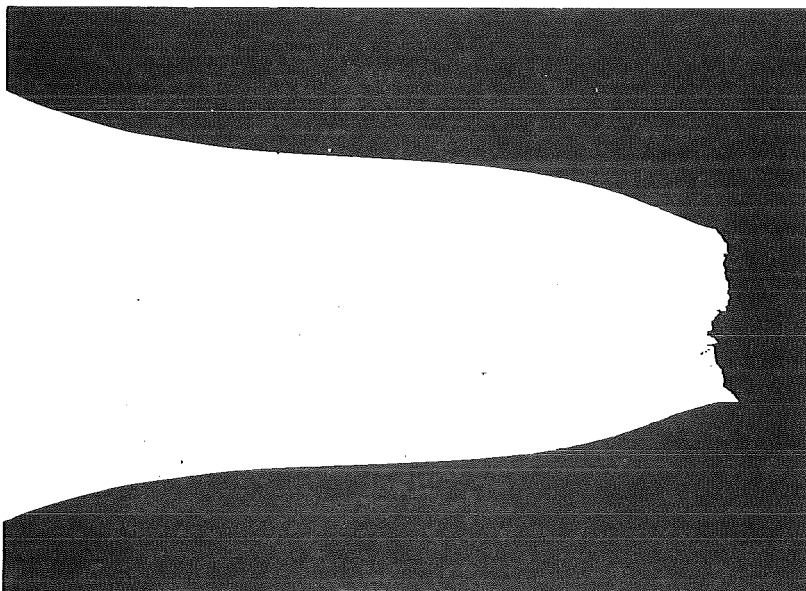
51851



— + 475° 2std/L

1mm

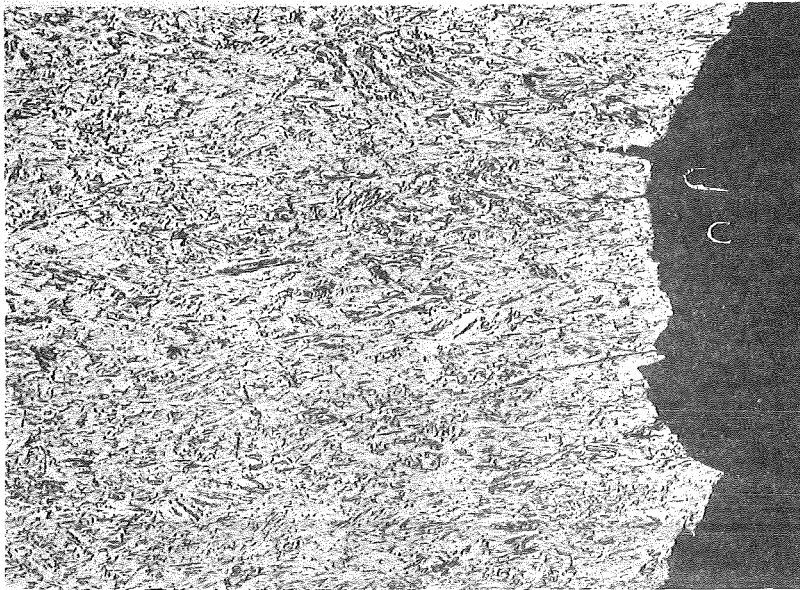
51859



— + 650° 2std/L

51863

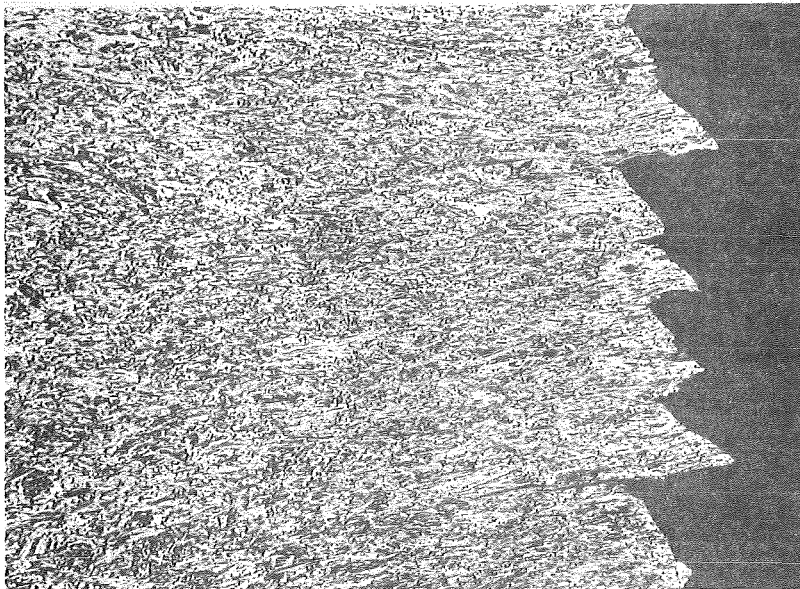
x15



RNO-D (1.4914)
Chg. 51482

1075° 30min/Luft

51852



— + 475° 2std/L

100
μm

51860



— + 650° 2std/L

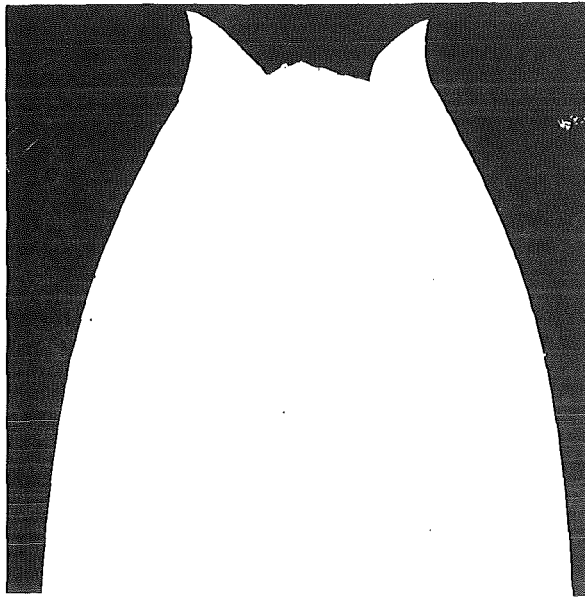
51864

x100

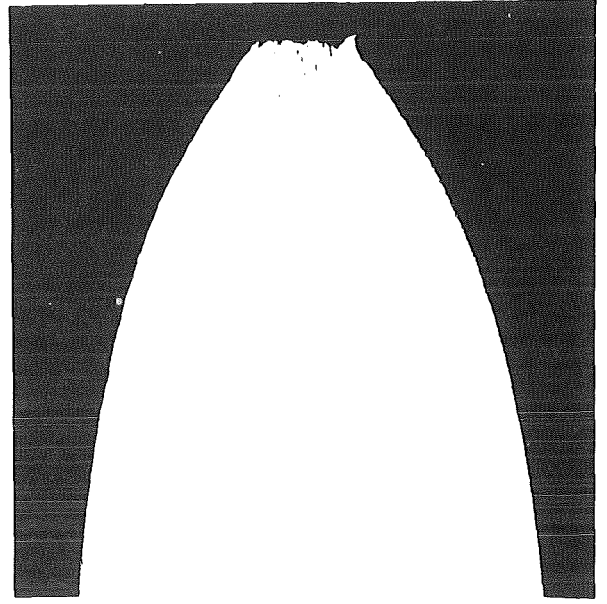
Zugversuch T=200°

T=800°

1075° 30min/L+700° 2std/L



51993

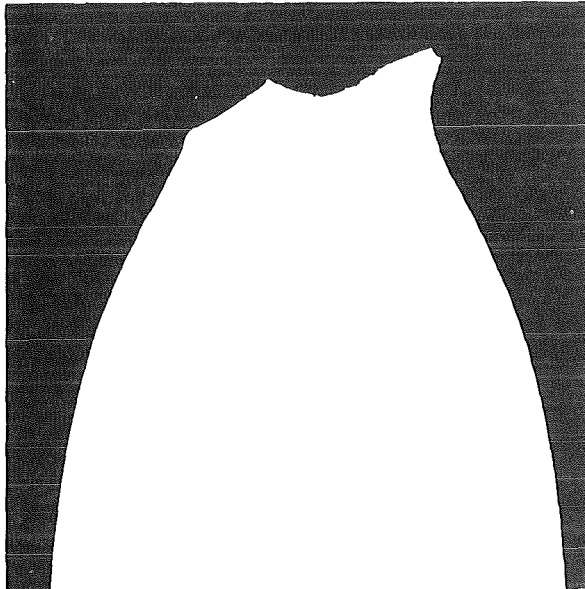


51994

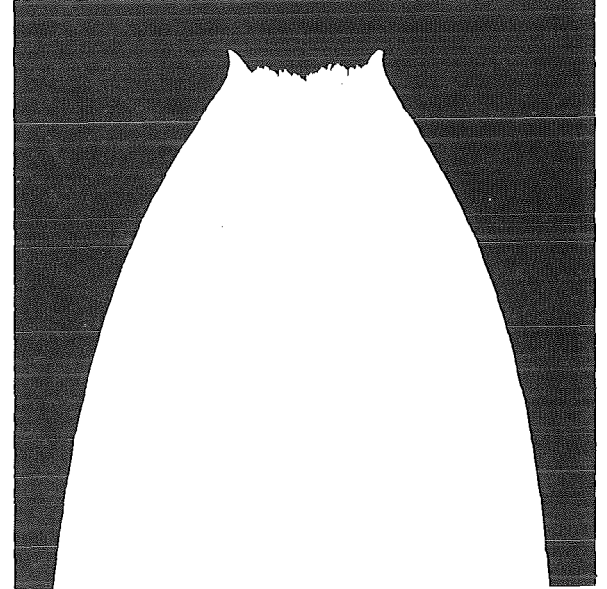
T=400°

T=800°

1075° 30min/L+600° 2std/L



51998



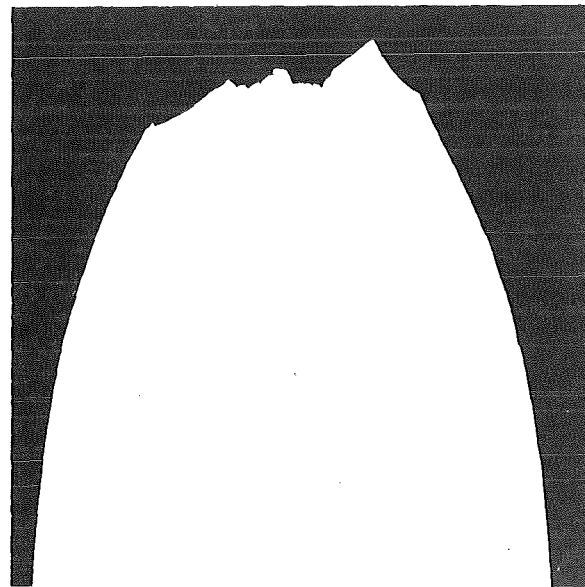
52001

T=400°

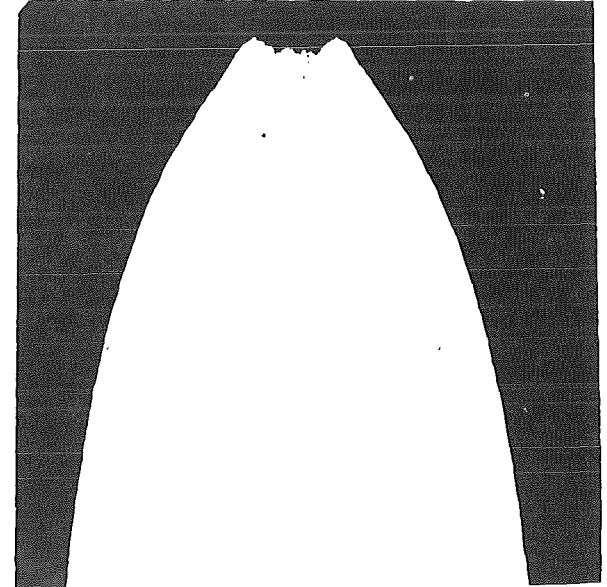
1mm

T=650°

1075° 30min/L+750° 2std/L



52006

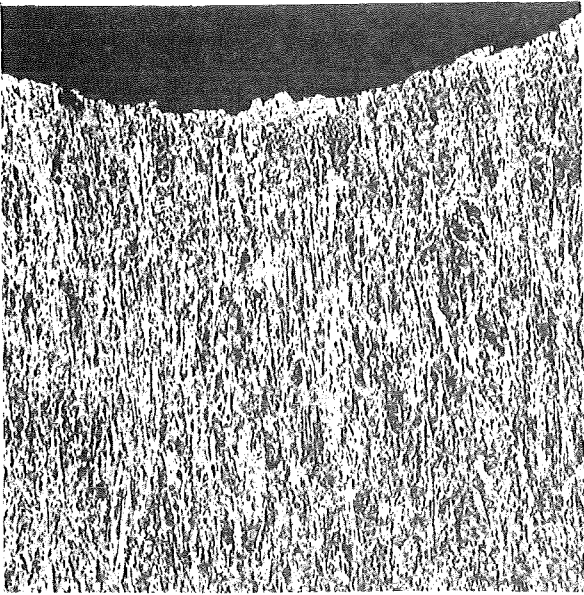


