

KfK 4121
August 1986

**Untersuchungen zum Einfluß des
Stickstoff- und Niobgehaltes auf
die Zugfestigkeitseigenschaften
und das Zeitstandverhalten des
Stahles X2CrNi Mo 1814**

Abschlußbericht

M. Schirra, B. Ritter
Institut für Material- und Festkörperforschung
R. R. Solano, S. Barroso, M. de las Rivas
Junta de Energia Nuclear (JEN)

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Kernforschungszentrum Karlsruhe
Institut für Material- und Festkörperforschung

KfK 4121

Untersuchungen zum Einfluß des Stickstoff- und Niobgehaltes
auf die Zugfestigkeitseigenschaften und das Zeitstandverhalten
des Stahles X2CrNi Mo 1814

Abschlußbericht

M.Schirra - B.Ritter
R.R.Solano^{x)} - S.Barroso^{x)} - M. de las Rivas^{x)}

Diese Arbeit wurde im Rahmen der Zusammenarbeit
auf dem Gebiet der friedlichen Nutzung der Kern-
energie zwischen dem Kernforschungszentrum
Karlsruhe (KfK) und der Junta de Energia Nuclear (JEN)
durchgeführt.

^{x)} Junta de Energia Nuclear, Madrid/Spanien
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluß des Stickstoffgehaltes an zwei Schmelzen mit 0,04% und 0,14% bzw. 0,018 und 0,18% auf das Kurzzeit- und Langzeitfestigkeitsverhalten eines unstabilisierten und Nb-stabilisierten 18/14 CrNi-Stahles im Temperaturbereich bis 800 °C untersucht.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß durch die Erhöhung des Stickstoffgehaltes Streckgrenze und Zugfestigkeit leicht erhöht werden und die Bruchdehnung abnimmt, dagegen die Gleichmaßdehnung nicht nennenswert beeinflußt wird. Die Zeitstandfestigkeitswerte werden ebenfalls verbessert, dagegen ist ein eindeutiger Einfluß auf die Duktilitätswerte im Zeitstandversuch nicht erkennbar.

Die Versuchsergebnisse werden mit den Angaben in der Literatur verglichen, die den Einfluß des Stickstoffgehaltes bei Stählen mit 15-18% Cr, 6-20% Ni, 0-10% Mn und 0-2% Mo behandeln.

Abstract

Investigations on the influence of Nitrogen and Niobium on the tensile and creep-rupture behaviour of an austenitic 18/14 CrNi-steel (Final report)

The effect of the content of nitrogen (0,04% and 0,14%, resp. 0,018% and 0,18%) on the tensile and creep-rupture properties of an unstabilized and a Nb-stabilized 18/14 CrNi-steel has been studied at temperatures of up to 800° C.

The results show that a higher nitrogen content slightly increases the yield and ultimate tensile strength and decreases the total elongation, whereas the uniform elongation is left unchanged as compared to the values of the steel having the lower nitrogen content. The rupture time is also increased by the higher N -content, while the creep ductility remains nearly unchanged.

The present results are compared to published data on the influence of the content of nitrogen for steels containing 15 - 18% Cr, 6 - 20% Ni, 0 - 10% Mn and 0 - 2% Mo.

Resumen

Investigaciones a la influencia del nitrógeno y niobio sobre el comportamiento bajo tracción y fluencia lenta del acero X2CrNiMo1814 (Informe-final)

En este trabajo se investigó la influencia del nitrógeno sobre el comportamiento bajo tracción y fluencia lenta de dos lotes de acero 18/14CrNi no estabilizados, con 0,04% y 0,14% de nitrógeno respectivamente, y de dos lotes del mismo acero estabilizados al niobio con 0,018% y 0,18% de nitrógeno respectivamente.

Los resultados muestran que un aumento en el contenido de nitrógeno mejora la resistencia a la tracción y el límite convencional del 0,2%. El alargamiento total se reduce un poco con el contenido de nitrógeno pero el alargamiento uniforme no resulta influido prácticamente. Los valores de tiempo de rotura y velocidad mínima de deformación resultan mejorados manteniéndose los valores de ductilidad.

Los resultados de esta investigación se comparan con los existentes en la literatura para aceros de 15-18% Cr, 6-20% Ni, 0-10% Mn, 0-2% Mo.

Gliederung

		<u>Seite</u>
1.	Einleitung	1
2.	Versuchsmaterial	2
3.	Versuchsdurchführung	3
4.	Versuchsergebnisse	3
4.1	Zugversuche	3
4.2	Zeitstandversuche	4
4.2.1	Zeitstandfestigkeit u. Zeit-Dehngrenzen	4
4.2.2	Kriechverhalten	6
4.2.3	Duktilitätskennwerte	6
4.3	Mikroskopische Nachuntersuchungen	7
4.4	Härtemessungen	9
5.	Diskussion	9
6.	Literatur	15

Verzeichnis der Abbildungen

Bild	1	Ausgangsgefüge Charge A+B		
"	2	Anlieferzustand	"	C+D
"	3	Ausgangsgefüge	"	C+D
"	4	Zugversuchsergebnisse		
"	5	Zeitstandfestigkeitskurven Charge A+B		
"	6	"	"	C+D
"	7	Zeitstandhauptkurven	"	A-D
"	8	Zeit-Dehngrenzen-Kurven		
"	9	Min. Kriechgeschwindigkeit → Spannung		
"	10	Duktilitätskennwerte → Standzeit Chg. A+B		
"	11	"	→	" " C+D
"	12	Metallografie der Bruchflächen Chg. A		
"	13	REM	"	" A
"	14	Metallografie	"	" B
"	15	REM	"	" B
"	16	"	"	" B
"	17	"	"	" B
"	18	"	"	" C
"	19	"	"	" C
"	20	"	"	" D
"	21	"	"	" D
"	22	Metallografie-Probenköpfe	"	A
"	23	"	"	B
"	24	"	"	B
"	25	Härte → Standzeit	"	A+B
"	26	Zugfestigkeitseigenschaften (Literatur)		
"	27	Zeitstandfestigkeitseigenschaften (Literatur)		
"	28	"	"	"

1. Einleitung

Im Rahmen der deutsch-spanischen Zusammenarbeit im Bereich der metallischen Werkstoffe wurden gemeinsame Untersuchungen zum Zugfestigkeits- und Zeitstandverhalten u.a. am Stahl X2CrNiMo 1814 vereinbart und durchgeführt /1/. Dieser Stahl wird im konventionellen Kraftwerks- und Anlagenbau für den Hochtemperatureinsatz verwendet /2,3/. Im nuklearen Bereich wurde dieser Stahltyp z.B. für den Bau des Gehäuses der LCT-Spule in TOSKA verwendet /4/; also für einen Einsatz im Tieftemperaturbereich im Rahmen der Fusionsforschung.

Die Entwicklung warmfester und korrosionsbeständiger austenitischer Stähle, speziell für den Kraftwerksbau, hat in Deutschland zu Nb-stabilisierten Stählen geführt /5, 6/. Gegenüber den unstabilisierten Stählen (z.B. AISI-Norm) weisen sie höhere Streckgrenze, gute Zeitstandfestigkeit und bessere Beständigkeit gegen interkristalline Korrosion auf. Um in etwa gleiche Festigkeitseigenschaften wie bei den stabilisierten Stählen zu gewährleisten, wurden im Ausland Cr-Ni und Cr-Ni-Mo-Stähle mit max. 0,03% Kohlenstoff geringe Mengen an Stickstoff zugegeben, was z.B. in den USA zu den Stählen AISI 304 LN und 316 LN führte. Die festigkeitssteigernde Wirkung von Stickstoff bei austenitischen Stählen war in Deutschland schon früher bekannt /7/, jedoch erfolgte diese Entwicklung in den 40er Jahren unter dem Gesichtspunkt, schwierig zu beschaffende Legierungsstoffe (z.B. Ni) einzusparen; und im Ausland mit dem Ziel, bei den unstabilisierten CrNi-Stählen die gleichen Festigkeitseigenschaften zu erreichen wie bei den stabilisierten Stählen /8, 9, 10/. Bedingt durch die immer höheren Anforderungen, speziell im chemischen Apparatebau, erfolgte auch hier bei einigen unstabilisierten CrNi- und Cr-Ni-Mo-Stählen ein Zulegieren mit Stickstoff zur Steigerung der Festigkeitswerte, ohne daß sonstige Gebrauchseigenschaften in nennenswertem Maße ungünstig beeinflusst werden /2, 11/. Stickstoff erweist sich günstig als Legierungselement, weil er, auf Zwischengitterplätzen eingebaut, matrixverfestigend wirkt; im Gegensatz zu anderen Cr-Ni-Legierungen, bei denen eine Festigkeitssteigerung z.B. durch Titan und Aluminium über die Ausscheidung der intermetallischen Phase $Ni_3(AlTi)$ eine Aushärtung erfolgt. Entwicklungen in dieser Richtung bleiben aus Kostengründen und wegen Verarbeitungsschwierigkeiten (Schweißen) auf spezielle Anwendungsgebiete beschränkt.

Gerade die optimale Kombination von Festigkeit und Tieftemperaturzähigkeit wird durch das Zulegieren von Stickstoff bei niedrigen C-Gehalten erreicht /12/. Allerdings weisen auch derartig höherfeste austenitische Stähle das typische Spannungs-Dehnungsverhalten ohne ausgeprägte Streckgrenze mit verhältnismäßig niedriger Fließ- bzw. Elastizitätsgrenze auf, mit den entsprechenden Konsequenzen für Auslegung und Konstruktion. Dies trifft nicht nur für Belastungen bei hohen Temperaturen, sondern auch bei Raumtemperatur zu /13/.

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluß von je 2 unterschiedlichen Stickstoffgehalten an zwei unstabilisierten und zwei Nb-stabilisierten Chargen des 18/14CrNi-Stahles 1.4435 unter Berücksichtigung des C- und B-Gehaltes beschrieben. Im Temperaturbereich 550 - 800 °C wurden sowohl Zug- als auch Zeitstandversuche durchgeführt. Auf die wichtigsten Ergebnisse der gesichteten Literaturbeiträge wird im Rahmen der Diskussion näher eingegangen.

Eine Kurzfassung wurde im Rahmen der CENIM-Konferenz präsentiert /14/.

2. Versuchsmaterial

Bei dem Versuchsmaterial handelt es sich um kommerzielle Schmelzen der Stahlwerke Südwestfalen, deren chemische Zusammensetzung in Tabelle I aufgeführt ist. Bei der Bewertung des Einflusses von N und/bzw. Nb dürfen die nicht unbeträchtlichen Unterschiede bei den Elementen C-Ni-Mo-B-Co nicht vernachlässigt werden, die z.T. zwar innerhalb der Richtanalyse liegen, z.T. nicht spezifiziert sind und bei kommerziellen Schmelzen toleriert werden müssen.

Die Zugabe von 0,34 bzw. 0,33% Nb zur Stabilisierung (Schmelze C+D) entspricht den gültigen Vorschriften ($Nb = 10 \times C$), jedoch nur unter Außerachtlassung des N-Gehaltes. Berücksichtigt man den N-Gehalt ($Nb = 10 \times (C+N)$) so ist die Schmelze C als leicht unterstabilisiert und die Schmelze D als stark unterstabilisiert anzusehen /15, 16/.

Von den Nb-freien Chargen A+B lag \emptyset 14 mm Stangenmaterial vor, das auf einer Rundhämmermaschine auf \emptyset 10 mm verformt, bei 825 °C 20 std. homogenisiert und anschließend bei 1060 °C 1 std./Wasser lösungsgeglüht wurde. Wie aus Bild 1

hervorgeht, weist die Charge B mit dem höheren N-Gehalt ein etwas feineres Korn mit niedrigerer Matrixhärte auf. Für die Zug- und Zeitstandversuche wurden Gewindekopfproben der Abmessung $\emptyset 5 \times 25$ mm ($d_0 \times L_0$) gefertigt und verwendet.

Für die zweite Versuchsserie mit den Chargen C+D lag $\emptyset 12$ mm Stangenmaterial mit sehr unterschiedlichem Gefüge vor (Bild 2), das ebenfalls bei 825°C 20 std. homogenisiert und wegen des Nb-Gehaltes bei 1100°C 1 std./Wasser lö- sungsgeglüht wurde /16, 17, 18/. Bild 3 zeigt für die N-reichere Schmelze nur ein geringfügig feineres Korn, jedoch eine deutlich höhere Matrixhärte. Für diese Versuchsserie wurden Gewindekopfproben der Abmessung $\emptyset 8 \times 50$ mm ($d_0 \times L_0$) gefertigt.

3. Versuchsdurchführung

Die Zugversuche wurden auf einer elektronischen 5 t-Spindelmaschine mit me- chanischem Antrieb gefahren. Die Aufzeichnung und Vergrößerung der Zerreiβdia- gramme ergibt sich aus Querhauptbewegung und Papiervorschub. Die Verformungs- geschwindigkeit betrug 1%/min.

Die Zeitstandversuche wurden in Einprobenprüfständen in Normalatmosphäre und z.T. bei 750°C und 800°C im Vakuum durchgeführt. Die Lastaufbringung er- folgt über einen Hebelarm (1:15) durch Gewichtsplatten. 3-Zonen-Öfen mit PID- Reglern und 3 Pt/Rh-Pt-Thermoelementen über der Probenlänge gewährleisten eine homogene Temperaturverteilung und eine Schwankung während der Versuchsdauer nicht größer als $\pm 0,5\%$. Der Kriechverlauf wird durch an der Probe befestigte induktive Wegaufnehmer erfaßt und kontinuierlich registriert.

4. Versuchsergebnisse

4.1 Zugversuche

Im Bereich 650 bis 750°C bzw. 800°C wurden die Zugfestigkeitseigenschaften der vier Legierungen bestimmt. Im Bild 4 sind in vier Teildiagrammen die Kenn- werte vergleichend dargestellt. Die Zugfestigkeitswerte (Teilbild a) werden

durch die Erhöhung des N-Gehaltes um 0,1% (Charge A, B) um 10 - 15% erhöht. Bei den Nb-stabilisierten Chargen C+D bewirkt die Erhöhung des N-Gehaltes um 0,16% eine Festigkeitssteigerung um 15 - 20%. In dieser Größenordnung liegt auch die Wirkung des Nb-Gehaltes, wenn man die Zugfestigkeitswerte der Chargen A+C bzw. B+D miteinander vergleicht. Erhöhter N-Gehalt und Nb-Stabilisierung ergeben um 25 - 30% höhere Zugfestigkeitswerte (Vergleich Charge A+D).

Die Streckgrenzenwerte (Bild 4b) sind, wie bei austenitischen Stählen dieses Typs üblich, ziemlich prüftemperaturunabhängig. Jedoch ist der prozentuale Unterschied als Ergebnis der geänderten N- und Nb-Gehalte fast in gleicher Weise erkennbar. Die Bruchdehnung A wird bei den Nb-freien Chargen durch die Erhöhung des N-Gehaltes erniedrigt, die Gleichmaßdehnung A_{GL} jedoch geringfügig erhöht (Teilbild c). Bei den Nb-haltigen Chargen ist die Gleichmaßdehnung ebenfalls um etwa 10% höher. Aus den Werten der Bruchdehnung ist keine eindeutige Aussage zu machen. Die Brucheinschnürung Z (Teilbild d) ist zumindest bis 750 °C bei erhöhtem N-Gehalt niedriger und die Nb-haltigen Chargen zeigen geringere Brucheinschnürungswerte als die Nb-freien Chargen.

Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Werten, die von Jesper und Wesseling /2, 3/ publiziert wurden. Versuche dieser Autoren an 18/14 CrNi-Stählen im Temperaturbereich RT bis 700 °C ergaben, daß bei Zugabe von 0,19% Stickstoff sowohl die Zugfestigkeit als auch die 0,2%-Dehngrenze durchweg um 20% erhöht werden.

4.2 Zeitstandversuche

4.2.1 Zeitstandfestigkeit und Zeit-Dehngrenzen

Die erste Versuchsreihe mit den zwei Nb-freien Chargen A+B sollte das Zeitstandfestigkeits- und Kriechverhalten im oberen Temperaturbereich von 650 °C - 800 °C erfassen. Die zweite Versuchsreihe mit den beiden Nb-haltigen Chargen umfaßte den T-Bereich 550 - 750 °C, um im Rahmen eines separaten Nachuntersuchungsprogramms den Transport des interstitiell gelösten N-Anteils während der Langzeitexposition bei SNR-relevanten Temperaturen zu erfassen.

Im Bild 5 sind die Standzeiten der Nb-freien Chargen in Abhängigkeit von der Versuchsspannung aufgetragen. Bei 650 °C ist bis 10^3 std. und bei 700 °C bis 10^4 std. durch die Erhöhung des N-Gehaltes um 0,1% eine Verbesserung des Zeitstandfestigkeitsverhaltens zu beobachten. Ferner ist die Wirkung der N-Zugabe bei steigender Prüftemperatur ausgeprägter, wie der Vergleich der 750 °C-ZS-Kurven ergibt. Dies ist auf die Bildung von Cr_2 -Ausscheidungen zurückzuführen. Diese Ausscheidungen bilden sich nach Freißmuth /19/ relativ rasch bei Glühungen ≥ 800 °C, jedoch bei angelegter Zugspannung auch schon ab 650 °C. Das relativ günstige Verhalten der N-freien Charge dürfte aber auch auf die höheren Gehalte an B, Mo, Ni, Co zurückzuführen sein.

Innerhalb der zweiten Versuchsreihe ist aus Bild 6 der Einfluß eines um den Faktor 10 unterschiedlichen N-Gehaltes bei zwei Nb-haltigen Chargen erkennbar. Bei 550 °C Prüftemperatur wirkt sich der höhere N-Gehalt nur bis 3×10^3 std. positiv aus, oberhalb 10^4 std. sind die erreichten Standzeiten sogar niedriger. Bei 650 °C und 700 °C werden über dem gesamten untersuchten Standzeitbereich höhere Zeitstandfestigkeitswerte gefunden. D.h., neben den zuvor erwähnten Cr_2 -Ausscheidungen kommt nun noch die Wirkung von Niobkarbiden bzw. Niobkarbonitriden hinzu, die nach dem Lösungsglühen vorliegen /16/. Bei der Bewertung des Verlaufs der ZS-Kurven bei 550 °C und $t \cdot 10^4$ std. muß auch bei diesen beiden Chargen auf die Unterschiede im B- und Mo-Gehalt zugunsten der Charge mit niedrigem N-Gehalt hingewiesen werden.

Eine vergleichende Betrachtung zum Einfluß des Nb-Gehaltes bei niedrigem und hohem N-Gehalt erfolgt im Bild 7. In der Form des Larson-Miller-Parameters /20/, der Prüftemperatur und Standzeit verknüpft und mit dessen Hilfe sich auch in begrenztem Rahmen extrapolieren läßt, sind im oberen Teilbild die Zeitstand-Hauptkurven der niedrig stickstoffhaltigen Chargen mit und ohne Niobgehalt einander gegenübergestellt. Lediglich im P-Bereich < 25 , dies entspricht Versuchen bei 550 °C bis 10^5 bzw. 600 °C bis 10^3 std., liegen die Zeitstandfestigkeitswerte der Nb-haltigen Charge geringfügig höher. In gleichem Umfang wirkt sich der Niobgehalt bei den höherstickstoffhaltigen Chargen aus (Teilbild b). Zusätzlich deutet sich an, daß ab $P > 21$, dies entspricht Versuchsbedingungen $T = 700 \text{ °C} > 10^4$ std. bzw. $T > 700 \text{ °C}$, die Nb-haltige Charge eine geringere Festigkeitsabnahme zeigt als die Nb-freie Charge.

Der in den Bildern 5 und 6 beschriebene Einfluß des N-Gehaltes auf die Bruchzeitkurven ist bei der Betrachtung der 1%-Zeit-Dehngrenzenkurven nur bei den Nb-freien Chargen ausgeprägt. Wie man aus Bild 8 erkennen kann, wird durch die Erhöhung des N-Gehaltes von 0,04 auf 0,14% die Zeit bis zum Erreichen von 1% Kriechdehnung bei 700 °C und 750 °C deutlich verlängert (○ → ●). Dagegen ist bei den Nb-haltigen Chargen (Δ → ▲) lediglich bei den jeweils hohen Versuchsspannungen bei 550 °C, 650 °C und 750 °C ein deutlicher Einfluß des N-Gehaltes erkennbar.

Weitere Zeit-Dehngrenzwerte (0,1% bis 10%) enthalten die Wertetabellen 2 - 5. Zwar liegen absolut die Zeitdehngrenzen der Nb-haltigen Chargen höher, aber es besteht praktisch kein signifikanter Unterschied zwischen hohem und niedrigem N-Gehalt.

4.2.2 Kriechverhalten

Bekannt ist, daß gerade interstitiell gelöste Elemente das Kriechverhalten verbessern. Arbeiten über den Einfluß des Stickstoffgehaltes zeigen, daß die Ausscheidung von intermetallischen Phasen verzögert wird /21/, also über eine bessere Stabilität des Ausgangsgefüges ein direkter Einfluß auf das Kriechverhalten gegeben ist. Die kontinuierliche Erfassung des Kriechverlaufes erlaubt es, die sekundäre bzw. minimale Kriechgeschwindigkeit zu bestimmen.

Die Auftragung von $\dot{\epsilon}_{pmin}$ in Abhängigkeit von der jeweiligen Versuchsspannung im Bild 9 zeigt, daß analog den Zeitdehngrenzen, die Erhöhung des Stickstoffgehaltes bei den Nb-freien Chargen die Kriechgeschwindigkeit erheblich erniedrigt (—) und bei den Nb-haltigen Chargen (---) kein eindeutiger oder gravierender Einfluß erkennbar ist. Absolut liegen die Werte der Nb-legierten Chargen bei 650 °C und teilweise bei 700 °C über denen der Nb-freien Chargen.

4.2.3 Duktilitätskennwerte

Die Verwendung von Legierungen dieses Typs erfolgt insbesondere wegen ihrer guten Duktilität, sowohl beim Hochtemperatur- als auch Tieftemperatureinsatz. Wenn nun zur Steigerung der Festigkeitseigenschaften Legierungselemente zugegeben werden, dann ist von besonderer Bedeutung, wie sich die Duktilitätskennwerte ändern. Bei den Zeitstand-Versuchsergebnissen werden die Bruchdehnungs- und Bruch-einschnürungswerte in Abhängigkeit von der Beanspruchungszeit vergleichend betrachtet.

Aus Bild 10 geht hervor, daß bei den Nb-freien Chargen sowohl die Bruchdehnungswerte (Teilbild a), wie auch die Brucheinschnürungswerte (Teilbild b) mit steigender Beanspruchungszeit zunehmen. Zwar liegen die Werte der stickstoffreicheren Charge durchweg etwas niedriger, jedoch auch bei der niedrigen Prüftemperatur 650 °C und Standzeiten $> 10^3$ std. liegt die Bruchdehnung bei 40% und die Brucheinschnürung bei 60%.

Dieser Befund deckt sich gut mit den in der Literatur angegebenen Werten /3, 18, 21, 22/. Allgemein wurden für nichtstabilisierte CrNi-Stähle bei höheren N-Gehalten etwas niedrigere Werte als für N-freie bzw. für Schmelzen mit niedrigem N-Gehalt gefunden. Mit zunehmender Standzeit wird die Differenz jedoch kleiner. Mercier et al. /22/ fanden sogar auch bei besserem Zeitstandfestigkeitsverhalten durch Zugabe von Stickstoff höhere Bruchdehnungswerte an einem 16/13/2 CrNiMo-Stahl.

Nicht so eindeutig ist der Befund bei den beiden untersuchten Nb-stabilisierten Chargen (Bild 11). Bei 550 °C Prüftemperatur besteht die Tendenz, daß mit zunehmender Standzeit die Duktilitätskennwerte abnehmen und im Bereich 10^4 std. nur noch 10% betragen bei der Charge mit höherem N-Gehalt, gegenüber rd. 30% bei der Charge mit niedrigem N-Gehalt. Bei 650 °C und 700 °C liegen die Werte aufgrund der höheren Prüftemperatur allgemein über 20% und trotz erheblicher Streuung werden bei der Charge mit hohem N-Gehalt überwiegend höhere Bruchdehnungswerte und z.T. auch höhere Brucheinschnürungswerte gemessen.

