Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte FZKA 6730

Das Umwandlungsverhalten der ferritisch-martensitischen Stähle mit 8–14% Cr

M. Schirra, H. Finkler

Institut für Materialforschung Projekt Nukleare Sicherheitsforschung Projekt Kernfusion Association Forschungszentrum Karlsruhe/EURATOM

Juni 2002

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6730

Das Umwandlungsverhalten der ferritischmartensitischen Stähle mit 8-14 % Cr

M. Schirra, H. Finkler*

Institut für Materialforschung

Projekt Nukleare Sicherheitsforschung

Projekt Kernfusion

Association Forschungszentrum Karlsruhe / EURATOM

*vormals SAARSTAHL - Völklingen

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

Zusammenfassung

Das Umwandlungsverhalten der ferritisch-martensitischen Stähle mit 8-14% Cr

Für die unterschiedlichen Anforderungen im Bereich der nuklearen und konventionellen Energietechnik wurden im Institut für Materialforschung des Forschungszentrums Karlsruhe umfangreiche Entwicklungsarbeiten an martensitischen Stählen aus der Gruppe der sog. 12%-Cr-Stähle durchgeführt. Von 62 verschiedenen Stählen und Chargen wurden die Umwandlungskennwerte bestimmt bzw. ein Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubild (ZTU) für kontinuierliche Abkühlung aufgestellt. Die Schaubilder werden in chronologisch-thematischer Reihenfolge beschrieben, weil die Änderung in der chemischen Zusammensetzung, wenn gleichzeitig mehrere Legierungselemente verändert werden, nur bedingt mit dem geänderten Umwandlungsverhalten zu korrelieren war. Einleitend wird am Beispiel des Nb-freien Stahles 1.4922 (X20CrMoV 12 1) und des Nb-haltigen Stahles 1.4914 (X18CrMoVNB 12 1) der grundsätzliche Unterschied zwischen isothermen und kontinuierlichem ZTU-Schaubild bzw. Umwandlungsverhalten aufgezeigt.

Abstract

Transformation behaviour of the ferritic-martensitic steels with 8-14% chromium

Comprehensive development work on martensitic steels belonging to the so-called 12% Crsteel group have been performed at the Institute for Materials Research of Forschungszentrum Karlsruhe in order to meet the various requirements in nuclear and conventional energy technology. The transformation characteristics of 62 different grades of steel and heats have been determined and Continuous Cooling Transformation (CCT) diagrams have been prepared. The diagrams are described in a chronological sequence by subjects because the change in chemical composition can be correlated only partly with the transformation behaviour in cases where several alloying elements are simultaneously subjected to changes. In the introduction the basic difference is shown between isothermal and CCT diagrams and the transformation behaviour, respectively, by the example of the Nb-free steel 1.4922 (X20CrMoV 12 1) and the Nb-containing steel 1.4914 (X18CrMoVNb 12 1).

El comportamiento a la transformación de los aceros martensíticos/ferríticos con 8-14% de Cr.

Resumen

Para los distintos requisitos en el campo de la técnica de energía nuclear y clásica, el Instituto de Investigación de Materiales del Centro de Investigación de Karlsruhe llevó a cabo amplios trabajos de desarrollo sobre aceros martensíticos del llamado grupo de aceros con 12% de Cr. Para 62 aceros distintos y cargas, se determinaron las características de transformación respectivamente se estableció un diagrama de <u>Tiempo-Temperatura-Transformación para</u> un enfriamiento contínuo. Los diagramas se describen por orden cronológicotemático, porque ne se podía correlacionar el cambio de la composición química con el comportamiento cambiado a la transformación cuando al mismo tiempo se hacían cambiar varios elementos de aleación. De introducción, mediante el ejemplo del acero exento de Nb 1.4922 (X20CrMoV121) y del acero conteniendo Nb 1.4914 (X18CrMoVNb121) se muestra la diferencia fundamental entre el diagrama TTT isotérmico y contínuo respectivamente el comportamiento a la transformación.

Le comportement à la transformation des aciers martensitiques/ferritiques à 8-14% de Cr.

Résumé

Pour répondre aux exigences variables dans le domaine de la technique énergétique nucléaire et classique, l'Institut de Recherche des Matériaux du Centre de Recherche de Karlsruhe a réalisé de vastes travaux de développement sur des aciers martensitiques du dit groupe d'acier à 12% de Cr. Pour 62 aciers différents et charges, on a déterminé les caractéristiques de transformation resp. établi un diagramme de <u>Temps-Température-Transformation pour un</u> refroidissement continu. On décrit les diagrammes dans l'ordre chronologiquethématique, parce que les changements de la composition chimique ne pouvaient pas être correliés avec les changements du comportement à la transformation, lorsqu'on avait fait varier plusieurs éléments d'alliage à la fois. Dans l'introduction, en se basant sur l'exemple de l'acier exempt de Nb 1.4922 (X20CrMoV121) et de l'acier contenant de Nb 1.4914 (X18CrMoVNb121), ou illustre la différence fondamentale entre le diagramme TTT isothermique et continu resp. le comportement à la transformation.

INHALTSVERZEICHNIS

如果,如果我们是不是这些人的,我们是不能是这些人的时候,这些人们也能是这些人,也是我们就是这些人的。"他说:"你们是是这些是你们也能是我们的"是是,我不是我们就是

a the second fines

a bart with the state of the st

يا المراقب المراقب

đ

1	Einleitung	1
2	Aufstellung von isothermen und kontinuierlichen ZTU-Schaubildern	2
3	Vergleich isothermisches und kontinuierliches ZTU-Schaubild für X 20 CrMoV 12 1 (1.4922) und X 18 CrMoVNb 12 1 (1.4914) Stähle 1+2, Bild 3 a-d	3
4	1.4914-Varianten für die Kerntechnik [16, 18-19] 1 Kastenwerkstoff für Schnelle-Brüter-Brennelemente (Stähle 3+4, Bild 4a)	5 5
4.	.2 1. Wand-Werkstoff für Fusionsreaktoren [24, 25]	5
1	4.2.1 Konventionelle Martensite (Stähle 5-11, Bild 4 b+c)	5
	4.2.2 Niedrigaktivierende Martensite [38, 39] Stähle 23-30, 39-62	8
5	Varianten für die allgemeine Energie- und Prozesstechnik (Stähle 31-38)	13
6	Erörterung	15
7	Literatur	21