52010

x15

T=200°

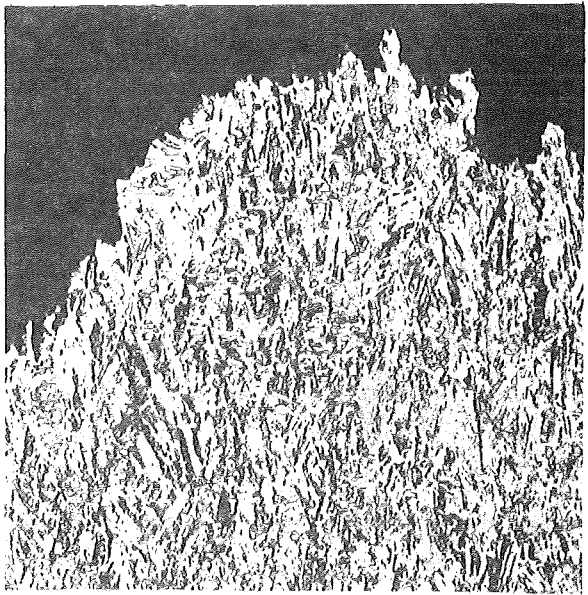
1o75° 30min/L+700° 2std/L



51991

T=800°

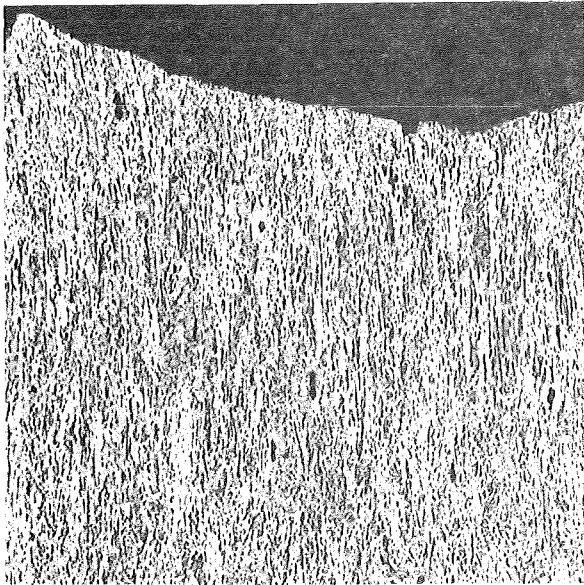
100 μm



51996

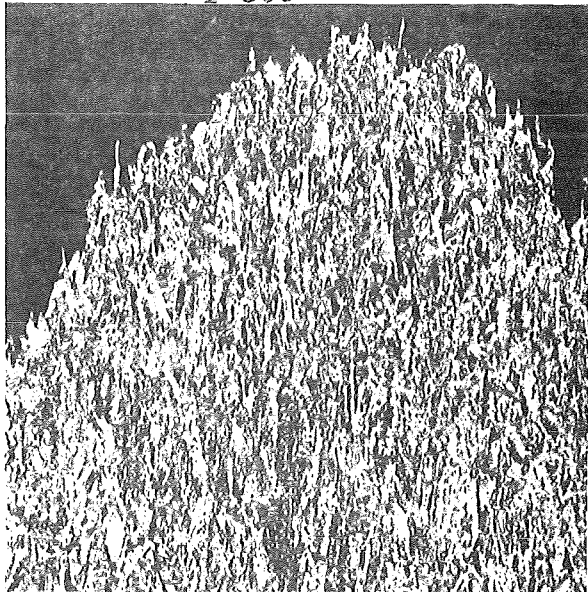
T=400°

1o75° 30min/L+600° 2std/L



51999

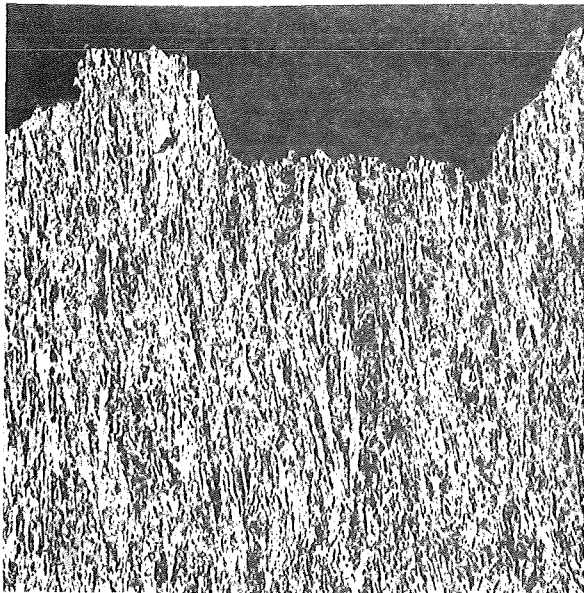
T=800°



52004

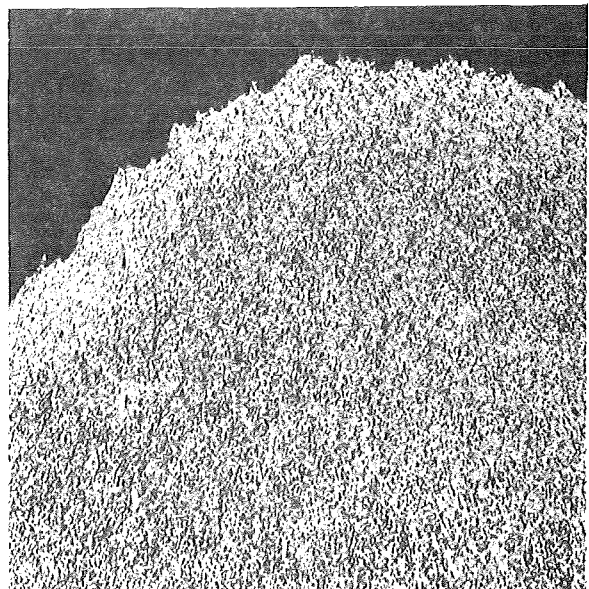
T=400°

1o75° 30min/L+750° 2std/L



52007

T=650°



52012

x100

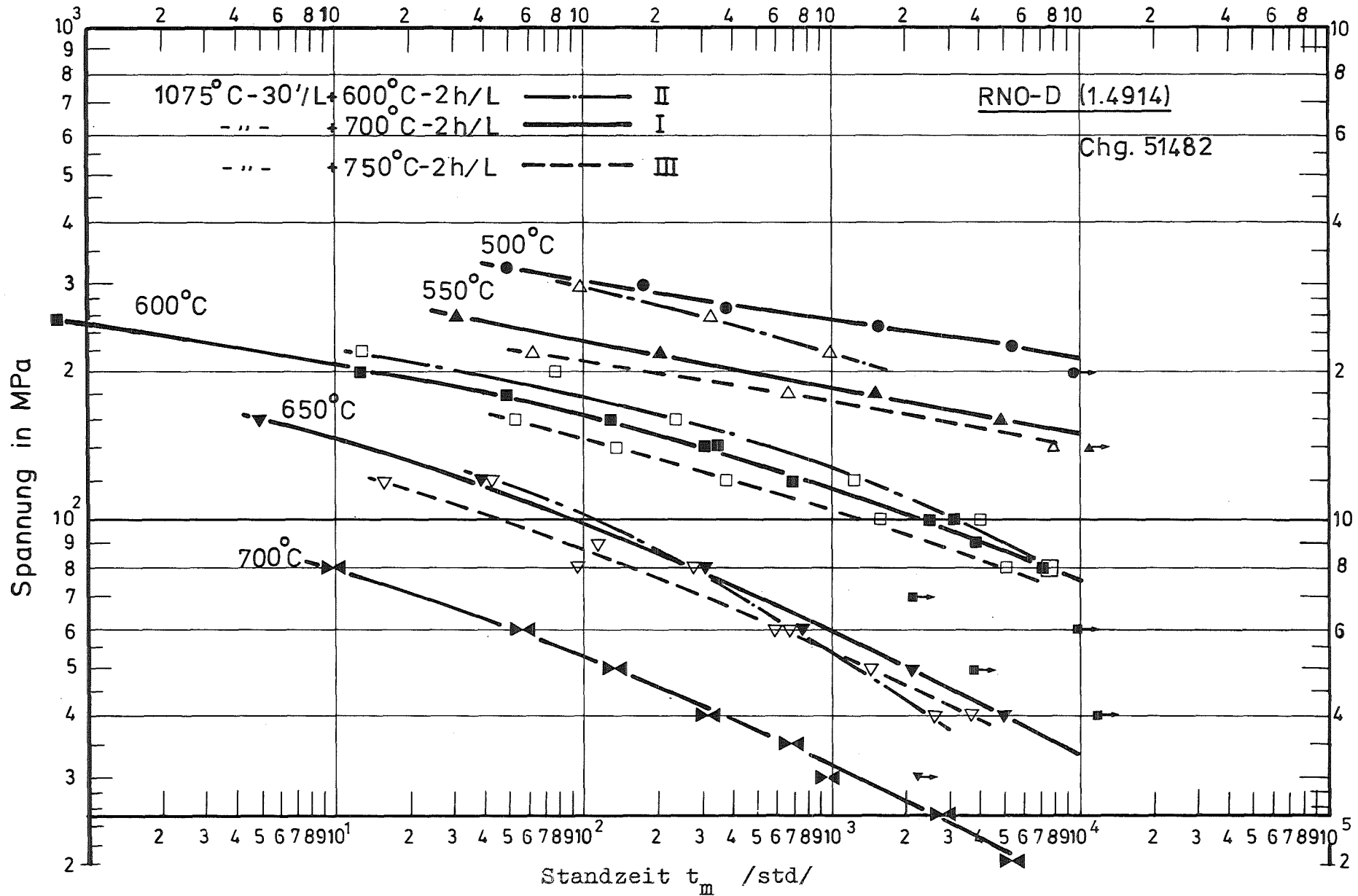


Bild 30: Zeitstandfestigkeitskurven

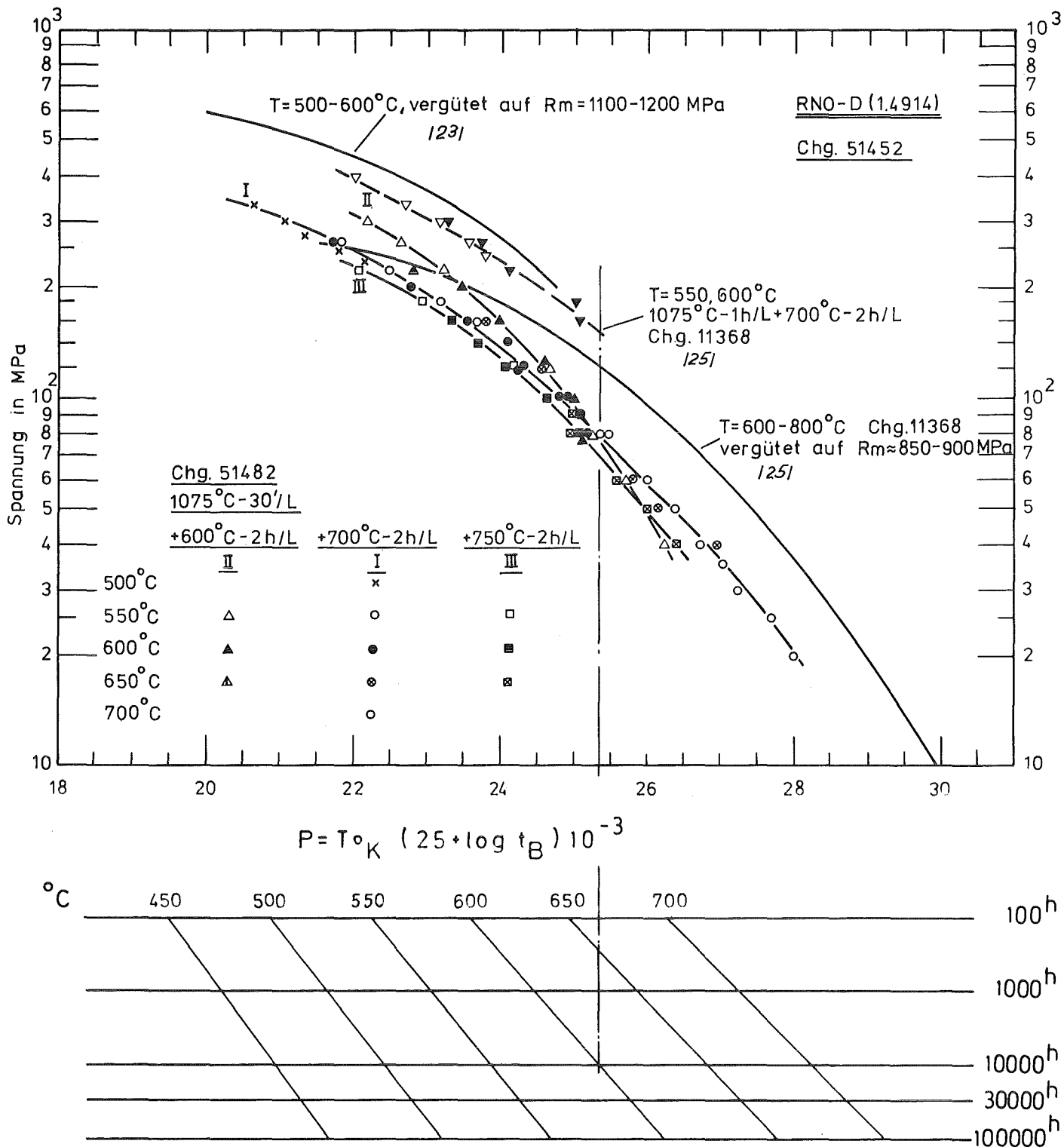


Bild 31: Zeitstand - Hauptkurven

(Larson - Miller - Parameter)



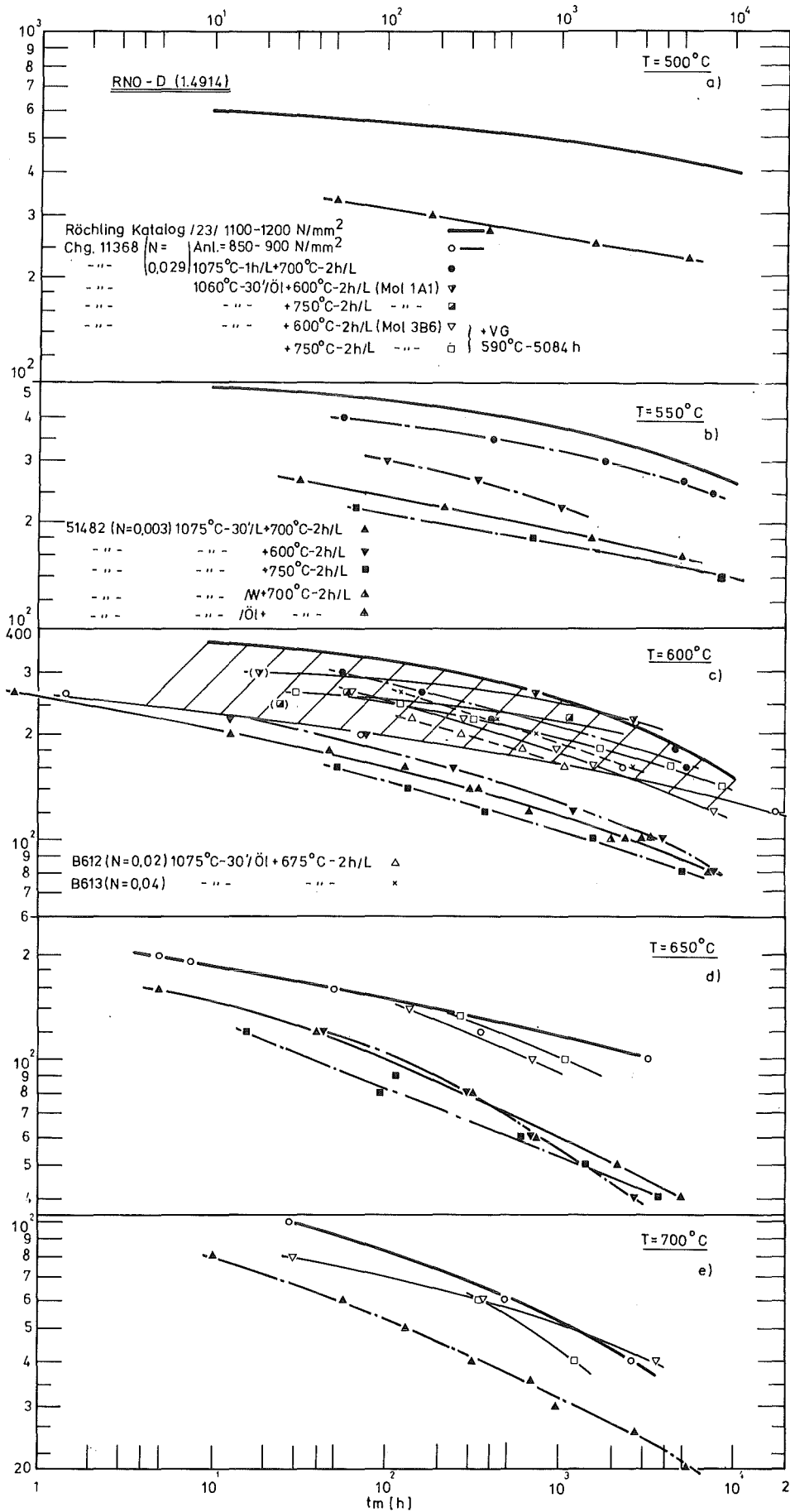


Bild 32: Zeitstandfestigkeitskurven

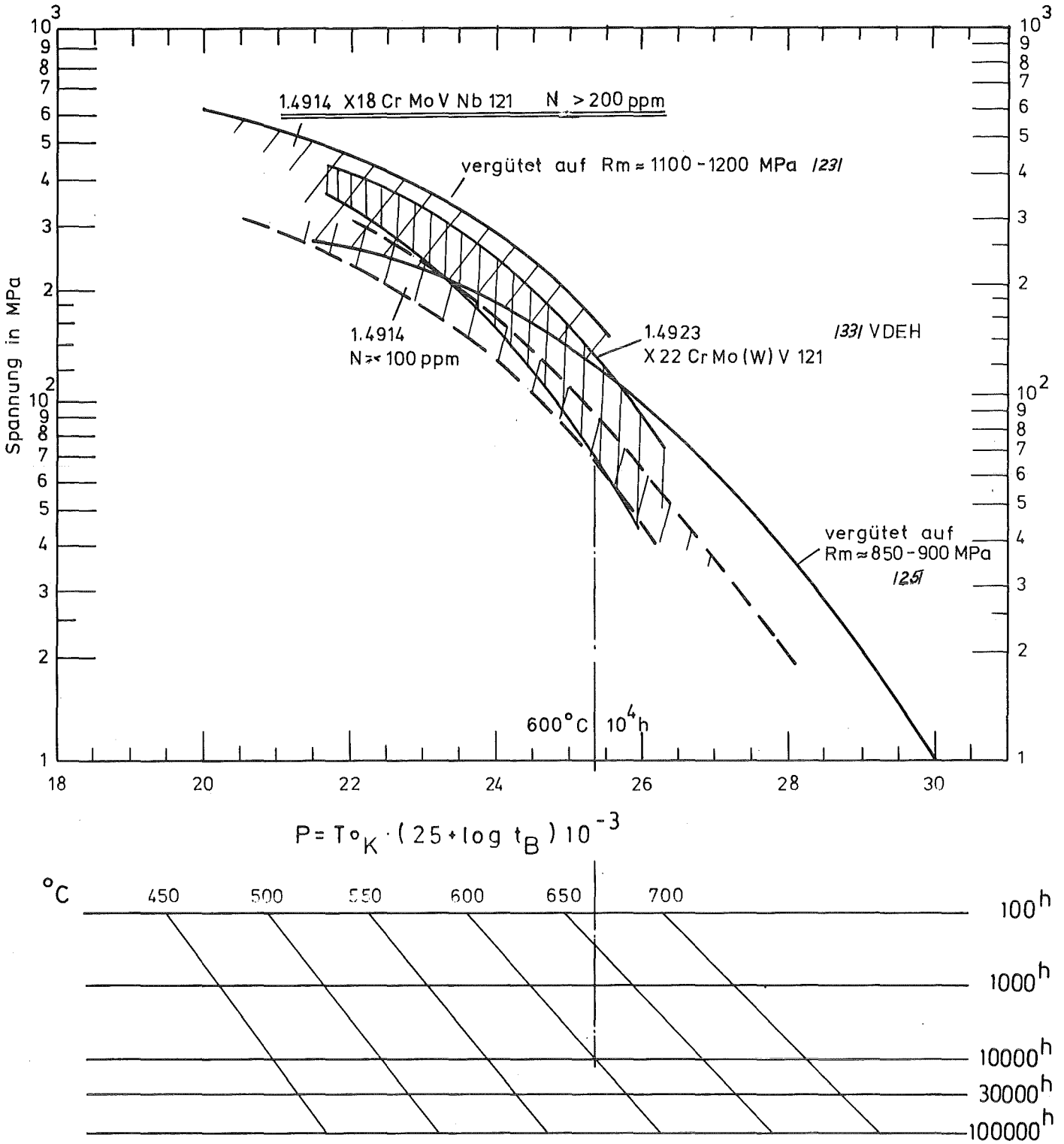
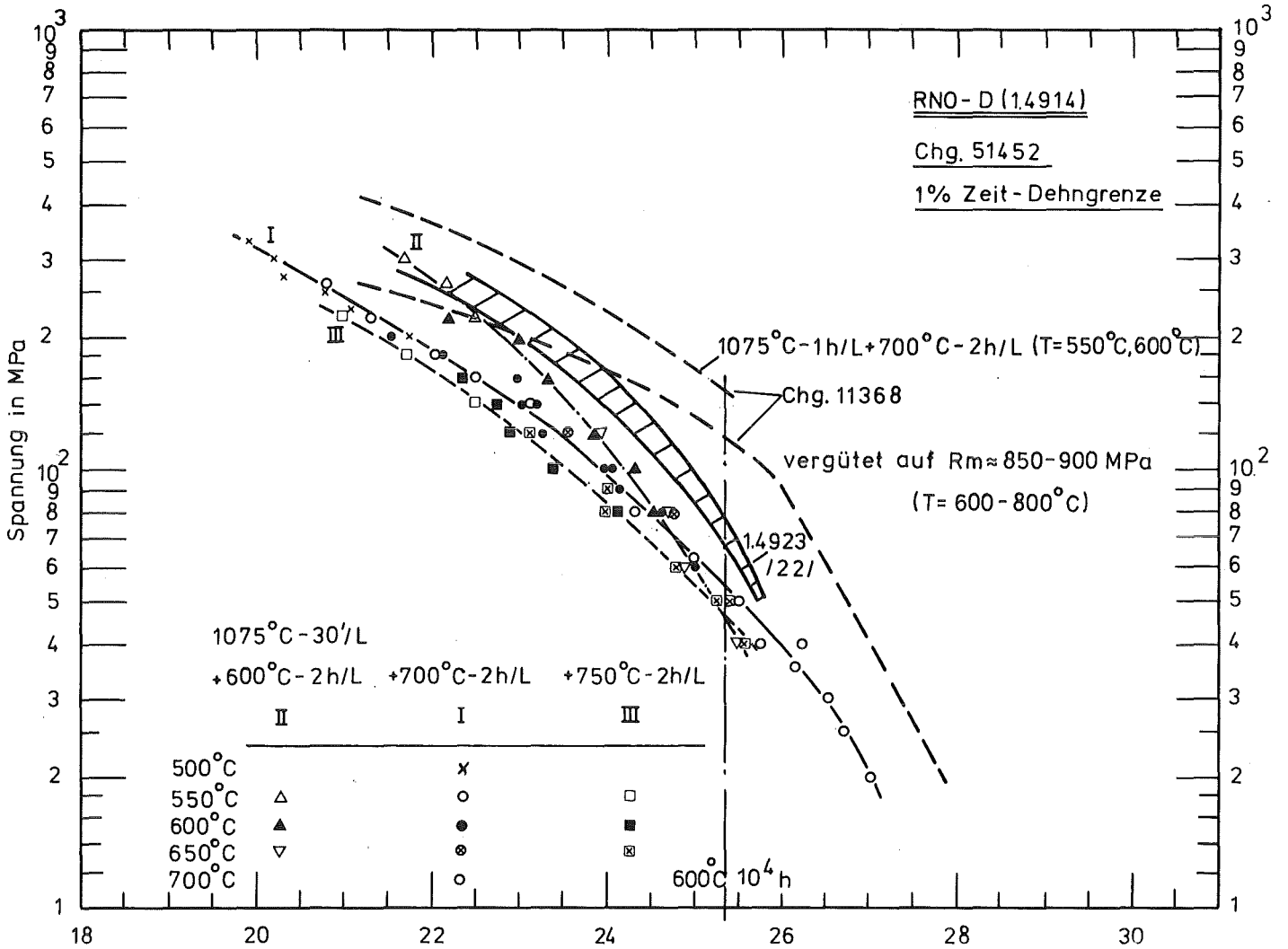


