

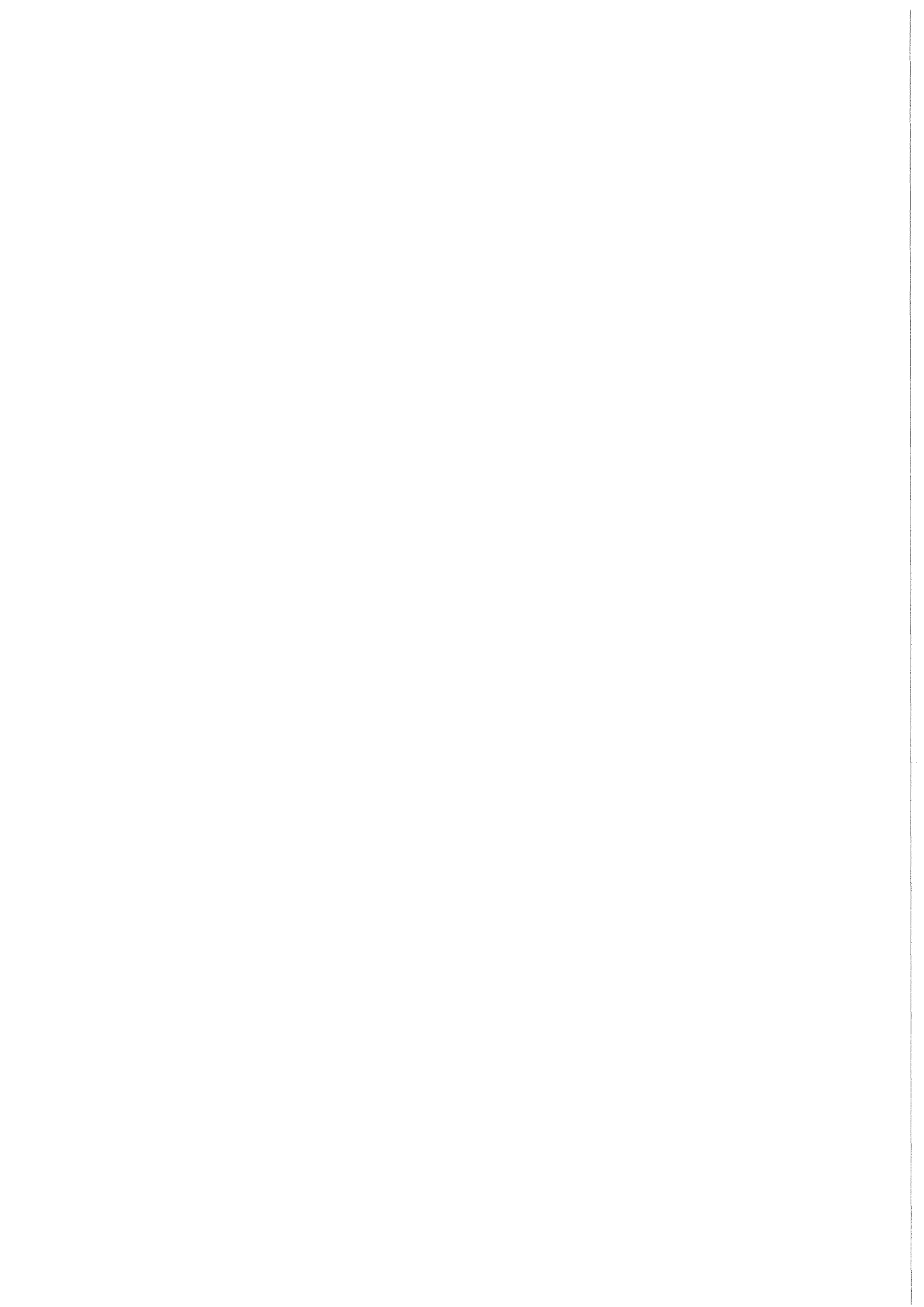
K1K 4288

Juli 1989

**Mikrostrukturelle
Untersuchungen und
Fraktographie an einem
Nb-haltigen martensitischen
12%-Chromstahl (DIN 1.4914) mit
abgesenktem Stickstoffgehalt**

**E. Materna-Morris
Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Schneller Brüter**

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Material- und Festkörperforschung

Projekt Schneller Brüter

KfK 4288

Mikrostrukturelle Untersuchungen und Fraktographie an einem Nb-haltigen
martensitischen 12%-Chromstahl (DIN 1.4914)
mit abgesenktem Stickstoffgehalt

E. Materna-Morris

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

Mikrostrukturelle Untersuchungen und Fraktographie an einem Nb-haltigen
martensitischen 12%-Chromstahl (DIN 1.4914) mit abgesenktem Stickstoffgehalt.

Der martensitische Stahl DIN 1.4914 ist als Strukturmaterial für Schnelle Brutreaktoren favorisiert. Für die Anwendung als Kastenwerkstoff wurde eine neue, deltaferritfreie Schmelze mit einem stark reduzierten Stickstoff- und einem niedrigen Kohlenstoffgehalt entwickelt um eine niedrige Spröddbruch-Übergangstemperatur (DBTT) zu erreichen. Der Werkstoff wurde systematisch auf seine Mikrostruktur in Abhängigkeit von der Austenitisierungstemperatur und der Anlasswärmebehandlung untersucht.

Die Mikrostruktur beeinflusst das Bruchverhalten des Stahls. Eine wesentliche Rolle bei der Bruchentstehung der Zug- und Kerbschlagproben spielen die Einschlüsse und die Sekundärausscheidungen.

Microstructural and Fractographic Investigations of a Nb-Bearing
Martensitic 12% Chromium-Steel (DIN 1.4914) with a Lowered Nitrogen-Content.

The martensitic steel DIN 1.4914 is favored as structural material for Fast Breeder Reactors. For the use as wrapper tube a new delta-ferrite free melt was developed with a strongly reduced nitrogen - and a low carbon content for achieving a low ductile-to-brittle transition temperature (DBTT). The material was investigated systematically in its microstructure depending on the austenitization and the tempering.

The microstructure influences the fracture behaviour of the steel. As a main result the fractures of tensile and impact tested samples are predominately formed by the inclusions and the secondary precipitates.

Liste der Abkürzungen.....	2
1. Einleitung.....	3
2. Experimentelles.....	3
2.1. Versuchsmaterial.....	3
2.2. Mechanische Versuche.....	4
2.2.1. Zugversuche.....	4
2.2.2. Kerbschlagversuche.....	5
2.3. Untersuchungsmethoden.....	5
3. Untersuchungsergebnisse.....	8
3.1. Das Gefüge.....	8
3.1.1. Metallographische Gefügeuntersuchungen.....	8
3.1.2. Rückstandsanalysen.....	10
3.1.3. Das Mikrogefüge in der Transmissionselektronen- mikroskopie.....	11
3.2. Fraktographie an Proben der Zugversuche.....	15
3.3. Fraktographie an Proben der Kerbschlagversuche.....	16
4. Diskussion der Ergebnisse.....	19
5. Zusammenfassung.....	25
6. Literatur.....	26
7. Tabellen und Bildanhang.....	30

Liste der Abkürzungen

DEBENE.....Deutschland, Belgium, Netherlands

SNR.....Schneller Na-gekühlter Reaktor

DBTT.....Ductile to Brittle Transition Temperature

FATT.....Fracture Appearance Transition Temperature

RT.....Raumtemperatur

LM.....Lichtmikroskop

REM.....Rasterelektronenmikroskop

EDX.....Energy Dispersive X-Ray Analysis

TEM.....Transmissionselektronenmikroskop

1. Einleitung

Im DEBENE-Schneller-Brüter-Programm wurde der Werkstoff mit der Materialnummer DIN 1.4914 (X 18 CrMoVNb 12 1) als alternatives Kastenmaterial zu dem bislang eingesetzten austenitischen Stahl DIN 1.4970 ausgewählt.

Für diese Anwendung wurde die kommerzielle Legierung in ihrer chemischen Zusammensetzung optimiert, um einen voll martensitischen, delta-ferritfreien Stahl mit einer niedrigen Sprödbrechübergangstemperatur (DBTT) und einer thermisch stabilen Struktur mit relativ hoher Festigkeit zu erhalten. Dieser modifizierte Typ des 1.4914 wurde systematisch untersucht, einmal zum Studium seines mechanischen Verhaltens und zum anderen seiner Mikrostruktur.

Im Folgenden wird der Einfluss von Wärmebehandlungen, insbesondere der Austenitisierungs- und Anlasstemperatur, auf das Gefüge und auf das Ausscheidungsverhalten bestimmt. Es wurden lichtoptische, röntgenographische, raster- und transmissionselektronenmikroskopische Methoden und chemische Extraktion angewendet.

In weiteren Untersuchungen konnte das Bruchverhalten von Proben im Zugversuch bei RT und höheren Testtemperaturen mit der Mikrostruktur in Verbindung gebracht werden. Die Bruchuntersuchungen an Kerbschlagproben sollten nähere Aufschlüsse über den Zusammenhang zwischen dem kristallinen Fleck, der $FATT_{50}$ und der Feinstruktur der Brüche geben.

2. Experimentelles

2.1. Versuchsmaterial

Aus den Erkenntnissen früherer Versuchsschmelzen in Bezug auf Stickstoffgehalt und Deltaferritfreiheit wurde bei ARBED Saarstahl ein Werkstoff spezifiziert,

der im Hinblick auf eine niedrige Übergangstemperatur als optimal galt [1]. Es handelt sich um einen niobhaltigen 12%-Chromstahl mit einem niedrigen Stickstoffgehalt von max.100 ppm. Der Kohlenstoffgehalt liegt bei 0,16-0,18 Gew.%. Die chemische Zusammensetzung dieses Stahls der Chargen-Nr. 51482 ist in Tab.1 zusammengefasst.

Aus dem angelieferten Plattenmaterial wurden kleinere Proben entnommen. Ein Teil der Proben wurde bei verschiedenen Austenitisierungstemperaturen gegläht und abgeschreckt. Die Austenitisierung erfolgte bei 975^o, 1075^o und 1125^oC während einer Haltezeit von 30 Minuten; abgeschreckt wurde in Luft. Die Austenitisierung bei 1075^oC 30 min ist die Standardglühung des Stahles, bei welcher sechs weitere Proben gegläht, abgeschreckt und anschliessend bei verschiedenen Anlasstemperaturen über 2 Stunden temperiert wurden. Die Anlasstemperaturen waren 475^o, 500^o, 600^o, 700^o und 750^oC. Die für die Mikrostrukturuntersuchungen vorgesehenen Proben sind in Tab.2 zusammengefasst. Die abgeschreckten Versuchsproben sind mit römischen Ziffern und die Proben mit variierender Anlasstemperatur mit grossen Buchstaben bezeichnet.

2.2. Mechanische Versuche

2.2.1. Zugversuche

Aus dem Werkstoff wurden Probenrohlinge der Abmessung \varnothing 6 x 65 mm hergestellt. Die bei 1075^oC geglähten und gehärteten Proben wurden zwischen 200^o - 850^oC und die Proben der beiden anderen Austenitisierungstemperaturen (975^o und 1125^oC) zwischen 400^o bis 800^oC je zwei Stunden angelassen. Nach dem Vergüten wurden Gewindekopfproben der Abmessung \varnothing 3 x 39 mm gefertigt. Die Zugversuche erfolgten auf einer INSTRON-Maschine mit induktivem Wegaufnehmer ($l_0 = 11$ mm), sodass aus dem ϵ -F-Diagrammen alle wichtigen Kurzzeitfestigkeitsdaten ermittelt

werden konnten.

Weitere Zugversuche wurden nach der Standardwärmebehandlung 1075°C 30 min/Luft und 700°C 2h/Luft bei höheren Temperaturen (500°C und 750°C) getestet.

Die entsprechenden Messergebnisse (Abb.1,2) wurden aus Arbeiten von M.Schirra [2] entnommen und werden im weiteren Text zur Diskussion der Ergebnisse herangezogen.

2.2.2. Kerbschlagversuche

Die Probenrohlinge wurden aus einem 17mm starken Blech quer zur Walzrichtung entnommen; ASTM: T.S.(Abb.3)[3]. Die Rohlinge hatten die Abmessungen 17 x 12 x 65 mm und wurden fertig vergütet: 1075°C 30 min/Luft und 700°C 2h/Luft. Anschliessend wurden ISO-V-Spitzkerbproben nach DIN 50115 hergestellt (10 x 8 x 55 mm). Die Proben wurden im Temperaturbereich -120°C bis +150°C geprüft. Die Messpunkte waren mehrfach belegt, besonders im Steilabfall. Bei den Querproben wurde die Übergangstemperatur $FATT_{50} = -17^{\circ}C$ bestimmt. Diese Temperatur entspricht auch 50% der Kerbschlagarbeit der Hochlage (Abb.4).

2.3. Untersuchungsmethoden

Von allen Proben wurden metallographische Schlitze hergestellt. In den polierten Schliffen konnten bereits die Einschlüsse und Primärkarbide gesehen werden. Die Schlitze wurden dann nach Verfahren von J.Orlich [4] und A.Schrader [5] geätzt, um einmal die ehemaligen Austenitkorn Grenzen und zum anderen das martensitische Gefüge mit seiner Lattenstruktur sichtbar zu machen.

Das Mikrogefüge wurde anhand transmissionselektronenmikroskopischer Verfahren an ultradünnen Pröbchen im TEM (Philips EM 400T, 120 kV) beschrieben. Das TEM ist mit einem EDX (EDAX) ausgerüstet. Der Elektrolyt, der zur Probenherstellung

benutzt wurde, bestand aus 70 Vol.% Äthanol, 20 Vol.% Äthylenglycol und 10 Vol.% Perchlorsäure. Damit konnten bei RT in einem TENUPOL-Äbblünngerät bei einer Spannung von 27 V die metallischen Proben abgedünnrt werden. Die 3mm-Pröbchen waren sehr oft stark ferromagnetisch. Dies erforderte eine Reduzierung der Probenmasse um den Einfluss auf den Elektronenstrahl (Astigmatismus) im TEM zu verringern. So wurden die dünnen Bereiche um das Loch mit einem 1 mm starken Stempel einer Kleinstanze (von DYNAFER S.A., Schweiz) ausgestanzt. Diese 1mm-Probe konnten dann zwischen einem Cu-Sandwichgitter wesentlich einfacher untersucht werden.

Bei diesen TEM-Untersuchungen wurden die Martensitlattenbreiten vermessen und die Ausscheidungen nach Typ, Orientierung und chemischer Zusammensetzung (EDX) bestimmt.

Zusätzlich wurden Extraktionsreplikas hergestellt. Zur Lösung der Matrix und zum Freilegen der Ausscheidungen erwies sich eine Pikrinsäure als sehr geeignet; 400 ml Äthanol, 10 g Pikrinsäure und 6 ml Salzsäure. Die feinen Extraktionsfilme wurden aus einem flüssigen Kunststoff Pioloform F, gelöst in Chloroform, hergestellt. Der Film wurde zunächst mit einer Kollodiumwollschicht verstärkt um ihn leichter von der geätzten Metalloberfläche abzuheben. Dann wurde die Folie zurechtgeschnitten und auf ein Cu-Gitter aufgelegt und die Verstärkungsschicht wieder aufgelöst. Beim Auflösen setzte sich die feine Pioloformhaut auf das Gitter fest auf. Das dünne Häutchen wurde mit Kohle, zur Stabilisierung des Präparats, und mit Gold, als Eichsubstanz für die Beugungsaufnahmen, bedampft.

Bei diesen EDX-Untersuchungen wurden die chemische Zusammensetzung der metallischen Anteile der Ausscheidungen bestimmt.

Das Reagenz für die chemischen Extraktionen war ebenfalls die alkoholische, salzsäurehaltige Pikrinsäure, wie sie für Extraktionsreplikas verwendet wurde.

Die Säure wurde für diesen Werkstoff so ausgewählt, dass die Auflösung der Matrix wesentlich schneller erfolgte als die der Karbide. Im Becherglas, in welchem die Probe aufgelöst wurde, setzte sich ein Rückstand der karbidischen Ausscheidungen ab, der über Membranfilter (Poren- $\phi = 0,2 \mu\text{m}$) aufgefangen, gewaschen und getrocknet wurde. Dieses Filtrat wurde gewogen, und im Verhältnis zur Masse der Ausgangsprobe konnte eine relative Karbidmenge des Werkstoffs bestimmt werden.

Die Brüche der Zug- und Kerbschlagproben wurden im REM untersucht. Hierzu wurden die Brüche ca. 1 cm unterhalb der Bruchoberfläche abgetrennt und ohne weitere Behandlung im REM begutachtet. Nur in einzelnen Fällen wurde die Oberfläche, wenn sie zu stark verschmutzt war, in Ultraschall gereinigt und mit Gold besputtert. Das REM (Phillips, SEM 505, 30kV) ist ebenfalls mit einem EDX (EDAX) ausgerüstet. Der hier eingesetzte ECON-Detektor erlaubte energiedispersive Analysen ab Ordnungszahl 6 - Kohlenstoff.

Partikelzahl und -größenverteilung wurden mit dem Teilchengrößenzählgerät (TGZ, Fa. Zeiss) und Flächenbestimmungen mit einem Halbautomaten zur Erfassung bildanalytischer Daten (MOP, Fa. Kontron) vorgenommen.

3. Untersuchungsergebnisse

3.1. Das Gefüge

3.1.1. Metallographische Gefügeuntersuchungen

Im Auflichtmikroskop können in den polierten Schliffen aller Proben, im abgeschreckten oder angelassenen Zustand, die zeiligen Strukturen von Einschlüssen (MnS und Al_2O_3), sowie Karbiden (NbC), sichtbar gemacht werden. Die Mangansulfide und Aluminiumoxide zeigen sich als schwarze, längliche, fast fischförmige Partikel, bei welchen eine Länge von $40 \mu\text{m}$ keine Seltenheit ist. Sehr oft werden diese in Verbindung mit Niobkarbiden gefunden. Die einzelnen chemischen Analysen der Einschlüsse wurden im REM mit dem EDX vorgenommen. In Abb.5 sehen wir die REM-Aufnahme eines Einschlusses, der teilweise aus MnS und aus Al_2O_3 besteht. Das MnS erscheint hier grau, das Al_2O_3 schwarz. Ebenso konnte festgestellt werden, dass es sich bei den hellen, fast weissen Ausscheidungen um die bereits erwähnten Niobkarbide handelt (Abb.6,7). Der Karbid- oder der Oxidanteil kann nur qualitativ mit dem fensterlosen ECON-Detektor bestimmt werden.

Im Untergrund kann eine homogene Verteilung von Niobkarbiden beobachtet werden, die durch thermische Behandlung, bzw. Vergütung, nicht verändert wird. Bei diesen Primärkarbiden ist ein mittlerer Durchmesser von $0,4 \mu\text{m}$ und eine Dichte von $6 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ermittelt worden. Einzelne Karbide erlangen Ausdehnungen bis zu $30 \mu\text{m}$.

Eine wesentliche Aussage über diesen Werkstoff, in Bezug auf die DBTT, erhält man durch die Korngrößenbestimmung des ehemaligen Austenitkorns. Die Schliffe wurden speziell auf die Karbidbelegung dieser Korngrenzen geätzt. Es zeigte

sich, dass die Korngrösse des ehemaligen Austenitkorns mit Erhöhung der Austenitisierungstemperatur erwartungsgemäss zunimmt.

Bei Proben, die nur bei 975°C 2h gegläht wurden, erkennt man ein sogenanntes Mischgefüge. Ein solches Mischgefüge zeigt sich derart, dass im Gefüge starke Inhomogenitäten auftreten, d.h. es gibt Bereiche mit sehr groben Körnern und dazwischen Bereiche mit sehr feinen Körnern. Nach der Standardaustenitisierung von 1075°C 2 h ist ein annähernd homogenes Korn von $\varnothing = 23-28 \mu\text{m}$ bestimmbar (Abb.8). Diese Korngrösse wird durch die nachfolgenden Anlassglühungen nicht mehr beeinflusst. Bei der Austenitisierungsglühung von 1125°C ergibt sich ein mittleres Austenitkorn von ca.56 μm (Tab.3).

Weitere Ätzversuche auf das typisch martensitische Gefüge zeigen die Bündelbildung der Martensitnadeln innerhalb des ehemaligen Austenitkorns (Abb.9). Die relativ ungleichmässigen Strukturen werden nach der Austenitisierung bei 975°C 2h und Abschrecken auch im Martensitgefüge vorgefunden. Doch bei Glühungen von 1075°C 2h und 1125°C 2h beobachtet man die gleichmässigen Nadel- oder Lattenbündel innerhalb der ehemaligen Austenitkorn Grenzen und das Gefüge erscheint in einer homogenen Form. Die Martensitlattenbreite nimmt offenbar mit zunehmender Härtungstemperatur ab (Tab.3). Auch diese einmal durch die Austenitisierungstemperatur eingestellte Bündelstruktur ändert sich bei anschliessender Anlassglühung nicht mehr. Im REM kann diese martensitische Bündelstruktur ebenfalls gezeigt werden. Es ist zu beobachten, dass nach dem Austenitisieren und Abschrecken kaum eine Korngrenzenbelegung vorhanden ist, weder an den ehemaligen Austenitkorn Grenzen noch an den Korngrenzen der Latten. In der Abb.8A erscheinen zwar die Linien der Korngrenzen, diese sind aber nicht nur auf Grund der Korngrenzenbelegung sichtbar, sondern auch durch "Aufätzen" (Spaltbildung) der Korngrenzen. Erst mit den verschiedenen Anlassglühungen nimmt die Korngrenzenbelegung mit Karbiden

zu. Zunächst wird diese Anreicherung an den ehemaligen Austenitkorngrenzen beobachtet. Etwas verzögert, d.h. erst bei höheren Anlasstemperaturen, erscheinen die Karbide auch auf den Lattengrenzen. Bei der Probe D (1075°C 2h/L und 750°C 30 min/L) sind dann alle Korngrenzen so stark belegt, dass man kaum die Lattengrenzen von den ehemaligen Austenitkorngrenzen unterscheiden kann.

3.1.2. Rückstandsanalysen

Zur Quantifizierung der homogen verteilten Primärkarbide in der Matrix und der Sekundärkarbide an den ehemaligen Austenit- und Lattenkorngrenzen, die besonders mit Erhöhung der Anlasstemperatur beobachtet werden konnten, wurden chemische Rückstandsanalysen durchgeführt. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tab.4 und Abb.10 enthalten. Die chemische Zusammensetzung wurde mit EDX bestimmt (Tab.5) und in Abb.10B graphisch dargestellt.

Die Proben, nach dem Austenitisieren und Abschrecken, zeigen relativ hohe Niobanteile, z.B. bei der Probe III (1125°C 30 min) besteht das Extrakt aus 53 Gew.% Niob, 28 Gew.% aus Eisen und der Rest aus Chrom, Molybdän und Vanadin. Nach den verschiedenen Anlassglühungen der austenitisierten Proben (1075°C 30 min) ist dieses Verhältnis deutlich zugunsten des Chromgehalts verschoben, der Niobanteil macht nur noch einen relativ geringen Anteil aus. Besonders deutlich wird dieser Verlauf nach der Anlassglühung 600°C 2h. Der Niobgehalt geht bis auf 8 Gew.% zurück und bleibt bis zur Anlassglühung von 750°C 2h ungefähr konstant. Die Niobanteile sind nochmals zusammengefasst (Tab.6) und den berechneten Niobgehalten und den Härtewerten gegenübergestellt.