1 Einleitung

Die Kenntnis des Umwandlungsverhaltens ist die Grundlage für eine erfolgreiche Wärmebehandlung. Während das Eisen-Kohlenstoff-Diagramm für Kohlenstoffstähle die bei den jeweiligen Temperaturen miteinander im Gleichgewicht stehenden Gefügebestandteile angibt, ist ein Zustandsschaubild für legierte Stähle auf diese Weise kaum mehr darstellbar. auch gibt es keine Auskunft darüber, welche Gefüge entstehen, wenn bei praktischen Wärmebehandlungen rasch aus dem Austenitgebiet abgekühlt wird. Wegen der damit auftretenden Unterkühlungserscheinungen hat sich als zweckmäßigste Form die Darstellung in sog. ZTU-Schaubildern (Zeit-Temperatur-Umwandlung) erwiesen, bei denen zwischen isothermischen und kontinuierlichen unterschieden wird. Isothermische ZTU-Schaubilder eigenen sich besser für das Verständnis des Umwandlungsverhaltens in den einzelnen Umwandlungsstufen und seine Beeinflussung durch die chemische Zusammensetzung. In der praktischen Wärmebehandlung sind jedoch kontinuierliche Abkühlungsvorgänge von größerer Bedeutung, wofür das Härten ein markantes Beispiel ist, bei dem eine mehr oder weniger schnelle kontinuierliche Abkühlung von der Härtetemperatur bis auf Raumtemperatur erfolgt.

Für die umwandlungsfähigen Bau- und Werkzeugstähle liegt seit Jahrzehnten ein umfangreiches Schrifttum mit ZTU-Schaubildern vor [1-5]. Zu den hochlegierten, nichtrostenden Vergütungsstählen erschienen weitere Arbeiten, die z.B. das Umwandlungsverhalten von Cr-Stählen mit bis zu 18% Cr beschreiben [6-9]. An diese Stähle schließt sich die Gruppe der hochwarmfesten CrNiMoV- und CrNiMoVNb-Stähle mit bis zu 12% Cr an, die im konventionellen und nuklearen Kraftwerksbau, der petrochemischen Industrie und im Triebwerksbau in zahlreichen Varianten zum Einsatz kommen [10-16]. Das Umwandlungsverhalten wird allerdings mehr exemplarisch oder für einzelne Stähle beschrieben, obwohl bekannt ist, dass Änderungen in der chemischen Zusammensetzung z.T. erheblichen Einfluss auf das Umwandlungsverhalten haben. Es hat auch nicht an Bemühungen gefehlt, das Umwandlungsverhalten aus der chemischen Zusammensetzung abzuleiten und mathematisch zu beschreiben [17 und Lit. 23-27 in 7], jedoch konnten die Ergebnisse im konkreten Fall das experimentell erstellte Schaubild nicht ersetzen.

Dies ist der Grund, weshalb bei den Entwicklungsarbeiten des Forschungszentrums Karlsruhe/IMF an martensitischen 12% Cr-Stählen für die Anwendung in der Kerntechnik [18, 19], für alle Varianten mit einer wesentlichen Änderung in der chemischen Zusammensetzung ein ZTU-Schaubild erstellt wurde.

Die Änderungen im Umwandlungsverhalten mit der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung zu korrelieren, wenn bei den verschiedenen Varianten mehrere Legierungselemente gleichzeitig verändert wurden, führte nicht in allen Fällen zu zweifelsfreien Ergebnissen.

Die vorliegende Arbeit beschreibt deshalb in chronologischer und thematischer Reihenfolge das Umwandlungsverhalten von Entwicklungslegierungen im Rahmen der Projekte Schneller Brüter und Kernfusion und damit zusammenhängender Problemfelder, wie aus der Übersicht auf Seite 27 hervorgeht. Diese chronologisch-thematische Behandlung führt zu einer gruppenweise Betrachtung von ZTU-Schaubildern und verdeutlicht qualitativ und guantitativ die Änderung im Umwandlungsverhalten in Abhängigkeit von Modifikationen in der chemischen Zusammensetzung, wie sie aus der Tabelle 1 hervorgehen, in der die behandelten Stähle mit Ifd. Nr. aufgelistet sind. Entsprechend dieser Ifd. Nr. sind in Tabelle 2 die wesentlichen Umwandlungskennwerte zusammengestellt.

2 Aufstellung von isothermen und kontinuierlichen ZTU-Schaubildern

Zum besseren Verständnis soll die experimentelle Erstellung der ZTU-Schaubilder kurz erläutert werden [1, 20].

Im Dilatometerversuch erfolgt zunächst in der <u>Aufheizphase</u> die α - γ -Umwandlung am A_{c1}-Punkt (<u>Arret-c</u>hauffage = Haltepunkt b. Aufheizen). Der A_{c1}-Punkt des Eisen-Kohlenstoffdiagrammes spaltet sich bei legierten Stählen auf und wird mit A_{c1} und A_{c3} bzw. bei hochlegierten/übereutektoiden Stählen A_{c1b} (Beginn) und A_{c1e} (Ende) bezeichnet. Nach Erreichen der stahltypischen Austenitisierungstemperatur wird in der Abkühlphase die Martensitbildungstemperatur M_s (<u>Martensit-s</u>tart) und die Temperatur für vollständige Martensitbildung M_f (fin \doteq 90-95% M) bestimmt (Bild 1a).

