

semp *reter* *titanio* *estabilizante* *Paulo* ?
Ausscheidungsverhalten des titanstabilisierten austeniti-
schen rostfreien 15% Cr-15% Ni-1,2% Mo-Stahles (DIN 1.4970)

inoxidierb.

ayo

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEUR

von der Fakultät für Maschinenbau der
Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte
Dissertation⁺)

von

Mestre em Engenharia Angelo Fernando Padilha
aus Novo Horizonte, S.P., Brasilien

Tag der mündlichen Prüfung: 05.05.1981

Hauptreferent: Prof.Dr. Ing. F. Thümmler

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. W. Dienst

⁺) Wird auch als KfK-Bericht Nr. 3151 der Kernfor-
schungszentrum Karlsruhe GmbH veröffentlicht



Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Gastwissenschaftler am Institut für Material- und Festkörperforschung II des Kernforschungszentrums Karlsruhe. Seinem Leiter, Herrn Dr. rer. nat. K. Anderko, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und seine wertvolle Betreuung und Unterstützung. Herrn Prof. Dr. Ing. F. Thümmler danke ich für die Übernahme des Hauptreferates und für sein Interesse, das er der Arbeit entgegenbrachte. Herrn Prof. Dr. rer. nat. W. Dienst danke ich für die Übernahme des Korreferates. Herrn Dipl. Phys. G. Schanz, der diese Arbeit mit Rat und Tat gefördert hat, danke ich an dieser Stelle sehr. Allen meinen Kollegen am Institut, die mir behilflich waren, insbesondere Frau Dipl. Ing. (FH) E. Materna, spreche ich ebenfalls meinen Dank aus.

Der Kernforschungsanlage Jülich (Bundesrepublik Deutschland), der Comissao Nacional de Energia Nuclear (Rio de Janeiro, Brasilien) und dem Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (Sao Paulo, Brasilien) habe ich die gewährte finanzielle Unterstützung durch das Stipendium freundlich zu danken.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Ziele der Untersuchungen	1
2.	Literaturübersicht: Ausscheidungsverhalten in austenitischen rostfreien Stählen	2
2.1	$M_{23}C_6$ - Karbid	2
2.2	M_6C - Karbide	6
2.3	M_7C_3 - Karbide	7
2.4	σ -Phase	8
2.5	χ -Phase	10
2.6	Laves-Phasen	11
2.7	Wirkung von Titan-Zusätzen	12
2.7.1	TiN	12
2.7.2	γ -Phase	13
2.7.3	Titankarbid TiC	14
2.8	Bor-Zusätze	16
2.9	Einfluß des Kontaktes von Stahl DIN 1.4970 mit Natrium auf das Aus- scheidungsverhalten	17
2.10	Einfluß der vorausgehenden Kalt- verformung und der gleichzeitigen Kriechverformung auf das Auswei- dungsverhalten	18
2.11	Einfluß von verschiedenen Vorbehand- lungen auf die mechanischen Eigen- schaften	19
3.	Materialien und Untersuchungsmethoden	19
3.1	Materialien und deren Behandlungen	19
3.2	Untersuchungsmethoden	22
3.2.1	Isolationstechnik und röntgenogra- phische Isolatanalyse	22
3.2.2	Durchstrahlungs-Elektronenmikroskopie	23
3.2.3	Rasterelektronenmikroskopische Unter- suchung und Mikrosondentechnik	23
3.2.4	Lichtmikroskopische Untersuchung	24
3.2.5	Autoradiographische Untersuchung	24

3.2.6	Chemisch-analytische Untersuchungen	25
3.2.7	Zug- und Zeitstandversuche	25
3.2.8	Härtemessungen	26
4.	Versuchsergebnisse	
4.1	Glühungen bei höheren Temperaturen (1363 - 1653 K)	26
4.1.1	Der Ausgangszustand und der Einfluß der Glühungen auf das Gefüge	26
4.1.2	Die Ausscheidungsphasen und ihre thermische Stabilität	31
4.1.3	Strukturanalyse der Ausscheidungen	36
4.1.4	Elementanalyse der Ausscheidungen	40
4.1.4.1	Energiedispersive Analyse	40
4.1.4.2	Wellenlängendispersive Analyse (Mikrosonde)	42
4.1.4.3	Chemische Analyse der Rückstände	42
4.1.5	Auswahl einer Lösungsglühbehandlung für die Bestimmung der ZTA-Diagramme	44
4.2	Die Bestimmung des ZTA-Diagramms und die Untersuchung des Ausscheidungsverhalten zwischen 873 und 1333 K für den lösungsgeglühten Ausgangszustand	44
4.2.1	Die Bestimmung des ZTA-Diagramms	46
4.2.2	$M_{23}C_6$ -Phase	51
4.2.3	Sekundär - (Ti,Mo)C-Phase	53
4.2.4	M_2B -Phase	58
4.2.5	Änderungen der Gitterkonstante der Matrix	62
4.3	Einfluß der Vorverformung auf das Ausscheidungsverhalten	66
4.3.1	Der kaltverformte Zustand, Erholung und Rekristallisation	66
4.3.2	Das Ausscheidungsverhalten und das ZTA- Diagramm	70
4.4	Einfluß der Kriechbeanspruchung auf das Ausscheidungsverhalten	73

4.4.1	Charge C (100 ppm Bor, Ti/C=4)	75
4.4.2	Charge A (29-30 ppm Bor, Ti/C=3,7)	78
4.5	Einfluß des Kontaktes mit Natrium auf das Ausscheidungsverhalten	78
4.6	Einfluß von verschiedenen Vorbehandlungen auf die mechanischen Eigenschaften bei 873 K	79
4.6.1	Zugversuche bei 873 K	80
4.6.2	Zeitstandversuche bei 873 K	82
5.	Besprechung der Versuchsergebnisse	82
5.1	Glühungen bei höheren Temperaturen (1363 - 1653 K)	82
5.2	Das ZTA-Diagramm und das Ausscheidungsverhalten zwischen 873 und 1333 K	88
5.2.1	Abhängigkeit der Ausscheidungsmenge von der Temperatur und der Auslagerungszeit	89
5.2.2	Das ZTA-Diagramm	90
5.2.3	$M_{23}C_6$ -Bildung	94
5.2.4	(Ti,Mo)C-Bildung	97
5.2.5	(Cr,Fe) ₂ B-Bildung	98
5.3	Einfluß der Vorverformung auf das Ausscheidungsverhalten	101
5.3.1	Der kaltverformte Zustand, Erholung und Rekristallisation	101
5.3.2	Das Ausscheidungsverhalten und das ZTA-Diagramm	102
5.4	Einfluß der Kriechbeanspruchung auf das Ausscheidungsverhalten	103
5.5	Einfluß des Kontaktes mit Natrium auf das Ausscheidungsverhalten	105
5.6	Einfluß von verschiedenen Vorbehandlungen auf die mechanischen Eigenschaften bei 873 K	106
5.7	Wirkung des Bors auf die mechanischen Eigenschaften	108
6.	Zusammenfassung	111
7.	Literaturverzeichnis	115

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

Kurzfassung

Das Ausscheidungsverhalten des austenitischen rostfreien Stahles X10NiCrMoTiB 15 15 wurde mit verschiedenen sich ergänzenden metallkundlichen Methoden untersucht und das Ergebnis mit thermodynamischen und kinetischen Betrachtungen gedeutet. Untersuchungen erstreckten sich über einen weiten Zeit- und Temperaturbereich: 2 Minuten bis 12000 Stunden, 823 bis 1653 K. Insgesamt wurden vier Chargen mit verschiedenen Borgehalten (30 bis 100 ppm) und verschiedenen Ti/C-Verhältnissen (2,7 bis 5,1) studiert. Zug- und Kriechversuche von Proben nach verschiedenen mechanisch-thermischen Vorbehandlungen wurden bei 873 K durchgeführt.

Als Primärausscheidungen wurden $Ti(N,C)$, $Ti_2(S,C)$ und $(Ti,Mo)C$ nachgewiesen und deren Struktur, Zusammensetzung, metallographische Merkmale (Form, Größe, Farbe, Häufigkeit, Verteilung und Verwachsungen) und thermische Stabilität untersucht. Glühungen bei höheren Temperaturen (1363 bis 1653 K) haben ergeben, daß $Ti(N,C)$ und $Ti_2(S,C)$ bis zum Schmelzpunkt des Stahles (Solidus) stabil sind, während $(Ti,Mo)C$ teilweise in Lösung geht. δ -Ferrit wurde nicht festgestellt und seine Abwesenheit begründet.

Als Sekundärausscheidungen sind, nach Lösungsglühung (1403 K) bzw. anschließender Kaltverformung (15%), Sekundär- $(Ti,Mo)C$, $M_{23}C_6$ und $(Cr,Fe)_2B$ nachgewiesen worden. Die Boridphase, die in der Literatur bekannt ist, wurde für den Stahl 1.4970 erstmalig nachgewiesen. Für die Sekundärphasen wurden Zeit-Temperatur-Ausscheidungsdiagramme bestimmt und das Ausscheidungsverhalten im Detail untersucht. Die Existenzbereiche der Phasen konnten durch eine klassische, thermodynamische Betrachtung erklärt werden. σ -, χ - und Laves-Phasen wurden selbst nach längeren Glühungen nicht festgestellt und ihre Abwesenheit im Stahl 1.4970 gedeutet. Das Nichtvorhandensein

intermetallischer Phasen ermöglichte den röntgenographischen Nachweis auch der als Nebenbestandteile im Isolat vorhandenen Phasen (z.B. $(Cr,Fe)_2B$, $Ti_2(S,C)$). Angesichts des geringen Gesamtgehalts der vorhandenen Ausscheidungen in diesem Stahl ist die Zuverlässigkeit der angewandten chemischen Extraktionsmethode hervorzuheben, die durch die Reproduzierbarkeit und Konsistenz der Analyseergebnisse bestätigt ist.

Die Vorverformung, die Kriechbeanspruchung und der Kontakt mit Natrium haben keine Bildung zusätzlicher Phasen verursacht. Jedoch haben die Vorverformung und die Kriechbeanspruchung das Ausscheidungsverhalten stark beeinflusst. Die Erholung und die Rekristallisation wurden ebenfalls untersucht. Ein bemerkenswerter Rekristallisationswiderstand wurde für dieses Material festgestellt und gedeutet.

Die Zug- und Zeitstandversuche ausgewählter Proben weisen darauf hin, daß es beim 1.4970 zahlreiche Möglichkeiten zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch mechanisch-thermische Behandlung gibt. Im Hinblick auf seine Verwendung als Reaktorwerkstoff sind die positive Wirkung des Bors auf das mechanische Verhalten und die zu erwartenden negativen Folgen der Borkonzentration in Form eines Borids hinsichtlich des Bestrahlungsverhaltens zu beachten. Optimierungsmöglichkeiten der Zusammensetzung der Legierung werden abschließend diskutiert.

Summary

With the aid of various and complementary metallurgical investigation procedures, the precipitation behaviour of the 15% Cr-15% Ni-Mo-Ti-B austenitic stainless steel was studied over prolonged periods of time (2 min-12000 hrs) and in the temperature range of 823-1653 K. The results were explained with thermodynamic and kinetic considerations. A total of four heats with varying boron content (30-100 ppm) and varying Ti/C-ratio (2.7-5.1) were investigated. Tensile and creep tests of samples subjected to different thermo-mechanical treatments were carried out at 873 K.

Primary precipitates were identified as $Ti(N,C)$, $Ti_2(S,C)$ and $(Ti,Mo)C$ and their structure, composition, metallographic features (shape, size, colour, frequency, distribution and epitaxial growth) and thermal stability were studied. Heat treatment at higher temperatures (1363-1653 K) has revealed that $Ti(N,C)$ and $Ti_2(S,C)$ precipitates are stable up till the solidus temperature of the steel, whereas $(Ti,Mo)C$ precipitates are partially dissolved. δ -ferrite was not identified and reasons for its absence are given.

After solution heat treatment (1403 K) or cold working (15%) secondary precipitates were identified as secondary $(Ti,Mo)C$, $M_{23}C_6$ and $(Cr,Fe)_2B$. The boride phase which is known in the literature was identified for the first time in this type of steel. Time-temperature-precipitation diagrams for the secondary phases were determined and the precipitation behaviour was studied in detail. The ranges for the existence of the phases could be explained on the basis of classical thermodynamic treatment. σ , χ and Laves phases were not present even after prolonged heat treatments and reasons for their absence are given. Owing to the absence of intermetallic phases it was possible to determine by X-ray analysis the

additional phases present in the residue (e.g. $(Cr,Fe)_2B$, $Ti_2(S,C)$). In view of the low total content of the precipitates present in this steel, it is worthwhile to emphasize the precision of chemical extraction method used, which was confirmed by the reproducibility and consistency of the results obtained.

Predeformation, creep loading and contact with sodium do not promote the occurrence of new phases. However, predeformation and creep loading have a major influence on the precipitation behaviour. Recovery and recrystallization were also studied. The surprisingly large recrystallization resistance exhibited by the material has been explained.

Results of tensile and creep tests on selected samples show various possibilities of improving the mechanical properties with thermomechanical treatment. For its use as a reactor material, the beneficial influence of the boron on the mechanical behaviour, and the negative influence of the boron content in the form of a boride for the irradiation behaviour should be considered. Methods to optimise the composition of this steel are discussed.

1. Einleitung und Ziele der Untersuchung

Seit der Entwicklung der rostfreien Stähle in den zwanziger Jahren ist deren Anwendung schnell fortgeschritten. 1934 wurden schon 56.000 Tonnen hergestellt und 1953 hat die Produktion eine Million Tonnen erreicht. Zirka zwei Drittel davon waren vom austenitischen Typ. Die umfangreichen Anwendungen der austenitischen rostfreien Stähle sind ihrer Korrosionsbeständigkeit, Warmfestigkeit, Zähigkeit, Schweißbarkeit und im allgemeinen geringen Versprödungsneigung bei hohen Temperaturen zu verdanken. Von Bedeutung hinsichtlich der Verarbeitung ist ihre gute Warmumformbarkeit. Nicht nur die austenitische Matrix bestimmt diese Eigenschaften sondern auch die verschiedenen Gefügebestandteile. Für austenitische rostfreie Stähle ist bekannt, daß sich verschiedene Ausscheidungsphasen ($M_{23}C_6$, M_6C , M_7C_3 , MC , σ , χ , und Laves-Phasen) während des Einsatzes bei hohen Temperaturen bilden können. Die Kenntnis der Art, Menge, Größe, Verteilung und Form dieser Phasen ist eine Voraussetzung des Verständnisses der Werkstoffeigenschaften.

Der titanstabilisierte austenitische Chrom-Nickel Stahl DIN 1.4970 (X10NiCrMoTiB 15 15) ist auf Grund seiner befriedigenden Ergebnisse bei der Prüfung der Hochtemperatur-Eigenschaften als Brennstab-Hüllmaterial für den im Bau befindlichen, natriumgekühlten Schnellen Brutreaktor SNR 300 ausgewählt worden. Für dieses Material ist das Ausscheidungsverhalten nicht vollständig bekannt. Die Ziele dieser Untersuchung sind:

- die Bestimmung der auftretenden Phasen und der Zeit-Temperatur-Ausscheidungsdiagramme über einen weiten Zeit- und Temperatur-Bereich;
- die Aufklärung der Keimbildungs- und Wachstums-Charakteristik der Phasen (Verteilung, Form, Menge, Zusammensetzung) durch eine thermodynamische und kinetische Betrachtung);

- die Untersuchung des Einflusses von Einwirkungen wie vorausgehende Kaltverformung, gleichzeitige Kriechverformung und Glühung im Natrium auf das Ausscheidungsverhalten;
- die Untersuchung des Einflusses von verschiedenen Vorbehandlungen auf die mechanischen Eigenschaften bei 873 K.

2. Literaturübersicht: Ausscheidungsverhalten in austenitischen, rostfreien Stählen

In der Matrix der austenitischen rostfreien Stähle kann eine Vielfalt von Ausscheidungen eingelagert sein, die teils gezielt erzeugt werden, teils nicht erwünscht aber unschädlich sind, teils ausgesprochen schädlich auf die Eigenschaften der Legierung wirken. Zuerst soll hier die allgemein auftretende Gruppe der Karbidausscheidungen ($M_{23}C_6$, M_6C und M_7C_3) behandelt werden. Später folgen die Gruppen der intermetallischen Verbindungen (σ , χ , und Laves-Phasen). Danach wird der Einfluß des Titans (TiN, γ -Phase, TiC, γ' , η , Fe_2Ti und G-Phase) und des Bors (M_2B) auf das Ausscheidungsverhalten diskutiert werden. Verschiedene Faktoren wie Zusammensetzung der Legierung, Temperatur, Dauer und Abkühlungsgeschwindigkeit (wegen Segregation) der Lösungsglühbehandlung, vorausgehende Kaltverformung und gleichzeitige Kriechverformung wirken auf die Anzahl und Verteilung der Phasen. Die im Rahmen dieser Arbeit bedeutenden Faktoren werden gegen Ende dieses Kapitels diskutiert werden.

2.1 $M_{23}C_6$ - Karbid

Dieses Karbid tritt sehr häufig in austenitischen rostfreien Stählen auf. Es ist seit 1930 bekannt, daß durch das Auftreten dieser Phase an Korngrenzen die angrenzende Matrix an Chrom verarmt. Dadurch wird das Material für interkristalline Korrosion empfindlich. Neuerdings haben Ausscheidungen des Typs $M_{23}C_6$ Bedeutung wegen ihrer positiven Wirkung auf die Kriechduktilität gewonnen /1,2/. Wegen ihrer technologischen

Bedeutung wurde über das Ausscheidungsverhalten dieses Karbids in den letzten Jahren besonders oft berichtet /3-17/. Es war bis 1933 als Cr_4C bekannt und seine heute gültige Cr_{23}C_6 -Formel ist WESTGREN /18/ zu verdanken. Das Cr_{23}C_6 hat ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit 116 Atomen pro Elementarzelle; 24 Kohlenstoffatomen und 92 metallischen Atomen /19/. Das Cr_{23}C_6 vermag Elemente wie Eisen, Molybdän und Nickel im Gitter aufzunehmen. Stickstoff und Bor können Kohlenstoff teilweise ersetzen. Der am häufigsten in der Literatur erwähnte Gitterparameter für das reine Chromkarbid ist 1,0638 nm /15,19,20/. Dieser Wert kann durch die Variation der Zusammensetzung des Karbids zu- oder abnehmen. Er nimmt mit steigendem Molybdängehalt zu /15/ und mit steigendem Eisengehalt ab /19/. Nickel ist in geringeren Mengen (ca. 5%) im Karbid gelöst und sein Einfluß auf den Gitterparameter wird in der Literatur nicht diskutiert.

Die mechanisch-thermische Geschichte des Materials spielt hier auch eine Rolle. Nach GOLDSCHMIDT /19/ kann Eisen theoretisch maximal bis 35 At.% im Gitter des Cr_{23}C_6 aufgelöst werden. Andererseits haben PHILIBERT und Mitarbeiter /4/ im Stahl 18% Cr-8% Ni bei 1023 K für kürzere Glühungsdauer bis 45% Eisen im Cr_{23}C_6 nachgewiesen. Dieser Wert nahm nach 24 Stunden bis auf einen konstanten Wert von ca. 24% ab. CASA und Mitarbeiter /10/ haben ähnliches Verhalten in der selben Legierung gefunden. In Stählen mit Molybdän-Zusätzen (wie AISI 316) kann der Zuwachs des Gitterparameters mit der Glühdauer durch eine Anreicherung von Molybdän in M_{23}C_6 gedeutet werden /21/.

Über die Ausscheidungssequenz dieser Phase ist die Literatur in guter Übereinstimmung /6,7,21,22/. Im lösungsgeglühten Material bildet sich M_{23}C_6 wie folgt: an Korngrenzen, an inkohärenten Zwillingsgrenzen, an kohärenten Zwillingsgrenzen und schließlich an Versetzungen. Einschlüsse können ebenfalls als Keimbildner wirken. In diesem Fall bildet sich M_{23}C_6 gleichzeitig an inkohärenten Zwillingsgrenzen /21/. Die Ausscheidun-

gen im Korninnern haben normalerweise die folgenden Orientierungsverhältnisse mit der Matrix /6,7,21,23,24/:

$$\begin{aligned} \{ 100 \}_\gamma // \{ 100 \}_{M_{23}C_6} \\ \langle 100 \rangle_\gamma // \langle 100 \rangle_{M_{23}C_6} \end{aligned}$$

Die Ausscheidungen an Korngrenzen sind nur mit einem Korn kohärent und wachsen in das nächste Korn, mit dem sie inkohärent sind /25/.

Eine Variation der Lösungsglühbehandlung bleibt ohne Auswirkung auf die obige Ausscheidungssequenz. Eine Anhebung der Lösungsglühtemperatur führt aber zu größeren Körnern und gleichmäßigerer Verteilung der Elemente. Nach der Abschreckung erzeugt man dadurch größere Übersättigungsgrade der gelösten Atome aber auch der Leerstellen. Das ergibt mehr, feinere und gleichmäßiger verteilte Ausscheidungen. Der Einfluß von vorausgehender Kaltverformung, sowie von gleichzeitiger Kriechverformung, ist im Abschnitt 2.10 zu finden.

DEIGHTON /11/ hat die Löslichkeit des Kohlenstoffs im 316-Stahl bestimmt. Die folgende Variation der Löslichkeit mit der Temperatur wurde von ihm gefunden:

$$\lg C(\text{ppm}) = 7,771 - 6272/T(K) \quad (I)$$

Bei 1373 K ergibt diese Gleichung ca. 1 600 ppm löslichen Kohlenstoff und bei 873 K nur ca. 4 ppm. In stabilisierten Stählen löst sich $M_{23}C_6$ bei längeren Glühungen wieder auf unter Bildung von stabileren Karbiden (siehe Abb. 1). GROT und SPRUIELL /26/ haben im AISI 321-Stahl $M_{23}C_6$ zwischen 823 und 1173 K bis zu 4 000 Stunden nachgewiesen. Andererseits haben LEITNAKER und BENTLEY /27/ in der selben Legierung nach 17 Jahren bei 873 K kein $M_{23}C_6$ gefunden. Das beweist, daß das $M_{23}C_6$ metastabil gegenüber MC-Karbiden ist.

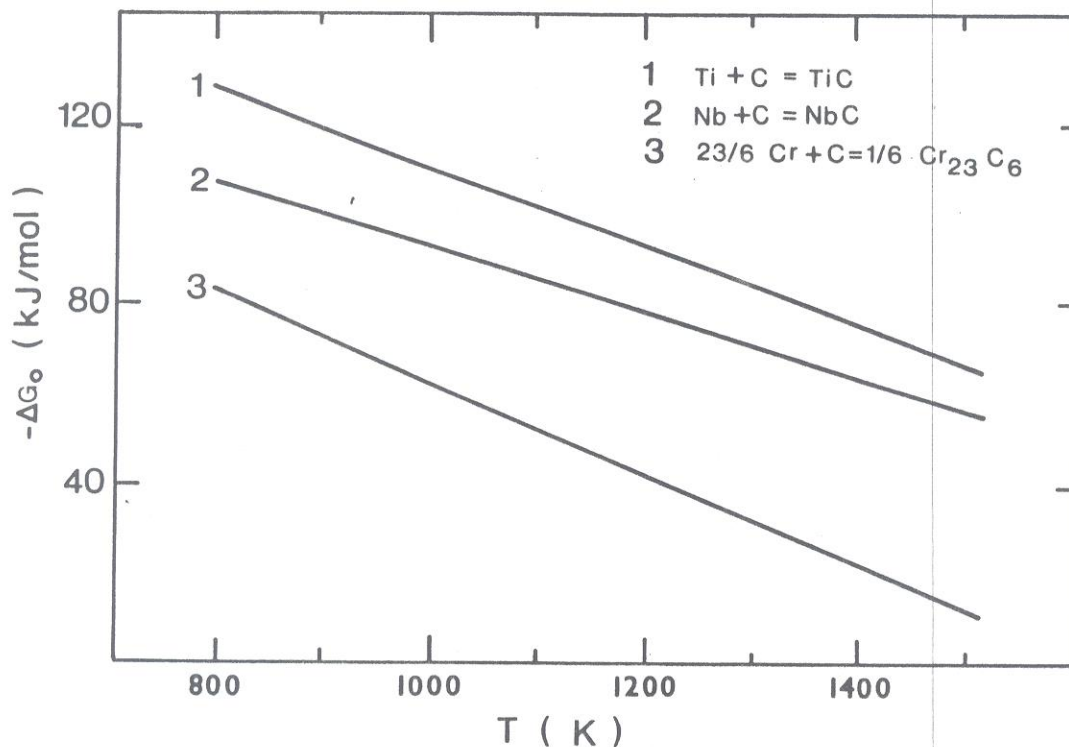


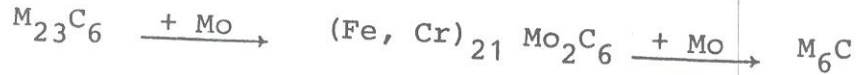
Abb. 1: Variation der freien Bildungsenthalpien von TiC, NbC und Cr₂₃C₆ in γ -Eisen mit der Temperatur (nach thermodynamischen Angaben von /82/).

In unstabilisierten Stählen löst sich das ausgeschiedene M₂₃C₆ wenigstens teilweise wieder auf /21,29/. Das ist in Übereinstimmung mit der Arbeit von BECHTOLDT und VACHER /28/ in Ni-Cr-Fe-Mo Legierungen. Diese Autoren haben σ , χ und Laves-Phasen als die stabileren Phasen nachgewiesen. Das Ausscheiden und Wiederauflösen des M₂₃C₆ in unstabilisierten Stählen kann folgendermaßen /21,29/ erklärt werden. Unterhalb von 1173 K bildet sich anfänglich M₂₃C₆. Es gibt drei Gründe dafür: a) Übersättigung vom Kohlenstoff in der Matrix (siehe Gleichung I), b) vorherige Seigerung der metallischen Elemente an Korngrenzen und c) schnellere Diffusion von Kohlenstoff. Laves-Phase (hier Fe₂Mo) und χ -Phase

können im Gegensatz zu σ -Phase Kohlenstoff im Gitter aufnehmen /21,29/. Deshalb könnten sie sich (χ - und Laves-Phase) gleichzeitig mit $M_{23}C_6$ ausscheiden. Aber wegen der langsameren Diffusion der metallischen Elemente (besonders Molybdän) bilden sie sich später. Erst nach dem Ausscheiden des $M_{23}C_6$, und damit der Kohlenstoffverarmung der Matrix, kann σ -Phase ausgeschieden werden. Die Bildung von Laves-Phase, χ und σ verarmt die Matrix an Chrom und Molybdän. Die Löslichkeit des Kohlenstoffs nimmt mit abnehmendem Molybdän- /30/ und Chrom-Gehalt /31/ zu. Das kann die Wiederauflösung des $M_{23}C_6$ in unstabilierten, austenitischen, rostfreien Stählen erklären.

2.2 M_6C -Karbid

Karbid der Struktur des M_6C treten überwiegend in molybdän- und wolframhaltigen einfach- und mehrfach-legierten Stählen auf /32/ und im übrigen wurde dieses Karbid zum ersten Mal in einem Schnellarbeitsstahl nachgewiesen /33/. Später wurde es in einem niobstabilisierten Stahl /34/ und in einem AISI 317-Stahl gefunden /35/. WEISS und STICKLER /21/ haben es in kleinen Mengen in 316 L-Stahl nach 1500 Stunden bei 923 K auch konstatiert. Diese Phase hat ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit einer Gitterkonstante zwischen 1,085 und 1,111 nm. Diese Ähnlichkeit mit $M_{23}C_6$ macht ihre Identifizierung durch Elektronenbeugungsanalyse schwierig /21/. In mehrfachlegierten- und in Schnellarbeitsstählen tritt sie als Fe_3Mo_3C , Fe_3W_3C und $Fe_3(W, Mo, V)_3C$ häufig auf. Molybdän und Wolfram können in austenitischen rostfreien Stählen durch Chrom und Eisen ersetzt werden; und damit verkleinert sich der Gitterparameter /21/. Nach GOLDSCHMIDT /33/ kann die Bildung von M_6C durch die folgende Reaktion erklärt werden:



2.3 M_7C_3 -Karbide

Bei normalen Kohlenstoffgehalten (<0,1%) wird diese Phase in austenitischen, rostfreien Stählen nicht nachgewiesen. Die Arbeiten von TUMA und Mitarbeitern /36,37/ zeigen jedoch, daß in rostfreien Stählen zwei Karbidphasengebiete, $M_{23}C_6$ und bei steigendem Kohlenstoffgehalt $M_{23}C_6 + M_7C_3$, zu beobachten sind (siehe Abb. 2). Die Erhöhung der Temperatur über 1173 K begünstigt die M_7C_3 -Bildung /38/. Dieses Karbid hat ein hexagonales Gitter mit $a = 1,40$ nm und $c = 0,45$ nm und kann Eisen, Mangan und Molybdän im Gitter auflösen /32, 33/. Für die Gitterkonstante a ergibt sich eine lineare Abhängigkeit vom Eisengehalt, sie nimmt mit zunehmendem Eisengehalt ab. Für die Gitterkonstante c läßt sich keine Änderung feststellen, eine Änderung von weniger als 1% wäre auf Grund der Meßgenauigkeit für den gesamten Bereich des Eisengehaltes möglich /32/.

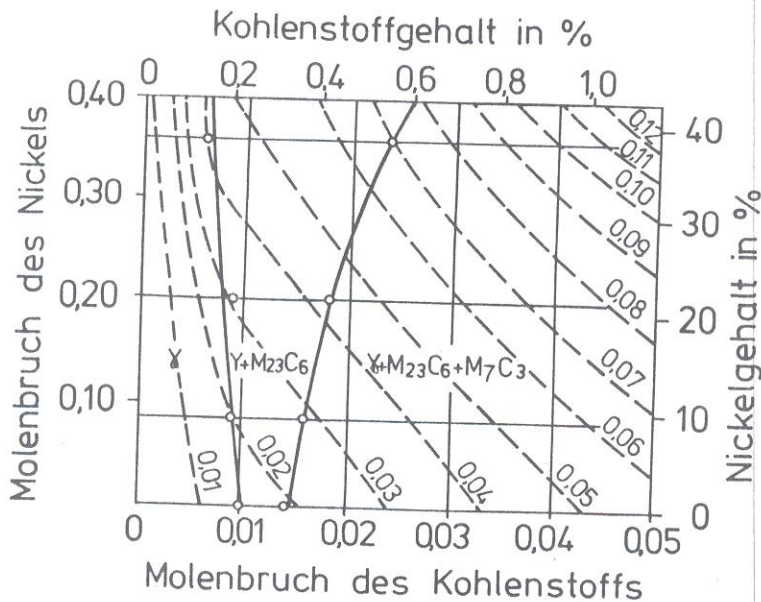


Abb. 2: Löslichkeitsfelder und Isoaktivitätskurven des Kohlenstoffs im System Eisen-Nickel-Kohlenstoff-18% Cr bei 1373 K /37/

2.4 σ -Phase

Die σ -Phase ist in austenitischen rostfreien Stählen die am häufigsten untersuchte intermetallische Verbindung. Ein Grund dafür ist ihr negativer Einfluß auf die Zähigkeit /39/. Im Fe-Cr-System haben sie TREISCHKE und TAMMANN /40/ schon im Jahre 1907 erkannt und 1927 wurde sie von BAIN und GRIFFITHS /41/ identifiziert. Über diese Verbindung sind zahlreiche Literaturübersichten zu finden /42-46/. Sie ist eine intermetallische Phase des Typs der "Elektronen-Verbindungen" und besitzt ein tetragonales Gitter mit 30 Atomen pro Elementarzelle. In austenitischen rostfreien Stählen vermag sie Molybdän /15,21,29,46,47/ und Nickel /21,29,15/ aber keinen Kohlenstoff /21,29/ im Gitter aufzunehmen. Im 316-Stahl wurde die Näherungszusammensetzung (in Gew.%), Fe = 55%, Cr = 29%, Mo = 11% und Ni = 5% bestimmt /21/.

Zahlreiche Autoren identifizierten die σ -Phase in austenitischen rostfreien Stählen /15,21,24,29,45,47-55/. Verschiedene Erklärungen für die σ -Bildung wurden vorgeschlagen. GOLDSCHMIDT /33/ brachte die Möglichkeit einer Entkohlung des $M_{23}C_6$ und eine "in situ" Umwandlung vor. Dies konnte aber nicht nachgewiesen werden /24,47/. SINGHAL und MARTIN /50/ behaupteten, daß für die σ -Bildung hochenergetische Keimbildungsstellen wie Korntripeln, Korngrenzen, inkohärente Zwillingsgrenzen und inkohärente Phasengrenzen notwendig sind. WEISS und STICKLER /21/ haben die folgende Ausscheidungssequenz nachgewiesen: an Korntripeln, an Korngrenzen und schließlich an inkohärenten Einschlüssen. Andere Autoren /24/ haben die σ -Bildung auch an Einschlüssen festgestellt.

Nach SINGHAL und MARTIN /49/ kann die σ -Phase in Stählen mit relativ kleinen (Cr+Ni)-Gehalten direkt im Austenit ausgeschieden werden. In Stählen mit höheren (Cr+Ni)-Gehalten wäre jedoch eine "in situ" δ -Ferrit \rightarrow σ -Phase Umwandlung thermodynamisch und kinetisch günstiger (siehe Abb. 3). Der

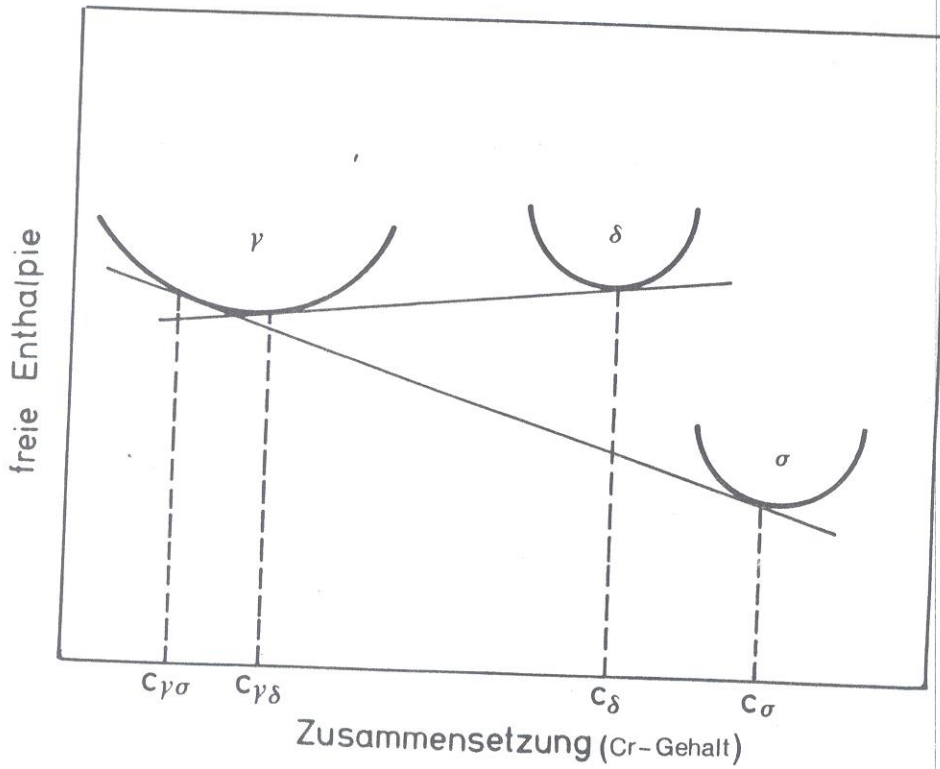


Abb. 3: Schematische Variation der freien Enthalpien mit der Zusammensetzung /49/.