Die Extraktionsrückstände wurden auch im Röntgendiffraktometer mit Cr-K α -Strahlung analysiert. Es konnten auf diese Weise nur NbC (ASTM Nr.10-181) und (Cr,Fe,Mo) $_{23}$ C $_6$ (ASTM Nr.5-0721) bestimmt werden. Weitere

Phasen waren mit diesem Verfahren nicht identifizierbar, dagegen konnten bei den TEM-Untersuchungen noch weitere Ausscheidungstypen gefunden werden.

3.1.3. Das Mikrogefüge in der Transmissionselektronenmikroskopie

Das Mikrogefüge des Werkstoffs Nr. 1.4914 zeigt im TEM ebenfalls die feine nadelige Struktur. Die TEM-Pröbchen sind ultradünne Folien, die als zweidimensionale Schnitte durch das Material betrachtet werden können. Die Martensitnadeln oder Latten werden in allen Ebenen geschnitten und es können Strukturen von ausgedehnten "Latten" bis zu kreisrunden, kleinen Körnern abgebildet werden.

Die trans- und intergranularen Ausscheidungen tragen wesentlich zum Bild des Mikrogefüges bei [6,7]. Die hierzu notwendigen chemischen Analysen der metallischen Anteile der Ausscheidungen wurden mittels der beschriebenen Extraktionsreplikas durchgeführt.

Zunächst werden die Proben I, II und III beschrieben. Die Unterschiede, wie sie anfangs in der Metallographie sichtbar wurden, wie z.B. die Mischkornbildung bei Probe I (975°C 30 min) sind in der Mikrostruktur nicht erkennbar. Zwischen den Proben mit den verschiedenen Austenitisierungstemperaturen kann kein wesentlicher Unterschied beobachtet werden (Abb.11,12,13). Wir finden martensitische Lattenstrukturen mit sehr hohen Versetzungsdichten.

Des Weiteren können Strukturen von typischen, martensitischen Zwillingslamellen (Microtwinning) (Abb.14) gefunden werden [8].

Oft kann man beobachten, dass die Latten von breiteren Säumen umrandet sind und über Beugungs- und Dunkelfeldaufnahmen können diese als Restaustenitsäume (Abb.15) bestimmt werden [9,10,11]. Sie erreichen Dicken von einigen zehn

Nanometern. Diese Restaustenitfilme können nur bei Dunkelfeldbeleuchtung gut beobachtet werden; im Hellfeld unterscheiden sie sich kaum von den Grenzen der einzelnen Martensitlatten. Wie weit diese Restaustenitgehalte quantifiziert werden können, kann zu diesem Moment noch nicht gesagt werden. Zur Kontrolle wurden dieselben Proben im Röntgendiffraktometer untersucht. Leider kann der 111-Peak des γ -Eisens nicht gedeutet werden, da er genau mit dem 110-Peak des α -Eisens übereinstimmt und beide den annähernd gleichen d-Wert von 20,8 oder 20,3 nm haben und aufgrund der Peakbreite nicht unterscheidbar sind. Man muss so auf weniger stark erscheinende Intensitäten ausweichen und kann nur den 200-Peak als separaten Austenitpeak bestimmen. Allerdings erscheint dieser in einer relativ geringen Intensität.

Elektronenmikroskopisch werden als Ausscheidungen nach dem Abschrecken die Typen MX, als Primärkarbide aus der Schmelze, und M_2X , M_3X , M_7C_3 und $M_{23}C_6$, als Sekundärphasen aus dem Abschreckvorgang, analysiert. Die weiteren Sekundärphasen in Abhängigkeit der Anlasstemperaturen können als Bereiche oder Sektionen in das Vergütungsdiagramm eingezeichnet werden (Abb.16).

Bereich A

Die MX-Phasen sind Nb(C,N). Sie erscheinen einmal als "größere" Karbide, von 0,1-5 μm und dann, ganz besonders im abgeschreckten Zustand nach 975 $^{\circ}\text{C}$ 30 min, als feinst verteilte Ausscheidungen, mit einem Durchmesser von ca. 5-8 nm und in einer Dichte von ca. $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Ausser Niob waren in diesen Ausscheidungen nur geringste Anteile von Chrom und Eisen identifizierbar, höchstwahrscheinlich Reste aus der Matrix.

Die Ausscheidungen des Typs $M_{23}C_6$ findet man, wenn vorhanden, meist an Korngrenzen (Abb.17). Ihre metallischen Anteile setzen sich aus 28-35 Gew.%

Chrom, 55-62 Gew.% Eisen, 1-2 Gew.% Molybdän und 1-1,5 Gew.% Vanadin zusammen.

Die M_2X -Phasen liegen orientiert in den "Latten" (Abb.18)[12]. In den Rückstandsanalysen können diese, wahrscheinlich wegen ihrer geringen Masse, nicht nachgewiesen werden. Die EDX-Analyse im Extraktionsreplica zeigt eine Zusammensetzung mit ca. 15 Gew.% Chrom, 77 Gew.% Eisen und 2-3 Gew.% Molybdän. Die Ausscheidungen können so als $(Fe,Cr,Mo)_2C$ bezeichnet werden.

Es ist auch eine kohärente orthorhombische Fe_3C - Phase (Zementitbildung) analysierbar (Abb.19), die an einzelnen Stellen als Saumkarbid auftritt. Diese Phase wurde nur über Elektronenbeugung bestimmt [13,14,15].

Des weiteren kann eine Phase mit der chemischen Zusammensetzung von 12-15 Gew.% Chrom und 85-87 Gew.% Eisen gefunden werden. Im Vergleich mit ähnlichen Stählen könnte es eine M_7C_3 -Phase sein [16]. Sie tritt an den Korngrenzen auf. Über Elektronenbeugung konnte noch keine eindeutige Bestätigung durchgeführt werden.

Der Einfluss der verschiedenen höheren Anlasstemperaturen wird in der Mikrostruktur deutlich erkennbar.

Die niedrigen Anlasstemperaturen bis $475^{\circ}C$ 2h wirken sich nur wenig auf das Gefüge aus. Das Versetzungsnetzwerk erscheint meist noch so dicht wie im abgeschreckten Zustand, doch schon stellenweise können versetzungsfreie Bereiche beobachtet werden (Abb.20).

Bereich B

Bei der Anlasstemperatur von $500^{\circ}C$ 2h wird eine Zunahme der M_2X -Phase festgestellt (Abb.21). Die chemische Analyse der Ausscheidungen dieser Wärmebehandlung zeigte Werte von 1-2 Gew.% Vanadin, 23-30 Gew.% Chrom, 65-70 Gew.% Eisen und 1-2 Gew.% Molybdän; d.h. $(Fe,Cr,Mo,V)_2C$.

Die Zusammensetzung der möglichen Phase M_7C_3 kann mit 40 Gew.% Chrom und 55 Gew.% Eisen angegeben werden.

Bereich C

Wird der Werkstoff bei 600°C 2h angelassen, wird eine explosionsartige Bildung von Ausscheidungen beobachtet, d.h. die Entstehung von $M_{23}C_6$ hat massiv zugenommen (Abb.22). Dies stimmt auch mit der starken Zunahme des Chromgehaltes in den chemischen Extraktionen überein (Tab.5). Die chemische Zusammensetzung ist: 67-70 Gew.% Chrom, 26-30 Gew.% Eisen, 2-3 Gew.% Vanadin und 3-5 Gew.% Molybdän. Die Zusammensetzung dieser "Anlass- $M_{23}C_6$ -Phase" ändert sich bei den höheren Anlasstemperaturen nicht mehr.

Die M_2X -Phase beginnt sich aufzulösen (Abb.23).

Die feine homogene Niobkarbidverteilung kann nicht mehr gefunden werden, und das Erscheinen des Restaustenits ist nur noch selten an einzelnen Lattensäumen zu erkennen.

Bis 700°C 2h nimmt die Versetzungsdichte im Martensitkorn stark ab (Abb.24) und es setzt Erholung ein. Die Bildung von $M_{23}C_6$ konzentriert sich an den Korngrenzen (Abb.25). In den Latten sind kaum noch Ausscheidungen zu finden.

Bereich D

Wird die Anlasstemperatur weiter auf 750°C 2h erhöht, kann dieser Erholungseffekt verstärkt beobachtet werden. Man erkennt Bereiche in denen sich die Lattengrenzen auflösen (Abb.26).

In den Proben mit den verschiedenen Wärmebehandlungen wurden die mittleren Lattenbreiten gemessen. Hierfür wurden verschiedene TEM-Aufnahmen im Vergrößerungsbereich von 17000- bis 36000-fach verwendet. Wenn die Martensitkörner als Latten abgebildet wurden, wurde ihre Breite, und wenn sie

als runde Körner erschienen, ihr mittlerer Durchmesser vermessen. Die Werte sind in Tab.3 zusammengefasst, zusammen mit den ehemaligen Austenitkorngrößen und den Härtewerten. Es zeigte sich, dass mit Zunahme der Austenitisierungstemperatur die Lattenbreite zurückgeht, aber dann mit ansteigender Anlasstemperatur wieder leicht zunimmt.

3.2. Fraktographie an Proben der Zugversuche

Zunächst wurden die Proben mit der Standardaustenitisierung von 1075°C 30min auf ihr Bruchaussehen hin untersucht (Abb.27)[6,7]. Es wurden von den vorhandenen Proben der gehärtete Zustand und dann solche mit den verschiedenen Anlassglühungen zur Nachuntersuchung vorbereitet. Alle Proben waren bei RT getestet.

Die Zerreissproben mit den Austenitisierungstemperaturen von 975°C und 1125°C wurden zum Vergleich ebenfalls herangezogen (Abb.28,29). Vollständigkeitshalber nahm man zu diesen Untersuchungen noch Proben, die bei höheren Temperaturen getestet waren.

Makroskopisch zeigen alle Proben duktile Einschnürungen. Alle Proben sind eine Variation des Gleitbruchs.

Im gehärteten Zustand erscheint der Bruch als Teller-Tassen-Bruch mit deutlichen Schubspannungslippen. Im Bruchinnern kann eine typisch duktile, transkristalline Wabenstruktur beobachtet werden. In einzelnen Waben findet man MnS und Al_2O_3 . Sie sind hier die wesentlichen Initiatoren für die Wabenentstehung. Es können aber auch chromreiche und niobhaltige Ausscheidungen in einigen Waben analysiert werden.

Wird der Werkstoff angelassen, verändert sich das Bruchaussehen dahingehend, dass im Bruchinnern Aufreissungen in radialer Richtung sichtbar werden. Diese

Bruchart wird im deutschen Sprachgebrauch als "Fräserbruch" bezeichnet [17].

Ganz besonders deutlich wird dies z.B. bei der Anlasstemperatur von 500°C 2h (Abb.30). Diese Aufreissungen verlaufen axial, senkrecht in das Bruchinnere und zwischen den Rissen befinden sich 45° -Scherbruchflächen mit transkristallinen Scherwaben.

Mit weiterem Anstieg der Anlasstemperatur verändert sich das Bruchaussehen nicht, erst mit Erreichen von 800°C wird der typische Teller-Tassen-Bruch wieder sichtbar. Das gleiche Verhalten wird auch bei den Proben mit den Austenitisierungstemperaturen von 975° und 1125°C beobachtet.

Die Brüche der standardwärmebehandelten Proben zeigen bei höheren Testtemperaturen 500° und 750°C , ein duktileres Verhalten und Aussehen. Sie weisen keine Aufreissungen im Bruch mehr vor. Bei $T_{\text{Test}} = 500^{\circ}\text{C}$ zeigt sich ein Teller-Tassen-Bruch (Abb.31) und bei $T_{\text{Test}} = 750^{\circ}\text{C}$ schnürt sich die Probe sehr stark zum Trichterbruch (Abb.32) ein.

3.3. Fraktographie an Proben der Kerbschlagversuche

Identische Proben, mit der Standardwärmebehandlung von 1075°C 30 min/Luft und 700°C 2h/Luft, wurden bei Temperaturen zwischen -120° und $+150^{\circ}\text{C}$ geschlagen. Ausser der Schlagarbeit A_v konnte lichtmikroskopisch der kristalline Bruchanteil FATT_{50} bestimmt werden. Die Untersuchungen im REM erlauben eine umfangreichere Analyse der verschiedenen Bruchflächenanteile [18,19] (Abb.33).

Die einzelnen Kerbschlagproben können den entsprechenden Kurvenabschnitten des Kerbschlagzähigkeitsdiagramms, wie der Tieflage, der Übergangstemperatur, oder Steilabfall und der Hochlage, zugeordnet werden. Die Beschreibung der Bruchbereiche erfolgt nach dem Schema der Abb.34.

Proben der Tieflage: Bei dem Prüfling, der bei der niedrigsten Temperatur

(-120°C) getestet wurde, wurde der "kristalline Fleck" makroskopisch mit 95% angegeben werden. Der erste Blick auf die Bruchoberfläche lässt eine sprödebruchartige Struktur erkennen, aber schon die Anwesenheit der Bruchverlaufslinien weisen auf duktile Bruchanteile hin (Abb.35)[20]. Im REM kann man dann eindeutig Waben in diesen Bruchverlaufslinien erkennen (Abb.36). Der Ursprung des Risses kann in der Nähe des Kerbgrundes festgestellt werden; eine konzentrische Facettenstruktur (Abb.37). Von hier aus laufen die Bruchverlaufslinien zunächst strahlenförmig zum Kerbgrund und bis zur Bruchmitte, dann annähernd parallel zum Rücken der Probe. Entlang dem Kerbgrund verläuft ein ca. 0,1 mm breiter Wabensaum. Verfolgt man die einzelnen Bruchverlaufslinien mikroskopisch, so erkennt man, wie schon erwähnt, dass diese entlang von Spaltbruchterassen verlaufen (Abb.36). Einzelne Ausbuchtungen lassen den Größenvergleich mit dem ehemaligen Austenitkorn von ca. 28 µm Durchmesser zu (Abb.38). Schaut man senkrecht auf diese Steilabfälle zwischen den Terrassen, so beobachtet man Wabenstrukturen, in denen noch teilweise Ausscheidungen oder Einschlüsse vorzufinden sind.

Proben der Übergangstemperatur (Steilabfall): Bei Betrachtung der Proben, die bei höheren Temperaturen getestet wurden, stellt man eine Verbreiterung des Wabensaumes im Kerbgrund fest, welcher bei Erhöhung der Testtemperatur bis zur Probenmitte reichen kann (Abb.39). Diese Formation ist typisch für den stabilen Rissfortschritt.

An den Seiten bilden sich gleichzeitig Schubspannungslippen aus. Bei der Prüftemperatur von -20°C wird der transkristalline Mischbruch mit den Bruchverlaufslinien nur noch in der Probenmitte beobachtet (Abb.39,40). Diese Zone kann dem instabilen Rissfortschritt zugeordnet werden. Die duktile Wabenbereiche haben bis über 50% zugenommen (Abb.41,42).

Proben der Hochlage: In der Hochlage finden wir auf der Bruchoberfläche

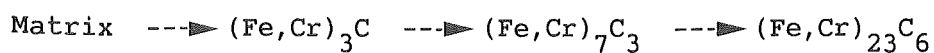
Überwiegend duktile Wabenbereiche (Abb.43). Die seitlichen Schubspannungslippen nehmen einen Bereich von 20-22% ein. Zusammenfassend sind die Bruchbereiche in Tab.7 aufgelistet. Die Waben im zentralen Bruchbereich verlaufen in Querwellen. Diese Welligkeit entsteht durch grosse, querliegende Waben (Abb.44,45), deren Flächenanteil mit Erhöhung der Prüftemperatur in Richtung Rücken der Probe zunimmt, bis bei +150°C, die Probe nicht mehr durchreisst.

Oft können noch Nebenrisse in der Bruchoberfläche vorgefunden werden (Abb.46).

Die Einschlüsse oder Ausscheidungen dieses Materials wirken sich verschieden auf das Bruchaussehen aus. Bei niedrigen Temperaturen (Tieflage) werden (Cr,Fe)- oder Nb-Ausscheidungen, ganz besonders im transkristallinen Mischbruch, aber auch einzelne MnS-Einschlüsse beobachtet. Diese Ausscheidungen kann man sicher, wenn Eisen und Chrom analysiert wurde, dem $M_{23}C_6$ -Typ, oder, wenn Niob analysiert wurde, dem Niobkarbid zuordnen. Nach dem Durchlaufen der Übergangstemperatur verringert sich das Auftreten der Ausscheidungen auf der Bruchoberfläche wesentlich. In diesem Bereich nimmt zusehens die Präsenz der MnS-Einschlüsse zu (Abb.41,45). Besonders ist dies bei Proben der Hochlage zu beobachten, in welchen diese querwellige Wabenstruktur besonders vorkommt. Diese Wabenform wird hauptsächlich durch die Ausrichtung der MnS verursacht.

4. Diskussion der Ergebnisse

Die typischen TEM-Mikrostrukturen des Werkstoffs DIN 1.4914 sind nochmals in Abb.47 in der Härteverlaufskurve dargestellt. Im austenitisierten und abgeschreckten Zustand, nach der Martensitumwandlung, erreicht der Werkstoff einen relativ hohen Härtewert. Dies wird auch in der Mikrostruktur durch die hohe Versetzungsdichte wiedergegeben. Sicher tragen auch der gelöste Kohlenstoff, die feinen Niobkarbide und die M_2X -Phasen dazu bei. Die leichte Sekundärhärtung bei der Anlasstemperatur von 500°C 2h könnte dann durch die Zunahme der orientierten M_2X -Phase verursacht werden. Mit dem Auflösen dieser Phase, bei Anlasstemperaturen $>600^{\circ}\text{C}$ 2h, beobachtet man eine starke Abnahme der Versetzungen in der Lattenstruktur. Gleichzeitig erfolgt die massive Bildung der $M_{23}C_6$ -Ausscheidungen an den Korngrenzen, verursacht durch die Diffusion der Elemente, welche die Korngrenzenausscheidungen bilden, wie Chrom, Vanadin und Molybdän. Im Härteediagramm erkennt man in diesem Bereich einen Steilabfall. Die Umwandlung der Phasen im Verlauf des Anlassens wird bei Honeycomb [10] für ähnliche Stähle als



beschrieben. Dieser Vorgang ist auch für unseren Werkstoff anwendbar, da diese Ausscheidungstypen alle im Bereich der Korngrenzen vorgefunden werden.

Die mikrostrukturellen Beobachtungen stimmen auch mit dem Minimum der Härteverlaufskurve bei 750°C 2h überein. Die Latten haben eine relativ niedrige Versetzungsdichte und die Ausscheidungen treten innerhalb der Latten nur noch selten auf. Es tritt Erholung ein.

Interessant sind auch die Ergebnisse der chemischen Extraktionen. Allerdings

ergaben sich starke Schwankungen in den Extraktionsergebnissen, einmal bei den Gewichtsanteilen und zum anderen bei den chemischen Zusammensetzungen. Die Ausscheidungs menge, bzw. die nicht gelösten Karbide, nehmen mit höherer Austenitisierungstemperatur etwas ab. Es ist zu erwarten, dass bei höherer Temperatur mehr Kohlenstoff in Lösung geht. Von Schnabel, Schwaab et.al.[21] wurden Untersuchungen ähnlicher Art an einem X 20 CrMoV 12 1 durchgeführt, die die gleiche Tendenz zeigten, dass der z.B. bei niedrigen Austenitisierungstemperaturen entstandene Martensit weniger gelösten Kohlenstoff enthielt.

Überraschenderweise wurde auch $M_{23}C_6$ analysiert, obwohl man eigentlich erwarten könnte, dass diese Phase beim Austenitisieren voll in Lösung ginge.

Nach dem Anlassen des abgeschreckten Stahls wird bei 475°C 2h noch ein relativ hoher Niobgehalt beobachtet, der aber bei 600°C 2h plötzlich vom Chromgehalt überholt wird, welcher mit der starken Zunahme von $M_{23}C_6$ erklärbar ist; Niob erscheint nur noch zu ca. 8 Gew.% in der Rückstandsmenge. Geht man aber davon aus, dass die gesamte Ausscheidungs menge um ca. das Dreifache zugenommen hat, könnte die Niobausscheidungsrate konstant sein. Berechnungen in Bezug auf den tatsächlich ermittelten Niobgehalt nach Austenitisierung bei 1075°C 30 min und Abschrecken können nicht vorgenommen werden, da die gesamten Niobgehalte aus den chemischen Extraktionen wesentlich höher sind, als sie auf Grund der Chargenzusammensetzung zu erwarten waren. Eventuell wären hierfür Inhomogenitäten im Werkstoff verantwortlich. So wurden in Tabelle 6 die errechneten Niobgehalte bezüglich der Chargenzusammensetzung den Niobgehalten aus den Extraktionen gegenübergestellt. Erst bei den angelassenen Proben fallen die Werte in die sonst üblichen $\pm 10\%$ -Fehlergrenze der Extraktionsergebnisse. Unter dieser Betrachtung kann angenommen werden, dass das Ausscheidungsverhalten des Niobs sich während der verschiedenen Wärmebehandlungen kaum oder nicht

ändert.

Die nächste Frage stellt sich nun bei den Zugversuchen, warum sich das Aussehen des Gleitbruchs beim Anstieg der Anlasstemperatur, von dem ursprünglichen Teller-Tassen-Bruch zum Fräserbruch, verändert.

In allen Proben, unabhängig von der Wärmebehandlung, erfolgte eine duktile Einschnürung der Messlänge während des Zugversuchs bei RT. Bei diesem Einschnürprozess erfolgt eine nahezu parallele Ausrichtung der Martensitlatten in Richtung der angelegten Last. Ebenso sind auch die Zeilen der Einschlüsse und Primärkarbide parallel zur angelegten Last ausgerichtet. Letzteres kommt daher, dass, wie schon erwähnt, die Proben parallel zur Walzrichtung entnommen wurden. Für die Proben, welche den Teller-Tassen-Bruch vorweisen, entsteht ein dreiachsiger Spannungszustand beim Einschnüren im Innern der Probe. Es bilden sich zunächst Hohlräume um Einschlüsse und grössere Karbide, welche im Probeninnern und im engsten Probenquerschnitt zu einem Riss zusammenwachsen, der sich dann radial und senkrecht zur angelegten Last ausbreitet. Hierbei wird der Boden des Teller-Tassen-Bruchs ausgebildet. Zum Rand hin entsteht ein zweiachsiger Spannungszustand und unter abgleiten von 45° bilden sich die Scherlippen aus.

Für den Temperaturbereich von 500° bis 780°C wird ein Fräserbruch beobachtet. Bei diesem Bruch entstehen parallel zur angelegten Last, entlang den Zeilen der Einschlüsse und/oder an den ausgerichteten Lattenkorngrenzen, Risse. Dies führt zu axialen Aufreissungen der Probe. In den einzelnen Segmenten, die durch diese Risse voneinander getrennt sind, bildet sich jeweils ein zweiachsiger Spannungszustand aus, welcher dann zum typischen 45° -Gleiten auf den Ebenen maximaler Schubspannungen führt [17].

Die Entstehung solcher Einzelsegmente oder Separationen, kann mit den Änderungen in der Mikrostruktur erklärt werden. Ganz besonders interessant sind hierzu die

Lattenkorngrenzen, die mit zunehmender Anlasstemperatur mit $M_{23}C_6$ -Ausscheidungen belegt werden. Diese Dekoration beginnt entsprechend Abb.23 im Bereich von 550° bis 750° C. So kann man verstehen, dass die üblichen Gleitvorgänge entlang der Lattengrenzen durch die Dekorationen behindert werden und der Rissfortschritt entlang der dekorierten Lattengrenzen begünstigt wird. Man kann deshalb annehmen, dass die Ausbildung der Dekoration auf den Latten, oder eine Segregation im Bereich der Lattengrenzen, ein Grund für die Ausbildung des Fräuserbruches ist.