Für das <u>isotherme ZTU-Schaubild</u> werden zunächst im Dilatometer Proben austenitisiert und auf die gewünschte Isotherme umgesetzt und aus der Dilatometerkurve Beginn und Ende des aus dem unterkühlten Austenit sich neu bildenden Gefüges bestimmt, wenn sich ca. 3% des Austenits umgewandelt haben. Deshalb wird die so dilatometrisch erhaltene Rohform mit zahlreichen (ca. 100-200) metallographischen Proben belegt, die nach dem Austenitisieren und verschieden langen Haltezeiten auf der Isothermen abgeschreckt werden. Die nachfolgende metallographische Untersuchung erlaubt eine exakte Bestimmung des Umwandlungsbeginns und -endes und somit der entsprechenden Punkte im T-t-Bild (Bild 1 b+c). Die so erhaltenen Linien für den Umwandlungsbeginn in der Perlit- oder Zwischenstufe verschieben sich deutlich gegenüber den dilatometrisch erhaltenen Linien (Bild 1d). Die metallographischen Untersuchungen sind auch dann unerlässlich, wenn mehrere Umwandlungsvorgänge nacheinander ablaufen, wie z.B. die Ferrit- und Perlitbildung oder die Zwischenstufe und Perlitbildung im Bild 1d. Diese kurze Beschreibung verdeutlicht den erheblichen experimentellen Aufwand für die Aufstellung eines isothermen ZTU-Schaubildes.

Weniger aufwändig ist die Aufstellung eines ZTU-Schaubildes für <u>kontinuierliche</u> Abkühlvorgänge, die in der Praxis häufiger vorkommen. Erforderlich sind 10-15 Dilatometerversuche, die von der stahltypischen Härtetemperatur (= Austenitisierungstemperatur) mit unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten bis auf Raumtemperatur gefahren werden. Im Bild 2 sind für 3 verschiedene Stähle beispielhaft ZTU-Schaubilder für kontinuierliche Abkühlung dargestellt, die auch die Begriffe für Wasser-, Öl- und Lufthärter verdeutlichen [21a].

Das Koordinatennetz ist das gleiche wie beim isothermischen ZTU-Schaubild: waagerecht ist in logarithmischem Maßstab die Zeit, senkrecht die Temperatur aufgetragen. In der linken oberen Ecke des Schaubildes beginnt bei der Härtetemperatur eine Schar von Abkühlungskurven, die bis herunter zur Raumtemperatur verlaufen. Die am weitesten links liegende Kurve entspricht der raschesten, die ganz rechts liegende Kurve der langsamsten dargestellten Abkühlung. Die jeweilige Abkühlungsgeschwindigkeit ist an den einzelnen Kurven auf der 500°C-Horizontalen vermerkt. Aus besonderen Gründen ist die Geschwindigkeit nur bei den langsameren Abkühlungen in Grad/min angegeben, bei den rascheren dagegen als sogenannter "Abkühlungsparameter" λ . Dieser bezeichnet nach Multiplikation mit 100 die Abkühlungszeit in sec. von 800° bis 500°C. Beispielsweise bedeutet der Abkühlungsparameter 0.14, dass die Abkühlung von 800° bis 500°C in 14 Sekunden erfolgt. Die bei Raumtemperatur erzielten Härten sind am Schnittpunkt der Abkühlungskurven mit der Abszissenachse vermerkt.

Die den jeweiligen Umwandlungsbereichen zuzuordnenden prozentualen Gefügeanteile sind ebenfalls an den Abkühlungskurven angegeben. Bei den raschesten Abkühlungen erhält man nur Martensit, der bei Unterschreiten der M_s-Linie entsteht. Gewisse Mengen Austenit bleiben jedoch auch bei Raumtemperatur noch erhalten (Restaustenit), dessen prozentualer Anteil auf der 100°C-Horizontalen angegeben ist. Der Restaustenitgehalt wird wegen der schwierigen metallographischen Erkennbarkeit bei vorausgegangener Zwischenstufengefügebildung diesem Gefügebestandteil zugezählt. In den übereutektoidischen Stählen tritt eine voreutektoidische Karbidausscheidung auf, die durch eine schraffierte Zone angedeutet ist.

Bild 2a gilt für einen unlegierten Werkzeugstahl mit rascher Umwandlung in der Perlitstufe. Um eine vollständige martensitische Umwandlung zu erreichen, ist eine sehr schnelle Abkühlung erforderlich (Wasserabschreckung $\lambda < 0,006$). Bild 2b gilt für einen legierten Werkzeugstahl, bei dem schon eine mildere Abschreckung ($\lambda < 0,3$) noch zur vollständigen martensitischen Umwandlung ausreicht (Ölhärter). Bild 2c steht für einen hochlegierten, übereutektoiden Stahl mit trägem Umwandlungsverhalten, der auch in großen Abmessungen noch bei langsamen Abkühlgeschwindigkeiten (bis 2.5°/min) voll martensitisch umwandelt (Lufthärter).

Abschließend ist noch zu bemerken, dass sowohl die isothermischen als auch die kontinuierlichen ZTU-Schaubilder nur für eine bestimmte Austenitisierungstemperatur gelten. Bei höherer Austenitisierungstemperatur verschieben sich die Umwandlungsvorgänge zu längeren Zeiten und etwas geänderten Temperaturen. Bei Austenitisierungstemperaturen, die tiefer liegen, setzen die Umwandlungsvorgänge schon nach kürzerer Zeit ein (s.a. Bild 14).