Einfluß des Lösungsglühens auf das σ -Ausscheiden muß nach der Zusammensetzung des Materials unterteilt werden. Wenn der Stahl δ -ferritfrei ist, führt die Anhebung der Lösungsglühetemperatur zu einer langsameren σ -Bildung. Eine Vergrößerung des Kornes und damit längere Diffusionswege können dies erklären /21,26/. Falls die Lösungsglühbehandlung zur Bildung von δ -Ferrit führt, wird dann die nachherige Bildung von σ beschleunigt /29/.

Verschiedene Morphologien von massiven Partikeln an Korngrenzen bis Stäbchen im Korninnern wurden schon nachgewiesen /21, 23,26,27,49/. Das Ätzverhalten der σ -Phase erlaubt auch keine Identifizierung; es wird als recht variabel beschrieben /57/.

Um die σ -Bildung nach der Zusammensetzung der Legierung vorhersagen zu können, wurden zahlreiche Chrom-Äquivalente bzw. Nickel-Äquivalente nach empirischen Gleichungen vorgeschlagen /39,58,59/. Nach der Untersuchung von 450 Zusammensetzungen hat neuerdings HULL /39/ die folgende Gleichung für das Chrom-Äquivalent der rostfreien Stähle entwickelt:

$$\begin{aligned} \text{Cr-Äquivalent} = & (\% \text{ Cr}) + 0,31 (\% \text{ Mn}) + 1,76 (\% \text{ Mo}) + 0,97 \\ & (\% \text{ W}) + 2,02 (\% \text{ V}) + 1,58 (\% \text{ Si}) + 2,44 (\% \text{ Ti}) + 1,70 (\% \text{ Nb}) \\ & + 1,22 (\% \text{ Ta}) - 0,226 (\% \text{ Ni}) - 0,177 (\% \text{ Co}). \end{aligned}$$

Durch die Koeffizienten dieser Gleichung können die σ -Bildner und die Elemente, welche die σ -Bildung erschweren, ermittelt werden. Diese Gleichung wurde schon mit großem Erfolg benutzt /21,26,27/. LEITNAKER und BENTLEY /27/ behaupteten, daß ein nach dieser Gleichung ermittelter unterer Grenzwert von 17,8 ein zuverlässiger Wert für die Bildung von σ -Phase in 321-Stahl ist.

2.5 χ -Phase

ANDREWS und BROOKES /60/ haben zum ersten Mal diese Phase gefunden und als χ -Phase benannt. Später hat KASPER /61/ die χ -Phase mit der Zusammensetzung $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{12}$ hergestellt und ihren Strukturaufbau aufgeklärt. Sie hat ein kubisch-raumzentriertes Gitter des α -Mangan Typs. Sie kann auch Ni /21, 62/ und Kohlenstoff /21,29,33/ im Gitter aufnehmen. GOLDSCHMIDT /33/ hat sogar die Formel M_{18}C für die χ -Phase vorgeschlagen. Sie bildet sich häufig im System Fe-Cr-Ni-Mo, wurde aber schon im System Fe-Cr-Ni-Ti mit der Zusammensetzung $\text{Fe}_{35}\text{Cr}_{13}\text{Ni}_3\text{Ti}_7$ gefunden /63/. Ihre Anwesenheit wurde in austenitischen rostfreien Stählen mit /21,26,29,60,62/ und ohne /26/ Molybdän-Zusätzen konstatiert. Sie hat, wie die σ -Phase, verschiedene Morphologien, kann aber mit der Matrix kohärent sein /64/:



χ - und σ -Phase werden durch die gleichen Elemente stabilisiert /39/. Da die χ -Phase aber Kohlenstoff auflösen kann, wird sie gegenüber der σ -Phase in Stählen mit höheren Kohlenstoffgehalten begünstigt.

2.6 Laves-Phasen

Dieser vorwiegend von F. LAVES untersuchte Typ intermetallischer Phasen weist die allgemeine Formel AB_2 auf. Für den Aufbau sind hauptsächlich geometrische Faktoren maßgebend, nämlich das Bestreben nach dichtester Raumauffüllung. Bei einem Radienverhältnis der Atome von $A:B = 1,225$ weisen die Lavesphasen die beste Raumerfüllung auf. Ein gewisses Mindestmaß an Affinität zwischen den Atomen muß neben geometrischer Bedingung auch bei den Laves-Phasen bestehen. Tatsächlich gibt es Fälle, in denen die Metalle untereinander überhaupt keine Verbindung bilden, obwohl die Radienquotienten der Partner günstig liegen /65/.

Die hexagonale Laves-Phase (hier Fe_2Mo) wurde bei einigen Untersuchungen in austenitischen rostfreien Stählen gefunden /21,29,34,66/. Ihr Volumenanteil hängt vom Molybdängehalt ab. Für Stähle mit ca. 2,5% Mo wurde sie in geringen Anteilen nachgewiesen /21,66/. Sie vermag Chrom, Nickel /21/ und Kohlenstoff /29/ im Gitter aufzunehmen. Im 316-Stahl haben WEISS und STICKLER /21/ die Zusammensetzung $Fe = 38\%$, $Mo = 45\%$, $Cr = 11\%$ und $Ni = 6\%$ bestimmt. Sie tritt vorwiegend im Korninnern als rundliche Partikel auf /21,66/. /

2.7 Wirkung von Titan-Zusätzen

Die Bildung von Chromkarbiden an Korngrenzen kann interkristalline Korrosion verursachen. Das kann durch Zusätze von Stabilisatoren (Ti, Nb, V) und die Bildung von stabileren (siehe Abb. 1) MC-Karbiden vermieden werden. Dieses Verfahren heißt Stabilisierung und wird seit 1930 angewendet /67-70/. Neuerdings haben die rostfreien Stähle mit Titan-Zusätzen (die sogenannten titanmodifizierten austenitischen rostfreien Stähle) wegen ihrer besseren mechanischen Eigenschaften, niedrigerem Schwellen und geringerer Hochtemperaturversprödung großes Interesse als Komponenten für Kernreaktoren (Schnelle Brutreaktoren) gewonnen /2, 71-74, 125/.

Die Titan-Zusätze in titanstabilisierten Stählen verursachen das Auftreten von drei weiteren Phasen: TiN, γ -Phase und TiC. Bei diesen Stählen ist der Titan-Zusatz immer größer als $4 \times \% C$. Der Überschuß von Titan überschreitet die Löslichkeitsgrenze normalerweise nicht, wirkt aber als δ -Ferrit- und σ -Phase-Bildner. Abgesehen von δ - und σ -Phase kann der Rest von Titan bis 0,4-0,5% steigen ohne die Bildung zusätzlicher Phasen (45, 75). Zusätze von Aluminium und Silizium senken diese Grenze. Über dieser Grenze können sich andere titanreiche Phasen bilden, wie γ' (Ni_3Ti bzw. $Ni_3(Ti, Al)$ -kzf, geordnet), η (Ni_3Ti bzw. $Ni_3(Ti, Al)$ -hdP), Laves Phase (Fe_2Ti -hdP) und G-Phase ($Ni_{13-16} Ti_{8-6} Si_{6-7}$ -kubisch) mit komplizierten Ausscheidungssequenzen /45, 76-80/.

2.7.1 TiN

Titannitrid ist ein normaler Gefügebestandteil der titanstabilisierten austenitischen rostfreien Stähle. Die charakteristischen gelbgefärbten quadratischen Partikel treten im Schliffbild besonders klar hervor. Bei der Herstellung können Schmelzen dieser Stähle bis zu 0,3% Stickstoff aus der Luft aufnehmen /81/. Die berechnete Ausscheidungstemperatur dieser

Phase ist ca. 2073 K /82/, d.h. sie scheidet sich vor der Erstarrung der austenitischen Matrix aus. Hier handelt es sich um eine sehr stabile Phase mit einer Bildungsenthalpie von ca. -335 kJ/mol /83/ und ihr Gitteraufbau entspricht dem des NaCl. TiN tritt, relativ rein auf, kann aber Kohlenstoff im Gitter lösen und damit die Gitterkonstante vergrößern /19/.

2.7.2 Y-Phase

Die starke Affinität zwischen Titan und Schwefel äußert sich durch die extensive Bildung von Sulfiden in Stählen mit Titanzusätzen. Über die Anwesenheit einer Sulfidphase in titanstabilisierten austenitischen rostfreien Stählen, bekannt als Y-Phase oder τ -Phase, wurde häufig in der Literatur berichtet /26,27,79,84-88/. Das Auftreten einer solchen Phase hat die Verarmung des Schwefels in der Matrix zur positiven Folge. (Die Seigerung des Schwefels an Korngrenzen hat schädliche Wirkungen auf die mechanischen Eigenschaften.) GEMMILL und Mitarbeiter /84/ haben zum ersten Mal in titanstabilisierten austenitischen Stählen eine Phase, von ihnen Y-Phase benannt und provisorisch als hexagonal indiziert, nachgewiesen. Diese Autoren haben vorgeschlagen, daß die Y-Phase eine Modifikation des Titanitrides sei. Danach haben BROWN und Mitarbeiter /85/ eine schwefelhaltige Phase in ähnlichen Legierungen isoliert. Diese Phase, deren röntgenographische Linien in guter Übereinstimmung mit der von Gemill und Mitarbeiter war, wurde von ihnen τ -Phase benannt und mit der Formel Ti_2S bezeichnet. KNOP /89/ hat die röntgenographischen Ergebnisse der beiden Arbeiten über Y- und τ -Phase weiter analysiert. Er fand, daß die τ -Phase besser als tetragonal indiziert werden konnte als hexagonal und für die Y-Phase war das Gegenteil richtig. Später fanden FRICK und RHODE /90/ sowie KUDIELKA und RHODE /91/ in Roheisen, daß das hexagonale Gitter des Ti_2S durch den Einbau von Kohlenstoff mit entsprechend dichterem Raumerfüllung stabilisiert

werden konnte. Der Einbau von Kohlenstoff im Gitter, sowie das hexagonale Gitter, wurde später von DA CASA und NILESHWAR /87/ im AISI 321-Stahl bestätigt. Andererseits haben OWENS und Mitarbeiter /92/ Einkristalle mit der Zusammensetzung Ti_2S hergestellt und als orthorhombisch indiziert.

KANEKO und Mitarbeiter /93/ haben die Reihenfolge $Zr > Ti > Mn > Nb > V > Cr > Al > Mo > W > Fe > Ni > Co > Si$ für die Sulfidbildner in Stählen festgestellt. Die starke Stabilität des Titansulfides wurde auch von LEITNAKER und GEHLBACH /88/ bestätigt. Diese Autoren haben eine Bildungsenthalpie < -332 kJ/mol für das Carbosulfid in austenitischen rostfreien Stählen berechnet. Diese große thermodynamische Stabilität wurde durch das Auftreten dieser Phase in Chargen mit geringen Schwefelgehalten, wie 20 ppm, nachgewiesen /87/.

2.7.3 Titankarbid TiC

Dieses Karbid hat ein kubisch-flächenzentriertes Gitter des NaCl-Typs. Die metallischen Atome besetzen das kfz-Gitter und der Kohlenstoff die Zwischengitterplätze. Stickstoff kann teilweise den Kohlenstoff ersetzen und damit die Gitterkonstante vermindern /19/. Über den Einbau von metallischen Elementen in TiC von austenitischen rostfreien Stählen gibt es wenig Literatur. KRAINER /94/ hat jedoch in mehrfach legierten Stählen den Einbau von Molybdän in TiC und dementsprechende Kontraktion des Gitters nachgewiesen. Weiterhin zeigt die Fachliteratur über Karbide /95/, daß das TiC offenbar auch Elemente wie Mo, Cr, V, Ta, Nb, Hf und W im Gitter aufzunehmen vermag.

In titanstabilisierten Stählen kann TiC als grobe Primärausscheidungen (2-10 μm) oder als feine kohärente Sekundärausscheidungen (10-40 nm) auftreten. Die Menge des Primärkar-

bids hängt von der Temperatur und Zeit der Lösungsglühung ab. Es gibt in der Literatur zahlreiche Nachweise für die Ausscheidung von Sekundär-TiC an Versetzungen im Korn /2,26, 27,87,96,97/. Aber auch an Stapelfehlern /2,87/, an Korngrenzen /78,96,97/, an Zwillingsgrenzen /78/ und an Phasengrenzen /87/ wurde diese Phase festgestellt. Trotz zahlreicher Arbeiten besteht für diese Phase noch kein Zeit-Temperatur-Ausscheidungs-Diagramm sowie keine systematische Arbeit über die Ausscheidungssequenz.

Die Sekundär-TiC-Partikel haben einen bemerkenswerten Reifungswiderstand. LEITNAKER und BENTLEY /27/ haben ein Rohr aus AISI 321-Stahl siebzehn Jahre lang bei 873 K geglüht. Bei Entnahme einer Probe konnte Sekundär-TiC zwischen 10-40 nm nachgewiesen werden. Das bewies, daß die positive Wirkung des feinen TiC auf die mechanischen Eigenschaften und das Bestrahlungsverhalten dauerhaft ist.

Die Löslichkeit dieses Karbids in austenitischen, rostfreien Stählen hängt von der Zusammensetzung der Legierung ab. Sie nimmt mit steigendem Chrom und Nickel-Gehalt ab /71,98/. Der Einfluß von Molybdän ist unbekannt. Die beiden unten aufgeführten Gleichungen beschreiben die Variation der TiC-Löslichkeit mit der Temperatur.

$$\lg [\bar{\text{Ti}}] [\bar{\text{C}}] = - 6780/T(\text{K}) + 2,97 \quad \text{II}$$

$$\lg [\bar{\text{Ti}}] [\bar{\text{C}}] = - 8900/T(\text{K}) + 4,46 \quad \text{III}$$

$[\bar{\text{Ti}}]$ = Konzentration (in Gew.-%) des löslichen Titans.
 $[\bar{\text{C}}]$ = Konzentration (in Gew.-%) des löslichen Kohlenstoffs.

Die Gleichung II wurde für den Legierungstyp 18% Cr-12% Ni bestimmt /97/ und die Gleichung III ist für AISI 321-Stahl gültig /99/.

2.8 Bor-Zusätze

Seit langer Zeit ist bekannt, daß Bor das Kriechverhalten austenitischer, rostfreier Stähle günstig beeinflusst. Nach Literaturangaben werden durch geringe Bor-Zusätze (ca. 10-80 ppm) die Kriechfestigkeit und in vielen Fällen auch die Kriechduktilität verbessert /25,100-106/. Hinsichtlich der Verarbeitung ist die verbesserte Warmumformbarkeit von Bedeutung /107/. Die Mechanismen dieser positiven Wirkungen des Bors sind nur unvollständig geklärt. Als Ursachen wurden verbesserte Korngrenzenfestigkeit /100,101/ bzw. die Verzögerung des Korngrenzengleitens /25/ und der Mikroriß-Bildung angegeben /103/. Als Gründe dafür wurden die beobachteten Einflüsse des Bors auf das Ausscheidungsverhalten diskutiert; die verstärkte Ausscheidung an Korngrenzen und im Korn /101-105/ wurde durch verminderte Kohlenstoff-Löslichkeit gedeutet /25,108/. Als weitere mögliche Einflüsse des Bors sind eine Verminderung der Grenzflächenenergie zwischen Matrix und Ausscheidungsphasen /25/, eine reduzierte Korngrenzen-Selbstdiffusion /108/ und die Wechselwirkung mit Leerstellen diskutiert worden /109/. Hinsichtlich des Werkstoffverhaltens unter Bestrahlungseinfluß sind jedoch auch ungünstige Konsequenzen des Borgehalts zu beachten. Bekanntlich erzeugen thermische Neutronen über die (n, α)-Reaktion mit dem ^{10}B -Isotop das für die Hochtemperaturversprödung verantwortliche Helium. Auch hinsichtlich dieser Wirkungen sind die Menge und die Verteilung des Bors von entscheidender Bedeutung /104,110/.

Die Bor-Verteilung ist meist mit der Methode der α -Autoradiographie /111/ untersucht worden. Die Korngrenzensegregation des Bors wurde gedeutet /112/. Darüberhinaus wurde nachgewiesen bzw. diskutiert, daß Bor in Karbide der Typen M_{23}C_6 /113-115/ und MC /107/ eingebaut werden kann. In allen bisher zitierten Arbeiten wurde eine selbständige Boridphase weder gefunden noch als möglich diskutiert.

Im Gegensatz dazu ist die Existenz von Boriden der Stahl-Komponenten seit langer Zeit bekannt; es existieren Typen mit tetragonaler und orthorhombischer Struktur. Ein orthorhombisches Chrom-Borid wurde im Binärsystem gefunden /116/ und als Cr_2B -Phase bestätigt /117/. Die isomorphe $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$ -Phase wurde im ternären System identifiziert /117/, bzw. analysiert /118/. Die aus borhaltigen austenitischen Chrom-Nickel-Stählen von KRAFT und FLINN /119/ sowie von LENNARTZ und WETZLAR /120/ isolierte Boridphase konnte zunächst strukturell nicht identifiziert werden. Nach KANEKO und Mitarbeitern /121/ wird im Eisen-Chrom-Nickel-Bor-System das Borocarbide $(\text{Cr,Fe})_{23}(\text{C,B})_6$ gebildet, während sich bei höherer Temperatur nach Auflösung der Karbide Boride des Chroms und Eisens bilden. BRANDIS und HORN /122/ indizierten die Röntgenlinien der Boridphase, die aus einem austenitischen Stahl mit 16% Chrom und 13% Nickel und 30-120 ppm Bor isoliert werden konnte, nach der orthorhombischen Struktur und gaben die mit fallender Temperatur stark rückläufige Löslichkeit des Bors an. GOLDSCHMIDT /123,124/ bestimmte die Zusammensetzung der orthorhombischen M_2B -Ausscheidungsphase in Abhängigkeit vom Borgehalt zweier austenitischer Chrom-Nickel-Stähle sowie die Bor-Löslichkeit, die bei niedriger Temperatur offenbar sehr gering ist. Der titanstabilisierte austenitische Chrom-Nickel-Stahl 1.4970 hat einen spezifizierten Borgehalt von 30-80 ppm /125/. Der Nachweis eines Borids ist für diesen Stahl jedoch bisher nicht bekannt geworden.

2.9 Einfluß des Kontaktes von Stahl DIN 1.4970 mit Natrium auf das Ausscheidungsverhalten

Der Kontakt von Natrium mit dem Stahl DIN 1.4970 wurde von BORGSTEDT und Mitarbeitern /126,127,128/ untersucht. Bezüglich des Einflusses auf das Ausscheidungsverhalten dieses Materials können ihre Schlußfolgerungen folgendermaßen zusammengefaßt werden:

- Das Material wird aufgekühlt. Diese Aufkühlung kann die M_7C_3 -Bildung begünstigen, obwohl diese Phase nicht identifiziert wurde.
- Die Matrix wird an Chrom, Nickel und Mangan verarmt. Eine ferritische Randschicht wurde nachgewiesen.
- Der Stahl gab mit steigender Temperatur erhöhte Anteile seines Borgehaltes an das Natrium ab.

2.10 Einfluß der vorausgehenden Kaltverformung und der gleichzeitigen Kriechverformung auf das Ausscheidungsverhalten

Es gibt mindestens zwei Gründe für die Beschleunigung des Ausscheidens einer zweiten Phase durch vorausgehende Kaltverformung einer einfachen Legierung:

- die Verfügbarkeit der durch die Kaltverformung erzeugten Keimbildungsstellen, wie Versetzungen, Versetzungszellwände, Stapelfehler und Zwillingsgrenzen,
- die Beschleunigung der Diffusion in der Matrix wegen der erwähnten Gitterfehler.

Wenn es aber eine Konkurrenz zwischen den verschiedenen Phasen gibt, kann die Kaltverformung das Ausscheiden einiger Phasen beschleunigen und folglich das Ausscheiden ihrer Konkurrenten verzögern. In diesen Fällen kann die Bildung einer bestimmten Phase in einer Legierung beschleunigt und in anderem Material dagegen verzögert werden.

Im 321-Stahl beschleunigt die Kaltverformung die $M_{23}C_6$ - und σ -Bildung und verzögert die χ -Bildung /26/. Im Gegensatz dazu wird die χ -Bildung in AISI 316-Stahl durch Kaltverformung beschleunigt /21/.

Über den Einfluß einer Kriechbeanspruchung auf das Ausscheidungsverhalten gibt es in der Literatur wenig systematische Arbeiten. Im AISI 316-Stahl haben MORRIS und HARRIES /66/

nachgewiesen, daß die Kriechbeanspruchung ähnlich wie 20% Kaltverformung auf das Ausscheidungsverhalten wirkt.

2.11 Einfluß von verschiedenen Vorbehandlungen auf die mechanischen Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften der austenitischen rostfreien Stähle wurden sehr oft in der Literatur diskutiert. Kriech- und Zugversuchsergebnisse der hochwarmfesten Stähle, speziell des DIN 1.4970 wurden veröffentlicht /129-133/. Bemerkenswert ist die positive Kombination von Kriechfestigkeit und Kriechduktilität dieses Materials. Im Vergleich zu AISI 316-Stahl ist seine Kriechfestigkeit zwischen 823 und 973 K etwa doppelt so hoch. Seine Kriechduktilität ist ebenfalls besser. Die Wechselbeziehung zwischen Gefüge und mechanischen Eigenschaften wurde aber nur spekulativerweise diskutiert. Die höhere Kriechfestigkeit sei durch die Bildung von Sekundär-Titankarbid an Versetzungen im Korninnern zu erklären. Als Ursache für die große Duktilität wurde die Bildung von $M_{23}C_6$ an Korngrenzen und dadurch die Verzögerung des Korngrenzengleitens und der Mikrorißbildung angegeben.

3. Materialien und Untersuchungsmethoden

3.1 Materialien und deren Behandlungen

Insgesamt sind vier Chargen des Stahls DIN 1.4970 untersucht worden. Ihre Zusammensetzungen und der Vergleich mit den Spezifikations-Daten sind aus Tab. I ersichtlich. Danach ist der Borgehalt der Chargen B und D in Übereinstimmung mit der Spezifikation. Die Mehrzahl der experimentellen Untersuchungen wurde mit der Charge B durchgeführt. Die Borgehalte der Chargen A und C liegen an der unteren bzw. über der oberen Spezifikationsgrenze.

Tabelle I: Zusammensetzung (in Gew.-%) der untersuchten Chargen

Charge	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Co	Mo	Ti	Cu	B	Nb	N	Fe
A	0,10	0,45	1,90	0,007	0,005	15,5	14,6	0,015	1,14	0,37	0,04	0,0029- 0,0030	-	0,01	Rest
B	0,09	0,46	1,70	0,003	0,004	14,6	15,0	0,013	1,25	0,46	0,07	0,0045	<0,05	0,01	66,28 Rest
C	0,10	0,39	2,0	0,003	0,01	14,8	15,4	0,009	1,20	0,43	-	0,0100	<0,05	<0,01	Rest
D	0,11	0,42	1,85	0,007	0,005	15,4	15,0	-	1,18	0,32	0,030	0,0055	-	0,016	Rest
Spezi- fika- tion	0,08- 0,12	0,3- 0,55	<2,0	<0,015	<0,015	14,5- 15,5	14,5- 15,5	<0,030	1,0- 1,40	0,3- 0,55	<0,050	0,0030 0,0080	<0,02	<0,015	Rest

Handwritten notes: "N-S" and "105" with arrows pointing to the Ni and Co columns.

Handwritten note: "670" with a horizontal line underneath.

Handwritten note: "MS" with an arrow pointing to the top of the table.

Die Vorbehandlungszustände der vier Chargen sind in Tab. II zusammengestellt. Aus den Chargen A und C waren Kriechproben gefertigt worden, von denen Kopf und Meßlänge nach Kriechversuchen analysiert wurden. Aus der Charge D sind Rohrproben (6,0 x 0,38 mm), die in Natrium bei 973 K bis 8 000 Stunden geglüht waren, untersucht worden. Der für Charge A gewählte Ausgangszustand kommt der für den Reaktoreinsatz des Werkstoffs vorgesehenen thermisch-mechanischen Behandlung nahe. Rundmaterial der Charge B wurde (nach 25%-iger Vorverformung) in evakuierten Quarzampullen lösungsgeglüht und anschließend ölabgeschreckt (bzw. nach der Abschreckung 15% kaltverformt). Die Ausscheidungsglühungen dieser Charge erfolgten bei 873, 973, 1073, 1123, 1173, 1253 und 1333 K, für kurze Glühzeiten (zwischen 2 und 20 Minuten) im Salzbad, für die längeren Glühzeiten (zwischen

Tabelle II: Vorbehandlungen

Charge	Vorbehandlungen
A	1373 K - 30 min + 15% kv + 1073 K - 2 h
B	1403 K - 30 min (lösungsgeglüht) (Serie LT) 1403 K - 30 min + 15% kv (Serie MT)
C	ca. 1373 K - 30 min (lösungsgeglüht)
D	1358 K - 5 min + 15% kv

90 Minuten und 3 000 Stunden) in evakuierten Quarzampullen. Die Zusammensetzung des verwendeten Salzbad es war: 70% BaCl₂ und 30% NaCl. Weitere Lösungsgeglühbehandlungen dieser Charge wurden bei 1423, 1473, 1573 K unter Vakuum durchgeführt. Diese Proben sind nach der Glühung durch Einleiten von Argon abgeschreckt worden. Dieses Verfahren erzeugte

eine durchschnittliche Abkühlungsgeschwindigkeit bis 973 K von ca. 150 K/min. Die Verformungen wurden durch Rundhämmern erzeugt und die Verformungsgrade sind als Reduktion der Querschnittsfläche angegeben worden.

3.2 Untersuchungsmethoden

3.2.1 Isolationstechnik und röntgenographische Isolat-analyse

Zur Auflösung der Matrix und Extraktion der Ausscheidungen wurden zwei Methoden getestet:

- eine chemische Methode mit einem Reagens des Berzelius-Typs /134/
- eine elektrochemische, potentiostatische Methode mit einem Elektrolyt aus 10 Vol. % HCl in Methanol (ca. 1,5 V, Pt-Kathode) /135/.

Die Lösung wurde mit Membranfiltern filtriert und das Isolat mit einer 0,25 molaren Salzsäurelösung, danach mit destilliertem Wasser gewaschen. Das Filtrationsverfahren wurde durch Zentrifugation der filtrierten Lösungen kontrolliert. Der Gewichtsanteil des isolierten Rückstands aller Proben wurde bestimmt. Im Vergleich der beiden geprüften Isolationsmethoden erwies sich das chemische Verfahren, für das eine höhere Isolat-Ausbeute und bessere Reproduzierbarkeit nachgewiesen wurde, als überlegen; es wurde daher für die Untersuchung gewählt. Als Ursachen der Nachteile des elektrochemischen Verfahrens sind anzusehen: Verlust an Isolat durch Anhaften am unaufgelösten Rest der Probe, Änderung der Auflösungs-Stromdichte mit abnehmender Probenoberfläche, Änderung der Elektrolyt-Zusammensetzung durch Verdampfen und aufgrund der Wasserstoff-Entwicklung, Isolation möglicherweise unvollständig durch Auflösung des Eisenborids /120/. Zahlreiche Vorversuche, sowohl mit verschiedenen Chargen des Stahls DIN 1.4970 als

auch mit verschiedenen titanstabilisierten Chrom-Nickel Stählen (15% Cr-25% Ni, 10% Cr-25% Ni und 9% Cr-15% Ni), haben gezeigt, daß die Streuung der Isolatmenge der chemischen Methode unter 4% liegt.

Die Röntgenstrukturanalyse der Isolate erfolgte nach dem Guinier-Jagodzinski-Verfahren /136/ mit monochromatischer Cu-K_{α1}-Strahlung. Als Eichstandard wurde reinstes Si-Pulver verwendet und die Röntgendiagramme wurden auf Filmschrumpfung korrigiert. Zur genaueren Gitterparameter-Bestimmung wurde ein Computer-Programm nach der Methode der kleinsten Quadrate benutzt /137/. Für einige Probenzustände erfolgte außerdem eine chemische Analyse des Isolats.

3.2.2 Durchstrahlungs-Elektronenmikroskopie

Aus den vorgedünnten Scheiben wurden Präparate von 3 mm Durchmesser herausgestanzt. Die Endabdünnung erfolgte in einem Twin-Jet Electropolisher-Gerät der Firma Fischione mit einem 20%-igen Schwefelsäure-Methanol Elektrolyt. Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden nur Dünnätzungen verwendet, keine Extraktionsabdrücke. Als Aufnahmegerät diente das konventionelle Durchstrahlungsmikroskop JEM 200A. Die Beschleunigungsspannung betrug 200 kV.

3.2.3 Rasterelektronenmikroskopische (REM-) Untersuchung und Mikrosondentechnik

Diese zwei Methoden wurden hauptsächlich benutzt, um die Zusammensetzung der anwesenden Phasen abzuschätzen. (Chemische Analysen der Isolate wurden mit demselben Ziel durchgeführt.)

Polierte Schliffproben wurden nach Markierung der zu untersuchenden Ausscheidungen in 10%-iger alkoholischer Brom-Lösung schwach geätzt. Elementspektren von Ausscheidungen wurden im Rasterelektronenmikroskop bei 10 kV und 20 sec.

Zählzeit mittels energiedispersiver Analyse bzw. in der Mikrosonde mittels wellenlängendispersiver Analyse bei 13 kV aufgenommen. Für die Eisen-, Chrom- und Nickel-Analyse wurde die Matrix als Standard genommen und für Titan und Molybdän die entsprechenden reinen Metalle.

3.2.4 Lichtmikroskopische (LM-) Untersuchung

Quer- bzw. Längsabschnitte der Proben wurden nach konventioneller metallographischer Anschlifftechnik präpariert. Die Standard-Ätzverfahren mit V2A-Beize und mit Oxalsäure (10%-ige Lösung, elektrolytisch, 6 V) dienten der allgemeinen Gefügeentwicklung. Gefüge-Übersichtsaufnahmen wurden in 100- und 200-facher, Detail-Aufnahmen in 500- und 1000-facher Vergrößerung hergestellt. Zum Nachweis eventueller Oberflächenkontamination aufgrund der Glühbehandlungen wurden Aufnahmen von Randbereichen mit Aufnahmen von der Probenmitte verglichen.

3.2.5 Autoradiographische Untersuchung

Mit einem autoradiographischen Verfahren /111,112/ wurde die Verteilung des Bors einiger Proben bestimmt. Nach ca. 40 sec. Bestrahlung der Proben in einem thermischen Neutronenfluß von ca. $10^{14} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ wurde die verwendete Polycarbonat-Detektorfolie in 25%-iger Natronlauge geätzt und mit Interferenzkontrast-Beleuchtung untersucht. Bei diesem Verfahren nutzt man den hohen Wirkungsquerschnitt der $\text{B}^{10}(\text{n},\alpha)\text{Li}^7$ -Kernreaktion mit thermischen Neutronen aus, in dem man die beim Zerfall auftretenden hochenergetischen α -Teilchen indirekt in einer auf der Probe befestigten Polycarbonatfolie sichtbar macht.

Nach SEN /112/ wird die Anwendbarkeit der autoradiographischen Untersuchungen durch folgende Faktoren eingeschränkt:

- die Methode erlaubt es nicht, zwischen Borsegregation und Bor-haltigen Ausscheidungen zu unterscheiden,
- die Korngrenzensegregation wird nur beobachtet, wenn die Konzentration des Bors an den Korngrenzen etwa 100-1000 mal höher als im Korn ist,
- das Auflösungsvermögen der Autoradiographie ist sehr begrenzt, insbesondere wenn die Ausscheidungen sehr klein sind. Deshalb kann von einer Borsegregation nur gesprochen werden, wenn keine Ausscheidungen durch elektronenmikroskopische Untersuchungen feststellbar sind und
- die Spur, die durch dieses Verfahren bestimmt wird, breiter als die tatsächliche Korngrenze ist.

3.2.6 Chemisch-analytische Untersuchungen

Außer der mit spektroskopischen und Heißextraktionsmethoden durchgeführten Analyse der Ausgangsmaterialien und der Isolate wurden spektralanalytisch die Konzentrationsprofile von Kohlenstoff und Bor an der Oberfläche von in Natrium geblühten Proben bestimmt /138/.

3.2.7 Zug- und Zeitstandversuche

Sowohl für die Zug- als auch für die Zeitstandversuche wurden $\emptyset 5 \times 25$ mm ($d_0 \times l_0$) Gewindekopfproben verwendet. Diese Versuche wurden unter Normalatmosphäre bei 873 K durchgeführt. Die Zugversuche erfolgten in einer Instron-Maschine. Die Verformungsgeschwindigkeit betrug 0,8%/min. Die maximalen Temperaturabweichungen entlang der Probe betragen ± 3 K. Die Meßeinrichtungen erlaubten es, die Dehnung während des Zeitstandversuches auf 0,0002 mm genau zu messen.

3.2.8 Härtemessungen

Härtemessungen wurden an allen Proben vorgenommen. Die Vickers-Härte wurde bei einer Belastung von 1 kg gemessen und jeder Meßpunkt durch 7 Härteeindrücke belegt.

4. Versuchsergebnisse

4.1 Glühungen bei höheren Temperaturen (1363-1653 K)

Nach 25%-iger Kaltverformung wurden Proben der Charge B bei 1363, 1383, 1403, 1473, 1523 und 1573 K zwischen 30 Minuten und 17 Stunden lösungsgeglüht. Die Ziele dieser Glühungen waren die Untersuchung des Kornwachstums, die Bestimmung der bei höheren Temperaturen gebildeten Phasen und ihrer Ausscheidungscharakteristik (Größe, Menge, Form, Verteilung, Stabilität, Struktur und Zusammensetzung) und schließlich die Auswahl einer Lösungsglühbehandlung für die Bestimmung der ZTA-Diagramme. Einige Proben wurden bei 1633 bzw. 1653 K teilweise, bzw. total geschmolzen, für die Untersuchung eventueller δ -Ferrit-Bildung.

4.1.1 Der Ausgangszustand und der Einfluß der Glühungen auf das Gefüge

Die metallographische Untersuchung des Anlieferzustandes ergab ein rekristallisiertes Gefüge (siehe Abb. 4) mit größeren Primärausscheidungen und feineren Ausscheidungen an Korngrenzen und im Korn. Um die Diffusion während der Lösungsglühbehandlungen beschleunigen und um die Korngröße besser kontrollieren zu können, wurden die Proben im Anlieferzustand 25% kaltverformt (siehe Abb. 5). Die Lösungsglühbehandlungen nach 25% Kaltverformung ergaben bei allen Temperaturen zwischen 1363 und 1653 K nach 30 Minuten rekristallisierte Gefüge. Während bei dem Anlieferzustand in der

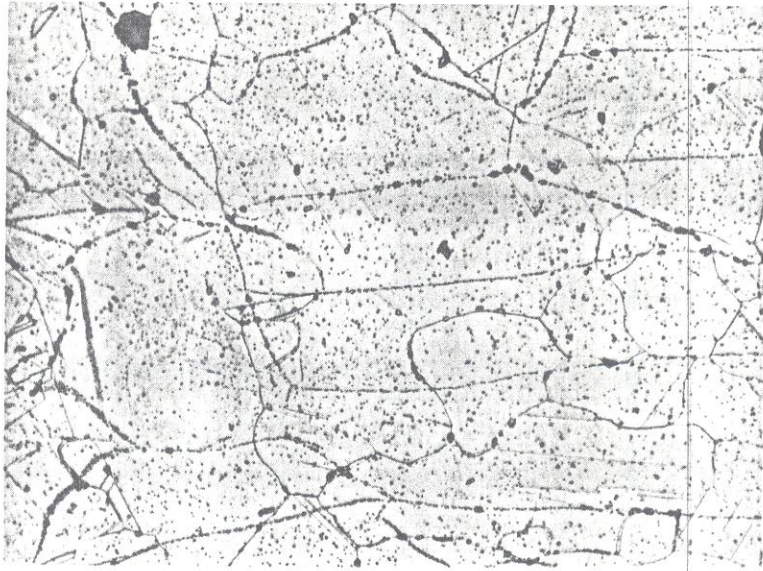


Abb. 4: Gefüge des Ausgangszustandes, V2A-Beize, 500X.