Bild 33: Zeitstand - Hauptkurven; Vergleich 1.4914 - 1.4923

(Larson - Miller - Parameter)



$$P = T \cdot_K (25 + \log t_B) 10^{-3}$$

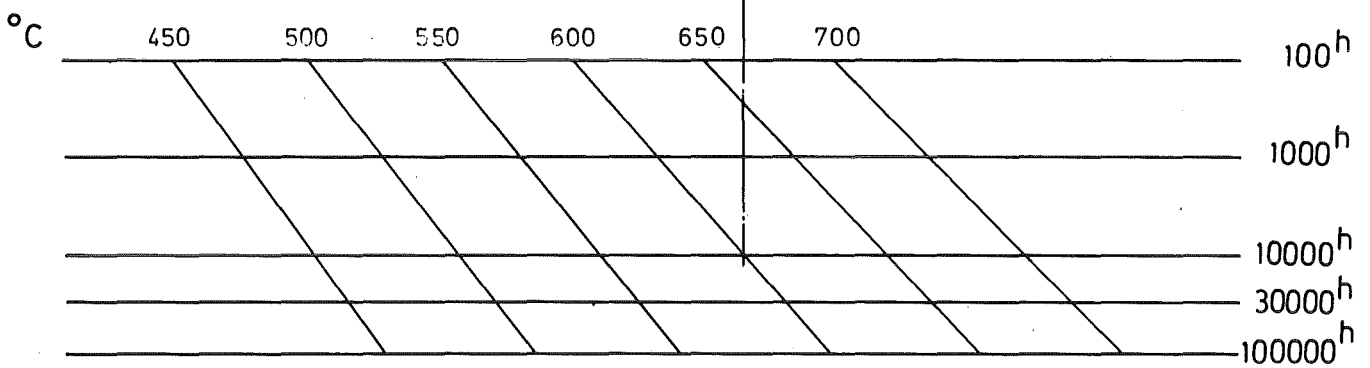


Bild 34 : Hauptkurve für 1% Zeit-Dehngrenze
(Larson-Miller-Parameter)