3 Vergleich isothermisches und kontinuierliches ZTU-Schaubild für X 20 CrMoV 12 1 (1.4922) und X 18 CrMoVNb 12 1 (1.4914) Stähle 1+2, Bild 3 a-d

Im Bild 3 sind sowohl für den Nb-freien 12% Cr-Stahl 1.4922 als auch für den Nb-haltigen 12% Cr-Stahl 1.4914 jeweils das isotherme und das kontinuierliche ZTU-Schaubild dargestellt, um den grundsätzlichen Unterschied im Umwandlungsverhalten bei den zwei verschiedenen Temperaturführungen aufzuzeigen. Diese beiden Stahltypen waren der Ausgangspunkt für die Entwicklungsarbeiten vom Forschungszentrum/IMF an martensitischen

Vergleich isothermisches und kontinuierliches ZTU-Schaubild für X 20 CrMoV 12 1 (1.4922) und X 18 CrMoVNb 12 1 (1.4914) Stähle 1+2, Bild 3 a-d

CrNi-Stählen im Rahmen der Projekte Schneller-Brüter und Kernfusion [19]. Der Stahl 1.4922 hat insbesondere im konventionellen Kraftwerks- und Anlagenbau ein weites Anwendungsgebiet aufgrund seiner problemlosen Verarbeitbarkeit [15]. Der Nb-haltige Stahl 1.4914 hatte aufgrund seines höheren Zeitstandfestigkeitsniveaus einen festen Platz als Luftfahrtwerkstoff [14, 21b].

Zunächst soll für diese beiden Stähle der Unterschied im Umwandlungsverhalten bei isothermer und kontinuierlicher Unterkühlung des Austenits aufgezeigt werden, weil für die in den folgenden Kapiteln behandelten Legierungen nur kontinuierliche ZTU-Schaubilder vorliegen.

Bei isothermer Unterkühlung setzt beim Stahl 1.4922 die früheste Perlitbildung (Perlitnase) bei 725°C und 10³ sec ein und ist nach 12 000 sec beendet (Bild 3a). Bei kontinuierlicher Abkühlung wird die Perlitbildung zu tieferen Temperaturen und längeren Zeiten verschoben, d.h. für den Stahl 1.4922 (Bild 3b), erst bei 625°C und 2.5°/min (\triangle 10⁴ sec) setzt die Umwandlung in der Perlitstufe ein und ist erst bei 0.2°/min (\triangle 10⁵ sec) beendet. Jeweils vorausgehend wird eine voreutektoide Karbidbildung beobachtet.

Für den Nb-haltigen Stahl 1.4914 ist aus dem isothermischen ZTU-Schaubild (Bild 3c) erkennbar, dass die früheste Perlitbildung bei 700°C und erst nach 8 000 sec einsetzt und nach 60 000 sec beendet ist. Bei kontinuierlicher Abkühlung (Bild 3d) wird in gleicher Weise wie beim vorherigen Stahl die Umwandlung in der Perlitstufe zu tieferen Temperaturen (650°C) und längeren Zeiten verschoben (~ 1.5°/min △ 16 000 sec). Auch bei dieser Legierung erfolgt vorlaufend eine voreutektoide Karbidausscheidung. Ein Vergleich der beiden Stähle miteinander anhand der isothermischen ZTU-Schaubilder (Bild 3a+c) ist auch für das Verständnis des unterschiedlichen Umwandlungsverhaltens der übrigen Varianten hilfreich, da bei isothermer Unterkühlung sich ein Temperaturgleichgewicht einstellt und die Umwandlungen nur noch zeitabhängig ablaufen, wohingegen bei kontinuierlichen ZTU-Schaubildern sowohl Temperatur als auch Zeit sich laufend ändern.

Zunächst fällt auf, dass die Schaubilder nur eine Perlit- und Martensitstufe aufweisen. Die Bainitstufe (Zwischenstufe) entfällt, weil die B_s-Temperatur unterhalb M_s zu liegen kommt [1], obwohl die M_s-Temperatur mit 260° bzw. 295°C recht niedrig ist. Das Fehlen der Bainitstufe gilt für alle Varianten der hochwarmfesten 8-14% Cr-Stähle.

Trotz des niedrigen Kohlenstoffgehaltes weisen beide Stähle bei der gewählten Austenitisierungstemperatur noch ungelöste Karbide auf, sind also als übereutektoidisch zu bezeichnen. Dementsprechend beginnt die Umwandlung mit einer voreutektoidischen Karbidausscheidung, gefolgt von der Umwandlung in der Perlitstufe. Die voreutektoide Karbidausscheidung ist natürlich, absolut gesehen, gering wegen des niedrigen C-Gehaltes. Dies ist auch der Grund, warum die Nase für Perlitanfang und -ende bei der gleichen Temperatur von 725° bzw. 700°C liegen. Obwohl die beiden Stähle sich in ihrer chemischen Zusammensetzung nur relativ wenig unterscheiden, sind alle Umwandlungsdauern beim 1.4914-Stahl etwa siebenmal so lang wie beim Stahl 1.4922. Bei den kontinuierlichen ZTU-Schaubildern dieser beiden Stähle fällt dieser erhebliche Unterschied in den Umwandlungszeiten weg, beide Stähle wandeln gleich schnell um. Einen wesentlichen Anteil am verzögerten Umwandlungsverhalten des Stahles 1.4914 im isothermen ZTU-Schaubild dürfte auf den Borzusatz zurückzuführen sein. Bei kontinuierlicher Abkühlung kann sich als Folge der voreutektoiden Karbidausscheidung die Wirkung des Bors nicht entfalten. Dieses Verhalten stimmt mit der Wirkung von Bor bei den niedriglegierten Stählen insofern überein, als auch dort die Wirkung des Bors mit zunehmender Eutektoidizität verloren geht.

4 1.4914-Varianten für die Kerntechnik [16, 18-19]

4.1 Kastenwerkstoff für Schnelle-Brüter-Brennelemente (Stähle 3+4, Bild 4a)

Bei den Überlegungen, einen martensitischen 12% Cr-Stahl als Brennelement-Kastenwerkstoff für Schnelle-Brüter-Reaktoren einzusetzen, bestand die primäre Forderung nach gutem Kerbschlagzähigkeitsverhalten mit möglichst niedriger Übergangstemperatur für den Steilabfall und ausreichender Zeitstandfestigkeit bis 600°C. Als Ergebnis eines umfangreichen Versuchsprogrammes gemeinsam mit SAARSTAHL (vorm. Röchling) an zahlreichen Sonderschmelzen zeigte sich, dass von allen Modifikationen die deutliche Absenkung des Stickstoffgehaltes die stärkste Verbesserung der Kerbschlagzähigkeitseigenschaften ergab, bei einer vertretbaren Einbuße an Festigkeit [22].