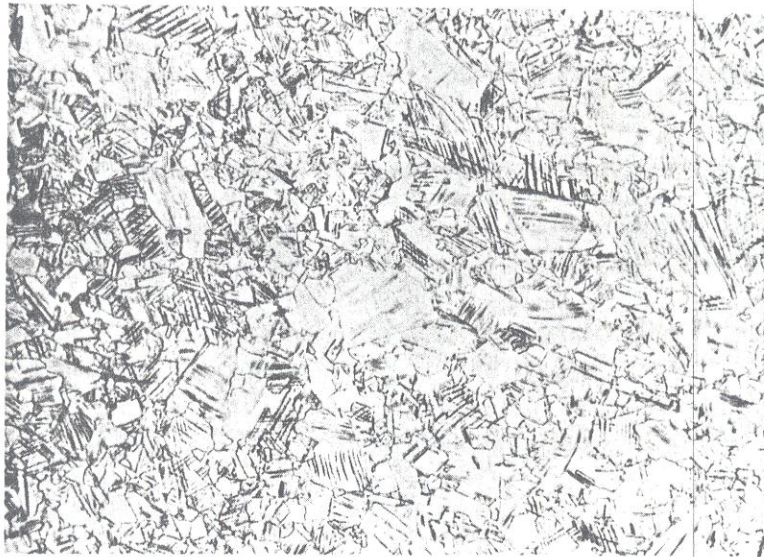


Abb. 5: Gefüge des Ausgangszustandes + 25% Kaltverformung, V2A-Beize, 100X.

Detailaufnahme sehr viel Feinausscheidungen zu erkennen waren (Abb. 4), zeigten die Proben nach den Lösungsglühbehandlungen eine wesentlich reduzierte Zahl von feinen Ausscheidungen (Abb. 6). Einige Spuren von Sekundärrekristallisation wurden bei den niedrigeren Temperaturen festgestellt (siehe Abb. 6). Bei 1403 K wurde das Fortschreiten der Sekundärrekristallisation verfolgt. Nach 90 Minuten, bzw. nach 3,5 Stunden war sie fortgeschritten (10 bzw. 15 Vol.-%) und nach 17 Stunden war sie bereits beendet. Die Änderung des mittleren Korndurchmessers mit der Lösungsglüh-temperatur für 30 Minuten Glühdauer ist in Abb. 7 zusammengefaßt.

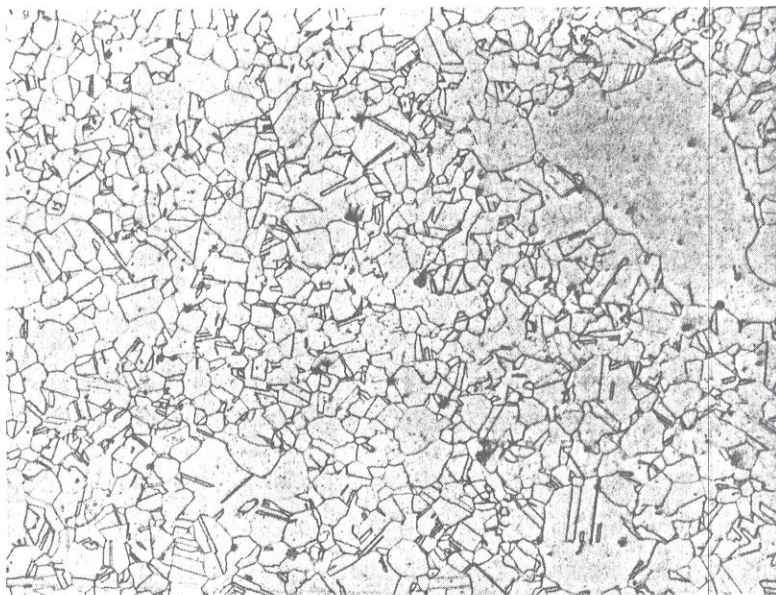


Abb. 6: Gefüge nach Lösungsglühung: 30 min.-1403 K/Öl, V2A-Beize, 100X

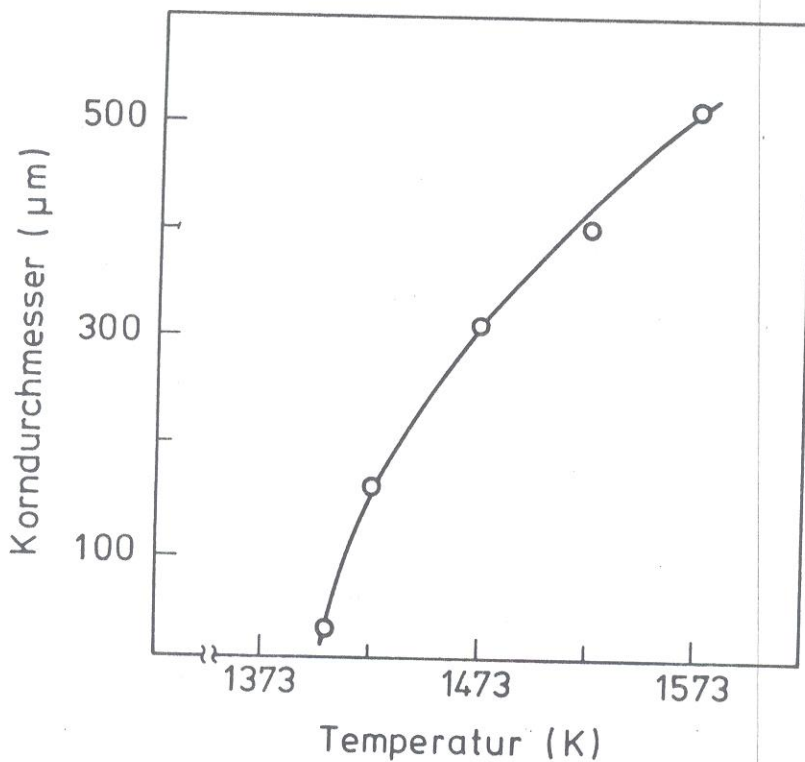


Abb. 7: Abhängigkeit von Korngröße von der Lösungsglüh-
temperatur (25% Kaltverformung, Glühdauer 30 min.).

Bei der Anwendung der α -Autoradiographie zeigte es sich, daß die Borverteilung im Anlieferzustand mit der in den 25% kaltverformten und anschließend homogenisierten Zuständen nicht übereinstimmte. Aus Abb. 8 und Abb. 9 wird deutlich, daß die Korngrenzen im Anlieferzustand teilweise eine starke Boranreicherung aufweisen. Diese ist nach 30 Minuten im bei 1403 K homogenisierten Zustand weitgehend abgebaut. Ein ähnliches Ergebnis zeigten die Proben nach weiteren Lösungsglühversuchen.

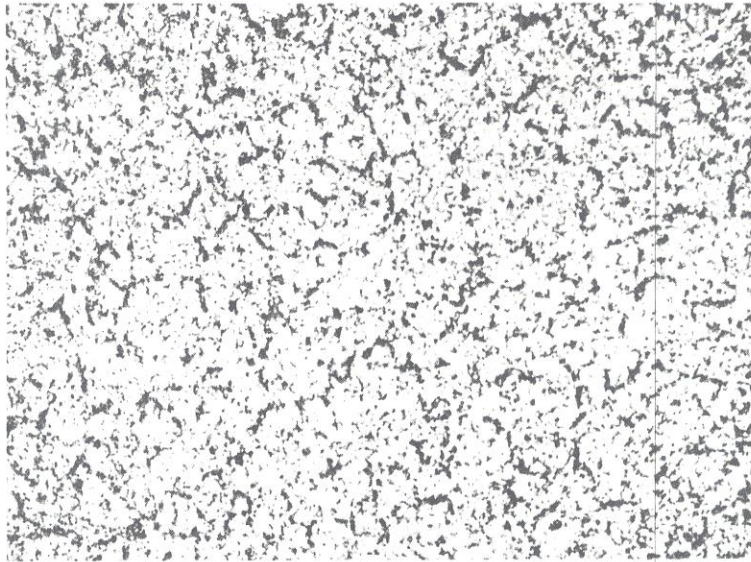


Abb. 8: α -Autoradiographie der Borverteilung, Anlieferzustand, Durchlicht, 100X.

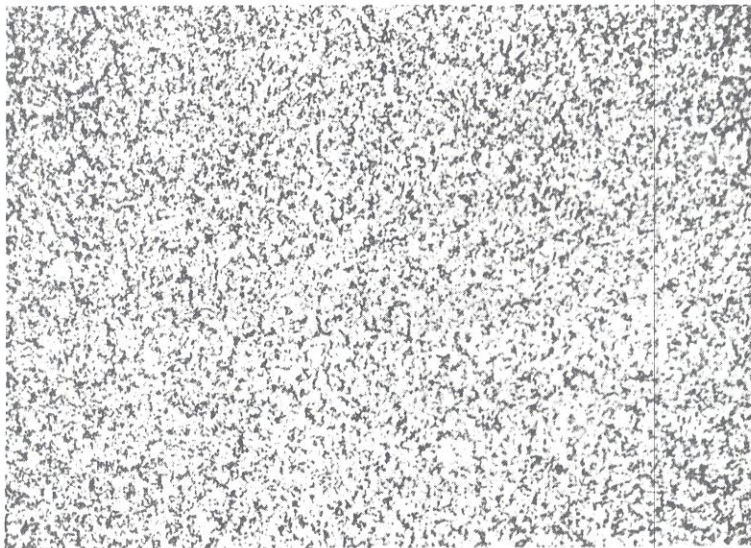


Abb. 9: α -Autoradiographie der Borverteilung, 30 min.-1403 K/öl, Durchlicht, 100X

4.1.2 Die Ausscheidungsphasen und ihre thermische Stabilität

Die Phasenanalyse wurde mit der metallographischen Untersuchung der Primärausscheidungen im lösungsgeglühten Zustand begonnen. Die Verteilung gröberer Partikel war schon im polierten, ungeätzten Zustand deutlich zu erkennen. Besonders auffällig sind grobe Ausscheidungen mit Würfel- oder Quaderform. Im Längsschliff sind zeilenförmig ausgerichtete Ausscheidungen, bzw. Bruchstücke, deutlich, deren Anordnung eine Folge der Vorverformung des Materials ist. Als weitere Merkmale wurden ihre Eigenfärbung im polierten Zustand, die Form, das Aussehen, die Größe, die Häufigkeit, die Verteilung und evtl. Verwachsungen untersucht. Die Beurteilung der Eigenfärbung und der morphologischen Charakteristik der Ausscheidungen sind in Tab. III zusammengestellt. (Auf die Einordnung der Ausscheidungen in verschiedene Typen, die das Ergebnis verschiedener sich ergänzender Untersuchungsmethoden war, wird später näher eingegangen werden.) Die Abb. 10 bis 14 zeigen Beispiele für Ausscheidungen der einzelnen Typen und ihrer Verwachsungen. Die Anwesenheit von δ -Ferrit konnte weder metallographisch noch durch die Anwendung eines Ferritgehaltmessers (mit Meßempfindlichkeit von 0,1 Vol.-%) festgestellt werden.

Die Phasenisolierung von Proben ergab einen Anteil extrahierbarer Ausscheidungen von 0,5 Gew.-% für den Anlieferungszustand und kleinere Mengen für die lösungsgeglühten Zustände. Für alle Glühtemperaturen war die Ausscheidungsmenge ab 30 Min. unabhängig von der Glühdauer. Die Abhängigkeit der Ausscheidungsmenge von der Glühtemperatur für 30 Minuten Glühdauer ist in Tab. IV zusammengestellt,

Tabelle III: Charakteristische Merkmale zur Unterscheidung verschiedener Typen von Primärausscheidungen

Ausscheidungs-Typ	TiN	TiC	Ti ₂ S
Farbe im Hellfeld	gelb, rosa, z.T. mit rosagrau-blauem Rand	hellgrau	rötlich-grau
Form und Aussehen	quadratisch, rechteckig, scharfkantig, umrandet	rundlich, z.T. kantig, umrandet, z.T. gestreckt, oft zerbrochen	kantig, z.T. rundlich, nicht umrandet, z.T. zerbrochen und gestreckt
Verteilung	gleichmäßig	gleichmäßig, z.T. in Zeilen	z.T. in Zeilen
Größe	10-15 µm	3-10 µm	2-5 µm
Häufigkeit	häufig	sehr häufig	vereinzelt
Verwachsungen	mit TiC	mit TiN und Ti ₂ S	mit TiC

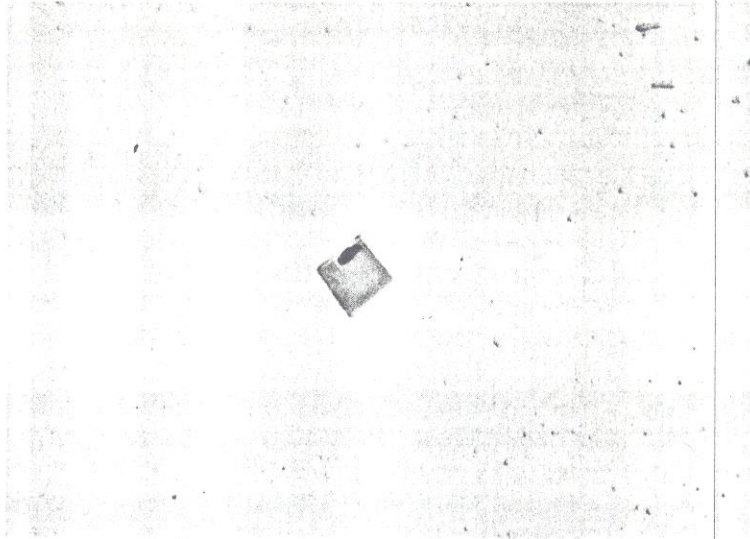


Abb. 10: TiN, ungeätzt, 1000X.

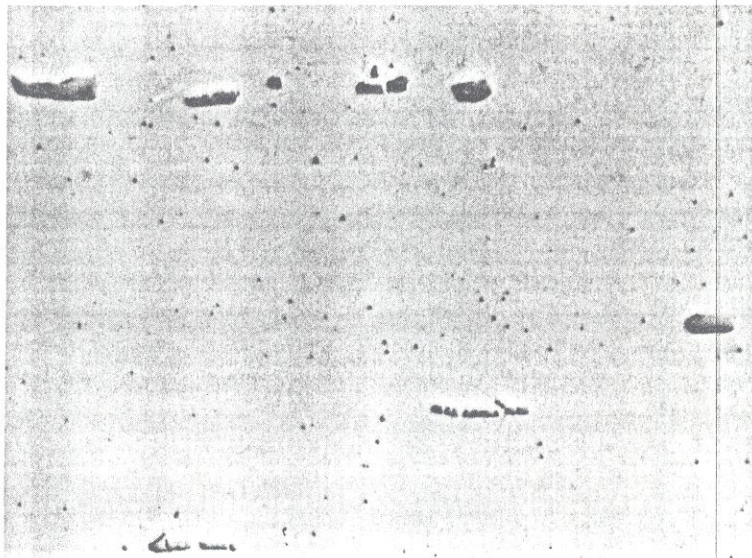


Abb. 11: TiC, ungeätzt, 1000X.

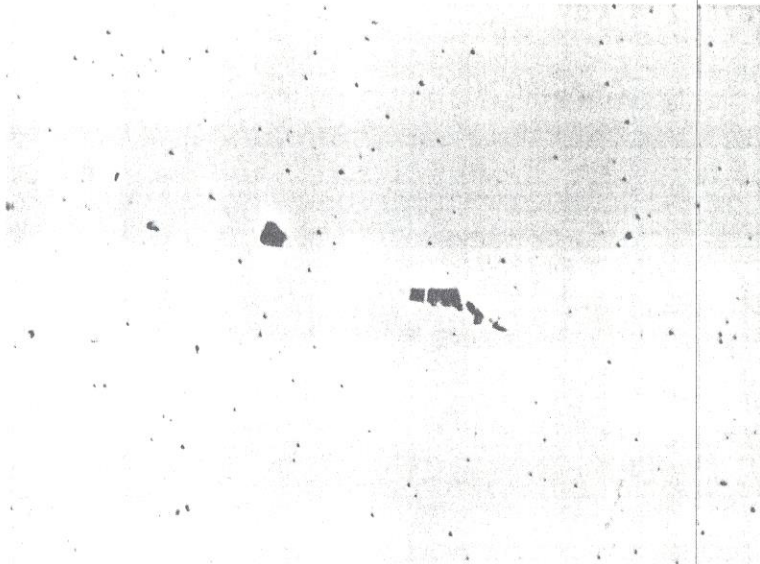


Abb. 12: Ti_2S , ungeätzt, 1000X.

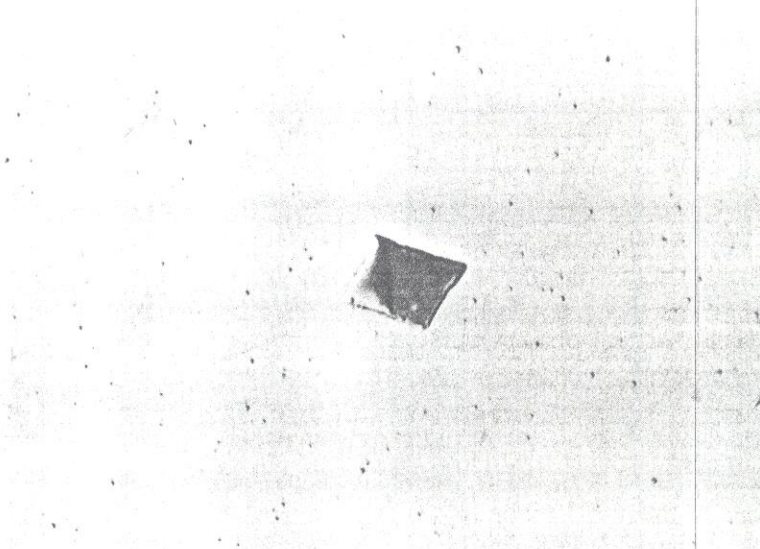


Abb. 13: Verwachsung TiN/TiC , ungeätzt, 1000X.

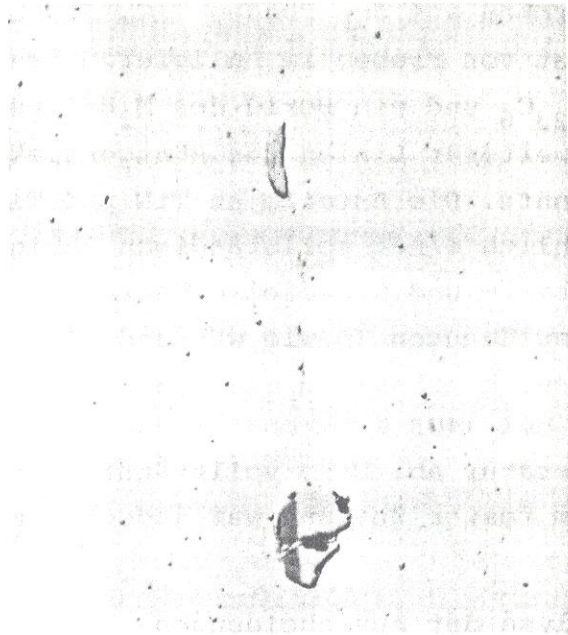


Abb. 14: Verwachsung Ti_2S/TiC , ungeätzt, 1000X.

Tabelle IV: Anteil des Rückstandes in Abhängigkeit von der Glühtemperatur (Glühdauer 30 Min.)

Temperatur (K)	Gesamtrückstand (Gew.-%)	(Ti,Mo)C, ber.* (Gew.-%)
1363	0,460	0,399
1383	0,425	0,365
1403	0,405	0,345
1423	0,382	0,322
1473	0,305	0,245
1523	0,215	0,155
1573	0,114	0,053

*siehe Abschnitt 5.1

Die röntgenographische Analyse ergab, daß die Isolate der lösungsgeglühten Proben aus den Phasen TiC, TiN und Ti₂S bestehen. Das Isolat von Proben im Anlieferzustand enthielt zusätzlich M₂₃C₆ und ein Borid des M₂B-Typs, dem später eine Reihe weiterer Linien des Röntgenspektrums zugeordnet werden konnte. Die Anteile an TiN und Ti₂S entsprechen wahrscheinlich einer vollständigen Abbindung der vorhandenen Stickstoff- und Schwefel-Gehalte und scheinen während der Lösungsglühungen (sowie während der nachfolgenden Auslagerungen) konstant zu bleiben. Der TiC-Anteil wurde auf etwa 85% bei 1403 K geschätzt und nahm mit zunehmender Glühtemperatur ab. Eine vollständige Auflösung des Titankarbid im festen Zustand war jedoch unmöglich.

4.1.3 Strukturanalyse der Ausscheidungen

Die Auflösung des Titankarbid verursachte mit zunehmender Temperatur eine Anreicherung der Isolate an Ti₂S und TiN, so daß dementsprechend mehrere Röntgenbeugungslinien dieser Phase erschienen. Die vorliegenden Beugungslinien und ihre Indizierung sind in Tab. V, VI und VII dargestellt. Für die Y-Phase, über deren Struktur noch Zweifel in der Literatur besteht, wurden außer der hexagonalen die tetragonale und die orthorhombische Struktur geprüft. Die gefundenen Linien dieser Phase konnten nur durch ein hexagonales Gitter indiziert werden. Das Titankarbid wies im Vergleich zu reinem TiC eine Kontraktion der Elementarzelle auf. Die Elementarzellen des Titanitrids und der Y-Phase wiesen ihrerseits Dilatationen auf.

Tabelle V: Netzebenenabstände (d) und Indizierung des Karbids (Ti,Mo)C, kubisch flächenzentriertes Gitter ($O_h^5 - F m\bar{3}m$) $a_0 = 0,43232$ nm

hkl	d, ber. (nm)	d, rönt. gemessen (nm)	Intensität rönt.*
111	0,24960	0,2498	st
200	0,21616	0,2163	sst
220	0,15285	0,15285	st
311	0,13035	0,1304	m
222	0,12480	0,1248	s
400	0,10808	0,1081	ss
331	0,09918	0,0992	ss
420	0,09667	0,0966	m

*geschätzte Intensitäten der Röntgenlinien: ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark

Tabelle VI: Netzebenenabstände (d) und Indizierung des Nitrids $Ti_3(N,C)$, kubisch flächenzentriertes Gitter (O_h^5 -F m3m) $a_0 = 0,42517$ nm

hkl	d, ber. (nm)	d, rönt. gemessen (nm)	Intensität rönt.*
111	0,24547	0,2455	st
200	0,21258	0,2125	sst
220	0,15032	0,1503	st
311	0,12819	0,1282	m
222	0,12274	0,1228	s
400	0,10629	0,1063	ss
311	0,09754	0,0975	ss

*geschätzte Intensitäten der Röntgenlinien: ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark

Tabelle VII: Netzebenenabstände (d) und Indizierung des Carbosulfids $Ti_2(S,C)$, hexagonales Gitter, ($D_{6h}^4 - P6_3/mmc$) $a_0 = 0,32046$ nm, $c_0 = 1,12086$ nm

hkl	d, ber. (nm)	d, rönt. gemessen (nm)	geschätzte Intensität (%)
100	0,27753	0,2777	85
101	0,26939	0,2696	60
103	0,22279	0,2227	100
104	0,19719	0,1972	30
006	0,18681	0,1869	40
105	0,17439	0,1743	15
007 } 110 }	0,16023	0,1602	85
112 } 106 }	0,15497	0,1549	40
114 } 201 }	0,13869	0,1387	30
203	0,13008	neben (Ti,Mo)C-311	
116	0,12162	0,1217	40
213	0,1009	0,1010	70

4.1.4 Elementanalyse der Ausscheidungen

4.1.4.1 Energiedispersive Analyse

Diese Methode erlaubt grundsätzlich nicht den Nachweis leichter Elemente wie z.B. Kohlenstoff und Bor. Folgenden Ausscheidungstypen konnten eindeutige Spektren zugeordnet werden:

- Bei Spektren des TiN konnte nur Titan nachgewiesen werden (Abb. 15). Unterschiedliche Partikel, die bei lichtmikroskopischer Betrachtung unterschiedliche Färbung gezeigt hatten, ergaben identische Spektren.
- In Spektren des TiC (Abb. 16) und des Ti₂S (Abb. 17) war eine Unterscheidung zwischen Molybdän und Schwefel nicht möglich.

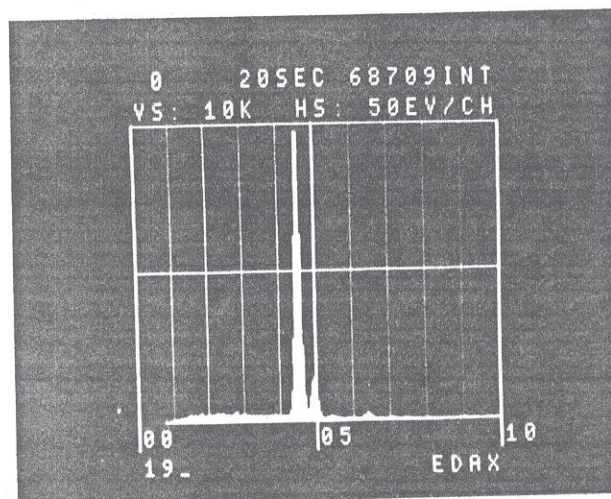


Abb. 15: Energiedispersives Spektrum des TiN:
Ti K α , KB

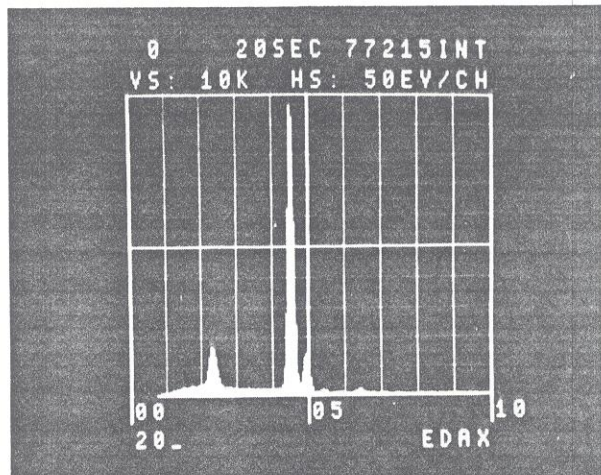


Abb. 16: Energiedispersives Spektrum des TiC:
Mo L α / S K α ; Ti K α , K β

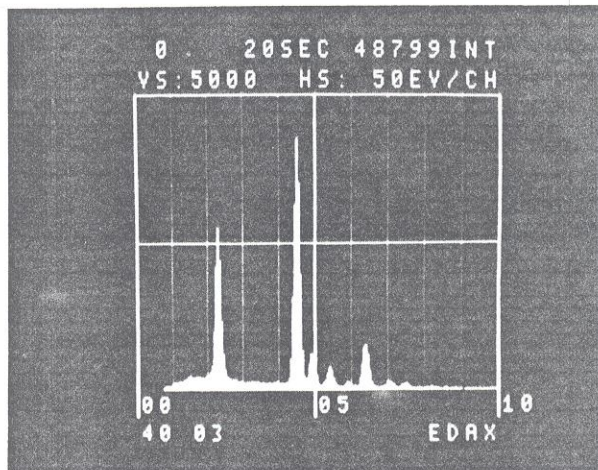


Abb. 17: Energiedispersives Spektrum des Ti₂S:
Mo L α /S K α ; Ti K α ; K β ; Cr K α ; Fe K α .

Unterschiede ergaben sich an verschiedenen Stellen der Ausscheidungen; meist wurden für kleinere Ausscheidungen höhere Matrixanteile gefunden. Das Vorhandensein der Elemente Fe, Cr und Ni als Bestandteile der Ausscheidungen war auszuschließen, da die Peakhöhen-Verhältnisse für Fe, Cr und Ni stets der Matrix entsprachen und z.B. keine Cr-Anreicherung in den Ausscheidungen allein nachweisbar war. Durch die Anwendung von reinen Ti und Mo als Standards konnte das $(\text{Ti}/\text{Mo})_{\text{At.}}$ -Verhältnis bestimmt werden. (Hier wurde, wie die wellenlängendispersive Analyse später zeigte, angenommen, daß Molybdän statt Schwefel in TiC anwesend war). Dies ergab (mit Untergrund-Korrekturen) einen Wert von 11,49, was der Formel $(\text{Ti}_{0,92}\text{Mo}_{0,08})\text{C}$ (für $\text{C} = 1$ und $\text{Ti} + \text{Mo} = 1$) entspricht.

4.1.4.2 Wellenlängendispersive Analyse (Mikrosonde)

Durch die Anwendung dieses Verfahrens konnten einige Unklarheiten der REM-Untersuchung aufgeklärt und eine Erweiterung der Elementanalyse vorgenommen werden. Dieses Verfahren erlaubte es, zwischen schwefel- und molybdänhaltigen Ausscheidungen zu unterscheiden. In der Y-Phase wurde Schwefel und kein Molybdän festgestellt. Die Anwesenheit von Molybdän und Kohlenstoff in TiC konnte auch bestätigt werden. Außerdem wurden kleinere Mengen von Kohlenstoff im TiN und im Ti_2S nachgewiesen. Durch die beiden Untersuchungsmethoden konnten die Näherungsformeln $(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}$, $\text{Ti}(\text{N},\text{C})$ und $\text{Ti}_2(\text{S},\text{C})$ für die analysierten Phasen bestimmt werden.

4.1.4.3 Chemische Analyse der Rückstände

Die Rückstände der lösungsgeglühten Proben enthielten nur Ti, Mo, S, C und N. Die bestimmten Kohlenstoffgehalte waren möglicherweise wegen Kontamination der Rückstände

durch Abrieb des Kunststoff-Membranfilters zu hoch. Die chemische Analyse der Rückstände zusammen mit den Isolatmengen ermöglichten die folgenden Aussagen: Praktisch der gesamte N- und S-Gehalt des Stahls war im Isolat und somit in Ausscheidungen gebunden. Nach dem Abzug des für die vollständige Bindung von S und N erforderlichen Titans ergab sich ein $(\text{Ti}/\text{Mo})_{\text{At.}}$ -Verhältnis im Isolat von 9,26, was der Formel $(\text{Ti}_{0,90}\text{Mo}_{0,10})\text{C}$ entspricht. Die Tab. VIII faßt die durch die drei Methoden bestimmten (Ti/Mo) -Verhältnisse zusammen.

Tabelle VIII: Ti/Mo-Atomverhältnis des $(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}$ im Vergleich verschiedener Analysenmethoden

Methode der Ausscheidungs-Analyse	(Ti/Mo) -At.-Verhältnis	ermittelte Formel (C=1, Ti+Mo=1)
chemische Analyse der Rückstände	9,26	$(\text{Ti}_{0,90}\text{Mo}_{0,10})\text{C}$
energiedispersive Analyse (ohne Korrekturen)	11,49	$(\text{Ti}_{0,92}\text{Mo}_{0,08})\text{C}$
Mikrosonde (ohne Korrekturen)	11,76	$(\text{Ti}_{0,92}\text{Mo}_{0,08})\text{C}$
Mikrosonde (mit Korrekturen: Fluoreszenz und Absorption)	10,99	$(\text{Ti}_{0,92}\text{Mo}_{0,08})\text{C}$

4.1.5 Auswahl einer Lösungsglühbehandlung für die Bestimmung der ZTA-Diagramme

Die Experimente haben gezeigt, daß eine vollständige Auflösung des Titankarbids im festen Zustand nicht möglich ist, und daß eine im Interesse eines hohen Auflösungsgrades sehr hohe Lösungsglühtemperatur zu Grobkornbildung führt. Als ein guter Kompromiß zwischen partieller Auflösung des (Ti,Mo)C und der in der Praxis gefundenen Korngröße wurde die Lösungsglühbehandlung 1403 K-30 Minuten ausgewählt. Eine Erhöhung dieser Temperatur führt zu größeren Körnern. Längere Glühzeiten bei 1403 K sind für die Erlangung des Gleichgewichtes nicht nötig (für alle Glühtemperaturen waren die Ausscheidungsmengen ab 30 min. unabhängig von der Glühdauer) und führen zu Sekundärrekristallisation. Die Boranreicherung an Korngrenzen, welche die Proben im Anlieferungszustand aufgewiesen haben, war im ausgewählten homogenisierten Zustand abgebaut. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit dem Befund von SEN /112/, daß in austenitischen Stählen das Bor oberhalb 1300 K nur bei langsamer Abkühlung an den Korngrenzen in atomarer Form segregiert, während es nach Abschrecken (z.B. in Wasser oder in Öl) gleichmäßig im ganzen Korn verteilt vorliegt.

4.2 Die Bestimmung des ZTA-Diagramms und die Untersuchung des Ausscheidungsverhaltens zwischen 873 und 1333 K für den lösungsgeglühten Ausgangszustand

Für die Bestimmung des ZTA-Diagramms und für die Untersuchung des Ausscheidungsverhaltens wurden Proben der Charge B nach der Lösungsglühbehandlung 25% kv + 1403 K-30 min. zwischen 873 und 1333 K von 2 min. bis 3000 Std. (Serie LT) ausgelagert. Die Bestimmung der ZTA-Diagramme erfolgte hauptsächlich nach Röntgenbeugungsanalysen der Rückstände.

Die Ergebnisse dieser Methode wurden mit denen der Durchstrahlungselektronenmikroskopie (TEM) überprüft bzw. verglichen. Für die Untersuchung der Ausscheidungsverteilungen und der morphologischen Merkmale der Ausscheidungen wurden TEM, lichtoptische Metallographie und in kleinerem Ausmaße Rasterelektronenmikroskopie (REM) verwendet. Der lösungsgeglühte Zustand wurde in Abschnitt 4.1 behandelt und wies hauptsächlich $(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}$ und in geringeren Mengen $\text{Ti}(\text{N},\text{C})$ und $\text{Ti}_2(\text{S},\text{C})$ auf. Die Abb. 18 und 19 zeigen ausscheidungsfreie Gitterfehler in der vollaustenitischen Matrix nach der Lösungsglühbehandlung.

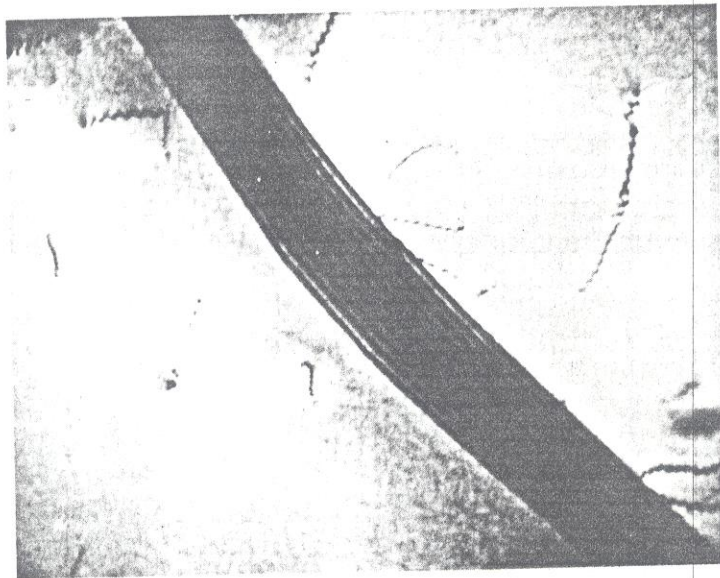


Abb. 18: TEM-Aufnahme der lösungsgeglühten Probe mit ausscheidungsfreier Korngrenze, 30000X.