4.3 Mikroskopische Nachuntersuchungen

An allen Zeitstandproben wurden mittels Rastermikroskop die Bruchflächen untersucht, um Aussagen zum Bruchverhalten der vier verschiedenen Legierungen in Abhängigkeit von der Prüftemperatur und Prüfzeit machen zu können. Ergänzt werden diese fraktografischen REM-Untersuchungen durch lichtmikroskopische Untersuchungen an den beiden Nb-freien Stählen A+B. Die metallografischen Befunde der Probenköpfe vermitteln lediglich einen ersten Eindruck von der Intensität der Ausscheidungsbildung infolge der Zeit-Temperatur-Beanspruchung. Weitergehende qualitative und quantitative Arbeiten zum Ausscheidungsverhalten wurden im Rahmen dieses Versuchsprogrammes nicht durchgeführt, zumal zahlreiche Arbeiten verschiedener Autoren zum Ausscheidungsverhalten der verschiedenen CrNi-Stähle vor-

liegen /15-19, 23-25/.

Das Bruchverhalten der Proben aus der Schmelze A mit 0,04% Stickstoff (Nb-frei) ist im Temperaturbereich 650-750 °C eindeutig transkristallin, wie die metallografischen und fraktografischen Aufnahmen in den Bildtafeln 12 und 13 zeigen. Lediglich bei 650 °C bis $\approx 10^3$ std Standzeit sind deutlich interkristalline Anrisse erkennbar (Bild 12d), die bei längeren Standzeiten und auch bei den höheren Prüftemperaturen wegen der starken Deformation in der Bruchzone wieder weitgehend zugezogen sind, aber in den Bildern 13a-c noch deutlich erkennbar sind. Die metallografischen Aufnahmen von Proben der Schmelze B mit 0,14% Stickstoff zeigen auch bis 800 °C Prüftemperatur einen transkristallinen Bruch und bei 650 °C und 700 °C sehr klar ausgeprägte interkristalline Anrisse in der Bruchzone mit geringer Korndeformation (Bild 14a+b). Dagegen zeigen die fraktografischen Aufnahmen im Bild 15+16, daß bei 650 °C und 700 °C bei kürzeren Standzeiten eindeutig ein Mischbruch vorliegt und erst mit zunehmender Standzeit und Prüftemperatur erfolgt der Bruch transkristallin (Bild 17). Dies bestätigt auch die stark zunehmenden Duktilitätskennwerte der Charge 239375 = B im Bild 10.

Von den Nb-haltigen Chargen C und D wurden alle Zeitstandproben nach dem Versuch mittels REM fraktografisch untersucht. Etwas störend wirkt sich die Oxidation der Bruchflächen bei höheren Temperaturen und langen Standzeiten aus, wenn die Zeitstandversuche in Normalatmosphäre gefahren wurden.

Bild 18 verdeutlicht für die Charge C mit 0,018% Stickstoff den Übergang mit zunehmender Standzeit vom Kelch-/Kegelbruch über Scherbruch bis zur planen Bruchfläche, aber insgesamt duktilem Bruch, obwohl die Bruchdehnung von 36% auf 17% abnimmt. Bei 650 °C (Bild 19) wird mit zunehmender Standzeit ein Übergang vom duktilen zum Mischbruch beobachtet, wohingegen alle bei 700 °C geprüften Proben einen duktilen Bruch aufweisen.

Bei der Charge D mit 0,18% Stickstoff tritt bei 550 °C und 870 std. ein Mischbruch auf (Bild 20), mit zunehmender Standzeit nimmt jedoch der interkristalline Bruchanteil zu, was in guter Übereinstimmung mit den stark abnehmenden Bruchdehnungswerten im Bild 11 steht. Bei den höheren Prüftemperaturen (650 → 750 °C) ändert sich das Bruchverhalten mit zunehmender Standzeit vom Mischbruch zum duktilen Bruch, wofür als Beispiel Bild 21 steht.

Die metallografischen Aufnahmen in den Bildern 22-24 verdeutlichen für die beiden Nb-freien Chargen A+B mit 0,04% und 0,14% Stickstoff die unterschiedliche Ausscheidungskonzentration in Abhängigkeit von Versuchszeit und Prüftemperatur.

4.4 Härtemessungen

An den metallografisch untersuchten Proben der Nb-freien Chargen A und B wurde sowohl in der Meßlänge als auch im Probenkopf die Härte nach dem Zeitstandversuch gemessen (Bild 25). Die jeweils als Streuband zusammengefaßten Härtewerte der Probenköpfe spiegeln die Veränderungen der Matrixhärte infolge der thermischen Beanspruchung wider, weil der Probenkopf durch die angelegte Spannung nicht oder nicht nennenswert beeinflusst wird. Dagegen sind die deutlich höheren Härtewerte in der Meßlänge eine Folge der Deformation durch Belastungsdehnung und Kriechdeformation.

Obwohl die Matrixhärte der N-reicheren Charge B nach dem Lösungsglühen (Bild 1) deutlich niedriger war als die der Charge A, kommt es infolge des wesentlich stärkeren Ausscheidungsverlaufes, wie in den Bildern 22-24 gezeigt, zu einer stärkeren Erhöhung der Matrixhärte mit zunehmender Standzeit als bei der Charge A.

5. Diskussion

Die mechanischen Eigenschaften der austenitischen Stähle werden bekanntlich durch die interstitiell gelösten Elemente wie Kohlenstoff, Stickstoff und Bor merklich beeinflusst. Durch diese Elemente kommt es nach dem Lösungsglühen bei tieferen Temperaturen (z.B. Anwendungstemperaturen) zur Ausscheidung von Karbiden, Nitriden, Boriden oder Mischphasen, die hauptsächlich für das gute Warmfestigkeits- und Langzeitverhalten ausschlaggebend sind. Wenn es nun bei verschiedenen Einsatzbedingungen zu einer Abreicherung dieser Legierungselemente kommt, so ist gerade bei Langzeitbeanspruchung mit einem Verlust der ursprünglichen Warmfestigkeit zu rechnen. Ergänzend zu den zuvor dargestellten Ergebnissen an zwei Nb-freien und zwei Nb-stabilisierten 18/14CrNi-Stählen mit jeweils unterschiedlichen N-Gehalten sollte auch anhand der Literatur für andere CrNi-Stähle der quantitative Einfluß des Stickstoffgehaltes auf mechanische Eigenschaften erfaßt werden. Zugfestigkeit und Streckgrenze im Temperaturbereich von 650-800 °C

nehmen durchweg um 10-15% zu bei N-Gehalten bis ca. 0,2% (s. Bild 4). In wesentlich stärkerem Maße wirkt sich der N-Gehalt auf die Zugversuchsergebnisse bei Raumtemperatur aus, wie in einer Arbeit von Jesper u. Ma. /3/ für verschiedene CrNi-Stähle gezeigt wird (Bild 26a). Die auch für höhere Temperaturen bis 700 °C angegebenen Werte für σ_B und $\sigma_{0,2}$ decken sich gut mit den bei 650 °C und 700 °C gemessenen eigenen Ergebnissen. Wesentliches Ergebnis in Bezug auf die Kurzzeitfestigkeit ist, daß die Erhöhung der Festigkeit durch Zugabe von Stickstoff nicht auf Kosten der Duktilität geht, wie z.B. bei aushärtbaren Stählen. So zeigen die Autoren Hull und Stickler /18/ an 16/16 CrNi- und 16/20 CrNi-Stählen mit N-Gehalten von 0,018 bis 0,12%, daß keine Unterschiede für Bruchdehnung und -einschnürung bei RT und 593 °C gefunden werden. In gleicher Weise zeigt G. Lenartz /23/, daß an 17/13 CrNi-, 18/12 CrNi- und 18/15 CrNi-Stählen bis zu 600 °C die Zähigkeit unverändert ist. Der N-Gehalt sollte allerdings auch nicht allein betrachtet werden, sondern nach Möglichkeit in Kombination mit dem Kohlenstoff- und Bor-Gehalt, die additiv wirken. Wobei Stickstoff als die wirksamere Komponente angesehen wird und in mehreren Arbeiten, u.a. bei Stone /10/, gegenüber dem C-Gehalt ein Faktor von 1,25 angegeben wird. Stone weist allerdings auch schon darauf hin, daß bei Langzeitbeanspruchung bei unstabilisierten Stählen die Wirkung etwas abnimmt. Einen guten Überblick über den anteiligen Einfluß verschiedener Legierungselemente (bei AISI 304, 316 usw.) geben Irvine, Gladman, Pickering /8/ (Bild 26b).

Bei der Sichtung des Schrifttums über den Einfluß des Stickstoffgehaltes, besonders auf das Langzeitverhalten, wurde ein breites Spektrum austenitischer CrNi-Stähle erfaßt, wie nachfolgend aufgeführt ist:

			<u>Literatur</u>
18/10/1,5	CrNiMn	AISI 304 unstabilisiert	9, 10, 26
18/12/2,5	CrNiMo	AISI 316 "	3, 10
18/10/10/2,5	CrNiMnMo		3
18/6/8	CrNiMn		3
15/10/6	CrNiMn		3
16/13/2	CrNiMo		21, 22
16/16/2	CrNiMo		22, 27
16/16/10	CrNiMn		18
16/20/10	CrNiMn		18
18/10	CrNi	Ti, Nb stabilisiert	28
16/13	CrNi	1.4988 Nb "	6, 10
16/16/2	CrNiMo	1.4981 Nb "	23, 29, 30

Einen breiten Raum nehmen die nichtstabilisierten Stähle ein, wie sie besonders in der Petrochemie und in den USA im Reaktorbau Anwendung finden (AISI 304, 316).

Für den Stahl AISI 304 wird der Einfluß des Stickstoffgehaltes bis $\approx 0,22\%$ auf die Zeitstandfestigkeit von Gerlach und Kautz /26/ in den beiden Teilbildern 27a+b sehr klar dargestellt. Diese Ergebnisse entstammen einer Arbeit von Goodell u. Ma /9/. Danach wird die Zeitstandfestigkeit bis $0,14\%$ Stickstoff erheblich verbessert. Höhere N-Gehalte wirken sich nicht mehr so stark aus. Die Zeit-Bruchdehnung verringert sich nur wenig, erst bei höheren Kohlenstoffgehalten stärker.

Stickstoff-Zusätze bis $\approx 0,2\%$ bei dem CrNiMo-Stahl AISI 316 bewirken ebenfalls eine Erhöhung der Zeitstandfestigkeit, wie von Jesper-Wesseling-Achtelik /3/ gefunden wurde. Versuche bis $> 10^4$ std. Standzeit ergeben für diesen nichtstabilisierten 18/12/2,5 CrNiMo-Stahl Zeitstandfestigkeitswerte, die über denen des Nb-stabilisierten Stahles X8 CrNiMoVNb 1613 (4988) liegen; bei zusätzlich besseren Bruchdehnungswerten.

Über Versuche an unstabilisierten 16/13/2 CrNiMo- und 16/16/2 CrNiMo-Stählen berichten Kautz-Gerlach /22/ und Florin u. Ma./27/. Im Teilbild 27c sind für verschiedene Standzeiten die Zeitstandfestigkeitswerte für 650°C in einem Säulendiagramm dargestellt. Die festigkeitssteigernde Wirkung des N-Gehaltes sowie der additiv wirkende Bor-Gehalt gehen klar hervor. Diese Ergebnisse stehen in völliger Übereinstimmung mit der Arbeit von Mercier-Leveque-Remy /21/, die u.a. auch 16/13/2 CrNiMo-Stähle mit verschiedenem N- und B-Gehalt untersucht haben. Sie fanden für 650°C und 700°C Prüftemperatur eine Erhöhung der Standzeit um den Faktor 3, wenn der N-Gehalt von $0,045\%$ auf $0,19\%$ erhöht wird. Bei einem N-Gehalt von $0,19\%$ plus 43 ppm Bor verlängern sich die Standzeiten um den Faktor 5. Zudem erhöhen sich noch die Werte für Dehnung und Einschnürung.

Hull und Stickler /18/ berichten über eine breit angelegte Versuchsreihe an einer Vielzahl von 16/16 CrNi- und 16/20 CrNi-Stählen mit 7-10% Mangan und 2% Molybdän, bei denen neben dem N-Gehalt noch W, V, B, Zr und Ti variiert wurden. Betrachtet man lediglich die Schmelzen der Grundkomposition CrNiMnMo mit verschiedenen N-Gehalten, so zeigen zwei 16/20/10 CrNiMn-Stähle, daß mit $0,11\%$

Stickstoff die Standzeiten um den Faktor 20 höher liegen als die der Schmelze mit 0,019% N. Dieser extrem starken Standzeitenerhöhung steht allerdings ein erheblicher Verlust an Dehnung gegenüber. So fallen die Werte von durchschnittlich 35% auf 7-13% ab (Bild 28a). Dagegen lag die Standzeiterhöhung bei 16/16/10 CrNiMn-Stählen bei Faktor 5, wenn der N-Gehalt von 0,04% auf 0,11% erhöht und zusätzlich 37 ppm Bor zugegeben wurde. Der Unterschied in den Bruchdehnungswerten ist praktisch nicht so wesentlich.

Die Autoren geben auch Werte für die sekundäre Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_{\text{pmin}}$ an. Bei der Auftragung $\dot{\epsilon} \rightarrow \sigma$ zeigt sich hier eine gute Übereinstimmung mit den eigenen Versuchsergebnissen im Rahmen dieser Arbeit. So zeigt der 16/16/10 CrNiMn-Stahl mit höherem N-Gehalt bei 649 °C eine geringere Spannungsabhängigkeit als die Schmelze mit dem niedrigeren N-Gehalt (Bild 28b).

Bei den stabilisierten CrNi-Stählen sind die Informationen nicht so reichhaltig; allerdings ist bei diesen Stählen die Rolle des Stickstoff-Gehaltes etwas anders gelagert. Rohlin und Aronsson /28/ berichten über Zeitstandversuche an Ti- und Niob-stabilisierten 18/10 CrNi-Stählen. Die angegebenen Kriechdaten zeigen auch hier das bessere Verhalten der Schmelzen mit höherem N-Gehalt.

Bei den stabilisierten Stählen wird durch die Änderung des Stickstoff-Gehaltes das Stabilisierungsverhältnis berührt. Nach den heute gültigen Richtlinien muß der erforderliche Niob-Gehalt den 10-fachen Wert des C-Gehaltes überschreiten, darf aber einen Gehalt von 1,2% nicht übersteigen. Ruttman-Gerlach-Kautz /29/ weisen in ihrer Arbeit darauf hin, daß die stets vorhandenen N-Gehalte nur ungenügend berücksichtigt werden. Im Falle des Stahles X8 CrNiMoVNb 1613 (4988) wird der Zusatz von 0,1% N bei der Nb-Zugabe nicht berücksichtigt, obwohl bekannt ist, daß Stickstoff mit in das Niobkarbid eingebaut wird und demzufolge auch bei der Stabilisierung durch Niob abgedeckt werden sollte.

Die Autoren stellen in ihrer Arbeit an 3 Schmelzen des Stahles X8 CrNiMoNb 1616 mit steigendem N-Gehalt (von 0,033 bis 0,098) und auch steigendem C-Gehalt (0,050 bis 0,095) fest, daß die daraus resultierende Unterstabilisierung sich nicht wesentlich auf die Zeitstandfestigkeit bei 650 °C auswirkt. Die Zeitstandfestigkeitskurven liegen eng zusammen und innerhalb des Streubandes für diesen

Stahl. Die Duktilität der Schmelze mit höherem C+N-Gehalt wird verbessert. In einer erweiterten Versuchsreihe an Schmelzen des Stahles X8 CrNiMoNb 1616 (4981) zeigen Gerlach und Schmidmann /30/, daß bei 650 °C und 10⁴ std. Standzeit die Zeitstandfestigkeit mit zunehmender Unterstabilisierung, d.h. zunehmenden Gehalten an Kohlenstoff und Stickstoff, von 163 auf 142 MPa abnimmt. Der Wert von 142 MPa entspricht in etwa dem Mittelwert für diesen Stahl. Auch diese Arbeit zeigt, daß mit steigendem C+N-Gehalt die Zeitbruchdehnung verbessert wird.

Für die stabilisierten austenitischen CrNi-Stähle (W.-Nr. 4961, 4981 und 4970), denen normalerweise kein Stickstoff zusätzlich zulegiert wird, gilt, daß bei Vorhandensein eines erhöhten N-Gehaltes der Stahl als unterstabilisiert anzusehen ist. Die Langzeitfestigkeitswerte liegen dann in der Regel im oberen Bereich der für diese Stähle gültigen Streubänder und nähern sich mit weiter steigender Unterstabilisierung der eigentlichen Mittelwertkurve. Für diese Stähle ist die Frage des N-Verlustes als nicht gravierend anzusehen. Und allgemein ist für diese Stahlgruppen festzustellen, daß in überstabilisiert angefallenen Chargen die Bildung intermetallischer Phasen begünstigt wird, wohingegen unterstabilisierte Chargen eine höhere Beständigkeit der Cr-Karbide aufweisen.

Anders ist die Situation bei dem Stahl X8 CrNiMoVNb 1613 (4988), dem zur Erzielung optimaler Langzeiteigenschaften rund 0,1% Stickstoff zulegiert werden, die allerdings, wie schon angeführt, bei der Niob-Zugabe nicht berücksichtigt werden. Eine weitere Erhöhung des N-Gehaltes ist nicht sinnvoll, weil das Stabilisierungsverhältnis zu ungünstig beeinflußt würde. Die Sachlage kehrt sich um, wenn davon ausgegangen wird, daß durch entsprechende Einsatzbedingungen ein Verlust an Stickstoff auftritt. Dann würde das Stabilisierungsverhältnis sich wieder ausgeglichener gestalten. Andererseits wurde bei den Na-Korrosionsversuchen eine Aufkohlung der Stähle 4961, 4981, 4988 festgestellt, sodaß es nicht nur eine Frage der Änderung des Stabilisierungsverhältnisses ist, sondern vielmehr auch die Frage, in welcher Form der Ausscheidungsverlauf beeinflußt wird durch die Wechselwirkung Kohlenstoff-Stickstoff mit den übrigen Legierungselementen. In welchem Maße sich die Langzeiteigenschaften des Stahles X8 CrNiMoVNb 1613 (4988) ändern, wenn z.B. kein Stickstoff vorhanden ist, darüber kann keine klare Aussage gemacht werden, da keine systematischen Untersuchungen vorliegen. Die vom VDEH /6/ zusammengestellten Schmelzen dieser Legierung umfassen N-Gehalte

von 0,058 - 0,159%. Eine Charge mit 0,14% zeigt bei 600 °C durchweg um 30-40 MPa höhere Zeitstandfestigkeitswerte als die für diesen Stahl gültige Mittelwertkurve. Bei 650 °C beträgt der Unterschied noch 10-20 MPa. Dagegen liegt eine Charge mit 0,058% bei 600 °C und Standzeiten > 5000 std. um 10-20 MPa unter der Mittelwertkurve, bei gleichen Bruchdehnungswerten.

Literatur:

- /1/ H.J.Laue, D.Nentwich
"Deutsch-Spanische Zusammenarbeit auf dem Gebiet der friedlichen
Nutzung der Kernenergie"
KfK-Nachrichten 9-1/1977, S. 14-15

M.Schirra, R.R.Solano
"Zeitstandversuche an austenitischen Stählen im Rahmen der deutsch-
spanischen Zusammenarbeit"
KfK-Nachrichten 9 - 1/1977, S. 15-19
- /2/ H.Jesper, W.Wessling
"Neue nichtrostende Stähle für den chemischen Apparatebau"
Werkstoffe und Korrosion, 16-6/1965, S. 453-465
- /3/ H.Jesper, W.Wessling, K.Achtelik
"Festigkeitseigenschaften nichtrostender austenitischer Stähle mit
höherem Stickstoffgehalt und deren Anwendungsmöglichkeiten"
Stahl und Eisen 86, Oktober 1966, Seite 1408-1418
- /4/ H.Krauth
"Test der supraleitenden Toroidalwindspule für das große Spulenprojekt
(LCT) in TOSKA"
KfK-Nachrichten 16 - 3/84, S. 123 - 135
- /5/ Stahl Eisen Werkstoffblatt, 670-69
- /6/ "Ergebnisse deutscher Zeitstandversuche langer Dauer"
VDEH 1969
- /7/ W.Tofaute, H.Schoffky
Archiv Eisenhüttenwesen 14 (1940/41, S. 71/77)
- /8/ K.Irvine, T.Gladman, F.Pickering
"The Strength of Austenitic Stainless Steels"
Journal of the Iron and Steel Institute, July 1969, Seite 1017-1028

- /9/ P.Goodell, T.Cullen, J.Freeman
"The Influence of Nitrogen and certain other Elements on the Creep-Rupture Properties of wholly Austenitic Type 304 Steel"
Transactions of the ASME Vol.-D. 89, 1967, S. 517-524
- /10/ P.Stone
"The Effect of Carbon, Nitrogen and Boron on Elevated-Temperature-Properties"
BISRA-ISI-Conference Eastbourne High Temp. Prop. of Steel 1966
- /11/ H.Spähn, H.Speckhard, W.Wessling
"Neuere rost- und säurebeständige austenitische Stähle im chemischen Apparatebau"
Chemie-Ingenieurtechnik 1966, Heft 4, S. 407-417
- /12/ "Entwicklung stickstofflegierter Stähle und deren Verwendung als Konstruktionswerkstoffe im Apparatebau"
DECHEMA/VDEH-Veranstaltung
FfM 3.-4.12.1970
- /13/ H.D.Steffens, E.Stashewitsch
"Das Kriechverhalten von stickstofflegierten austenitischen Stählen mit erhöhter Festigkeit bei Raumtemperatur"
Zeitschrift für Werkstofftechnik Heft 8 (1974) S. 397-407
- /14/ S.Barroso, R.R.Solano, M. de las Rivas, M.Schirra
"Influencia de la presencia de Nb y N en el comportamiento mecánico de un acero inoxidable 18/14 CrNi"
6.Asamblea General del CENIM, 8.-11.Okt. 1986, Madrid, Beitrag T22
- /15/ K.Bungardt, G.Lennartz
"Einfluß des Stabilisierungsgrades auf Ausscheidung und interkristalline Korrosion bei einem hochwarmfesten niobstabilisierten Stahl mit 16% Cr, 13% Ni, Mo und V"
Archiv f. d. Eisenhüttenwesen Heft 1, Jan. 1959, S. 23-29
- /16/ K.Bungardt, G.Lennartz, K.Wetzlar
"Einfluß des Stabilisierungsgrades auf die Ausscheidungsvorgänge niobhaltiger austenitischer CrNi- und CrNiMo-Stähle"
Archiv f. d. Eisenhüttenwesen Heft 7, Juli 1959, S. 429 - 434

- /17/ H.Kautz, F.Klärner, E.Schmidtman
"Einfluß von Wärmebehandlung und Warmformgebung auf das Ausscheidungsverhalten und die Zeitstandfestigkeit des Stahles X8CrNiMoVNb 1613"
Archiv f. d. Eisenhüttenwesen Heft 8, Aug. 1965, S. 571 - 581
- /18/ F.Hull, R.Stickler
"Effects of Nitrogen, Boron, Zirconium and Vanadium on the Microstructure, Tensile and Creep-Rupture Properties of a Cr-Ni-Mn-Mo-Stainless Steel"
Westinghouse, Paper 43, S. 1.49 bis 1.63
- /19/ A.Freißmuth
"Das Ausscheidungsverhalten stickstofflegierter austenitischer Cr-Ni-Stähle"
Berg- und Hüttenmännische Monatshefte
Heft 7, Juli 1967, S. 197 - 203
- /20/ F.Larson, J.Miller
"A Time-Temperature Relationship for Creep and Creep Stresses"
Trans. ASME 74 (1952) 765
- /21/ H.Kautz, H.Gerlach
"Eigenschaften nichtstabilisierter vollaustenitischer Stähle für die Verwendung im Reaktorbau und Dampfkesselbetrieb"
Archiv f. d. Eisenhüttenwesen 39, Heft 2, 1968, S. 151 - 158
- /22/ H.Mercier, R.Lévêque, G.Remy
"Influence de l'azote sur les caractéristiques de fluage des aciers derivant du type 18-8 au molybdène contenant de petites quantités de bore"
Revue de Métallurgie, Dec. 1967, S. 1085 - 1094
- /23/ G.Lennartz
"Einfluß von Legierungselementen auf das Ausscheidungsverhalten austenitischer Chrom-Nickel-Stähle"
Mikrochim. Acta 1965/3, S. 405 - 428