Danach wurden nach SNR-Spezifikation vier sogenannte Kastenchargen erschmolzen, aus denen erfolgreich Brennelementkästen hergestellt und bestrahlt wurden. Charakterisierende Untersuchungen an einer Charge (lfd. Nr. 3) zeigten, dass die Forderungen an die mechanischen Eigenschaften erfüllt wurden [23] und führten zu dem kontinuierlichen ZTU-Schaubild im Bild 4a und den Umwandlungspunkten für eine zweite K-Charge (Tabelle, lfd. Nr. 4). Aus der Tabelle 2 ist im Vergleich zum 1.4914 nach VDEh-Spezifikation erkennbar, dass die A_c-Punkte bei den K-Chargen deutlich erniedrigt sind (was die maximale Anlasstemperatur auf ca. 750°C begrenzt) aber die M_S-Temperaturen deutlich angestiegen sind (was die Bildung von Restaustenit behindert). Ein Vergleich der ZTU-Schaubilder 3d und 4a ergibt in bezug auf die Perlitbildung keinen nennenswerten Unterschied. Allerdings wird bei der K-Charge bei Abkühlgeschwindigkeiten von <5°/min bis 0.4/min das Auftreten von Korngrenzenmartensit (KgM) beobachtet. Durch die Absenkung des N-Gehaltes steht also mehr Kohlenstoff zur Verfügung. Bei der nachträglichen erneuten Auswertung der Dilatometerkurven der Charge 10 045 (Bild 3d) konnte auch bei dieser Charge, allerdings nur andeutungsweise, KgM festgestellt werden.

4.2 1. Wand-Werkstoff für Fusionsreaktoren [24, 25]

4.2.1 Konventionelle Martensite (Stähle 5-11, Bild 4 b+c)

Als Strukturwerkstoff bei Fusionsreaktoren sind martensitische 12% Cr-Stähle eine Alternative zum austenitischen Stahl AISI 316. Allerdings sind die Anforderungen in bezug auf die physikalischen und mechanischen Eigenschaften bzw. Belastung durch die Neutronenstrahlung deutlich unterschiedlich gegenüber den Spaltungsreaktoren [19, 24, 25]. Im Rahmen der Entwicklungsarbeiten für NET (<u>Next European Torus</u>) wurde von SAARSTAHL eine 3t-Schmelze hergestellt (Tabelle 1, lfd. Nr. 5). Gegenüber den im Kapitel zuvor besprochenen K-Chargen weist diese als MANET (<u>Ma</u>rtensit für <u>NET</u>) bezeichnete Variante zusätzlich Zr, erhöhte B- und N-Gehalte und einen abgesenkten C-Gehalt auf (Tab. 1).

Die Änderungen in der chemischen Zusammensetzung auf das Umwandlungsverhalten gehen aus einem Vergleich der ZTU-Schaubilder 4a+b hervor. Trotz der Absenkung des C-Gehaltes auf 0.13% wird eine voreutektoide Karbidausscheidung beobachtet, jedoch tritt kein Korngrenzenmartensit auf. Die Umwandlung in der Perlitstufe wird stark verzögert und setzt erst bei $\leq 0.4^{\circ}$ /min ein und führt bei der langsamsten Abkühlgeschwindigkeit von 0.2°/min erst zu 2% Perlit.

Das bedeutet in der Praxis, dass deutlich größere Abmessungen noch vollmartensitisch durchhärten als bei der Normalversion des 1.4914, bzw. dass bei komplizierter geformten Bauteilen zur Vermeidung von Wärmespannungen sehr langsam bis zur martensitischen Umwandlung abgekühlt werden kann.

Die α - γ -Umwandlungstemperatur A_{c1b} ist praktisch unverändert und A_{c1e} ist erniedrigt, ebenso die Ms-Temperatur (Tabelle 2). Die Ergebnisse der charakterisierenden Untersuchungen [26] zeigten, dass diese MANET-Version noch nicht optimal war. Zahlreiche größere Primärkarbide deuteten auf einen zu hohen Zr-Gehalt hin, und in Zeitstandversuchen wurde eine Kriechanomalie beobachtet, die eine Folge von rasch ablaufenden strukturellen Änderungen ist und zweifelsfrei auf ein bisher nicht beobachtetes ungünstiges N/AI-Verhältnis zurückgeführt werden konnte [27-28]. Aus diesen Gründen und um ein einheitliches Material für alle europäischen Partner im NET-Projekt zu haben, wurde eine modifizierte Großcharge (7 t) bei SAARSTAHL in Auftrag gegeben, die in 6 Einzelchargen doppelt-vakuumerschmolzen hergestellt wurde (Tabelle 1, lfd. Nr. 6-11). Diese als MANET-II bezeichnete Version hat einen auf rd. 0.11% abgesenkten C-Gehalt, deutlich reduzierte Zr-Gehalte und ein N/AI-Verhältnis, das unserer Empfehlung für die 9-12% Cr-Stähle entspricht (N-100 \geq Al \cdot 0.52 [ppm] [29, 30].

Die chemische Zusammensetzung der 6 Einzelchargen stimmt erstaunlich gut überein (Tabelle 1), wie demzufolge auch die Umwandlungstemperaturen für A_{c1b} , A_{c1e} , M_s und M_f (Tabelle 2). Gegenüber MANET-I (Ifd. Nr. 5) erhöhen sich lediglich die A_{c1e} - und die M_s -Temperatur etwas.

Das ZTU-Schaubild für die als repräsentativ ausgewählte Charge (lfd. Nr. 9, Bild 4c) zeigt auch bis zur langsamsten Abkühlung von 0.2° /min noch keine beginnende Umwandlung in der Perlitstufe. Auch wird keine voreutektoide Karbidausscheidung beobachtet, was auf den abgesenkten C-Gehalt zurückzuführen sein dürfte. Aufgrund des niedrigeren C-Gehaltes sinkt auch die Abschreckhärte von 445 HV10 bei λ =0.31 (MANET-I) auf 405 HV10 (479 HV bei Stahl 2 mit 0.17% C).