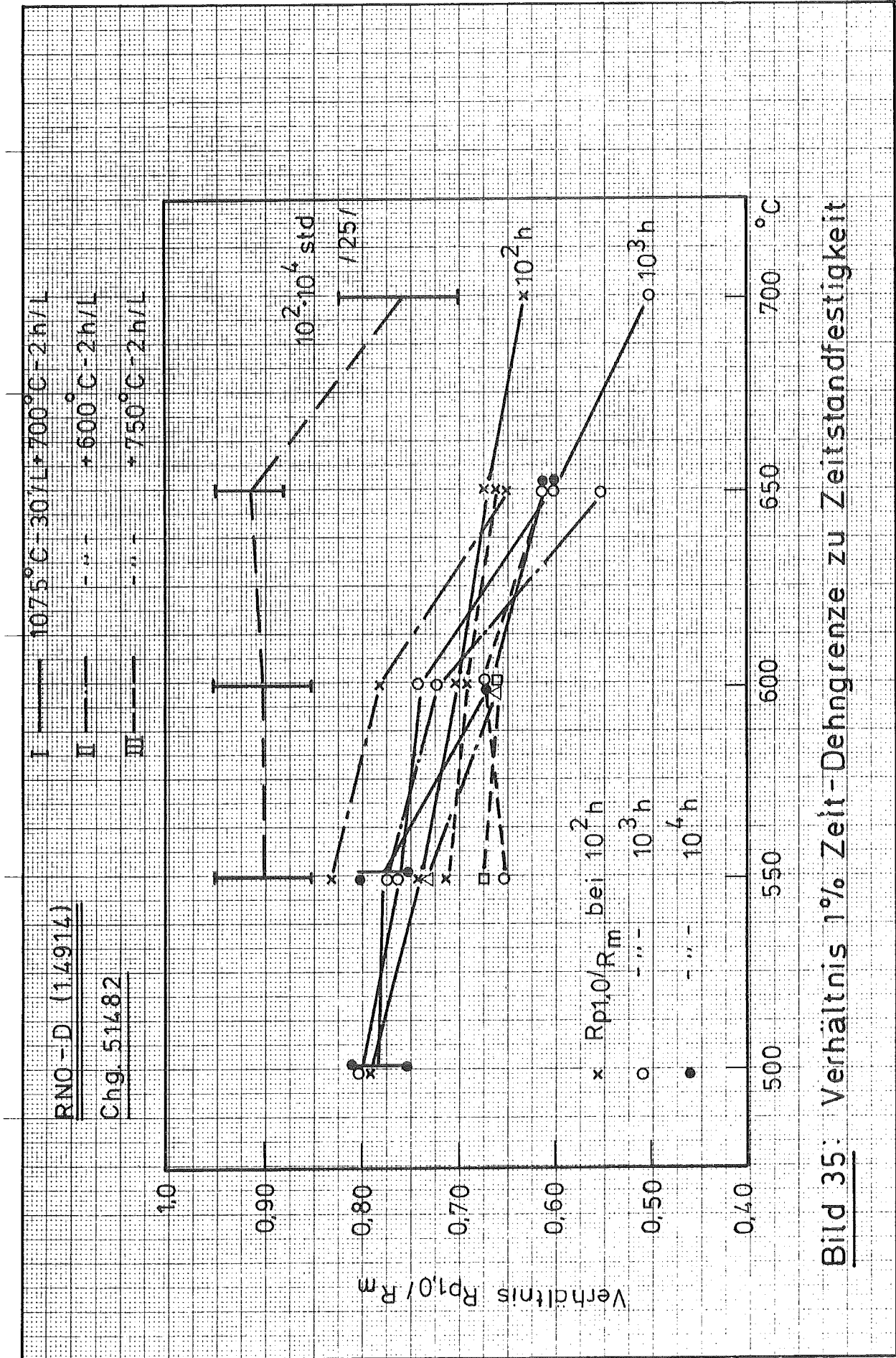


Bild 35: Verhältnis 1% Zeit-Dehngrenze zu Zeitstandfestigkeit

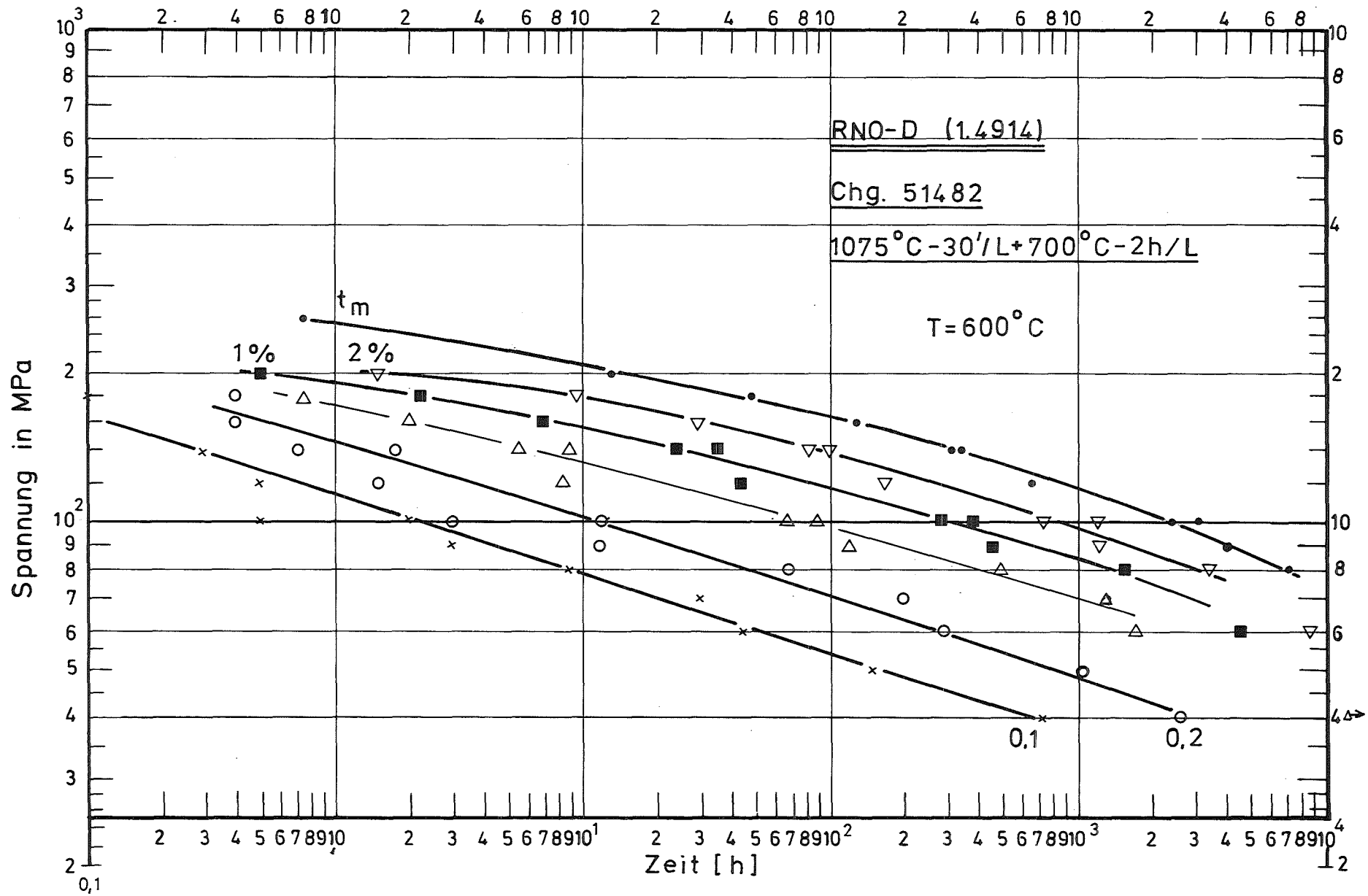


Bild 36: Zeit - Dehngrenzen - Kurven

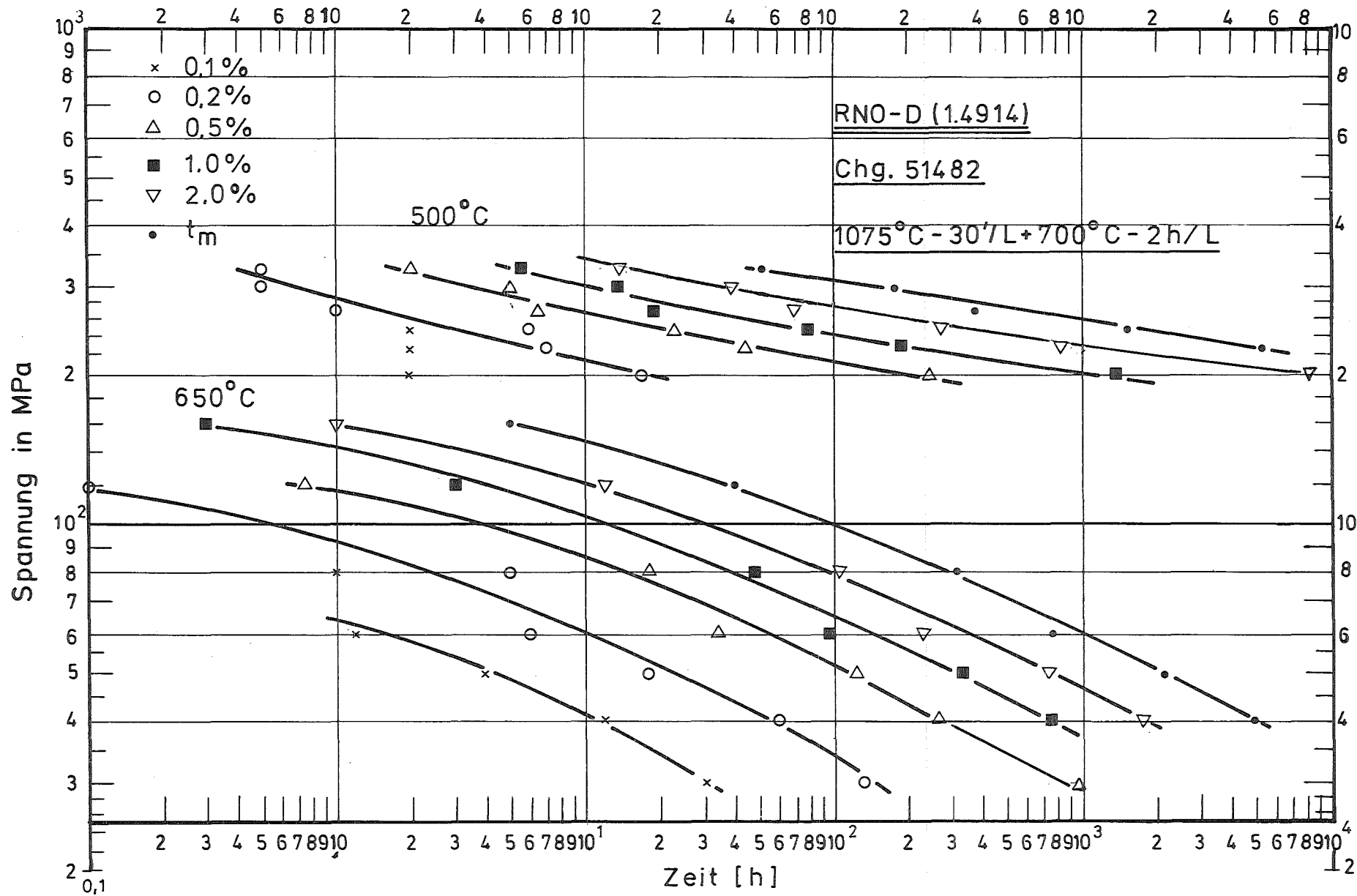


Bild 37: Zeit-Dehngrenzen - Kurven

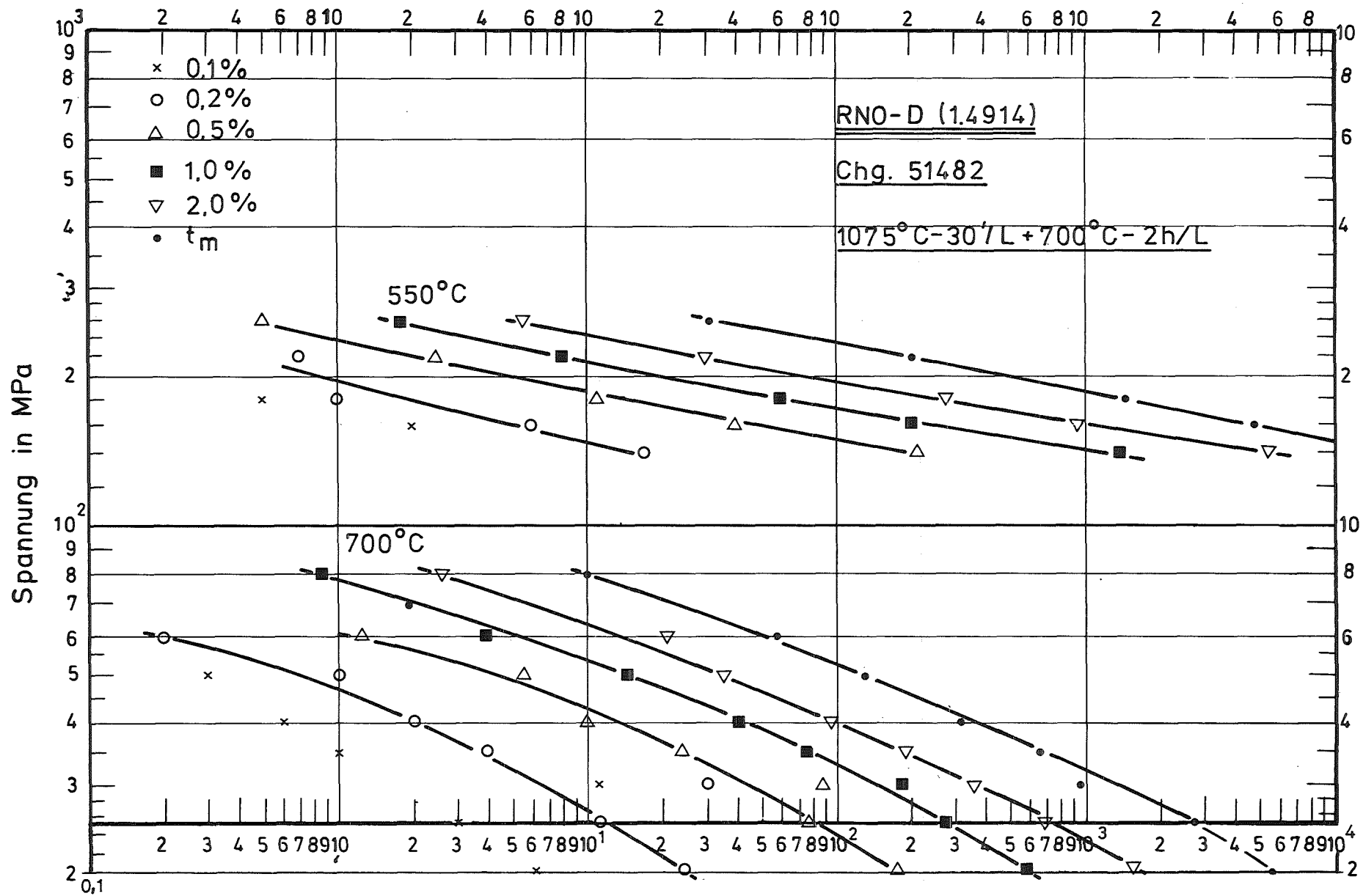


Bild 38: Zeit - Dehngrenzen-Kurven

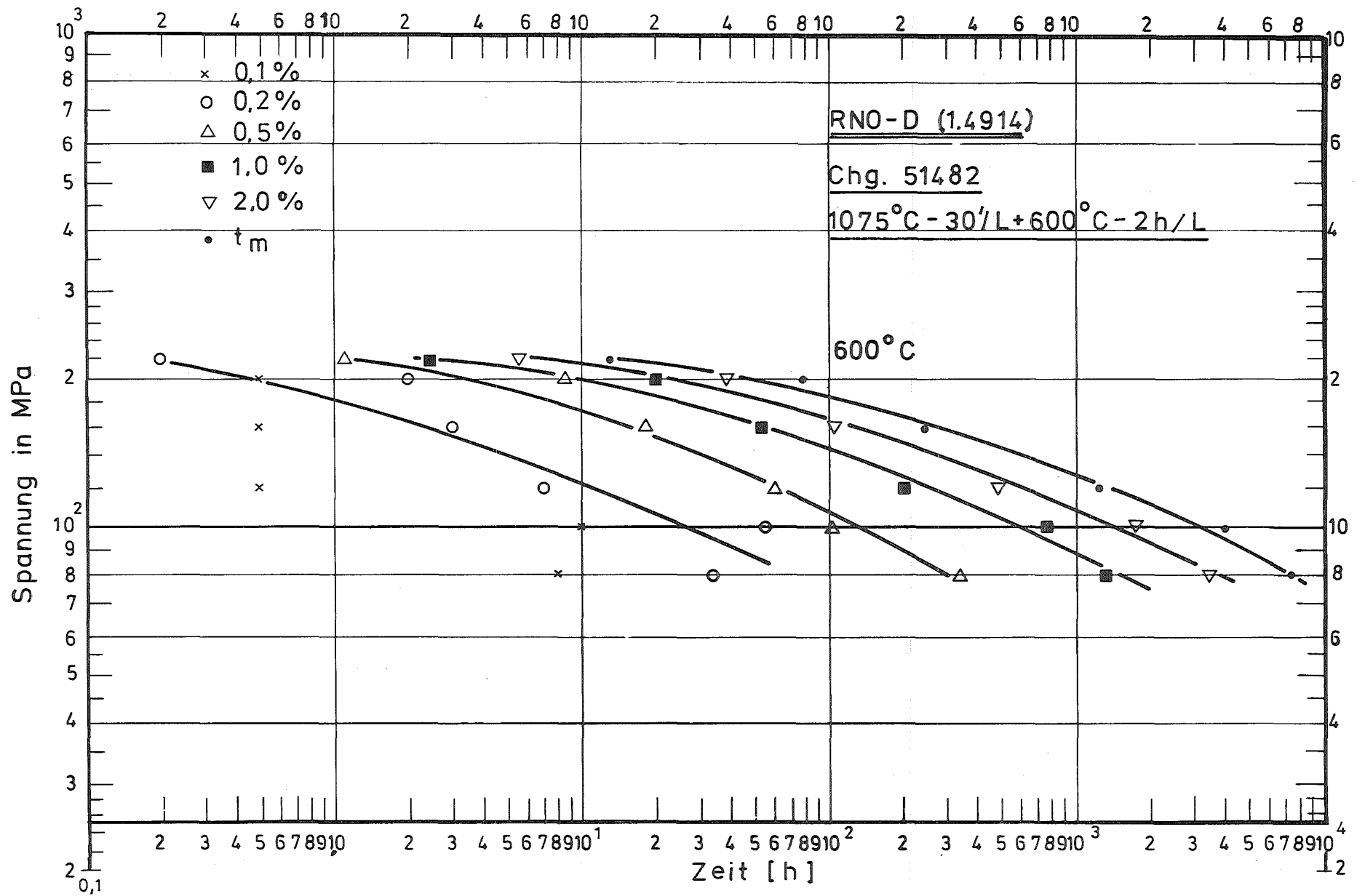


Bild 39 : Zeit - Dehngrenzen - Kurven