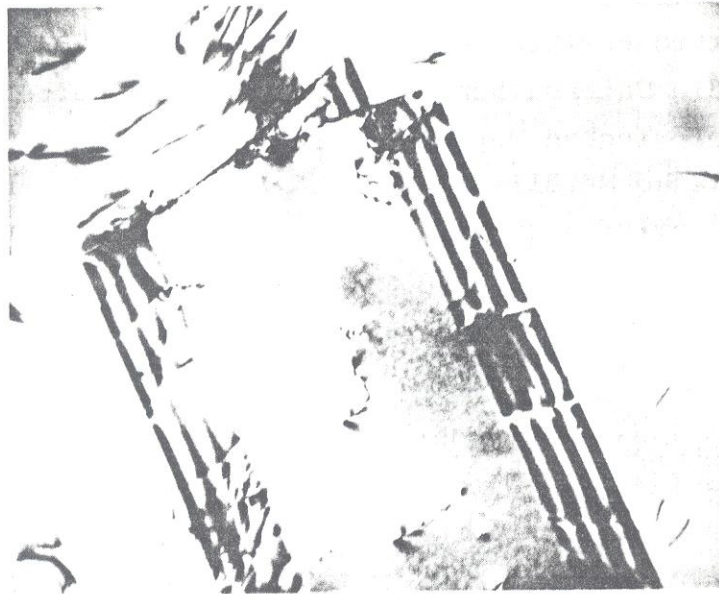


Abb. 19: TEM-Aufnahme der lösungsgeglühten Probe mit ausscheidungsfreien Zwillingsgrenzen, 20000X.

4.2.1 Die Bestimmung des ZTA-Diagramms

Als Sekundärausscheidungen wurden $(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}$, M_{23}C_6 und M_2B identifiziert. Da $(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}$ Hauptbestandteil der Primärausscheidungen ist, wäre der sichere Nachweis des Beginns der Sekundärausscheidung dieser Phase durch Röntgenbeugungsanalyse der Rückstände an sich nicht möglich. Die Röntgenuntersuchung ergab aber für den unverformten Zustand und höhere Auslagerungstemperaturen einseitige Verbreiterung der $(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}$ -Linien, im Sinn einer verminderten Gitterkonstante, verglichen mit dem Primärkarbid. Die TEM-Untersuchung zeigte dann, daß die Verbreiterung der $(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}$ -Linien verknüpft ist mit der Anwesenheit der feinen Sekundär- $(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}$ -Ausscheidungen. Die Abhängigkeit der Gesamtausscheidungsmenge von der Glühdauer bei 873, 973, 1073 und 1173 K und das zugehörige ZTA-Diagramm sind in Abb. 20 und 21 dargestellt. Die metastabile Phase M_{23}C_6 war bei niedrigeren Temperaturen offenbar kinetisch begünstigt gegenüber

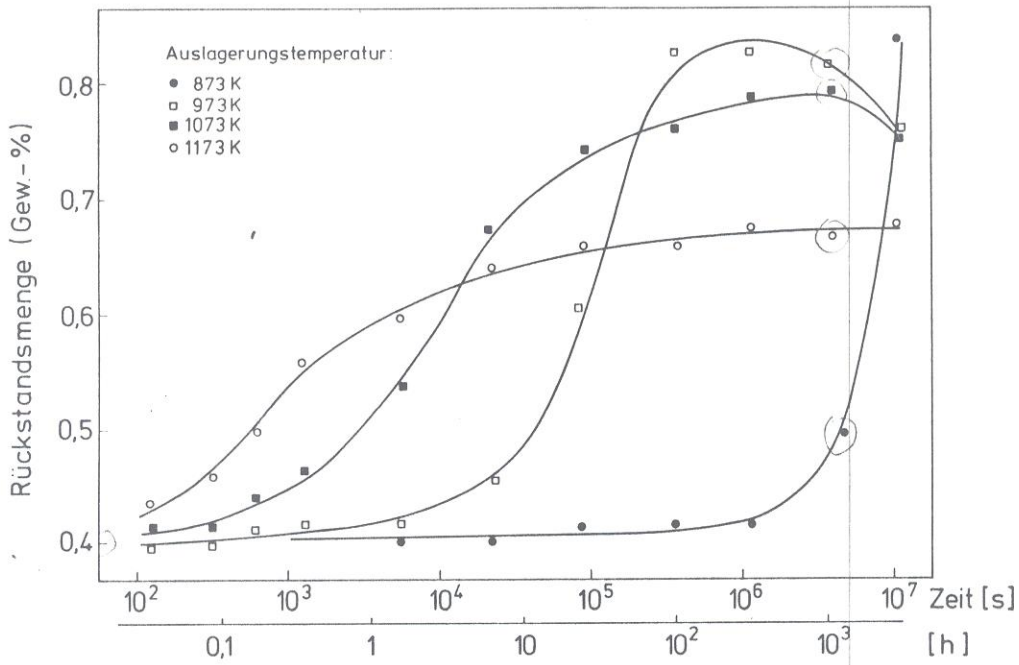


Abb. 20: Abhängigkeit der Gesamtausscheidungsmenge von der Auslagerungszeit für die lösungsgeglühten Proben (25% kv + 1403 K-30 min.) (Charge B).

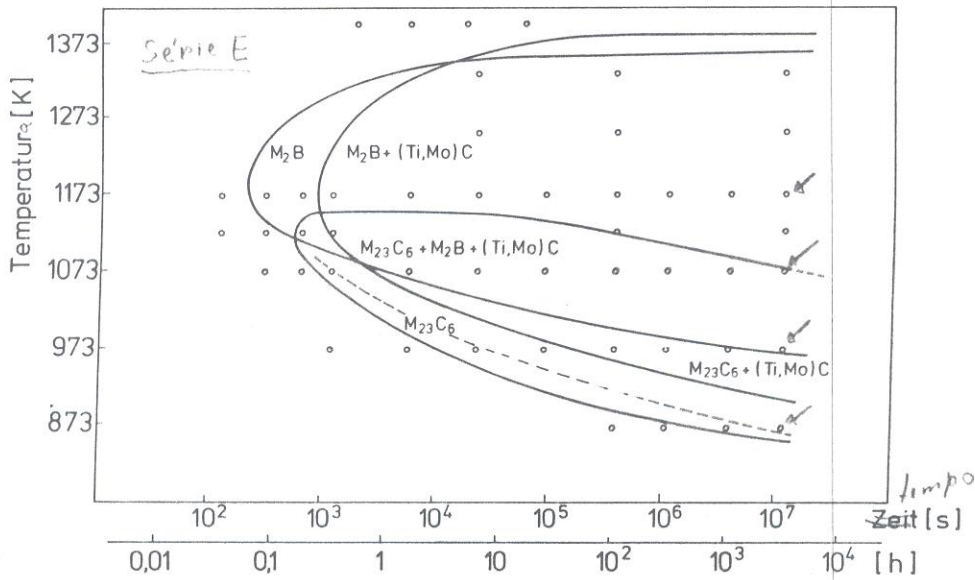


Abb. 21: Zeit-Temperatur-Ausscheidungsdiagramm für die lösungsgeglühten Proben (25% kv + 1403 K-30 min.) des Stahles 1.4970 (Charge B).

der konkurrierenden thermodynamisch stabileren (Ti,Mo)C-Ausscheidung. Ihr Anteil nahm bei 873 K bis 3000 Std. noch zu, bei 973, 1073 und 1123 K wurde ein Maximum durchlaufen. Bei 1123 K wurde diese Phase noch gebildet, bei 1173 K nicht mehr; nach 100 Std. bei 1123 K war sie vollständig wieder aufgelöst. Im ganzen Temperaturbereich, wo sie sich bildet, trat sie früher als (Ti,Mo)C auf. Die Grenze der Boridphase verläuft ähnlich wie die der (Ti,Mo)C-Sekundärausscheidung. Das Auftreten des $M_{23}C_6$ war im Vergleich zum Borid und zum Titankarbid nach niedrigeren Temperaturen hin verschoben. Die Menge des Borids und des Titankarbids nahm bis 3000 Std. stetig zu. Weder chrom- noch titanreiche intermetallische Phasen wurden gefunden. Die Abb. 22 bis 25 illustrieren die Gefüge bei 873, 973, 1073 und 1173 K nach 1000 Stunden Auslagerungszeit. Bei 873 K war nur $M_{23}C_6$ an Korngrenzen als Sekundärausscheidung zu sehen. Bemerkenswert war die Abwesenheit von $M_{23}C_6$ an Zwillingsgrenzen. Bei 973 K waren zusätzlich (Ti,Mo)C-Sekundärausscheidungen und in geringerer Menge M_2B anwesend. (Ti,Mo)C wurde an Versetzungen, an inkohärenten Zwillingsgrenzen und an Korngrenzen nachgewiesen. Bei 1073 K war das Bild im Korninnern wie bei 973 K. An Korngrenzen waren schon gröbere M_2B -Ausscheidungen erkennbar. Bei 1173 K waren die Korngrenzen mit gröberen M_2B - und feineren (Ti,Mo)C-Ausscheidungen belegt. Im folgenden wird über das Auftreten jeder Phase und ihr Ausscheidungsverhalten berichtet.

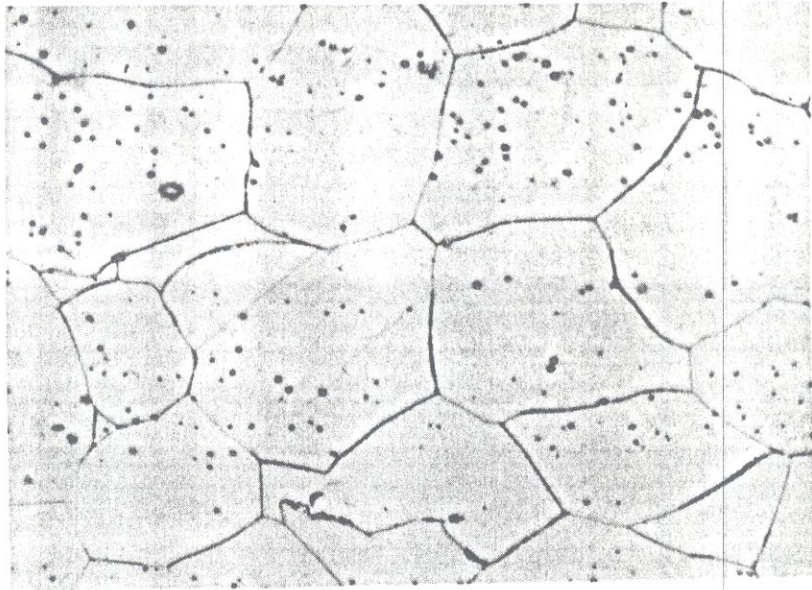


Abb. 22: Gefüge nach 873 K-1000 Std, V2A-Beize, 1000X



Abb. 23: Gefüge nach 973 K-1000 Std., V2A-Beize, 1000X



Abb. 24: Gefüge nach 1073 K-1000 Std., V2A-Beize, 1000X



Abb. 25: Gefüge nach 1173 K-1000 Std., V2A-Beize, 1000X

4.2.2 $M_{23}C_6$ -Phase

Nach den Auslagerungen zwischen 873 und 1123 K wurde die $M_{23}C_6$ -Phase nachgewiesen. Auftreten sowie Wiederauflösung waren von der Temperatur stark abhängig. Bei 873 K trat sie erst nach 1000 Std. und bei 1123 K schon nach 10 min. auf. Die Wiederauflösung hatte nach 873 K - 3000 Std. noch nicht begonnen. Bei 973 K - 3000 Std. war sie fortgeschritten und bei 1073 K fast beendet. Bei 1123 K war die Wiederauflösung des $M_{23}C_6$ nach 100 Std. vollständig. Während ihrer Wiederauflösung war die $M_{23}C_6$ -Phase immer in Gesellschaft mit (Ti,Mo)C und in geringerem Ausmaße mit M_2B an Korngrenzen; die Abb. 26 zeigt ein Beispiel dafür. Als Ausscheidungsstelle dieser Phase wurden im nicht vorverformten Material nur die Korngrenzen nachgewiesen. Andere günstige Keimbildungsstellen, wie inkohärente Zwillingsgrenzen, waren selbst bei günstigeren Kombinationen von Auslagerungstemperatur und -zeit (z.B. 873 K-3000 Std.) frei von $M_{23}C_6$ (siehe Abb. 27). Als morphologisches Merkmal war ihr bevorzugtes Wachstum in einem Korn (siehe Abb. 28) bemerkenswert. Die einzelnen Ausscheidungen an Korngrenzen waren immer kleiner als 1 μ m. Dies erschwerte die Bestimmung der Zusammensetzung dieser Phase durch energie- und wellenlängendispersive Analyse. Eine Anreicherung an Chrom und an Molybdän, im Vergleich zu der Matrix, wurde nachgewiesen. Eine Bestimmung der Zusammensetzung dieses Karbids erlaubt die chemische Analyse des Rückstands ausgewählter Proben. Die chemische Analyse der Primärausscheidungen ergab sehr wenig Chrom und Eisen, so daß diese Elemente quantitativ dem M_2B und dem $M_{23}C_6$ zugeordnet werden können. Für die Proben nach Glühung bei 873 K, unterhalb des Existenzbereichs von M_2B , kann daher der gesamte Cr- und Fe-Gehalt des Isolats dem Karbid zugeordnet werden. Durch die Kenntnis des Mo-Gehalts des Primär- (Ti,Mo)C und dessen Gewichtsanteil

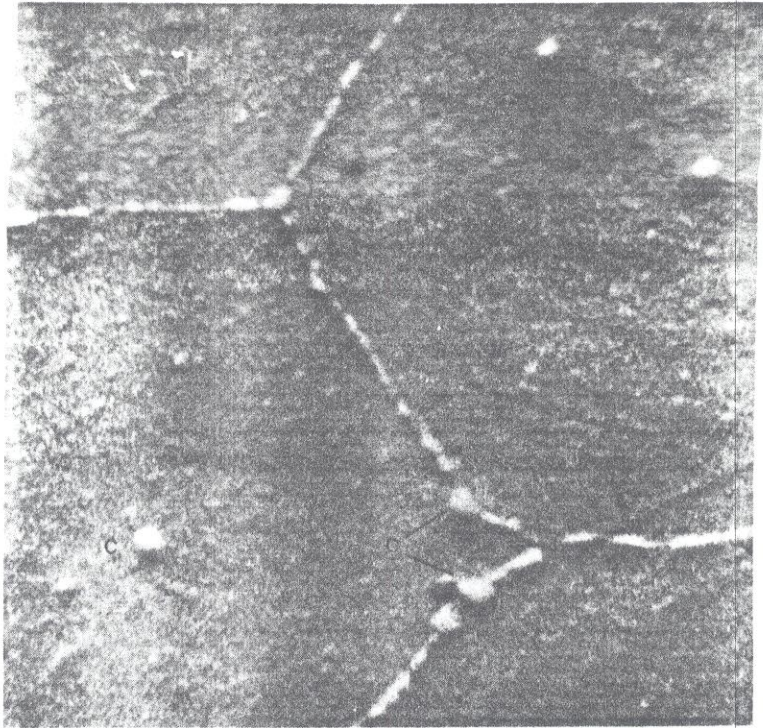


Abb. 26: REM-Aufnahme nach 973 K-1000 Std.; mit (Ti,Mo)C-Ausscheidungen (c) im Korninnern und an Korngrenzen und mit $M_{23}C_6$ -Ausscheidungen an Korngrenzen, 5000X



Abb. 27: TEM-Aufnahme nach 873 K-3000 Std.; mit $M_{23}C_6$ -belegten Korngrenzen, 12000X



Abb. 28: TEM-Aufnahme nach 873 K-1000 Std.; $M_{23}C_6$ an Korngrenzen, 60000X.

(hier wurde 85% angenommen) wurde der Überschuss von Molybdän bei 873 K dem $M_{23}C_6$ zugeordnet. Die Zusammensetzung dieser Phase nach 3000 Stunden bei 873 K konnte durch die Formel $(Cr_{13} Fe_7 Mo_2 Ni_1)C_6$ repräsentiert werden. Die Indizierung dieses Karbids nach demselben Auslagerungszustand ist in Tab. IX zu finden. Der Gitterparameter dieser Phase nahm mit der Glühdauer und mit der Auslagerungstemperatur zu. Eine dementsprechende Variation der Zusammensetzung konnte wegen der obigen Analyseschwierigkeiten nicht bestimmt werden.

4.2.3 Sekundär - (Ti,Mo)C - Phase

In dieser Serie von Proben wurde das Sekundärtitankarbid zwischen 973 und 1333 K nachgewiesen. Sein Existenzbereich ist im Vergleich zu $M_{23}C_6$ zu höheren Temperaturen hin ver-

Tabelle IX: Netzebenenabstände und Indizierung des Karbids
 $M_{23}C_6$, kubisch flächenzentriertes Gitter
 $(O_h^5 - F m3m) a_0 = 1,0645 \text{ nm}$

hkl	d, ber. (nm)	d, rönt. gemessen (nm)	Intensität (%)
400	0,26612	0,2656	20
420	0,23802	0,2381	75
422	0,21729	0,2174	55
333 } 511 }	0,20486	0,20485	100
440	0,18817	0,1882	80
531	0,17993	0,17995	85
442 } 600 }	0,17741	0,1775	30
620	0,16831	0,1685	20
533	0,16233	0,1621	10
800	0,13306	0,1331	10
820 } 644 }	0,12909	0,1291	5
660 } 822 }	0,12545	0,12545	40
555 } 751 }	0,12292	0,1229	50
840	0,11901	0,1190	20
753 } 911 }	0,11684	0,1168	30
844	0,10864	0,1086	30
755 } 771 }	0,10698	0,1070	20

schoben. Die (Ti,Mo)C-Ausscheidungsgrenze, die in Abb. 21 dargestellt ist, repräsentiert die eindeutig bestimmte Grenze dieser Phase. Spuren von kohärenten Teilchen an Versetzung wurden aber nach kürzeren Auslagerungszeiten und niedrigeren Temperaturen festgestellt (siehe Abb. 29). Dieser "Kaffeebohnenkontrast", der charakteristisch für kohärente Teilchen ist, sowie die charakteristische Verteilung des Titankarbids an Versetzungen weisen darauf hin, daß diese Spuren zu (Ti,Mo)C-Sekundärausscheidungen gehörten. Eine eindeutige Identifizierung dieser feinsten Teilchen durch Elektronenbeugungsanalyse ist prinzipiell nicht möglich. Die gestrichelte Phasengrenze in Abb. 21 stellt das Auftreten dieser Spuren dar. Als Keimbildungsstellen für diese Phase haben Versetzungen (siehe Abb. 30), aber auch Korngrenzen und inkohärente Zwillingsgrenzen (siehe Abb. 31) beigetragen. Bei niedrigeren Temperaturen, wo die Bildung

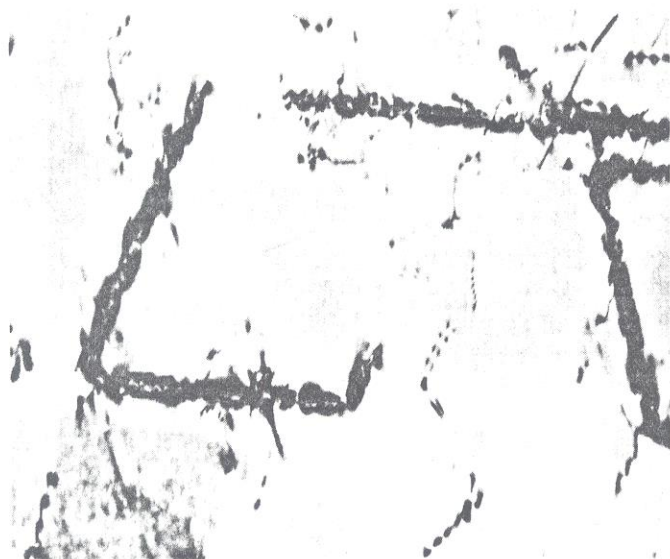
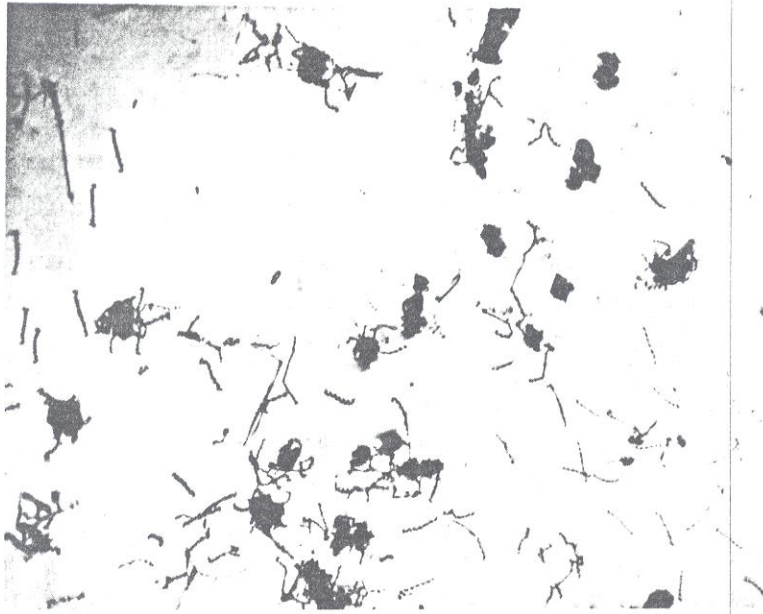
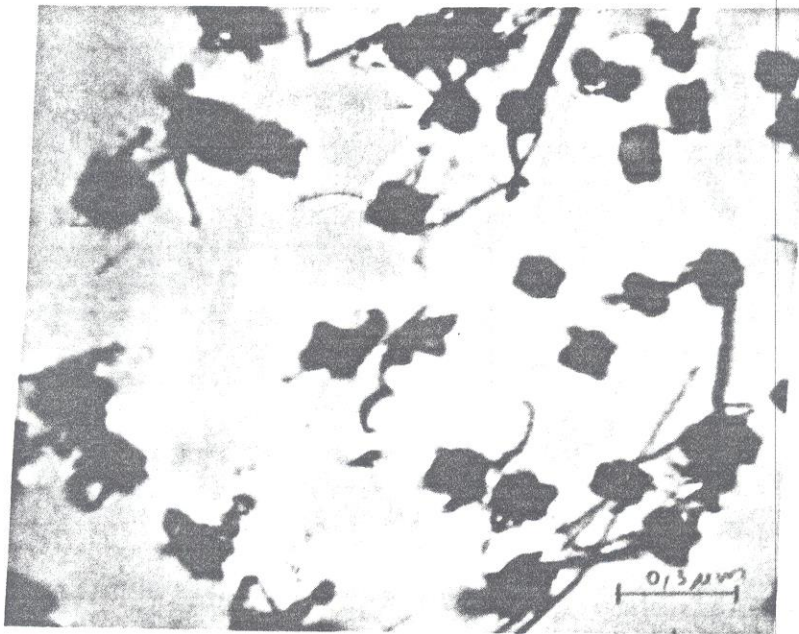


Abb. 29: TEM-Aufnahme nach 873 K-3000 Std.; "Kaffeebohnenkontrast" von kohärenten Ausscheidungen an Versetzungen, 75000X.

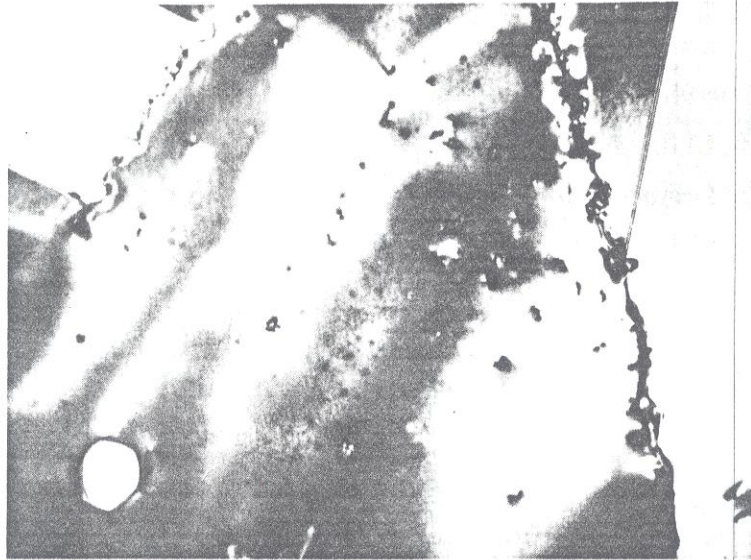


a) 973 K-3000 Std.; 25500X

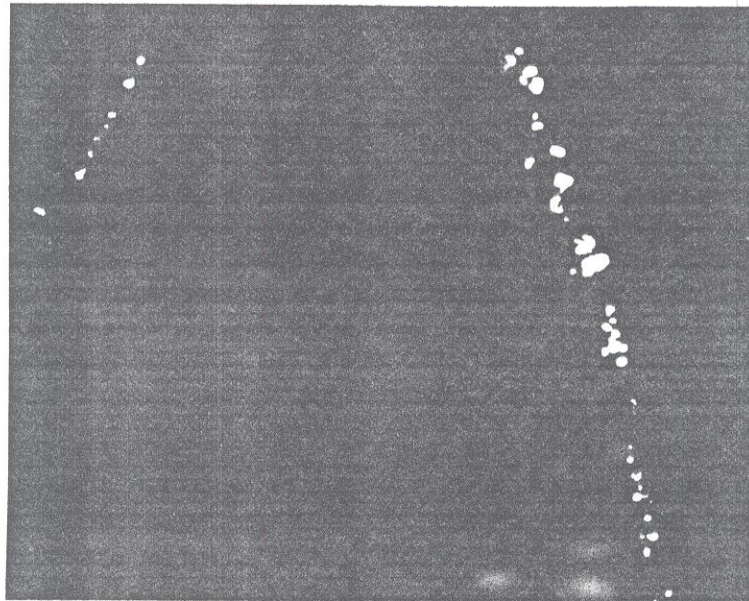


b) 1173 K-24 Std.; 45000X

Abb. 30: TEM-Aufnahmen mit Sekundär-(Ti,Mo)C an Versetzungen



a) Hellfeld



b) Dunkelfeld

Abb. 31: TEM-Aufnahme nach 973 K-3000 Std.; mit Sekundär-(Ti,Mo)C an Korngrenzen, an inkohärenten Zwillingsgrenzen und im Korninnern, 30 000X.

von $M_{23}C_6$ bevorzugt war, bildeten sich die Titankarbid-Ausscheidungen zuerst im Korninnern später aber auch an Korngrenzen. Oberhalb des Existenzbereichs des $M_{23}C_6$ konnte wegen der schnellen Ausscheidung des Titankarbid keine eindeutige Bestimmung seiner Ausscheidungssequenz an verschiedenen Ausscheidungsstellen gemacht werden. Dieses Karbid zeigte einen bemerkenswerten Ostwald-Reifungs-Widerstand. Bis 3000 Stunden bei 1173 K waren die Teilchen kleiner als ca. 100 nm, was die energie- und die wellenlängendispersive Analyse erschwert hat. Trotzdem konnte die Anwesenheit von Molybdän in den feinen Ausscheidungen nachgewiesen werden. Die Sekundärausscheidungen zeigten eine Anreicherung von Molybdän im Vergleich zu den Primär-(Ti,Mo)C. Die Elektronenbeugungsanalyse zeigte, daß die Ausscheidungen an Versetzungen kohärent mit der Matrix waren. Selbst nach längerem Glühen verloren die Ausscheidungen diese Kohärenz nicht. Die Gitterkonstante dieser Phase konnte wegen der Verbreiterung der Linien nur ungenau bestimmt werden. Sie war kleiner als die Gitterkonstante des Primär-(Ti,Mo)C, aber größer als die Gitterkonstante des Ti(N,C).

4.2.4 M_2B -Phase

Das Isolat von Proben im Anlieferzustand enthielt nach dem Ergebnis der Röntgenfeinstrukturanalyse die Primärausscheidungen (Ti,Mo)C, Ti(N,C) und $Ti_2(S,C)$, sowie das $M_{23}C_6$ -Karbid und ein Borid des M_2B -Typs, dem eine Reihe weiterer Linien des Röntgenspektrums später zugeordnet werden konnte. Der Rückstand von lösungsgeglühten Proben enthielt nur die drei erstgenannten Ausscheidungen. Die unterschiedliche Borverteilung in den beiden Behandlungszuständen wurde in Abb. 8 und 9, Aufnahmen von Detektorfolien nach α -Autoradiographie, deutlich; im Gegensatz zum Anlieferungszustand (Abb. 8) war die Borverteilung nach der Lösungsglühung bei 1403 K gleichmäßig (Abb. 9). In den Röntgenspektren der

Isolate von Proben nach Auslagerungen zwischen 973 und 1333 K wurde eine Reihe von Linien registriert, die in Tab. X zusammengestellt sind. Ihre Anzahl und Intensität nahmen mit steigender Temperatur bis 1173 K und längerer Glühzeit zu. Diese Linien konnten einer Phase mit orthorhombischer Struktur zugeordnet werden. Der Existenzbereich der Boridphase war ähnlich dem von Sekundär-(Ti,Mo)C und gegenüber dem von $M_{23}C_6$ zu höheren Temperaturen hin verschoben. Durch die energiedispersive und die wellenlängendispersive Röntgenanalyse einiger Borid-Partikel wurde nachgewiesen, daß das Borid nur die metallischen Elemente Chrom und Eisen enthielt. Abb. 32 zeigt ein typisches Energiespektrum des Borids. Aus dem Intensitätsverhältnis der $K\alpha$ -Linien wurde für beide Analysenmethoden das Atomverhältnis der beteiligten Metalle abgeschätzt (Tab. XI). Eine davon unabhängige Bestimmung dieses Verhältnisses, sowie die Ermittlung des Borgehaltes im Borid, erlaubte die chemische Elementanalyse des Rückstands ausgewählter Proben. Im Isolat von Proben, die $M_{23}C_6$ aber kein M_2B enthielten (z.B. nach 3000 Std. bei 873 K) wurde sehr wenig Bor nachgewiesen. Es ist daher plausibel, daß das in anderen Isolaten enthaltene Bor praktisch quantitativ dem Borid zuzuschreiben ist. Andererseits ergab die chemische Analyse der Primärausscheidungen sehr wenig Chrom und Eisen, so daß diese Elemente quantitativ dem $M_{23}C_6$ und dem $(Cr,Fe)_2B$ zugeordnet werden können. Für die Proben nach Glühungen bei 1173 K, oberhalb des Existenzbereichs von $M_{23}C_6$ kann daher der gesamte Cr- und Fe-Gehalt des Isolats dem Borid zugeordnet werden. Insgesamt ergibt sich aus der chemischen Elementanalyse der Isolate die formelmäßige Zusammensetzung $(Cr_{1,65}Fe_{0,35})B_{0,96}$ für das Borid.

Tabelle X: Netzebenenabstände und Indizierung des Borids

(Cr, Fe)₂B, orthorhombisches Gitter

$a_0 = 1,4583 \text{ nm}$, $b_0 = 0,7379 \text{ nm}$, $c_0 = 0,4245 \text{ nm}$

hkl	d, ber. (nm)	d, rönt. gemessen (nm)	Intensität (%)
400	0,3646	0,3665	30
511	0,2286	0,2294	20
131	0,2106	0,2105	70
202	0,2038	0,2038	85
331	0,19495	0,1951	20
022	0,1840	0,1836	10
800	0,1823	0,1820	20
440	0,1646	0,1644	100
422	0,1642		
442	0,1258	neben (Ti,Mo) C -	311
551	0,1258	0,1258	40
133	0,1222	0,1222	60

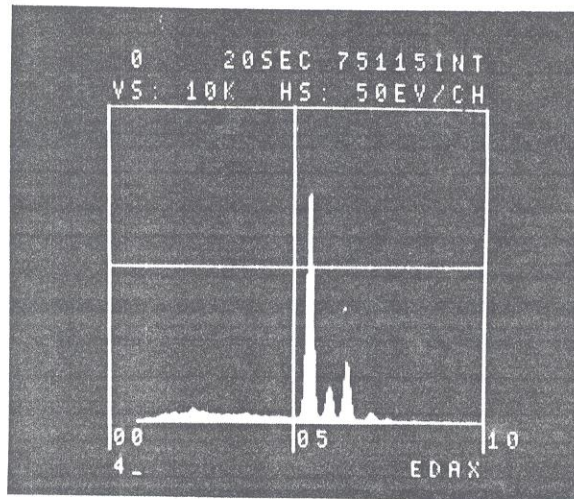


Abb. 32: Energiedispersives Spektrum des $(Cr,Fe)_2B$:
Cr $K\alpha$, $k\beta$; Fe $K\alpha$, $K\beta$.

Tabelle XI: Fe/Cr-Atomverhältnis des $(Cr,Fe)_2B$ im
Vergleich verschiedener Analysemethoden

Methode der Ausscheidungs- Analyse	(Fe/Cr)-At.- Verhältnis
chemische Analyse der Rückstände	0,21
energiedispersive Analyse	0,316
Wellenlängendispersive Analyse	0,285

Die $(Cr,Fe)_2B$ -Phase scheidet sich meist an den Korngrenzen aus (siehe Abb. 33), bevorzugt an den Korngrenztripeln (siehe Abb. 34). Im Korn bildet sich das Borid hauptsächlich an der inkohärenten Grenzfläche zwischen Matrix und Primär- $(Ti,Mo)C$ (siehe Abb. 35). Im Verlauf einer Ausscheidungs-glühung bei 1173 K wächst die mittlere Teilchengröße von ca. 0,5 μm bei 24 Std. auf ca. 5 μm nach 3000 Std. Borid-Partikel sind in diesem Stahl bereits lichtmikroskopisch einfach zu erkennen. Im polierten noch ungeätzten Querschliff erscheinen die Primärausscheidungen $(Ti,Mo)C$ und $Ti(N,C)$ dunkelumrandet, da sie aufgrund ihrer hohen Härte ein Polierrelief verursachen; die weniger harten $(Cr,Fe)_2B$ - und $Ti_2(S,C)$ -Ausscheidungen zeigen dieses Relief nicht. Eine Unterscheidung der beiden letzteren Phasen ist durch ihre Färbung, Form und Verteilung möglich; während $Ti_2(S,C)$ rötlichgrau gefärbt, nur teilweise rundlich, meist kantig, z.T. zerbrochen und in zeilenförmigen Gruppen auftritt, ist $(Cr,Fe)_2B$ hellgrau getönt, rundlich, massiv und einzeln verteilt (siehe Abb. 36). Nach einer Ätzung z.B. mit V2A-Beize oder Oxalsäure ist die Unterscheidung des dann ebenfalls umrandeten Borids von dem sehr häufig auftretenden Primärkarbid $(Ti,Mo)C$, das auch grau gefärbt ist, sehr schwierig.

4.2.5 Änderungen der Gitterkonstante der Matrix

Die Gitterkonstanten ausgewählter Proben wurden nach elektrolytischem Polieren mit einem Goniometer (mit monochromatischer $Cu - K\alpha_1$ - Strahlung und durch reinstes Silizium geeicht) bestimmt. Dadurch wäre die Möglichkeit einer Verfolgung des Ausscheidens durch die Änderungen der Gitterkonstante der Matrix gegeben. Die Tabelle XII stellt diese Ergebnisse dar. Obwohl meßbare Verminderungen der Gitterkonstante der ausgelagerten Proben im Vergleich zu der lö- sungsgeglühten Probe festgestellt wurden, war diese Varia-

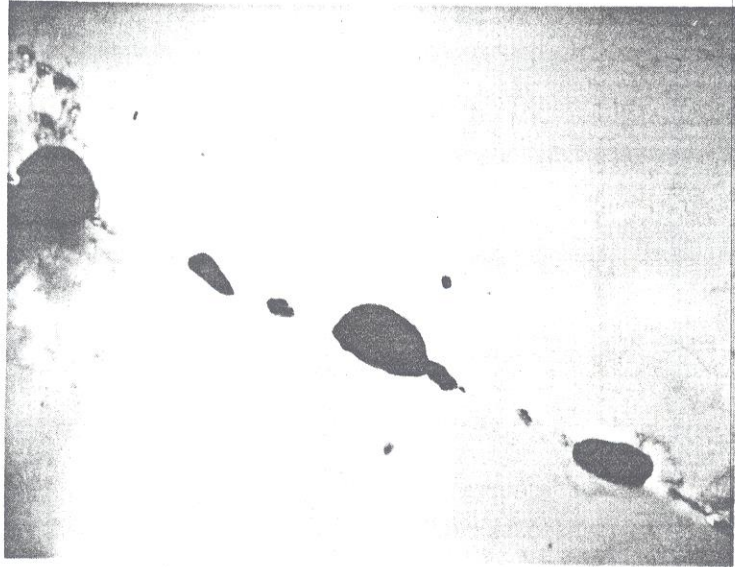


Abb. 33: TEM-Aufnahme nach 1173 K-24 Std.; mit $(Cr,Fe)_2B$ an Korngrenzen 18000X.