Stähle 12-17, Einfluss des δ-Ferrit-Gehaltes [31, 32]

Wie aus der Übersicht auf Seite 27 hervorgeht, wurden im Rahmen der Entwicklungsarbeiten des Forschungszentrums Karlsruhe/IMF verschiedene Problemfelder bearbeitet. Die Frage, wie Gehalte an δ-Ferrit die mechanischen Eigenschaften beeinflussen, wird in der Literatur

nicht zweifelsfrei bzw. unterschiedlich beantwortet. Die sogenannten 12% Cr-Stähle liegen im Cr-Ni-Diagramm in einem Bereich, in dem δ-Ferrit auftreten kann. Um den Einfluss verschiedener δ-F-Gehalte auf die mechanischen Eigenschaften zu erfassen, wurden von SAARSTAHL 6 Schmelzen mit abgestuften Cr-Gehalten von 9 - 14% hergestellt; bei ansonsten identischer chemischer Zusammensetzung in Anlehnung an die Stähle MANET bzw. 1.4914 (Tabelle 1, lfd. Nr. 12-17). Dies bedeutet im Schaeffler-Diagramm einen waagerechten Schnitt beim Ä_{Ni} ≈ 5.0 und beim Ä_{Cr} eine Spanne von 12.96-17.6 [33, Bild 5]. Die Stähle mit 9 bzw. 10% Cr waren δ-F-frei, bei 11% Cr wurden Spuren (< 1%) δ-Ferrit beobachtet und die Stähle mit 12-13-14% Cr wiesen mittlere δ-F-Anteile von 5%-20% bzw. 25% auf [31].

Die ZTU-Diagramme im Bild 5 a-f zeigen zunächst bei allen Cr-Gehalten eine voreutektoide Karbidausscheidung, was bei C-Gehalten von 0.13-0.14% gut übereinstimmt mit dem Stahl 5 im Bild 4b, der ebenfalls 0.13% C aufweist. Der Stahl 12 mit 9% Cr zeigt auch bezüglich der Perlitnase und der Perlitmenge das gleiche Bild. Mit steigendem Cr-Gehalt verschiebt sich die Perlitbildung kontinuierlich zu höheren Abkühlgeschwindigkeiten (s.a. Tabelle 2).

Eine Besonderheit im Umwandlungsverhalten der Chargen mit >1% δ -Ferrit wurde beobachtet: Bei mittleren Abkühlgeschwindigkeiten von $\lambda \sim 6$ bis 5°/min scheidet sich im Temperaturbereich 700-350°C eine Phase M₂₃C₆ + F aus, wobei das M₂₃C₆ in dendritischer Form, von Ferrit durchsetzt, die δ -F-Anteile umhüllt. Es handelt sich um eine eutektische Ausscheidung von Karbid aus dem δ -Ferrit, was gleichzeitig eine Zunahme des Ferritanteils zur Folge hat. Diese Ausscheidungsform und ihr Einfluss auf das Kerbschlagzähigkeitsverhalten ist in [32, 34] ausführlich beschrieben worden.

Der Beginn der α - γ -Umwandlung (A_{c1b}-Punkte) steigt mit zunehmendem Cr-Gehalt von 800° auf 875°C, wobei das Umwandlungsende (A_{c1e}) vom Cr-Gehalt unabhängig zwischen 905-930°C liegt (Tabelle 2). Die Martensitbildungstemperaturen M_S und M_f nehmen mit steigendem Cr-Gehalt, aber insbesondere mit steigendem δ -Ferrit-Anteil deutlich ab.

Stähle 18-22, Einfluss des C/N-Verhältnisses [35-37]

Entwicklungsarbeiten an den 9-12% Cr-Stählen für die konventionelle Energietechnik haben gezeigt, dass durch deutlich erhöhte Stickstoffgehalte die Festigkeitseigenschaften erheblich verbessert werden und über Druckschmelzverfahren Stähle mit N-Gehalten bis -0.4% herstellbar sind [35-37]. Andererseits wurde im Kapitel 4.1 anhand der Stähle 3+4 ausgeführt, dass eine Absenkung des N-Gehaltes zu einer erheblichen Verbesserung der Zähigkeitseigenschaften führt. Desweiteren wird aus mehreren Gründen (wie verbesserte Schweißbarkeit) angestrebt, den C-Gehalt bei diesen Stählen zu senken (s. Tabelle 1, lfd. Nr. 2-11).

Zur Beantwortung der Frage, inwieweit der C-Gehalt durch den N-Gehalt substituiert werden kann bzw. welches optimale Verhältnis im C/N-Gehalt angestrebt werden soll, wurden von dem Schmiedewerk Krupp-Klöckner (jetzt Vereinigte Schmiedewerke) 5 Chargen mit unterschiedlichen C/N-Anteilen über Druck-Elektroschlacke-Umschmelzverfahren (DESU) hergestellt und als Stangenmaterial angeliefert und untersucht [in 19]. Gegenüber den zuvor behandelten Stählen 2-17 ist der Mo-Anteil erhöht und der Nb-Gehalt erniedrigt (Tabelle 1). Auch ist erkennbar, das, abgesehen vom variierten C- und N-Gehalt, die Unterschiede in den übrigen Legierungselementen deutlich größer sind (z.B. Ni). Dass dies auch einen Einfluss

auf das Umwandlungsverhalten hat, geht auch aus Tabelle 2 hervor. Korngröße, A_c - und M_s -Punkte, sowie Beginn der Perlit-Umwandlung zeigen einen uneinheitlichen Verlauf, der nicht mit dem abnehmenden C-Gehalt und steigendem N-Gehalt direkt zu verknüpfen ist. Alle Chargen waren nach den metallographischen Befunden δ -Ferrit-frei.