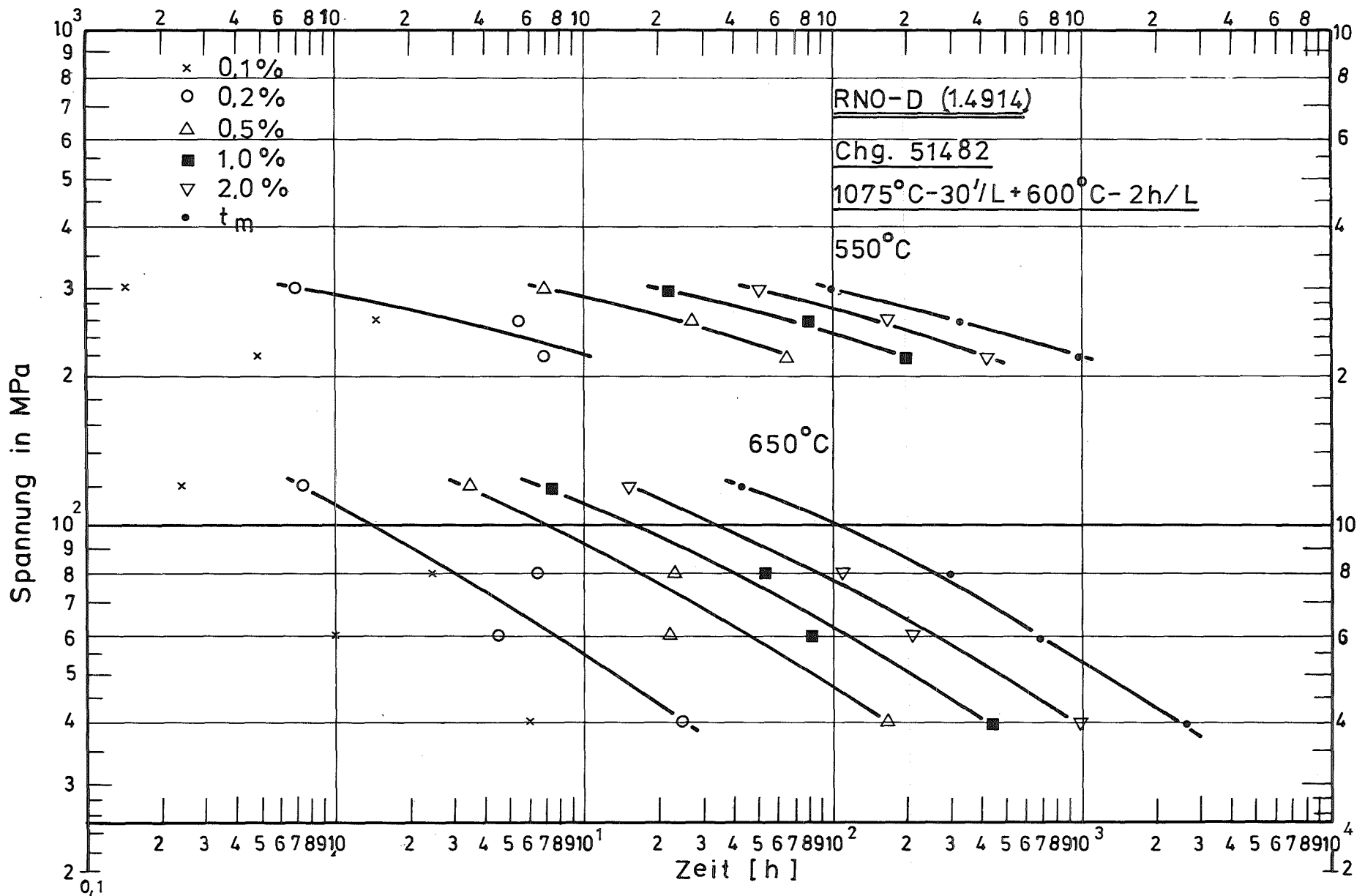


Bild 40: Zeit - Dehngrenzen - Kurven

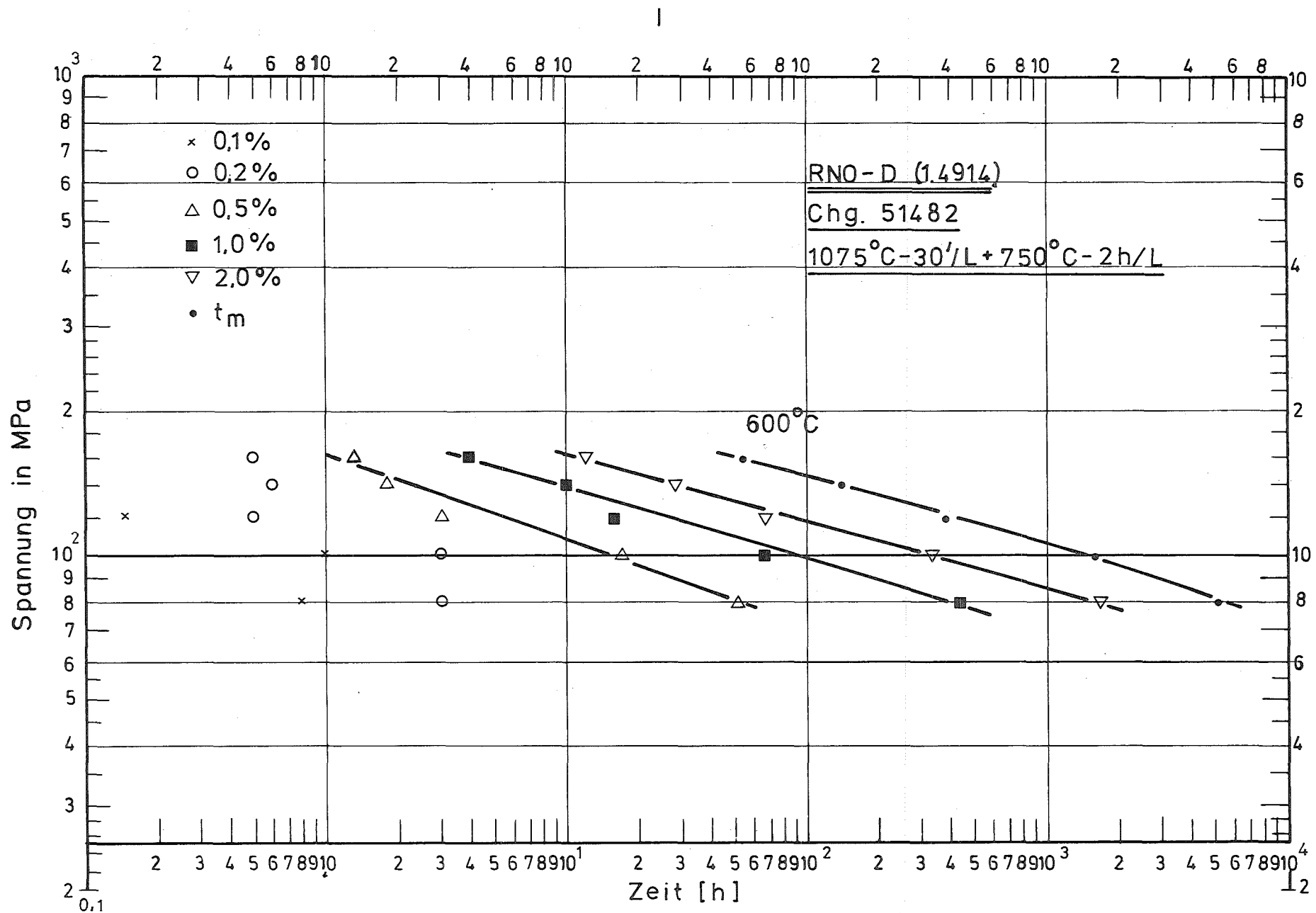


Bild 41: Zeit - Dehngrenzen - Kurven

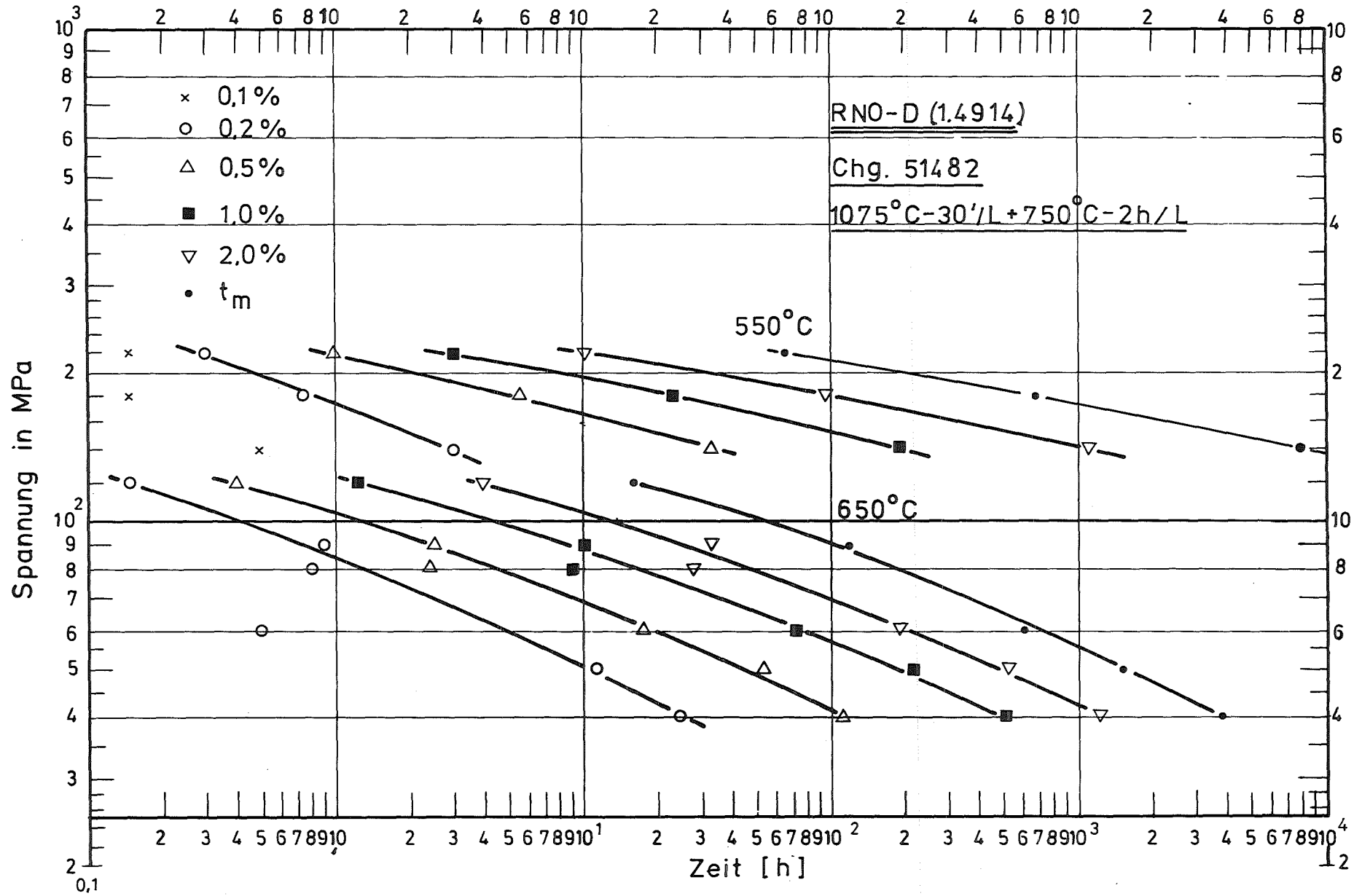


Bild 42: Zeit-Dehngrenzen - Kurven

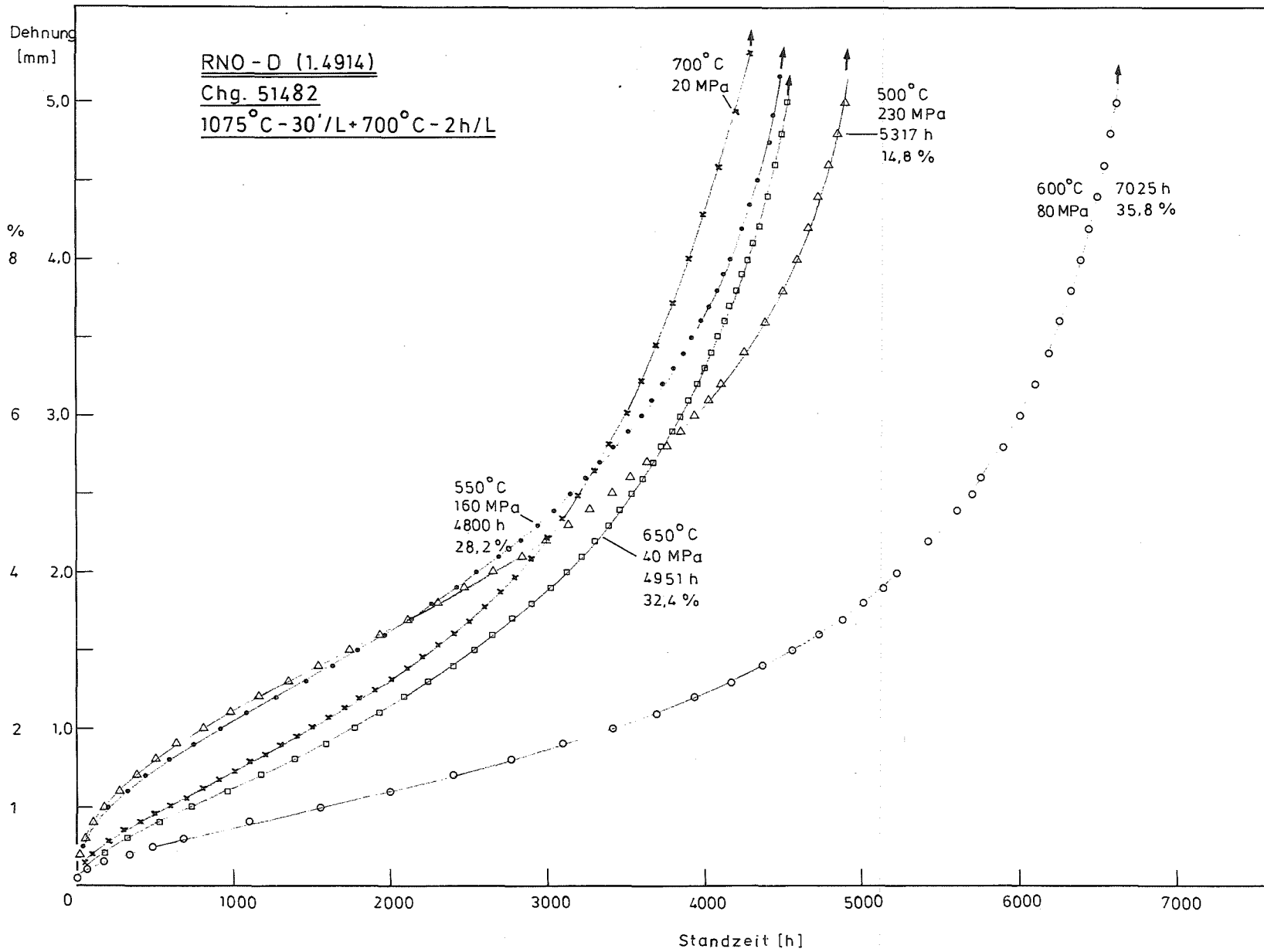


Bild 43: Kriechkurven

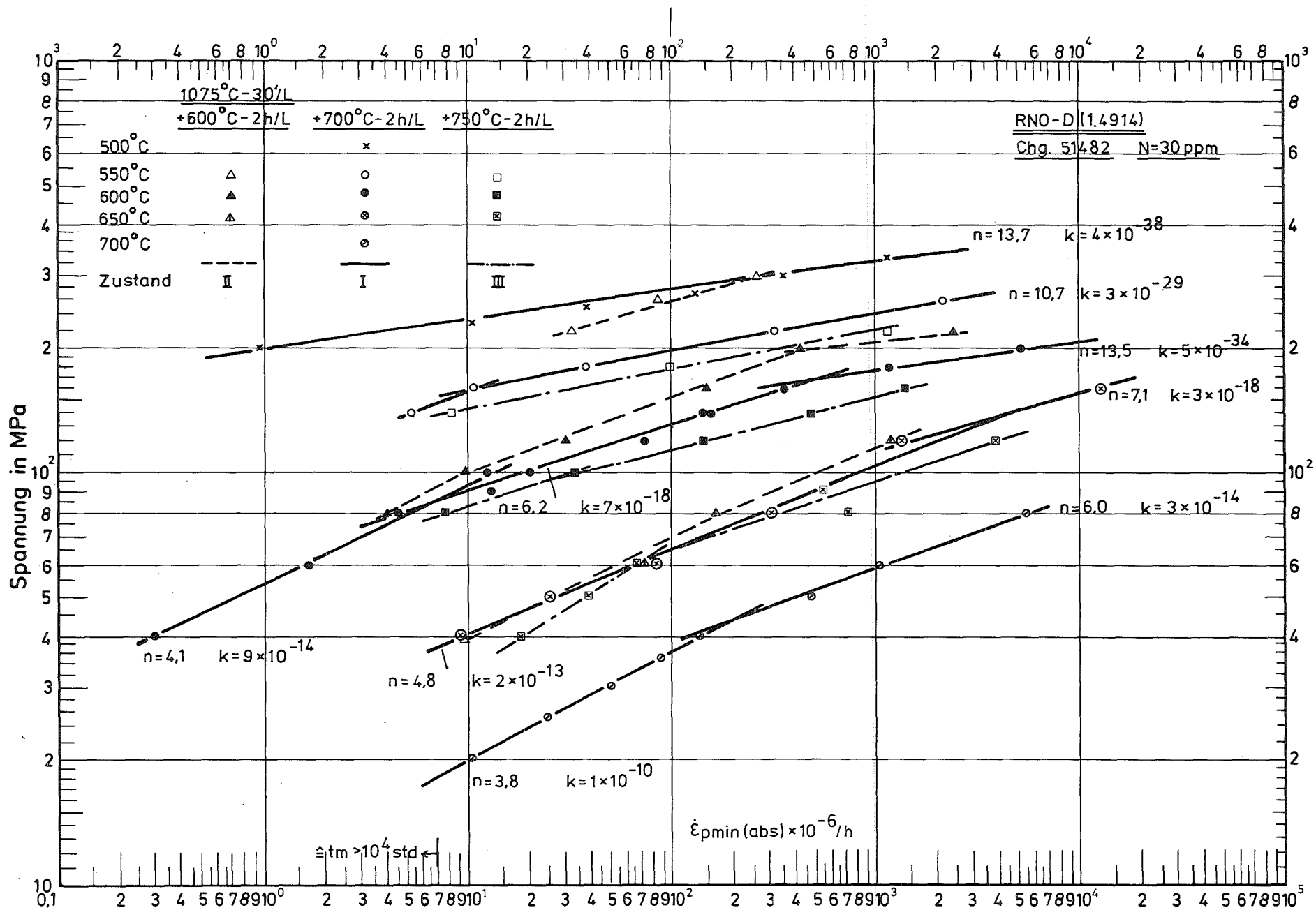


Bild 44: Minimale Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Spannung