- /24/ H.Thier, A.Bäumel, E.Schmidtman
"Einfluß von Stickstoff auf das Ausscheidungsverhalten des Stahles
X5CrNiMo 1713"
Archiv f. d. Eisenhüttenwesen Heft 4/1969, S. 333 - 339
- /25/ D.Blazejak, G.Herbsleb, K.J.Westerfeld
"Der Einfluß von Stickstoff auf die korrosionschemischen Eigenschaften
Lösungsgeglühter und angelassener austenitischer 18/10 CrNi- und
18/10 Cr-Ni-Mo-Stähle"
I. Ausscheidungsverhalten der Stähle.
Werkstoffe und Korrosion 27-1976, S. 398 - 403
- /26/ H.Gerlach, H.R.Kautz
"Einfluß verschiedener Elemente, besonders von Kohlenstoff und Stick-
stoff, auf das Zeitstandverhalten eines vollaustenitischen Stahles mit
rd. 18,5% Cr und 10,5% Ni"
Stahl und Eisen 88/1968 Nr. 25, S. 1422-1423
- /27/ C.Florin, H.Irmgrund und Mitarbeiter
"Über die Grundlagen der Warmfestigkeit, dargestellt an legierten Stäh-
len"
Archiv f. d. Eisenhüttenwesen, H. 8, Aug. 70, S. 777-787
- /28/ L.Rohlin, B.Aronsson
"Über den Einfluß von Stickstoff, Titan und Niob auf die Kriech- und
Zeitstandeigenschaften austenitischer Stähle"
Tagung des VDEH v. 3.5. - 5.5.72 in Düsseldorf über Eigenschaften warm-
fester Stähle, Paper IX/4
- /29/ W.Ruttman, H.Gerlach, H.R.Kautz
"Einfluß des Stabilisierungsverhältnisses auf das Zeitstand- und Aus-
scheidungsverhalten hochwarmfester austenitischer Stähle mit rd. 16%
Cr, 13-16% Ni, 2% Mo und Niobzusatz"
Archiv f. d. Eisenhüttenwesen 4/1967, S. 301-307
- /30/ H.Gerlach, E.Schmidtman
"Einfluß von Kohlenstoff, Stickstoff und Bor auf das Ausscheidungs-
verhalten eines austenitischen Stahles mit rd. 16% Cr, 2% Mo, 16% Ni
und Niob"
Archiv f. d. Eisenhüttenwesen 2/1968, S. 139-149

Tabelle I

Chemische Zusammensetzung^x

X2CrNiMo 1814 (+N,+Nb)

	A	B	C	D	Richt- analyse
	ALC 183 (1.4435) Chg. 239387	ALC183H (1.4429) 239375	ALC 183 284057	ALC183H 284059	
C	0.022	0.024	0.033	0.033	max. 0.03
Si	0.42	0.65	0.63	0.65	max. 1.0
Mn	1.67	1.90	1.85	1.90	max. 2.0
P	0.03	0.017	0.014	0.013	max. 0.045
S	0.03	0.02	0.012	0.012	max. 0.030
Cr	16.70	18.1	17.1	17.1	16.5-18.5
Ni	16.1(15.0) ^{xx}	14.5	14.85	14.1	A)12.5-15.0 B)12-14.5
Mo	2.85	2.60	2.65	2.22	2.5-3.0
N	0.04	0.14	0.018	0.182	B)0.14-0.22
Nb	/	/	0.34	0.33	
B	40 ppm	30	25	12	
Ti	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	
Al			<0.05	<0.05	
Cu	0.05	0.08	0.045	0.05	
Co	0.24	0.11	0.02	0.02	
	X2CrNiMo1812	X2CrNiMoN 1813 ^{xxx)}			

x) IMF-Analyse 333,334-67
459,460-69
401,402-71

xx) Werksangabe

xxx) Stahlschlüssel 1980

Zeitstandversuche

Einfluß des
N-Gehaltes (18/14CrNi)

Tabelle 2

Legierung Charge-Nr. Zustand	Vers. Nr.	T °C	G_0 kp/mm ²	t_m h	ϵ_0 %	$\epsilon_{fo,1}$ h	$\epsilon_{fo,2}$ h	$\epsilon_{fo,5}$ h	$\epsilon_{f1\%}$ h	$\epsilon_{f2\%}$ h	$\epsilon_{f5\%}$ h	$\epsilon_{f10\%}$ h	A_u %	Z_u %	$\dot{\epsilon}_{pmin}$ (abs) $\times 10^{-6}/h$
ALC 183	ZS 920	650	26	28	1,56		0,8	1,3	2,5	5,5			45,2	59,0	3 800
239 387	923		22	167	-	-	1	4	10,5	23			52,8	64,0	1 420
	ZSM 32		20,3	995	-	-	-	1	8	26			45,6	64,0	480
1060° 1 ⁿ /W	31		17,8	3002	-	-	-	2	19	84			46,8	84,0	90
$\emptyset 5 \times 25mm$ (do x Lo)															
	ZSV 706	700	22	9	-	-	-	-	0,3	0,8			61,2	66,4	42 500
	779		18	61	-	-	0,3	0,8	2	5,5			60,8	70,8	3 600
	ZS 729		16	152	0,19	0,5	1	2,5	5,5	11			65,4	76,9	1 900
	ZSV 751		12	1459	-	-	1,5	9	34	91			79,2	78,8	135
	714		8	7416	-	-	2	72	338	1170			64,0	80,6	15
	ZSV 723	750	12	60	-	-	0,6	0,9	2,2	4,5			82,8	84,0	4 950
	ZS 937		10	180	0,54	0,5	1,3	3,5	7,5	16			85,6	84,0	1 520
	931		8	484	0,32	1,5	3	8,5	19	38			95,2	85,5	600
	ZSV 750		6	3277	-	-	54	76	145	270			98,4	85,6	85

Zeitstandversuche

Einfluß des
N-Gehaltes (18/14CrNi)

Tabelle 3

Legierung Charge-Nr. Zustand	Vers. Nr.	ϑ °C	σ_0 kp/mm ²	t_m h	ϵ_0 %	$\epsilon_{fo,1}$ h	$\epsilon_{fo,2}$ h	$\epsilon_{fo,5}$ h	$\epsilon_{f1\%}$ h	$\epsilon_{f2\%}$ h	$\epsilon_{f5\%}$ h	$\epsilon_{f10\%}$ h	A_u %	Z_u %	$\dot{\epsilon}_{pmin}$ (ab: $\times 10^{-6}/h$)
ALC 183 H	ZSV 704	650	26	87	-	-	1,5	4	22	48			17,2	22,0	450
239 375															
	719		22	562	-	-	2	7	48	143			23,2	29,0	150
1060° 1 ^h /W	761		20	1475	0,24	2	9	33	79	202			35,6	45,2	82
	ZSM 33		17,8	2663	4,04	-	1	10	40	142			46,4	56,3	32
$\emptyset 5 \times 25mm$ (do x Lo)															
	ZSV 707	700	22	42	-	-	0,6	1,1	3,8	9,5			23,6	29,5	2400
	789		20	115	-	-	0,6	1,3	5,5	14			45,2	48,2	1500
	720		16	504	-	-	2,5	9	28	58			63,2	64,0	385
	730		12	2015	-	-	2	17	85	245			84,8	82,2	82
	711		8	10580	-	-	1,5	92	730	2118			76,4	84	8,3
	769	750	18	28	-	-	0,3	0,6	1,3	3			59,2	61,5	7500
	771		14	157	-	-	1,8	3,5	8	16			78,0	75,0	1750
	709		12	263	-	-	0,8	2	7	23			82,0	80,6	980
	710		12	291	-	-	2,6	5,5	14	30			83,6	76,8	780
	744		10	770	0,06	4	8	19	42	90			90,0	87,0	220
	ZS 930		8	1752	0,02	18	27	68	140	243			84,8	80,6	83
	907	800	12	19	0,34	-	-	0,4	0,8	1,6			58,8	56,4	11400
	963		8	51	0,12	-	0,3	0,8	1,5	3,5			75,5	82,2	5000
	ZSV 787		7	193	0,06	0,8	1,8	3,6	7,5	15			75,6	73,0	1470
	775		6	416	-	-	3,3	7	13	26			122	89,8	900

Zeitstandversuche

Einfluß des N-Gehaltes
 (18/14CrNi + Nb)

Tabelle 4

Legierung Charge-Nr. Zustand	Vers. Nr.	ϑ °C	σ_0 kp/mm ²	t_m h	ϵ_0 %	$\epsilon_{fo,1}$ h	$\epsilon_{fo,2}$ h	$\epsilon_{fo,5}$ h	$\epsilon_{f1\%}$ h	$\epsilon_{f2\%}$ h	$\epsilon_{f5\%}$ h	$\epsilon_{f10\%}$ h	A_u %	Z_u %	$\dot{\epsilon}_{pmin}$ (ab: $\times 10^{-6}/h$)
ALC 183	10	550	44	Bel.	-	-	-	-	-	-	-	-	36,0	60,9	-
284 057	11		40	960	18	0,5	2	40	340	750	900	-	27,8	49,2	13
	12		36	3320	13,9	1,5	10	250	2000	2600	3000	-	29,0	47,4	2,5
1100° 1 ^h /W	13		32	11720	10,1	12	800	6300	8500	10000	11000	-	25,1	34,0	0,3
	14		28	25390	6,3	17	4000	11800	17000	22000	25000	-	16,6	29,9	0,07
$\varnothing 8 \times 50mm$ (do x Lo)															
	15	650	28	27	7,1	-	-	-	2	11	19	24	34,4	51,0	560
	ZSV 1003		24	233	-	-	0,3	2,5	28	85	-	-	25,2	30,0	210
	16		22	650	3,8	-	-	2	60	230	500	-	14,0	23,8	60
	17		20	2120	2,9	-	-	25	250	950	2100	-	11,2	23,8	10
	18		18	2810	1,3	1	5	90	1000	1970	2600	-	16,0	27,8	4,5
	19		16	5550	0,9	3	12	230	2700	4000	4900	-	19,0	43,7	0,6
	20	700	18	74	1,1	-	-	-	1	3	17	44	24,0	54,4	1860
	21		14	500	0,4	-	-	10	130	250	320	380	45,2	65,5	130
	22		12	1170	0,2	2	8	200	400	530	700	900	39,8	57,7	8
	23		10	3400	0,1	15	100	470	700	1000	1900	2500	37,4	60,9	5
	24		8	12750	0,05	210	400	1250	2700	4800	8300	11000	26,2	51,1	3

Legierung Charge-Nr. Zustand	Vers. Nr.	ϑ °C	G_o kp/mm ²	t_m h	ϵ_o %	$\epsilon_{fo,1}$ h	$\epsilon_{fo,2}$ h	$\epsilon_{fo,5}$ h	$\epsilon_{f1\%}$ h	$\epsilon_{f2\%}$ h	$\epsilon_{f5\%}$ h	$\epsilon_{f10\%}$ h	A_u %	Z_u %	$\dot{\epsilon}_{pmin}$ (abs) $\times 10^{-6}/h$
ALC 183 H	25	550	44	870	14,0	1	10	110	560	870			19,6	25,6	10
284 059	26		40	2550	10,8	10	70	1200	2300	2450			14,4	16,8	1,6
	27		36	3470	8,2	34	460	2400	3400	3420			13,2	15,6	1
1100° 1 ^h /W	28		32	9000	5,0	25	500	3600	6250	8800			8,2	12,1	0,5
	29		28	20270	3,15	140	1600	9250	19000	-			8,0	9,5	0,4
$\phi 8 \times 50mm$ (do x Lo)															
	30	650	28	120	2,7	-	-	6	20	44	80	-	23,2	31,9	390
	ZSV 999		24	437	-	-	1,3	9	45	155	-	-	17,8	23,5	102
	31		22	920	1,6	-	1,5	25	100	280	450	600	42,6	47,4	26
	32		20	2870	1,2	-	2	50	300	750	1500	2100	28,0	36,0	19
	33		18	2460	1,2	-	2	60	740	1600	-	-	15,8	25,9	7
	34		18	5800	0,7	32	75	250	700	1300	2300	3300	40,5	52,7	12
	35	700	18	200	0,8	-	1	5	16	40	80	130	40,0	43,7	3940
	36		14	950	0,2	-	3	40	100	200	440	650	47,8	65,5	79
	37		12	2000	0,2	14	28	90	180	340	750	1300	32,6	57,7	50
	38		10	7820	0,09	36	100	280	550	1200	3400	5700	44,8	45,6	13,6
	39		8	38224	0,08	100	250	1100	5000	13300	24000	-	29,2	36,0	0,7
	33	750	14	68	0,2	-	-	-	-	-	-	-	42,6	49,3	
	34		10	543	0,1	5,5	12	27	50	88	188	320	41,8	48,7	

ALC 183

Chg.239 387

N=0,04%

ALC 183H

Chg.239 375

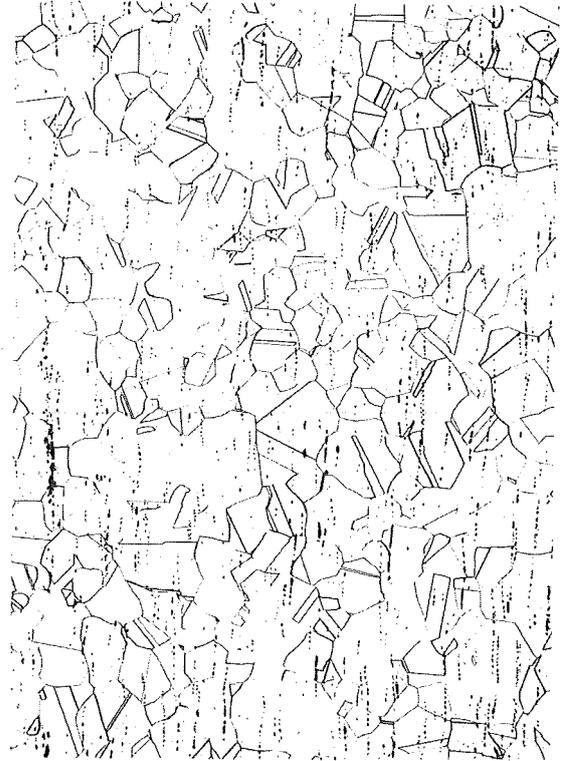
N=0,14%

Bild 1

Zustand:lsg 1060° 1^h/Wasser

HV₃₀=163-165

HV₃₀=132-152



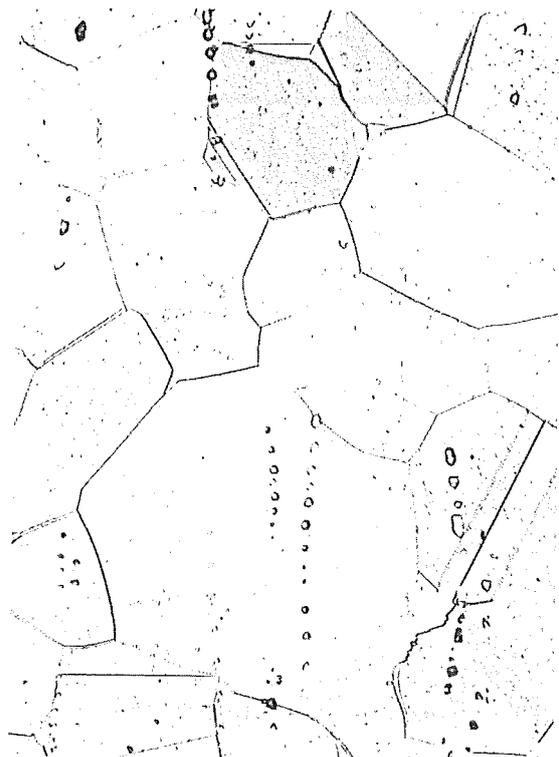
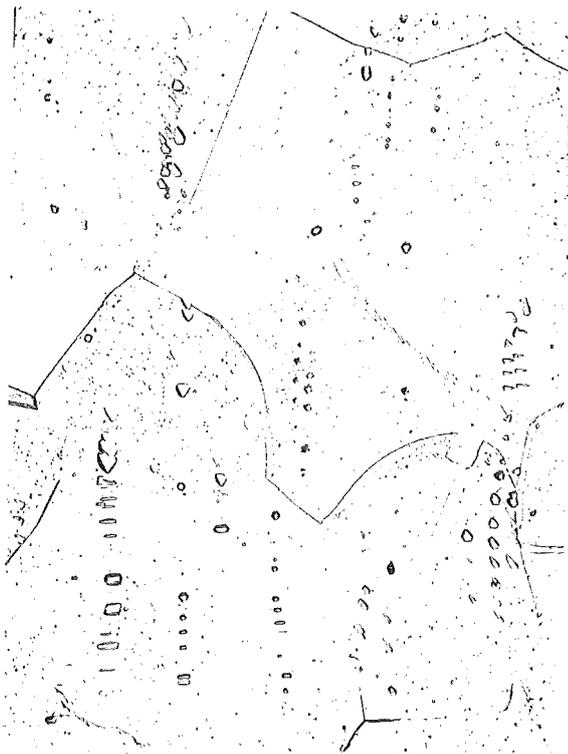
7305

x100

7307

(A)

(B)



7306

x500

7308

ALC 183

Chg.284 057

N=0,018%

Nb=0,33%

ALC 183H

Chg.284 059

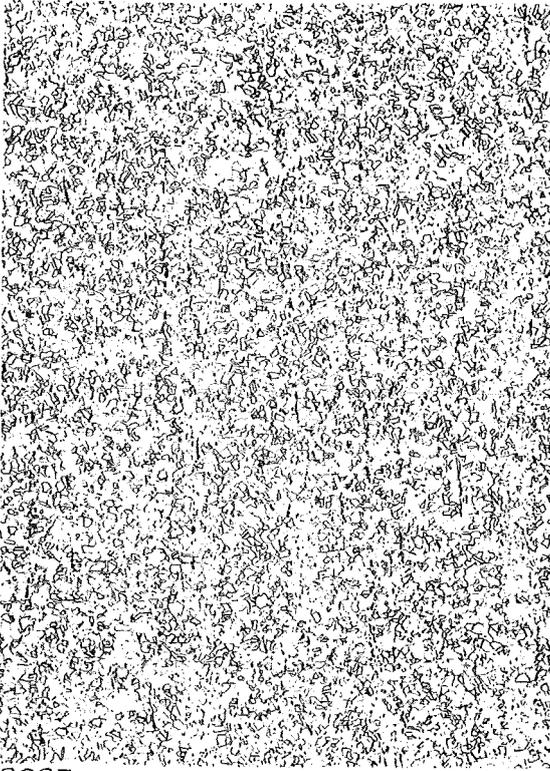
N=0,182%

Nb=0,34%

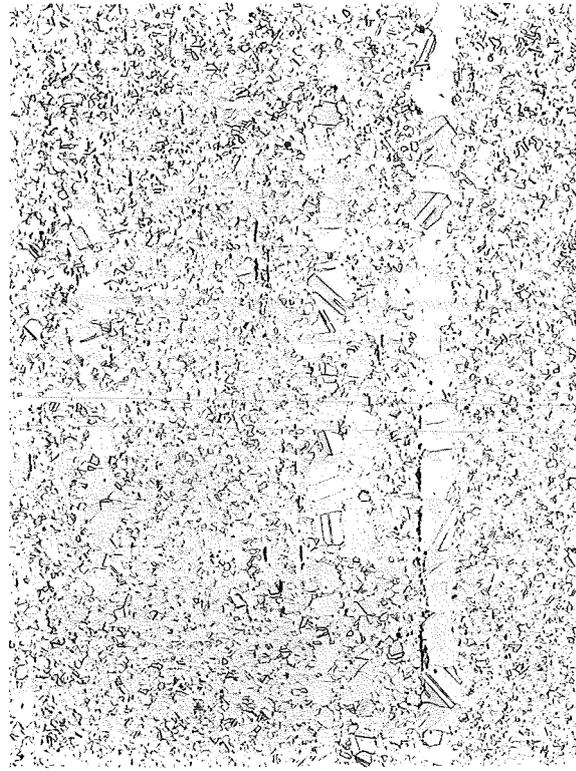
Anlieferzustand

HV₃₀ = 242-184-238
232-175-223

HV₃₀ = 269-202-269 (längs)
263-216-260 (quer)



8283

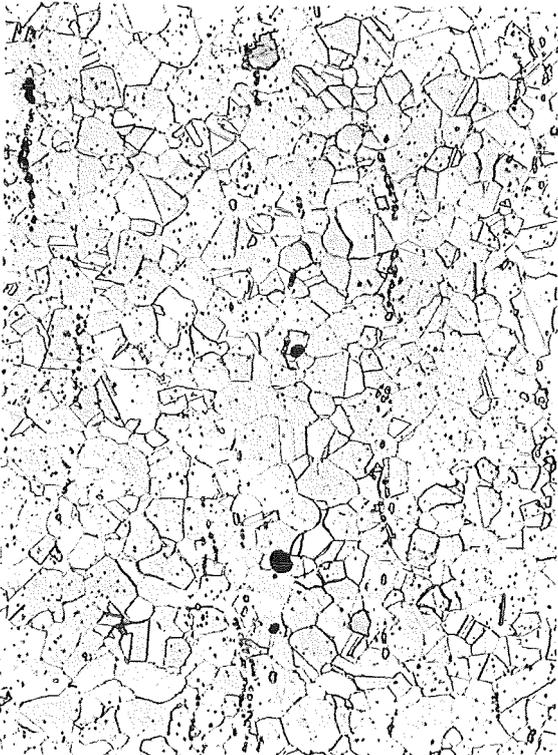


8279

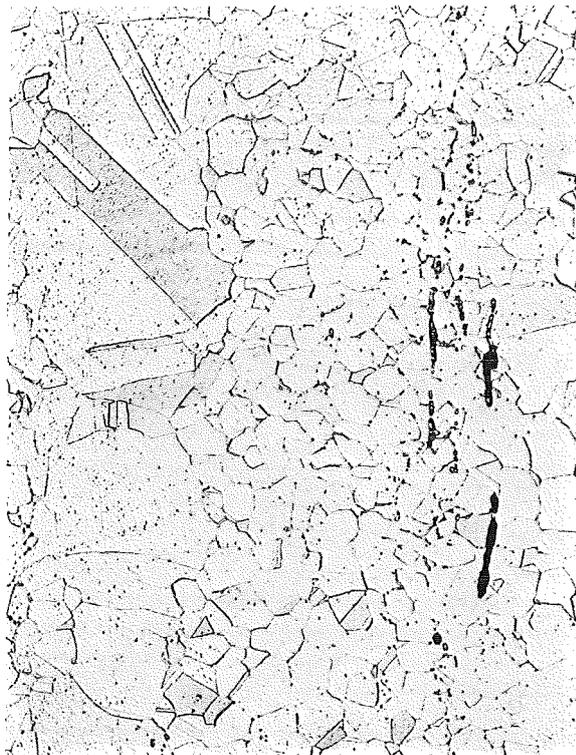
x100

(C)

(D)