Eine weitere Möglichkeit, diese Aufreissungen zu erklären, wäre, dass eine Segregation von Schwefel und Phosphor um die MnS - und Al_2O_3 -Einschlüsse stattfindet, welche zu der bereits bekannten Temperversprödung führt. Dieser Segregationsvorgang setzt bei etwa 450° C ein, der Temperatur, bei der die Änderung des Bruchverhaltens beobachtet wird. Für diese Erklärung spricht, dass diese Einschlüsse sich in Richtung der Walzrichtung verformt haben und die Messlängen parallel daraus entnommen wurden. Eine Sensibilisierung dieser Einschlüsse durch Segregation könnte den Fortschritt in axialer Richtung dieser Aufrisse fördern.

An dieser Stelle wäre es notwendig weitere Untersuchungen durchzuführen um solche Einflüsse eindeutig zu erkennen.

Bei höheren Testtemperaturen treten diese Separationen nicht mehr auf. Der Sensibilisierungseffekt zur Rissbildung ist nicht mehr wirksam. Man kann annehmen, dass die Matrix eine höhere Duktilität, d.h. höhere Verformbarkeit aufweist und die axialen Kräfte in Gleitprozessen kompensiert werden. Für die Waben sind nur noch einzelne Einschlüsse und Ausscheidungen als Initiatoren aktiv.

Den Einfluss der Einschlüsse kann man ebenfalls bei den Brüchen der Kerbschlagversuche beobachten, ganz besonders in den duktilen Bruchbereichen der

Proben im Übergangstemperatur- und Hochlagenbereich. Würden die Einschlüsse senkrecht zum Kerbgrund im Material liegen, wie es schon bei anderen Probenserien untersucht wurde, würden die Waben der Einschlüsse ebenfalls in diese Richtung verformt sein. In unserem Fall trägt aber die parallele Ausrichtung zum Kerbgrund zum Risswiderstand bei. Dies wird deutlich bei der Übergangstemperatur. Bei unserer Versuchsserie liegt die Übergangstemperatur bei -17°C und bei Längsproben -39°C . Leider lagen die Längsproben nicht zur Untersuchung vor.

Bei niedrigen Temperaturen werden noch (Cr,Fe)-Ausscheidungen oder Nb-Ausscheidungen auf der Bruchoberfläche analysiert. Diese kann man sicher, wenn Eisen und Chrom bestimmt wurden, dem M_{23}C_6 zuordnen, oder wenn Niob gefunden wurde, den Niobkarbiden. Beim Durchlaufen der Übergangstemperatur treten diese nur noch selten auf der Bruchoberfläche auf. In diesem Bereich nehmen dann, wie bereits erwähnt, zusehens die Aktivitäten der MnS zu.

Die bei niedrigen Temperaturen, anfänglich gering ausfallende Wabenstruktur im Kerbgrund, zieht sich, mit Erhöhung der Testtemperatur, bis zum Zentrum der Bruchfläche hin, in welcher ebenfalls diese zeilige Wabenstruktur vorkommt. Dieser Bereich wird auch als Daumennagelbereich bezeichnet und als Zone des stabilen Risswachstum beschrieben (Abb.34)[22]. Der Bereich im Zentrum, der Anteil des transkristallinen Mischbruchs, werden dem instabilen Risswachstum zugeschrieben.

Man kann annehmen, dass die Rissbildung an Hohlräumen um die Einschlüsse begünstigt wird. Es bilden sich auch Nebenrisse, aber im Verlauf des Hauptrisses bleibt die Materialtrennung permanent erhalten und die kleinen Nebenrisse schliessen sich wieder. Bei hohen Temperaturen wird der Werkstoff so zäh, dass solche Rissformationen, d.h. die Nebenrisse, erstarren.

Der "kristalline Fleck" wird an den Bruchquerschnitten gemessen. Man versteht

hierbei den "glitzernden" Anteil der Bruchfläche. Der "kristalline Fleck" zeigt keine kristalline Struktur im eigentlichen Sinne, wie z.B. die freigelegten Kornflächen beim interkristallinen Bruch oder reine Spaltflächen. Es handelt sich vielmehr ausschliesslich um den mit Quasispaltbruch, oder Rosettenbruch, bezeichneten transkristallinen Mischbruch [20].

Die Verbindungszonen zwischen den einzelnen Spaltbruchanteilen ("Bruchverlaufslinien") bestehen dabei aus duktilen Wabenbereichen, die allerdings senkrecht zur Bruchfläche verlaufen. Der transkristalline Mischbruch (Quasispaltbruch, "kristalliner Fleck") setzt sich von umgebenden Wabenbruchbereichen der Probe deutlich ab, sodass eine hinlänglich genaue Flächenbestimmung möglich ist, wie Vergleichsversuche mit Ausmessungen von "kristallinen" Anteilen mit dem REM bestätigen. Vergleicht man die makroskopisch bestimmten "kristallinen Fleck-Anteile" mit denen der Werte aus dem REM, so ist die Abschätzung durchaus aussagekräftig, wobei aber in keiner der beiden Methoden die Wabenbruchanteile zwischen den Spaltbruchterassen berücksichtigt wurden, zumal diese wie oben erwähnt, senkrecht zur Bruchfläche verlaufen.

Wie wir nun abschliessend zusammenfassen können, wirkt sich das Gefüge des Materials auf alle Arten der bisher betrachteten mechanischen Test aus. Ein besonderer Schwerpunkt liegt hier natürlich in der Betrachtung der Einschlüsse. Die Einschlüsse, besonders die MnS sind als Hohlräume im Material zu betrachten, die dann bei mechanischer Belastung, eventuell noch unter höherer Temperatur, sich ausweiten und je nach Belastungsrichtung verformen. Dies ist möglich bis die Verformbarkeit des Materials im Gleitprozess erschöpft ist und ein permanenter Riss entsteht. Die Einschlüsse sind in jedem Fall die wesentlichen Initiatoren für den primären Materialschaden. Es wäre sinnvoll sie zu reduzieren, zumindest ihrer Grösse nach. Dies wurde schon erfolgreich mit der

Zumischung von Seltenen Erden, ganz besonders bei Austeniten durchgeführt. Es wäre somit eine höhere Festigkeit des Materials zu erwarten.

5. Zusammenfassung

Der martensitische Stahl 1.4914 ist als Strukturmaterial für Schnelle Brutreaktoren favorisiert. Für die Anwendung als Kastenwerkstoff wurde eine neue, delta-ferritfreie Schmelze mit einem stark reduzierten Stickstoffgehalt und einem niedrigen Kohlenstoffgehalt entwickelt um eine niedrige DBTT zu erreichen. Der Werkstoff wurde systematisch auf seine Mikrostruktur in Abhängigkeit verschiedener Wärmebehandlungen untersucht. Des Weiteren wurden Aussagen über die Einflüsse dieser Mikrostruktur auf das Bruchverhalten von Zugversuchen bei RT, sowie bei höheren Testtemperaturen und bei Kerbschlagversuchen gemacht.

Nach der Austenitisierungsglühung kann im abgeschreckten Zustand eine lattenartige Struktur, die in einzelnen Lattenpaketen zusammengefasst ist, innerhalb der ursprünglichen Austenitkorngrenzen beobachtet werden. Eine hohe Versetzungsdichte, sowie orientierte, stäbchen- oder linsenförmige Ausscheidungen vom Typ M_2X in den Latten, charakterisieren diesen Zustand. Niobkarbide sind homogen in der Matrix verteilt und vereinzelt konnten auch M_3C und M_7C_3 Phasen gefunden werden. Diese Struktur ändert sich kaum bei niedrigen Anlasstemperaturen. Erst beim Erreichen von 500°C 2h wird eine leichte Sekundärhärtung beobachtet, welche mit der Zunahme der orientierten M_2X -Phase in Verbindung gebracht werden kann. Ab 600°C 2h tritt eine bedeutende Gefügeänderung ein. Die orientierten Ausscheidungen vom Typ M_2X lösen sich auf und parallel dazu entwickelt sich eine massive Korngrenzendekoration mit $M_{23}C_6$ -Ausscheidungen. Die Versetzungsdichte in den lattenförmigen Körnern nimmt ab. Dies resultiert, in einem Abfall der Härte, welche bei 700°C 2h ein Minimum

erreicht. Der beobachtete erneute Anstieg der Härte bei weiterer Erhöhung der Anlasstemperatur kann mit der beginnenden $\alpha - \gamma$ -Umwandlung erklärt werden.

So, wie das Ausscheidungsverhalten das Bruchgeschehen der Zerreissproben beeinflusste, wirkte es sich auch auf die Brüche der Kerbschlagbiegeversuche aus. Der wesentliche Bruchinitiator war in beiden Fällen das MnS. Es wurde hauptsächlich in den duktilen Bruchbereichen vorgefunden.

Eine Besonderheit ist das Auftreten eines Fräserbruches bei Zerreissproben, die bei RT getestet wurden. Diese Brucherscheinung kann aber ebenfalls auf die Zeilenstruktur der MnS zurückgeführt werden.

6. Literatur

- [1] K.Anderko, K.David, W.Ohly, M.Schirra, C.Wassilew:
Proc. Top. Conf. on Ferritic Alloys for use in Nuclear Energy
Technologies, Snowbird, Utah, June 19-23, 1983, Eds. J.W.Davis
and D.J.Michel (The Metallurgical Society of AIME) p.299.

- [2] M. Schirra: Charakterisierende thermische und mechanische Unter-
suchungen an einem Nb-legierten martensitischen 12% Cr-Stahl
(W.Nr. 1.4914) mit abgesenktem Stickstoffgehalt.
KfK-Bericht 3640, August 1984.

- [3] J.R.Newby: Metals Handbook, Nith Edition, Volume 8, Mechanical Testing.
American Society For Metals, Metals Park, Ohio 44073.

- [4] J.Orlich: Beschreibung der Austenitisierungsvorgänge bei induktiver
Schnellerwärmung unlegierter und legierter Stähle. Dissertation,

Berlin, 1971 D83.

- [5] A.Schrader: *Atzheft, Verfahren zur Schliffherstellung und Gefügeentwicklung für die Metallographie*, Verlag Bornträger, Berlin-Nikolassee, 1957.

- [6] E.Materna-Morris: *Systematische Gefüge- und Bruchuntersuchungen an einem 12%-chromhaltigen Stahl vom Typ X18 CrMoVNb 12 1 (DIN 1.4914)*. Sonderbd. *Prakt. Met.*, Bd.18, Dr.Riederer-Verlag GmbH, Stuttgart 1987, S.191-200.

- [7] E.Materna-Morris, M.Schirra, K.Ehrlich: *The correlation between fracture behaviour and microstructure in a Nb-bearing, fully martensitic steel of type 1.4914*. *Proceedings: Materials for nuclear reactor core applications*, Vol.1, BNES, Bristol, Oct. 27-29., 1987, p.263-269.

- [8] W.Pitsch: *Grundlagen der Wärmebehandlung von Stahl*, Verlag Stahleisen M.B.H., Düsseldorf, S.78.

- [9] B.Garbarz, T.Bold: *Elektron Microscopy Investigations of Retained Austenite in Quenched Low-Alloy Steels with Lath Martensite Structure*. *Prakt. Met.* 19 (1982), p.266.

- [10] R.W.K. Honeycomb: *Steels, Microstructure and Properties*, Verlag Arnold, London, 1987.

- [11] M.Sarikaya: *Crystallography of "Lath Martensite" and Stabilization of Retained Austenite*. Lawrence Berkeley Laboratory, University of

California, Berkeley, California 94720, Oktober 1982.

- [12] F.B.Pickering: The Metallurgical Evolution of Stainless Steels, American Society for Metals and The Metals Society, 1979.

- [13] H.Assmann und H.Wunner: Rechnergestützte Indizierung von Aufnahmen der elektronenoptischen Feinbereichsbeugung. Kraftwerk Union, Technischer Bericht Nr. R 411/33/80, Februar 1980.

- [14] W.Griem und P.Schwaab: Rechnergestützte Indizierung von Elektronenaufnahmen. Prakt. Met. 14 (1977) S.389-409.

- [15] W.Schneider: Persönliche Informationen.

- [16] J.M.Titchmarsh, M.Wall and B.C.Edwards: Comparison of Thin Foil and Carbon Extraktion Replicas for the Identification of Particles in 9Cr-1Mo Steels. Proc. 4th Analytical Electron Microscopy Workshop, Lehigh University Pennsylvania, July 16-20 (1984) p.247-251.

- [17] G.Lange: Systematische Beurteilung technischer Schadensfälle, 1983, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde.

- [18] E.Materna-Morris, K.Ehrlich: Bruchuntersuchungen an Kerbschlagproben des vergütbaren 12% Chromstahles vom Typ X 18 CrMoVNb 12 1 (1.4914). Jahrestagung Kerntechnik 87, Karlsruhe, KTG, Tagungsbericht, S.555-558.

- [19] E.Materna-Morris, M.Schirra, K.Ehrlich: Das Bruchverhalten von Kerbschlagproben an Varianten des X 18 CrMoVNb 12 1. DVM, 13.Sitzung des

Arbeitskreises "Rasterelektronenmikroskopie in der Materialprüfung",
18.-20.April 1988, München, Sammelband der Vorträge, S.323-332.

- [20] R.Mitsche, F.Jeglitsch, H.Scheidl (Leoben), St.Stanzl (Wien) und
G.Pfefferkorn (Münster): Anwendung des Rasterelektronenmikroskopes
bei Eisen- und Stahlwerkstoffen. RADEX-Rundschau, Heft 3/4, Jahrg.1978,
herausgegeben von der Österreichisch-Amerikanischen Magnesit A.G..
- [21] E.Schnabel, P.Schwaab u. H.Weber: Veränderungen der Ausscheidungen
im Stahl X 20 CrMoV 12 1 während langzeitiger Zeitstandsbeanspruchung,
Sonderbände der Prakt. Met. 17 (1986) S.309-319.
- [22] F.Zia-Ebrahimi, G.Krauss: Mechanisms of Tempered Martensite Embrittlement
in Medium-Carbon Steels, Acta Metall., Vol.3, 1984, p.1767.

1.4914	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Nb	Al	B	N	Co	Cu
VDEH- Spezifikation	0,11	0,15	0,20	max.	max.	10	0,50	0,40	0,10	0,10			0,03		
	0,19	0,65	1,25	0,030	0,025	12	1,20	1,0	0,70	0,50			0,09		
SNR- Spezifikation	0,16	0,25	0,60	max.	max.	10,2	0,75	0,45	0,20	0,10	0,03	max.	max.	max.	max.
	0,18	0,35	0,80	0,008	0,008	10,7	0,95	0,65	0,30	0,25	0,10	0,0015	0,010	0,02	0,01
Chg. 51482	0,17	0,31	0,64	0,005	0,005	10,45	0,87	0,56	0,25	0,20	0,046	0,0020	0,003	0,018	0,010

Tab. 1: Chemische Zusammensetzung [Gew. %] des Werkstoffs 1.4914, Charge 51482, im Vergleich zur kommerziellen und SNR-Spezifikation

Probenbezeichnung	Austenitisierung + Härten + Anlassen				
	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Medium	Temperatur [°C]	Zeit [h]
I	975	0.5	Luft	-	-
II	1075	0.5	Luft	-	-
III	1125	0.5	Luft	-	-
A	1075	0.5	Luft	475	2
B	1075	0.5	Luft	500	2
C	1075	0.5	Luft	600	2
D	1075	0.5	Luft	700	2
E	1075	0.5	Luft	750	2

Tab. 2: Wärmebehandlungen der untersuchten Proben.

Probe (Wärmebeh.)	mittl. Austenitkorngröße [µm] REM-Werte	mittl. Lattenbreite [µm]	Härte HV ₃₀
975°C 30min	22.9	0.50	455-464
1075°C 30min	26.0	0.22	446-459
1125°C 30min	56.9	0.18	450-464
A* + 475°C 2h	24.2	0.30	451-454
A* + 500°C 2h	22.03	0.26	467-470
A* + 600°C 2h	24.4	0.28	326-337
A* + 700°C 2h	26.9	0.39	257-261
A* + 750°C 2h	29.5	0.38	235-238

A* = Austenitisierung bei 1075°C 30 min/L

Tab. 3: Zusammenfassung der mittleren Korngrößen der Martensitlattenbreiten und der Härtewerte.

Proben (Werkstoffzustand)	Aufgelöste Probenmenge [g]	Gewicht der Extrakte [g]	%-Anteil der Extrakte	Mittelwerte der %-Anteile	
975°C 30min I	a)	0.12400	0.00134	1.08	0.97
	b)	0.43827	0.00375	0.86	
1075°C 30min II	a)	0.25346	0.00181	0.71	0.96
	b)	0.16725	0.00201	1.20	
1125°C 30min III	a)	0.29092	0.00322	1.08	0.84
	b)	0.41273	0.00244	0.59	
A* + 475°C 2h A	a)	1.19331	0.01345	1.13	0.89
	b)	0.21022	0.00137	0.65	
A* + 500°C 2h B	a)	0.95909	0.01152	1.20	1.20
	b)	0.70973	0.0851	1.20	
A* + 600°C 2h C	a)	1.27559	0.03144	2.46	2.46
	b)	1.56696	0.03833	2.45	
A* + 700°C 2h D	a)	0.18967	0.00591	3.11	2.53
	b)	0.28446	0.00555	1.95	
A* + 750°C 2h E	a)	2.15882	0.06425	2.98	2.99
	b)	0.16681	0.00500	3.00	

A* = Austenitisierung bei 1075°C 30min/L

Tab. 4: Gewichtsanteile der chemischen Extraktion

Probe (Wärmebehandlung)	Si	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	Mo
975°C 30min	0.94	1.50	29.95	≦ NWG	31.90	0.08	30.20	5.43
1075°C 30min	3.38	1.34	29.83	0.24	31.81	0.17	39.33	3.91
1125°C 30min	2.03	1.25	9.34	0.49	27.80	1.31	53.38	4.41
A* + 475°C 2h	0.75	0.79	20.11	≦ NWG	55.15	0.12	21.00	2.08
A* + 500°C 2h	1,21	1.34	32.04	0.37	41.43	0.82	18.37	4.43
A* + 600°C 2h	0.19	1.55	62.53	0.54	20.51	0.56	8.61	5.52
A* + 700°C 2h	0.15	1.16	61.77	0.63	19.84	0.60	8.70	7.16
A* + 750°C 2h	0.08	1.28	60.50	≦ NWG	24.45	0.58	7.41	5.71

A* = Austenitisierung bei 1075°C 30min/L
 NWG = Nachweisgrenze

Tab. 5: Chemische Zusammensetzung der Extraktionen; EDX-Analyse in Gew. %

Proben- Nummer	Errechner Nb- Anteil in aufgelöster Probenmenge [mg]	Gesamte Rückstandsmenge		Nb-Anteil im Rückstand		Härtewerte HV ₃₀	
		[mg]	[%]	[%]	[mg]		
I	a)	0.242	1.34	0.97	29.8	0.399	455-464
	b)	0.855	3.75				
II	a)	0.494	1.81	0.96	39.3	0.713	446-459
	b)	0.326	2.01				
III	a)	0.567	1.30	0.84	53.4	0.694	450-464
	b)	0.805	2.44				
A	a)	2.183	13.45	0.89	21.0	2.825	451-454
	b)	0.410	1.37				
B	a)	1.870	11.52	1.20	18.4	2.120	467-470
	b)	1.384	8.51				
C	a)	2.487	31.44	2.46	8.6	2.704	326-337
	b)	3.056	38.33				
D	a)	0.370	5.91	2.53	8.7	0.514	257-261
	b)	0.555	5.55				
E	a)	4.210	64.25	2.99	7.4	4.755	235-238
	b)	0.325	5.00				

Tab. 6: Niobanteile des Werkstoffs 1.4914 (Charge 51482) in den Extraktionen (bei einem Niobgehalt von 0,19-0,20 Gew.%).

Prüf- temperatur [°C]	Kerbschlagarbeit A_v [J]	LM	REM	
		Kristall. Fleck, makroskop. [%]	Kristall. Fleck, [%]	Schubspannungs- lippenanteil [%]
- 120	15	95	95	-
- 80	28	95	95	4
- 20	64	55	45	17
0	122	0	5	22
+ 20	138	0	0	20
+ 150	144	0	0	22

Tab. 7: Mechanische Kennwerte zur den ISO-V-Kerbschlagproben des Stahles 1.4914
(Charge 5.1482, quer, 1075°C 30'/L + 700°C 2 h/L)

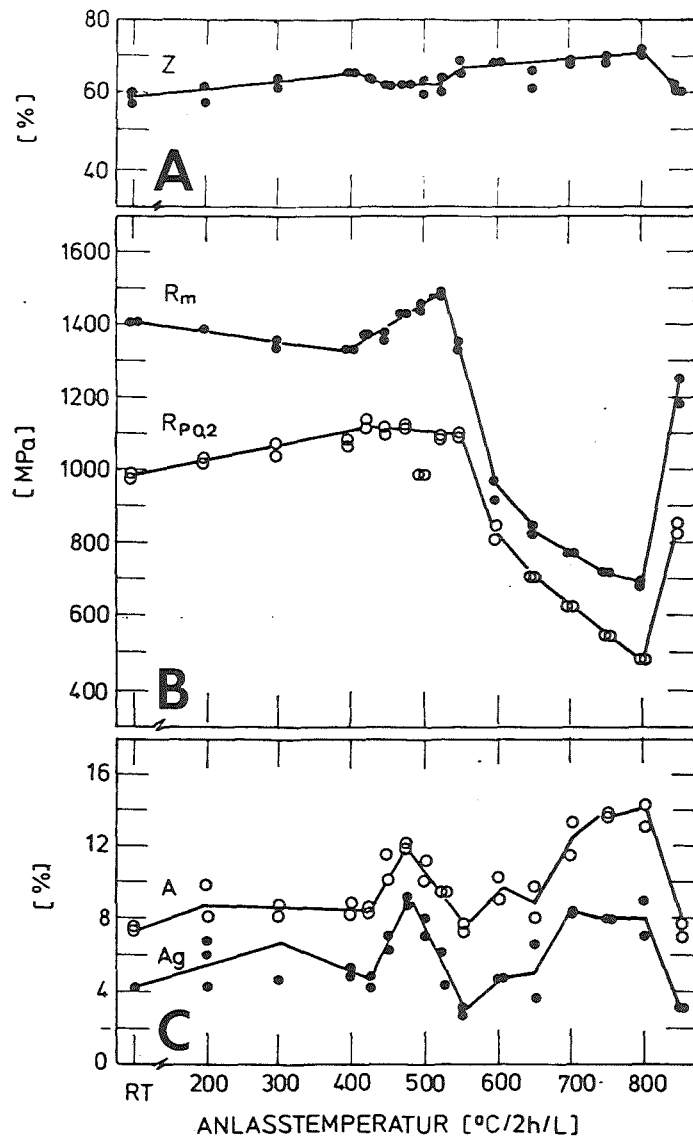


Abb.1: Der Einfluss der Anlasstemperaturen auf die Zugfestigkeitseigenschaften bei RT.