Die ZTU-Schaubilder im Bild 6 zeigen zunächst für die beiden Chargen mit 0.16% C (a+b), dass keine voreutektoide Karbidausscheidung, aber die Bildung von Korngrenzenmartensit beobachtet wird. Die Erniedrigung des C-Gehaltes von 0.16% auf 0.10 bzw. 0.08% (Bilder c+d) bei gleichzeitiger Erhöhung des N-Gehaltes auf 0.13 bzw. 0.22% unterbindet die Korngrenzenmartensitbildung, führt aber doch noch zu einer voreutektoiden Karbidausscheidung. Erst die weitere Absenkung des C-Gehaltes auf 0.05% (bei 0.17% N) unterbindet auch die voreutektoide Karbidausscheidung (Bild e).

Die Perlitbildung setzt beim Stahl 19 im Bild b (0.16% C, 0.08% N) früher ein als bei den übrigen Chargen; ob dies aber nun ein Einfliss des höheren N-Gehaltes gegenüber dem Stahl 18 mit gleichem C-Gehalt oder auf das wesentlich feinere Korn zurückzuführen ist, muss noch offen gelassen werden.

Insgesamt ist festzustellen, dass die Substitution von Kohlenstoff durch Stickstoff das Umwandlungsverhalten nicht zu einer signifikanten Verschiebung des Perlitbereiches bzw. der Umwandlungspunkte führt wie die Änderung des C- oder N-Gehaltes bei den Stählen 2-14 in den Bildern 3-5.

4.2.2 Niedrigaktivierende Martensite [38, 39] Stähle 23-30, 39-62

Strukturwerkstoffe in Spaltungs- und Fusionsreaktoren werden durch die Neutronenstrahlung stark aktiviert. Fusionsreaktoren haben u.a. den Vorteil, dass das Reaktionsprodukt der Kernverschmelzung (He) keine Langzeitaktivität besitzt (im Gegensatz zur Kernspaltung) und der wesentliche Teil der Radioaktivität bzw. radioaktiven Abfalls über die Strukturmaterialien anfällt. Daher setzten schon früh Entwicklungsarbeiten ein, hochwarmfeste Werkstoffe zu entwickeln, bei denen Legierungselemente mit hoher Langzeitradioaktivität durch Elemente mit kurzer Halbwertszeit zu ersetzen. Grundsätzlich kommen mehrere Metalle als Basis für solche, im internationalen Sprachgebrauch LA-Legierungen (Low-Activation-alloys) genannt, in Frage (z.B. V-Cr-Ti-Fe), jedoch unter Berücksichtigung der physikalisch/mechanischen Eigenschaften und technologischen Verfügbarkeit bieten nur die auf Fe-Basis hergestellten martensitischen 8-11% CrWVTa-Legierungen die Möglichkeit, kurz- und mittelfristig als Kernstrukturmaterial zur Verfügung zu stehen.

Für die zuvor behandelten konventionellen martensitischen 12% Cr-Stähle bedeutet die Substitution von Legierungselementen wie z.B. Nb-Mo-Ni-Co-Al (mit sehr langen Halbwertzeiten) durch Ta, W, Mn, Ce, Ge einen massiven Eingriff in ein bewährtes Legierungssystem und die Begrenzung von radiologisch unerwünschten Begleitelementen auf den ppm- und sub-ppm-Bereich eine extreme Herausforderung für die Metallurgie und Analytik. Der Weg bis zur europäischen Referenzlegierung EUROFER'97 für das internationale Projekt eines Fusions-Demonstrationsreaktors DEMO ist in [40] als "Historischer Vorspann" mit weiterführenden Literaturzitaten (5-52) beschrieben. Im Forschungszentrum/IMF Karlsruhe wurden in einem ersten Schritt 2 Varianten mit Ce, Ta, Hf als Substitutionselemente konzipiert, von SAARSTAHL erschmolzen und als Stangenmaterial geliefert, um zu untersuchen, wie die thermisch-mechanischen Eigenschaften beeinflusst werden (Stähle 23 + 24) [41]. In einem weiteren Entwicklungsschritt wurden durch neuere Aktivierungsrechnungen, die auch Hafnium als Substitutionselement ausschlossen, optimierte Legierungen von SAARSTAHL hergestellt, die u.a. auch aufzeigen sollen, inwieweit die heutige Technologie der Stahlherstellung die radiologisch zulässigen Obergrenzen der kritischen Legierungs- und Begleitelemente einhalten kann (Stähle 26-29) [42].

Die ZTU-Schaubilder der beiden Stähle 23 + 24 im Bild 7 a+b mit Ce+Ta bzw. Ta+Hf als Substitutionselement und 0.8% W unterscheiden sich nur in Nuancen voneinander und entsprechen in etwa dem CrNiMoV-Stahl 1.4922 (lfd. Nr. 1) und dem 9% Cr-mod (lfd. Nr. 35-37), was die Lage des Perlit-Umwandlungsbereiches betrifft. Allerdings wird keine voreutektoide Karbidausscheidung beobachtet, wie sie bei den Stählen 2, 3, 5 mit vergleichbaren C-Gehalten von 0.13-0.17% noch auftrat. Dies dürfte auf die teilweise Abbindung durch den Ta-Anteil zurückzuführen sein, worauf auch die etwas niedrigere Abschreckhärte gegenüber Stahl 2+3 hinweist (Tabelle 2). Die α - γ -Umwandlungspunkte A_{c1b} und A_{c1e} sind gegenüber den 1.4914- und MANET-Varianten zu etwas höheren Temperaturen verschoben, wohingegen die M₈-Temperatur kaum beeinflusst wird.

Im Bild 7c ist ergänzend noch ein Umwandlungsschaubild für eine Variante aus dem englischen (British Steel) Entwicklungsprogramm dargestellt, die gegenüber den Stählen in 7 a+b eine auf 3% erhöhten W-Anteil und erniedrigte Mn-, Cr- und Ta-Gehalte aufweist (Tabelle 1, lfd. Nr. 25) [25, 43]. Die A_c- und M_s-Punkte entsprechen denen der CeTa- und TaHf-Legierung, lediglich die Umwandlung in der Perlitstufe setzt etwas verzögert ein, ist aber bei 0.4°/min ebenfalls zu 100% erfolgt.