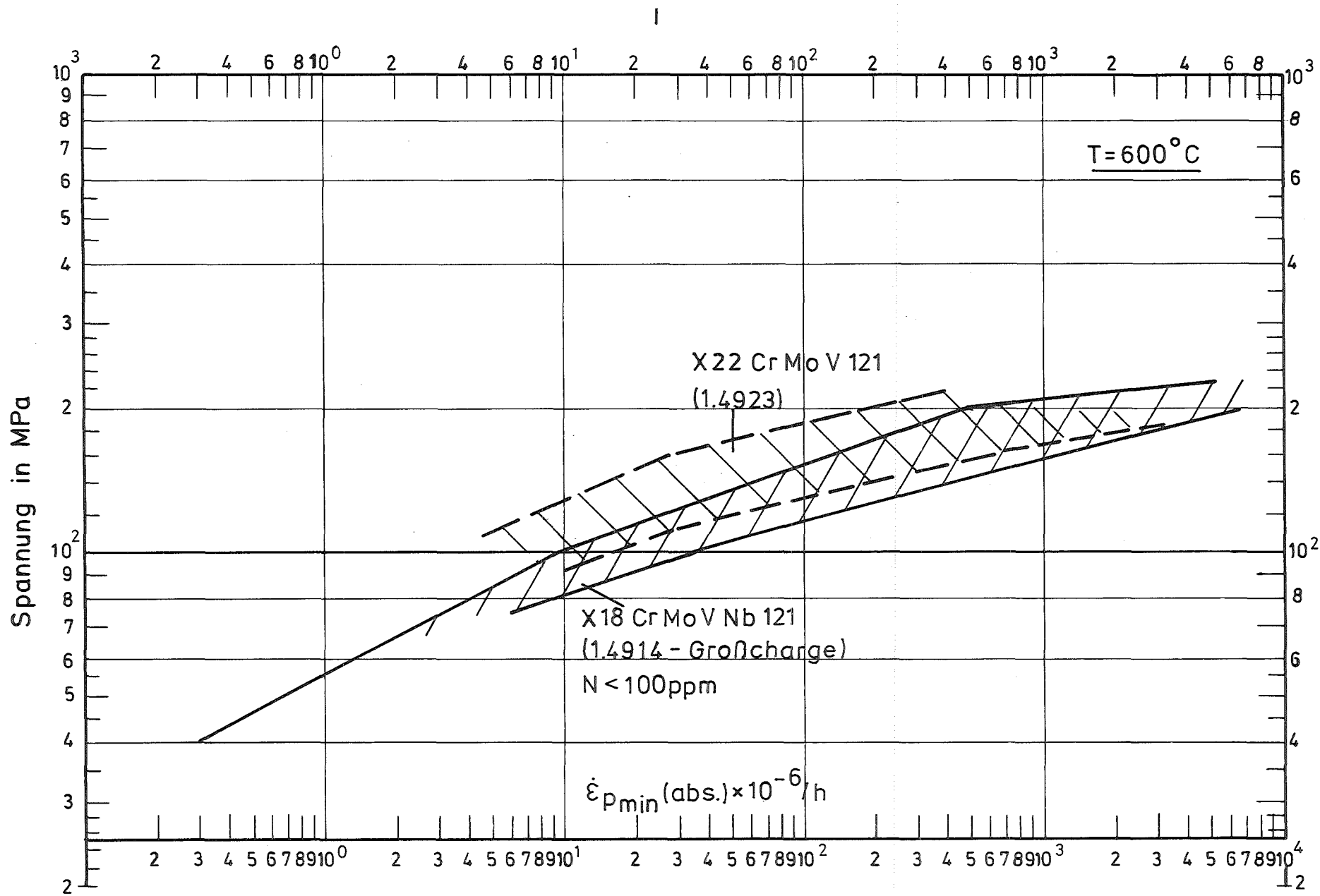


Bild 45: Kriechverhalten; Vergleich 1.4914 - 1.4923

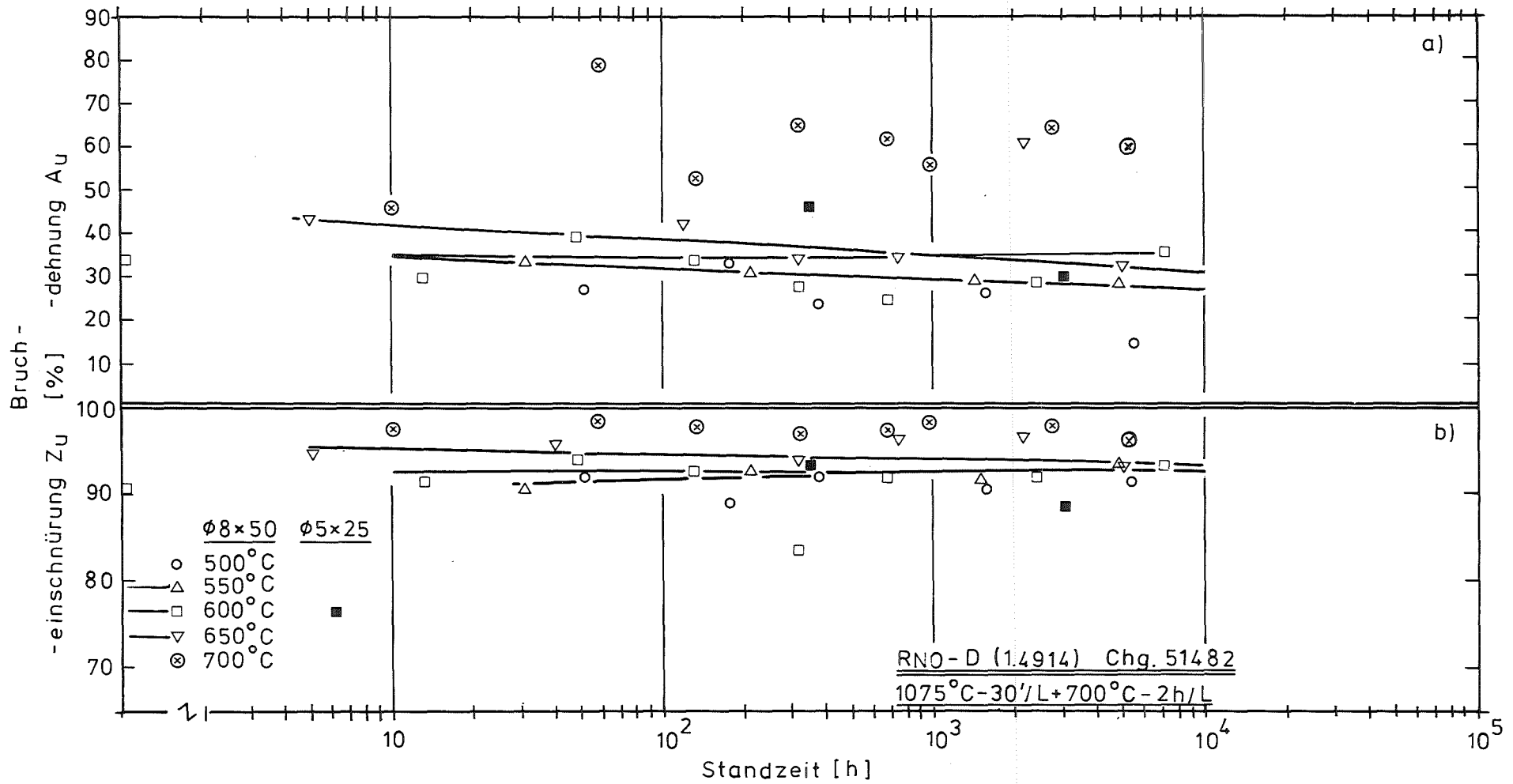


Bild 46: Bruchdehnung und -einschnürung in Abhängigkeit von der Standzeit

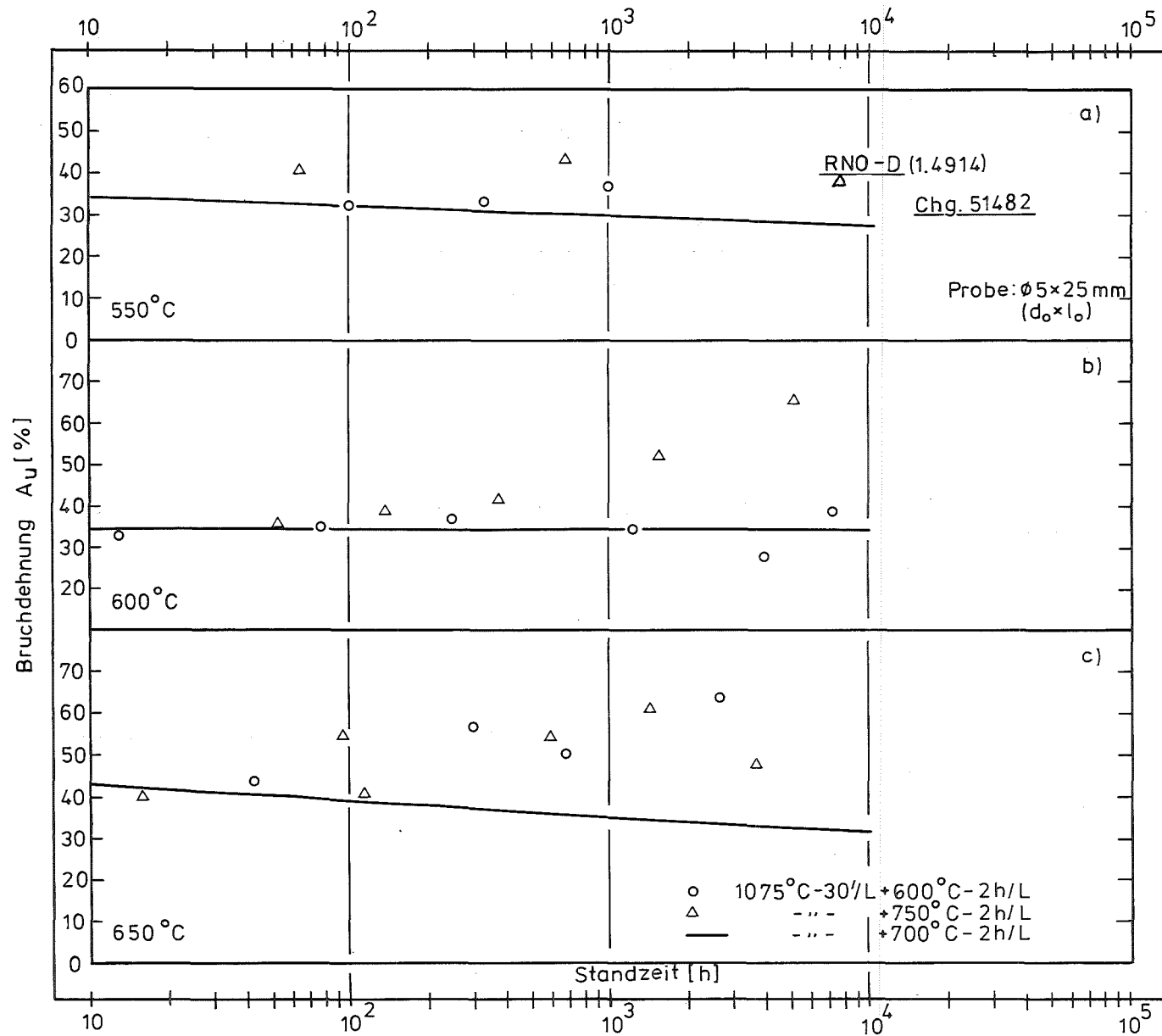


Bild 47: Einfluß des Vergütungszustandes auf die Bruchdehnung

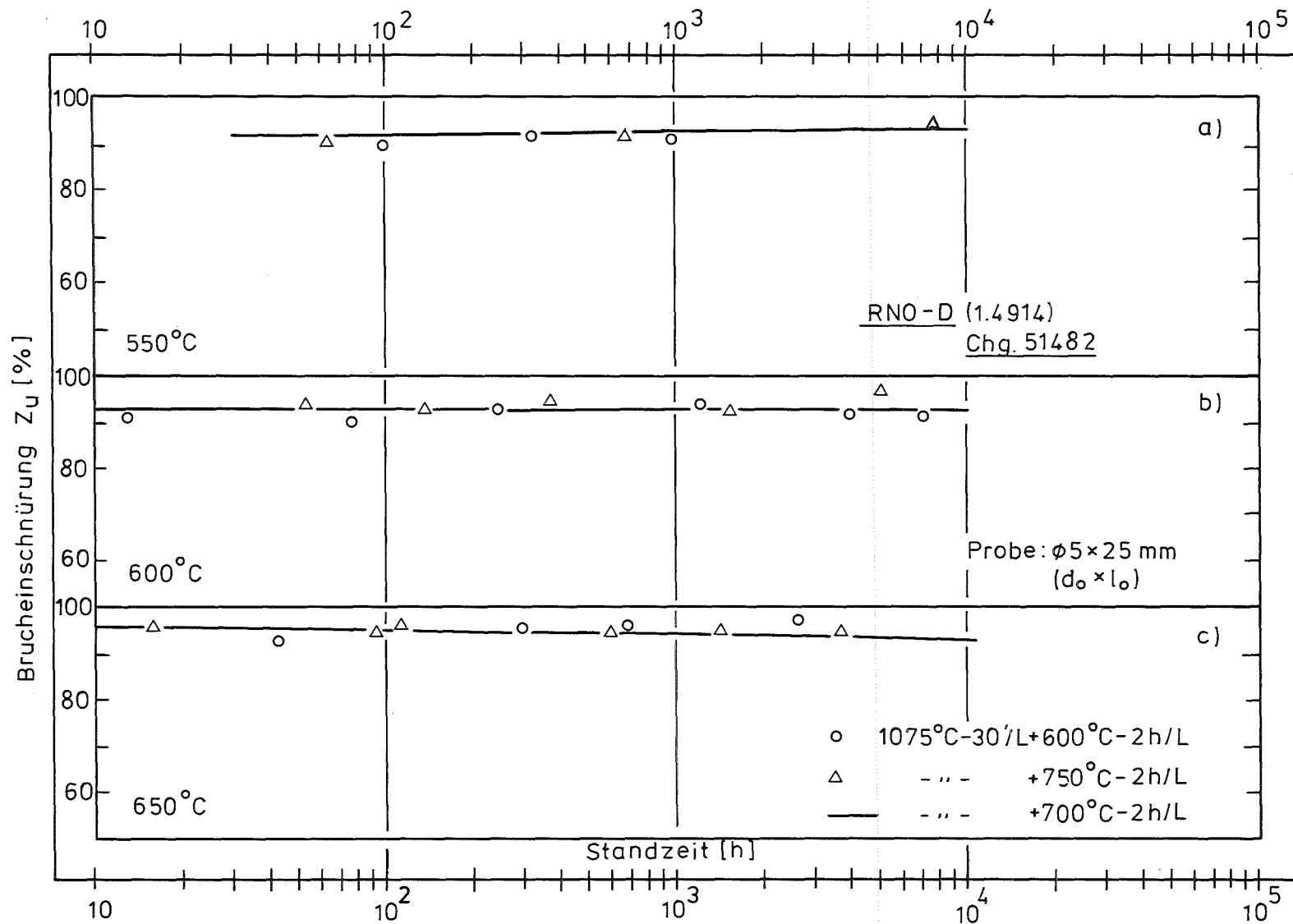
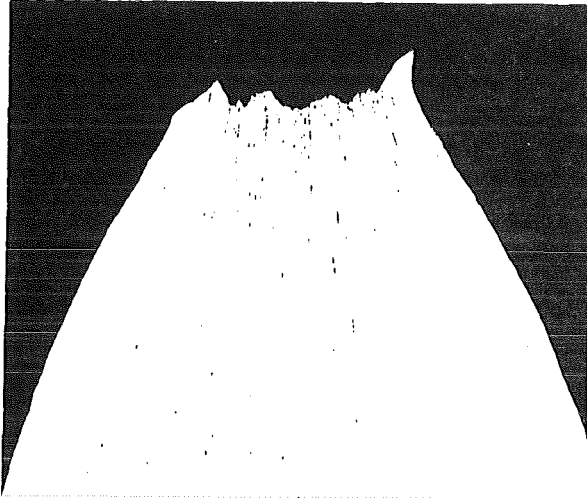