8284



8280

x500

ALC183

Chg.284 057

N=0,018%

Nb=0,33%

ALC 183H

Chg.284 059

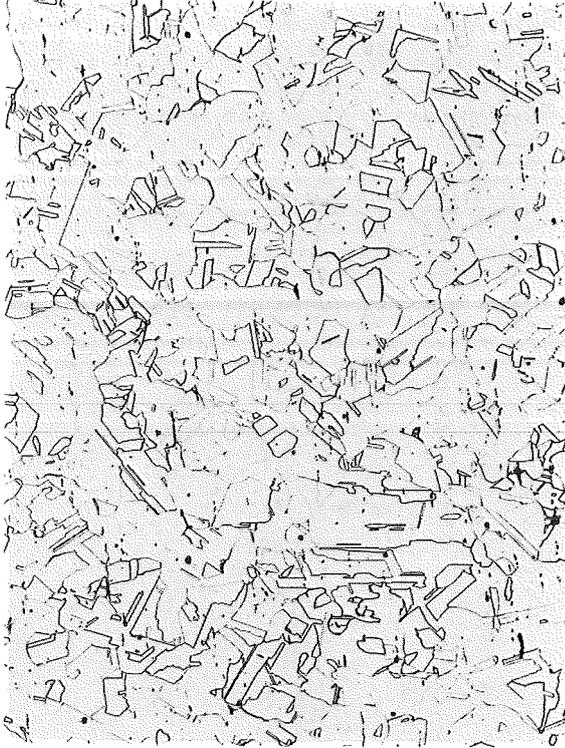
N=0,182%

Nb=0,34%

Zustand: lsg 1100^o1^h/Wasser

HV₃₀ = 134-142-156

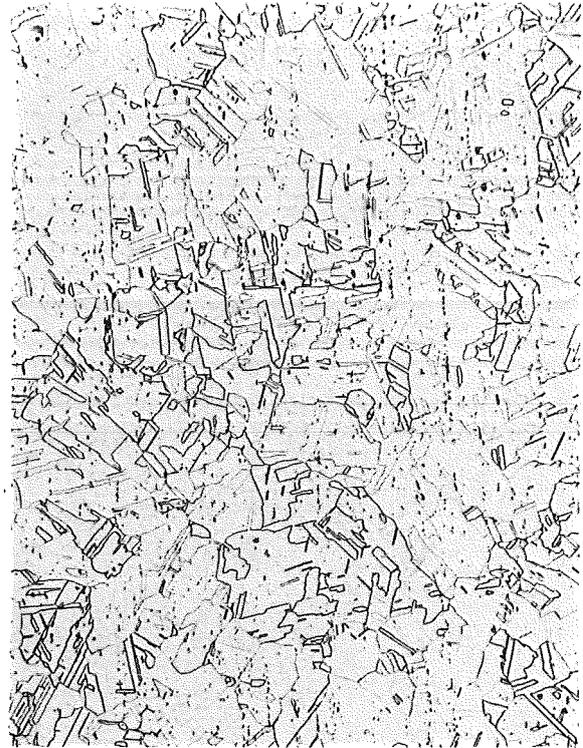
HV₃₀ = 165-179-190



17149

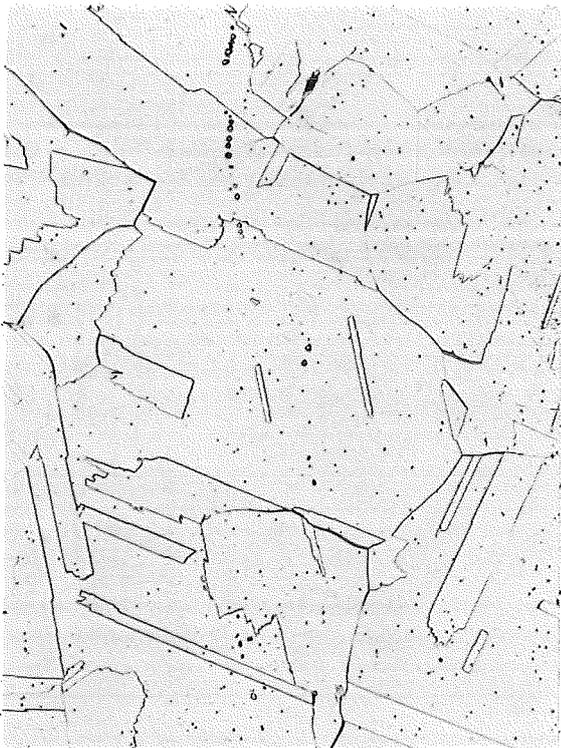
(C)

x100

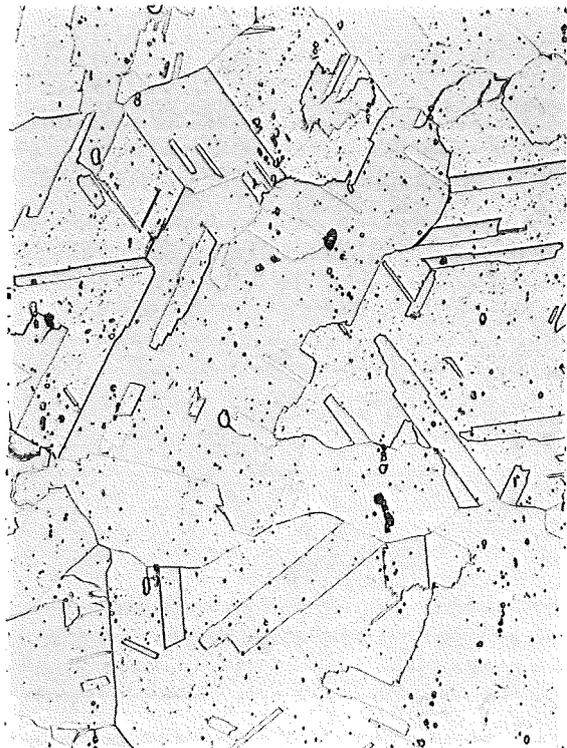


17155

(D)



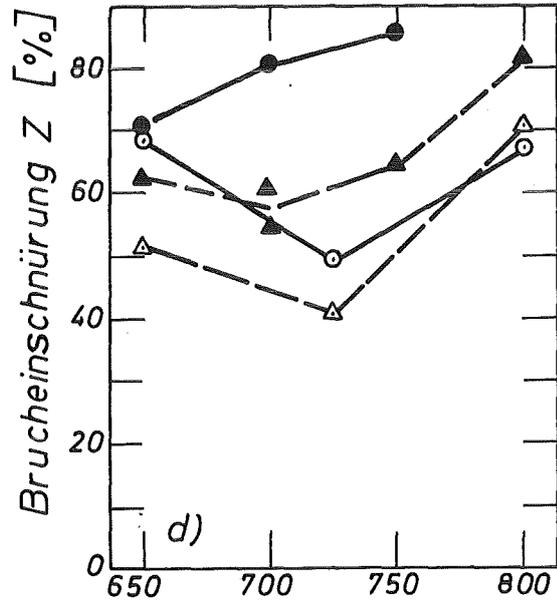
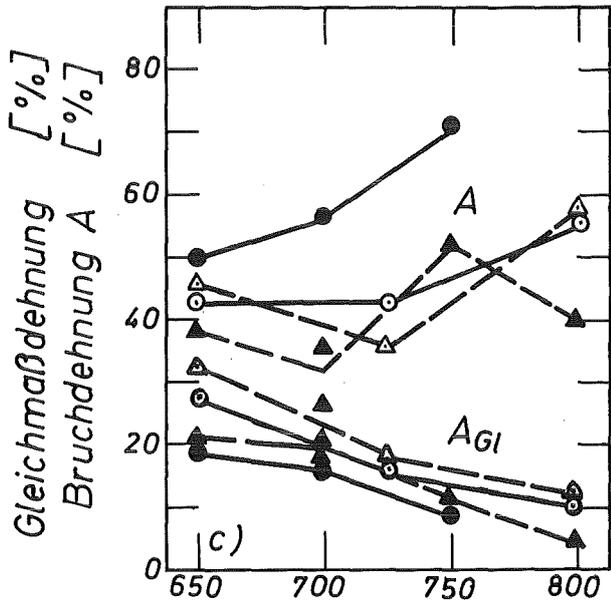
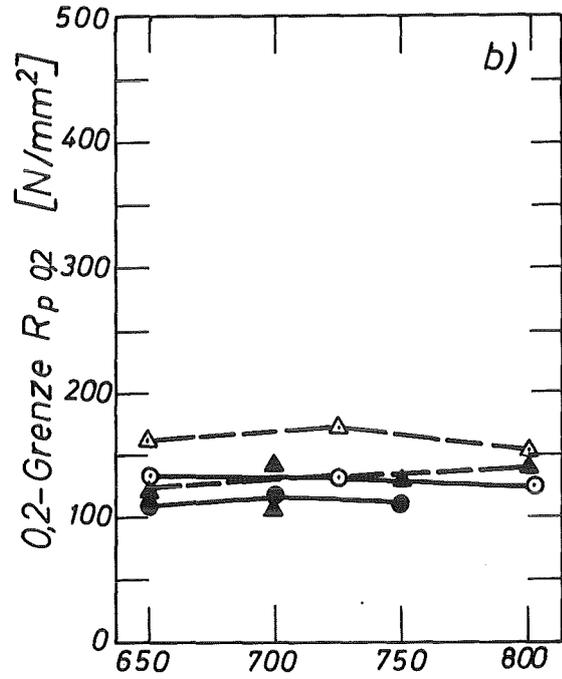
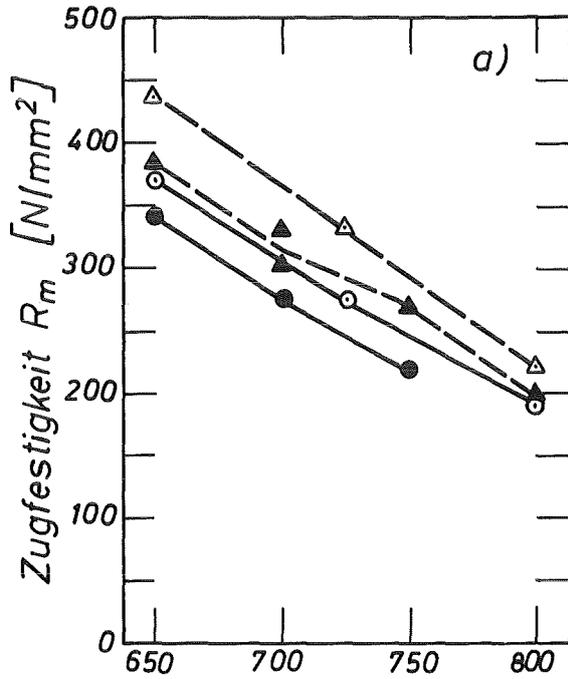
25144



x500

25145

- Chg. A N=0,04 Nb % Zustand: 1060° 1h/W ———
- ▲ B N=0,14 Nb % - " - - - -
- C N=0,018 Nb=0,34 1100° 1h/W ———
- △ D N=0,18 Nb=0,33 - " - - - -



Prüftemperatur [°C]

Bild 4 : Zugfestigkeitseigenschaften von zwei unstabilisierten und zwei stabilisierten 18/14 CrNi - Stählen mit unterschiedlichem Stickstoffgehalt.

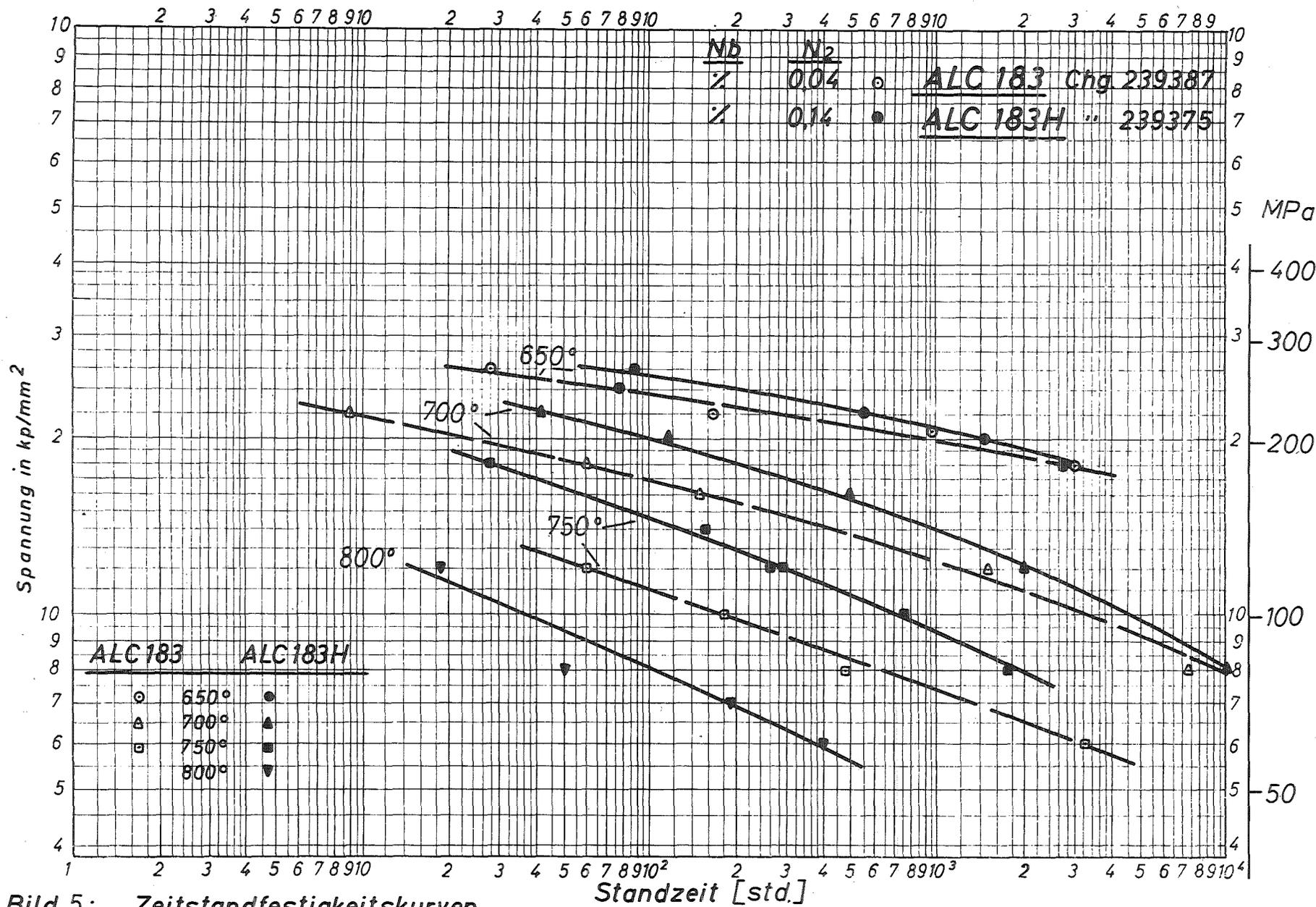


Bild 5: Zeitstandfestigkeitskurven

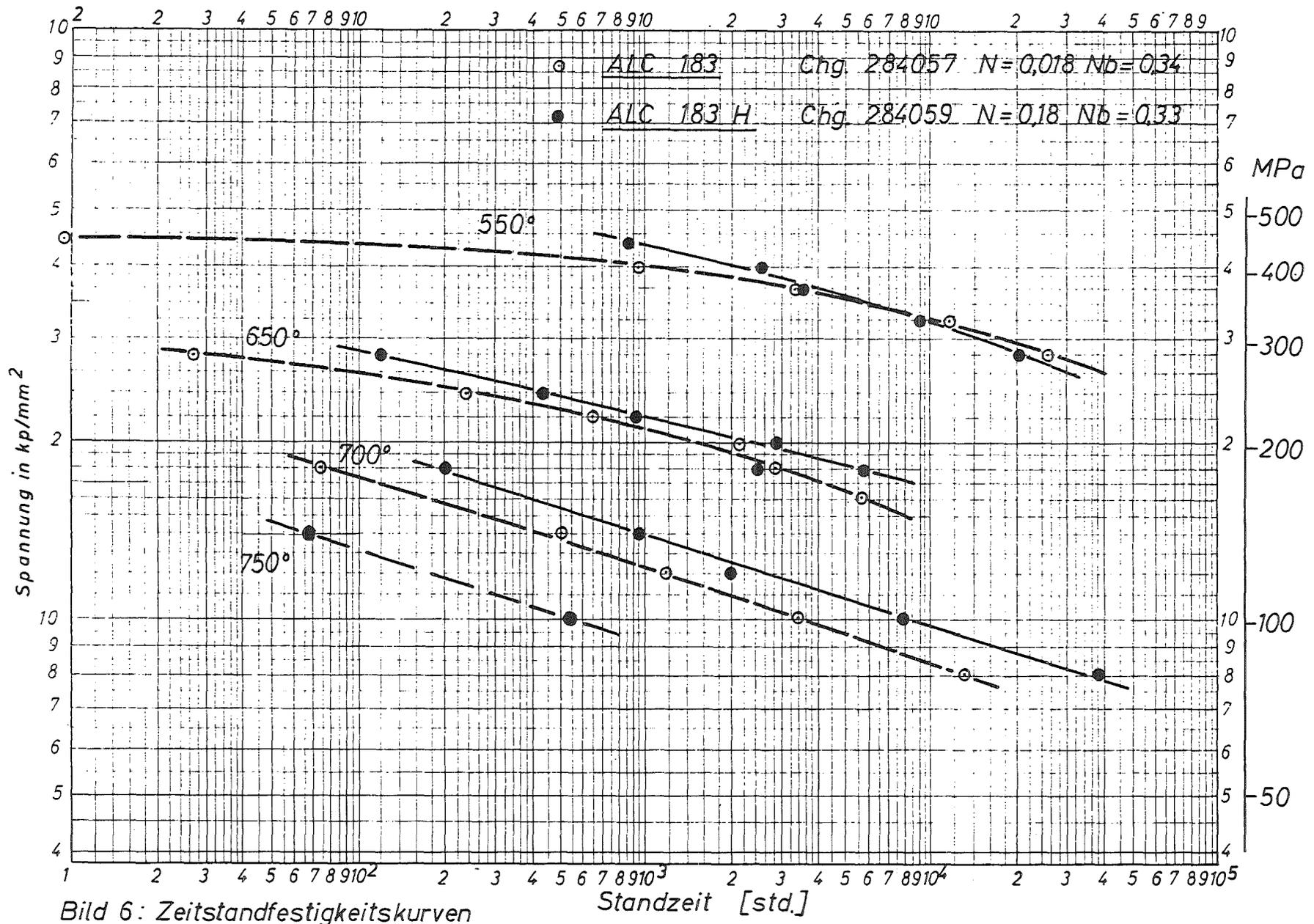


Bild 6: Zeitstandfestigkeitskurven

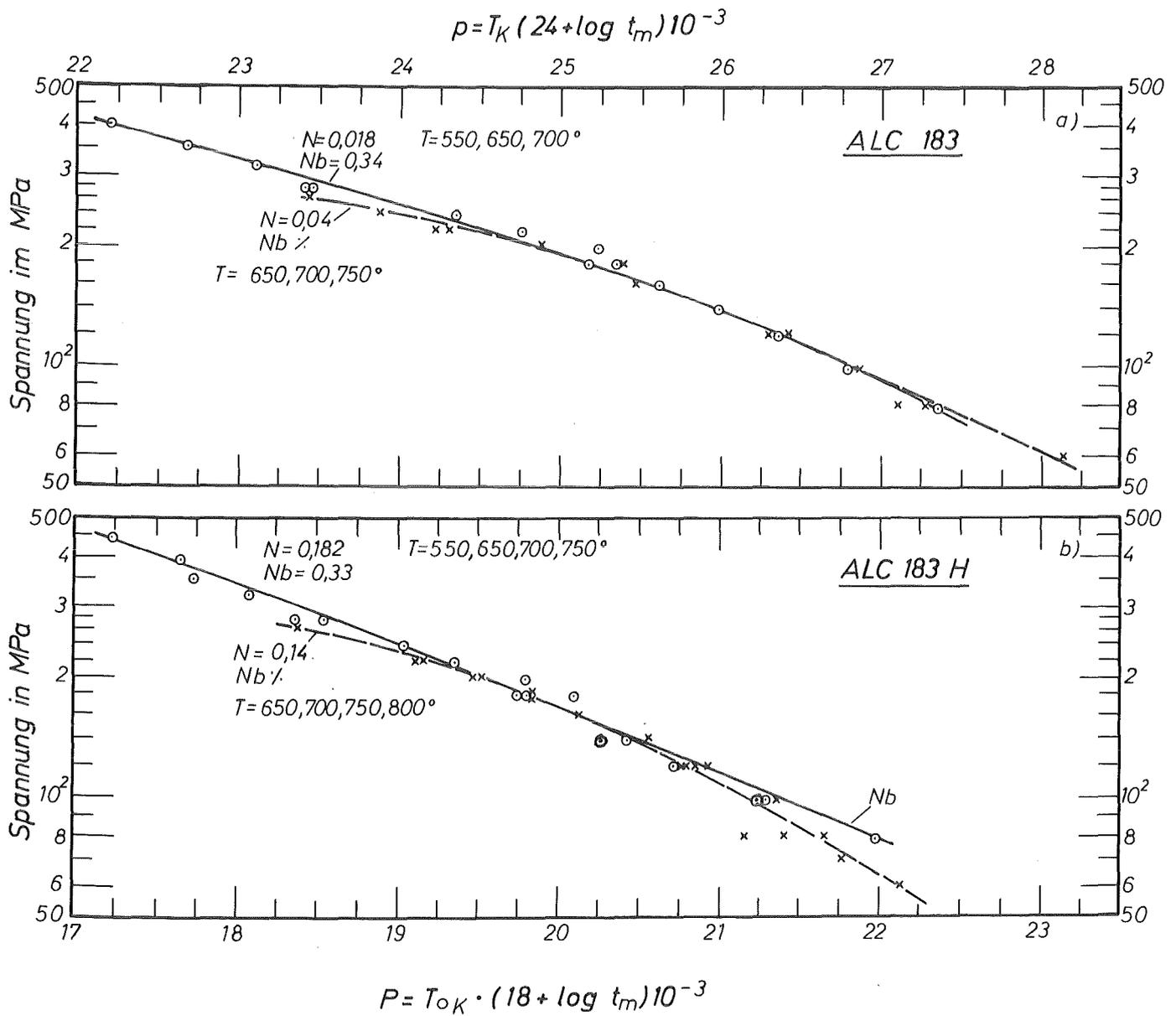


Bild 7: Zeitstand - Hauptkurve
 (Larson-Miller - Parameter)

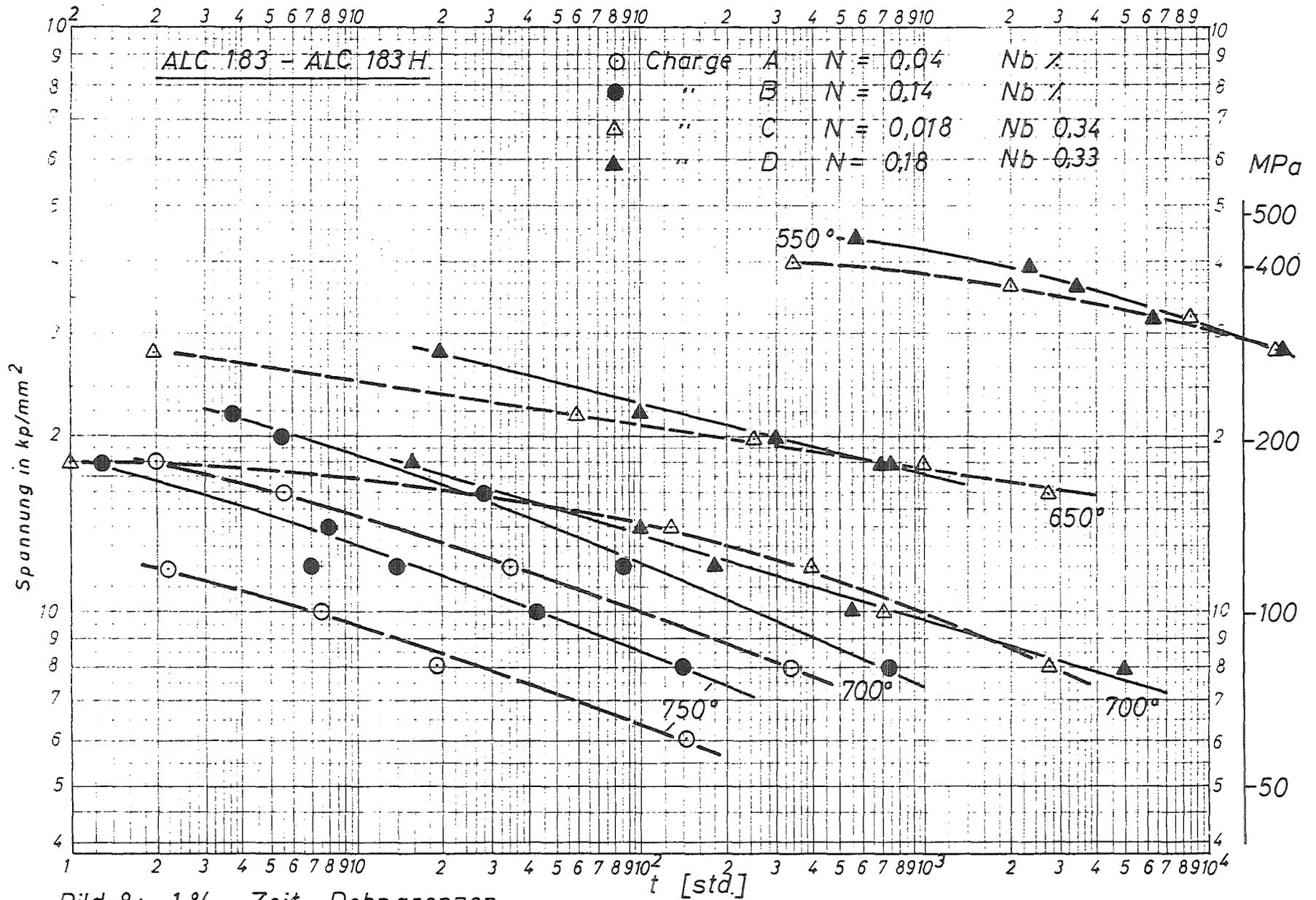


Bild 8: 1% Zeit - Dehngrenzen

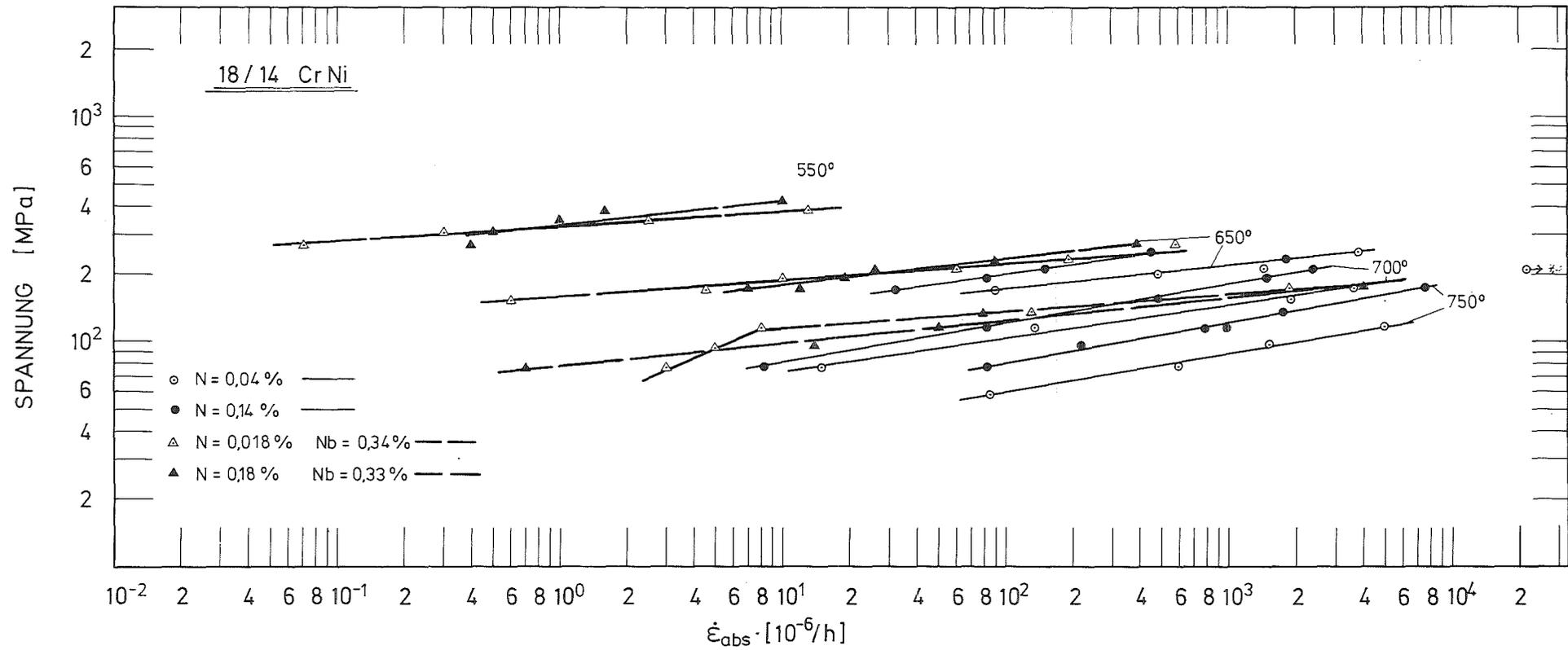


Bild 9: Minimale Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Versuchsspannung