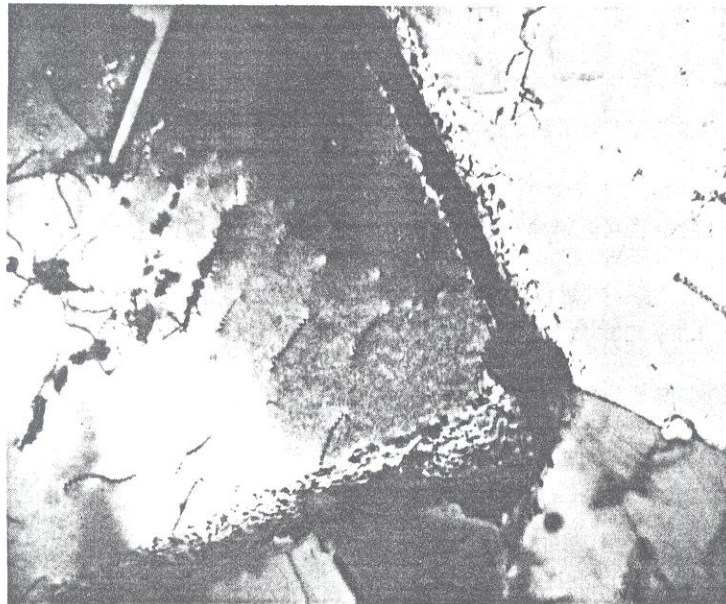
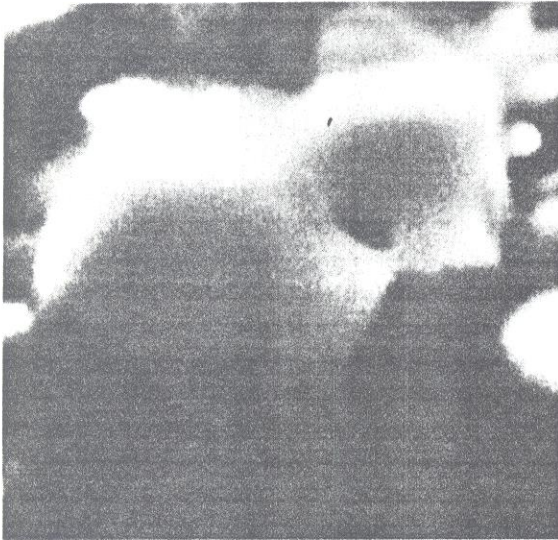
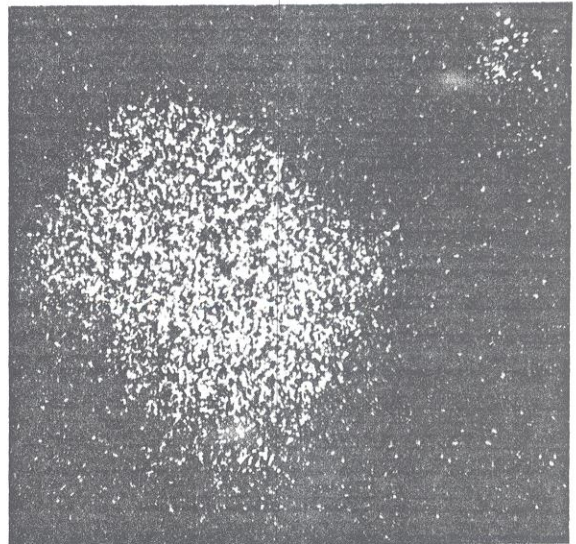


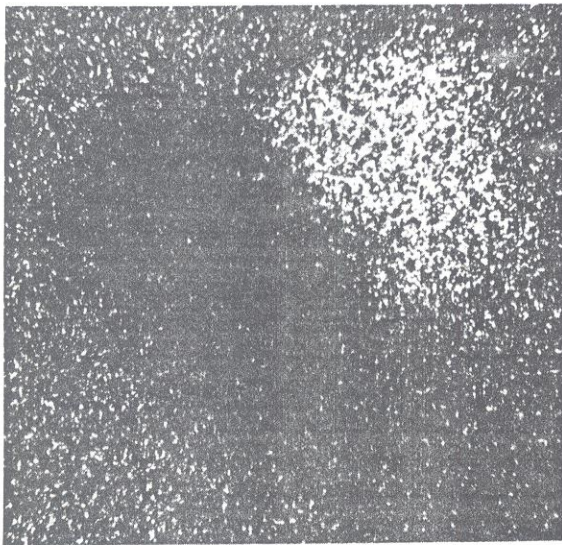
Abb. 34: TEM-Aufnahme nach 973 K-3000 Std.; mit Sekundär- $(Ti,Mo)C$ an Korngrenzen und im Korninnern und mit $(Cr,Fe)_2B$ an Korngrenztripeln, 16000X.



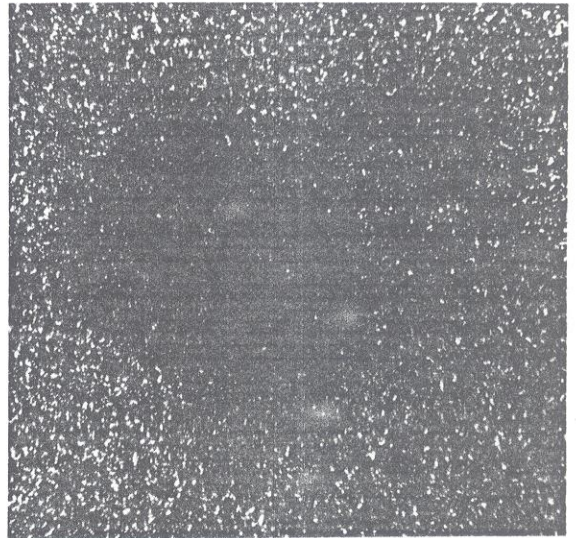
a) Elektronenbild



b) Elementverteilungsbild; Ti K α



c) Elementverteilungsbild; Cr K α



d) Elementverteilungsbild; Fe K α

Abb. 35: REM-Aufnahme mit $(\text{Ti,Mo})\text{C} / (\text{Cr,Fe})_2\text{B}$ -Verwachsung 5000X.

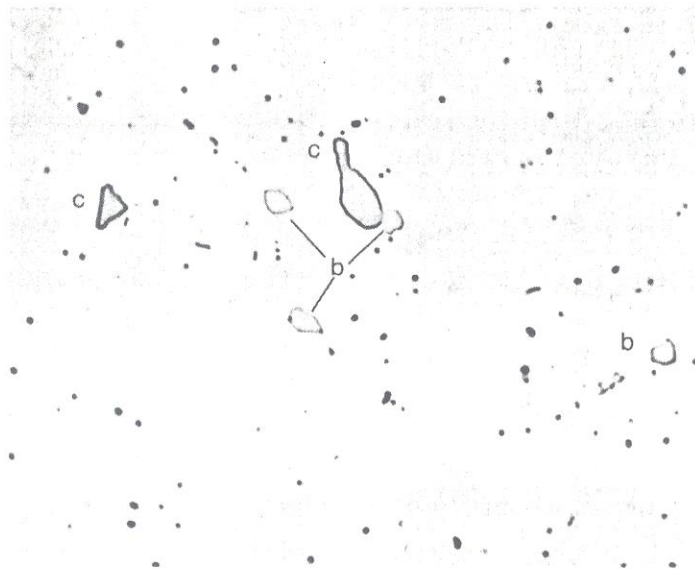


Abb. 36: Lichtmikroskopische Abbildung nach 1173 K - 3000 Std.; mit Boridpartikeln (b) an Korngrenzen und in Verwachsung mit Titankarbid (c) im Korninnern, ungeätzt, 1280X.

Tabelle XII: Abhängigkeit der Gitterkonstante (a) der Matrix von der Wärmebehandlung

Wärmebehandlung	ausgeschiedene Sekundär-Phasen	a (nm)
Lösungsglühung (lg): 1403 K - 30 min.	-	0,3592
lg + 1173 K - 3000 Std.	(Ti,Mo)C, (Cr,Fe) ₂ B	0,3590
lg + 1073 K - 3000 Std.	(Ti,Mo)C, (Cr,Fe) ₂ B, M ₂₃ C ₆	0,3589
lg + 973 K - 1000 Std.	M ₂₃ C ₆ , (Ti,Mo)C	0,3590
lg + 973 K - 3000 Std.	M ₂₃ C ₆ , (Ti,Mo)C, (Cr,Fe) ₂ B	0,3589
lg + 873 K - 3000 Std.	M ₂₃ C ₆	0,3590

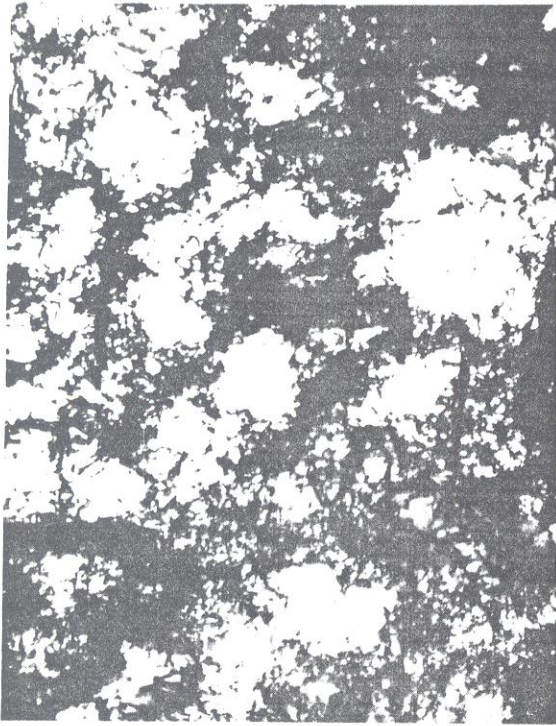
tion zu gering um ein Studium des Ausscheidungsverhaltens durch dieses Verfahren bewerkstelligen zu können.

4.3 Einfluß der Vorverformung auf das Ausscheidungsverhalten ,

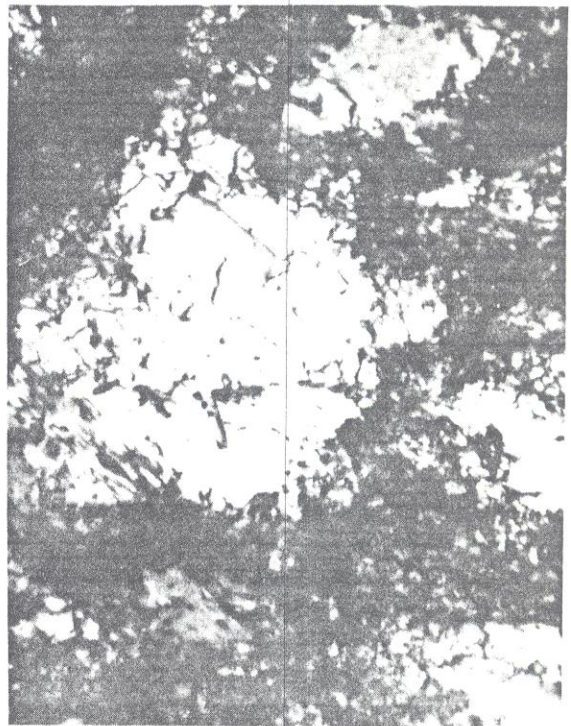
Die Vorverformung spielt eine positive Rolle für den Reaktoreinsatz der austenitischen rostfreien Stähle. Damit wird die Streckgrenze und die Zeitstandfestigkeit erhöht, sowie das Schwellverhalten verbessert. Die positiven Wirkungen des vorverformten Zustandes können jedoch durch Rekristallisation verloren gehen. Außerdem kann Rekristallisation die σ -Phasen-Bildung kinetisch begünstigen /21,24,26/. Für die Untersuchung des Effektes der Vorverformung auf das Ausscheidungsverhalten wurde eine (MT-) Probenserie der Charge B nach der Lösungsglühbehandlung (siehe Abschnitt 4.1.5) 15% kaltverformt. Zuerst wurde die Versetzungsanordnung des vorverformten Zustandes untersucht. Nach der Vorverformung wurden Proben bei 873, 973, 1073, 1123 und 1173 von 2 Minuten bis 3000 Stunden ausgelagert. Während der Auslagerungszeit liefen im wesentlichen drei Vorgänge ab (Ausscheidung, Erholung und Rekristallisation) die näher untersucht wurden.

4.3.1 Der kaltverformte Zustand, Erholung und Rekristallisation

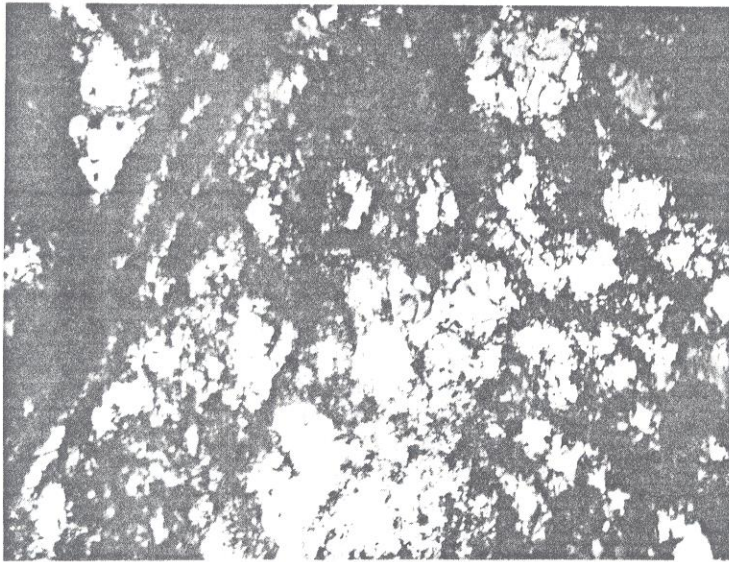
Die Abb. 37 zeigt die Versetzungsanordnungen des kaltverformten Zustandes. Deformationszellen mit mittleren Durchmesser von ca. 0,5 μm wurden nachgewiesen. Außerdem wurden Deformationsbänder (siehe Abb. 37c) gefunden. Weder ferromagnetischer α' -krz-Martensit noch unmagnetischer ϵ -hdP-Martensit wurden festgestellt. In Abb. 38 ist die Abhängigkeit der Härte von der Auslagerungsdauer bei 873, 973, 1073 und 1173 K dargestellt. Diese Kurven bilden zwei Entfestigungs-



a) Deformationszellen,
30000X.



b) Deformationszellen,
60000X.



c) Deformationsbänder und Deformationszellen, 25500X.

Abb. 37: TEM-Aufnahmen der lösungsgeglühten und kaltverformten Proben (15% Querschnittsreduktion).

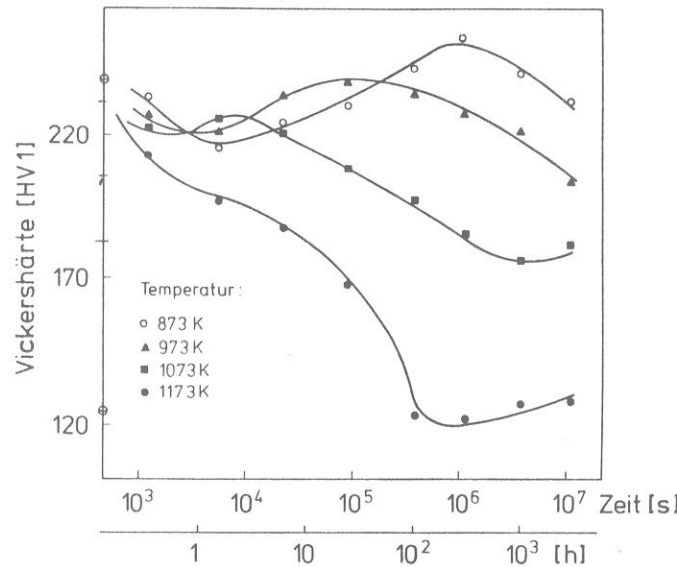
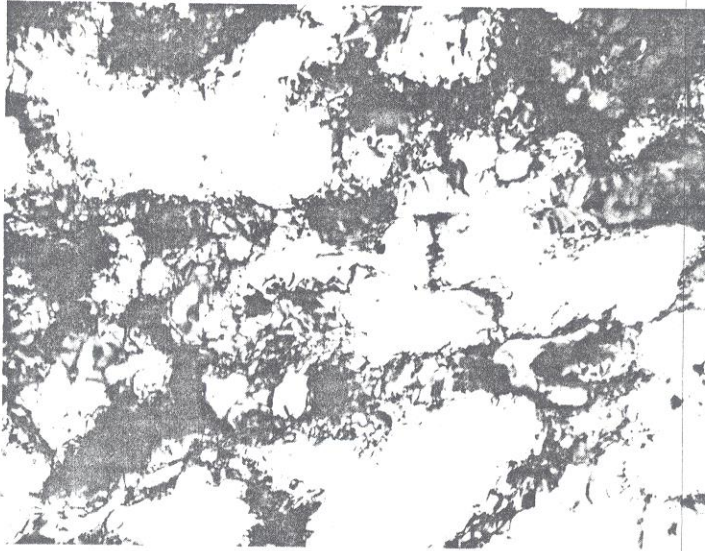
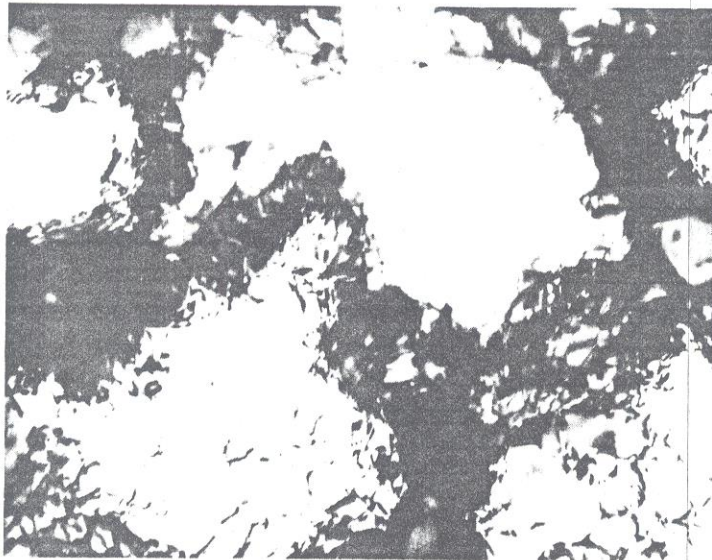


Abb. 38: Härteänderung von 15% kaltverformten Proben in Abhängigkeit von der Glühzeit bei verschiedenen Glühtemperaturen.

vorgänge (Erholung und Rekristallisation) und einen Verfestigungsvorgang (Ausscheidung) ab. Bei 873, 973 und 1073 K wurden Maxima in den Härtekurven nachgewiesen, bei 1173 K nicht mehr. Die Maxima wurden bei den höheren Temperaturen schwächer und waren zu kürzeren Zeiten hin verschoben. Die Ausscheidungsvorgänge sind für diese Maxima verantwortlich. Rekristallisation (Bewegung von Großwinkelkorngrenzen) wurde nur bei 1123 und 1173 K festgestellt. Bei 1123 K war sie nach 3000 Stunden beendet und bei 1173 K schon nach 100 Stunden. Für die starke Entfestigung z.B. bei 1073 K - 3000 Stunden ist nur die Erholung und keine Rekristallisation verantwortlich. Die Abb. 39 zeigt Beispiele der Versetzungsanordnung nach dieser Auslagerung. Die Versetzungszellen werden durch Erholung größer und das Zellinnere weist kleinere Versetzungsdichten auf. Eine Erhöhung der Auslagerungstemperatur führt zu stärkerer Er-



a) Erholungsgefüge mit Subkörnern, 12000X.



b) Erholungsgefüge mit Subkörnern, 30000X.
(vergleiche mit Abb. 37a)

Abb. 39: TEM-Aufnahmen der kaltverformten und bei 1073 K-3000 Std. ausgelagerten Proben.

holung. Diese Erholung kann bis ca. 60% der anfänglichen Härtung abbauen. Bemerkenswert ist auch der gefundene hohe Rekristallisationswiderstand des Stahles 1.4970. Für ähnliche Bedingungen ist die Rekristallisationstemperatur des Stahles 1.4970 im Vergleich zu Stahl 316 /21/ und 321 /26/ um ca. 150 K höher.

4.3.2 Das Ausscheidungsverhalten und das ZTA-Diagramm

Die Abhängigkeit der Gesamtausscheidungs Menge dieser Serie von der Glühdauer bei 873, 973, 1073 und 1173 K und das entsprechende ZTA-Diagramm sind in Abb. 40 und Abb. 41 dargestellt. Die Abb. 40 zeigt im Vergleich zum lösungsgeglühten Zustand (Abb. 20), daß die Gesamtausscheidungskurve durch die Vorverformung zu kürzeren Zeiten und geringeren maximalen Mengen (in Gew.-%) verschoben wurde. Während durch die Vorverformung die Bildung des Borids leicht beschleunigt wurde, galt dies für das Karbid $M_{23}C_6$ nur für tiefere Temperaturen; bei höheren Temperaturen wird offenbar die (Ti,Mo)C-Ausscheidung in der Keimbildung so stark begünstigt, daß sich der Beginn der $M_{23}C_6$ - Ausscheidung gegenüber dem unverformten Zustand verzögert. Der Nachweis des Beginns der (Ti,Mo)C-Sekundärausscheidung war jedoch für die sichere Bestimmung eines ZTA-Diagramms nicht ausreichend (deshalb wurde der Existenzbereich dieser Phase in Abb. 41 mit gestrichelter Linie dargestellt). Die hohe Versetzungsdichte der Matrix hat den TEM-Nachweis der feinen (Ti,Mo)C-Ausscheidungen erschwert; bei der Röntgenstrukturanalyse war die einseitige Verbreiterung ihrer Röntgenlinien nicht eindeutig reproduzierbar zu finden. Eine Beschleunigung der (Ti,Mo)C-Ausscheidung durch die Vorverformung konnte aber nachgewiesen werden. Die Abb. 42 bis 45 zeigen das Gefüge bei 873, 973, 1073 und 1173 K nach 1000 Stunden Auslagerungszeit. Die MT-Serie zeigte nicht so viele Korngrenzenausscheidungen wie die LT-Serie. Die feinen

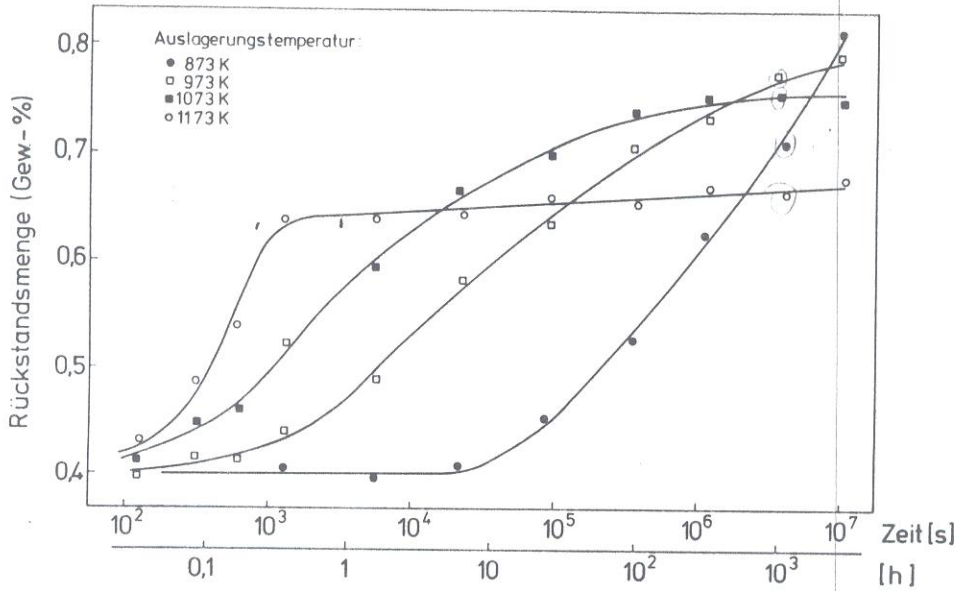


Abb. 40: Abhängigkeit der Gesamtausscheidungs­menge von der Auslagerungszeit für die lösungsgeglühten und 15% kaltverformten Proben der Charge B (vergleiche mit Abb. 20).

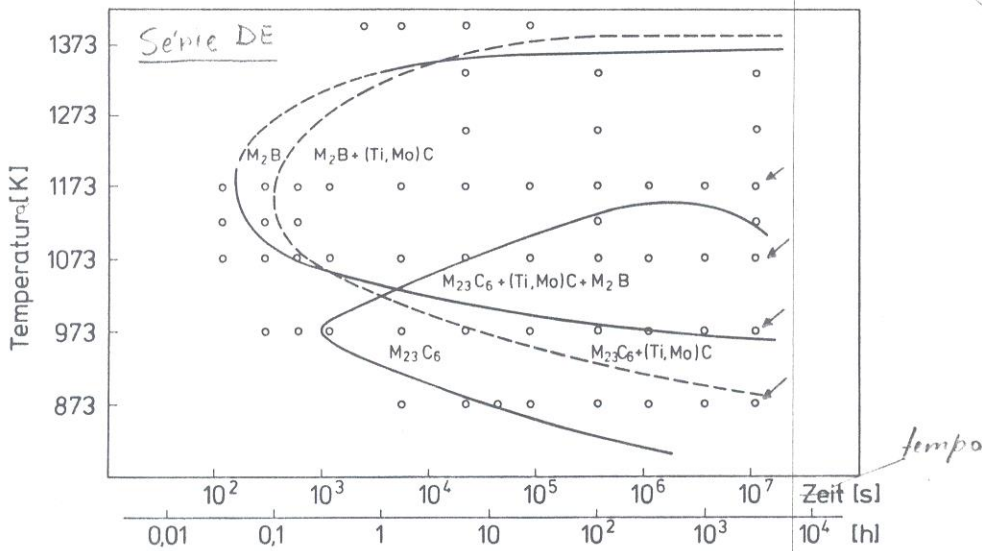


Abb. 41: Zeit-Temperatur-Ausscheidungsdiagramm für die lösungsgeglühten und 15% kaltverformten Proben; Charge B (vergleiche mit Abb. 21).

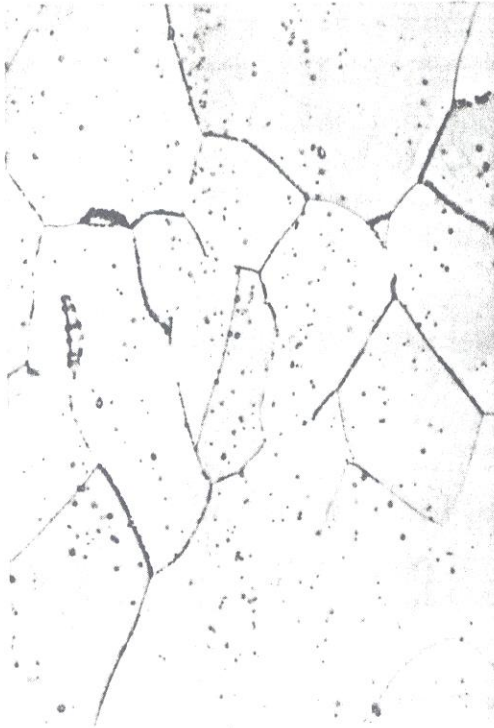


Abb. 42: Gefüge nach 15%kv+873K-1000 Std., V2A-Beize, 1000X



Abb. 43: Gefüge nach 15%kv+973K-1000 Std., V2A-Beize, 1000X



Abb. 44: Gefüge nach 15%kv+1073K-1000 Std., V2A-Beize, 1000X

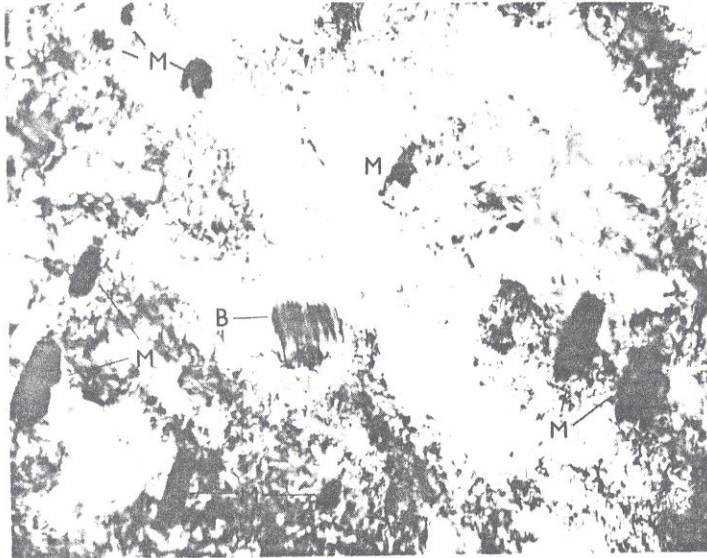


Abb. 45: Gefüge nach 15%kv+1173 K-1000 Std., V2A-Beize, 1000X

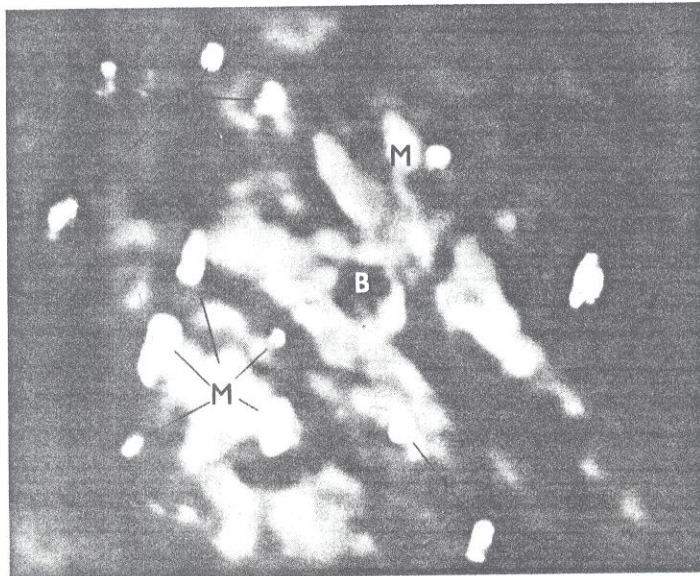
(Ti,Mo)C-Ausscheidungen belegten hier im vorverformten Material hauptsächlich die Verformungslinien, wurden aber auch an Korn- und Zwillingsgrenzen festgestellt. Dies ist bei 873 K (Abb. 42) lichtmikroskopisch noch nicht klar ersichtlich, bei 973 K (Abb. 43) und bei 1073 K (Abb. 44) jedoch deutlich erkennbar. Die Rekristallisation bei 1173 K (Abb. 45) zerstörte diese zeilenförmige Verteilung im Korn und verursachte eine starke Vergrößerung der (Ti,Mo)C-Ausscheidungen. Im Gegensatz zu der LT-Serie wurde in der MT-Serie $M_{23}C_6$ im Korninnern häufig nachgewiesen. M_2B -Ausscheidungen wurden auch ohne Verwachsungen im Korninnern gefunden (siehe Abb. 46). Die Ausscheidungen an Korngrenzen ($M_{23}C_6$ und M_2B) waren im Vergleich zu der LT-Serie seltener und feiner. (Ti,Mo)C-Ausscheidungen wurden an Korngrenzen auch nicht so häufig wie bei der LT-Serie gefunden. Durch die Kaltverformung war die Gesamtmenge der $M_{23}C_6$ -Ausscheidungen geringer, da eine Bevorzugung der (Ti,Mo)C-Ausscheidungen vorherrschte. Allgemein hat die Vorverformung feinere und gleichmäßigere Ausscheidungsverteilungen verursacht. Intermetallische Phasen wurden nicht festgestellt. Die Wiederauflösung des $M_{23}C_6$ wurde interessanterweise zu längeren Auslagerungszeiten hin verschoben. Während bei der LT-Serie die $M_{23}C_6$ -Wiederauflösung nach, z.B. 1123 K-100 Stunden, bereits beendet war, war sie in der MT-Serie nach derselben Wärmebehandlung noch nicht feststellbar.

4.4 Einfluß der Kriechbeanspruchung auf das Ausscheidungsverhalten

Wie in der Einleitung (siehe Abschnitt 2.10) erwähnt wurde, gibt es in der Literatur wenige systematische Arbeiten über den Einfluß der Kriechbeanspruchung auf das Ausscheidungsverhalten. Zwei Chargen (A und C) des Stahles 1.4970 wurden für das Studium dieses Parameters ausgewählt. Die Borgehalte der Chargen A und C liegen an der unteren bzw. über



a) Hellfeld



b) Dunkelfeld

Abb. 46: TEM-Aufnahme nach 15% kv + 973 K-3000 Std.,
mit $M_{23}C_6$ (M) und mit $(Cr,Fe)_2B$ (B) im Korninnern,
38600X.

der oberen Spezifikationsgrenze. Die Charge C ist stöchiometrisch ($Ti/C = 4$) stabilisiert und die Charge A ist unterstabilisiert ($Ti/C = 3,7$). Aus den Chargen A und C waren Kriechproben gefertigt worden /130,131/, von denen Kopf und Meßlänge nach Kriechversuchen analysiert wurden. Die Zusammensetzungen der Legierungen, bzw. die Vorbehandlungen, sind in Tab. I, bzw. Tab. II (siehe Abschnitt 3.1), zusammengestellt. Die Zeitstandversuche wurden bei 823, 873, 923, 973, 1023 und 1073 K durchgeführt /130,131/. Die Belastungszeiten lagen zwischen 25 und 12 000 Stunden. Die Analysen der länger belasteten Kriechproben ermöglichten klarere Aussagen über die Gleichgewichtsphasen.