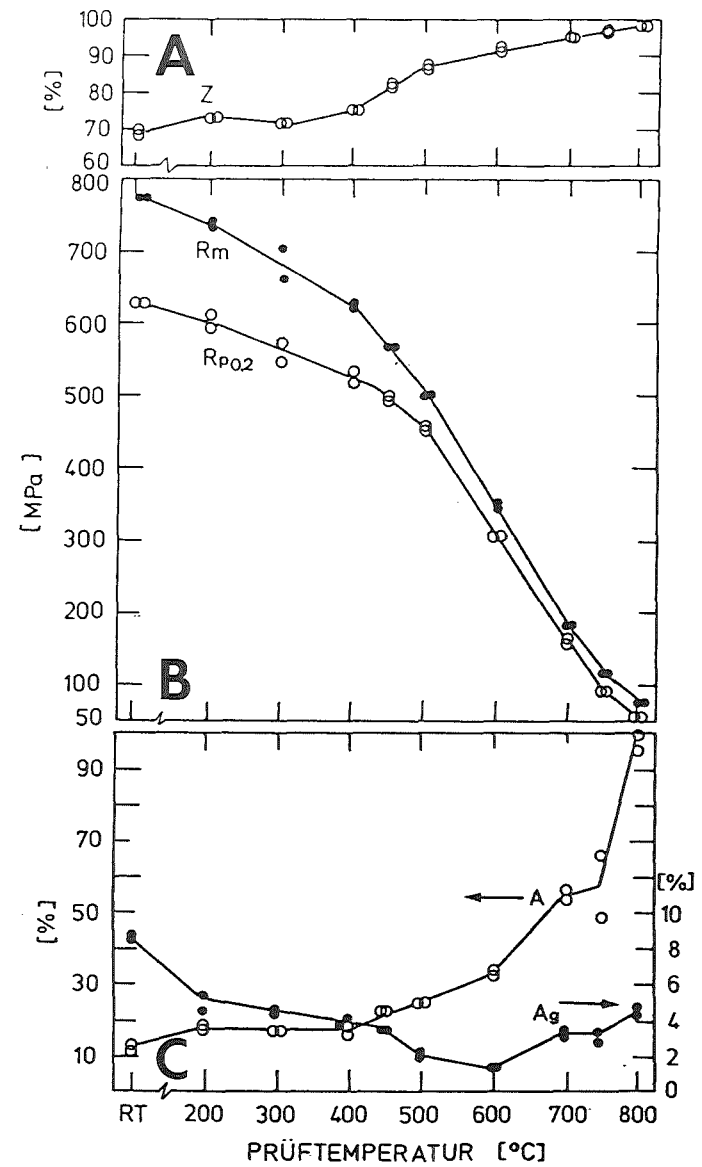


Abb.2: Einfluss der Prüftemperatur auf die Zugfestigkeitseigenschaften [2].

- A) Brucheinschnürung Z
- B) Zugfestigkeit R_m und 0,2% Dehngrenze $R_{p0,2}$
- C) Bruchdehnung A_m und Gleichmasdehnung A_g

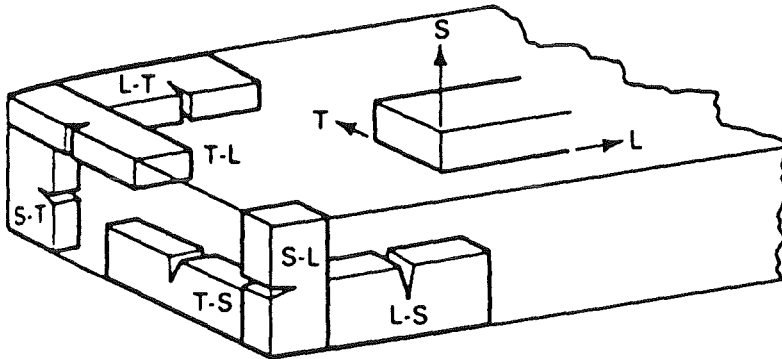


Abb.3: Probenorientierung und Bruchebenenidentifizierung nach ASTM [3].
 L = Länge; langgezogene, prinzipielle Richtung der Metallverarbeitung
 T = Breite; Querausdehnung
 S = Dicke; Höhe

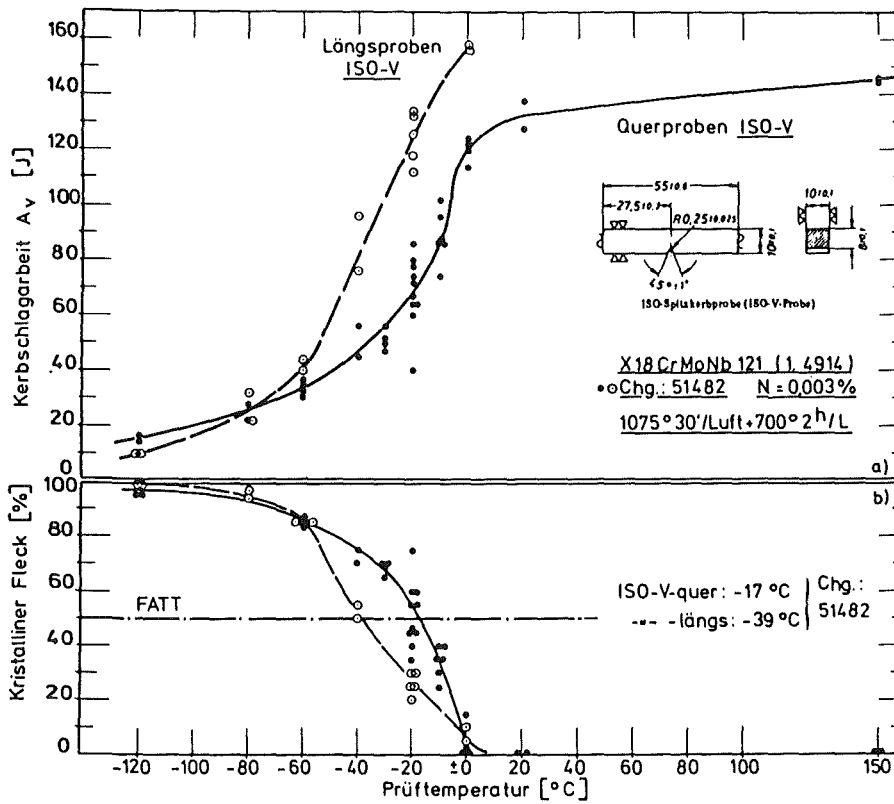


Abb 4: Kerbschlagzähigkeitsdiagramm [2].

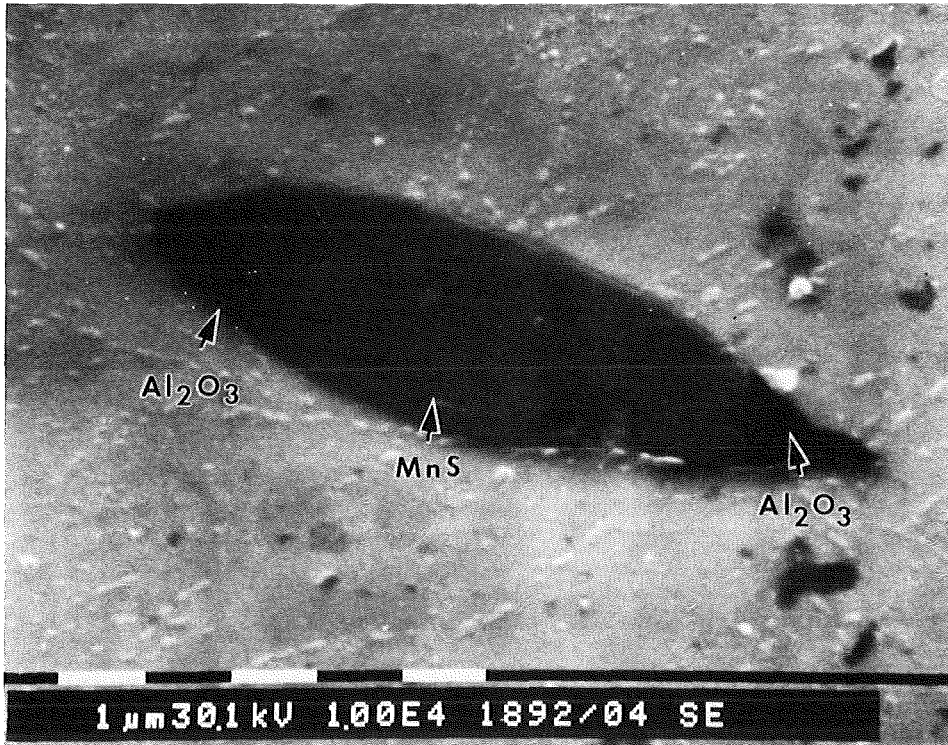


Abb.5: Al_2O_3 - und MnS -Partikel (REM-Aufnahme).

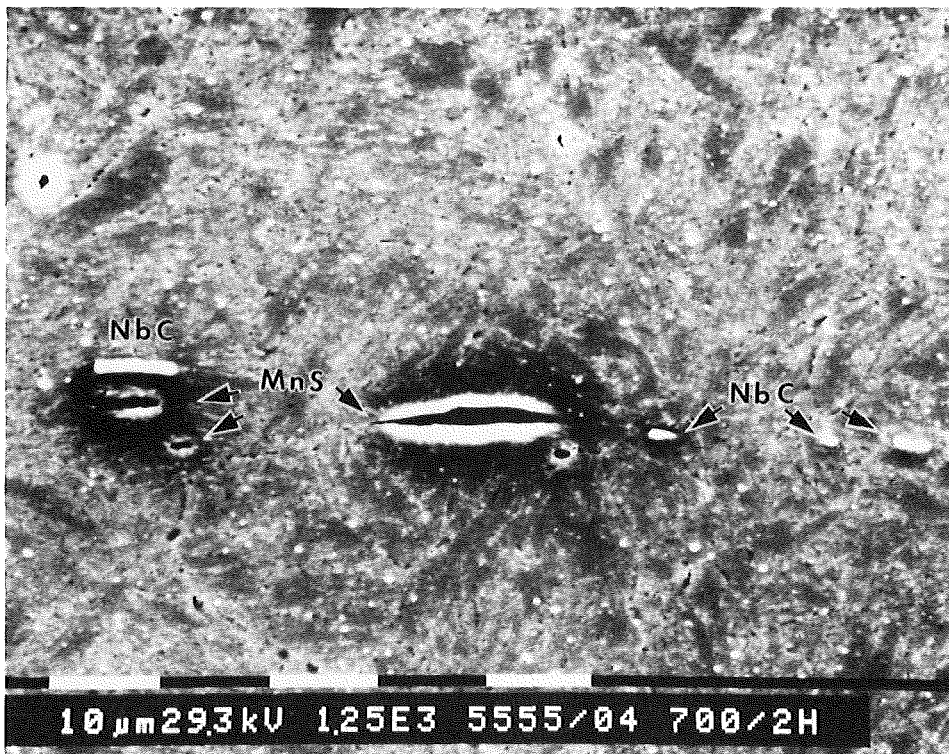


Abb 6: MnS - und NbC -Zeile (REM-Aufnahme).

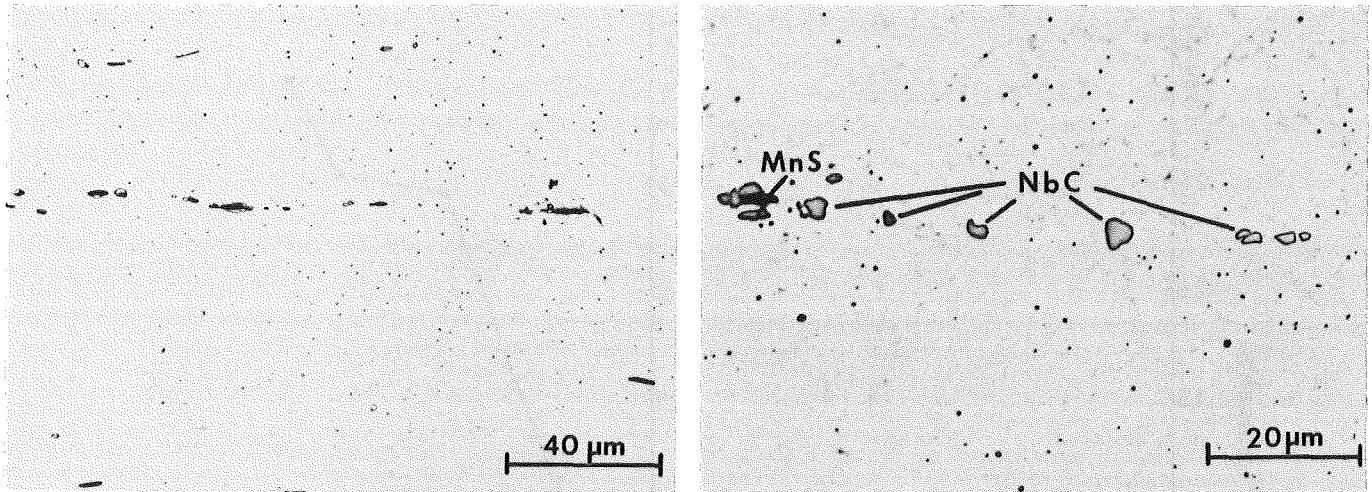


Abb.7: Morphologie der Einschlüsse (MnS und Al_2O_3) und Primärkarbide (NbC); LM-Aufnahmen.

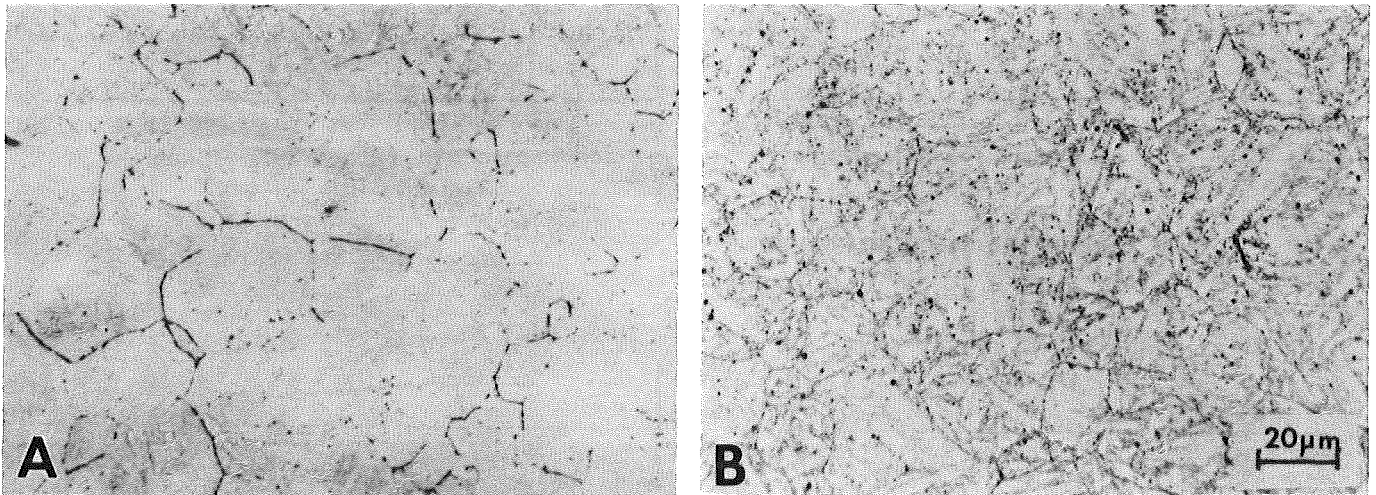


Abb.8: Metallographische Aufnahmen von geätzten Schliffen; Darstellung der ehemaligen Austenitkorngrenzen (LM-Aufnahmen).

A) 1075°C 30 min/Luft

B) 1075°C 30 min/Luft + 700°C 2h Luft

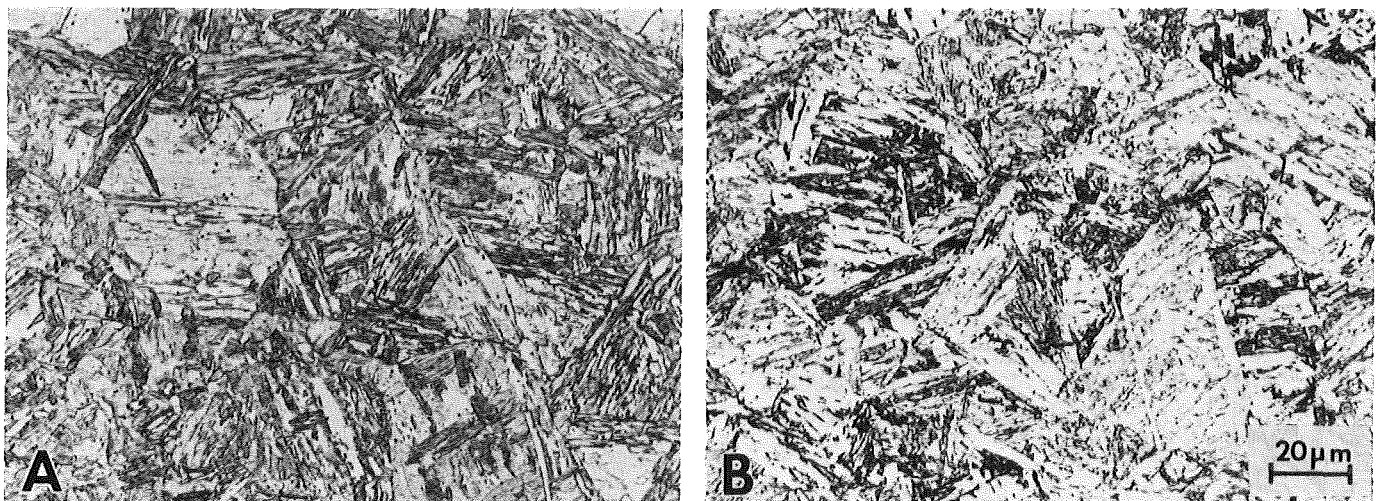
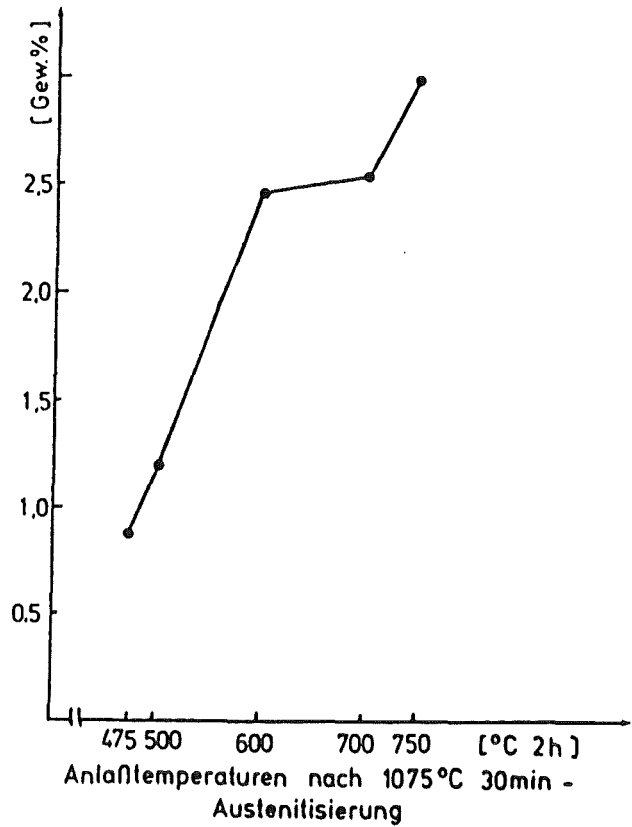
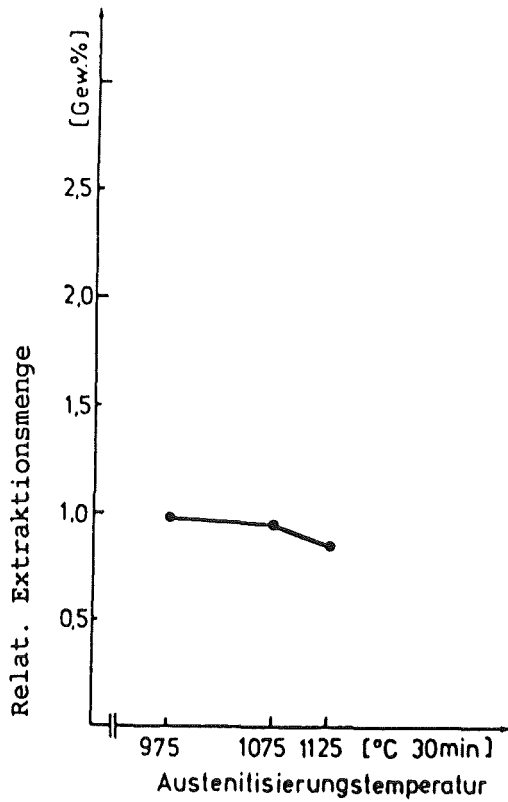


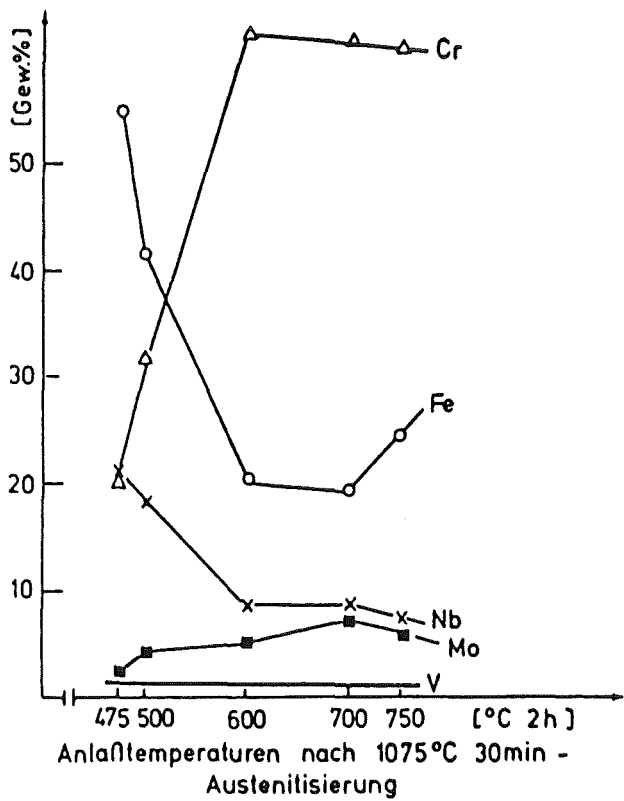
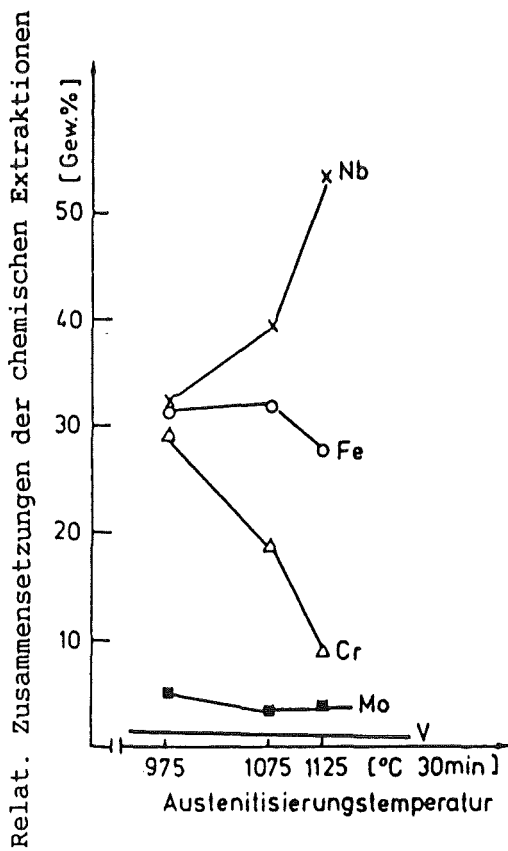
Abb.9: Metallographische Aufnahmen von geätzten Schliffen; Darstellung des martensitischen Gefüges (LM-Aufnahmen).