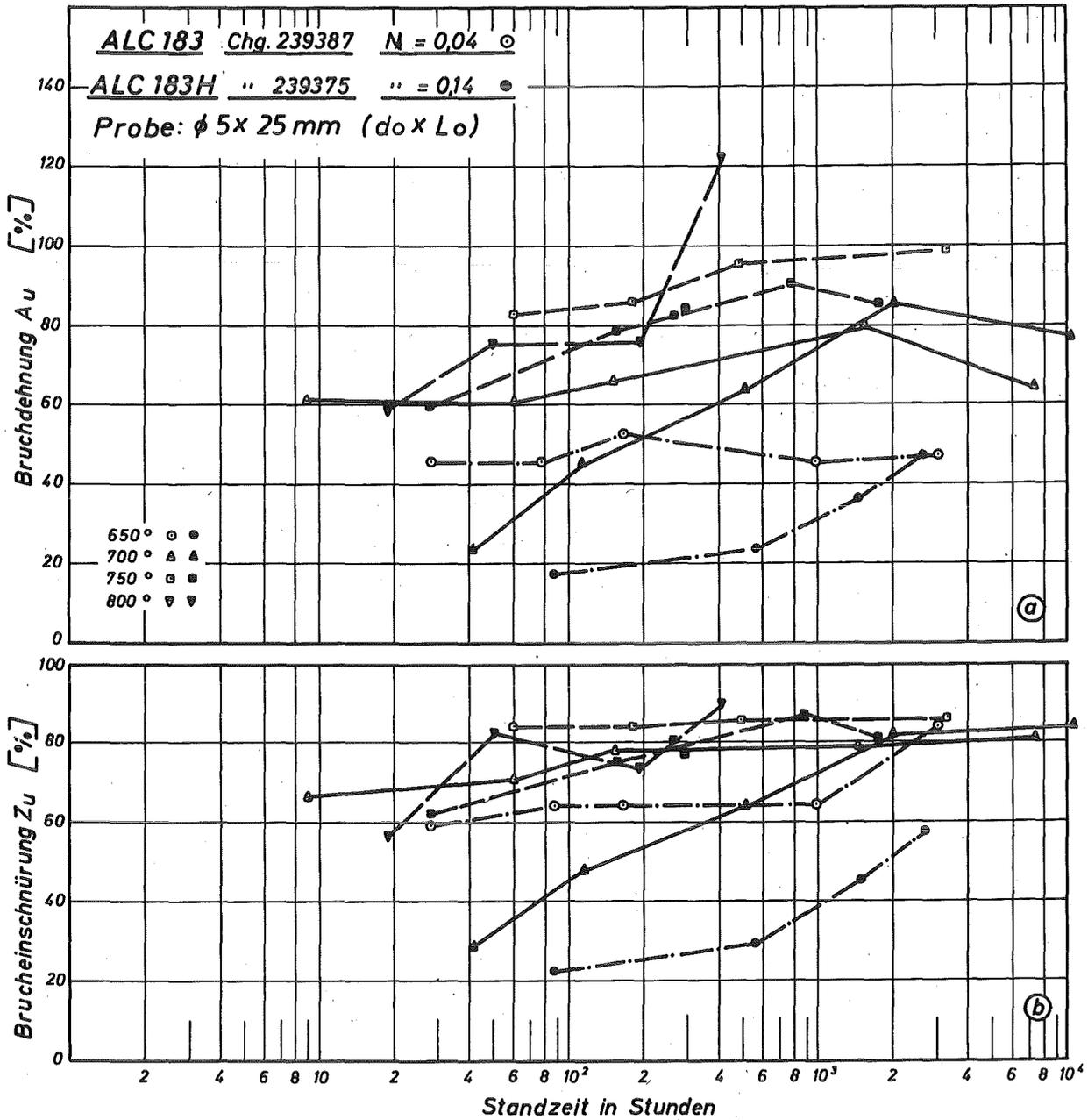


Bild 10: Bruchdehnung u.-einschnürung in Abhängigkeit von der Standzeit

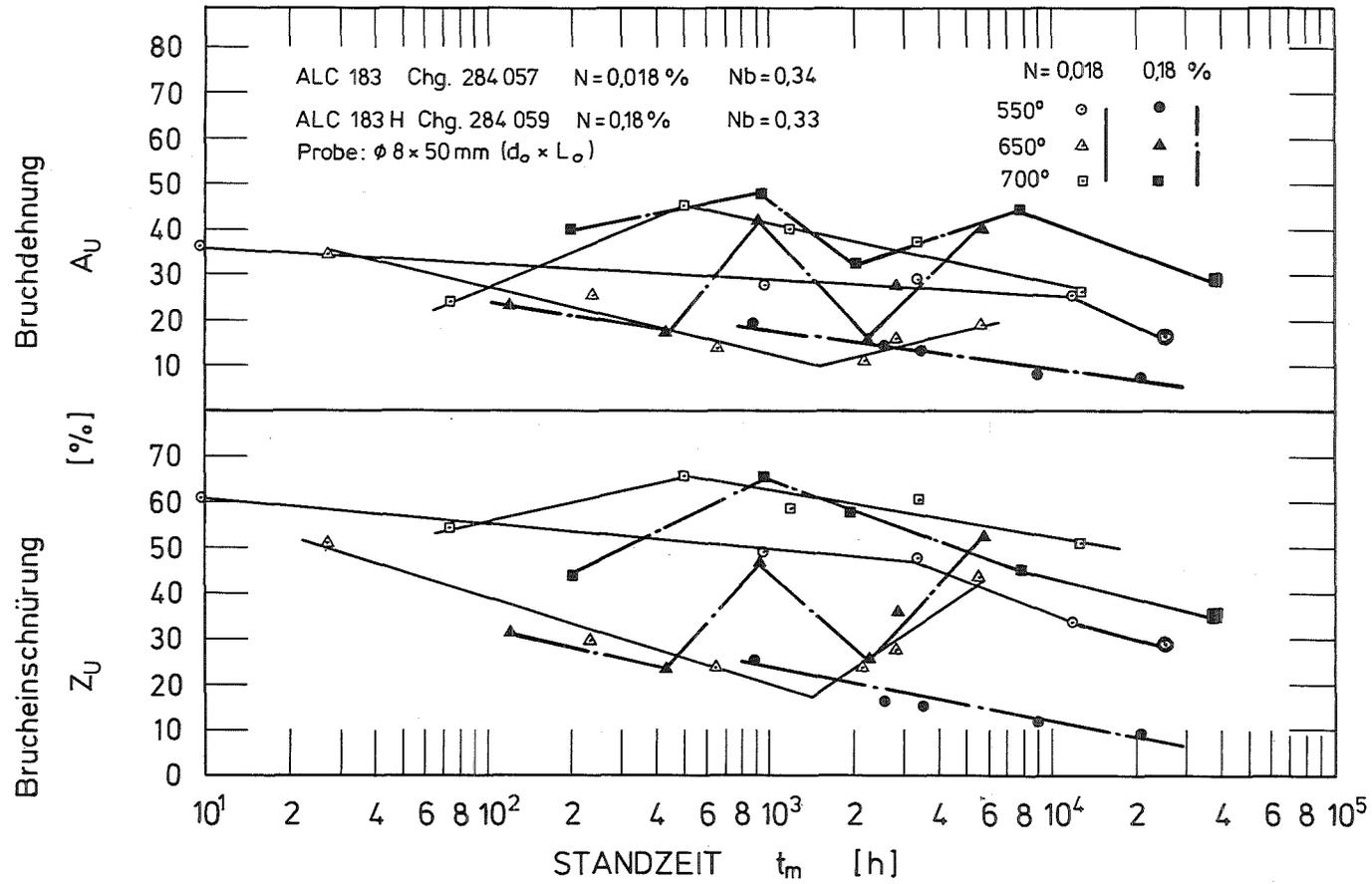
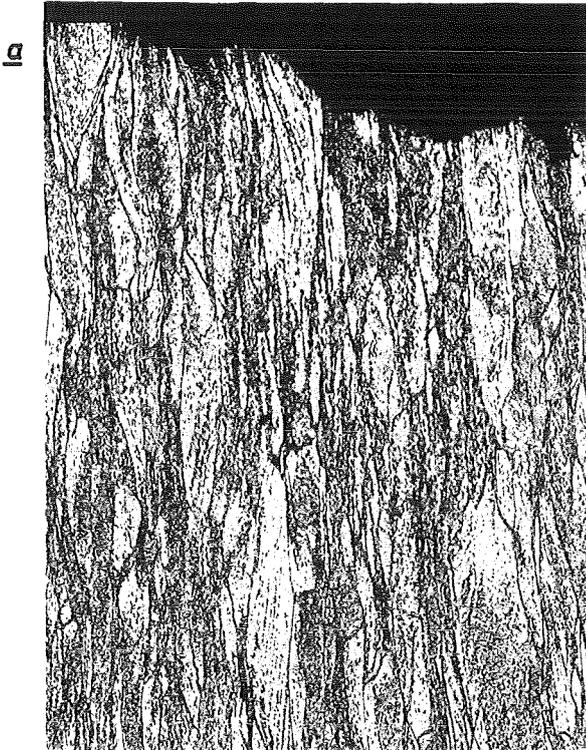


Bild 11: Bruchdehnung u. -einschnürung in Abhängigkeit von der Standzeit

ALC 183 Chg.: 239387 N = 0,04 %

650° 17,8 kp/mm² 3002 Std.



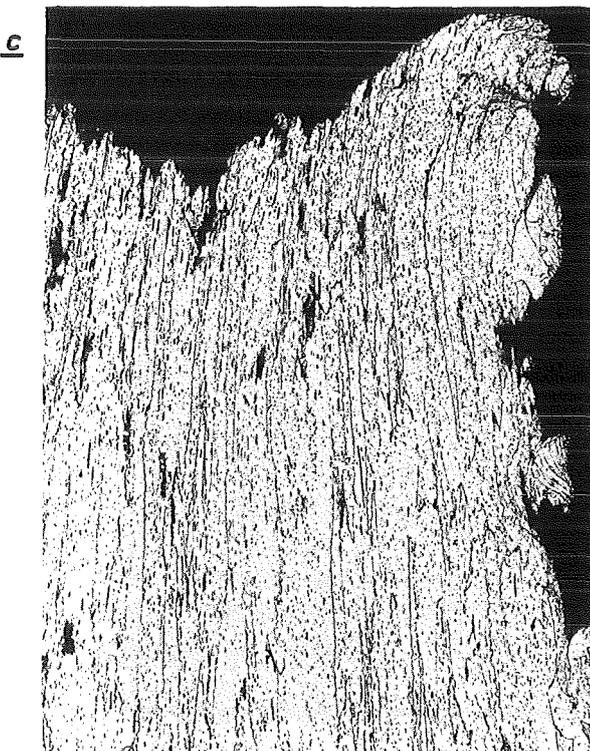
9854 a

700° 8 kp/mm² 7416 Std.



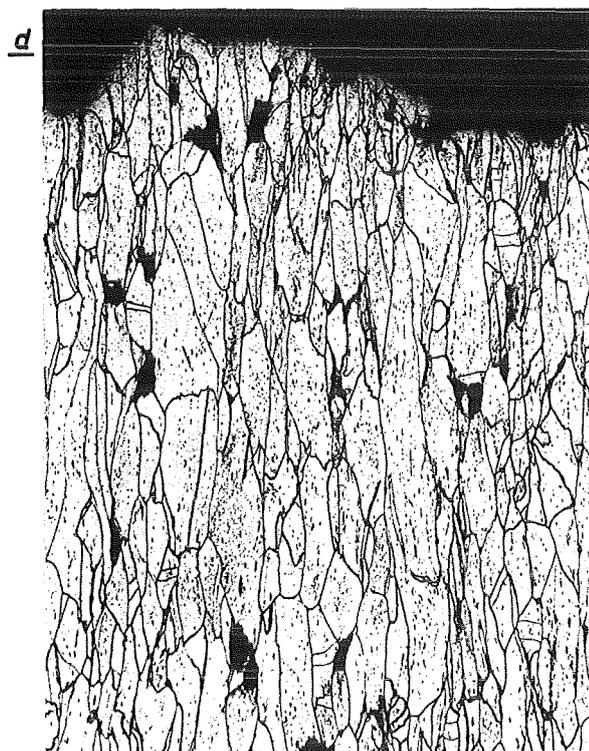
13553

750° 6 kp/mm² 3277 Std.



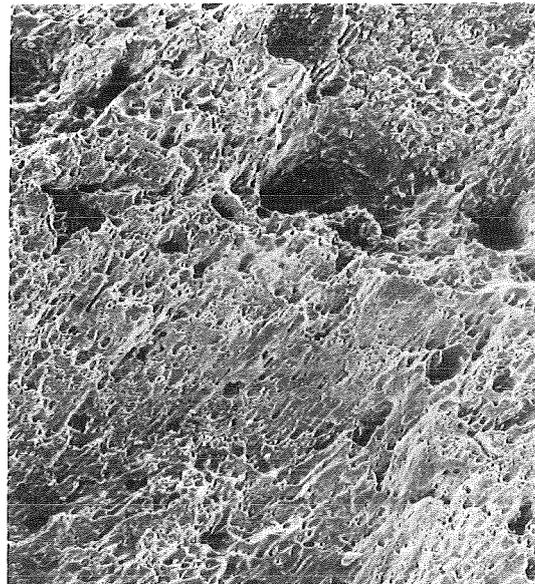
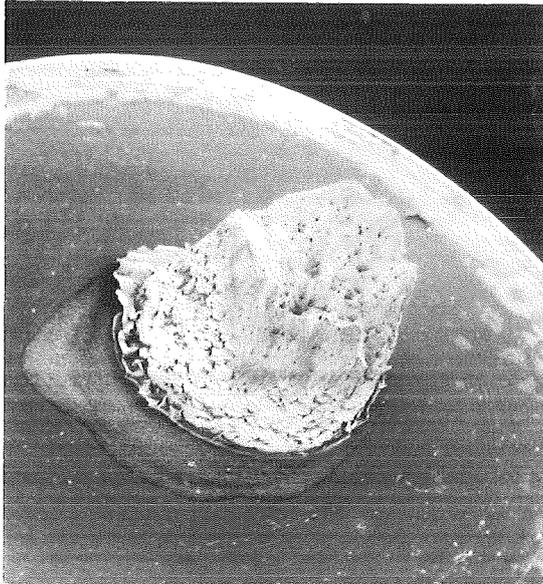
11763

650° 20,3 kp/mm² 995 Std.



9852 a

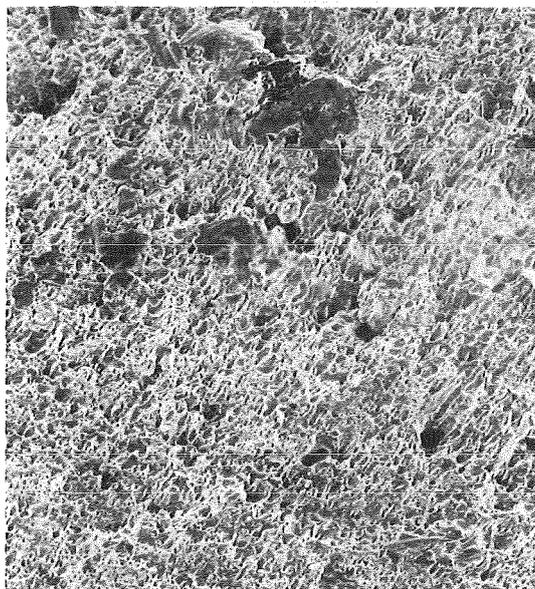
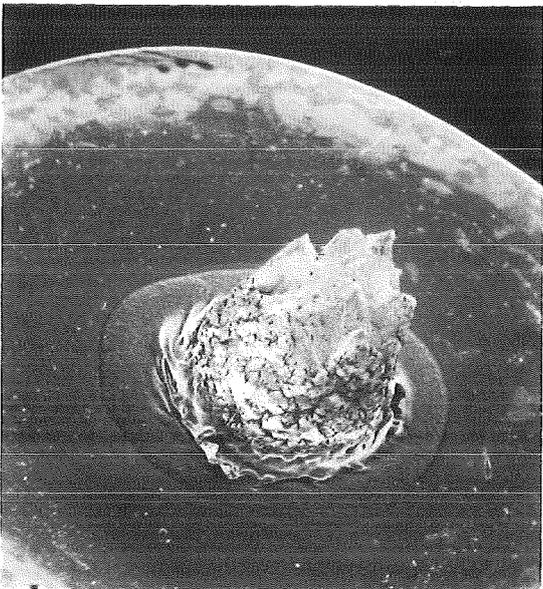
x 100



650 °C
180 MPa
3.002 h

$A_u = 46,8\%$

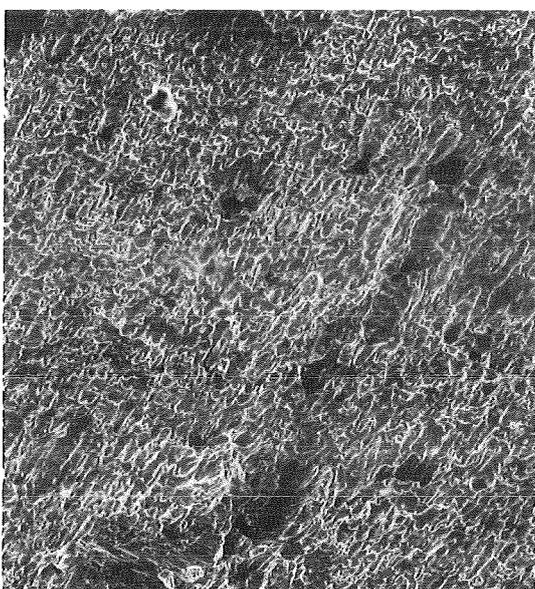
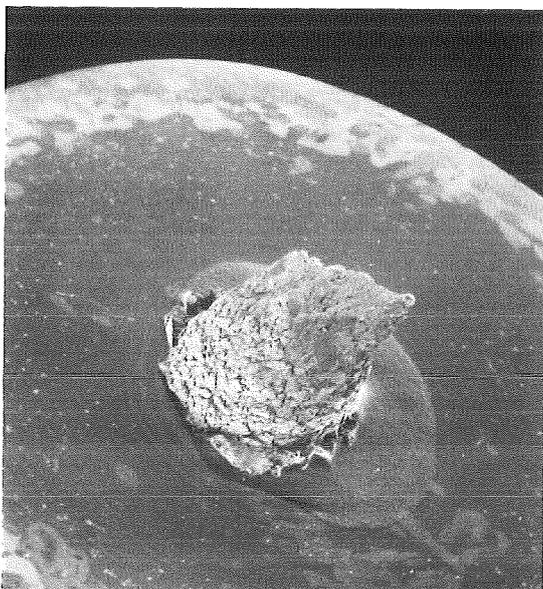
a)



700 °C
80 MPa
7.416 h

$A_u = 64,0\%$

b)



750 °C
60 MPa
3.277 h

$A_u = 98,4\%$

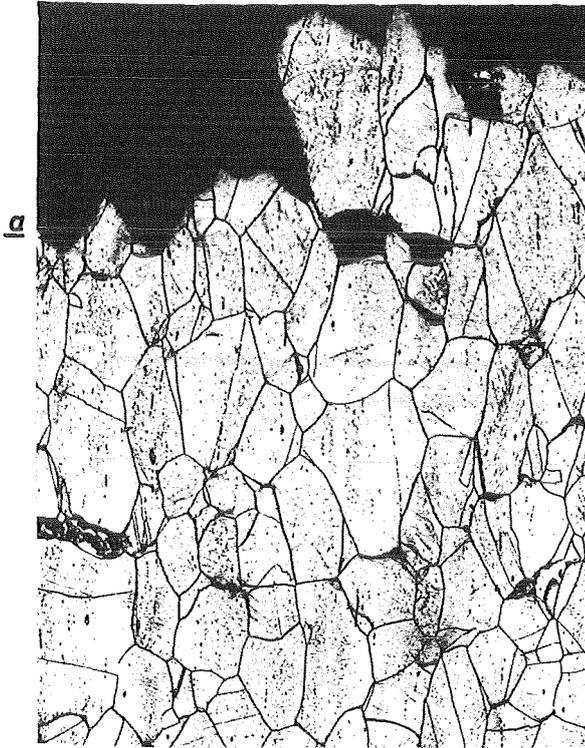
c)

x 10

x 200

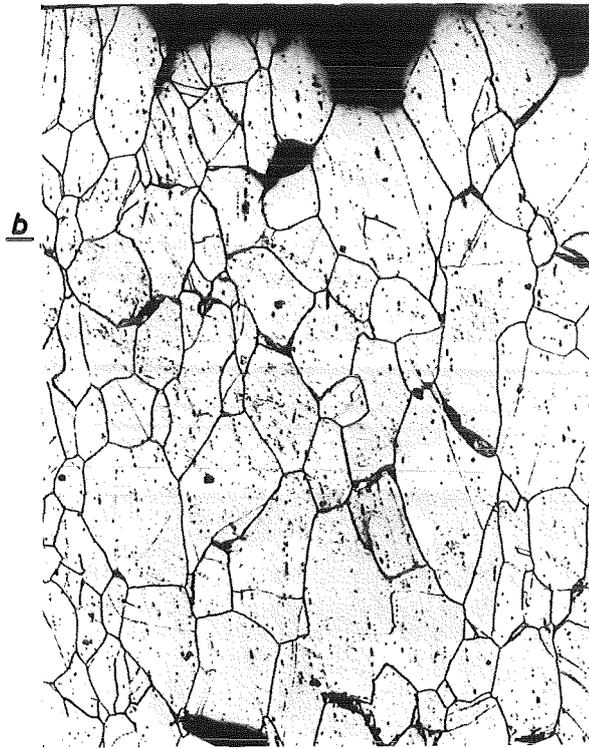
ALC 183 H Chg.: 239375 N=0,14%

650° 22 kp/mm² 562 Std.