Bild 48: Einfluß des Vergütungszustandes auf die Brücheinschnürung

Zeitstandversuche

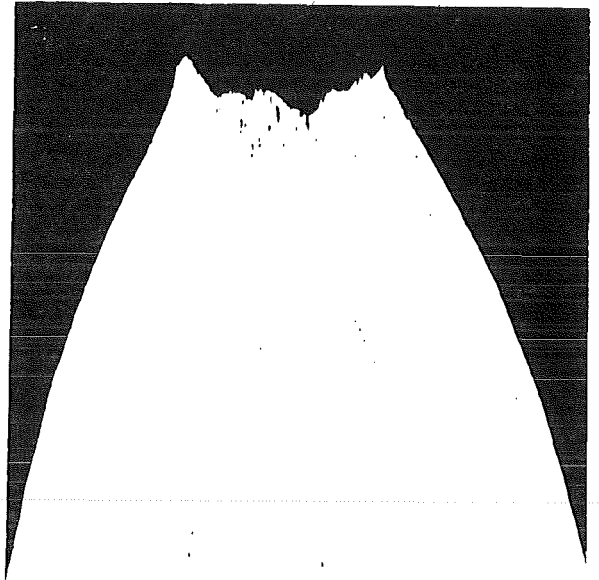
Bruchzone ungeätzt

55o° 16oMPa 48oostd



52166

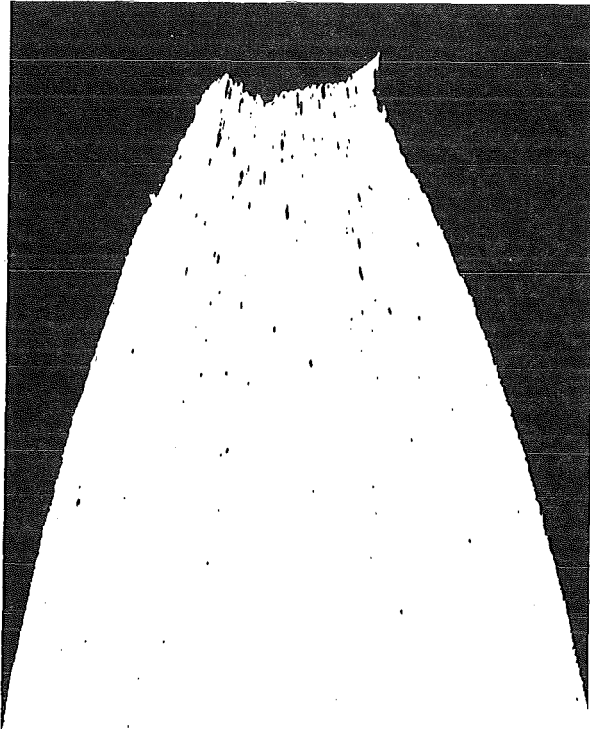
6oo° 8oMPa 7o25std



52872

1mm

65o° 4oMPa 4951std



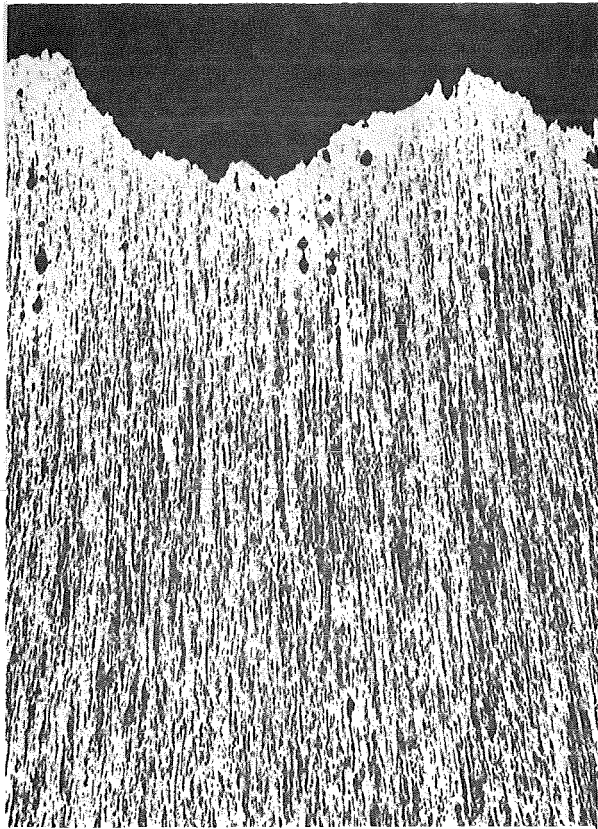
52924

x15

Zeitstandversuche

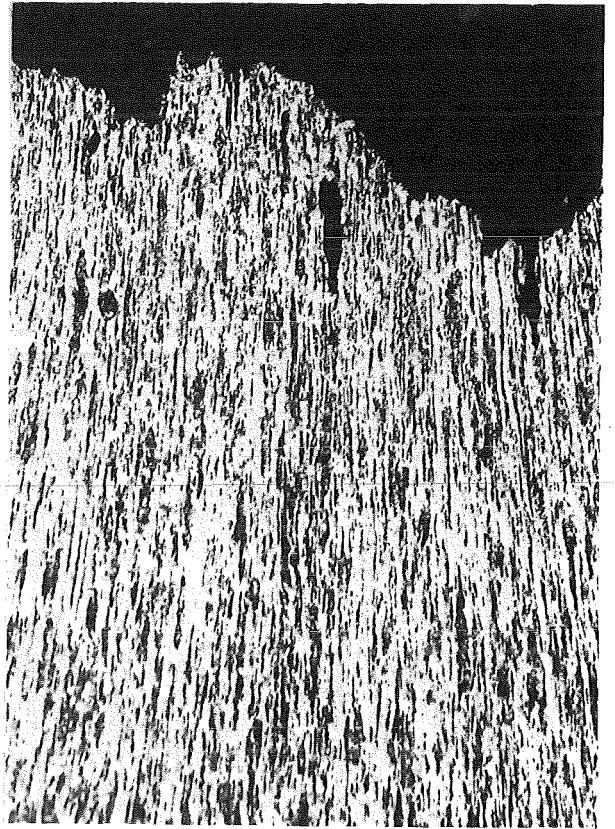
Bruchzone geätzt

550° 160MPa 4800std



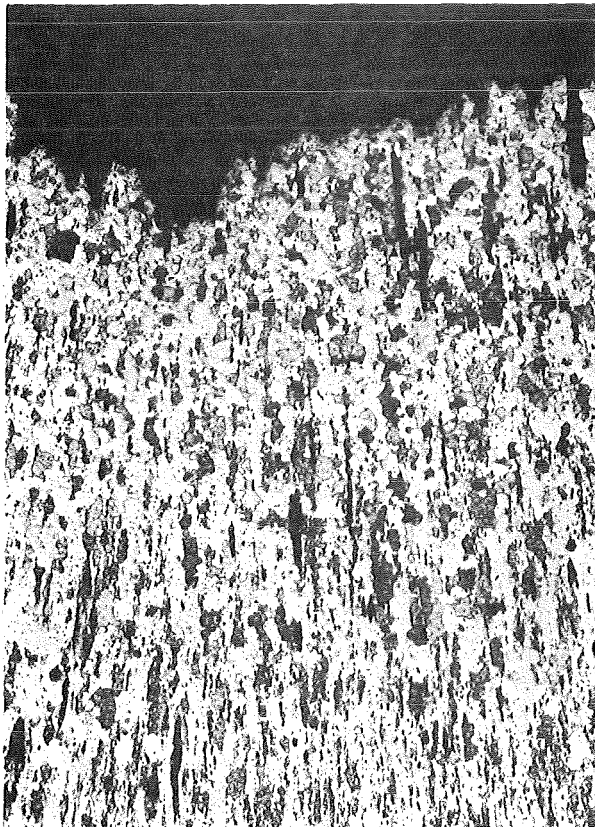
52167

600° 80MPa 7025std



52873

650° 40MPa 4951std

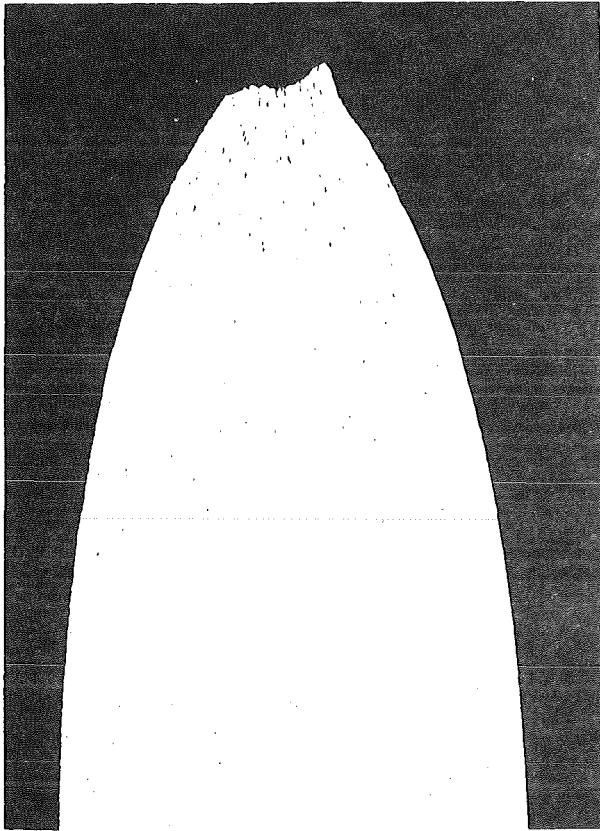


52925

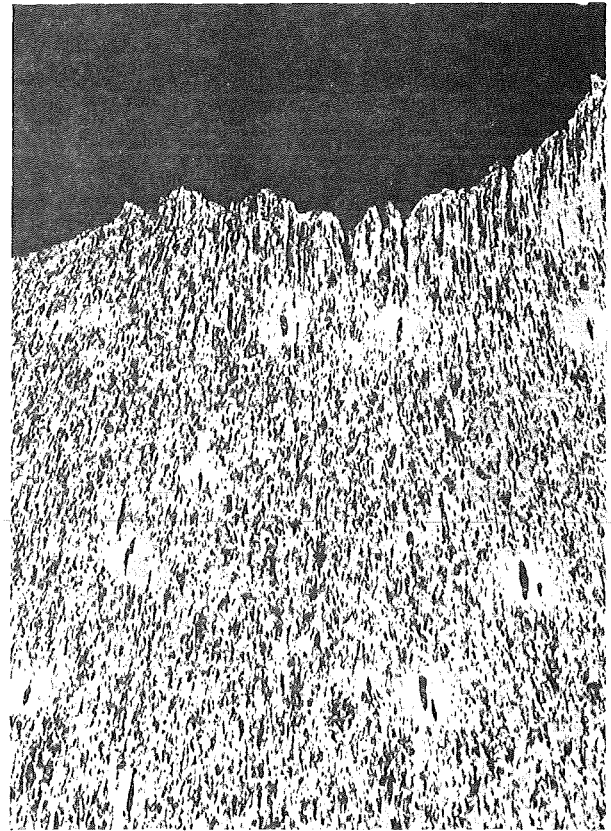
x100

1o75°30min/L+600°2std/L

600° 80MPa 7133std



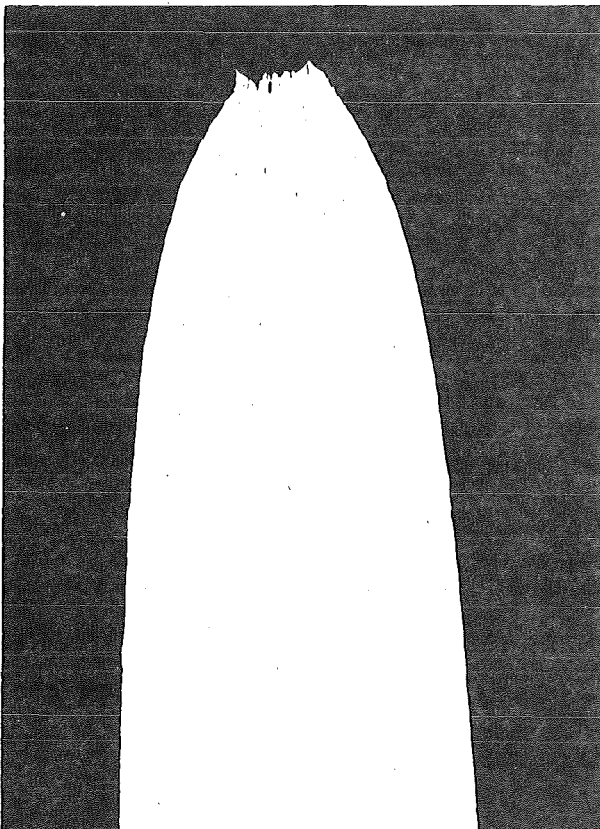
53830



53831

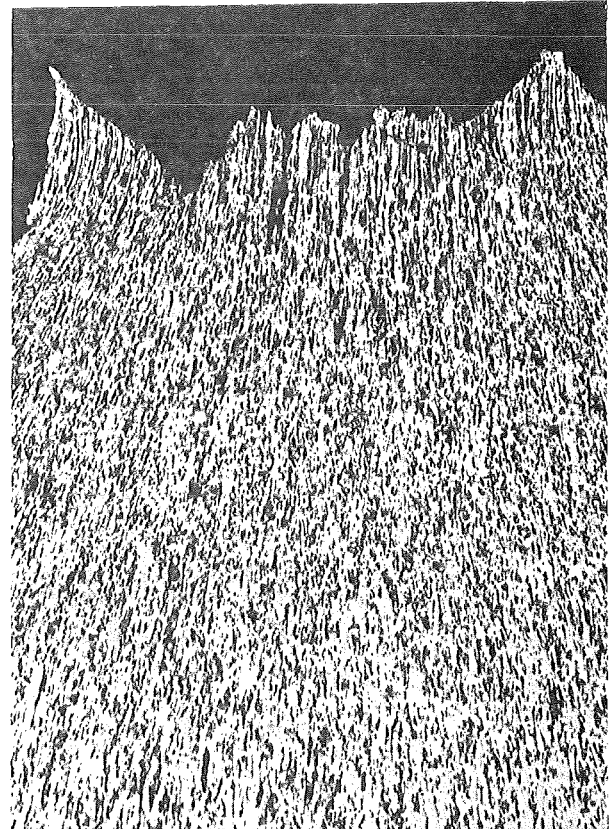
1o75°30min/L+750°2std/L

600° 80MPa 5o18std



53847

x15



53848

x100

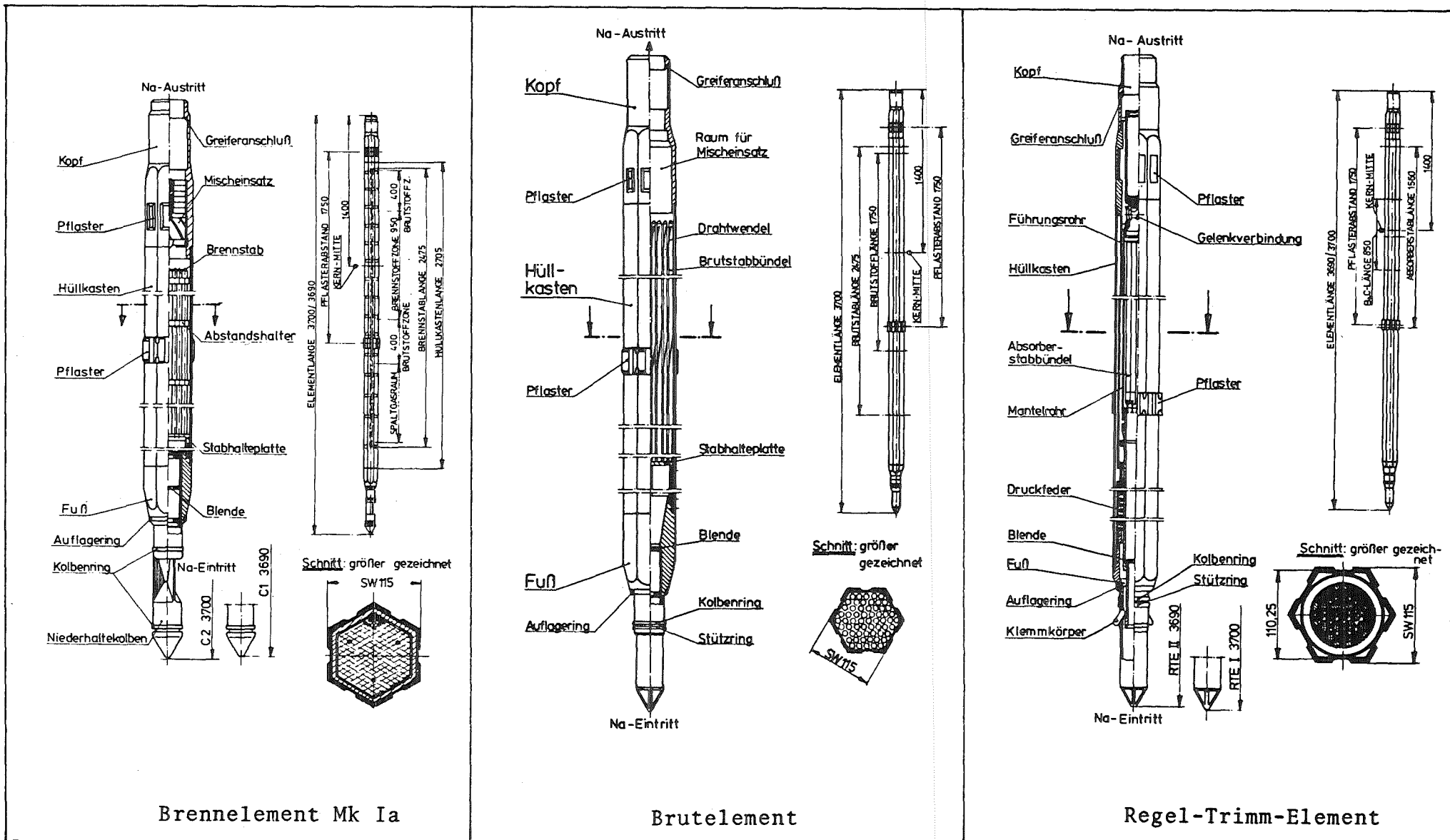
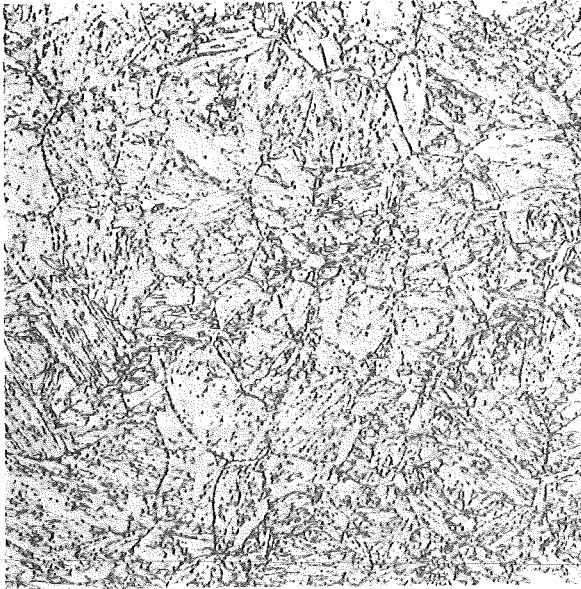


Bild 52: SB-Elemente /32/

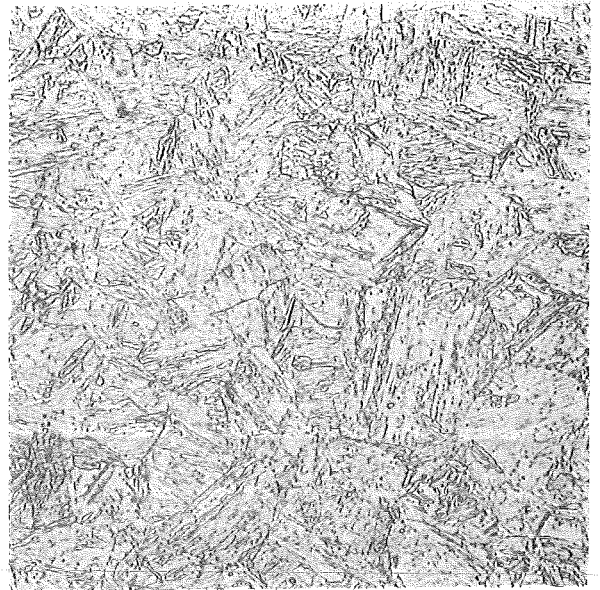
X 18 CrMoVNb 121 (1.4914)

Chg. 1o123 N=23oppm



52o14 HV=429-454

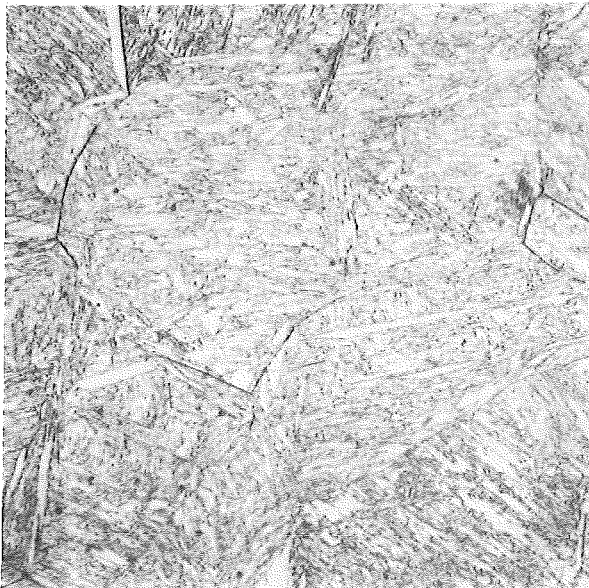
Chg. 51482 N=3oppm



51o15 422-472

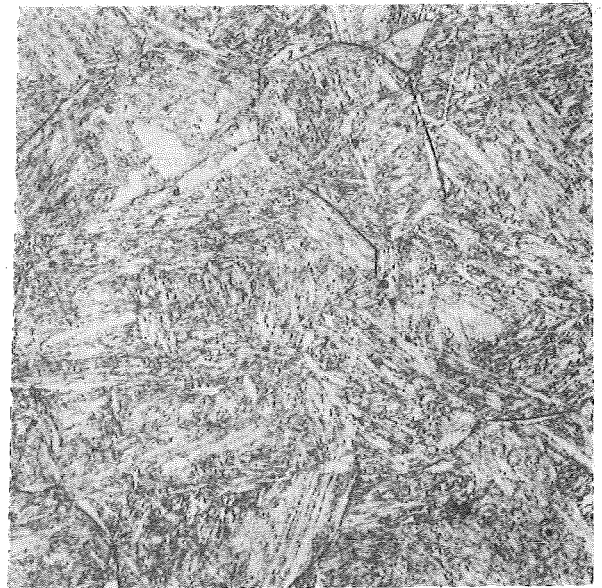
X 22 CrMoV 121 (1.4923)

Bez. D8518 N=115ppm



52869 HV=561-564

Bez. Vacc. 5-34S N=14oppm



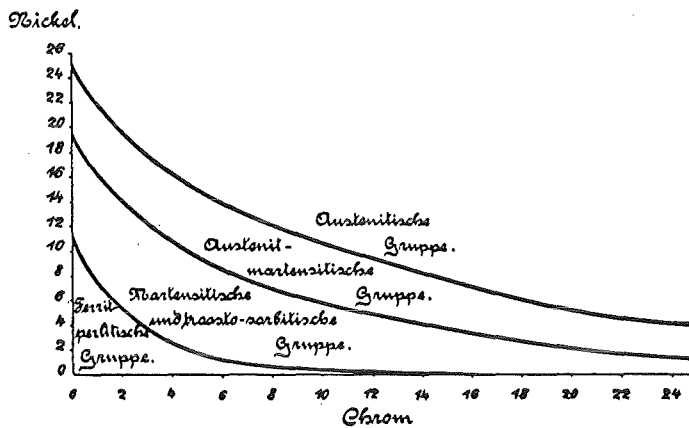
52981 575-590 x500

Stahl	Chg.	gehärtet	+600 ^o 2 ^h /L	+675 ^o 2 ^h /L	+700 ^o 2 ^h /L	+750 ^o 2 ^h /L
1.4914	1o123	HV=429-454	-	-	3o4-312	-
	11368	496	375	-	3o4-3o8	291-294
	51482	422-472	3o2-328	-	245-276	232-238
	B612	-	-	297	-	-
	B613	-	-	-	3o9	-
1.4923	D8518	561-564	37o-375	-	275-285	272-276
	5-34S	575-59o	-	-	285-287	26o-263

Anhang I

Gefügediagramm der Cr-Ni-Stähle

Das Gefügediagramm der Cr-Ni-Stähle erlaubt in gewissem Rahmen eine Voraussage, welches Gefüge sich bildet; insbesondere was den δ -Ferritgehalt angeht, in Abhängigkeit vom Cr- und Ni-Gehalt und unter Berücksichtigung weiterer Legierungselemente. Es erscheint sinnvoll, an dieser Stelle einmal auf den historischen Ablauf einzugehen, der zum heutigen Stand dieses Diagrammes führte: Die erste Darstellung erfolgte 1920 durch Strauss/Maurer im Zusammenhang mit der Entwicklung des 18/8Cr-Ni-Stahles V2A durch Krupp /1/.

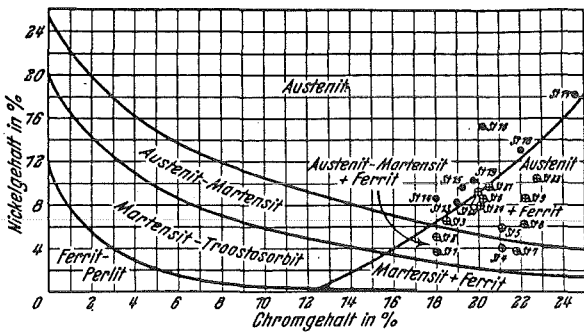


I

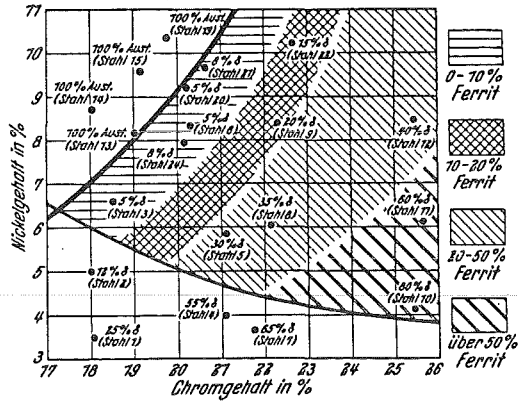
Abbild. 22. Diagramm der quaternären Chromnickelfahle.

Dieses, als Maurer-Diagramm bekannt gewordene Bild I zeigt, mit dem Cr-Gehalt als Abszisse und dem Ni-Gehalt als Ordinate, vier Gefügekategorien und bildet praktisch den linken Teil des heute bekannten Diagramms. Bei der Aufstellung des Bildes haben die Autoren auch metallografische Befunde von Guillet und Giesen /2/ berücksichtigt. Einschränkend wird allerdings damals schon gesagt: "Die Grenzlinien sind natürlich in Wirklichkeit in der angegebenen Schärfe nicht vorhanden. Auch variierte der Kohlenstoffgehalt bei unseren Stählen von 0.1 - 0.5%."

Dieses Urdiagramm wurde von Scherer-Riedrich-Hoch 1939 durch Untersuchungen an 22 Versuchslegierungen zum Studium des Kornzerfalls modifiziert /3/. Das Material der Versuchslegierungen war auf 3 mm gewalzt und von 1050 °C an Luft abgekühlt worden. Die Ergebnisse der Gefügeuntersuchungen erweiterten bzw. ergänzten das Maurer-Diagramm auf der Chromskala auf der Seite der höheren Chromgehalte.



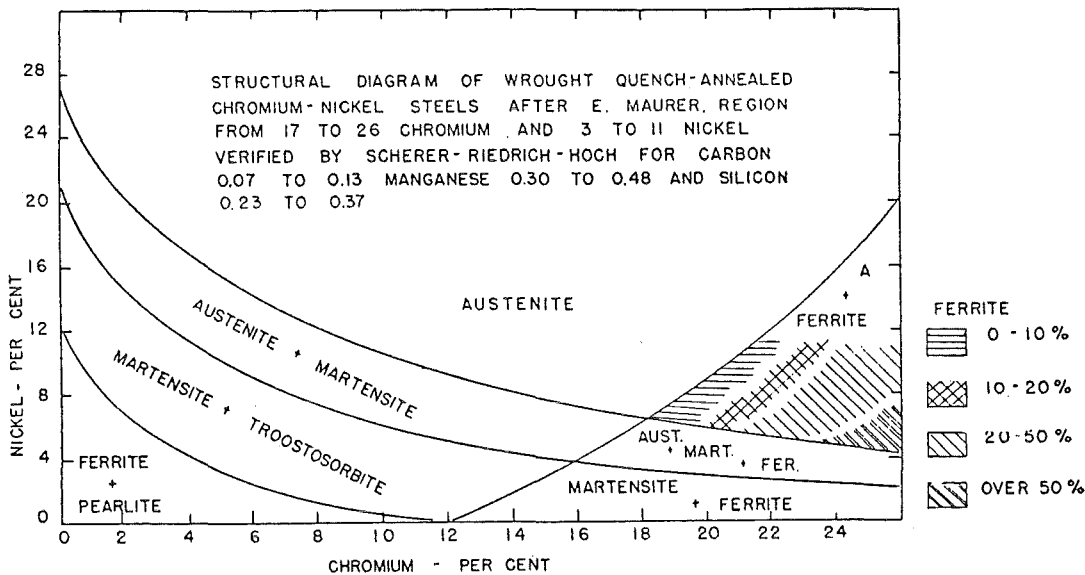
—Bild 3— Gefügeschau der Chrom-Nickel-Stähle. (Nach E. Maurer.)



—Bild 4— Gefügezusammensetzung der Chrom-Nickel-Stähle innerhalb des Austenit-Ferrit-Gebietes.

II

Dieses, oft fälschlicherweise als Schaeffler-Diagramm bezeichnete Bild, war der Ausgangspunkt für mehrere Arbeiten von A.L.Schaeffler. Aufbauend auf seiner Dissertation von 1944 /4a/ veröffentlichte er 1947 eine später vielfach zitierte Arbeit /4b/ über umfangreiche Gefügeuntersuchungen an einer größeren Anzahl von Schweißverbindungen (8 austenitische Elektroden mit 2 Basismaterialien). Ausgehend vom Diagramm II (Scherer et al.), das er originalgetreu übernahm (s. III), stellte er für die von ihm untersuchten Schweißverbindungen 11 verschiedene Gefügediagramme auf.