A) 1075°C 30 min/Luft

B) 1075°C 30 min/Luft + 700°C 2h Luft



A) Menge der Ausscheidungen



B) Elementanalyse der metallischen Anteile

Abb.10: Ergebnisse der chemischen Extraktionen nach dem Abschrecken und den verschiedenen Anlassglühungen des Werkstoffs 1.4914.

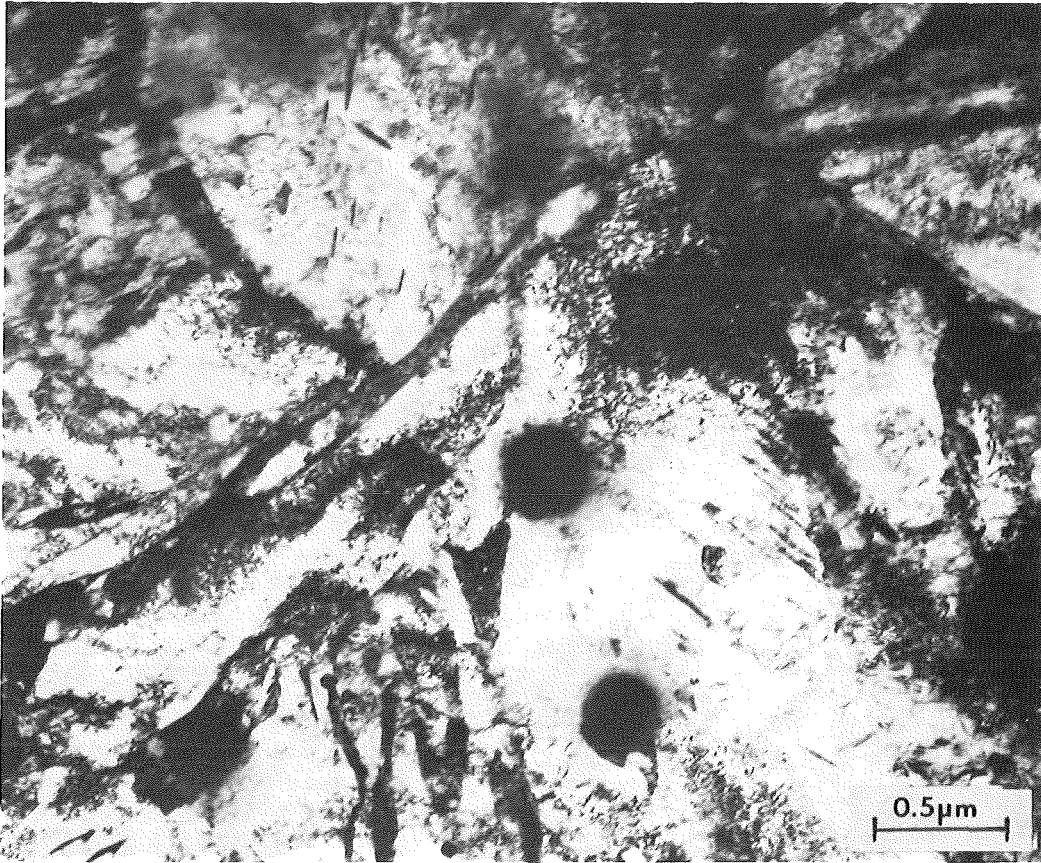


Abb.11: Das Mikrogefüge im TEM nach 975°C 30 min/Luft.

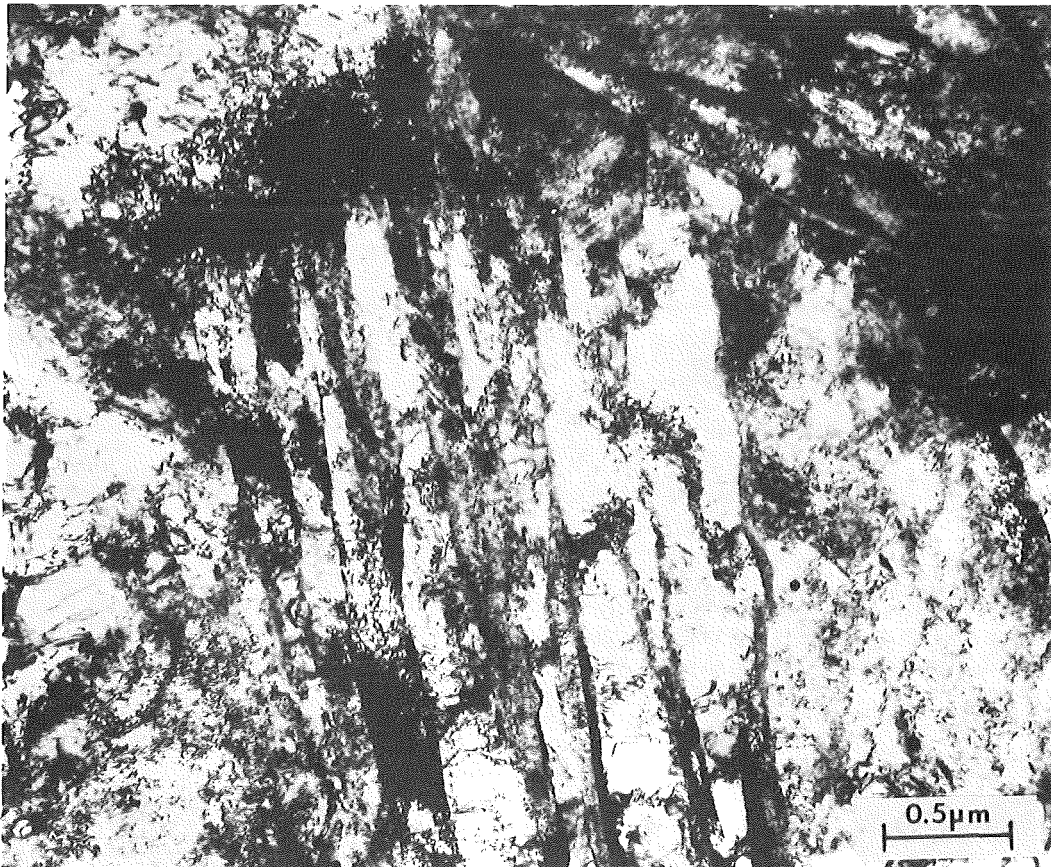


Abb.12: Das Mikrogefüge im TEM nach 1075°C 30 min/Luft.

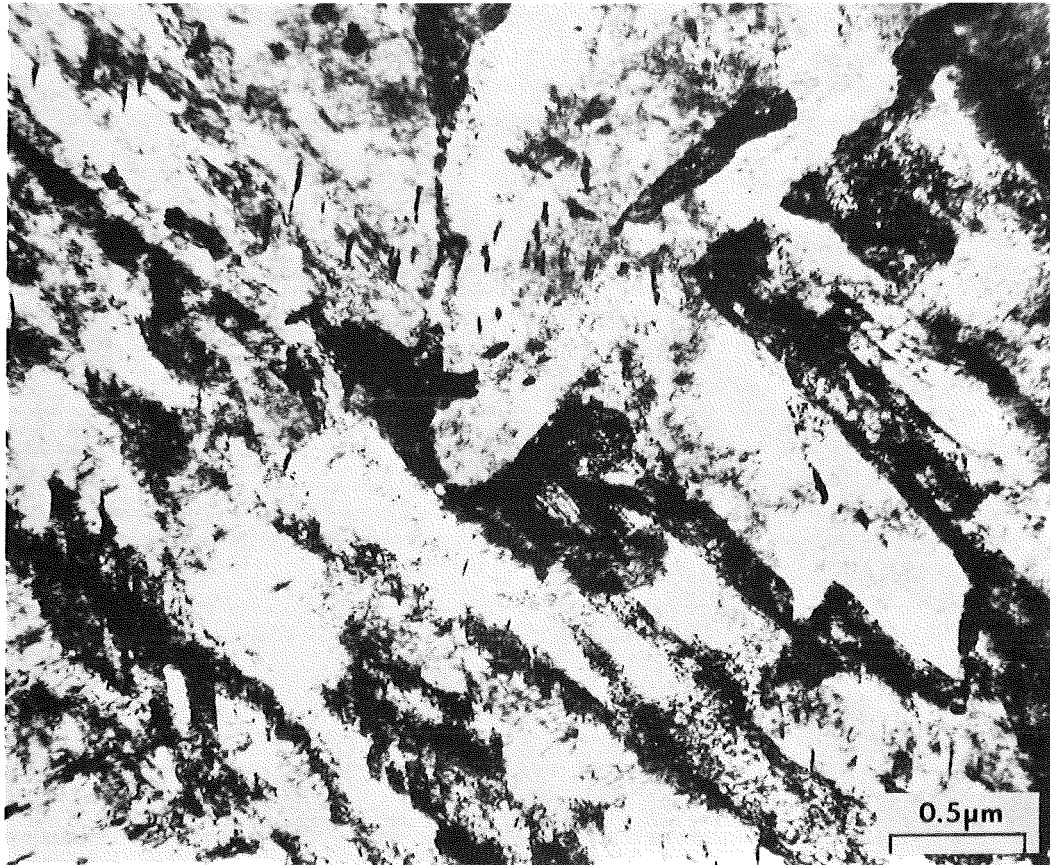


Abb.13: Das Mikrogefüge im TEM nach 1125°C 30 min/Luft.

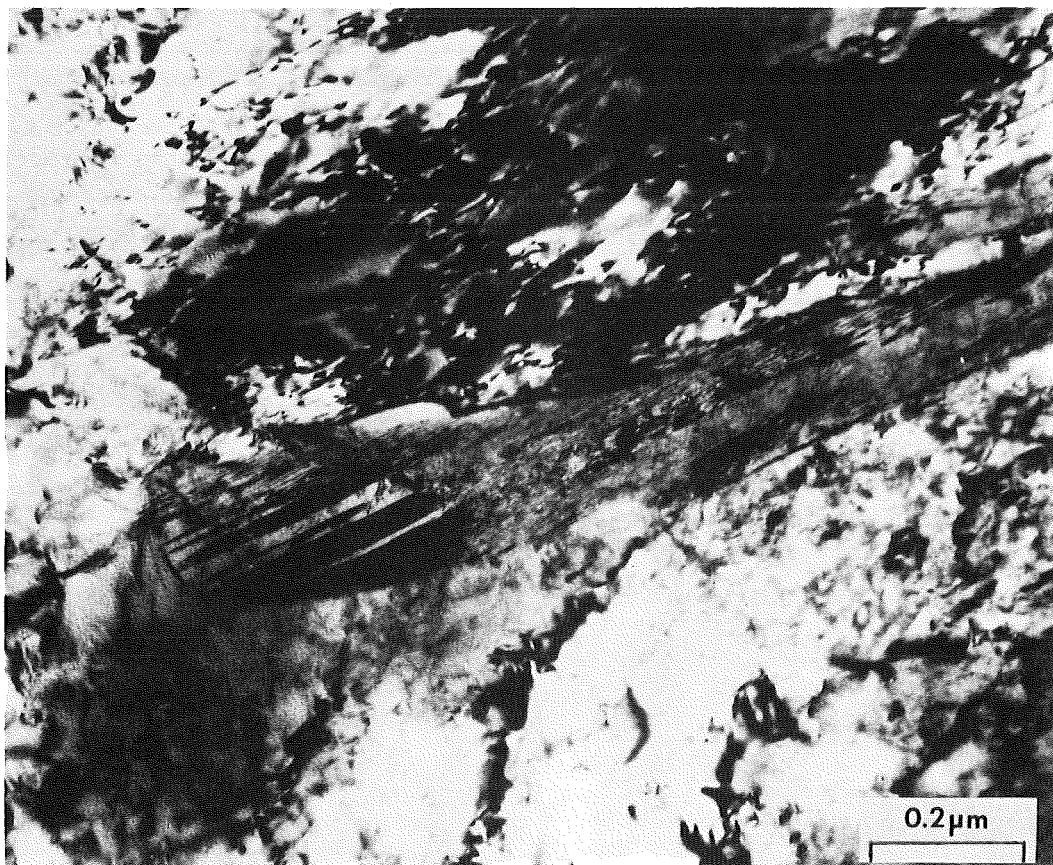


Abb.14.: Zwillingslamellen nach 975°C 30 min/Luft.

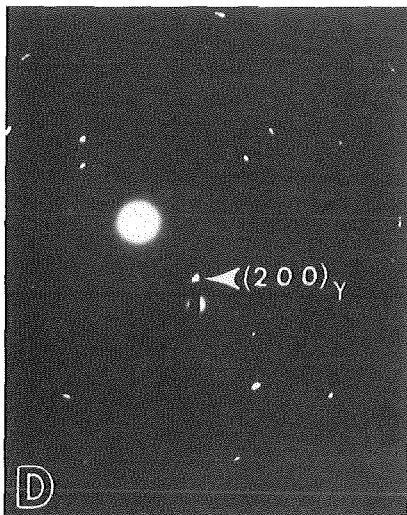
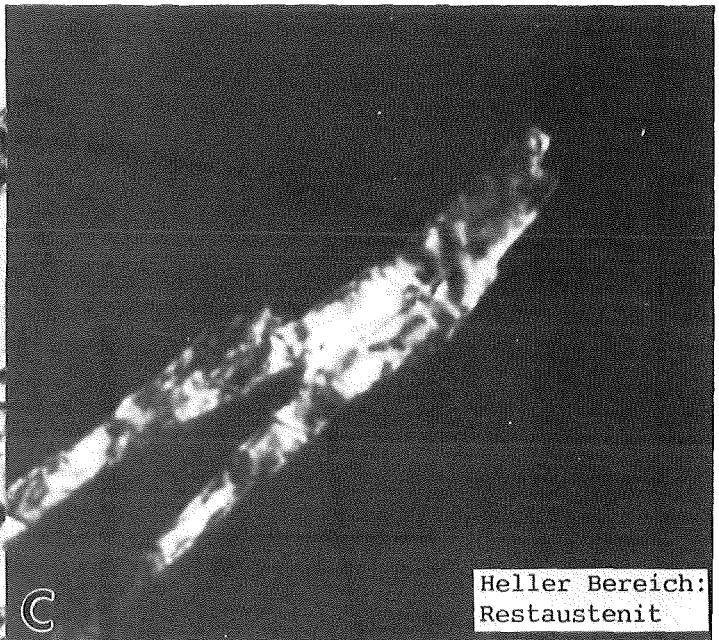
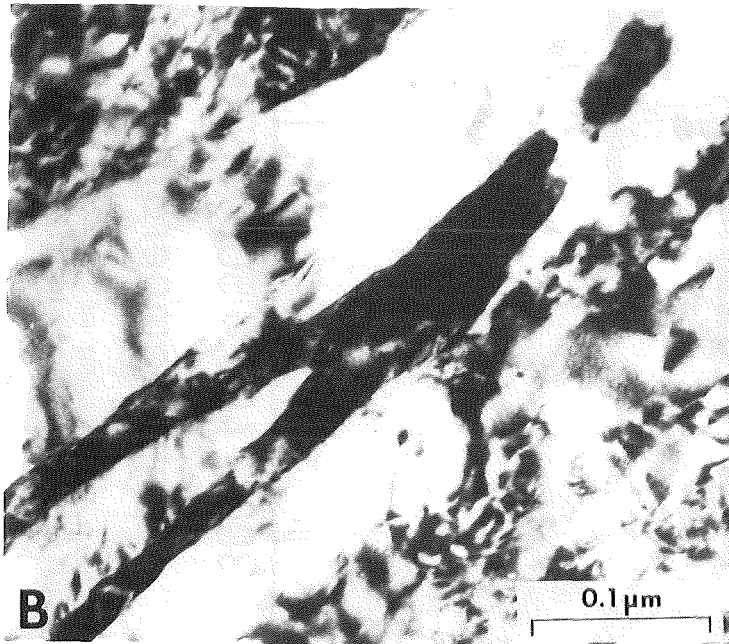


Abb.15: TEM-Aufnahme zum Restaustenit im Werkstoff 1.4914; nach 975°C 30 min/Luft.

- A) Übersichtsaufnahme
- B) Teilvergrößerung
- C) Dunkelfeldaufnahme von B)
- D) Elektronenbeugungsaufnahme zu C)

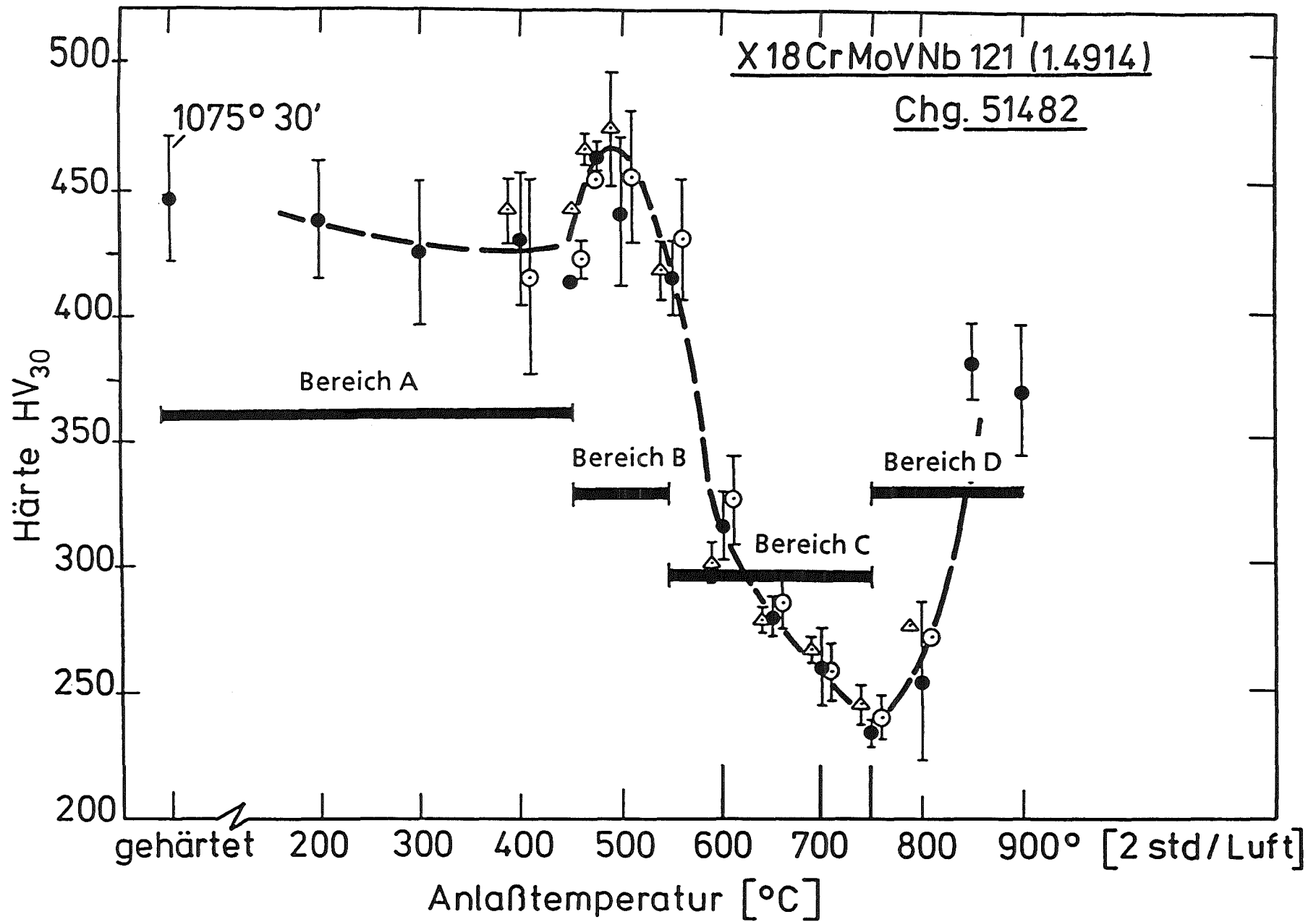


Abb.16: Die Härtewerte in Verbindung mit den Mikrostrukturbereichen im Werkstoff 1.4914 nach verschiedenen Anlassbehandlungen.

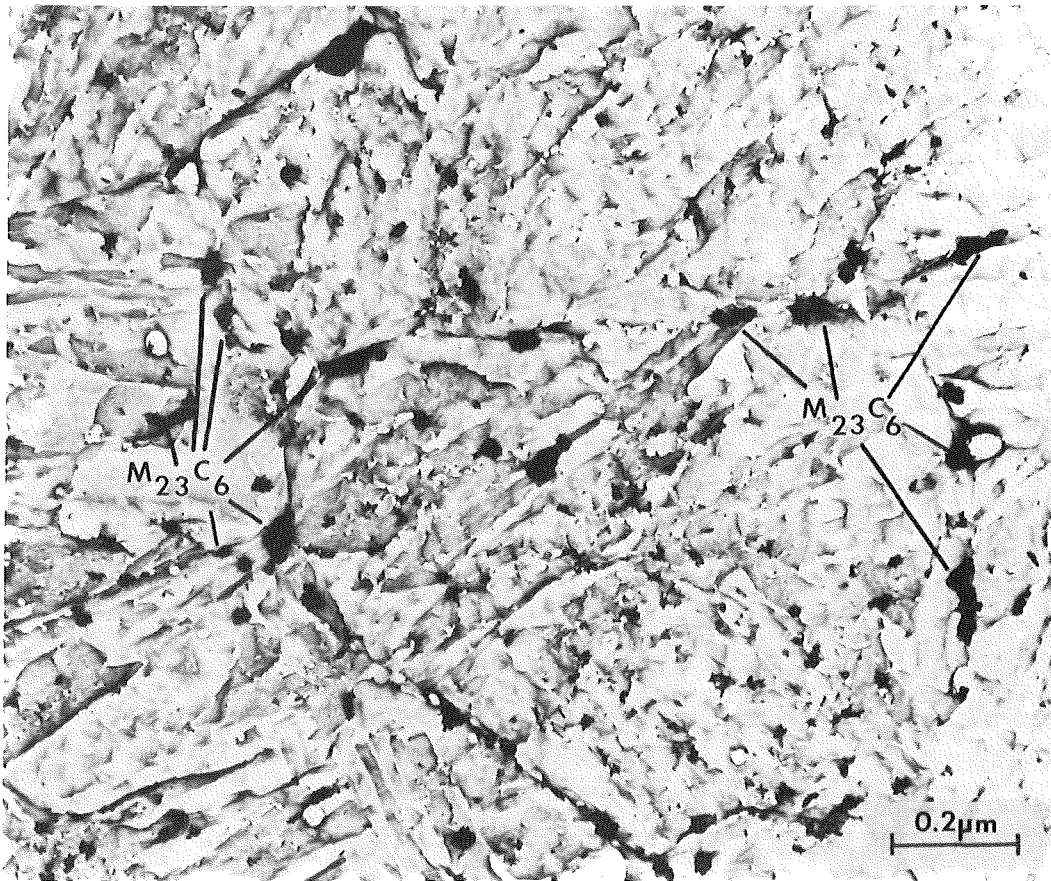


Abb.17: TEM-Aufnahme eines Extraktionsreplikas nach 975°C 2h/Luft.
Die $M_{23}C_6$ -Ausscheidungen liegen meist an den ehemaligen Austenitkorngrenzen.