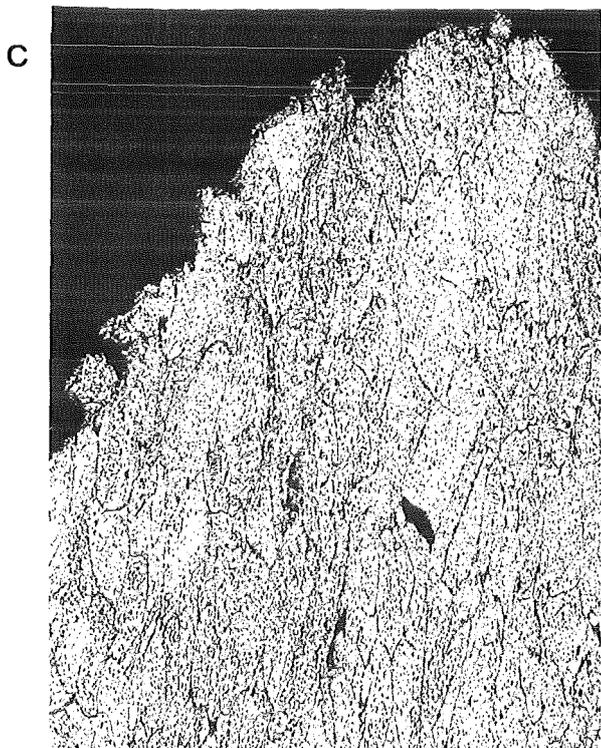
9873 a

700° 22 kp/mm² 42 Std.



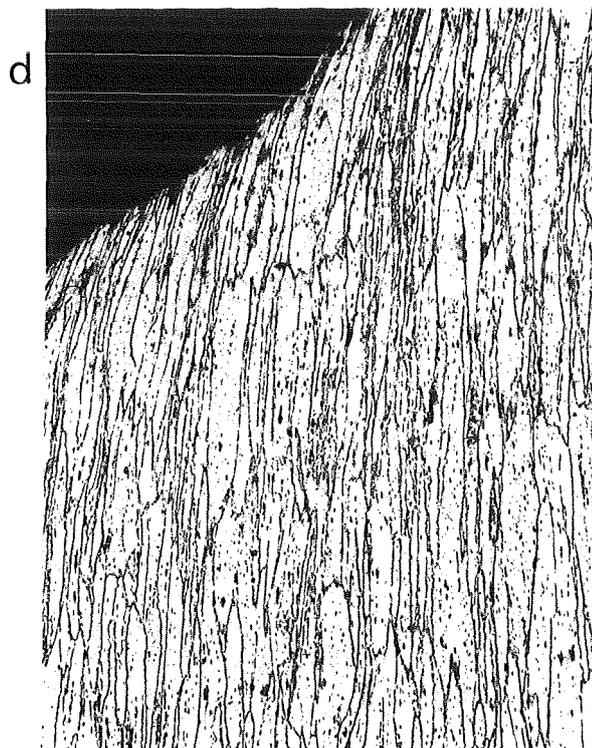
9878 a

700° 8 kp/mm² 10580 Std.



14974

800° 8 kp/mm² 51 Std.



9896 a

×100

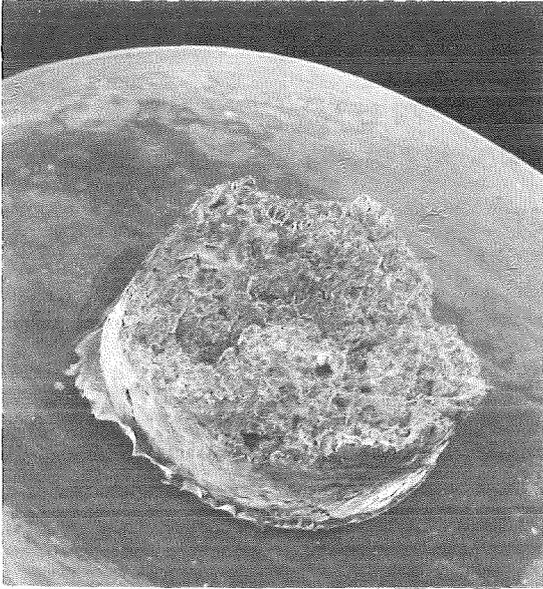
Stahl B

AL0 183H

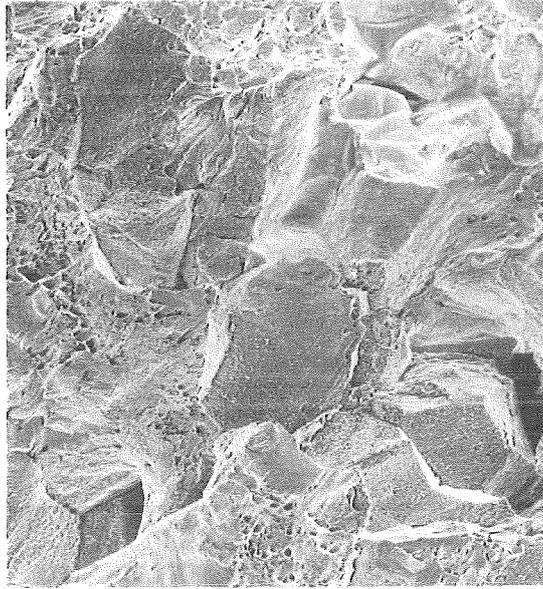
Chg.239375

N=0,14%

Bild 15



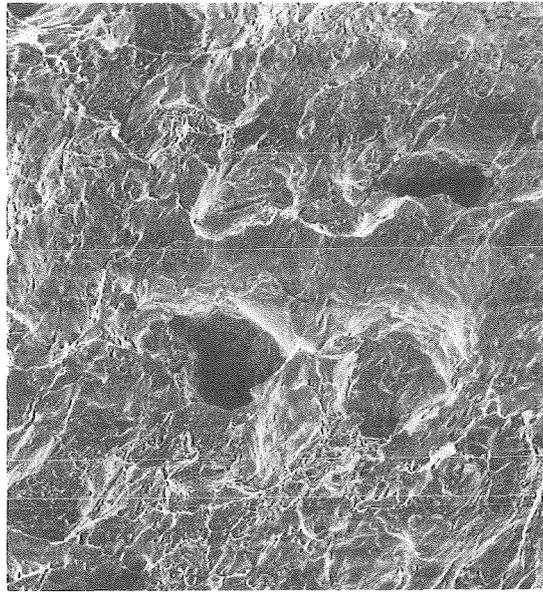
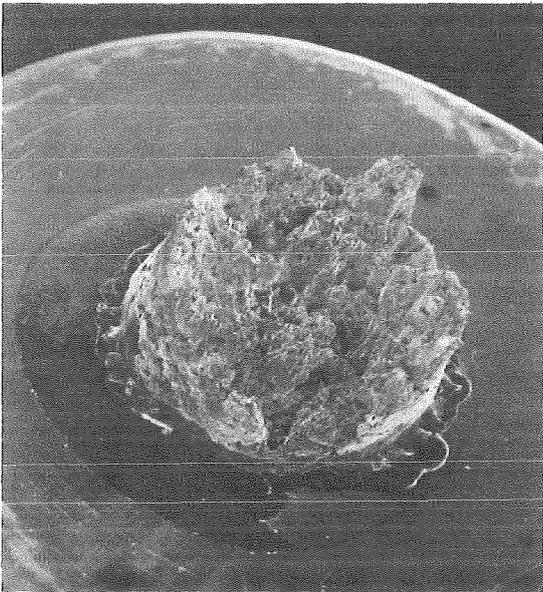
x 20



x 200

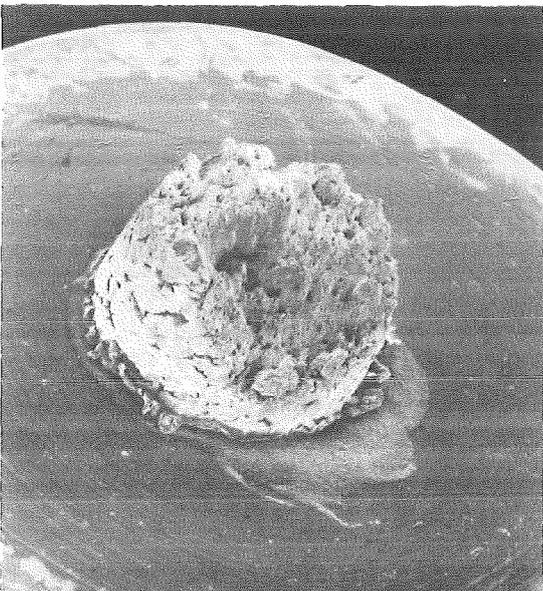
650 °C
220 MPa
562 h

$A_u = 23,2\%$

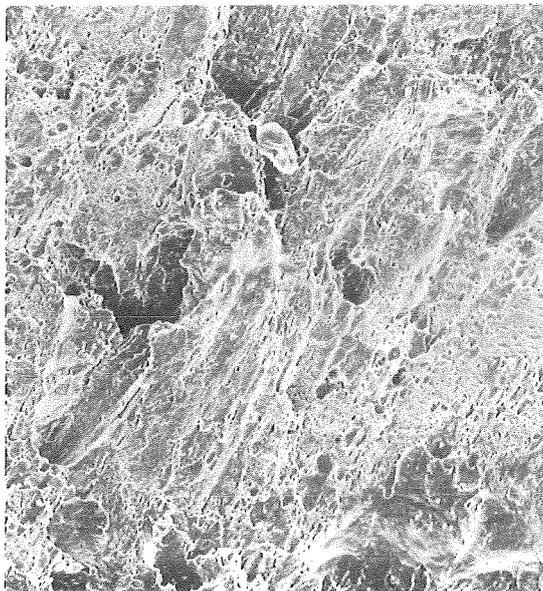


650 °C
200 MPa
1.475 h

$A_u = 35,6\%$



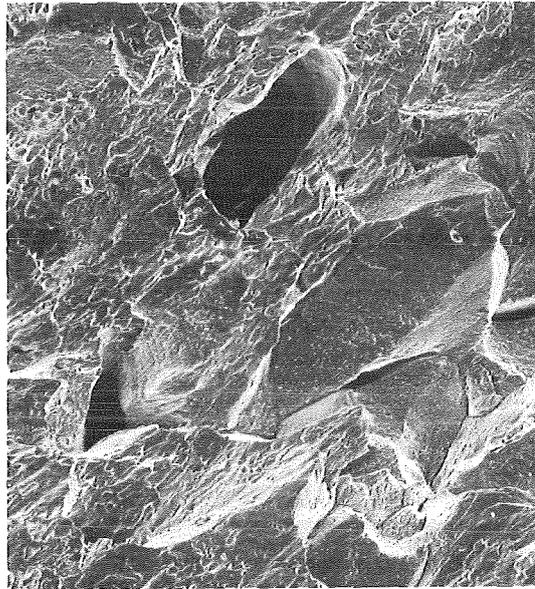
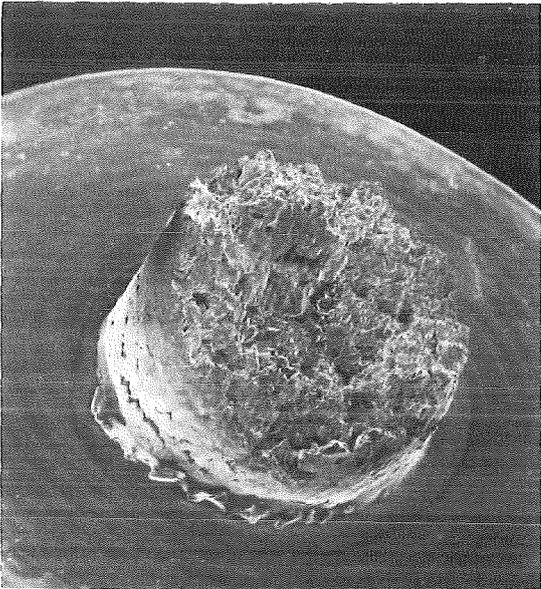
x 10



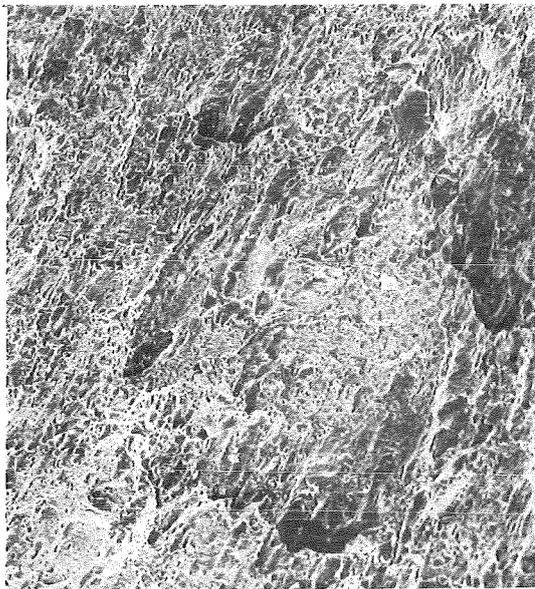
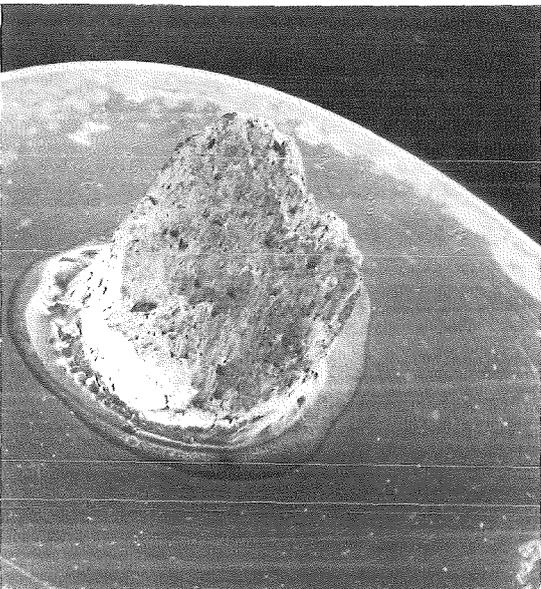
x 200

650 °C
180 MPa
2.663 h

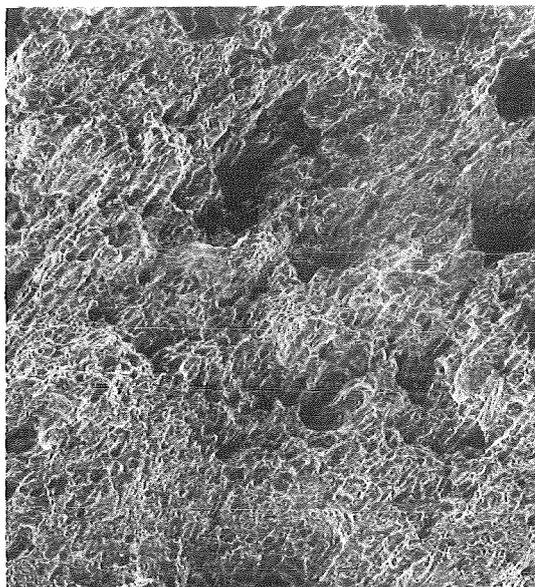
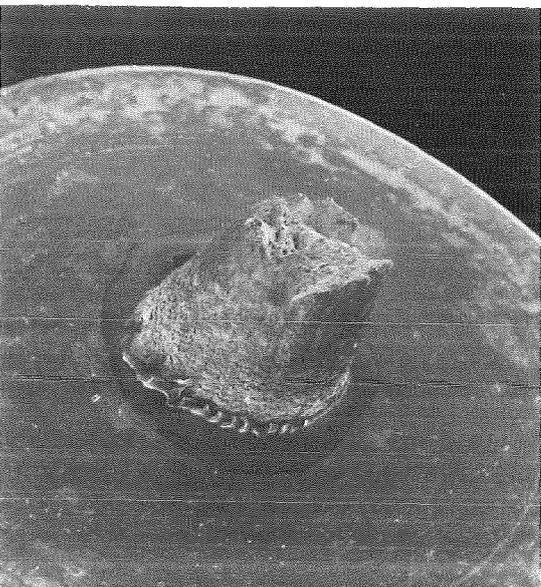
$A_u = 46,3\%$



700 °C
220 MPa
42 h
 $A_u = 23,6\%$



700 °C
160 MPa
504 h
 $A_u = 63,2\%$



700 °C
80 MPa
10.580 h
 $A_u = 76,4\%$

x 10

x 200

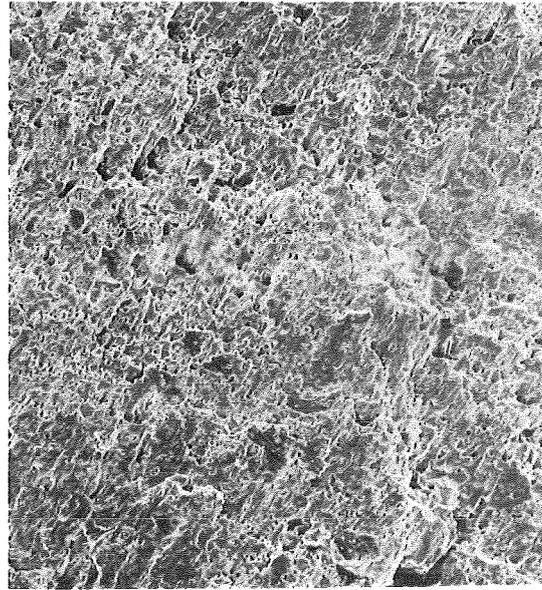
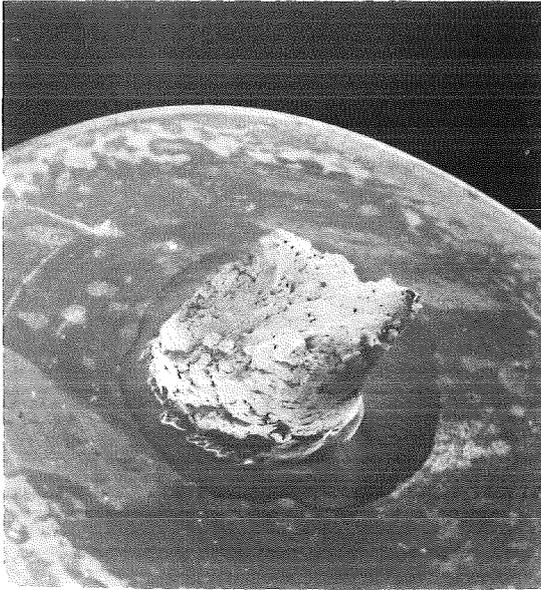
Stahl B

ALC 183H

Chg.239375

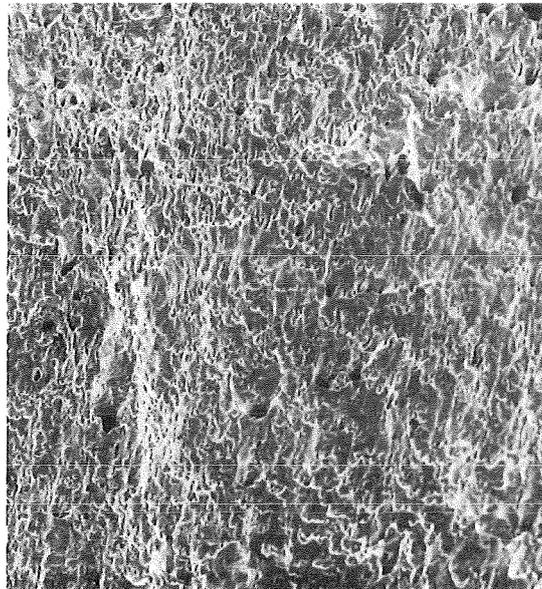
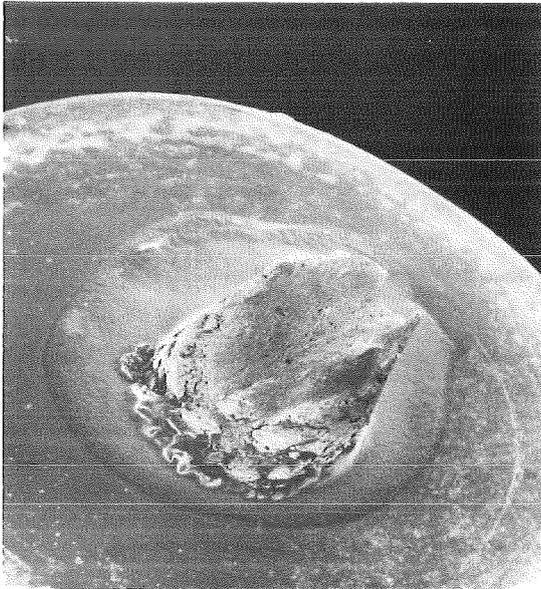
N=0,14%

Bild 17



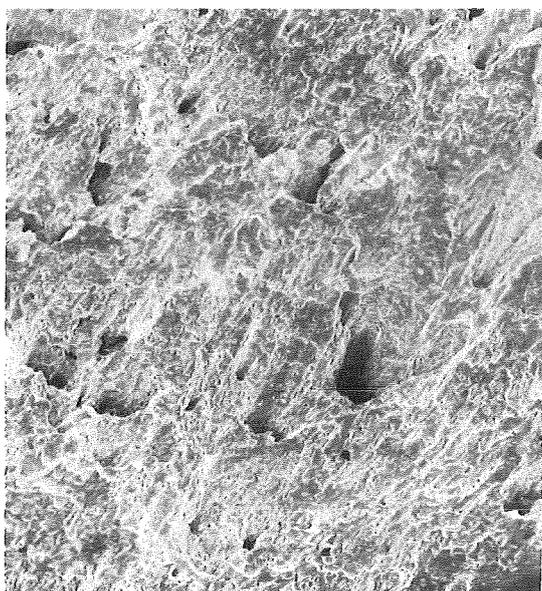
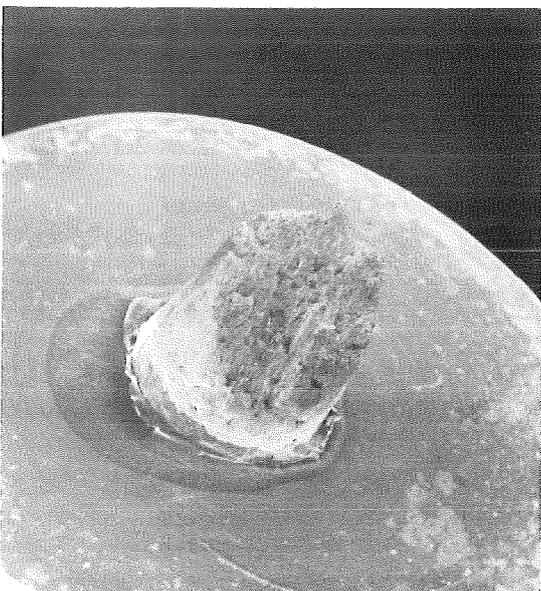
750 °C
80 MPa
1752 h