4.4.1 Charge C (100 ppm Bor, $Ti/C = 4$)

Nach der Lösungsglühbehandlung bei 1373 K wurden auch in dieser Charge nur die Primärausscheidungen $Ti(N,C)$, $Ti_2(S,C)$ und $(Ti,Mo)C$ und keine Boridausscheidung gefunden. Kopf und Meßlänge von Proben nach Kriechversuchen wurden separat aufgelöst, um durch die Röntgenbeugungsanalyse der Rückstände eventuelle Einflüsse der Kriechverformung auf das Ausscheidungsverhalten nachzuweisen. Hinsichtlich der $(Cr,Fe)_2B$ -Ausscheidung wurde kein signifikanter Einfluß der Kriechverformung registriert. Die Ergebnisse sind (mit den Symbolen Δ bzw. \blacktriangle für das Fehlen bzw. den Nachweis) in das ZTA-Diagramm (Abb. 47) eingetragen. Dadurch wird deutlich, daß mit zunehmendem Borgehalt offenbar der untere Ast der Borid-Kurve zu tieferer Temperatur hin verschoben ist. Dagegen wurde für die $(Ti,Mo)C$ -Ausscheidung ein wesentlicher Einfluß der Kriechverformung registriert. Während die Ergebnisse der Analysen des Kopfes der Proben in Übereinstimmung mit denen der lösungsgeglühten und ausgelagerten Proben der Charge B waren, war die $(Ti,Mo)C$ -Bildung durch Kriechverformung (Meßlänge) begünstigt (siehe Abb. 48). Im Vergleich zum lösungsgeglühten

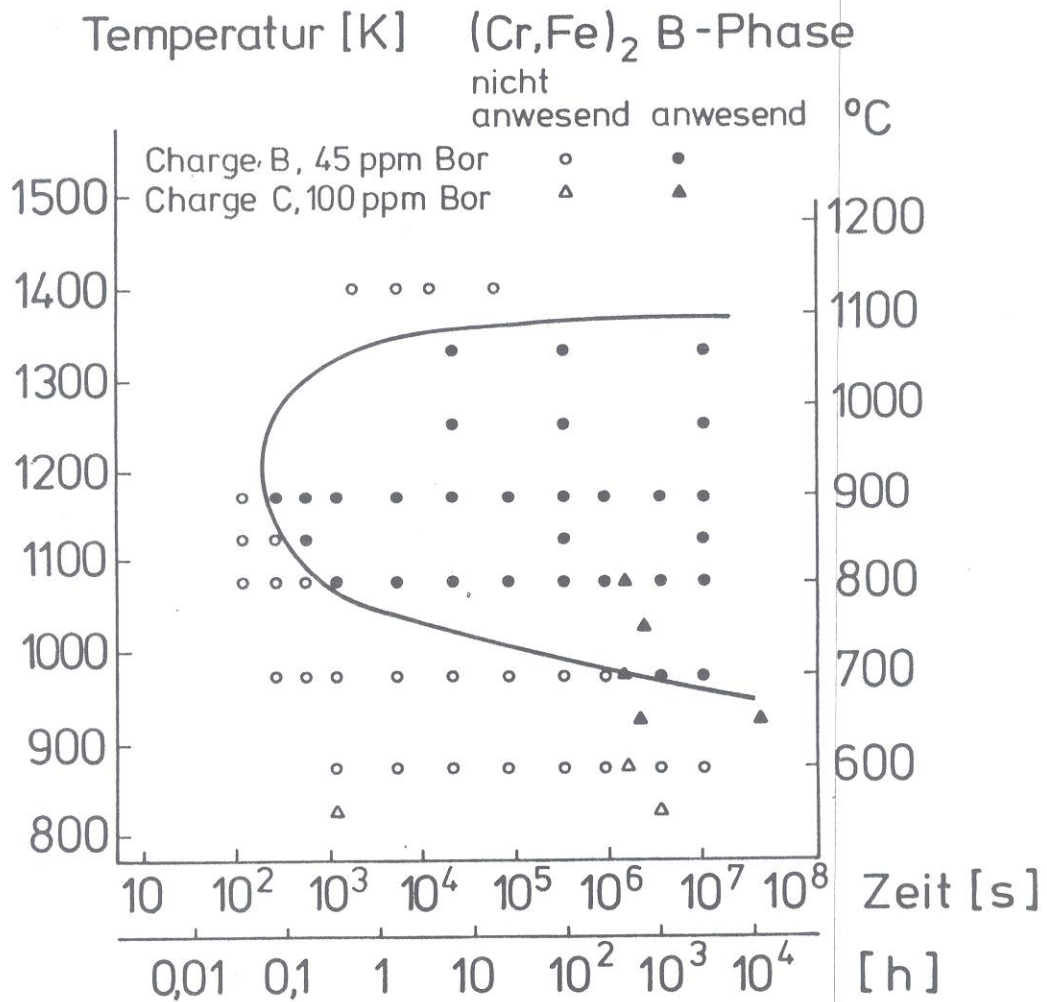


Abb. 47: Zeit-Temperatur-Ausscheidungsdiagramm des $(Cr,Fe)_2B$ für die Charge B (45 ppm Bor) im Vergleich zu Charge C (100 ppm Bor), (beide Chargen lösungsgeglüht).

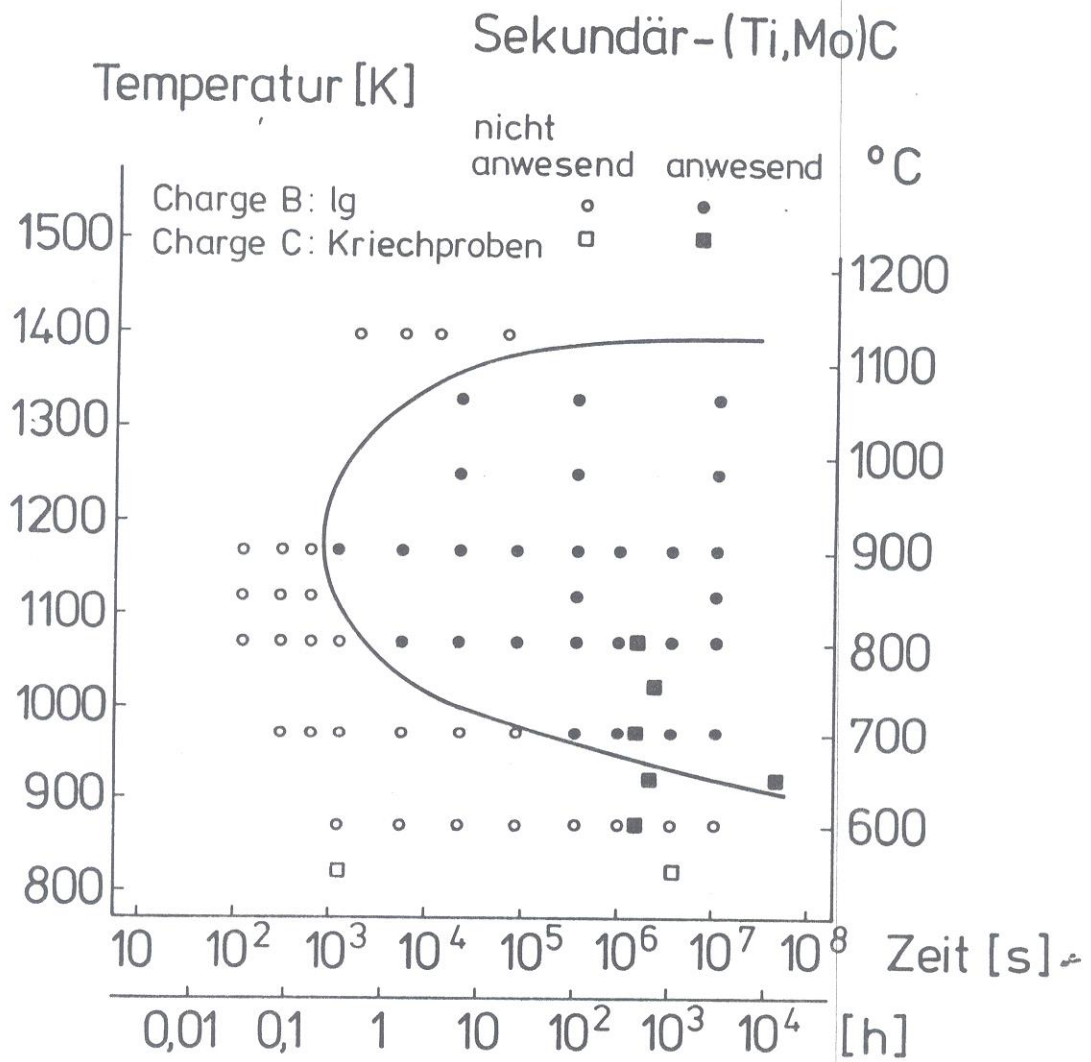


Abb. 48: Zeit-Temperatur-Ausscheidungsdiagramm des Sekundär-(Ti,Mo)C für die Charge B im Vergleich zu Kriechproben (Meßlänge) der Charge C (beide Chargen lösungsgeglüht).

Zustand der Charge B wurde die (Ti,Mo)C-Bildung durch Kriechverformung (Charge C) stärker begünstigt als durch Kaltverformung (Charge B), obwohl die Charge C sogar ein kleineres Ti/C-Verhältnis als die Charge B hat. Die $M_{23}C_6$ -Anteile wurden durch Kriechverformung geringer. Selbst nach ca. 12 000 Stunden bei 923 K wurde keine intermetallische Phase aufgefunden.

4.4.2 Charge A (29-30 ppm Bor, Ti/C = 3,7)

In dieser Charge mit dem niedrigsten Borgehalt wurden im Vorbehandlungszustand 1373 K-30 min + 15% kv + 1073 K - 2 Std. die $(Cr,Fe)_2B$ -, (Ti,Mo)C-Sekundär- und ganz wenig $M_{23}C_6$ -Ausscheidungen gefunden. Da nach Abschnitt 4.4.1 durch die Homogenisierung bei 1373 K das $M_{23}C_6$, Sekundär-(Ti,Mo)C und $(Cr,Fe)_2B$ zunächst nicht vorhanden waren, müssen sie bei 1073 K zum Ausscheiden gekommen sein. Die anschließenden Kriechversuche, 4500 Std. bei 1023 K und 10 000 Std. bei 873 K verursachten weder im Kopf noch in der Meßlänge der Proben eine röntgenographisch nachweisbare zusätzliche Borid-Ausscheidung; die (Ti,Mo)C- und $M_{23}C_6$ -Anteile nahmen schwach zu. Selbst bei dieser Charge mit relativ höherem Chrom - (15,5%) und niedrigerem Nickelzusatz (14,6%) wurde auch nach 10 000 Stunden bei 873 K keine intermetallische Phase nachgewiesen.

4.5 Einfluß des Kontaktes mit Natrium auf das Ausscheidungsverhalten

In der Einleitung (siehe Abschnitt 2.9) wurde darauf hingewiesen, daß der Kontakt mit Natrium eine Bor-, Chrom-, Nickel- und Mangan-Verarmung sowie eine Aufkohlung der Matrix verursachen kann /126-128/. Um den Einfluß dieses Parameters auf das Ausscheidungsverhalten zu untersuchen wurden Rohrproben

der Charge D (55 ppm Bor, $Ti/C = 2,9$), die in stagnierendem Natrium bei 973 K bis 8000 Stunden ausgelagert worden waren, analysiert. Parallel wurden Proben dieser Charge ohne Kontakt mit Natrium jedoch unter Innendruck bei 973 K bis 15 000 Std. ausgelagert und analysiert. Die Na-Auslagerungen sowie die parallelen Experimente unter Innendruck hat die Fa. INTERATOM GmbH durchgeführt.

Die Rückstandmenge der Proben dieser Serie erreichte über 1 Gew.-%. Die Röntgenbeugungsanalysen der Rückstände ergaben folgende anwesenden Phasen: $Ti(N,C)$, $(Ti,Mo)C$, $M_{23}C_6$ und in sehr geringen Anteilen $Ti_2(S,C)$ und M_2B . Im Vergleich zu den Chargen A, B und C wurde bei der Charge D mehr $M_{23}C_6$ und TiN und weniger $(Ti,Mo)C$, Ti_2S und M_2B konstatiert. Unterschiede zwischen den im Natrium und den unter Innendruck ausgelagerten Proben waren durch Röntgenbeugungsanalyse der Rückstände kaum nachweisbar. Starke Zusammensetzungsänderungen des Stahles wie bei BORGSTEDT und Mitarbeitern /126-128/ (in fließendem Natrium) wurden hier auch nicht festgestellt. Während der Kohlenstoffgehalt konstant geblieben ist, nahm der Borgehalt leicht (um einige ppm) ab. Eine ferritische Randschicht konnte nicht festgestellt werden.

4.6 Einfluß von verschiedenen Vorbehandlungen auf die mechanischen Eigenschaften bei 873 K

Die Methodik und das Ziel der in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen können folgendermaßen dargestellt werden:

- Auswahl von verschiedenen Gefügen nach den ZTA-Diagrammen,
- Durchführung von Zug- und Kriechversuchen. Die Veränderung des Ausscheidungszustandes während des Versuches soll dabei durch Auswahl günstiger Versuchsbedingungen (Temperatur, Last) möglichst gering sein,
- die gemessenen mechanischen Eigenschaften sollen Rückschlüsse auf den Einfluß des Gefügezustands erlauben.

Zwei Probenserien der Charge B wurden untersucht. Die Proben einer (LT-) Serie wurden lösungsgeglüht und danach bei 873, 973, 1073 und 1173 K 3000 Stunden ausgelagert. Die andere (MT-) Serie wurde nach der Lösungsglühbehandlung und vor den Auslagerungen noch 15% kaltverformt. Die Ausgangszustände der beiden Serien wurden als Vergleichszustände mitgeführt. Die 3000 Stunden ausgelagerten Proben wurden wegen ihrer relativ größten Gefügestabilität ausgewählt. Um diesen Ausscheidungszustand möglichst wenig zu beeinflussen, wurde mit 873 K eine niedrige Prüftemperatur gewählt und im Kriechversuch durch entsprechend hohe Last eine geringe Belastungszeit angestrebt. Die Tab. XIII faßt die Behandlungen und die jeweilig vorliegenden Phasen der untersuchten Proben zusammen.

4.6.1 Zugversuche bei 873 K

Die Ergebnisse der Zugversuche sind in Tab. XIII dargestellt. Die Proben der LT-Serie wiesen ein Ansteigen der 0,2-Streckgrenze und der Zugfestigkeit mit steigender Auslagerungstemperatur auf einen Maximalwert und anschließend eine Wiederabnahme auf. Die Bruchdehnungen und die Gleichmaßdehnungen dieser Serie zeigten keine bedeutsamen Unterschiede. Die MT-Serie zeigte eine ähnliche Abhängigkeit der 0,2-Grenze mit der Auslagerungstemperatur, aber zu höheren Werten und niedrigeren Temperaturen hin verschoben. Die Dehnungen dieser Serie, mit Ausnahme der bei 1173 K ausgelagerten Probe, waren geringer als die Dehnungen der LT-Serie. Die bei 1173 K ausgelagerten Proben beider Serien wiesen ähnliche Werte von 0,2-Grenze, Zugfestigkeit und Dehnungen auf.

Tabelle XIII: Vorbehandlungen, vorliegende Phasen und Ergebnisse der Zugversuche und der Zeitstandversuche

Probe.	Behandlung	Vorliegende			Zugversuche			Zeitstandversuche		
		Sekundär-Phasen	0,2-Streck- grenze (MPa)	Zugfe- stige- keit (MPa)	Bruch- dehnung (%)	Gleich- maßdeh- nung (%)	Regressions- koeffizient	Spannungs- koeffizient (n)		
A	1g	-	155	510	35,8	27,8	0,964	15,1		
B	1g + 873 K-3000 h	M ₂₃ C ₆	163	540	33,3	25,1	0,923	18,3		
C	1g + 973 K-3000 h	M ₂₃ C ₆ + (Ti, Mo) C + M ₂ B	175	370	35,3	22,7	0,979	13,6		
D	1g + 1073 K-3000 h	M ₂₃ C ₆ + (Ti, Mo) C + M ₂ B	164	360	37,1	25,0	0,988	15,1		
E	1g + 1173 K-3000 h	M ₂ B + (Ti, Mo) C	126	370	38,9	25,8	0,987	23,9		
A'	1g + 15% kv	-	477	565	16,6	10,1	0,829	16,3		
B'	1g + 15% kv + 873 K-3000 h	M ₂₃ C ₆	506	555	17,3	8,2	0,951	22,8		
C'	1g + 15% kv + 973 K-3000 h	M ₂₃ C ₆ + (Ti, Mo) C + M ₂ B	432	479	19,4	9,3	-	-		
D'	1g + 15% kv + 1073 K-3000 h	M ₂₃ C ₆ + (Ti, Mo) C + M ₂ B	296	396	22,1	12,6	0,997	18,7		
E'	1g + 15% kv + 1173 K-3000 h	M ₂ B + (Ti, Mo) C	126	354	42,2	29,8	0,975	25,3		

4.6.2 Zeitstandversuche bei 873 K

In Abb. 49 ist die sekundäre Kriechgeschwindigkeit ($\dot{\epsilon}_{\min}$) in Abhängigkeit von der Spannung (σ) der Proben beider Serien dargestellt. Die Variation der sekundären Kriechgeschwindigkeit mit der Spannung konnte durch die Formel $\dot{\epsilon}_{\min} = A \sigma^n$ beschrieben werden. Die n-Werte und die Regressionskoeffizienten sind in Tab. XIII zusammengefaßt. Eine größere Streuung hat die nur kaltverformte Probe gezeigt. In der LT-Serie hat der lösungsgeglühte Zustand ein besseres Kriechverhalten als die lösungsgeglühten und ausgelagerten Proben gezeigt. Alle Proben der MT-Serie (mit Ausnahme der bei 1173 K ausgelagerten Probe) zeigten günstigeres Verhalten als die der LT-Serie. Der Einfluß der Auslagerungsbehandlungen auf das Kriechverhalten war in der MT-Serie (mit Ausnahme der bei 1173 K ausgelagerten Probe) geringer als in der LT-Serie. Die bei 1173 K ausgelagerten Proben beider Serien wiesen auch hier ähnliches Verhalten auf.

5. Besprechung der Versuchsergebnisse

5.1 Glühungen bei höheren Temperaturen (1363 - 1653 K)

Diese Untersuchung hat gezeigt, daß das Gleichgewicht der Gefüge schon bei 1363 K nach 30 min. Glühdauer erreicht wurde. Wenn die Diffusion des Titans als Maß des Ausgleichsprozesses angenommen wird und mit dem Diffusionskoeffizient des Titans in γ -Eisen $D_{Ti} = 0,15 \exp(-60\,000/RT)$ (cm^2/s) /139/ und mit der Näherungsformel $x^2 = 2 Dt$ ein mittlerer Diffusionsweg x für die Zeit t berechnet wird, bekommt man z.B. bei 1403 K-30 min. ca. 5 μm . Dieser relativ kleine Wert zeigt, daß die vorherige Kaltverformung, sowie das Durchlaufen von Großwinkelkorngrenzen durch das Gefüge (Rekristallisation) für die Erlangung des Gleichgewichtes,

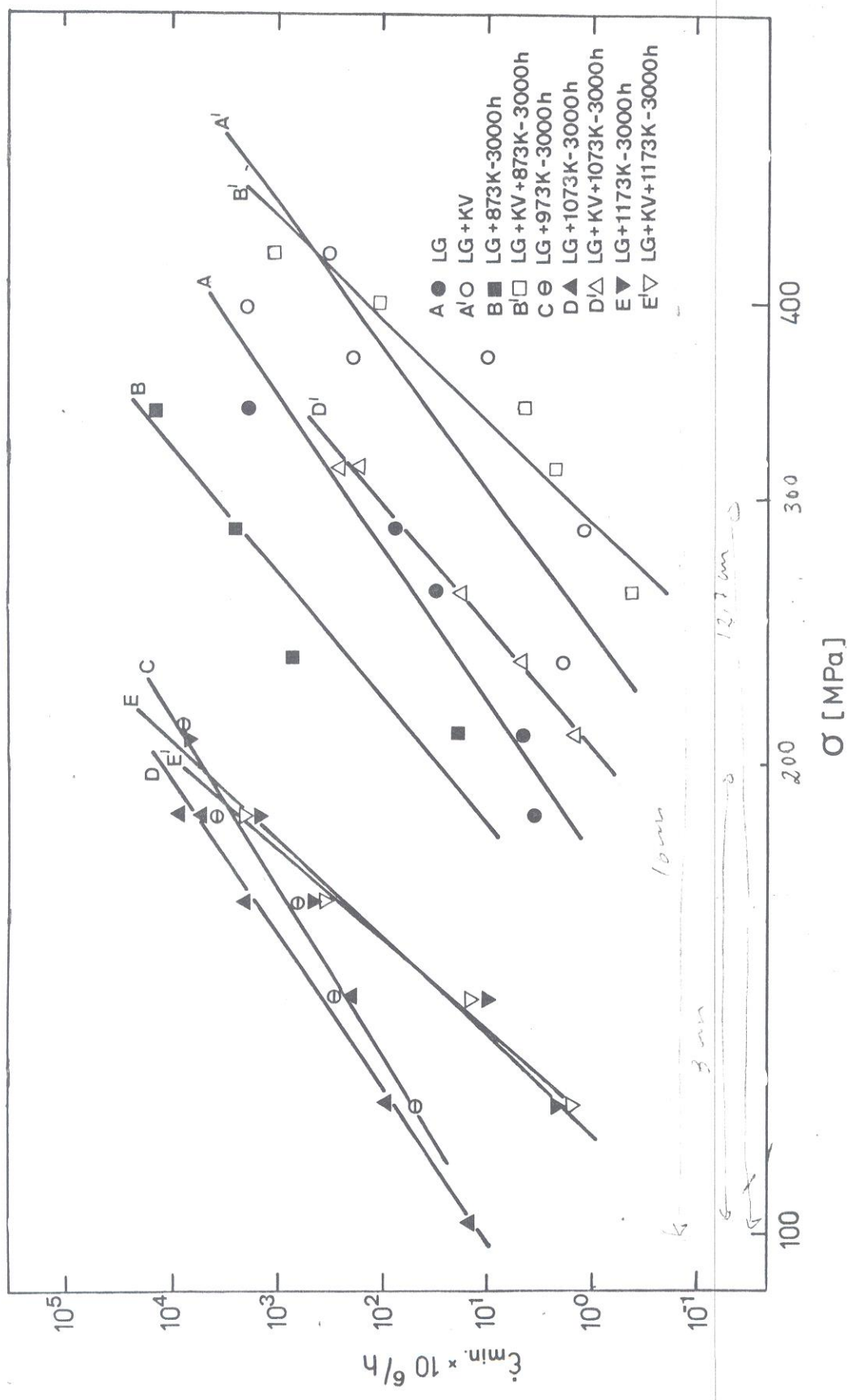
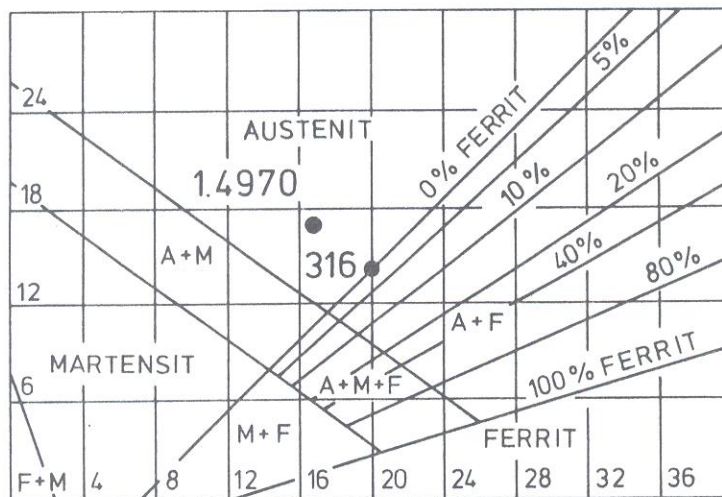


Abb. 49: Sekundär-Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Spannung für Proben nach verschiedenen mechanisch-thermischen Behandlungen.

wenigstens für die Glühungen bei den niedrigeren Temperaturen, beigetragen haben. Die Rekristallisation hat auch die Verkleinerung der Korngröße bewirkt.

Die Anwesenheit von Titanitrid, Titancarbosulfid und Titan- karbid war wegen der starken Affinität von Titan zu Stick- stoff /82,83/, Schwefel /87,88,93/ und Kohlenstoff /83/ zu erwarten. Die Bildung des Carbosulfids ist besonders vorteil- haft, da gelöster Schwefel an Korngrenzen segregieren und damit Sprödigkeit verursachen könnte. Die Abwesenheit von δ -Ferrit im Stahl 1.4970 ist auf Grund der Zusammensetzung der Legierung zu verstehen. In Abb. 50 ist die Lage des Stahles 1.4970 im Vergleich zu dem Stahl AISI-316 in einem Schöffler-Diagramm /140/ dargestellt. Berechnungen nach an-

Nickel-Äquivalent: $\% \text{Ni} + 30 \times \% \text{C} + 0,5 \times \% \text{Mn}$



Chrom-Äquivalent: $\% \text{Cr} + \% \text{Mo} + (1,5 \times \% \text{Si}) + (0,5 \times \% \text{Nb})$

Abb. 50: Lage der Legierungen 1.4970 und AISI-316 im Schöffler-Diagramm /140/

deren Formeln /141,142/ ergaben auch ein vollaustenitisches Gefüge für den Stahl 1.4970. Die Abwesenheit von δ -Ferrit ist ebenfalls vorteilhaft /140/. δ -Ferrit kann direkt oder über die Bildung der σ -Phase /49/ Zeitstandversprödung bewirken.

Die gefundene Lösungsstabilität des $Ti(N,C)$ war zu erwarten. Diese Phase bildet sich schon in der Schmelze /82/. Der gefundene Lösungswiderstand des $Ti_2(S,C)$ ist in Übereinstimmung mit der Literatur /87/ und kann durch die z.Z. verfügbaren thermodynamischen Daten /88/ erklärt werden. Der gefundene Lösungswiderstand, sowie die thermodynamischen Ergebnisse weisen darauf hin, daß diese Phase nicht im festen Zustand gebildet wurde. Andererseits bildet sich das $(Ti,Mo)C$, wenigstens teilweise, im festen Zustand. Die Bildung des $(Ti,Mo)C$ im festen Zustand, sowie seine kleinere thermodynamische Stabilität im Vergleich zu $Ti(N,C)$ und $Ti_2(S,C)$, können die gefundenen Verwachsungen erklären. Die im flüssigen Zustand gebildeten Phasen können als Keimbildungsstellen im festen Zustand für das $(Ti,Mo)C$ dienen. Günstige Orientierungsbeziehungen zwischen den verwachsenden Phasen haben möglicherweise auch die Keimbildung begünstigt.

Die Gitterkonstanten des $Ti(N,C)$, $Ti_2(S,C)$ und $(Ti,Mo)C$ sind im Vergleich zu den Literaturergebnissen in Tab. XIV dargestellt. Die Veränderung des Gitterparameters des Titanitrids bzw. des Titankarbidts kann durch den Einbau von Kohlenstoff in TiN /19/ bzw. von Molybdän in TiC /94,143/ erklärt werden. Das kleinere Molybdänatom verkleinert das Gitter von TiC und das größere Kohlenstoffatom vergrößert das Gitter von TiN . Das hexagonale Gitter des Ti_2S kann durch den Einbau von Kohlenstoff mit entsprechend dichterem Raumerfüllung stabilisiert werden /90,91/.

Tabelle XIV: Gitterkonstante des $Ti(N,C)$, $Ti_2(S,C)$ und $(Ti,Mo)C$ im Vergleich zu Literaturergebnissen

Phasentyp	Gitterparameter (nm)	Referenz
TiN	$a_0 = 0,420$ reines TiN	ASTM-Kartei 6-0642
	$a_0 = 0,4242$ TiN mit 9,6% C	19
	$a_0 = 0,4252$ Ti(N,C)	eigene Messung
Ti ₂ S	$a_0 = 0,3206$; $c_0 = 1,119$ Ti ₂ S	ASTM-Kartei 11-664
	$a_0 = 0,3205$; $c_0 = 1,1209$ Ti ₂ (S,C)	eigene Messung
	$a_0 = 0,321$; $c_0 = 1,120$ Ti ₄ C ₂ S ₂	ASTM-Kartei 16-849
TiC	$a_0 = 0,43285$ reines TiC	ASTM-Kartei 6-0614
	$a_0 = 0,4323$ (Ti,Mo)C	eigene Messung
	$a_0 = 0,4288$ (Mo,Ti)C	77

Das Löslichkeitsprodukt $\overline{[Ti]} \overline{[C]}$ und seine Abhängigkeit von der Temperatur konnte zwischen 1363 und 1573 K indirekt ermittelt werden. Um diese Folgerung machen zu können wurden die folgenden Meßergebnisse und Annahmen verknüpft:

- die Abhängigkeit der Rückstandsmenge von der Temperatur,
- die Annahme, daß S und N vollständig als Ti_2S und TiN gebunden sind (siehe Tab. IV),
- die Anwendung der Formel $(Ti_{0,92}Mo_{0,08})C$ (siehe Tab. VIII).

Die Abhängigkeit der Löslichkeitsprodukte von der Temperatur konnte mit sehr guter Anpassung durch die Formel

$$\lg \overline{[Ti]} \overline{[C]} = - 11513/T (K) + 5,83$$

beschrieben werden.

Die ermittelte Formel, sowie die Formel II und III (siehe Abschnitt 2.7.3), sind in Abb. 51 dargestellt. Bemerkenswert ist die geringere Löslichkeit des molybdänhaltigen Titankarbids im Vergleich zu den durch die Formel II und III ermittelten Werten. Diese geringere Titankarbid-Löslichkeit im Werkstoff DIN 1.4970 kann durch den Molybdän-Zusatz dieses Stahles erklärt werden. Es wird vermutet, daß diese Phase durch den Einbau von Molybdän im Gitter stabilisiert und somit ihre Löslichkeit vermindert wird. Durch die Verwendung der van't Hoff'schen Gleichung $H_b = RT^2 d(\ln K_p)/dT$ (H_b = Bildungsenthalpie, K_p = Aktivitätsprodukt, T = Temperatur und R = Gaskonstante) auf die ermittelte Formel kann die Bildungsenthalpie des Titankarbids im 1.4970 abgeschätzt werden. Auf diese Weise bekommt man -220 kJ/mol für die Bildungsenthalpie des $(Ti,Mo)C$. Der tabellierte Wert /83/ für reines TiC ist -185 kJ/mol.

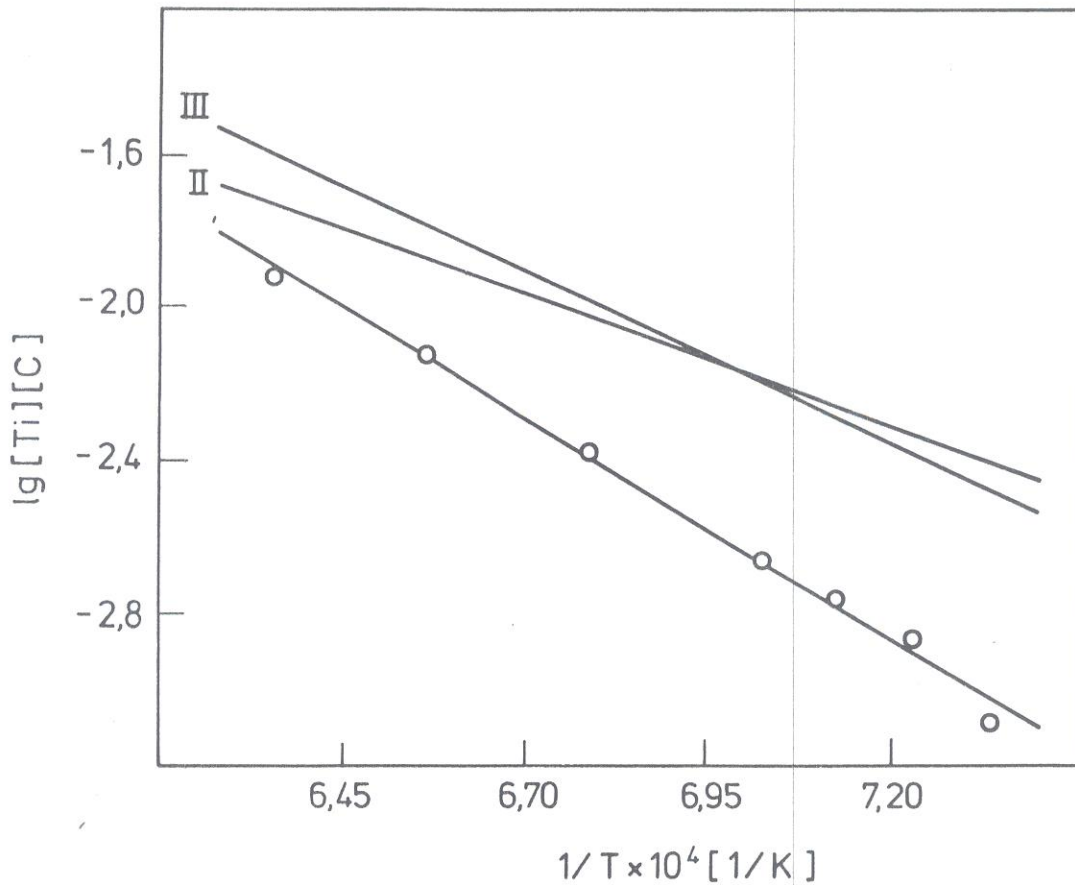


Abb. 51: Abhängigkeit des Löslichkeitsprodukts von der Glüh­temperatur im Vergleich zu Literaturergeb­nissen (Gleichung II: /97/, Gleichung III: /99/).

5.2 Das ZTA-Diagramm und das Ausscheidungsverhalten zwi­ schen 873 und 1333 K

Zuerst soll hier die Abhängigkeit der Ausscheidungsmenge von der Temperatur und der Auslagerungszeit diskutiert werden. Später folgt die Besprechung des ZTA-Diagramms. Hier soll die relative Lage der Existenzbereiche der Phasen durch eine thermodynamische Betrachtung gedeutet werden. Danach werden die Einzelheiten des Ausscheidens der einzelnen Phasen diskutiert.

5.2.1 Abhängigkeit der Ausscheidungsmenge von der Temperatur und der Auslagerungszeit

Die Kinetik der Ausscheidung und Wiederauflösung des metastabilen $M_{23}C_6$ bestimmt im wesentlichen die Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Isolatmenge unterhalb von 1123 K. Die Ursache dafür ist, daß Kohlenstoff als $Cr_{23}C_6$ fast das 17-fache seines Gewichts an Cr bindet, dagegen als TiC nur das 4-fache an Ti. Zwischen 1123 und 1333 K ist der Verlauf der Kurven durch die Bildung von $(Ti,Mo)C$ und in geringerem Ausmaße von $(Cr,Fe)_2B$ bestimmt worden. Die Kenntnis der Bor- und Kohlenstofflöslichkeit und die Anwendung der entwickelten Formeln für $(Ti,Mo)C$, $M_{23}C_6$ und $(Cr,Fe)_2B$ ermöglichten eine Bewertung der maximalen Ausscheidungsmenge. Diese berechneten Werte konnten dann mit den gemessenen Werten verglichen werden. Bei 873 K, wo nur $M_{23}C_6$ festgestellt wurde, kann die Kohlenstofflöslichkeit (siehe Formel I, Abschnitt 2.1) vernachlässigt werden. Durch die Annahme, daß der nach der Lösungsglühbehandlung lösliche Kohlenstoff bei 873 K als $(Cr_{13}Fe_7Mo_2Ni_1)C_6$ gebunden ist, bekommt man eine maximale Ausscheidungsmenge von ca. 0,9 Gew.-%. Der gemessene Wert bei dieser Temperatur nach 3000 Std. war ca. 0,83 Gew.-%. Eine ähnliche Betrachtung bei 1173 K, wo nur $(Ti,Mo)C$ und $(Cr,Fe)_2B$ sich bildeten, ergab ca. 0,6 Gew.-% als maximale theoretische Ausscheidungsmenge. Hier wurde nach längeren Auslagerungen ca. 0,66 Gew.-% im Versuch nachgewiesen. Dieser letztere gemessene Wert kann durch eine Kohlenstoffunterstöchiometrie des $(Ti,Mo)C$ /2,143/ und durch eine Molybdänanreicherung des Titankarbids im Vergleich zu dem Primär- $(Ti,Mo)C$ erklärt werden. Die erstgenannte Erklärung (Unterstöchiometrie) konnte wegen experimenteller Schwierigkeiten nicht bestätigt werden. Eine Molybdänanreicherung des Sekundär- $(Ti,Mo)C$ im Vergleich zu dem Primär- $(Ti,Mo)C$ konnte dagegen bewiesen werden.