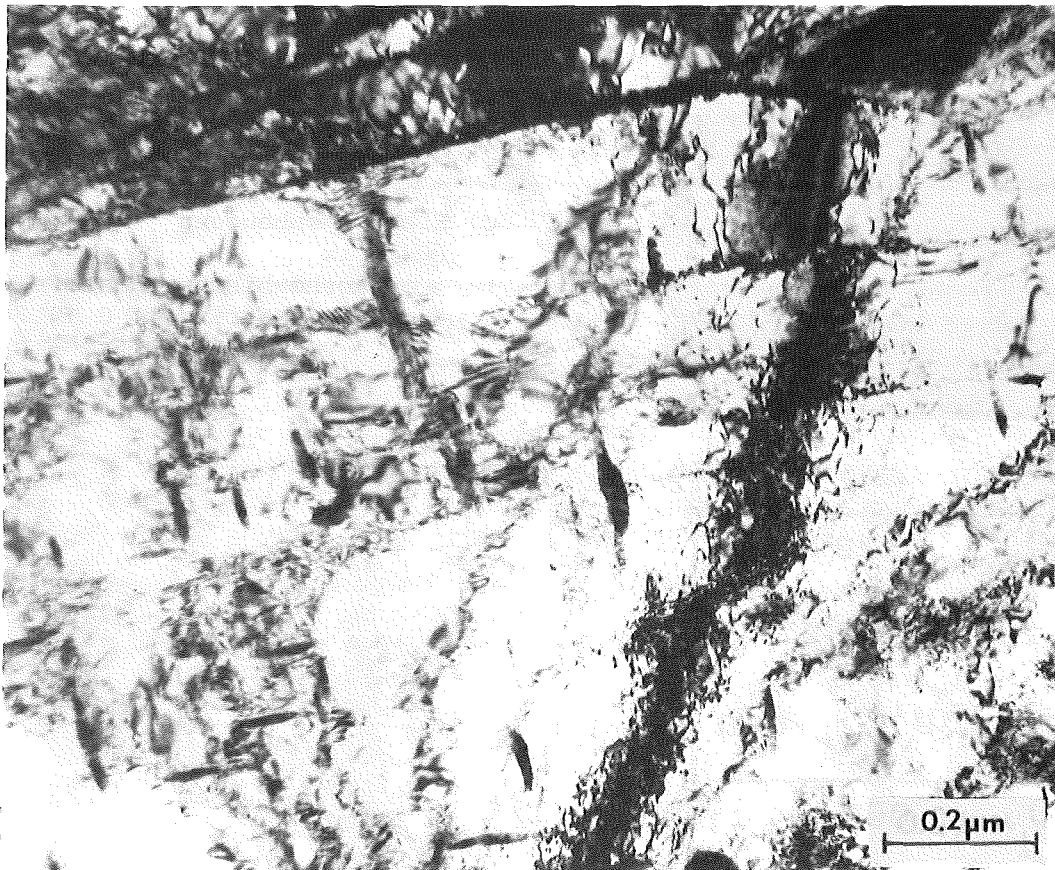
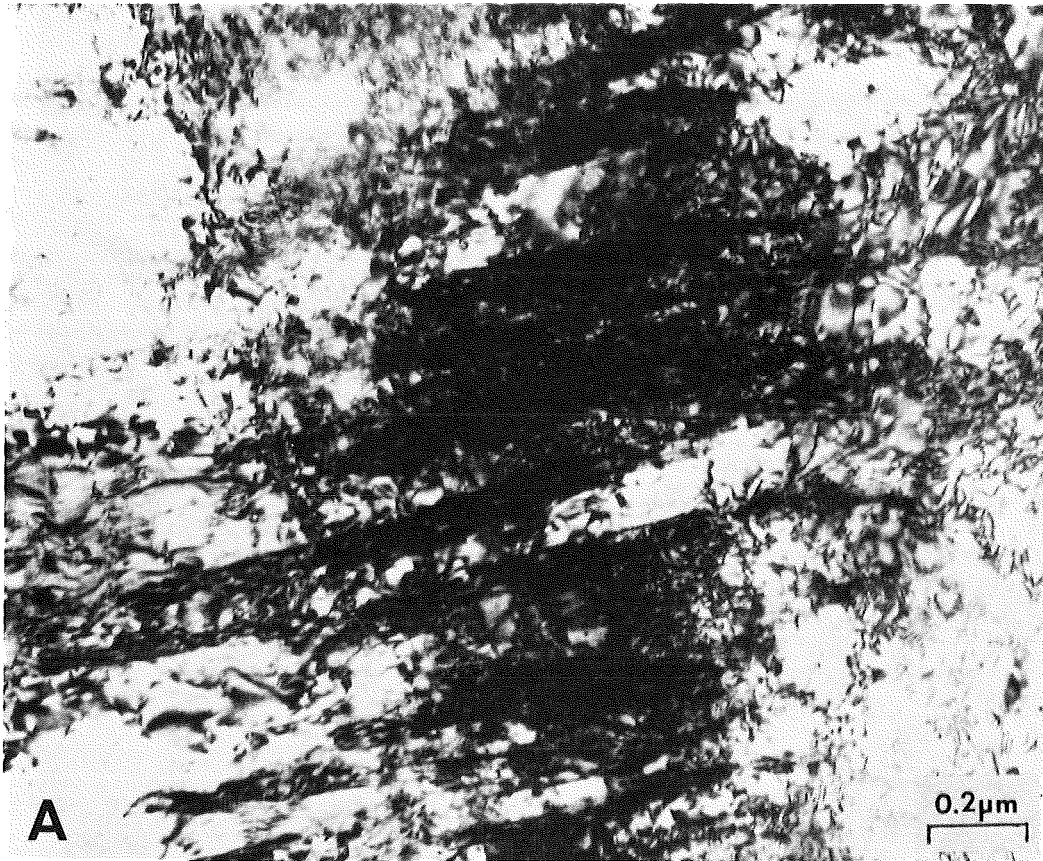
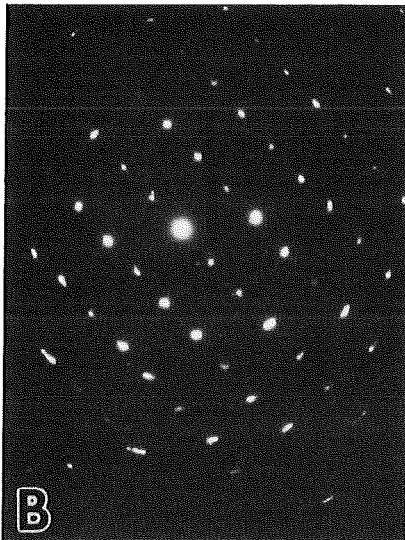


Abb.18: TEM-Aufnahme der M_2X -Phase nach 1075°C 30 min/Luft.



A

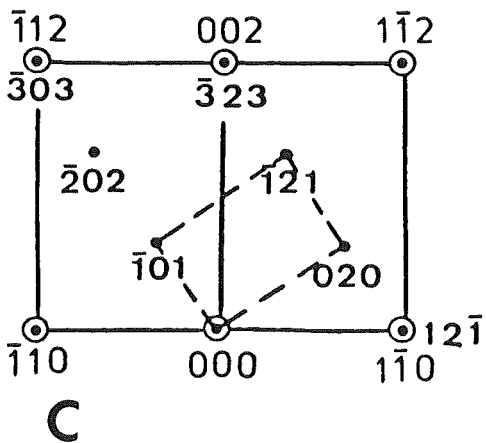
0.2μm



B

Abb.19: Fe_3C -Saumkarbid an einer ehemaligen Austenitkorngrenze nach $1075^\circ C$ 30 min/Luft.

- A) TEM-Aufnahme der kammähnlichen Ausscheidung
- B) Beugungsaufnahme des kohärenten, orthorhombischen Gitter; $[1\ 0\ 1]$ -Zone
- C) Elektronenbeugung
 - ⊙ Matrix
 - orthorhombische Phase Fe_3C
 - $[0\ 1\ 1]$ -Matrix $[1\ 0\ 1]$ Fe_3C



C

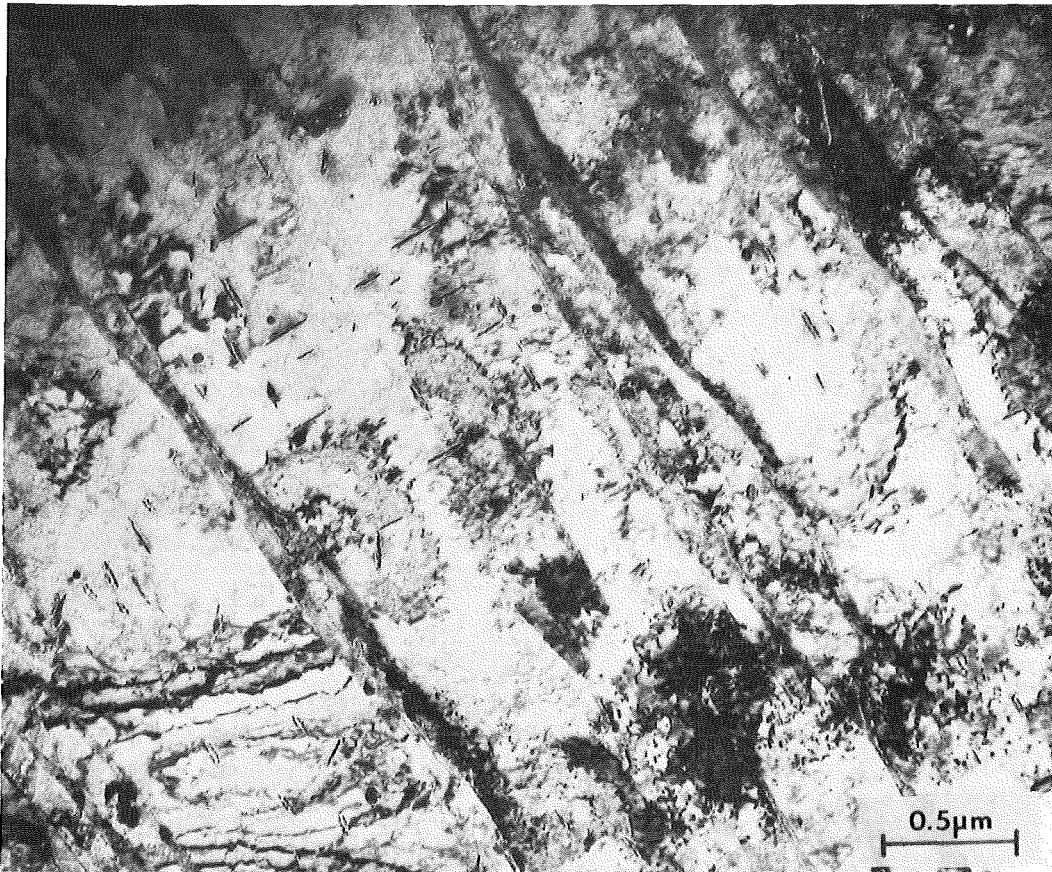


Abb.20: Das Mikrogefüge im TEM nach 1075°C 30 min/Luft + 475°C 2h/Luft.

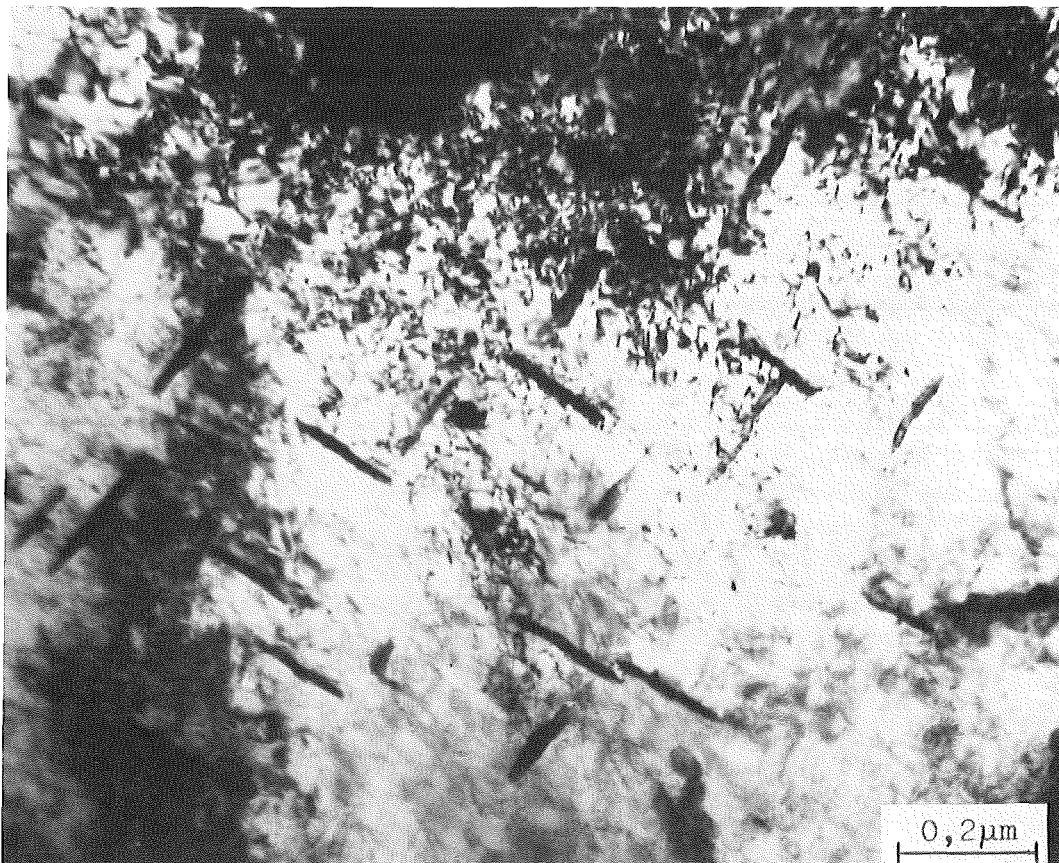


Abb.21: Die M_2X -Phase $\langle 0\ 0\ 1 \rangle$ nach 1075°C 30 min/Luft + 500°C 2h/Luft.



Abb.22: das Mikrogefüge im TEM nach 1075°C 30 min/Luft + 600°C 2h/luft.



Abb.23: Auflösung von M_2X und Entstehung von $M_{23}C_6$ nach $1075^\circ C$ 30 min/Luft + $600^\circ C$ 2h/Luft.

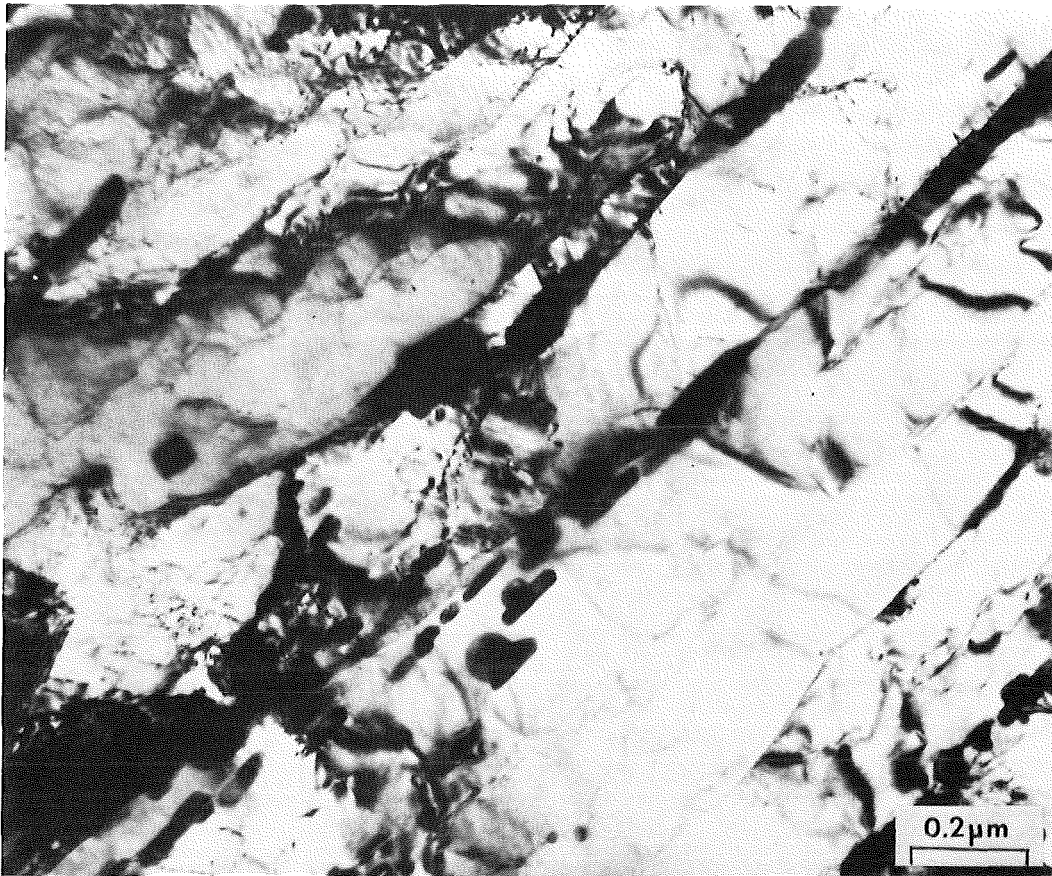


Abb.24: Das Mikrogefüge im TEM nach 1075°C 30 min/Luft + 700°C 2h/Luft.

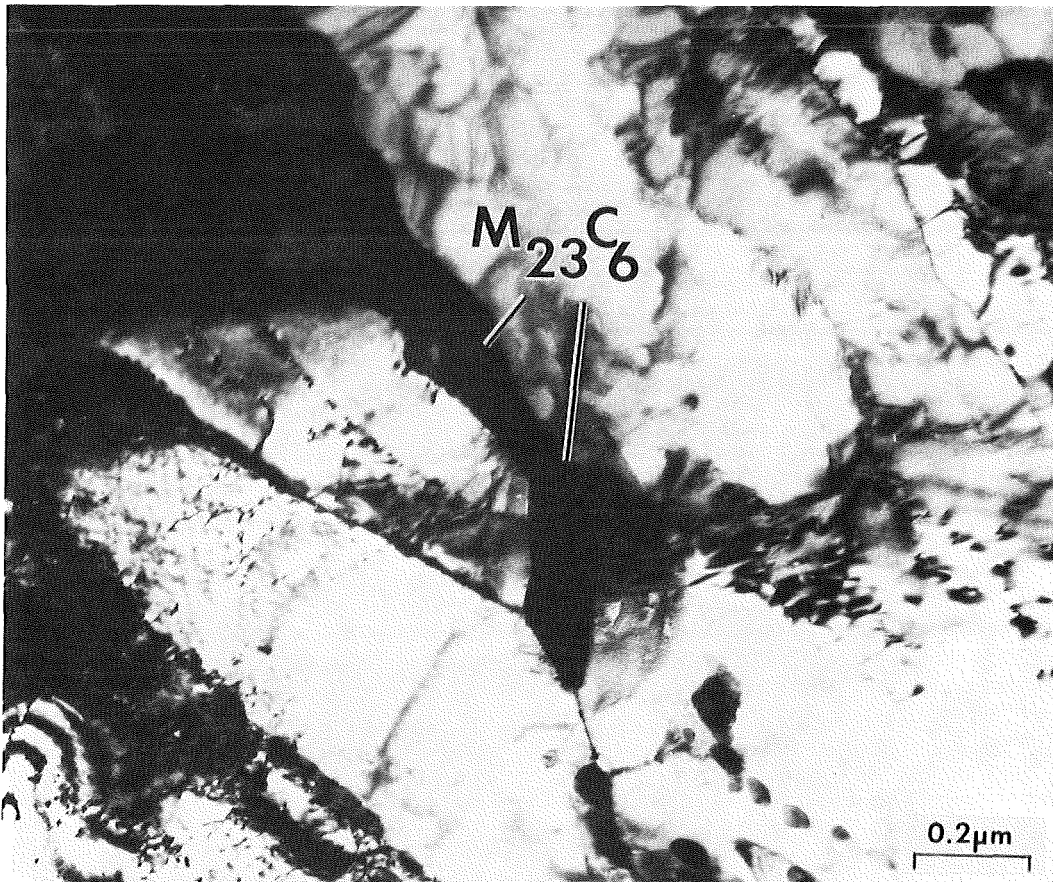


Abb.25: TEM-Aufnahme einer $M_{23}C_6$ -Ausscheidung an einer Lattenkorngrenze nach 1075°C 30 min/Luft + 700°C 2h/Luft.

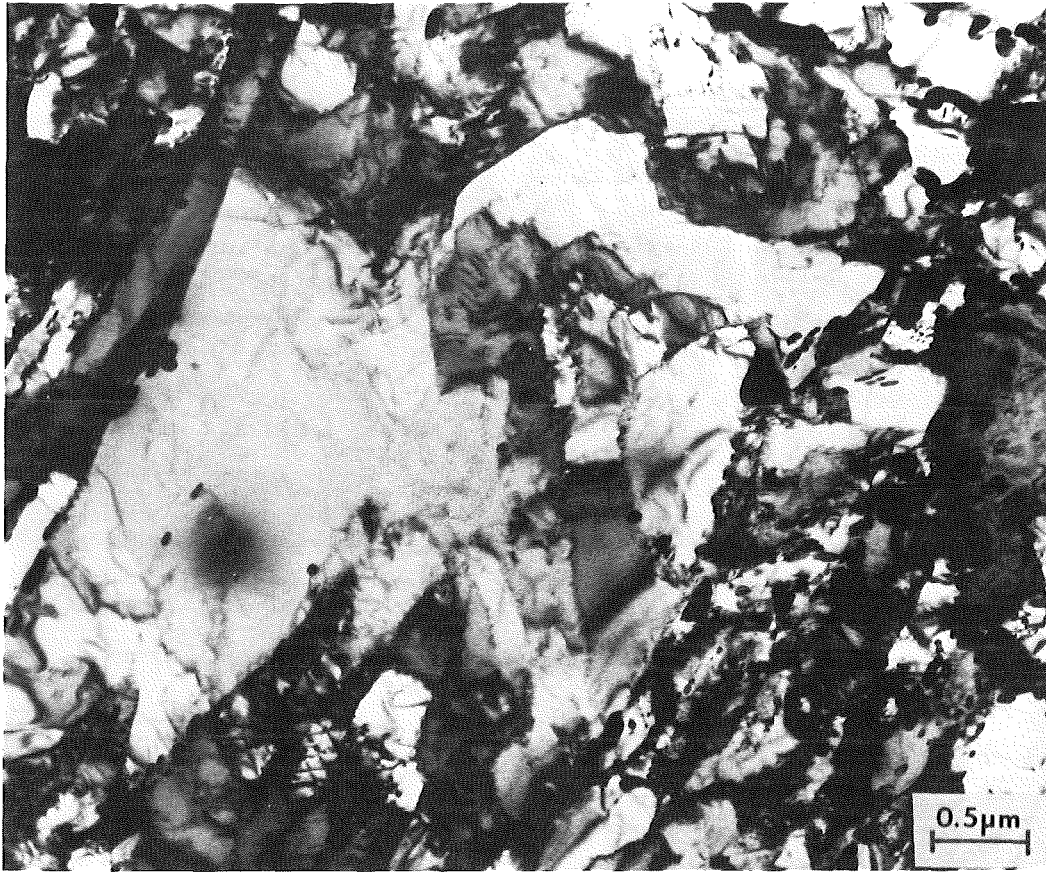


Abb.26: Das Mikrogefüge im TEM nach 1075°C 30 min/Luft + 750°C 2h/Luft.