—FIGURE 1—

III

Dabei wurden die Gefügebefunde allerdings nicht mehr nur in Abhängigkeit von dem jeweiligen Chrom- und Nickelgehalt aufgetragen, sondern auch die Wirkung weiterer Legierungselemente berücksichtigt. Die verschiedenen Legierungselemente wurden mit entsprechenden Faktoren versehen. Unter Einbeziehung vorangegangener Arbeiten von Newell-Fleischmann, Post-Eberly, Thielemann und Campbell-Thomas schlug Schaeffler folgende Form der Cr- und Ni-Äquivalente vor:

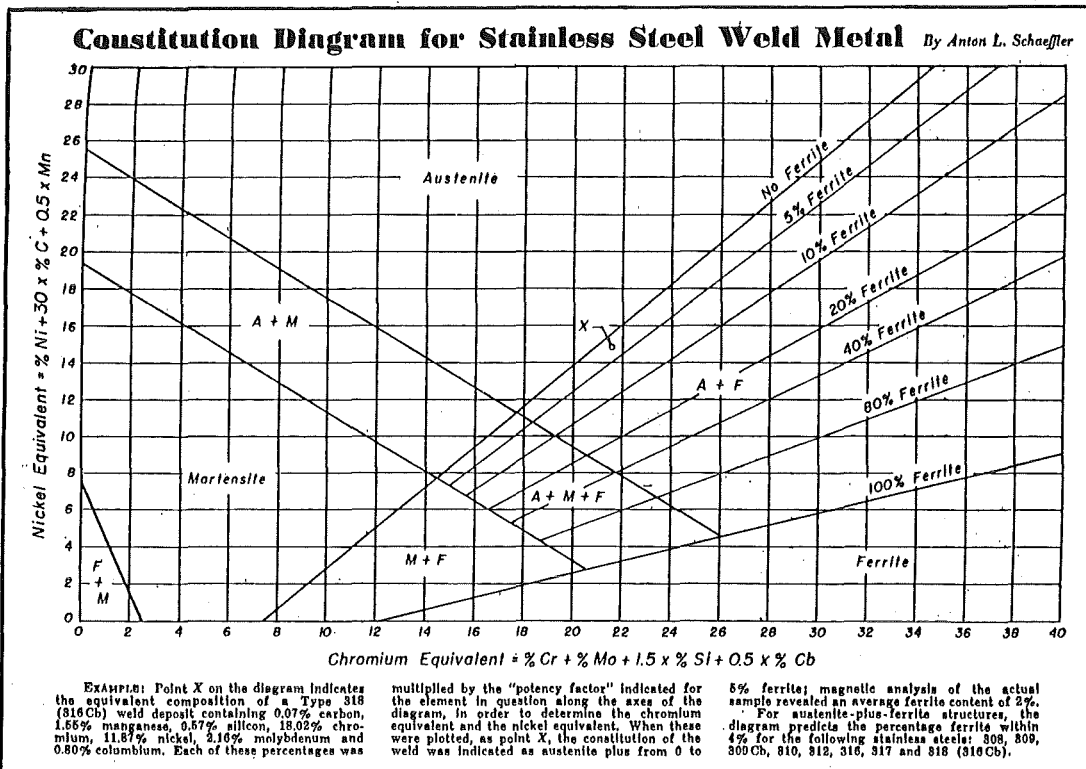
$$\text{Cr-Äquivalent} = \text{Cr} + 2.5 \text{ Si} + 1.8 \text{ Mo} + 2 \text{ Nb} \quad \underline{\text{A}}$$

$$\text{Ni-Äquivalent} = \text{Ni} + 0.5 \text{ Mn} + 30 \text{ C}$$

D.h., im neuen Cr-Ni-Gefügediagramm erscheint auf der Abszisse das Cr-Äquivalent (Ferrit-Bildner) und auf der Ordinate das Ni-Äquivalent (Austenit-Bildner). Dieses Diagramm stellte er in einer 1949 veröffentlichten Arbeit vor /4c/. Aufgrund zahlreicher zusätzlicher Untersuchungen modifizierte er in dieser Arbeit sowohl einige Gefügemultiplikatoren als auch die Gefügebereiche gegenüber seiner 1947 erschienenen Arbeit, sodaß nun folgendes Diagramm (IV) und folgende Form der Cr-Ni-Äquivalente (B) vorlagen:

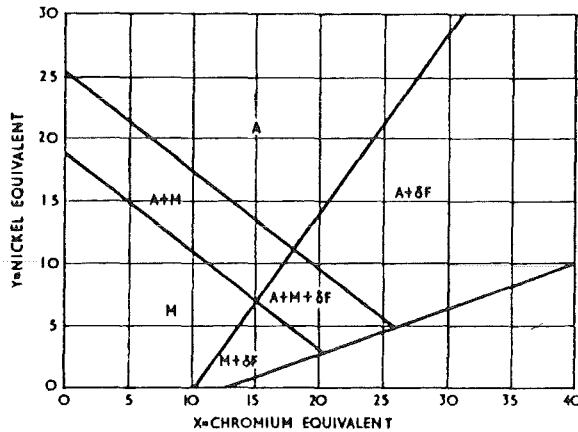
$$\text{Cr-Äquivalent} = \text{Cr} + 1.5 \text{ Si} + \text{Mo} + 0.5 \text{ Nb} \quad \underline{\text{B}}$$

$$\text{Ni-Äquivalent} = \text{Ni} + 0.5 \text{ Mn} + 30 \text{ C}$$



IV

1960 erschien eine ebenfalls oft zitierte Arbeit von H.Schneider /5/. Diese Arbeit beschreibt Untersuchungen an einem 12% Cr-Stahlguß. Ohne weitere Quellenangaben wird darin das folgende Gefügediagramm (V) gezeigt, das gegenüber dem Diagramm IV von Schaeffler lediglich eine leichte Verschiebung der Linie M/M+δF und A/A+δF zeigt, die auf der Abszisse bei 10 beginnt.



V

—FIG. 1.—Structural diagrams of chromium steel and chromium/nickel steel (chromium equivalent = Cr + 2 Si + 1.5 Mo + 0.5 Nb, and nickel equivalent = Ni + Co + 0.5 Mn + 30 C + 7.5 Nb.

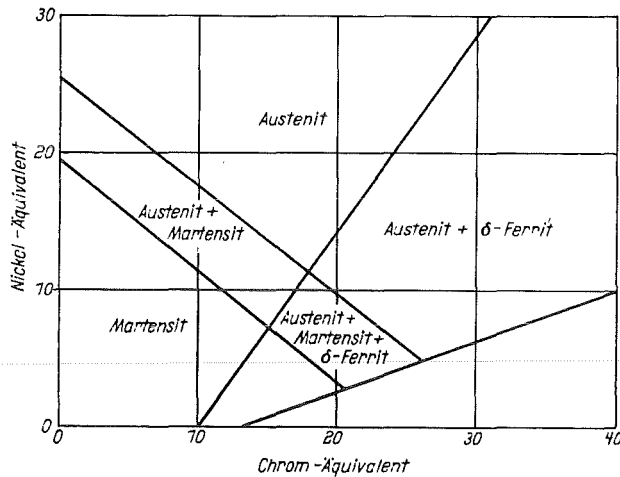
Bei den Faktoren für die einzelnen Legierungselemente fällt auf, daß Nb mit 0,5 bei Chrom und 7,5 bei Nickel steht.

Dagegen wird Schneider in der Arbeit von Briggs-Parker 1965 /6/ in bezug auf die Cr-Ni-Äquivalente wie folgt zitiert und ergänzt durch weitere Elemente anderer Autoren:

	<u>Schneider</u>	<u>andere Autoren</u>	
Cr _{Äqu.}	= Cr+2Si+1.5Mo+5V	+5.5Al+1.75Nb+1.5Ti+0.75W	<u>C</u>
Ni _{Äqu.}	= Ni+0.5Mn+30C+Co	+0.3Cu+25N	

H.Ornig wiederum behandelt in einer 1968 erschienenen Arbeit Aufbau-Anwendung und Genauigkeit des Schaeffler-Diagrammes anhand einiger Schweißverbindungen /7/. Er zitiert zwar die Arbeit /4b/, benützt aber das Diagramm aus /4c/ mit der Darstellung und den Cr-Ni-Äquivalenten nach B.

In einer Übersicht über hochwarmfeste 12%-Cr-Stähle /8/ zitiert H. Wisniowski 1969 das Diagramm von H. Schneider (VI = V) die Cr-Ni-Äquivalente allerdings in der Vollständigkeit, wie sie von Briggs-Parker /6/ aufgeführt wurden (Form C).



—Bild 2— Abgeändertes Schaeffler-Diagramm nach H. Schneider ¹³⁾

In gleicher Weise wird das Diagramm von Honeycombe /9/ in seinem Buch 1981 dargestellt mit den Cr-Ni-Äquivalenten nach (C) /6/.

Diese chronologische Darstellung zeigt die rein empirische Entwicklung des Cr-Ni-Gefügediagrammes. Für die Anwendung und Genauigkeit gilt auch weiterhin die schon von Maurer gemachte Einschränkung, die auch die anderen Autoren machen, daß die Grenzlinien in dieser Schärfe absolut nicht existieren, denn es handelt sich ja nicht um ein Gleichgewichtsdigramm. Die hauptsächlich metallographisch bestimmten Gefügezusammensetzungen werden unter bestimmten Bedingungen erhalten. So kann das Seigerungsverhalten der Elemente bei grossen Schmiedeblocken oder Gußstücken zu Ungenauigkeiten in der Vorausberechnung des δ -Ferrit-Gehaltes führen. Desweiteren steht der chemisch gebundene Anteil der verbindungs bildenden Elemente (Karbide-Nitride) nicht mehr der Äquivalentberechnung zur Verfügung. Auch ist letztlich die Bestimmung des δ -Ferrit-Gehaltes von der Methode abhängig (metallographisch, magnetische Waage).

D.h., die vorsätzliche Änderung einzelner Legierungselemente in engen Grenzen bietet keine absolute Gewähr zur Erreichung einer bestimmten Gefügezusammensetzung nach dem Diagramm bzw. δ -Ferrit-Freiheit; vielmehr ist in einer Reihe von Versuchslegierungen der Trend vorgegeben. Daher scheint es auch unerheblich, ob bei der Berechnung der Cr-Ni-Äquivalente beispielsweise Si mit dem Faktor 2 oder 1,5 gehandelt wird.

Gefügediagramm der Cr-Ni-Stähle - Historische Übersicht

Jahr	Autor	Literatur	Diagramm Abszisse-Ordinate	Cr-Ni-Äquivalent
1920	Strauss-Maurer	/1/	Cr-Ni I	-/-
1939	Scherer-Riedrich-Hoch	/3/	Cr-Ni IIa+b	-/-
1947	Schaeffler	/4b/	$\bar{A}_{Cr}-\bar{A}_{Ni}$	Cr+2,5Si+1,8Mo+2Nb Ni+0,5Mn+30C
1949	"-	/4c/	"-	Cr+1,5Si+ Mo +0,5Nb Ni+0,5Mn+30C
1960	Schneider	/5/	"-	Cr+ 2Si+1,5Mo+0,5Nb Ni+0,5Mn+30C
1965	Briggs-Parker	/6/	"-	Cr+2Si+1,5Mo+5V+5,5Al+1,75Nb+1,5Ti+0,75W Ni+0,5Mn+30C+Co+0,3Cu+25N
1968	Ornig	/7/	"-	Cr+1,5Si+Mo+0,5Nb Ni+0,5Mn+30C
1969	Wisniowski	/8/	"-	Cr..... Ni.....
1981	Honeycombe	/9/	"-	Cr..... Ni.....

Literatur

- /1/ B.Strauss, E.Maurer
"Die hochlegierten Chromnickelstähle als nichtrostende Stähle"
Kruppsche Monatshefte 1. Jhrg., August 1920, S. 129-146
- /2/ Guillet: Rev. Met. 1906, S. 462
Giesen: Carnegie Scholarship Memoirs, 1909, S. 15
- /3/ Scherer, Riedrich, Hoch
"Einfluß eines Gehaltes an Ferrit in austenitischen Cr-Ni-Stählen auf den Kornzerfall"
Archiv für das Eisenhüttenwesen 13 (1939), S. 53-57

- /4a/ A.L.Schaeffler
"The Investigation of Microstructures of Single Bead
Cr-Ni-Austenitic Weld Deposits on SAE 4340 + V-Stock"
M.S.-Thesis, Univ. of Wisconsin, June 1944
- /4b/ "Selection of Austenitic Electrodes for Welding Dissi-
milar Metals"
Welding Research Supplement, Welding Journal 26 (1947)
S. 601s-620s
- /4c/ "Constitution Diagram for Stainless Steel Weld Metal"
Metal Progress, 1949, Vol. 56, S. 680 A,B
- /5/ H.Schneider
"Investment Casting of High-hot-strength 12-per-cent.
Chrome Steel"
Foundry Trade Journal, May 1960, S. 562-566
- /6/ J.Z.Briggs, T.D.Parker
"The Super 12% Cr-Steels"
Climax Molybdenum Companie, 1965, S. 6/7
- /7/ H.Ohrnig
"Das Schaeffler-Diagramm, Aufbau-Anwendung-Genauigkeit"
Zeitschrift für Schweißtechnik 10/1968, S. 307-317
- /8/ H.Wisniowski
"Hochwarmfeste 12% Cr-Stähle"
DEW-Technische Berichte, 9. Band, 1969, Heft 2, S. 117-133
- /9/ R.W.K.Honeycombe
"Steels-Microstructure and Properties"
Edward Arnold 1981

Anhang II

Rechnerische Bestimmung des Ms-Punktes und der Ac-Punkte

Für die Wärmebehandlung von Bau- und Werkzeugstählen ist die genaue Kenntnis der α - γ -Umwandlungspunkte Ac1 und Ac3 und die Martensitbildungstemperatur Ms von ganz entscheidender Bedeutung. Die experimentelle Bestimmung erfolgt im Dilatometerversuch. Im Laufe der Zeit sind viele Ansätze gemacht worden, die Umwandlungspunkte anhand der chemischen Zusammensetzung auf rechnerischem Wege zu bestimmen. /1-12/ Bei ausreichender Genauigkeit besteht die Möglichkeit, bei Analysenschwankungen oder Legierungsmodifikationen die Änderung der Ac- und des Ms-Punktes abzuschätzen und die Bereiche für die experimentelle Bestimmung einzugrenzen. Für niedriglegierte Stähle ergibt sich eine Genauigkeit für den Ms-Punkt von $\pm 30^{\circ}\text{C}$ zwischen gemessenen und gerechneten Werten. Für Ac1 und Ac3 beträgt die Streuung $\pm 15^{\circ}\text{C}$ bzw. $\pm 20^{\circ}\text{C}$.

Inwieweit die in der Literatur angegebenen Formeln für umwandlungsfähige 12 % Cr-Stähle anwendbar sind, wurde für die beiden 1.4914- Chargen 51482 und 10045 überprüft. Aus dem Dilatometerversuch ergab sich der Ms-Punkt zu 365°C (Chg. 51482) bzw. 295°C (Chg. 10045). Aus der Tabelle geht hervor, daß lediglich die von Brandis /1/ vorgeschlagene Formel und die von Andrews /2/ angegebene Formel (a) den Ms-Punkt für die Charge 10045 ausreichend gut abschätzen. Die entscheidende Chargenmodifikation bei 51482 kommt jedoch nicht zum Ausdruck, nämlich die Absenkung des N-Gehaltes von ≥ 200 ppm auf 30 ppm, die u.a. eine starke Erhöhung des Ms-Punktes zur Folge hat. Die Formeln der übrigen Autoren /3-11/ ergeben, trotz z.T. bemerkenswertem Aufwand, bei Anwendung bei 12 % Cr-Stählen, indiskutable Ergebnisse. In gleicher Weise ist der Unterschied zwischen gemessenen und gerechneten Werten für den Umwandlungsbeginn Ac1_b sehr groß /1,2,12/. Für die Arbeiten an den 12 % Cr-Stählen heißt das, daß die Ms-Punkte und die Ac-Punkte bei jeder neuen Charge dilatometrisch neu bestimmt werden sollten, insbesondere, wenn Unterschiede in Legierungselementen vorliegen, die durch die Formeln von Brandis /1/ und Andrews /2a/ nicht erfaßt sind.

Literatur

- /1/ H. Brandis
"Rechnerische Bestimmung der Umwandlungstemperaturen von
niedriglegierten Stählen"
TEW-Technische Berichte Band 1 - 1975 - Heft 1
- /2/ W. Andrews
"Empirical formulae for the calculation of some trans-
formation temperatures"
Journal of the Iron and Steel Institute Vol. 203 - Jan. 1965
Part 1
- /3/ K.J. Irvine, D.J. Grove, F.B. Pickering
"The physical metallurgy of 12 % Cr-steels"
JISI 195 (1960) 386/405
- /4/ W. Steven, A.G. Haynes
"The temperature of formation of martensite and bainite
in low-alloy steels"
Journal of the Iron and Steel Institute, Vol. 183 - Aug. 1956
- /5/ Jaffe, Hollomon
"Hardenability and quench cracking"
Trans. Amer. Inst. of Mining Met. Eng., Vol. 167 (1946) S.617-626
- /6/ Rowland, Lyle
Trans. Amer. Soc. Metals, Vol. 37 - 1946 - S. 22/47
- /7/ Grange, Stewart
"The temperature range of martensite formation"
Trans. Amer. Soc. Metals, Vol. 167 - 1946 - S. 467/490
- /8/ A.E. Nehrenberg
Trans. Amer. Inst. of Mining Met. Eng., Vol. 167 - 1946 - S.494/498

- /9/ P. Payson, C.H. Savage
Trans. Amer. Soc. Metals, Vol. 33 - 1944 - S. 261/275
- /10/ L.A. Carapella
Metal Progress, Vol. 46 - 1944 - S. 108
- /11/ G.H. Eichelmann, F.C. Hull
"The effect of composition on the temperature of spontaneous transformation of austenite to martensite in 18-8 type stainless steel"
Trans. Amer. Soc. Metals, Vol. 45 - 1953 - S. 77/104
- /12/ R.A. Grange
Metal Progress, April 1961, S. 73/75

Rechnerische Bestimmung des Ms- und Ac1-Punktes im Vergleich zur experimentellen Bestimmung

bei den Chg. 51482 und 10045 des Werkstoffes X18CrMoVNB121 (1.4914)

Autor	Lit.		C	Mn	Mo	Cr	Ni		Chg. 51482 Ms=365°C	10045 295°C		
Brandis	/1/	°C	548	-440x	-26x	-9x	-11x	-14x	-14Si +2V	322°C	317°C	
Andrews	/2/	°C	539	-423	-30.4	-7.5	-12.1	-17.7	a) linear formula	304°C	301°C	
Andrews	/2/	°C	512	-453		-9.5	+15	-16.9	b) product formula	454°C	457°C	
				+217(C) ²		-71.5(C)(Mn)		-67.6(C)(Cr)				
Irvine, Growe, Pickering	/3/	°C	561	-474	-33	-21	-17	-17	-11Si -11W	255°C	243°C	
Steven	/4/	°C	561	-474	-33	-21	-17	-17		258°C	248°C	
Haynes		°F	1042	-853	-60	-38	-30	-30		262°C	251°C	
Jaffe Hollomon	/5/	°C	550	-350	-40	-10	-20	-17	-30Al -5W -15Co -35V -10Cu	227°C	220°C	
Rowland Lyle	/6/	°F	930	-600	-60	-20	-50	-30	-20Si -20W	107°C	91°C	
Grange Stewart	/7/	°F	1000	-650	-70	-50	-70	-35		13.5°C	-12.1°C	
Nehrenberg	/8/	°F	930	-540	-60	-20	-40	-30	-20Si	171°C	159°C	
Payson Savage	/9/	°F	930	-570	-60	-20	-50	-30	-20Si -20W	110°C	93°C	
Carapella	/10/	°F	925x	{(1-0.620C)(1-0.092Mn)(1-0.029Mo)(1-0.070Cr)(1-0.045Ni)						88°C	69°C	
				{(1-0.033Si)(1-0.018W)(1+0.120Co)								
Eichelmann Hull	/11/	°F	75x	(14.6-Cr)+110(8.9-Ni)+60(1.33-Mn)+50(0.47-Si)+3000(0.068-[C+N])							473°C	421°C
										exp. 785°C	815°C	
Brandis	/1/	°C	Ac1=739-22C-7Mn+13Mo+14Cr-13Ni+2Si+20V							880°C	897°C	
			Ac3=902-255C-11Mn+13Mo-5Cr-20Ni+19Si+55V							-	-	
Andrews	/2/	°C	Ac1=723-10.7Mn-16.9Ni+29.1Si+16.9Cr+290As+6.38W							892°C	911°C	
Grange	/12/	°C	Ac1=723-13.9Mn-14.4Ni+22.2Si+23.3Cr							956°C	981°C	