Bei anderen austenitischen Stählen erreicht die Isolatmenge infolge Bildung intermetallischer Phasen Werte über 10% /21,26/. Die in der vorliegenden Arbeit nachgewiesene niedrigere Isolatmenge kann somit durch die Abwesenheit solcher intermetallischer Phasen (hier σ -, χ - und Laves-Phasen) erklärt werden. Die Abwesenheit solcher Phasen im Stahl DIN 1.4970 kann durch den kleineren äquivalenten Chromgehalt dieses Materials begründet werden. Nach der Hull-Beziehung /39/ (siehe Abschnitt 2.4) ergibt sich für die Charge B ein äquivalenter Chromgehalt von ca. 16,5. Dieser Wert nahm nach den Auslagerungen wegen Verarmung der Matrix an Ti, Cr und Mo bis auf ca. 15,5 ab. Beide Werte liegen weit unterhalb des unteren Grenzwerts von 17,8 für die Bildung von σ -Phasen im 321-Stahl /27/. Die geringeren gefundenen Ausscheidungsmengen ermöglichten aber erst die Bestimmung von Phasen wie $Ti(N,C)$, $Ti_2(S,C)$ und $(Cr,Fe)_2B$, die nur als geringe Anteile in den Isolaten auftraten.

5.2.2 Das ZTA-Diagramm

Das Ausscheiden im festen Zustand beginnt an Ausscheidungszentren (Keimen), an die sich die Atome der Matrix durch Diffusion anlagern. Die Vorgänge lassen sich demnach durch die Teilvorgänge Keimbildung und Wachstum beschreiben. Es ist vernünftig anzunehmen, daß die Nachweisgrenze einer Phase hauptsächlich durch den Keimbildungsvorgang bestimmt wird. Daher wird hier eine Beziehung für die Abhängigkeit der Keimbildungsgeschwindigkeit (N_v) von der Temperatur abgeleitet. Die hier dargestellte Ableitung folgt im wesentlichen der klassischen Analyse der Keimbildung von VOLMER und WEBER /144/ sowie BECKER und DÖRING /145/. Diese Analyse wurde ursprünglich für Kondensation entwickelt und später auf alle Phasenumwandlungen ausgedehnt.

Die Diskussion über die relative Lage der Existenzbereiche der Phasen im ZTA-Diagramm soll im Zusammenhang mit der entwickelten Formel geführt werden. Die Bildung eines kugelförmigen Ausscheidungsteilchens führt zu einem Energiegewinn $\Delta G_V = (4/3) \pi r^3 \Delta g_V$, wobei r der Teilchenradius und Δg_V die Änderung der freien Enthalpie je Volumeneinheit der Ausscheidung ist. Andererseits muß für die Phasengrenzflächenenergie des Teilchens $\Delta G_f = 4 \pi r^2 \gamma$ aufgebracht werden, wobei γ die spezifische Grenzflächenenergie darstellt. Neben der Grenzflächenenergie ist in vielen Fällen auch Verzerrungsenergie aufzubringen, z.B. dann, wenn die Dichte der Ausgangs- und Endphase verschieden sind und die Umwandlung mit einer Volumenänderung verbunden ist. Dieser Energiebeitrag soll bei den folgenden Abschätzungen jedoch unberücksichtigt bleiben. Die Abhängigkeit der gesamten Änderung der freien Enthalpie $\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_f$ vom Teilchenradius ist schematisch in Abb. 52 dargestellt. Durch $(\partial \Delta G / \partial r) = 0$ erhält man $\Delta A = 16 \pi \gamma^3 / 3 (\Delta g_V)^2$, wobei ΔA die Aktivierungsenergie ist. Die Abhängigkeit Δg_V von der Temperatur kann als $\Delta g_V = \Delta H_V(T_0) [1 - T/T_0]$ beschrieben werden, wobei T_0 die Gleichgewichtstemperatur und $\Delta H_V(T_0)$ die Änderung der Bildungsenthalpie bei T_0 ist. Die Änderung von ΔA mit der Temperatur $\Delta A = 16 \pi \gamma^3 / 3 \{ \Delta H_V(T_0) [1 - T/T_0] \}^2$ ist schematisch in Abb. 53 dargestellt. Wenn N_0 die Anzahl der Embryonen ist, kann die Anzahl der Keime N der neuen Phase durch die Boltzmann-Statistik als $N = N_0 \exp(-\Delta A/kT)$, wobei k die Boltzmann-Konstante ist, berechnet werden. Weiterhin kann die Keimbildungsgeschwindigkeit (N_V) durch die Gleichung $N_V = N \nu m$ berechnet werden. ν ist die Bewegungsfrequenz eines Atoms zu dem Keim. m ist ein geometrischer Faktor (abhängig von Keimgröße und von Keimform) und repräsentiert die Anzahl der Atome, die zu dem Keim hinwandern können. Die Bewegung der Atome zu dem Keim ist diffusiv und folglich ist $\nu \propto \exp(-\Delta f_d/kT)$, wobei Δf_d die Aktivierungsenergie für die Diffusion ist; also $N_V \propto m \exp[-(\Delta A + \Delta f_d)/kT]$.

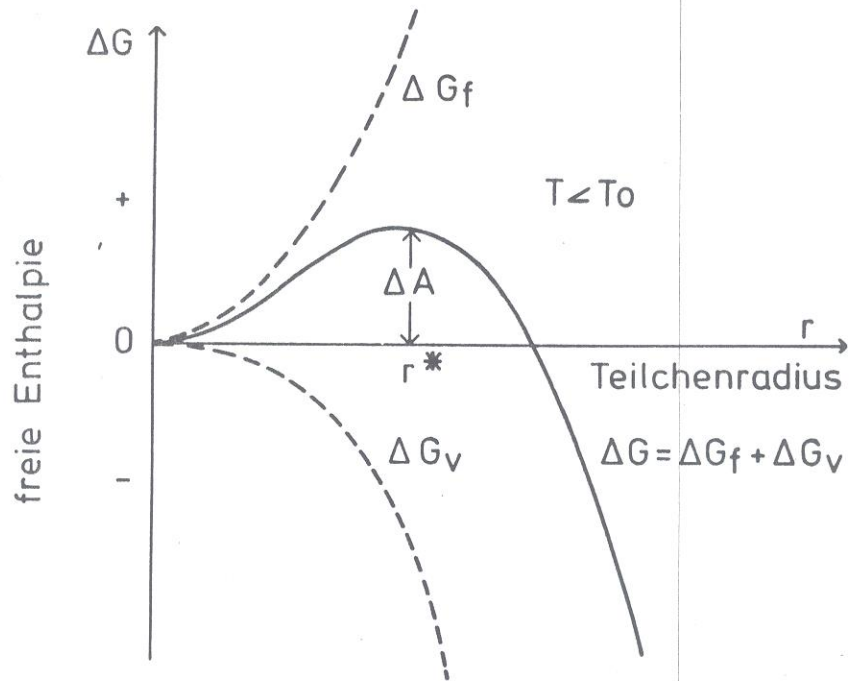


Abb. 52: Keimbildung eines kugelförmigen Ausscheidungs-
teilchens (schematisch).

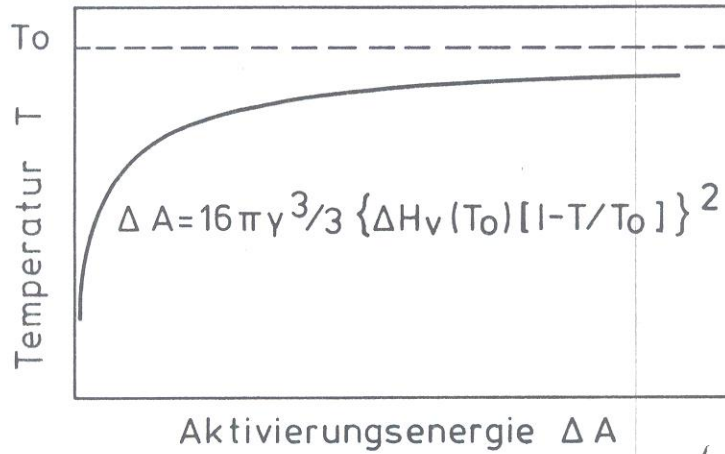


Abb. 53: Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der
Temperatur (schematisch).

Die Abhängigkeit N_v von der Temperatur ist in Abb. 54 dargestellt. Mit abnehmender Temperatur nimmt ΔA stark ab und daher N_v zu. Bald jedoch wird ΔA im Vergleich zu Δf_d vernachlässigbar und N_v nimmt mit abnehmender Temperatur jetzt ab. Eine ähnliche Änderung der Wachstumsgeschwindigkeit (W) mit der Temperatur (siehe Abb. 54) kann abgeleitet werden /146/. Diese Variation der Keimbildungsgeschwindigkeit (und auch der Wachstumsgeschwindigkeit) mit der Temperatur erklärt die für ZTA-Schaubilder typische C-förmige Kurve. Aus der obigen Analyse können die folgenden Konsequenzen, die für die gegenwärtige Diskussion wichtig sind, gezogen werden:

- Die Lage des oberen Astes der Abgrenzung des Existenzbereichs einer Phase im ZTA-Diagramm wird im wesentlichen durch die thermodynamische Stabilität dieser Phase einschließlich des Grenzflächeneinflusses bestimmt. Die stabileren Phasen treten bei höheren Temperaturen auf. Kohärente Phasen sind günstig.
- Der untere Ast wird hauptsächlich durch kinetische Faktoren (Diffusion) kontrolliert. Phasen, die aus schneller diffundierenden Elementen bestehen, bilden sich früher.

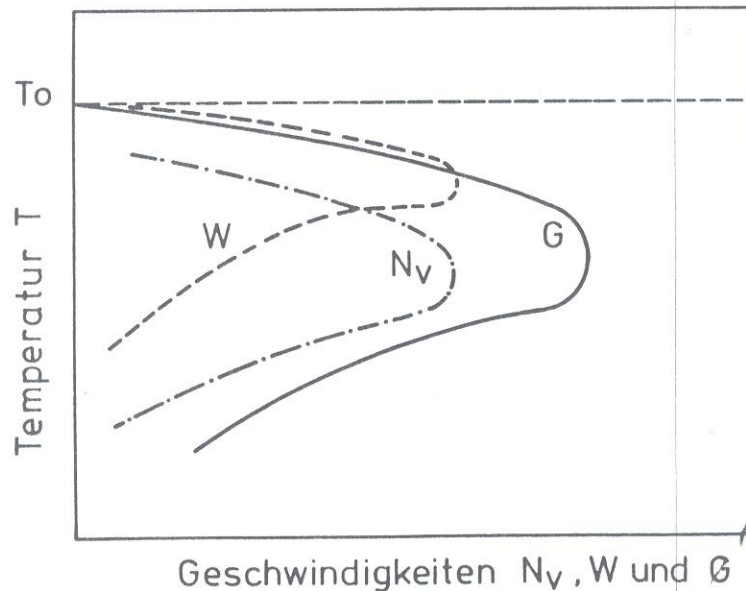


Abb. 54: Abhängigkeit der Keimbildungs- (N_v), Wachstums- (W) und Gesamtumwandlungsgeschwindigkeit (G) von der Temperatur (schematisch; in verschiedenen Maßstäben)

Die Abb. 1 zeigt eine wesentlich größere Stabilität des Titankarbid im Vergleich zu $M_{23}C_6$. Die Differenz nimmt mit zunehmender Temperatur zu. Diese größere Stabilität ist der Grund des Auftretens von Titankarbid bei höheren Temperaturen im Vergleich zu $M_{23}C_6$. Über die Bildung des M_2B fehlen noch thermodynamische Daten. Die Ähnlichkeit der oberen Abgrenzungskurven des M_2B mit den von $(Ti,Mo)C$ weisen jedoch auf Ähnlichkeit der freien Bildungsenthalpien beider Phasen hin. In Tab. XV sind die Diffusionskoeffizienten der bedeutenden Elemente dargestellt. Die schnellere Diffusion des Chroms im Vergleich zu Titan erklärt die frühere Bildung des $M_{23}C_6$ (beide Karbide sind, wenigstens teilweise, kohärent). Die spätere Bildung des Borids, im Vergleich zu $M_{23}C_6$, ist wegen der Kohärenz des Karbids zu verstehen. Darüberhinaus ist bei tieferer Temperatur (unterhalb von 1123 K) jedoch die Möglichkeit einer gewissen Konkurrenz der Ausscheidungsphasen zu beachten. Die $M_{23}C_6$ -Phase bildet sich - vermutlich durch begünstigte Keimbildung infolge einer zunächst bestehenden Kohärenz zur Matrix - zuerst und löst sich nach Überschreiten eines Maximalanteils metastabil wieder teilweise, bzw. vollständig, auf. Während der dabei freiwerdende Kohlenstoff die zusätzliche Bildung von $(Ti,Mo)C$ ermöglicht, könnte das freigesetzte Chrom die Ausscheidung der $(Cr,Fe)_2B$ -Phase begünstigen.

5.2.3 $M_{23}C_6$ - Bildung

Das Ausscheidungsverhalten des $M_{23}C_6$ wurde meist in unstabilierten Stählen untersucht /3-17/. In diesen Stählen wurden häufig grobe Ausscheidungen an Korngrenzen in diskontinuierlichen /6,13/ und dendritischen /10/ Verteilungen nachgewiesen. Feinere kantige $M_{23}C_6$ -Ausscheidungen wurden aber im Korninnern an Versetzungen gefunden. Im titanstabilisierten DIN 1.4970 trat $M_{23}C_6$ hauptsächlich an Korngrenzen als feine Ausscheidungen auf. Im lösungsgeglühten und

Tabelle XV: Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten (in cm^2/s) des B, C, Cr, Ti, Mo und Fe in Austenit von der Temperatur

Element	873 K	973 K	1073 K	1173 K	1273 K	Referenz
B	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$3,83 \cdot 10^{-8}$	$1,06 \cdot 10^{-7}$	$2,44 \cdot 10^{-7}$	$4,96 \cdot 10^{-7}$	147
C	$7,73 \cdot 10^{-10}$	$5,27 \cdot 10^{-9}$	$2,51 \cdot 10^{-8}$	$9,18 \cdot 10^{-8}$	$2,74 \cdot 10^{-7}$	147
Cr	$3,61 \cdot 10^{-16}$	$1,18 \cdot 10^{-14}$	$2,00 \cdot 10^{-13}$	$2,10 \cdot 10^{-12}$	$1,52 \cdot 10^{-11}$	148
Ti	$1,43 \cdot 10^{-16}$	$4,99 \cdot 10^{-15}$	$9,00 \cdot 10^{-14}$	$9,91 \cdot 10^{-13}$	$7,49 \cdot 10^{-12}$	139
Mo	$1,15 \cdot 10^{-16}$	$3,79 \cdot 10^{-15}$	$6,52 \cdot 10^{-14}$	$6,90 \cdot 10^{-13}$	$5,04 \cdot 10^{-12}$	147
Fe	$3,52 \cdot 10^{-17}$	$1,39 \cdot 10^{-15}$	$2,78 \cdot 10^{-14}$	$3,34 \cdot 10^{-13}$	$2,71 \cdot 10^{-12}$	148

ausgelagerten Zustand war $M_{23}C_6$ im Korninnern kaum zu finden. Die feinere Verteilung des $M_{23}C_6$ in dem titanstabilisierten Stahl kann durch die geringere Kohlenstoffverfügbarkeit für das $M_{23}C_6$ -Wachstum wegen der Konkurrenz mit $(Ti, Mo)C$ erklärt werden. Die Abwesenheit von $M_{23}C_6$ im Korninnern kann außerdem auf eine frühere Titansegregation an Versetzungen /54/ zurückgeführt werden. Das bevorzugte Wachstum des $M_{23}C_6$ speziell in ein Korn ist auch in Übereinstimmung mit der Literatur /25/. Die $M_{23}C_6$ -Phase bildet sich kohärent mit einem Korn und wächst in das Korn mit dem sie inkohärent ist /25/. Der Anstieg der Gitterkonstante mit der Glühdauer erlaubt die Interpretation, daß diese Phase sich zuerst als ein eisenreiches Karbid mit der $Cr_{23}C_6$ -Struktur bildet. Mit zunehmender Glühzeit wird dann das Eisen durch das Chrom bis auf einen Gleichgewichtswert ersetzt /4,10/ und damit wird die Gitterkonstante auf einen konstanten Wert erhöht. Dieser konstante Wert wurde aber hier nicht nachgewiesen bzw. erreicht. Dies ist in Übereinstimmung mit dem höheren gefundenen Fe-Gehalt des $M_{23}C_6$ im Vergleich zu anderen Untersuchungen /21,62/. In der Einleitung war darauf hingewiesen worden, daß nach Literaturergebnissen /113-115/ das Karbid des Typs $M_{23}C_6$ Bor enthalten kann. Einige Arbeiten ergaben eine Erhöhung der $M_{23}C_6$ -Gitterkonstante durch den Borgehalt /25,115/, während andere Arbeiten über keinen Einfluß eines Bor-Zusatzes berichtet haben /106,149/. Im vorliegenden Fall konnte keine Löslichkeit des $M_{23}C_6$ für Bor nachgewiesen werden. Sie wäre sehr gering, da einerseits trotz des geringen Borgehalts im Stahl eine selbständige, offensichtlich stabile, Boridphase auftritt und andererseits in boridfreien Isolaten nur vernachlässigbar kleine Bor-Anteile analysiert wurden.

5.2.4 (Ti,Mo)C-Bildung

Es wurde in dieser Arbeit nachgewiesen, daß sich Molybdän in TiC löst. Der Einbau von Molybdän in TiC führt zu einer Stabilisierung dieser Phase (siehe Abschnitt 5.1), sowie zu einer Verminderung der Gitterkonstante. Die Gitterkonstante der Matrix (ca. 0,3590 nm) ist ca. 20% kleiner als die des reinen Titankarbid (ca. 0,433 nm). Trotzdem kommt eine Kohärenz dieses Karbid mit der Matrix des titanstabilisierten austenitischen rostfreien Stahles vor /27,96/. Die Verminderung der Gitterkonstante des Karbid als Folge des Einbaus von Molybdän, führt also zu einer besseren Anpassung beider Gitter. Diese Kohärenz, sowie die langsame Diffusion des Ti und des Mo würden den großen Ostwald-Reifungs-Widerstand dieser Phase erklären. Die Röntgenuntersuchung ergab besonders für den unverformten Zustand und höhere Auslagerungstemperaturen einseitige Verbreiterung der TiC-Linien im Sinn einer verminderten Gitterkonstante verglichen mit dem Primärkarbid. Dieser Effekt steht auch möglicherweise in Zusammenhang mit der Gegenwart von Molybdän in Titansekundärkarbiden. Verzerrung des Gitters, sowie feine Körner (Kristallite) können ebenfalls eine Verbreiterung der Röntgenlinien verursachen. In diesen Fällen ist jedoch die Verbreiterung symmetrisch und nicht einseitig. Eine einseitige Verbreiterung der Linien kann nur durch eine einsinnige Änderung der Gitterkonstanten erklärt werden. Daher wird hier darauf hingewiesen, daß diese einsinnige Änderung der Gitterkonstanten durch Einbau von Molybdän in TiC verursacht wurde. Der höhere gefundene Mo-Gehalt im Sekundärkarbid im Vergleich zum Primärkarbid unterstützt diesen Gesichtspunkt.

5.2.5 $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$ -Bildung

Das Auftreten eines Borids im Stahl 1.4970 bestätigt die Literaturergebnisse der sehr geringen Bor-Löslichkeit in anderen austenitischen Chrom-Nickel-Stählen /122,123,124/. Ebenfalls nach der Literatur war zu erwarten, daß das gefundene Borid ein Chrom-Eisen-Borid und nicht etwa ein Titanborid ist. Hinsichtlich dieser Möglichkeit haben LENNARTZ und WETZLAR /120/ festgestellt, daß selbst weit über den zur Vollstabilisierung erforderlichen Anteil hinausgehende Titan-gehalte bis 1,6% nicht zur Bildung eines Titanborids führen. KANEKO, NISHIZAWA und CHIBA /121/ haben im Fe-Cr-B-System bei Chromgehalten bis 5% eine Fe_2B -Phase, zwischen 5 und 7% Cr zusätzlich eine Cr_2B -Phase und bei über ca. 7% Cr nur die Cr_2B -Phase registriert. Weiterhin wurde festgestellt, daß die Chromgehalte der beiden Boride mit den Chromgehalten des Stahls zunehmen, wobei die Fe_2B -Phase bis 10% Chrom und die Cr_2B -Phase bis 60% Eisen enthalten kann. Nach diesen Ergebnissen war im Stahl 1.4970 ein Chrom-Borid mit beträchtlichem Eisengehalt zu erwarten.

Die für die $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$ -Phase bestimmten Gitterkonstanten sind in guter Übereinstimmung zu Literaturergebnissen (siehe Tab. XVI) und bestätigen außerdem die abnehmende Tendenz der Gitterparameter mit zunehmendem Eisengehalt des Borids /117/. Das Überwiegen des Chroms gegenüber Eisen im gefundenen Borid bestätigt die Argumentation von GOLDSCHMIDT /123/, daß geringer Borgehalt im Stahl Chrom im Borid gegenüber Eisen begünstigt. Die aus den Ergebnissen chemischer Analysen des Isolats ermittelte Borid-Formel $\text{Cr}_{1,65}\text{Fe}_{0,35}\text{B}_{0,96}$ wird als zuverlässig beurteilt, wobei Fehlergrenzen nicht angegeben werden können. Die Unterstöchiometrie hinsichtlich Bor ist in Übereinstimmung mit der Literatur /117,118/ und strukturell erklärbar /24/. Die im Vergleich zu der Formel höheren Fe/Cr-Verhältnisse nach den Ergeb-

Tabelle XVI: Zusammensetzung und Gitterkonstante des $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$ im Vergleich zu Literaturergebnissen.

Zusammensetzung	Gitterkonstante (nm)	Referenz
Cr_2B	$a_o = 1,47$ $b_o = 0,734$ $c_o = 0,429$	116
Cr_2B	$a_o = 1,471$ $b_o = 0,741$ $c_o = 0,425$	117
$(\text{Cr}_{1,65} \text{Fe}_{0,35})\text{B}_{0,96}$ (Cr + Fe = 2)	$a_o = 1,458_3$ $b_o = 0,737_9$ $c_o = 0,424_5$	eigene Messung
$(\text{Fe}_{1,08} \text{Cr}_{0,92})\text{B}_{0,78}$ (Cr + Fe = 2)	$a_o = 1,458$ $b_o = 0,733$ $c_o = 0,421$	117
$(\text{Fe}_{1,1} \text{Cr}_{0,9})\text{B}_{0,90}$ (Cr + Fe = 2)	$a_o = 1,457$ $b_o = 0,732$ $c_o = 0,422$	118

nissen der energie- bzw. wellenlängendispersiven Röntgenanalyse der einzelnen Boridpartikel im Rasterelektronenmikroskop, bzw. der Mikrosonde (siehe Tab. XI), scheinen weniger zuverlässig zu sein. Es ist plausibel anzunehmen, daß bei den kleinen analysierten Boridpartikeln eine Verfälschung der Messung durch die Matrix und damit Anzeige eines scheinbar höheren Eisengehalts nicht zu vermeiden war. Die Beobachtung, daß die Borid-Phase sich bevorzugt an inkohärenten Grenzflächen ausscheidet, erlaubt zwei mögliche Deutungen. Einerseits sind solche Grenzflächen (Korngrenzen, (Ti,Mo)C-Primärkarbid/Matrix - Phasengrenzen) energetisch günstige Keimstellen, andererseits kann an diesen Grenzflächen aufgrund von Bor-Segregation die Bor-Übersättigung erhöht sein. Das anschließende Wachstum der Borid-Ausscheidung dürfte durch die Volumendiffusion von Chrom kontrolliert sein (siehe Tab. XV). Diffusionskontrolle würde auch das langsamere Borid-Wachstum bei tieferen Temperaturen erklären.

Verschiedene mögliche Gründe können dafür genannt werden, weshalb die Borid-Phase in zahlreichen Untersuchungen /25, 100-115/ austenitischer Stähle vergleichbaren Borgehalts nicht gefunden worden ist. Das häufig zur Untersuchung der Bor-Verteilung verwendete Verfahren der α -Autoradiographie erlaubt selten die Unterscheidung zwischen einer Segregation und einer Bindung des Bors in Karbid- bzw. Borid-Ausscheidungen. Auch mit der Technik der Analyse von Isolatn ist der Nachweis kleiner Borid-Mengen offenbar nicht garantiert. In Stählen mit hohen äquivalenten Chromgehalten, bei denen, hauptsächlich durch die Anwesenheit intermetallischer Phasen, der Isolatanteil Werte über 10% erreichte /21,26/, ist der Nachweis der Boridphase nicht gelungen /66/, der für diese Stähle erwartete kleine Boridanteil bezüglich der gesamten Ausscheidungsmenge ist möglicherweise kaum nachweisbar. Im vorliegenden Fall des Stahls 1.4970, dessen gesamte Ausscheidungsmenge weniger als 0,9% beträgt, be-

stand die günstigere Aussicht, den im Verhältnis zu den übrigen Phasen höheren Borid-Anteil nachzuweisen. (Diese Argumentation ist auch für den Nachweis des $Ti(N,C)$ und des $Ti_2(S,C)$ im Isolat gültig.) Weiterhin sei darauf hingewiesen, daß z.B. Eisenboride empfindlich gegen Säuren sind /120/. Die oft benutzte elektrolytische Extraktion in der HCl-alkoholischen Lösung ist möglicherweise auch ungeeignet zur Isolation der $(Cr,Fe)_2B$ -Phase. Auf die Schwierigkeiten des lichtoptischen Nachweises der Boridphase in geätzten Proben mit metallographischen Methoden wurde bereits hingewiesen (siehe Abschnitt 4.2.4).

5.3 Einfluß der Vorverformung auf das Ausscheidungsverhalten

5.3.1 Der kaltverformte Zustand, die Erholung und die Rekristallisation

Es ist bekannt, daß eine Erhöhung der Stapelfehlerenergie die Bildung von Deformationszellen begünstigt /150/. Die Stapelfehlerenergien der 316- und 321-Stähle liegen unterhalb von 50 mJ/m^2 . Bei diesen Stählen ist die Bildung von Deformationszellen durch Kaltverformung ungewöhnlich. Andererseits bilden sich bei diesen Stählen Verformungsbänder, Verformungszwillingsgrenzen, α' - und ϵ -Martensit /21,151/. Für die Abschätzung der α' -, bzw. ϵ -Martensitmenge, in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierung, wurden Formeln, bzw. Kriterien, entwickelt /141, 151/. Eine Abschätzung der Stapelfehlerenergie durch die Formel von SCHRAMM und REED /152/ ergibt für den Stahl 1.4970 mJ/m^2 . Dieser Wert ist fast so hoch wie bei Kupfer (70 mJ/m^2). Folglich ist die Bildung von Deformationszellen im Stahl 1.4970 zu erwarten. Das Nichtvorhandensein von ϵ -Martensit ist auch deswegen zu verstehen. Nach BOWKETT und HARRIES /151/ ist nämlich die Bildung von

ϵ -Martensit nur in Stählen mit Stapelfehlerenergien kleiner als 50 mJ/m^2 zu erwarten. Abschätzungen nach entwickelten Formeln /141,151/ lassen für den Stahl 1.4970 nach der Abschreckung und durch Kaltverformung bei Raumtemperatur keinen α' -Martensit erwarten.

Das Rekristallisationsverhalten des Stahles 1.4970 ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung von GROT und SPRUIELL /26/, daß Stähle mit kleinerem Rekristallisationswiderstand empfänglicher für die Bildung von intermetallischen Phasen (σ und χ) sind. Diese Faustregel kann so verstanden werden, daß die Elemente, welche die Bildung von intermetallischen Phasen begünstigen, z.B. Cr und Mo, auch zur Erniedrigung der Stapelfehlerenergie führen. Eine Erniedrigung der Stapelfehlerenergie führt ihrerseits zu gleichmäßigeren Versetzungsanordnungen und folglich zu größerer durch Verformung gespeicherter Energie. Diese gespeicherte Energie ist die treibende Kraft für die Rekristallisation. (Die Rekristallisation kann überdies auch direkt die Bildung von σ -Phase kinetisch begünstigen /26/). Das heißt, die höhere Stapelfehlerenergie des 1.4970-Stahles verursacht die größere Erholungsempfindlichkeit dieses Materials und dadurch eine erschwerte Rekristallisation. Es ist auch plausibel, daß die Ausscheidungs Vorgänge während der Auslagerungen zum Rekristallisationswiderstand beigetragen haben.

5.3.2 Das Ausscheidungsverhalten und das ZTA-Diagramm

Die Wirkung der Vorverformung auf das Ausscheidungsverhalten war je nach Phase unterschiedlich. Allgemein wurden aber durch die Vorverformung feinere und gleichmäßigere Ausscheidungsverteilungen in den unrekristallisierten Proben bewirkt. Die durch Kaltverformung erzeugten Gitterfehler haben die Keimbildung der Phasen begünstigt. Die Bildung des Borids wurde im ganzen Temperaturbereich beschleunigt. Eine

schnellere Diffusion in der kaltverformten Matrix hat dazu beigetragen. Der Einfluß der Vorverformung auf die Bildung des stabilen $(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}$ und des metastabilen M_{23}C_6 war jedoch komplizierter. Beide Phasen konkurrieren bezüglich Kohlenstoff miteinander. Die Bildung von $(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}$ (die an Versetzungen bevorzugt ist) wurde durch Kaltverformung stark begünstigt. Die stabile Phase $(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}$ vermag daher bei höheren Temperaturen die metastabile Phase M_{23}C_6 zu verdrängen. Bei niedrigeren Temperaturen (unterhalb von 973 K), wo die $(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}$ -Phase wegen der langsamen Titandiffusion konkurrenzunfähig ist, wird jedoch die M_{23}C_6 -Bildung stark begünstigt.

Die Wiederauflösung des M_{23}C_6 wurde durch Vorverformung zu längeren Auslagerungszeiten hin verschoben. Als Grund dafür kann die gleichmäßigere Verteilung dieser Ausscheidungen im vorverformten Zustand angenommen werden. Bei der LT-Serie war die Wiederauflösung des M_{23}C_6 , das sich hauptsächlich an Korngrenzen bildete, durch Korngrenzendiffusion kontrolliert (die Aktivierungsenergie für Korngrenzendiffusion ist ca. die Hälfte der Energie für die Volumendiffusion). Durch Kaltverformung wurde das Ausscheiden von M_{23}C_6 im Korninnern begünstigt, das heißt, daß zur Wiederauflösung der Phase Volumendiffusion erforderlich ist.

5.4 Einfluß der Kriechbeanspruchung auf das Ausscheidungsverhalten

Die Analyse von Probenköpfen und Probenmeßlängen der Chargen A und C ermöglichte die Diskussion von zwei auf das Ausscheidungsverhalten wirkenden Parametern. Durch den Vergleich von Probenköpfen der Charge A und C mit Proben der Charge B können die Effekte der Zusammensetzung der Legierungen (hier Ti/C-Verhältnisse und Borgehalte) auf das Ausscheidungsverhalten diskutiert werden. Andererseits ermöglicht der Vergleich von Probenköpfen mit Probenmeßlängen

Aussagen über den Einfluß von Kriechverformung auf das Ausscheidungsverhalten. Im folgenden werden die Einflüsse dieser zwei Parameter diskutiert.

Das Auftreten eines Borids in der Charge A bestätigt die Literaturergebnisse der sehr geringen Bor-Löslichkeit in anderen austenitischen Chrom-Nickel-Stählen /122-124/. Ein eindeutiger Einfluß des Borgehaltes auf das Ausscheidungsverhalten anderer Phasen, wie z.B. $M_{23}C_6$ /101-105, 112/, konnte jedoch nicht aufgefunden werden. In den Chargen A, B und C wurde auch kein bemerkenswerter Einfluß des Ti/C-Verhältnisses auf das Ausscheidungsverhalten gefunden. Die schon bei der Lösungsglüh-temperatur geringe Titankarbidlöslichkeit (siehe Abschnitt 5.1) ergibt wenig freien Kohlenstoff, der später während der Auslagerungen bei niedrigeren Temperaturen als $M_{23}C_6$ oder als (Ti,Mo)C ausgeschieden werden kann. (Die einzige Möglichkeit zur Vermehrung der Sekundärkarbidausscheidungen ist eine starke Verminderung des Ti/C-Verhältnisses unter 4. Damit wird die $M_{23}C_6$ -Bildung begünstigt; siehe Abschnitte 4.5 und 5.5). Die langsame Titandiffusion ist auch für den relativ geringen Einfluß des Ti/C-Verhältnisses (über 4) auf das Ausscheidungsverhalten verantwortlich. Die metastabile $M_{23}C_6$ -Phase wurde schon in einem Stahl mit $Ti/C \approx 34$ festgestellt /78/!

Der Einfluß der Kriechverformung auf die $(Cr,Fe)_2B$ -Bildung war, wie bei den vorverformten Proben (MT-Serie) der Charge B, gering. Andererseits hat die Kriechverformung die (Ti,Mo)C-Bildung sehr stark begünstigt; stärker als die Vorverformung. Die Verfügbarkeit von durch Verformung erzeugten Gitterfehlern /2/ kann nicht allein diese starke Beschleunigung erklären. Eine Molybdän- und Titandiffusionsbeschleunigung durch die angelegte Spannung wäre auch denkbar //153/. Das Titanatom (atomarer Radius = 0,147 nm) und das Molybdänatom (0,139 nm) sind beträchtlich größer als die Eisen-

(0,126 nm) und Cr-Atome (0,127 nm). Zugspannungen könnten daher die Titan- und Molybdändiffusion begünstigen. Als Folge der Begünstigung der Titankarbidbildung wird die $M_{23}C_6$ -Bildung erschwert.

Die Abwesenheit der σ -Phase in der bis 12.000 Stunden ausgelagerten Probe weist darauf hin, daß diese Phase nicht aus kinetischen Gründen nicht aufzufinden war. Der Stahl 1.4970 kann nach diesen Ergebnissen für thermodynamisch σ -frei gehalten werden.

Die mechanisch-thermische Vorbehandlung 1373 K - 30 min + 15% kv + 1073 K - 2 h erlaubte nur eine geringe Ausscheidung während des Einsatzes bei niedrigeren Temperaturen. Die Ursache dafür ist die bereits sehr geringe Kohlenstofflöslichkeit bei 1073 K. Andererseits ist die durch Vorverformung erzeugte verfestigende Versetzungsanordnung durch Ausscheidung bei 1073 K gegen Rekristallisation stabilisiert. Dieser Vorteil ist dem Rekristallisationswiderstand des 1.4970 Stahles zu verdanken. Eine ähnliche Vorbehandlung eines, z.B. titanmodifizierten, 316-Stahles würde zur Rekristallisation führen /26/.

5.5 Einfluß des Kontaktes mit Natrium auf das Ausscheidungsverhalten

Die hohe Rückstandsmenge (über 1 Gew.-%) ist wegen der höheren gebildeten $M_{23}C_6$ -Anteile (ca. 70%) zu verstehen. Das relativ niedrige Ti/C-Verhältnis ermöglichte dies. Die höheren gebildeten TiN-Anteile bzw. niedrigeren Ti_2S -Anteile können mit dem höheren Stickstoffgehalt bzw. dem niedrigeren Schwefelgehalt dieser Charge erklärt werden. Die niedrigeren gefundenen Boridanteile können besser mit der $M_{23}C_6$ -Anreicherung der Rückstände als mit der leichten Bor-Verarmung der Matrix erklärt werden. Dies unterstreicht die Argumentation, daß in Stählen mit höheren Ausschei-

dungsanteilen, wie z.B. AISI-321 und AISI-316, der Nachweis von geringen Boridanteilen sehr schwierig ist. Weiterhin zeigten diese Experimente, daß die Änderung der Zusammensetzung der Matrix im Kontakt mit fließendem Natrium /126-128/ im Vergleich zu stagnierendem Natrium stark beschleunigt ist. BORGSTEDT und Mitarbeiter /127,128/ haben außerdem mit Chargen höherer Ti/C-Verhältnisse und daher mit kleineren Kohlenstoffaktivitäten gearbeitet. Eine schwächere Aufkohlung bei der untersuchten Charge im stagnierenden Natrium ist also nicht nur kinetisch sondern auch thermodynamisch zu erklären.