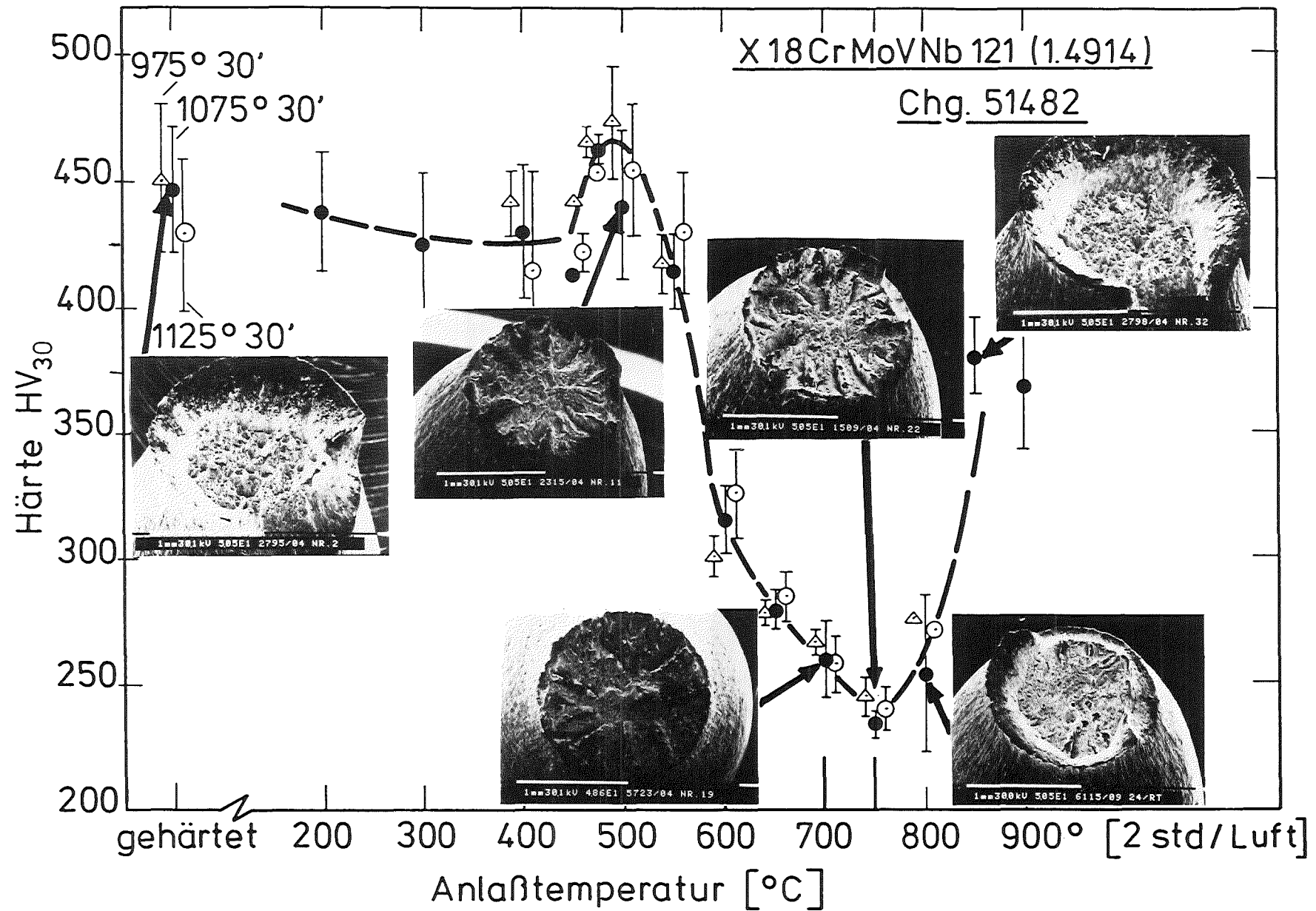


Abb.27: Das Vergütungsdiagramm des Werkstoffs 1.4914 und die Brüche der im Zerreißversuch bei RT getesteten Proben nach der Austenitisierung von 1075° 30 min/Luft und den verschiedenen Anlasstemperaturen.

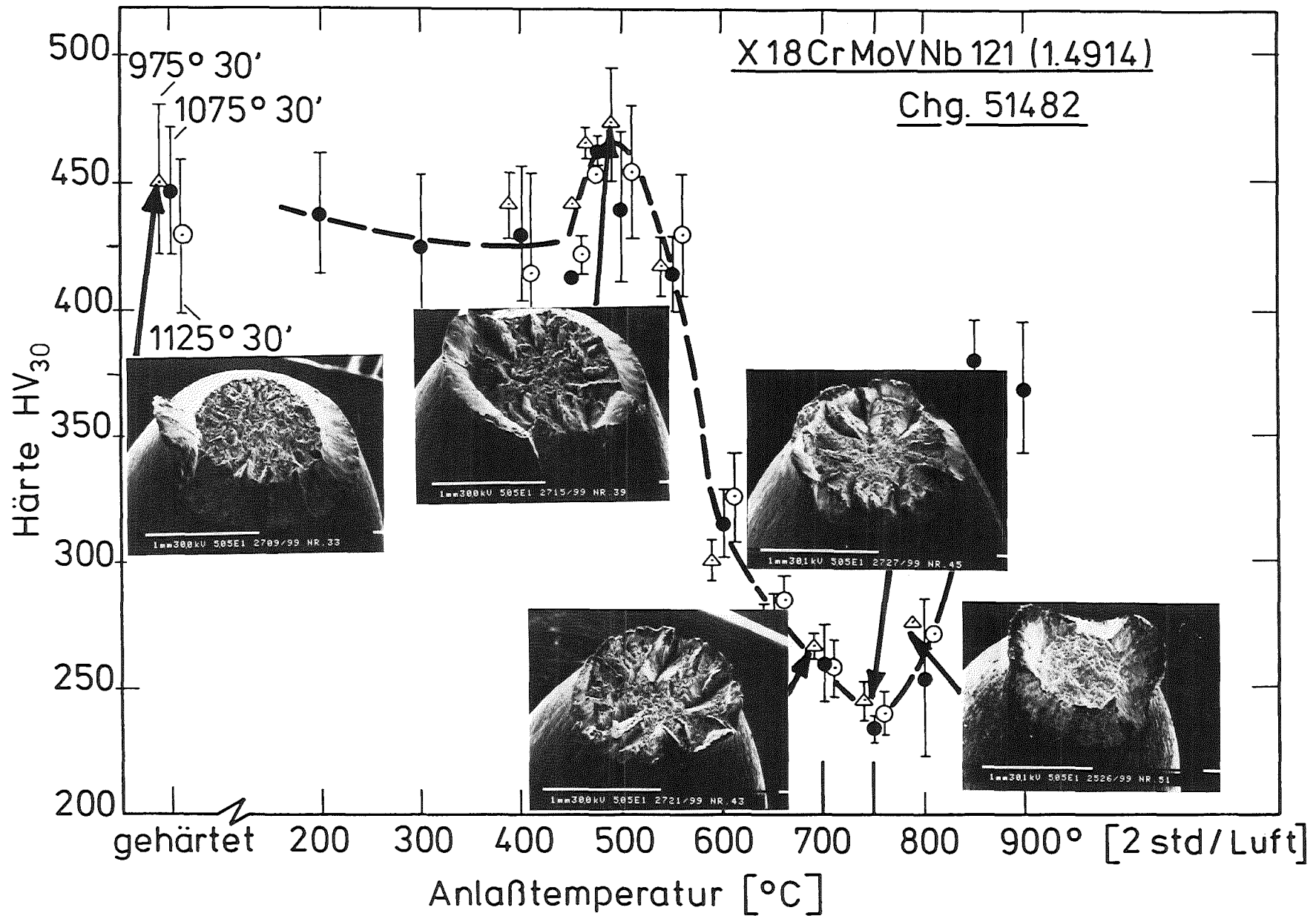


Abb.28: Das Vergütungsdiagramm des Werkstoffs 1.4914 und die Brüche der im Zerreißversuch bei RT getesteten Proben nach der Austenitisierung von 975°C 30 min/Luft und den verschiedenen Anlaßbehandlungen.

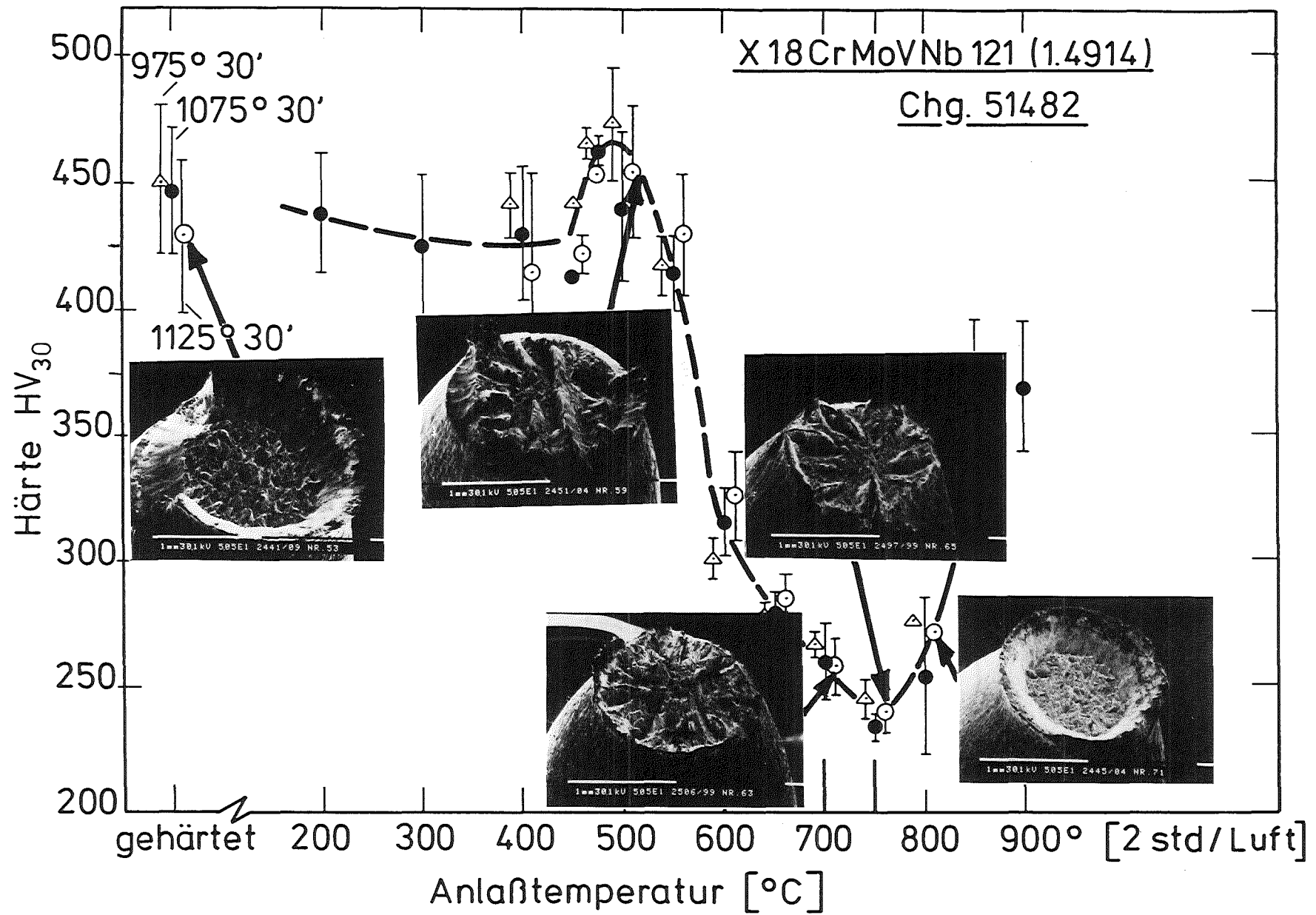


Abb.29: Das Vergütungsdiagramm des Werkstoffs 1.4914 und die Brüche der im Zerreißversuch bei RT getesteten Proben nach der Austenitisierung von 1125°C 30 min/Luft und den verschiedenen Anlasstemperaturen.

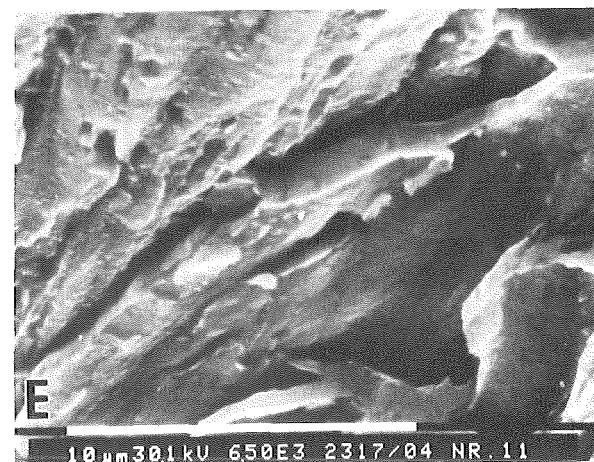
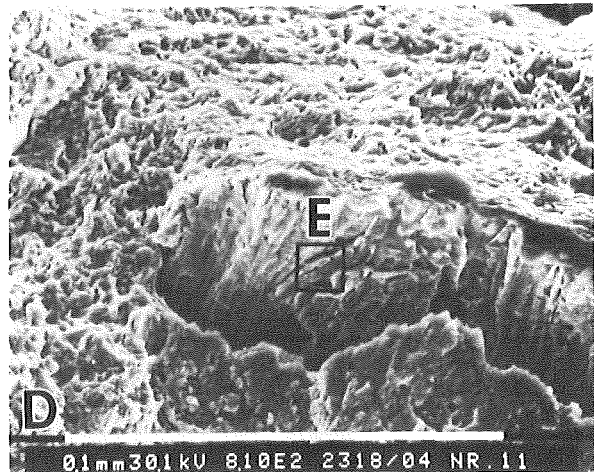
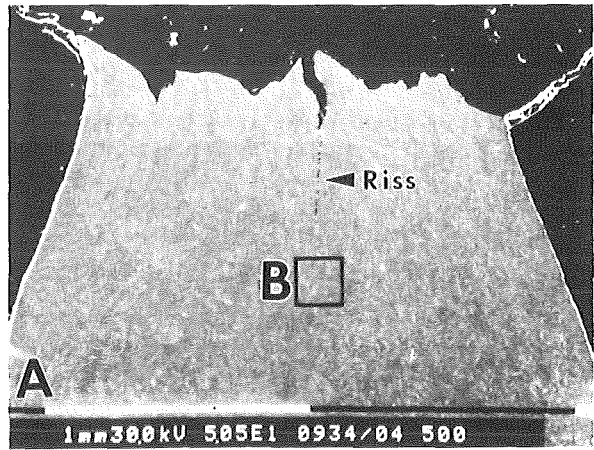
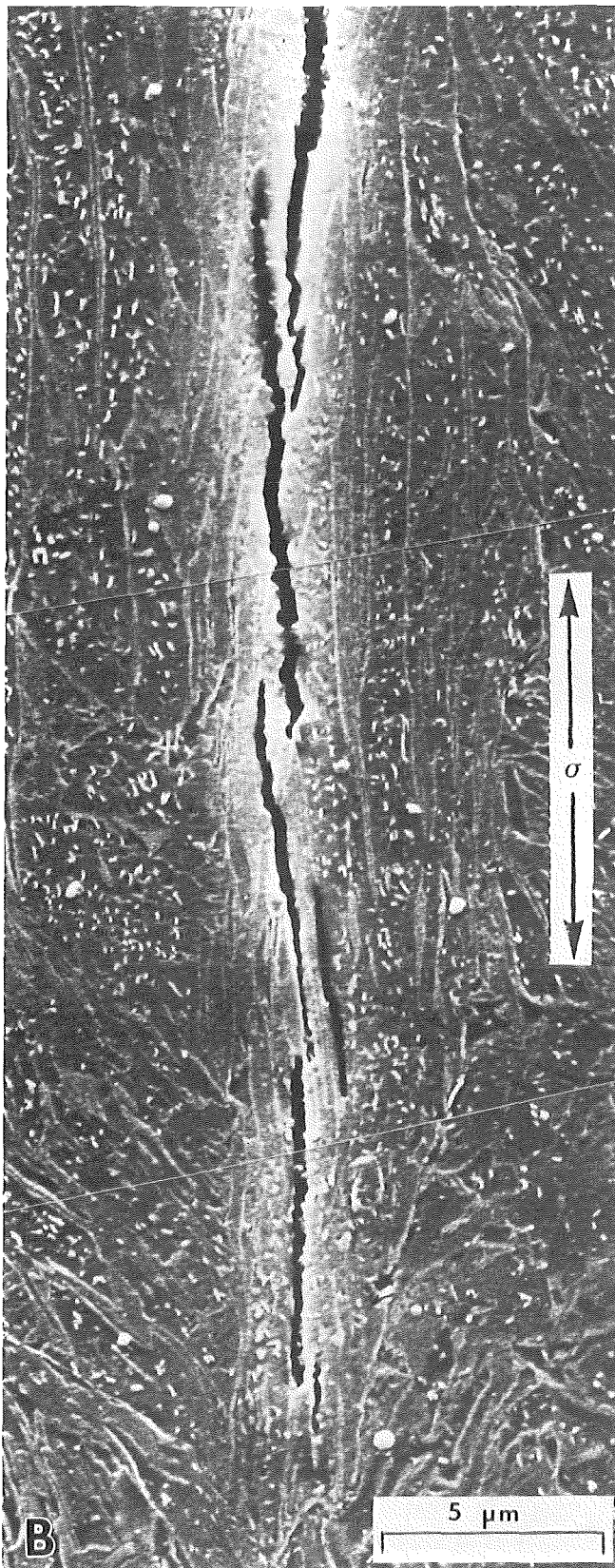


Abb.30: REM-Aufnahmen zum ZerreiBversuch bei RT nach der Warmebehandlung von 1075°C 30 min/Luft + 500°C 2h/Luft.

- A) Mittellangsschliff durch den Bruch
- B) VergroBserungsausschnitt aus A); Hohlraume an MnS und NbC.
- C) Steilabfall aus der Bruchoberflache
- D) VergroBserungsausschnitt aus C)
- E) VergroBserungsausschnitt aus D)

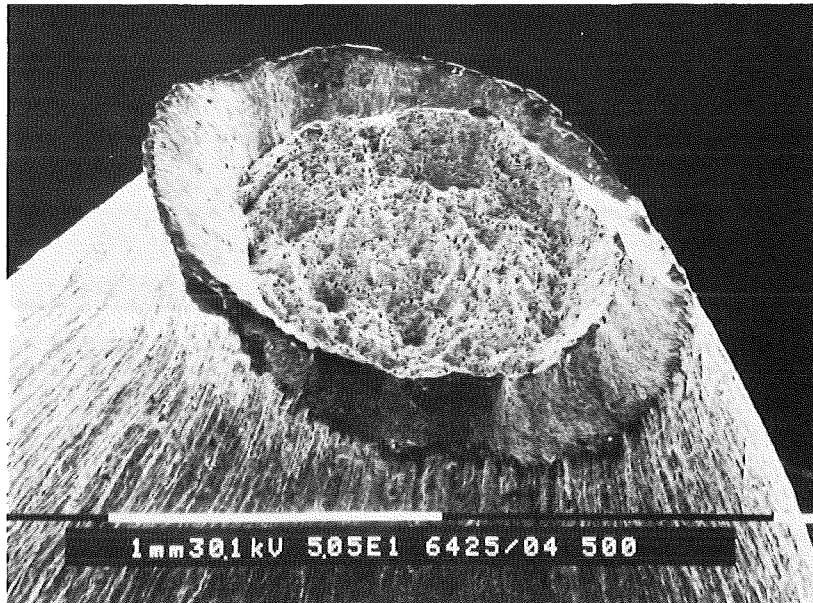


Abb.31: REM-Aufnahme des Bruchkegels nach dem Zerreißversuch bei $T_{\text{Test}} = 500^{\circ}\text{C}$.

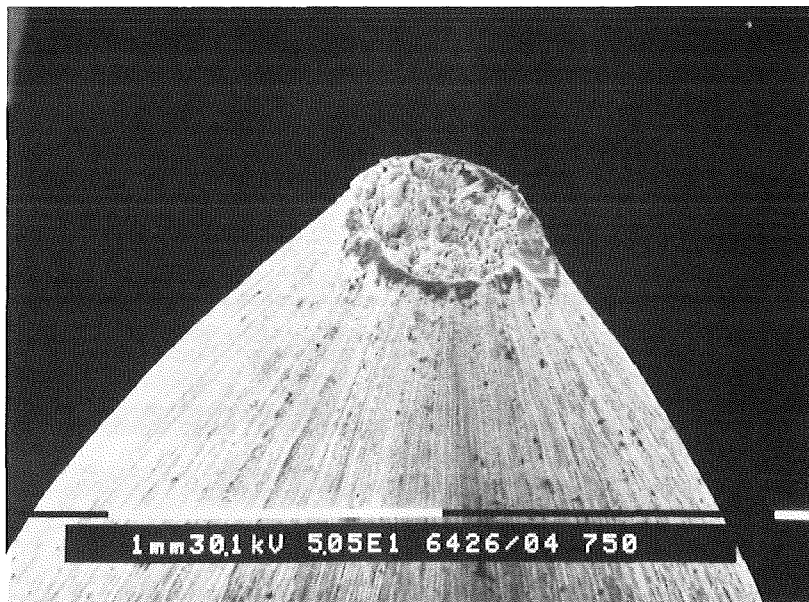


Abb.32: REM-Aufnahme des Bruchkegels nach dem Zerreißversuch bei $T_{\text{Test}} = 750^{\circ}\text{C}$.