$A_u = 84,8\%$



800 °C
80 MPa
51 h

$A_u = 75,5\%$



800 °C
70 MPa
193 h

$A_u = 75,6\%$

x 10

x 200

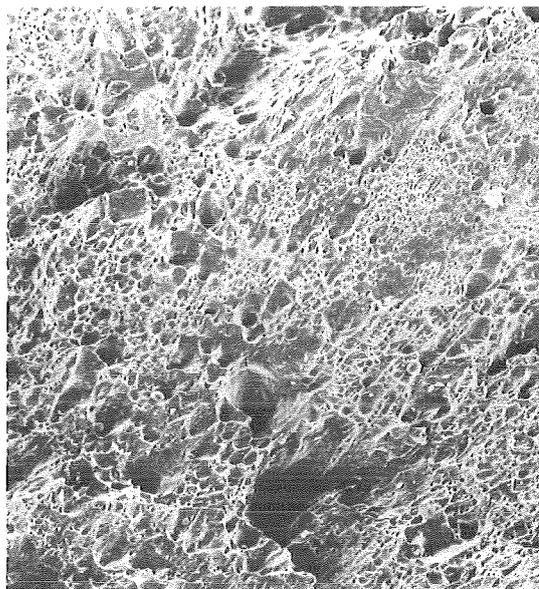
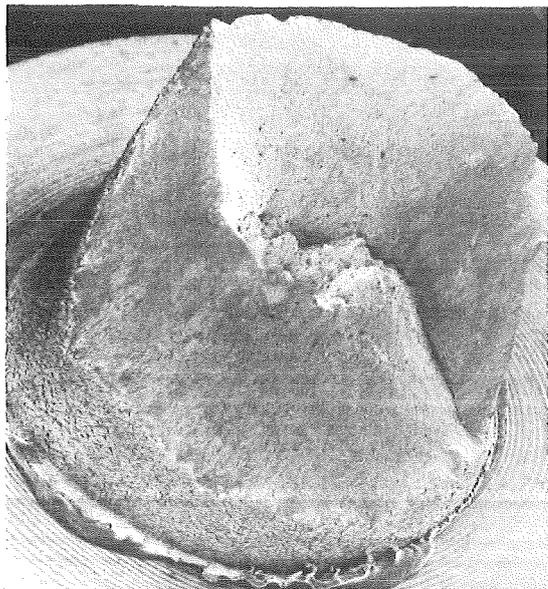
Stahl C

ALC 183

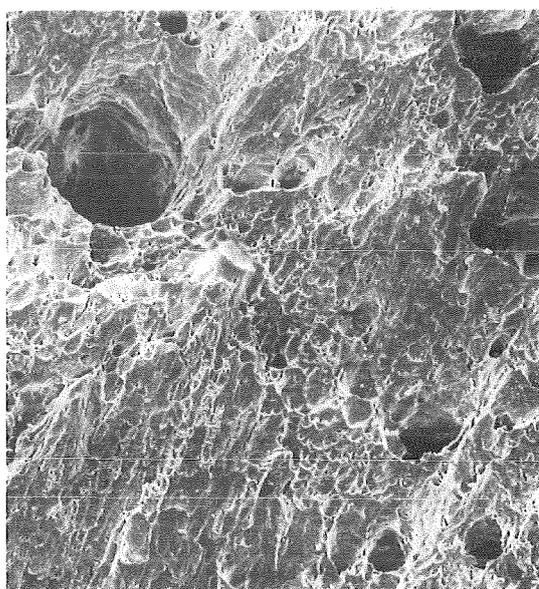
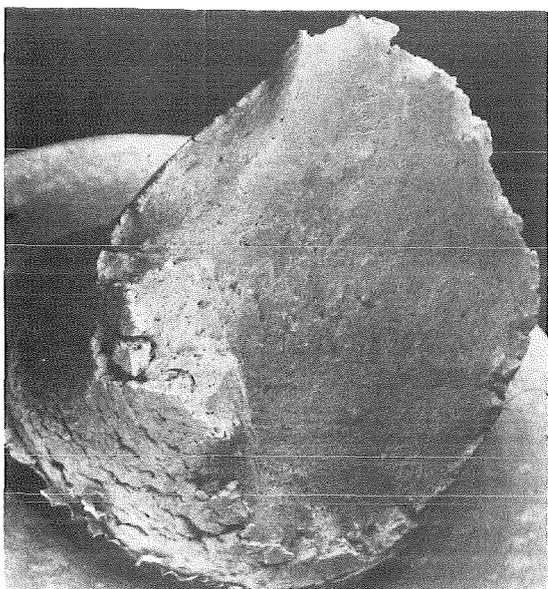
Chg.284o57

N=0,018% Nb=0,34%

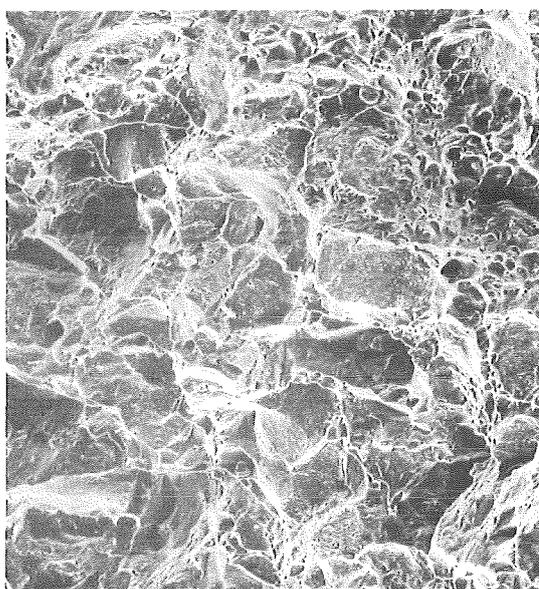
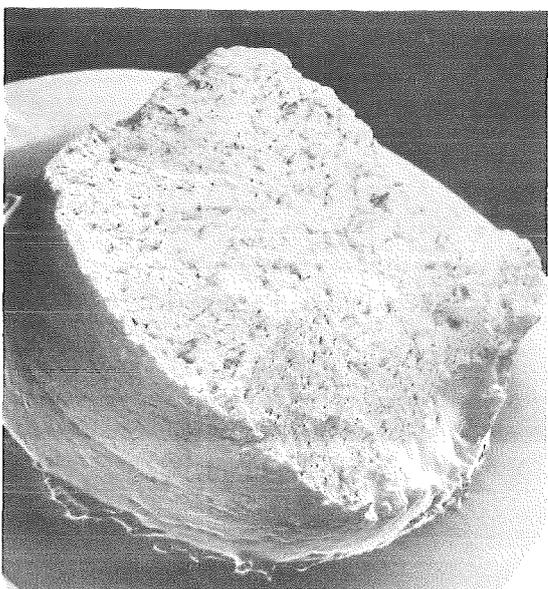
Bild 18



550 °C
440 MPa
0 h
 $A_u = 36,0\%$



550 °C
360 MPa
3.320 h
 $A_u = 29,0\%$



550 °C
280 MPa
25.390 h
 $A_u = 16,6\%$

x 10

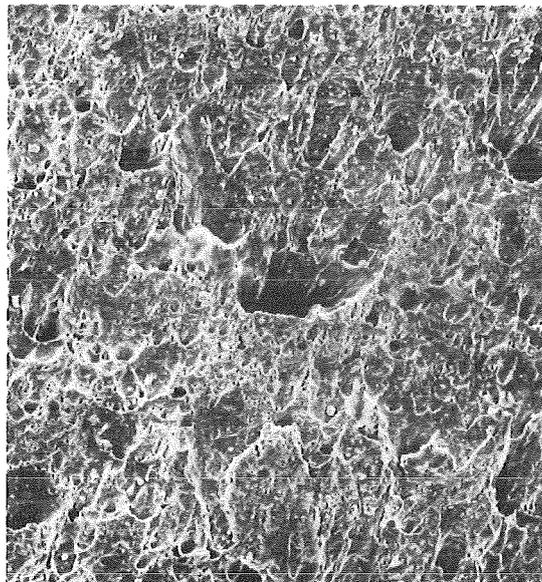
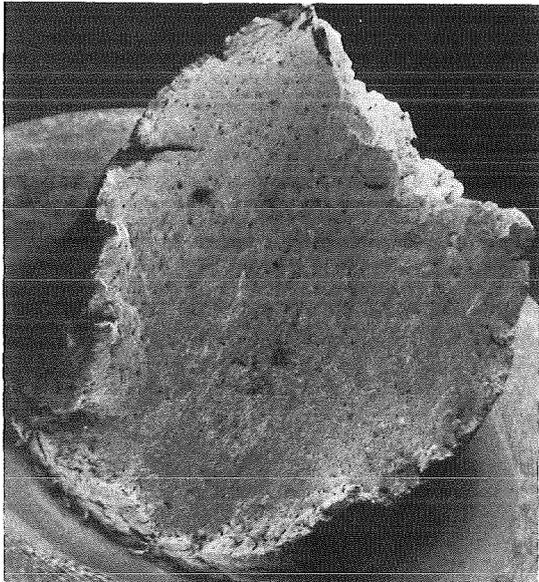
x 200

Stahl C

ALC 183

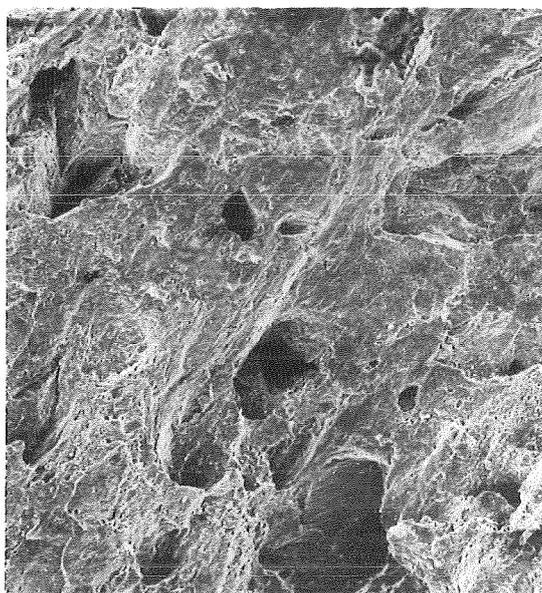
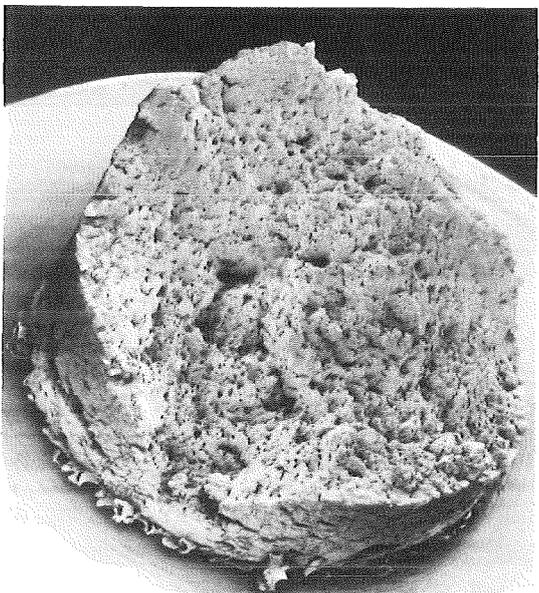
Chg.284057

N=0,018% Nb=0,34%



650 °C
280 MPa
27 h

$A_u = 34,4\%$



650 °C
160 MPa
5550 h

$A_u = 19,0\%$

x 10

x 200

Bild 2o

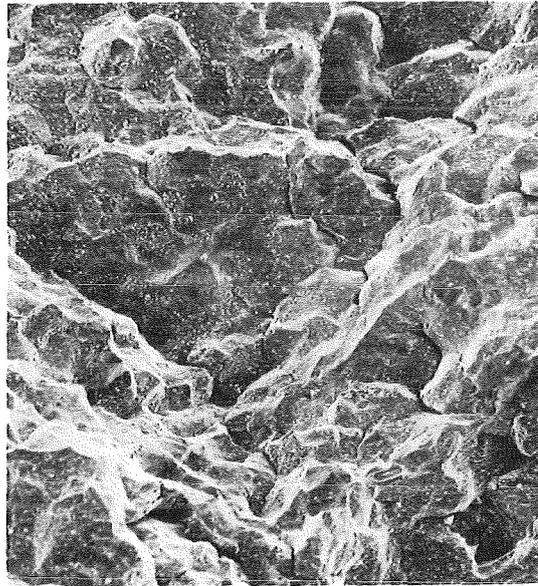
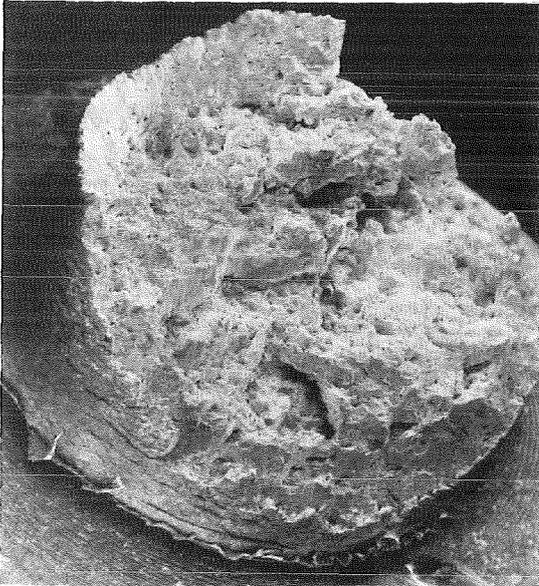
Stahl D

ALC 183H

Chg.284o59

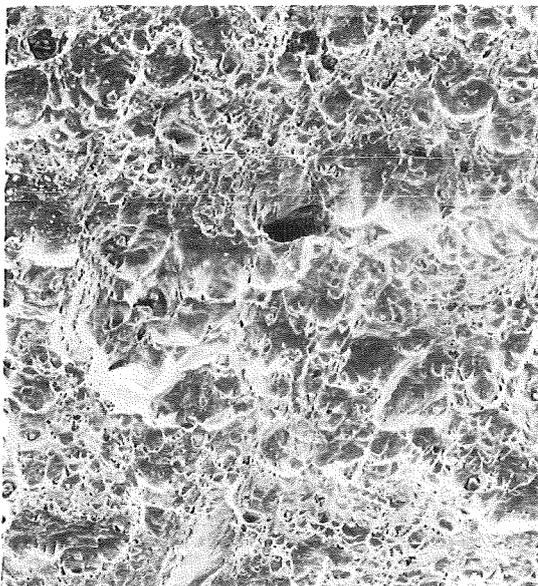
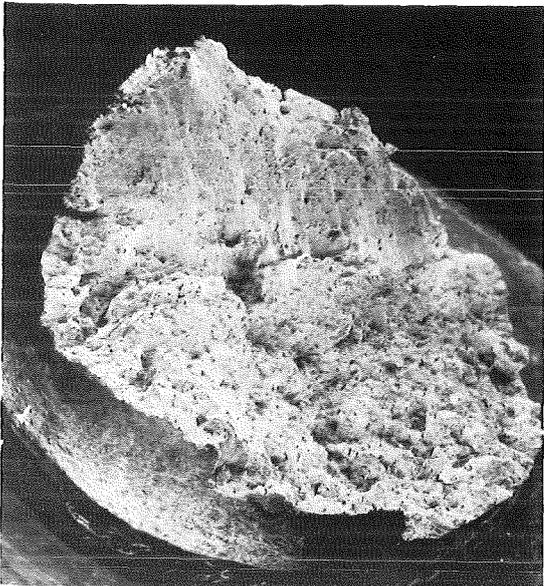
N=0,182%

Nb=0,33%



550 °C
320MPa
9000 h

$A_u=8,2\%$



550 °C
440 MPa
870 h

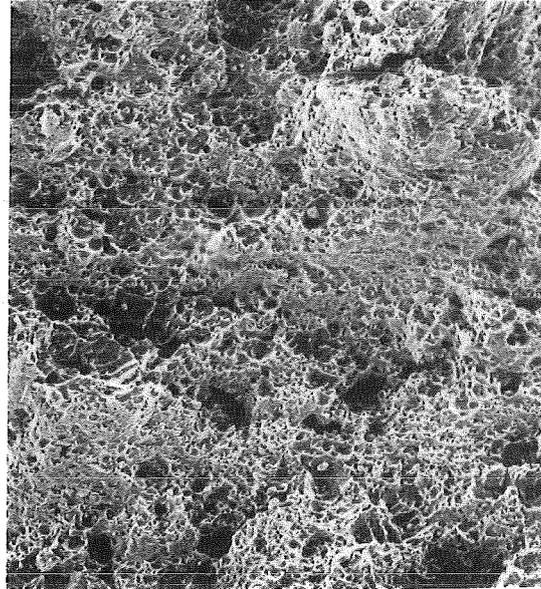
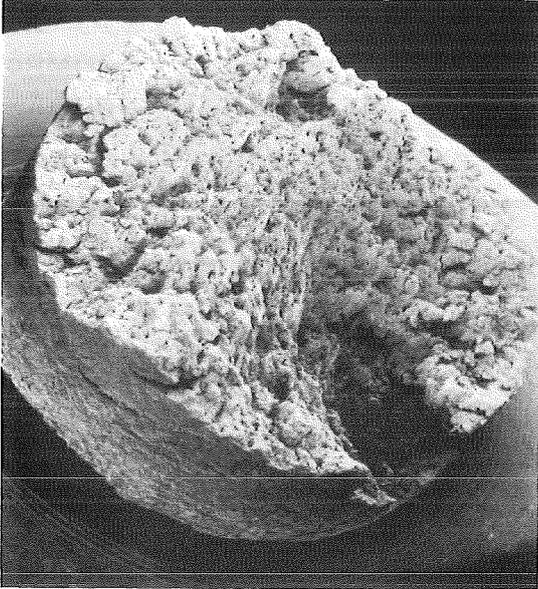
$A_u=19,6\%$

x 10

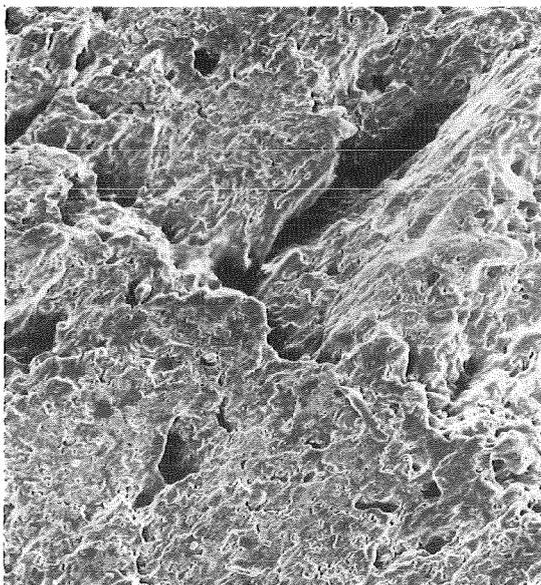
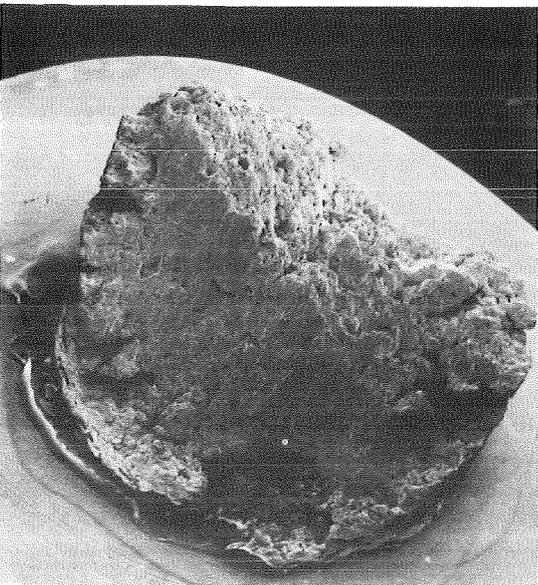
x 200

Bild 21

Stahl D ALC 183H Chg.284o59 N=0,182% Nb=0,33%



700 °C
80 MPa
38.224 h
 $A_u = 29,2\%$



700 °C
100 MPa
7.820 h
 $A_u = 44,8\%$

x 10

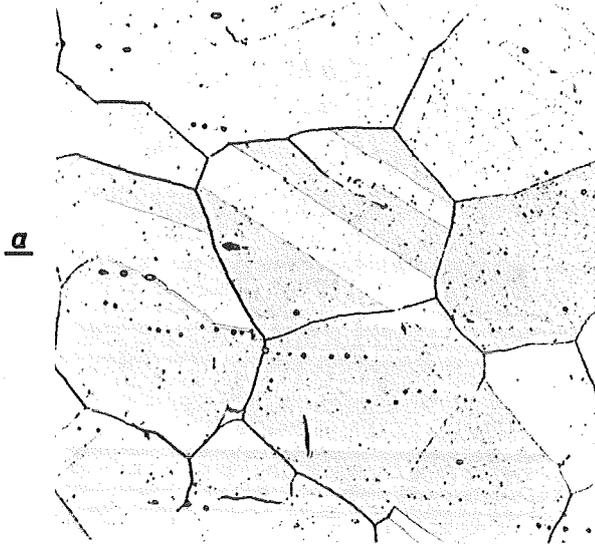
x 200

ALC 183 Chg.: 239387

N = 0,04%

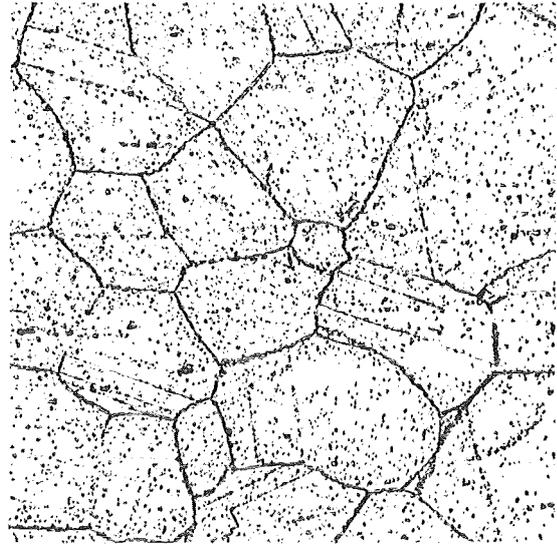
Bild 22

650° 26 kp/mm² 28 Std.



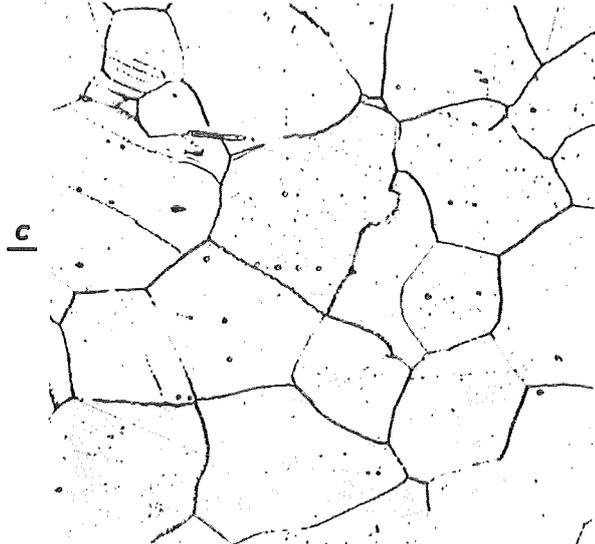
a

650° 17,8 kp/mm² 3002 Std.



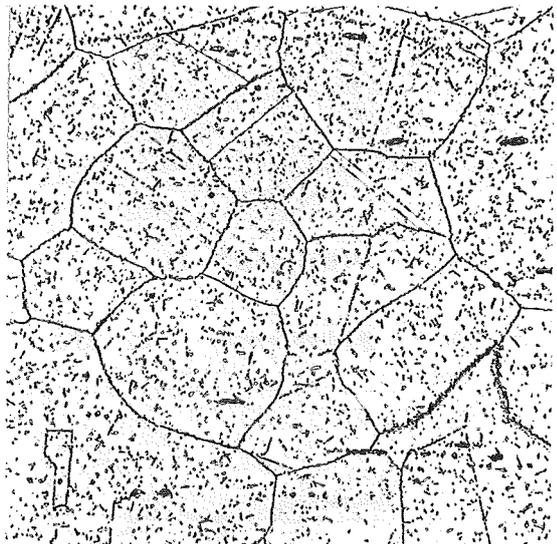
b

9850 700° 22 kp/mm² 9 Std.