5.6 Einfluß von verschiedenen Vorbehandlungen auf die mechanischen Eigenschaften bei 873 K

Das mechanische Verhalten der beiden Serien kann durch die Berücksichtigung der Wirkungen der mechanisch-thermischen Behandlungen auf die Feinstruktur gedeutet werden. In der LT-Serie verursachten die thermischen Behandlungen die folgenden Feinstruktur-Veränderungen:

- Verarmung der Matrix durch Ausscheidungen. Diese Verarmung verursacht eine Matrixentfestigung. Hier sollten die Elemente wie C, B, Mo und Ti, die als wirksame Mischkristallhärter gelten, eine wichtige Rolle spielen. Eine Erhöhung der Auslagerungstemperatur führt wegen Anstieg der Löslichkeit mit zunehmender Temperatur zu niedrigerer Verarmung der Matrix.
- Verfestigung des Materials durch Ausscheidungen vor der Festigkeitsprüfung. Durch feinere Ausscheidungsverteilungen sind effektivere Hindernisse für die Versetzungsbewegung gegeben. Eine Erhöhung der Auslagerungstemperatur verursacht wegen Verminderung des Ausscheidungspotentials (Übersättigung) und Beschleunigung der Diffusion mit zunehmender Temperatur weniger und gröber verteilte Ausscheidungen.

- Ausscheidungen während der Festigkeitsprüfung. Je höher die Auslagerungstemperatur im Vergleich zur Prüftemperatur ist, desto mehr und feinere Teilchen können sich während der Prüfung ausscheiden. Bei den durchgeführten Zugversuchen ist dieser Effekt wegen der Schnelligkeit dieser Prüfung als wirkungslos anzunehmen.

In der MT-Serie ist zusätzlich die Vorverformung, welche die Bildung von Versetzungsnetzwerken verursacht, zu berücksichtigen. Diese Versetzungsnetzwerke (siehe Abschnitt 4.3.1) erschweren die Bewegung der Versetzungen während der Festigkeitsprüfung. Erhöhungen der Auslagerungstemperatur führen hier zur Beschleunigung der Erholungs- und Rekristallisationskinetik.

Das Auftreten der Streckgrenzenmaxima (siehe Tab. XIII) mit der Temperatur kann als Folge der gegenläufigen Wirkung von Entfestigung (wegen der Verarmung der Matrix) und Verfestigung (wegen der Ausscheidungen) erklärt werden. Bei den niedrigeren Auslagerungstemperaturen (873, 973 und 1073 K) ist die Verfestigung dominierend (mehr und feiner verteilte Ausscheidungen). Bei 1173 K sind die Ausscheidungen wegen ihrer größeren Verteilung und kleinerer Anzahl nicht mehr effektiv. In der MT-Serie kommt zusätzlich die Entfestigung wegen Erholung und Rekristallisation in Betracht. Dies kann das Auftreten des Maximums bei niedrigeren Temperaturen in der MT-Serie im Vergleich zu der LT-Serie erklären. Bei 1173 K sind die Ergebnisse von Zug- und Zeitstandversuchen beider Serien wegen vollständiger Rekristallisation ähnlich.

Die Ergebnisse der Zeitstandversuche (siehe Abb. 49, Abschnitt 4.6) können ebenfalls durch die oben erwähnten Verfestigungs- bzw. Entfestigungsmechanismen erklärt werden. Das beste Verhalten des lösungsgeglühten Materials in der LT-Serie bestätigt, daß das Ausscheiden während des Kriechens

wirksamer als vor dem Kriechen ist /154/. Der Vergleich zwischen Probe A und Probe B zeigt dies deutlich. Die Proben B, C und D zeigten mit zunehmender Auslagerungstemperatur abfallende Entfestigung. Das kann durch die Erhöhung des Ausscheidungspotentials während des Kriechens bei 873 K mit zunehmender Auslagerungstemperatur erklärt werden; besonders deutlich bei der Probe E. Eine weitere Erklärung für die Entfestigung der Proben C, D und E im Vergleich zu den Proben A und B ist die Entfernung des löslichen bzw. segregierten Bors bei Bildung des Borids (M_2B) in den Proben C, D und E. Der Vergleich beider Serien zeigt, daß bei der LT-Serie das Ausscheiden während des Kriechens und die Anwesenheit von löslichem Bor in der Matrix von beherrschendem Einfluß sind. Bei der MT-Serie spielt die Vorverformung und das dadurch erzeugte Versetzungsnetzwerk die wichtigere Rolle. Der empfindliche Einfluß des Gefüges und des Ausscheidungszustands nach den Ergebnissen dieser Arbeit bestätigt den Hinweis von ANDERKO und WASSILEW /133/, daß es beim 1.4970 zahlreiche Möglichkeiten zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch mechanisch-thermische Vorbehandlungen gibt.

5.7 Wirkung des Bors auf die mechanischen Eigenschaften

Wie in der Einleitung (siehe Abschnitt 2.8) erwähnt wurde, sind in der Literatur verschiedene Mechanismen wie Verminderung der Kohlenstofflöslichkeit im Austenit /25,108/, Reduzierung der Grenzenflächenenergie zwischen $M_{23}C_6$ und Austenit /25/, Wechselwirkung mit Leerstellen /109/ und Reduzierung der Korngrenzendiffusion /108/ als mögliche Erklärung für die positive Wirkung des Bors auf die mechanischen Eigenschaften vorgeschlagen worden. Diese Mechanismen werden im Zusammenhang mit den Ergebnissen dieser Arbeit und mit denen der Literatur im folgenden diskutiert werden.

Die Löslichkeit des Kohlenstoffs in austenitischen rostfreien, insbesondere stabilisierten Stählen ohne Bor-Zusätze ist bereits sehr gering. Im 316-Stahl beträgt sie bei 873 K ca. 4 ppm /11/. Weiterhin stellte DEIGHTON /155/ bei Untersuchungen an niobstabilisierten Stählen mit einem Borgehalt von 1 bis 75 ppm im Temperaturbereich von 973 bis 1573 K fest, daß Bor keinen Einfluß auf die Kohlenstofflöslichkeit hat. Auch Untersuchungen an titanstabilisierten Stählen /149/ führten zu ähnlichen Ergebnissen. In der vorliegenden Arbeit wurde ebenfalls kein Einfluß des Bors (von 30 bis 100 ppm) auf die Kohlenstofflöslichkeit festgestellt.

Die Gitterkonstante der $M_{23}C_6$ -Phase ($a_0 = 1,0645$ nm, siehe Abschnitt 4.2.2) ist etwas kleiner als der dreifache Wert der Gitterkonstante der austenitischen Matrix ($a_0 = 0,3590$ nm, siehe Abschnitt 4.2.5). Außerdem sind die dichtestgepackten Ebenen und Richtungen von Karbid und Austenit parallel (siehe Abschnitt 2.1). Also sollte eine Erhöhung der Gitterkonstante der $M_{23}C_6$ -Phase zu einer Reduzierung der Grenzflächenenergie zwischen $M_{23}C_6$ und Austenit führen. In der Einleitung war darauf hingewiesen worden, daß nach Literaturergebnissen /113-115/ das Karbid des Typs $M_{23}C_6$ Bor enthalten kann. Einige Arbeiten ergaben eine Erhöhung der $M_{23}C_6$ -Gitterkonstante durch den Borgehalt /25,115/, während andere Arbeiten über keinen Einfluß eines Bor-Zusatzes berichtet haben /106,149/. Im vorliegenden Fall konnte keine Löslichkeit des $M_{23}C_6$ für Bor nachgewiesen werden. Sie wäre gegebenenfalls sehr gering, da einerseits trotz des geringen Borgehalts im Stahl eine selbständige, offensichtlich stabile, Boridphase auftritt und andererseits in boridfreien Isolaten nur vernachlässigbar kleine Bor-Anteile analysiert wurden.

Meßergebnisse der Erholung des spezifischen elektrischen Widerstands von kaltverformtem Nickel mit und ohne Borzusatz /25/ zeigten, daß ebenfalls keine bedeutsame Wechselwirkung zwischen Bor-Atomen und Leerstellen im Austenit zu erwarten ist.

Unbestritten bleiben die Ergebnisse von MORTIMER /156/ über Verminderung der Korngrenzenenergie wegen Borsegregation an Korngrenzen in Nickel, Eisenlegierungen und 316-Stahl. Verminderungen von bis 40% wurden im 316-Stahl zwischen 1123 und 1523 K festgestellt. Interessanterweise wurden Sättigungen dieses Effektes (Verminderung der Korngrenzenenergie) mit zunehmendem Borgehalt nachgewiesen. Bei 1323 K liegt der Sättigungswert z.B. bei 70 ppm Bor. Dieser Wert ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der Borlöslichkeitsgrenze bei 1323 K ähnlicher austenitischer rostfreier Stähle /122,124/. Eine Erhöhung des Borgehaltes über 70 ppm hinaus würde sicher bei 1323 K zu M_2B -Ausscheidung führen. Es ist ebenfalls zu erwarten, daß diese Borsättigungsgrenze mit abnehmender Temperatur kleiner wird. Eine entsprechende Variation der Borlöslichkeit mit der Temperatur würde dieses erklären. Die Entfernung des löslichen bzw. segregierten Bors bei Bildung des Borids M_2B ist sicherlich der Grund - neben der erwarteten Vergrößerung (Überalterung) des Gefüges - weshalb bei den Untersuchungen von SEN /122/ die günstige Wirkung des Bors bei längerer Standzeit allmählich verloren gegangen ist. Die Verminderung der Korngrenzenenergie durch Bor dürfte mit einer entsprechenden Verminderung der Korngrenzendiffusion - die hier nicht direkt diskutiert werden kann - verknüpft sein und damit auch im Sinne des Vorschlags von LEVITIN /108/ zur Verzögerung der Bildung von Korngrenzenporen bei Kriechverformung führen.

Künftige Versuche, die Einflüsse des Bors auf das mechanische und das Bestrahlungsverhalten des Stahles 1.4970 zu erklären, werden auch die Existenz des nachgewiesenen Chrom-Eisen-Borids berücksichtigen und ihre Konsequenzen im Detail überprüfen müssen. Die Borid-Ausscheidungen selbst dürften zumindest keine ungünstigen Auswirkungen auf das mechanische Verhalten haben. Bedingt durch die hohe Konzentration des Bors im Borid ist dort jedoch mit starker Strahlenschädigung

und Heliumproduktion zu rechnen /157/. Im Fall negativer Konsequenzen wäre zu prüfen, ob ein eventuell niedrigerer, optimierter Borgehalt für den Stahl anzustreben wäre.

6. Zusammenfassung

Mit Hilfe von zahlreichen sich ergänzenden metallkundlichen Untersuchungsmethoden wurde das Ausscheidungsverhalten des titanstabilisierten, austenitischen rostfreien Stahles DIN 1.4970 über einen weiten Zeit (2 min. bis 12 000 Std.)- und Temperatur (823 bis 1653 K)-Bereich untersucht. Insgesamt sind vier Chargen mit verschiedenen Borgehalten (30 bis 100 ppm) und Ti/C-Verhältnissen (2,7 bis 5,1) studiert worden. Als Parameter wurden die Einflüsse der Vorverformung, der Kriechbeanspruchung und des Kontaktes mit stagnierendem Natrium auf das Ausscheidungsverhalten untersucht. An einigen ausgewählten Proben wurden nach verschiedenen mechanisch-thermischen Behandlungen Zug- und Kriechversuche bei 873 K durchgeführt. Damit wurde der Einfluß von verschiedenen ausgewählten Gefügeständen auf die mechanischen Eigenschaften untersucht. Die durchgeführten Glühungen hatten unterschiedliche Ziele und infolgedessen kann in zwei Temperaturbereiche unterteilt werden. Ziele der Glühungen zwischen 1363 und 1653 K waren die Untersuchung des Kornwachstums, der Sekundärrekrystallisation, der thermischen Stabilität (und Löslichkeit) der Phasen, des evtl. Auftretens von δ -Ferrit und schließlich die Auswahl einer Lösungsglühbehandlung für die Bestimmung der ZTA-Diagramme. Unterhalb der ausgewählten Lösungsglühtemperatur (1403 K) wurden ZTA-Diagramme bestimmt und das Ausscheidungsverhalten der Sekundär-Ausscheidungen ausführlich untersucht.

Die Glühungen bei höheren Temperaturen (1363-1653 K) haben bestätigt, daß die Primärausscheidungen $Ti(N,C)$ und $Ti_2(S,C)$ bis zum Schmelzpunkt (Solidus) des Stahles stabil sind, während $(Ti,Mo)C$ teilweise in Lösung geht. δ -Ferrit wurde nicht

festgestellt und sein Nichtvorhandensein gedeutet. Die unterschiedlichen Löslichkeiten dieser Phasen können auf die negativeren Bildungsenthalpien der TiN- und Ti₂S-Phasen zurückgeführt werden. Eine Abhängigkeit des Löslichkeitsproduktes $[Ti] \cdot [C]$ von der Temperatur zwischen 1363 und 1573 K wurde abgeleitet. Diese Abhängigkeit weist im Vergleich zu Literaturergebnissen für reines TiC darauf hin, daß der Einbau von Molybdän das Titankarbid stabilisiert. Die Löslichkeit der (Ti,Mo)C-Phase ist damit sehr gering. Diese geringe Löslichkeit bedeutet, daß eine Erhöhung des Ti/C-Verhältnisses über 4 hinaus nur zu mehr und größeren Primärausscheidungen führen würde. Dies bedeutet wenig freien Kohlenstoff, der später während der Auslagerungen bei niedrigeren Temperaturen als M₂₃C₆ oder als (Ti,Mo)C ausgeschieden werden kann. Weiterhin verursachten diese Glühungen bei höheren Temperaturen eine starke Kornvergrößerung und eine gleichmäßige Verteilung des Bors. Als ein guter Kompromiß zwischen partieller Auflösung des Primär-(Ti,Mo)C und der in der Praxis gefundenen Korngröße wurde die Lösungsglühbehandlung 1403 K-30 Minuten für die Bestimmung der ZTA-Diagramme ausgewählt. Längere Glühzeiten bei 1403 K führen zu Sekundärrekristallisation ohne weitere Auflösung des (Ti,Mo)C.

Unterhalb von 1403 K (bis 873 K) wurden ZTA-Diagramme bestimmt und das Ausscheidungsverhalten studiert. Als Sekundärausscheidungen wurden (Ti,Mo)C, (Cr,Fe,Mo,Ni)₂₃C₆ und (Cr,Fe)₂B identifiziert. Die Boridphase (Cr,Fe)₂B, die nach Literaturergebnissen bekannt ist, wurde für 1.4970 erstmalig nachgewiesen. Die Anwesenheit dieser borreichen Phase, besonders an Korngrenzen, kann unter Bestrahlung schädlich sein. Ein Studium des Verhaltens dieser Phase unter Bestrahlung ist also besonders notwendig. Die in der Literatur genannten Hypothesen zur Erklärung der positiven Wirkung des Bors auf die mechanischen Eigenschaften wurden diskutiert.

Die Existenzbereiche der Phasen wurden durch eine thermodynamische Betrachtung erklärt. Die Bildung der stabileren Phasen $(\text{Ti,Mo})\text{C}$ und $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$ ist oberhalb von 1123 K bevorzugt. Bei niedrigeren Temperaturen ist die M_{23}C_6 -Bildung kinetisch begünstigt. Intermetallische Phasen (σ -, χ - und Laves-Phasen) wurden nicht nachgewiesen. Die Abwesenheit dieser Phasen im Stahl 1.4970 wurde diskutiert und durch den relativ kleinen äquivalenten Cr-Gehalt (σ - und χ -Phase) bzw. niedrigen Mo-Gehalt (Laves-Phasen) der Legierung gedeutet.

Die Vorverformung, die Kriechbeanspruchung und der Kontakt mit stagnierendem Natrium haben nicht zum Auftreten zusätzlicher Phasen geführt. Die Vorverformung und die Kriechbeanspruchung haben jedoch das Ausscheidungsverhalten der Phasen stark beeinflusst. Die Vorverformung (15% Querschnittsreduktion) hat die Bildung von Verformungszellen verursacht. Weder α' - noch ϵ -Martensit wurden nachgewiesen. Die Bildung von Verformungszellen sowie der hohe gefundene Rekristallisationswiderstand wurden in Zusammenhang mit der für einen austenitischen Stahl relativ hohen Stapelfehlerenergie interpretiert. Während durch die vorausgehende Kaltverformung die Bildung des Borids beschleunigt wurde, galt dies für das Karbid M_{23}C_6 nur für tiefere Temperaturen; bei höherer Temperatur wird offenbar die $(\text{Ti,Mo})\text{C}$ -Ausscheidung so stark begünstigt, daß sich der Beginn der M_{23}C_6 -Ausscheidung gegenüber dem unverformten Zustand verzögert. Auch die M_{23}C_6 -Wiederauflösung wurde durch die Vorverformung verzögert; durch Kaltverformung wurde ihre Ausscheidung im Korninnern begünstigt, und daher ist zur vollständigen Wiederauflösung auch die Volumendiffusion erforderlich. Die Kriechbeanspruchung hat die $(\text{Ti,Mo})\text{C}$ -Bildung stark bevorzugt, stärker als die Vorverformung. Ein Einfluß der angelegten Spannung auf die Titan- und Molybdändiffusion wäre, neben der Gitterfehlererzeugung, als Ursache denkbar. Der Kontakt mit stagnierendem Natrium hat im Vergleich zu fließendem Natrium nur eine sehr geringe Zusammensetzungsänderung des Materials verursacht.

Die Zug- und Zeitstandversuche nach verschiedenen Vorbehandlungen zeigten, daß es beim 1.4970 zahlreiche Möglichkeiten zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch mechanisch-thermische Behandlungen gibt.

Die Untersuchung von verschiedenen Chargen mit unterschiedlichen Ti/C-Verhältnissen zeigte, daß es nur eine günstige Möglichkeit gibt, um den Volumenanteil der Sekundärkarbidphasen zu erhöhen: Eine starke Verminderung des Ti/C-Verhältnisses unter 4. Damit wird die $M_{23}C_6$ -Bildung begünstigt. Das Auftreten dieser Ausscheidungen an Korngrenzen kann vom Gesichtspunkt der chemischen Beständigkeit des Materials wegen interkristalliner Korrosion schädlich sein. Eine Kaltverformung nach der Lösungsglühbehandlung und vor der Auslagerung (oder vor dem Einsatz des Materials) würde zur Lösung dieses Problems beitragen. Damit begünstigt man gleichmäßigere $M_{23}C_6$ -Verteilungen im Korninnern. Weiterhin ermöglicht der ausgezeichnete Rekristallisationswiderstand dieses Materials eine Erhöhung des Verformungsgrades.

Die mechanisch-thermische Vorbehandlung 1373 K-30 min. + 15% kv + 1073 K-2 h erlaubt nur eine geringe Ausscheidung während des Einsatzes bei niedrigeren Temperaturen. Die Ursache dafür ist die bereits sehr geringe Kohlenstofflöslichkeit bei 1073 K.

7. Literaturverzeichnis

- /1/ E.E. Asbury und G. Willoughby, J.Iron Steel Inst. 204(1966)32
- /2/ L. Egnell, R. Kiessling und N.-G. Persson, in: Proc. Fast Reactor Conf. Paris, 1971
- /3/ R. Stickler und A. Vinkier, Acta Met. 9(1961)898
- /4/ J. Philibert, G. Henry, M. Robert und J. Plateau, Mém. Sci. Rev. Métall. 68(1961)557
- /5/ H. Lux und L. Eberle, Chem. Ber. 94(1961)1562
- /6/ M.H. Lewis und B. Hattersley, Acta Met. 13(1965)1159
- /7/ F.R. Beckitt und B.R. Clark, Acta Met. 15(1967)113
- /8/ L.K. Singhal und J.W. Martin, Acta Met. 15(1967)1603
- /9/ L.K. Singhal und J.W. Martin, Acta Met. 16(1968)1159
- /10/ C. da Casa, V.B. Nileswhar und D.A. Melford, J. Iron Steel Inst. 207 (1969)1325
- /11/ M. Deighton, J.Iron Steel Inst. 208(1970)1012
- /12/ A.L. Vinitzkiy, B.M. Bronfin, V.M. Farber und M.I. Gol'dshteyn, Phys. Met. Metall. 45(1979)122
- /13/ M. Hillert und R. Lagneborg, J.Mater.Sci. 6(1971)208
- /14/ D.G. Morris und D.R. Harries, Metal.Sci. 11(1977)257
- /15/ T. Andersson und B. Lundberg, Met.Trans. A 8(1977)787
- /16/ J.K.L. Lai und M. Meshkat, Metal. Sci. 12(1978)415
- /17/ J.K.L. Lai und I.F. Galbraith, J. Mater. Sci. 15(1980)1297
- /18/ A. Westgren, Nature, 132(1933)480
- /19/ H.J. Goldschmidt, J. Iron Steel Inst. 160(1948)345
- /20/ Powden Diffraction File Nr. 9-122 (Cr_{23}C_6), (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)

- /21/ B. Weiss und R. Stickler, Met. Trans. A 3(1972)851
- /22/ R. Stickler und A. Vinckier, Rev. de Métall.
60(1963)489
- /23/ J.E. Spruiell, J.A. Scott, C.S. Ary und R.L. Hardin,
Met. Trans. A 4(1973)1533
- /24/ P. Duhaj, J.I. Ivan und E. Makovický, J. Iron Steel
Inst. 206(1968)1245
- /25/ M. Lagerquist und R. Lagneborg, Scand. J. Metall.
1(1972)81
- /26/ A.S. Grot und J.E. Spruiell, Met.Trans. A 6(1975)2023
- /27/ J.A. Leitnaker und J. Bentley, Met.Trans. A 8(1977)1605
- /28/ C.J. Bechtoldt und H.C. Vacher, J. Res. Natn. Bur.
Stand. 58(1957)7
- /29/ H. Wiegand und M. Doruk, Arch. Eisenhüttenwes.
33(1962)559
- /30/ K. Bungardt und Mitarbeiter, DEW-Techn. Ber. 9(1969)439
- /31/ C. Stawstron und M. Hillert, J.Iron Steel Inst.
207(1969)77
- /32/ W. Koch, Metallkundliche Analyse, (1965), Verlag
Stahleisen, GMBH, Düsseldorf
- /33/ H.J. Goldschmidt, Interstitial Alloys, (1967),
Butterworths, London
- /34/ H. Gerlach und E. Schmidtman, Arch. Eisenhüttenwes.
39(1968)139
- /35/ H. Thier und Mitarbeiter, Arch. Eisenhüttenwes.
40(1969)333
- /36/ H. Tuma, P. Gröbner und K. Löbl, Arch. Eisenhüttenwes.
40(1969)727
- /37/ H. Tuma, M. Vyklicky und K. Löbl, Arch. Eisenhüttenwes.
41(1970)983

- /38/ P. Berge, J.R. Donati, D. Guttman, D. Laurent und S. Palous, Mém. Sci. Rev. Métall. 12(1974)773
- /39/ F.C. Hull, Welding Journal (Welding Research Supplement) 52(1973)104
- /40/ W. Treischke und G. Tammann, Z. Anorg. Allg. Chem. 55(1907)402
- /41/ E.G. Bain und E.W. Griffith, Trans. AIME 75(1927)166
- /42/ F. Foley, Metallurgia 34(1946)139
- /43/ D.A. Oliver, Met. Progr. 56(1949)665
- /44/ A.J. Lena, Met. Progr. 66(1954)86
- /45/ B. Hattersley und W. Hume-Rothery, J.Iron Steel Inst. 204(1966)683
- /46/ E.O. Hall und S.H. Algie, Metallurgical Reviews 11 (1966)61
- /47/ P.A. Blenkinsop und J. Nutting, J.Iron Steel Inst. 205(1967)953
- /48/ R.E. Lismer, L. Pryce und K.W. Andrews, J. Iron Steel Inst. 170(1952)49
- /49/ L.K. Singhal und J.W. Martin, Acta Met. 16(1968)1441
- /50/ L.K. Singhal, J.W. Martin und P. Duhaj, J.Iron Steel Inst. 207(1969)1382
- /51/ W.E. White und I. Le May, Metallography 3(1970)35
- /52/ W.E. White und I. Le May, Metallography 5(1972)333
- /53/ I. Le May und W.E. White, Metallography 5(1972)566
- /54/ L.K. Singhal, S.N. Bhargava und J.W. Martin, Metallography 5(1972)31
- /55/ D.J. Chastell und P.E.J. Flewit, Mat. Sci. Eng. 38(1979)153
- /56/ J.I. Morley und H.W. Kirkby, J.Iron Steel Inst. 190(1952)129

- /57/ F. Jeglitsch, K. Maier, J. Wallner und H. Gahm,
Praktische Metallografie, Sonderband 4 (1975) 112
- /58/ C.B. Post und W.S. Eberly, Trans. ASM 39 (1947) 868
- /59/ L. Pryce und K.W. Andrews, J. Iron Steel Inst.
195 (1960) 415
- /60/ K.W. Andrews, Nature 164 (1949) 1015
- /61/ J.S. Kasper, Acta Met. 2 (1954) 456
- /62/ H.R. Kautz und H. Gerlach, Arch. Eisenhüttenwes.
39 (1968) 151
- /63/ H. Hughes und D.T. Llewelyn, J. Iron Steel Inst.
192 (1959) 170
- /64/ P. Duhaj und J. Ivan, J. Iron Steel Inst.
206 (1968) 1014
- /65/ A.G. Guy und G. Petzow, Metallkunde für Ingenieure,
(1978), Akademische Verlagsgesellschaft, Wiesbaden
- /66/ D.G. Morris und D.R. Harries, Metal. Sci. 12 (1978) 542
- /67/ B. Strauss, H. Schottky und J. Hinnüber, Z. Anorg.
Chem. 188 (1930) 309
- /68/ R.H. Aborn und E.C. Bain, Trans. Am. Soc. for Steel
Treat. 18 (1930) 837
- /69/ E. Houdremont und P. Schafmeister, Arch. Eisenhüttenwes.
1 (1933) 187
- /70/ S.J. Rosenberg und J.H. Darr, Trans. ASM 41 (1949) 1261
- /71/ R. Lagneborg, Aktiebolaget Atomenergi, Schweden,
S-393 (1968)
- /72/ D. Kramer, K.R. Garr, C.G. Rhodes und A.G. Pard,
AI-AEC-12.960 (1970)
- /73/ N.-G. Persson, Sandvik Progress Report Nr. 61.194 (1970)
- /74/ E.E. Bloom und J.O. Stiegler, Nucl. Technol. 17 (1973) 24

- /75/ E. Bärlecken und W. Hirsch, Stahl Eisen 75(1955)570
- /76/ H.J. Beattie und W.C. Hagel, Journal of Metals (Trans. AIME) 9(1957)911
- /77/ H.J. Beattie und W.C. Hagel, Trans. AIME 233(1965)277
- /78/ L.K. Singhal und J.W. Martin, J. Iron Steel Inst. 205(1967)947
- /79/ N. Okubo, P. Duhaj und D. Dulieu, J. Iron Steel Inst. 211(1973)141
- /80/ J.M. Silcock, Unveröffentlichte Ergebnisse
- /81/ A. Omsén und L. Eliasson, J. Iron Steel Inst. 209(1971)830
- /82/ M. Hoch und Yung-Shih Chen, Int. Symp. on Thermodyn. of Nucl. Mat., Jülich (1979)
- /83/ L.E. Toth, Transition Metal, Carbides und Nitrides (1971), Academic Press, New York
- /84/ M.G. Gemmil, H. Hughes, J.D. Murray, F.B. Pickering und K.W. Andrews, J. Iron Steel Inst. 184(1956)122
- /85/ J.F. Brown, W.D. Clark und A. Parker, Metallurgia 56 (1957)215
- /86/ K. Wetzlar und G. Lennartz, DEW-Techn. Ber. 1(1961)15
- /87/ C. da Casa und V.B. Nileswhar, J. Iron Steel Inst. 207(1969)1003
- /88/ J.M. Leitnaker und R.E. Gehlbach, ORNL-TM-4.543(1974)
- /89/ O. Knop, Metallurgia, 57(1958)137
- /90/ C. Frick und H. Rhode, Arch. Eisenhüttenwes. 31(1960)419
- /91/ H. Kudielka und H. Rhode, Z. Kristallographie 114(1960)447
- /92/ J.P. Owens, B.R. Conard und H.F. Franzen, Acta Cryst. 23(1967)77

- /93/ H. Kaneko, T. Nishizawa und K. Tomaki, J. Japan
Inst. Met. 27(1963)299
- /94/ H. Krainer, Arch. Eisenhüttenwes. 21(1950)33
- /95/ H. Holleck, Habilitationsarbeit, Karlsruhe
Universität (1980)
- /96/ S.M. Box und F.G. Wilson, J.Iron Steel Inst. 210
(1972)718
- /97/ T.M. Williams und D.R. Harries, AERE-R 7173(1972)
- /98/ R. Lagneborg
in KfK 985(1969) 255
- /99/ F.R. Beckitt und T. Gladman, Brit.Steel Corp. Res.
Rep. SSD 818.5.9.72 (1972)
- /100/ K. Bungardt, A.v.d.Steinen, DEW-Techn. Ber. 1(1961)138
- /101/ A. Mercier und J. Hochmann, Rev. de Métall.
59(1962)651
- /102/ G. Henry, A. Mercier, J. Plateau, J. Hochmann,
Rév. de Métall. 60(1963)1221
- /103/ C. Crussard, J. Plateau und G. Henry, Proc. Inst.
Mech. Eng. 178(1963/64)191
- /104/ D.R. Harries und A.C. Roberts, Effects of Radiation
on Structural Metals, ASTM STP 426(1967)21
- /105/ G. Henry, J. Philibert, Mém. Sci. Rev. Métall.
67(1970)233
- /106/ T.M. Williams, D.R. Harries und J. Furnival, J. Iron
Steel Inst. 210(1972)351
- /107/ S.R. Keown, Scand. J. Metall. 2(1973)59
- /108/ V.V. Levitin, Fiz.Met.Metalloved. 11(1961)564
- /109/ P.G. Stone, High-Temperature Properties of Steel
(Iron and Steel Inst., London) Publ. 97(1967)505

- /110/ S. Kawasaki, A. Hishinama und R. Nagasaki, J. Nucl. Mater. 39(1971)166
- /111/ J.D.H. Hughes und G.T. Rogers, J. Inst. Metals 95 (1967)299
- /112/ S.K. Sen, KfK 2365 (1976)
- /113/ K.G. Carroll, L.S. Darken, E.W. Filer und L. Zwell, Nature 174(1954)978
- /114/ H.H. Stadelmaier und T.S. Yun, Z. Metallk. 53(1962)754
- /115/ T.M. Williams und M.G. Talks, J. Iron Steel Inst. 210(1972)870
- /116/ L.H. Andersson und R. Kiessling, Acta Chem. Scand 4(1950)160
- /117/ B. Aronsson und J. Åselius, Acta Chem. Scand. 12(1958)1476
- /118/ B.E. Brown und D.J. Beerntsen, Acta Cryst. 17(1964)448
- /119/ R.W. Kraft und R.A. Flinn, Trans. ASM 52(1962)878
- /120/ G. Lennartz und K. Wetzlar, DEW-Techn. Ber. 3(1963)127
- /121/ H. Kaneko, T. Nishizawa und A. Chiba, J. Jap. Inst. Met. 30(1966)157
- /122/ H. Brandis und E. Horn, DEW-Techn. Ber. 9(1962)213
- /123/ H.J. Goldschmidt, J. Iron Steel Inst. 209(1971)900
- /124/ H.J. Goldschmidt, J. Iron Steel Inst. 209(1971)910
- /125/ H. Böhm, W. Dienst und K. Kummerer, in: KfK 1999(1974)191
- /126/ H.U. Borgstedt und W. Dietz, KfK 1932 (1974)
- /127/ H.U. Borgstedt, W. Dietz und Mitarbeiter, KfK 2516(1977)
- /128/ H.U. Borgstedt, G. Frees und H. Schneider, Nucl. Technol. 34(1977)290

- /129/ L. Egnell, Met. Progr. 98(1970)102
- /130/ M. Schirra, KfK 1535(1972)
- /131/ M. Schirra, KfK 2296(1976)
- /132/ E. Hellstrand, R. Lagneborg, P. Lindhagen, R. Westin
und G. Östberg, J. Nucl. Mater. 48(1973)1
- /133/ K. Anderko und C. Wassilew, KfK 2369(1976)
- /134/ K.E. Burke, Metallography 8(1975)473
- /135/ M.J. Donachie Jr. und O.H. Kriege, J. Mater.
7(1972)269
- /136/ E.G. Hofmann und H. Jagodzinski, Z. Metallk.
46(1955)601
- /137/ W. Schneider, KfK-Ext. 6/69-4 (1969)
- /138/ H. Schneider und E. Nold, KfK 2273(1976)
- /139/ S.H. Moll und R.E. Ogilvie, Trans. AIME 215(1959)613
- /140/ W. Dienst, Hoch-Temperatur-Werkstoffe, (1978), Werk-
stofftechnische Verlagsgesellschaft m.b.H., Karlsruhe
- /141/ D.J. Mazey, D.R. Harries und J.A. Hudson, J. Nucl.
Mater. 89(1980)155
- /142/ L. Benes, Metalurgia-Bukarest 30(1978)467
- /143/ V.N. Eremenko und T.Ya. Velikanova, Porosh. Met.
1(1963)347
- /144/ M. Volmer und A. Weber, Z. Phys. Chem. 119(1926)277
- /145/ R. Becker und W. Döring, Ann.Phys. 24(1935)719
- /146/ J.H. Brophy, R.M. Rose und J. Wulff, The Structure
and Properties of Materials, Volume II, Chapter
6(1967), J. Wiley Inc.
- /147/ C.J. Smithells, Metals Reference Book, (1976),
Butterworths, London
- /148/ A.F. Smith und G.B. Gibbs, Metal. Sci. 3(1969)93

- /149/ G. Henry, B. Thomas und R. Tixier, Commission des Etudes Métallurgiques, Siderurgie Fine, IL/HG-Serv. 527-SF 73-18, IRSID
- /150/ P.R. Swann, in: Electron Microscopy and Strength of Crystals, (1963), Interscience Publishers
- /151/ M.W. Bowkett und D.R. Harries, AERE-R-9093 (1978)
- /152/ R.E. Schramm und R.P. Reed, Met. Trans. A 6 (1975) 1345
- /153/ P.G. Shewmon, Diffusion in Solids, (1963), McGraw-Hill, s. 23
- /154/ J. Gittus, Creep, Viscoelasticity and Creep fracture in Solids (1975), Science Publishers, London, s. 448
- /155/ M. Deighton, J. Iron Steel Inst. 205 (1967) 535
- /156/ D.A. Mortimer, Boron Segregation in Iron and Steel, Ph.D. Thesis, University of Warwick (1973)
- /157/ T.M. Williams und K. Gott, J. Nucl. Mater. 95 (1980) 265

Lebenslauf

Name: Angelo Fernando Padilha

geboren am: 30. August 1951 in Novo Horizonte, Sao Paulo, Brasilien

Eltern: Padilha, Antenor
Ferro Padilha, Luiza

1958-1962 Grundschule (escola primária) in Novo Horizonte, Brasilien

1963-1966 Gymnasium (curso ginásial) in Pirajuí und in Novo Horizonte, Brasilien

1967-1969 Kollegium (curso científico) in Sao Carlos und in Ribeirao Preto, Brasilien

1970-1974 Studium der Werkstoffingenieurwissenschaft an der Universidade Federal de Sao Carlos, Brasilien.
Hauptfach: metallische Werkstoffe
Nebenfach: keramische Werkstoffe

1975-1977 Diplomarbeit (mestrado) in Metallkunde (Ingenieurwissenschaft) an der Escola Politécnica der Universidade de Sao Paulo, Brasilien
Diplom-Hauptprüfung: 06.06.1977

seit 22.05.1978 Doktorand am Institut für Werkstoffkunde II der Universität Karlsruhe (TH) und Gastwissenschaftler am Institut für Material- und Festkörperforschung des Kernforschungszentrums Karlsruhe

Berufliche Tätigkeit: Seit 02.01.1975 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Sao Paulo, Brasilien.