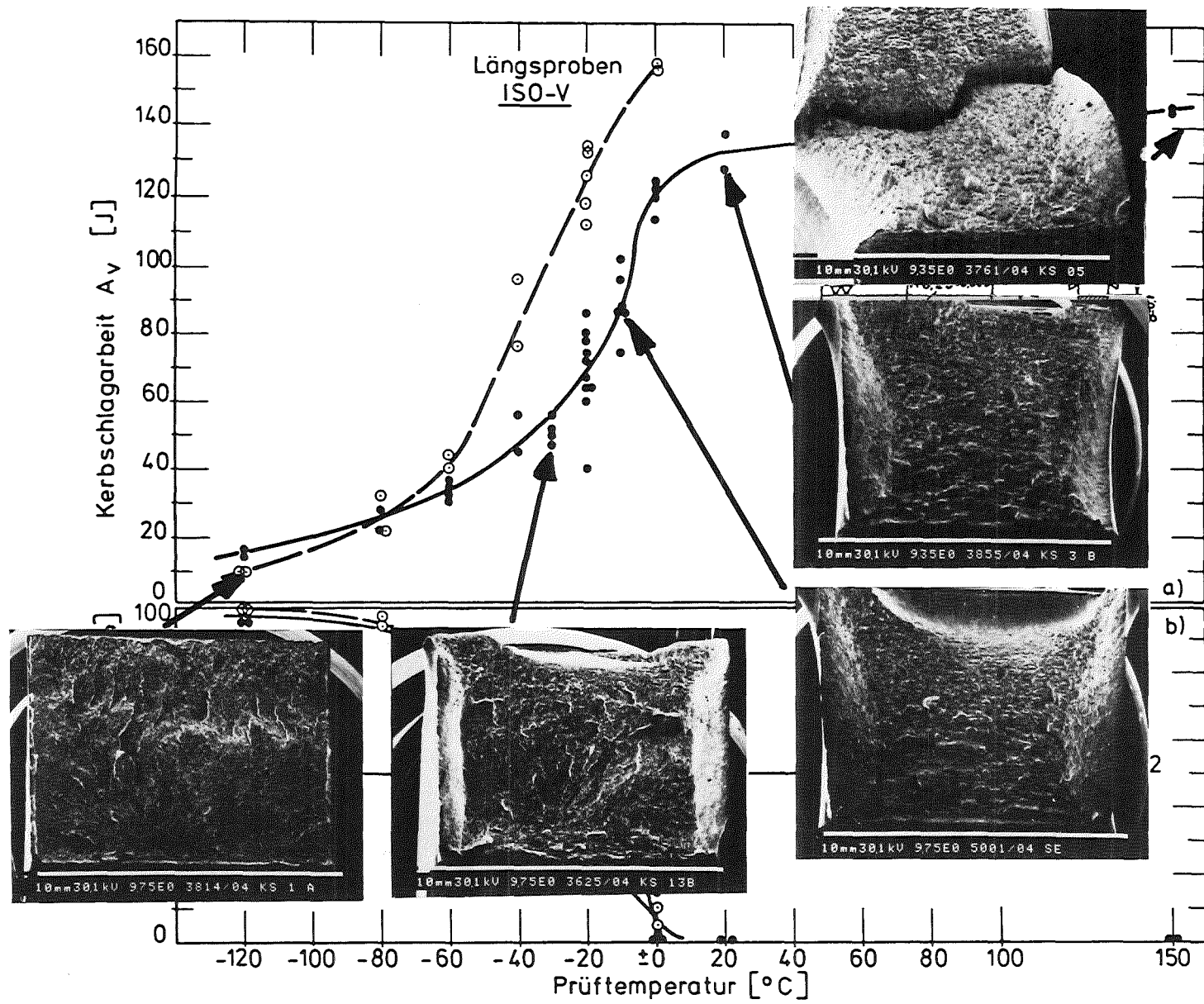


Abb.33: Das Kerbschlag­fähigkeitsdiagramm und die Bruchflächen der getesteten Kerbschlagproben.

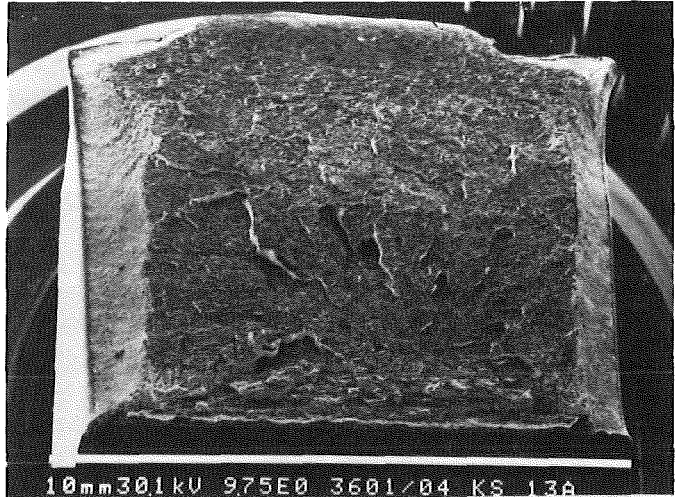
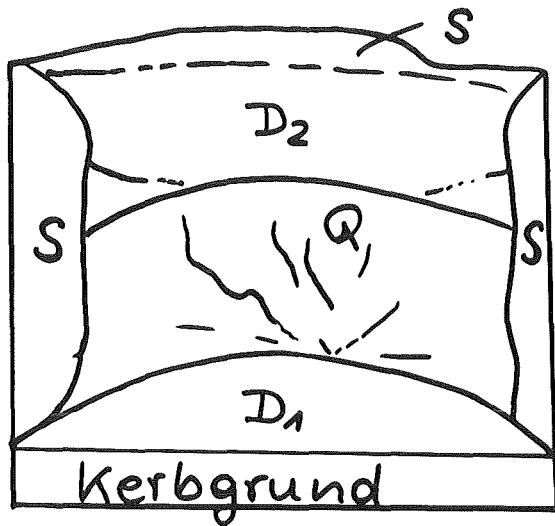


Abb.34: Definition der einzelnen Bruchflächenbereiche von Kerbschlagproben:

- D₁: Duktile Zone im Kerbgrund (Daumennagelform); stabiler Anriss.
- Q₁: Transkristalliner Mischbruch (Quasispaltbruch), "Kristalliner Fleck" (lichtmikroskopisch), Bereich der Bruchverlaufslinien; instabiler Rissfortschritt
- D₂: Duktile Zone zum Probenrücken; stabiler Rissfortschritt
- S₂: Schubspannungslippen

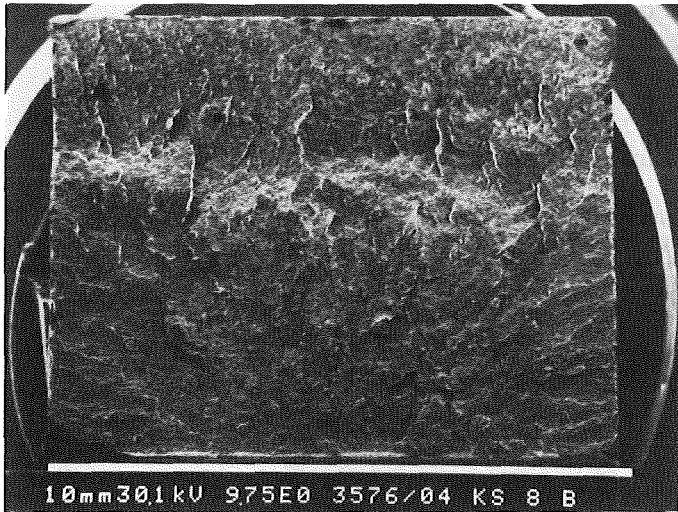


Abb.35: Bruchoberfläche aus der Tieflage; T_{Test} = -120 °C

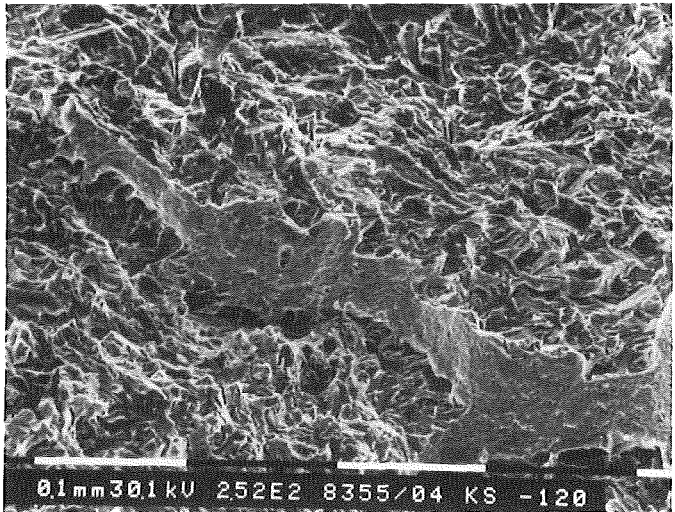


Abb.36: Duktiler Steilabfall zwischen zwei Spaltflächenebenen

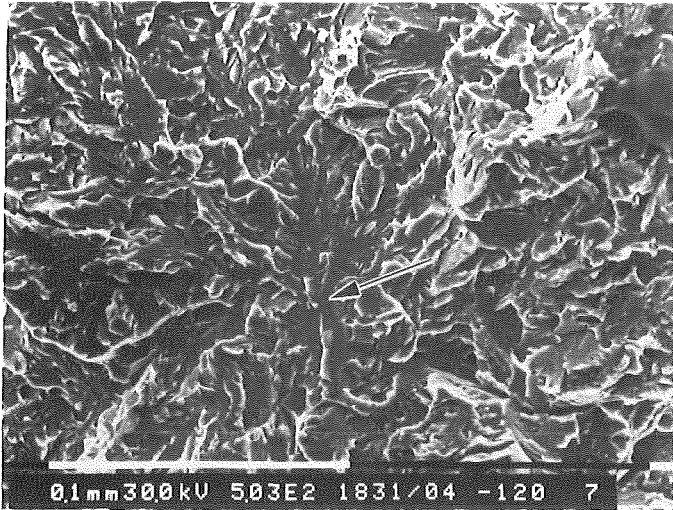


Abb.37: Rissursprung mit Al-Si-Einschluss

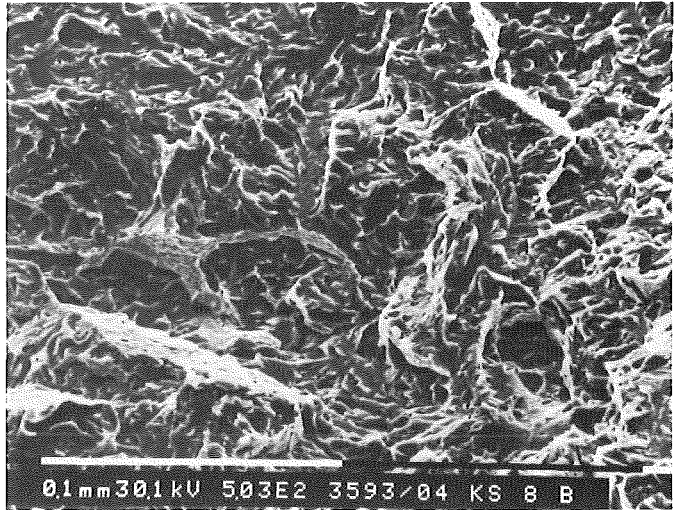


Abb.38: Bereich mit Ausbuchtungen in der Grösse der ehemaligen Austenitkörner ($\sim 28 \mu\text{m}$)

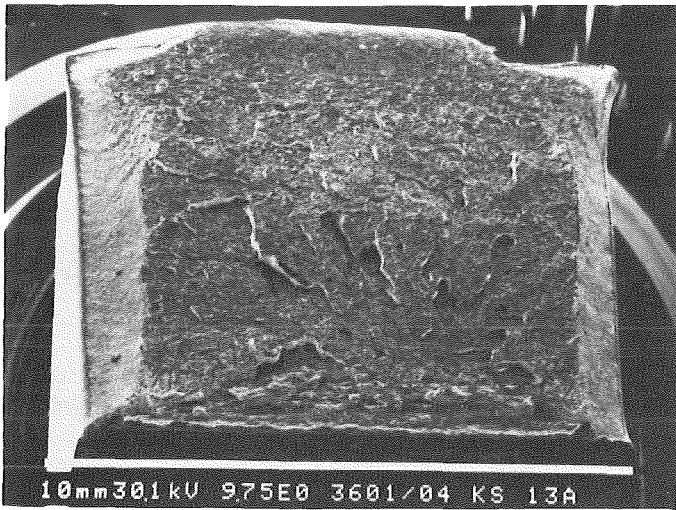


Abb.39: Bruchoberfläche aus der Übergangszone; $T_{\text{Test}} = -20^\circ\text{C}$

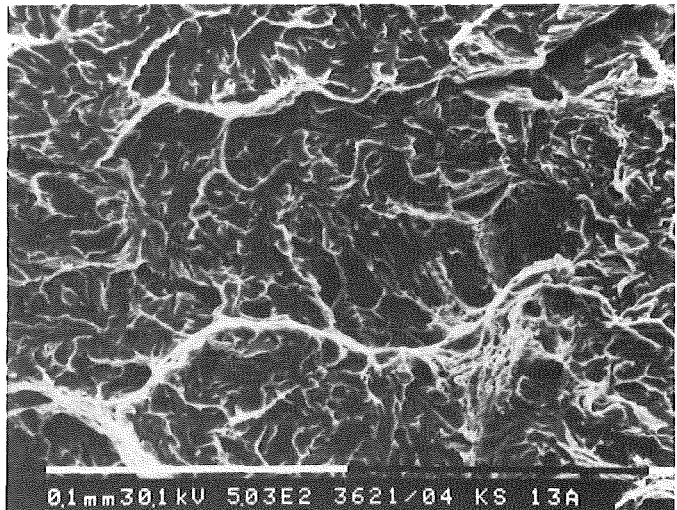


Abb.40: Spaltflächen im Zentrum des Bruchs.

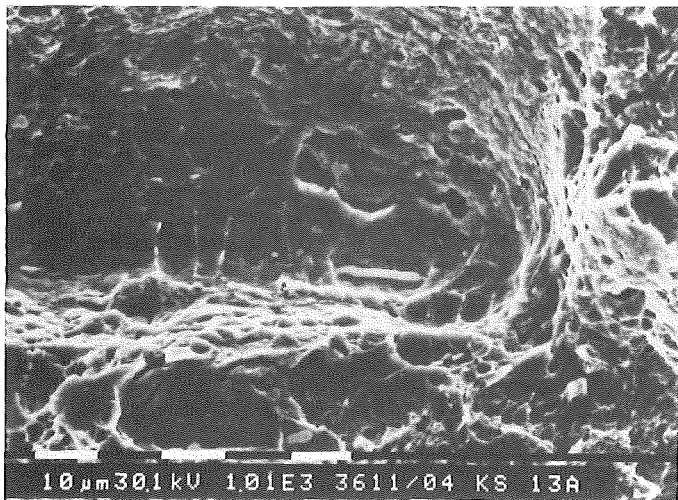


Abb.41: Wabe aus der D_1 -Zone

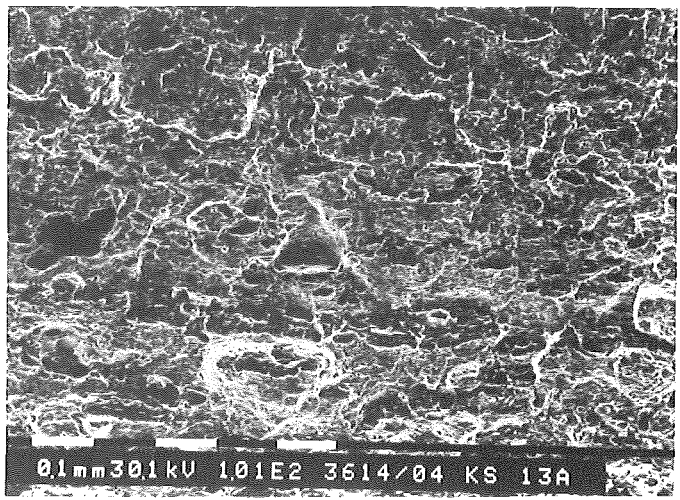


Abb.42: Wabenstruktur der D_1 -Zone

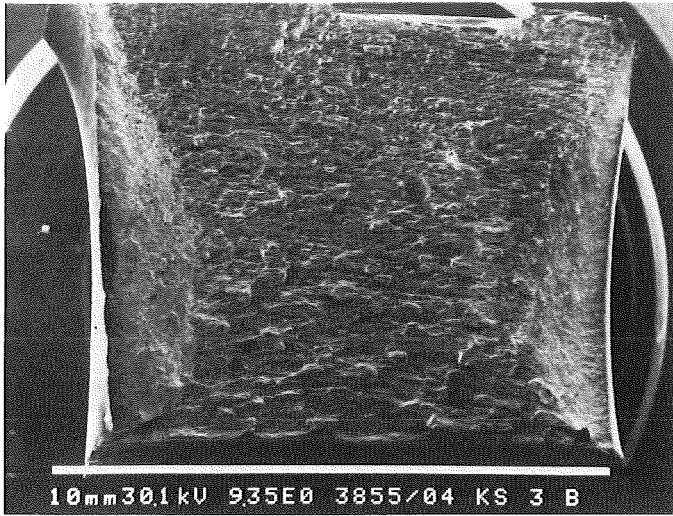


Abb.43: Bruchoberfläche aus der Hochlage, $T_{\text{Test}} = +20^{\circ}\text{C}$

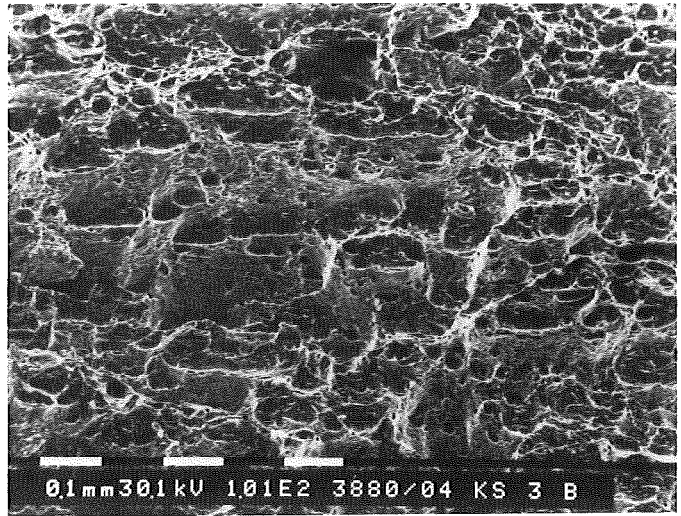


Abb.44: Querstruktur der duktilen Bruchoberfläche

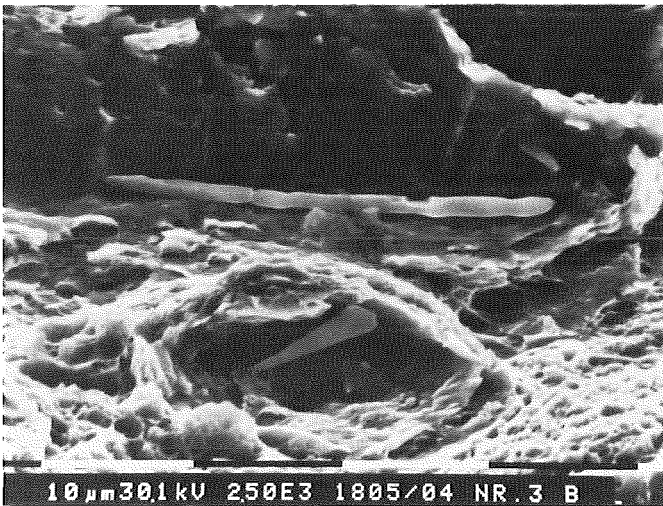


Abb.45: MnS im Wabengrund

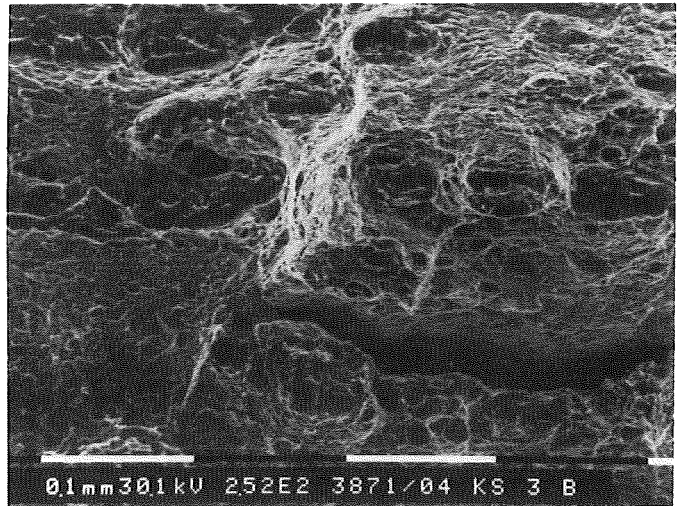


Abb.46: Nebenrisse in der Bruchfläche

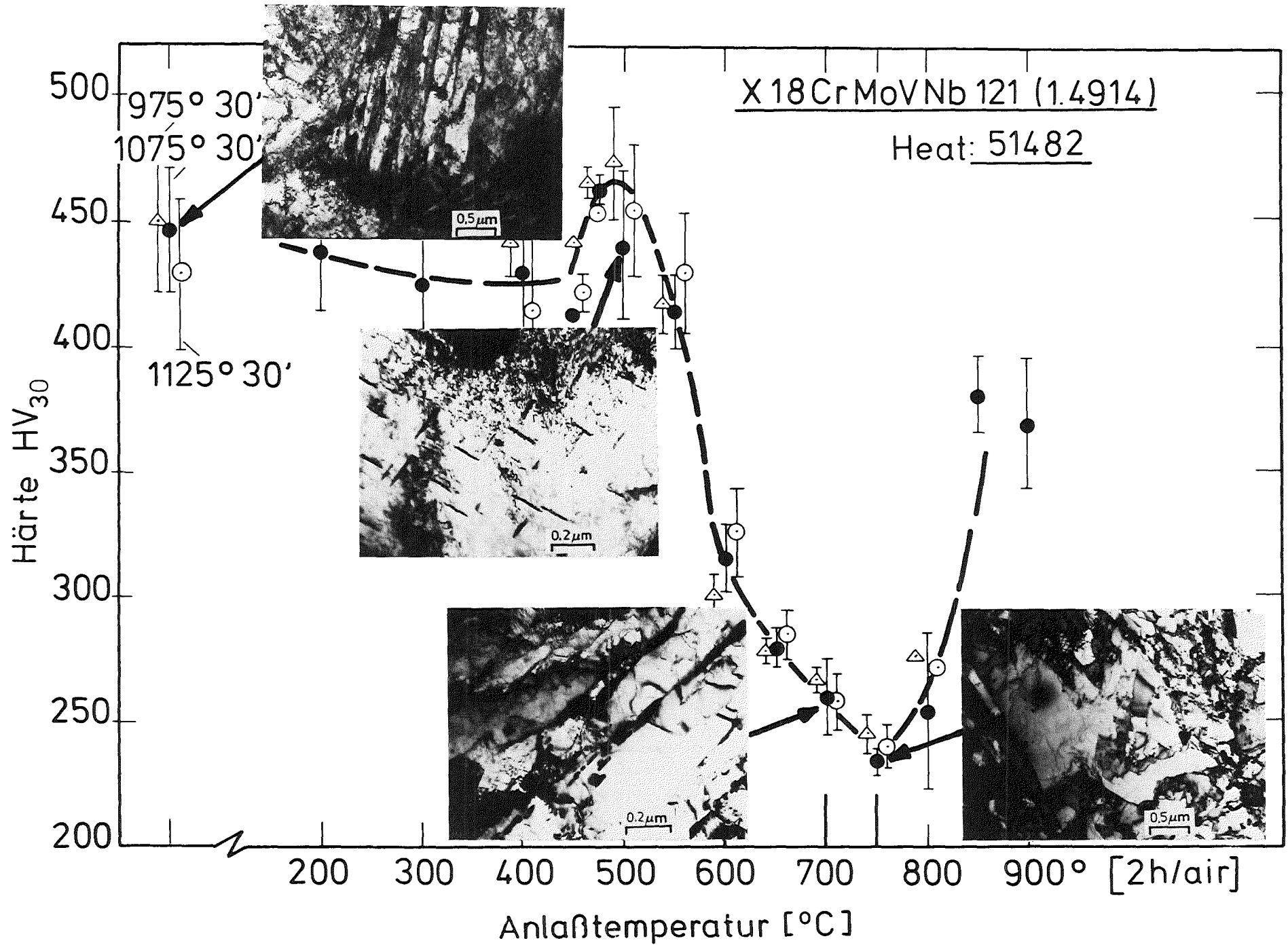


Abb.47: Das Härtediagramm des Stahls 1.4914 und transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der Mikrostruktur.