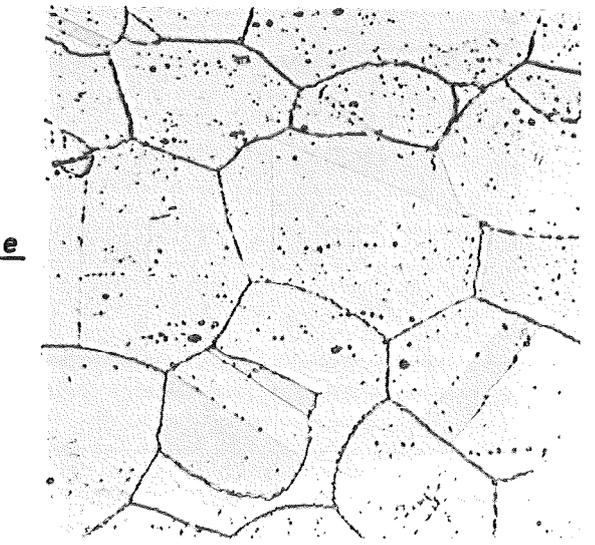
c

9855 700° 8 kp/mm² 7416 Std.



d

9858 750° 12 kp/mm² 60 Std.



e

13555 750° 6 kp/mm² 3277 Std.



f

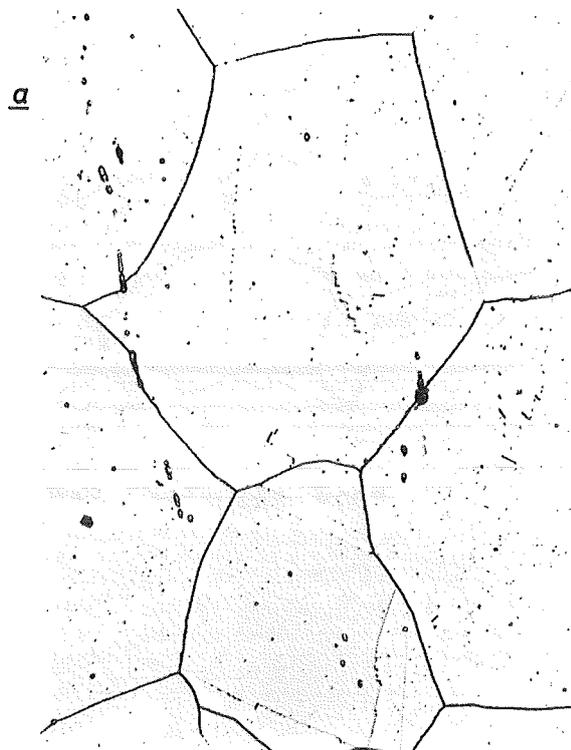
16597

11765

X 500

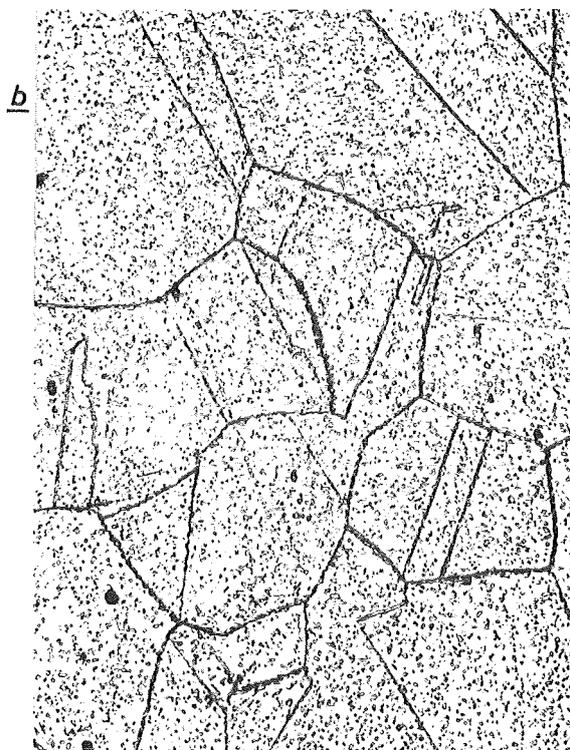
ALC 183 H Chg.: 239375 N = 0,14 %

650° 26 kp/mm² 87 Std.



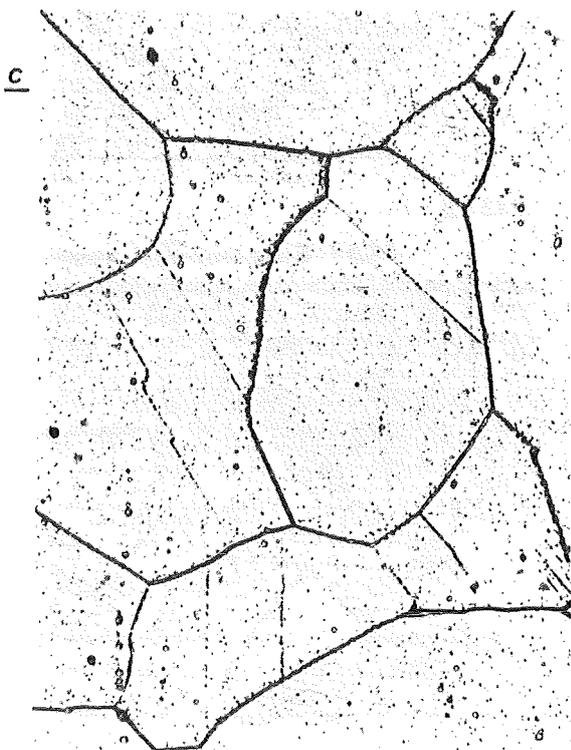
9871 HV₃₀ = 187 - 191

650° 17,8 kp/mm² 2663 Std.



9876 HV₃₀ = 206 - 218

700° 22 kp/mm² 42 Std.



9879 HV₃₀ = 187 - 194

700° 8 kp/mm² 10580 Std.



14976 HV₃₀ = 191

× 500

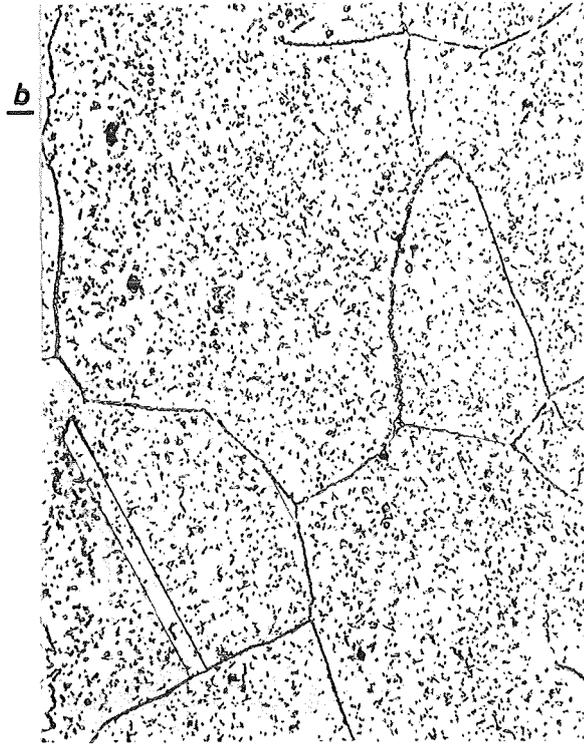
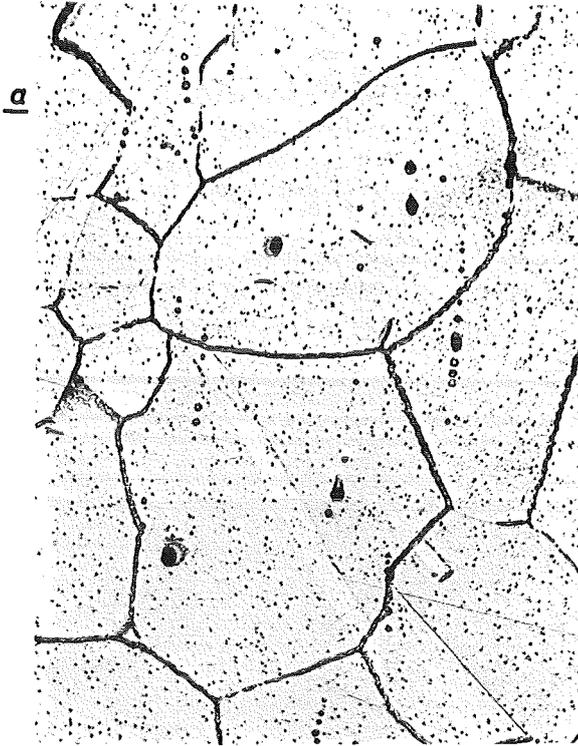
ALC 183H

Chg.: 239375

N = 0,14 %

750° 18 kp/mm² 28 Std.

750° 8 kp/mm² 1752 Std.

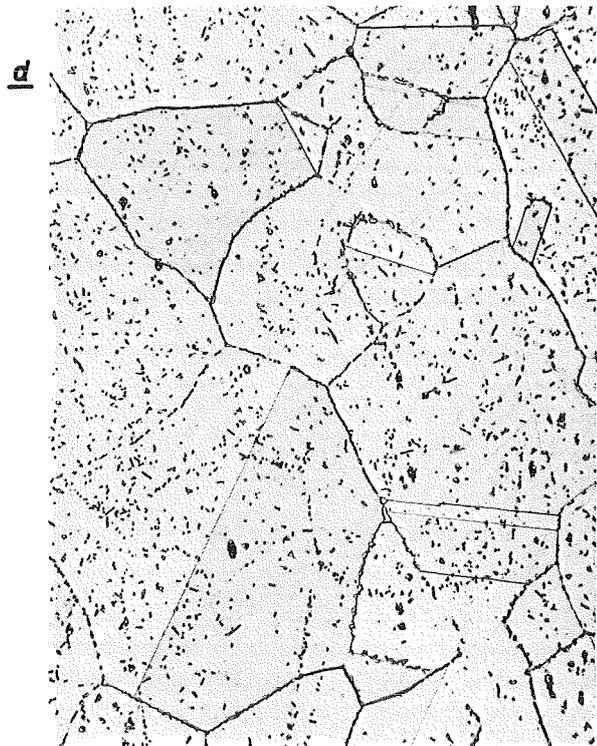
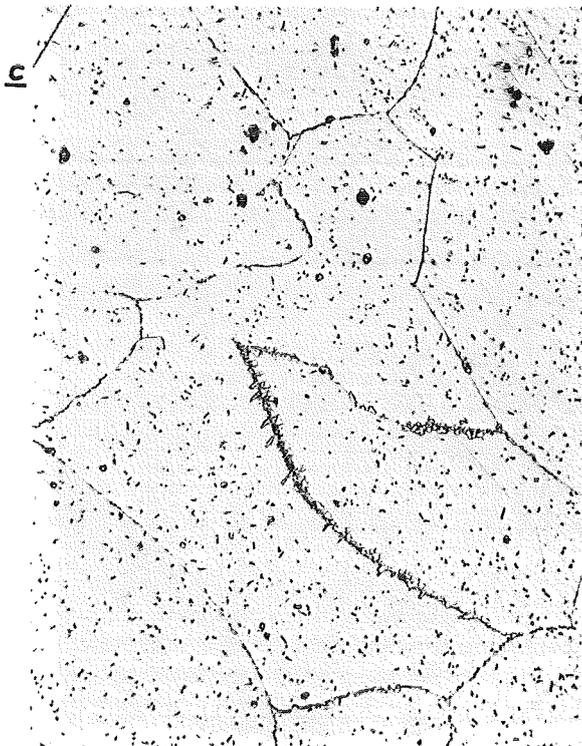


9886 HV₃₀ = 165 - 171

9891 HV₃₀ = 191 - 194

800° 12 kp/mm² 19 Std.

800° 6 kp/mm² 416 Std.



9894 HV₃₀ = 164 - 171

9899 HV₃₀ = 150 - 159

x 500

- ▲ 0,05 %C, 18 %Cr, 9 %Ni+N
- 0,02 %C, 18 %Cr, 10 %Ni+N
- △ 0,02 %C, 18 %Cr, 14 %Ni, Mo+N
- 0,15 %C, 18 %Cr, 8 %Ni, Mn+N
- 0,08 %C, 18 %Cr, 9 %Mn, Ni+N
- 0,02 %C, 18 %Cr, 10 %Ni, Mn, Mo+N
- + 0,02 %C, 21 %Cr, 15 %Ni, Mo (Mn, Cu)+N

Wärmebehandlung:
30 min 1050 °C/Wasser

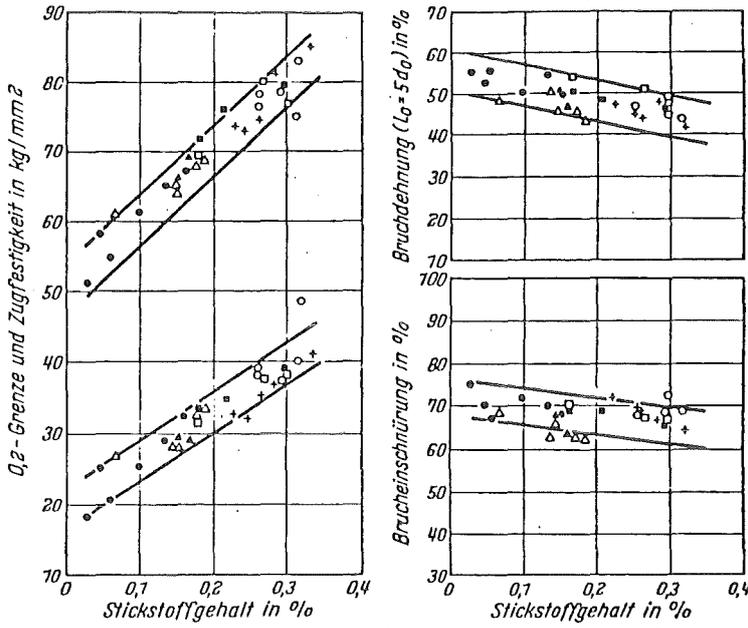


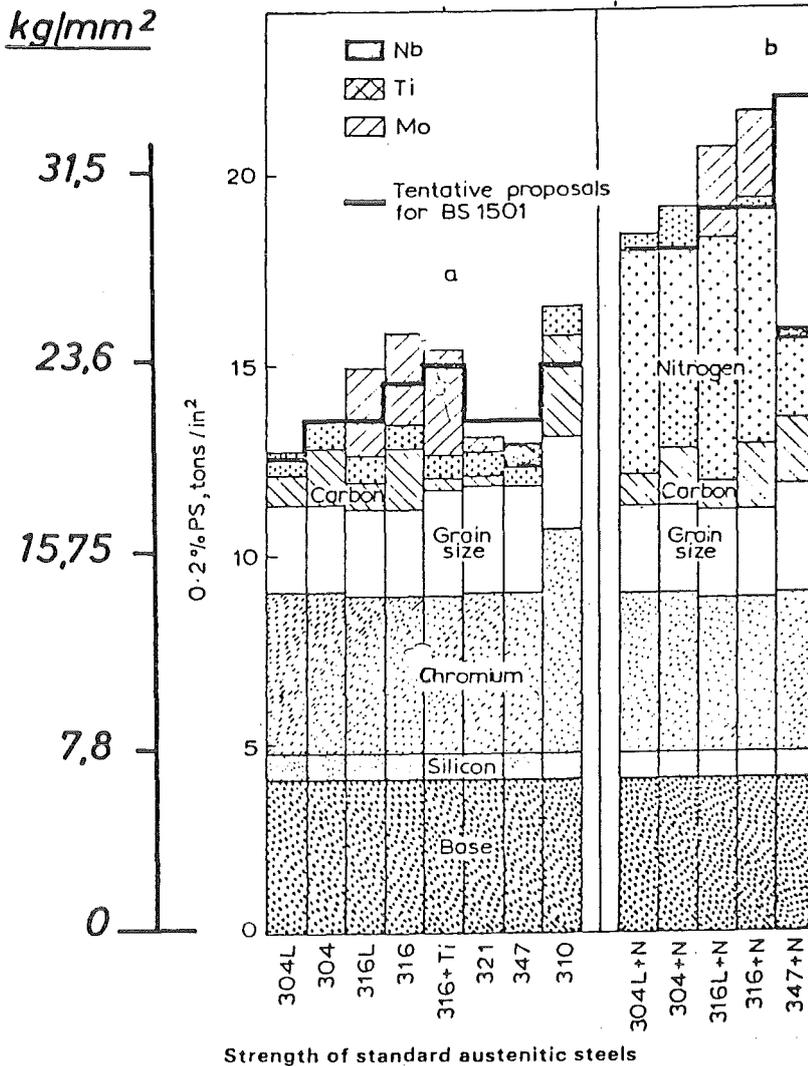
Bild 1 Einfluß des Stickstoffgehaltes auf die mechanischen Eigenschaften austenitischer Stähle

(a)

R.T.

3)

Irvine et al. Strength of austenitic stainless steels 1025



(b)

8)

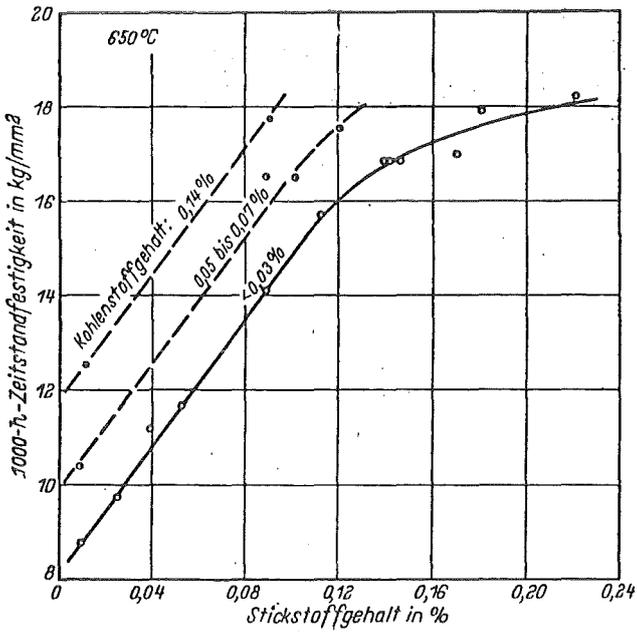


Bild a. Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf die Abhängigkeit der 1000-h-Zeitstandfestigkeit vom Stickstoffgehalt bei dem Stahl AISI 304

(a)

9) 26)

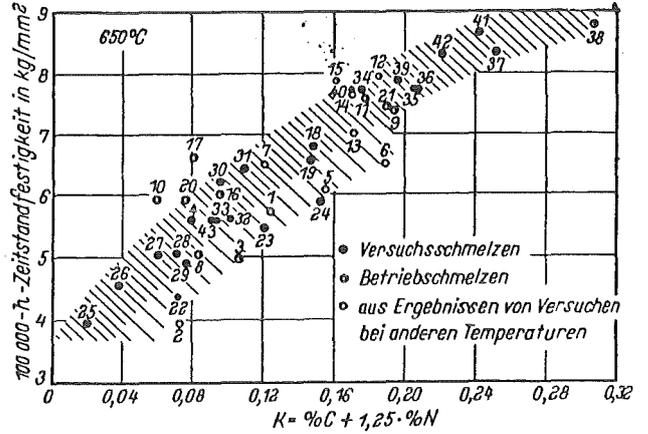
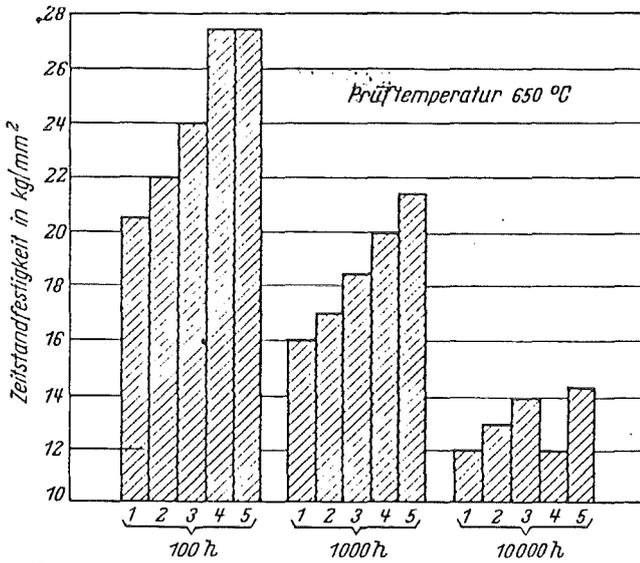


Bild b. 100000-h-Zeitstandfestigkeit (extrapolierte Werte) von 42 Schmelzen des Stahles AISI 304 (s. Tafel 1) in Abhängigkeit von dem Wert $K = (\% C) + 1,25 \cdot (\% N)$ (Die Zahlen an den Punkten geben die lfd. Nr. der Schmelzen in Tafel 1 an)

(b)

27)



Schmelze	Chemische Zusammensetzung					
	% C	% Cr	% Mo	% Ni	% N	% B
1	0,058	16,30	1,99	15,85	0,027	—
2	0,055	16,35	1,99	15,30	0,085	—
3	0,058	16,35	1,89	16,75	0,145	—
4	0,055	16,00	2,00	16,30	0,023	0,0071
5	0,058	16,45	1,92	16,05	0,164	0,0077

Bild c. Zeitstandfestigkeit eines Stahles mit rd. 0,05% C, 16% Cr, 16% Ni und verschiedenen Gehalten an Stickstoff und Bor

(c)

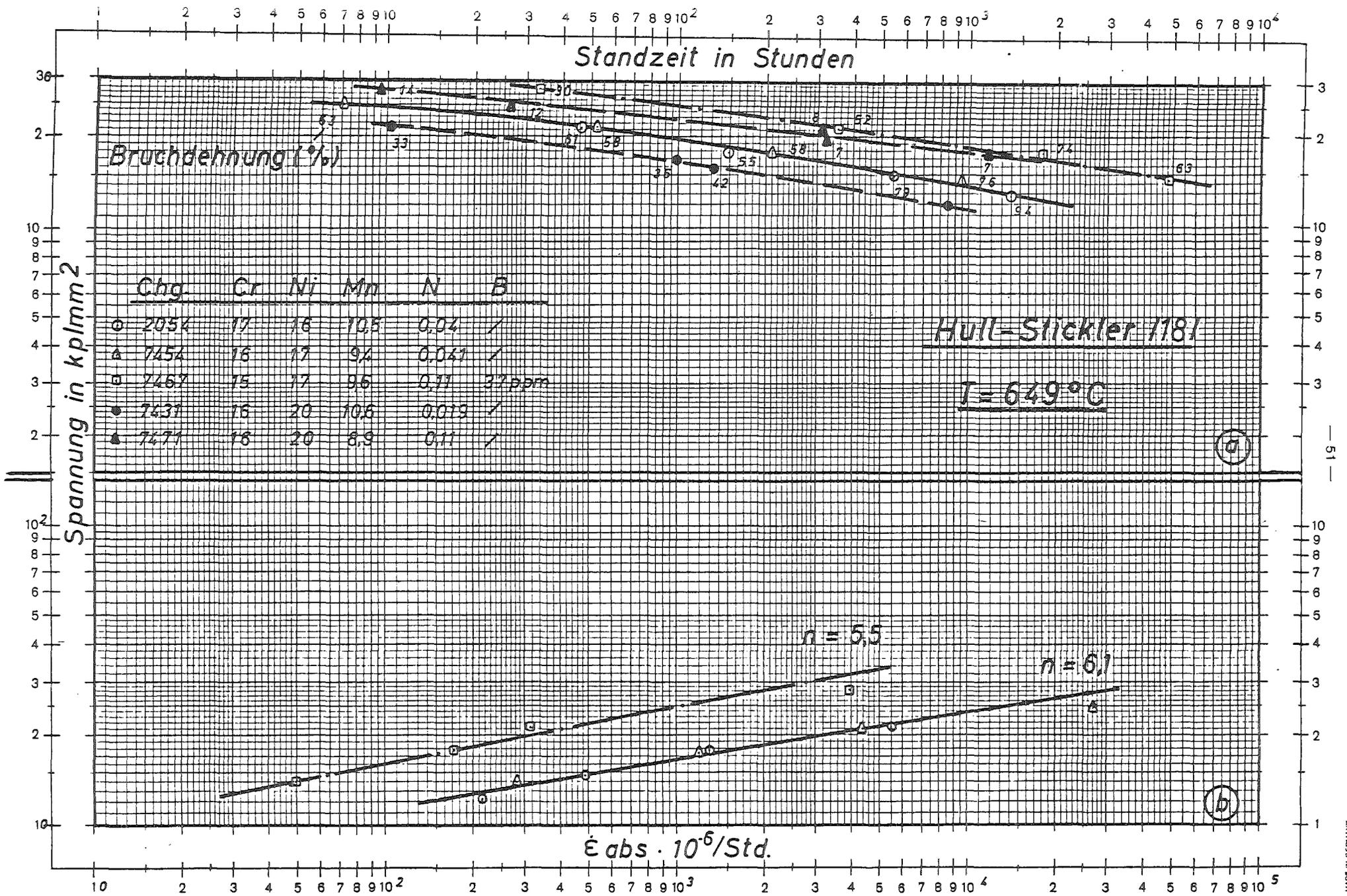


Bild 28: t_m und ϵ_{abs} in Abhängigkeit von der Spannung