Das Umwandlungsverhalten der optimierten OPTIFER-Legierungen (lfd. Nr. 26-29) ist im Bild 8 für 3 Varianten dargestellt. Die Angaben zur chemischen Zusammensetzung in Tabelle 1 umfassen im wesentlichen die Legierungselemente ohne die Angaben zu den Begleitelementen im ppm-Bereich [42]. Bei OPTIFER Ia, II und III lief der Desoxidationsprozess bei der Erschmelzung über Cer ab. Bei OPTIFER-Ib wurde über Yttrium desoxidiert; die Folge waren ein extrem niedriger S- und N-Gehalt und ein höherer Al- und Ta-Gehalt im Vergleich zu OPTIFER Ia. Die A_c-Punkte entsprechen denen der drei Legierungen im Bild 7, aber die M_s-Punkte liegen deutlich höher. Aufgrund des niedrigen C-Niveaus tritt keine voreutektoide Karbidausscheidung auf.

あたらなないのでは、「「ない」で、

Die Umwandlung in der Perlitstufe läuft bei OPTIFER III mit 1.60% Ta deutlich schneller ab. Auffallend ist auch die niedrige Abschreckhärte von 363 HV. Was schon bei den Stählen 23 + 24 mit 0.3-0.4% Ta angedeutet wurde, ist bei diesem Stahl sehr ausgeprägt, nämlich die C-Abbindung durch Tantal. Im metallographischen Schliff werden zahlreiche Primärkarbide beobachtet und eine Härte von 363 HV entspricht einem Matrixkohlenstoffgehalt von ≈0.06%.

Die W- und Ta-freie Variante (OPTIFER II, lfd. Nr. 29) mit 1.15% Germanium (Bild 8c) ist in ihrem Umwandlungsverhalten wieder vergleichbar mit den Stählen in Bild 7. Allerdings ist die Austenitisierungstemperatur mit 1075°C zu hoch, wie auch schon das verhältnismäßig grobe

Korn (ASTM 3-5) zeigt. Ergebnisse zu den mechanischen Eigenschaften zeigen, dass eine Austenitisierung bei 950° 2h ausreichend ist und eine Korngröße von 7-8 ASTM vorliegt [44].

Parallel zu den OPTIFER-Arbeiten wurden seit 1994 Untersuchungen an einer japanischen Version eines niedrigaktivierenden Stahles mit einem auf 8% abgesenktem Cr-Gehalt und auf 2% erhöhtem W-Gehalt durchgeführt. Dieser <u>F82H-mod</u> genannte Stahl (lfd. Nr. 30, Tab. 1) wurde von JAERI/NKK als 5 to-Charge erschmolzen und als Plattenmaterial den europäischen Labors über die IEA für gemeinsame Untersuchungen zur Verfügung gestellt [45, 46].

Das für diesen Stahl aufgestellte ZTU-Schaubild (Bild 9) zeigt ein ähnliches Umwandlungsverhalten in der Perlitstufe wie die ebenfalls W-haltige Legierung OPTIFER-Ib in Bild 8a, allerdings liegt diese höher und unabhängig von der Abkühlgeschwindigkeit (0.8-0.2°/min) setzt die F+K-Bildung unmittelbar nach Unterschreiten von ≈830°C ein. Diese deutlich unterschiedliche Ausbildung des F+K/P-Bereiches dürfte auf den wesentlich niedrigeren Cr-Gehalt (7.7%) zurückzuführen sein.

Im Bild 9b ist für das gleiche Material ein Umwandlungsschaubild von der CEA [47] nach französischem Design dargestellt. Die Lage des Perlitbildungsbereiches entspricht exakt der des Bildes 9a. Die geringen Unterschiede in den α - γ -Umwandlungstemperaturen und der Martensitbildung sind auf unterschiedlichen Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten nach deutscher Norm (0.4°/min) und französischer Machart (24°/min) zurückzuführen.

Eine bisher unbeantwortete Frage, wie sich nach der Austenitisierung längere isotherme Haltezeiten im umwandlungsfreien Temperaturbereich zwischen Perlitbildung und Martensitstufe nach weiterer Abkühlung auf RT (Härtung) auf das zu erwartende martensitische Gefüge auswirken, konnte durch eine Versuchsreihe an diesem Stahl exemplarisch geklärt werden. Diese Frage ist insofern von praktischer Bedeutung, wenn größere oder komplizierte Bauteile nicht in einem Zug von der Austenitisierungstemperatur bis RT wegen Verzugsgefahr abgeschreckt werden können (wie Stufenabkühlung bzw. Warmbadhärtung).

Wie aus Bild 10 ersichtlich, wurde eine Probenserie bei 1040°C austenitisiert und in einen Ofen von 500°C umgesetzt (Martensitbildungstemperatur = 425°C). Nach verschiedenen langen Haltezeiten des so unterkühlten Austenits (5 h bis 10 000 h) wurden die Proben an Luft abgekühlt. Die metallographische Nachuntersuchung ergab bei allen Proben, selbst bei den über das normale Maß hinausgehenden extrem langen Zeiten von 500-10 000 h, unterschiedslos ein vollmartensitisches Gefüge mit gleichem Härteniveau, wie es auch im Bild 9a bei kontinulerlicher Abkühlung mit 1.25°/min erreicht wird [46].

Als Beispiel ist eine mögliche Abkühlkurve (- - - -) für eine Komponente nach dem Schwei-Ben oder Hippen eingezeichnet, die mit $V_1=2^{\circ}/min$ sicher vor der Perlitnase verläuft und bei 500°C zum Temperaturausgleich verharrt und mit V_2 oder V_3 die martensitische Umwandlung durchläuft. Da die martensitische Umwandlung nur T-abhängig ist, spielt die Abkühlgeschwindigkeit unterhalb M_s keine Rolle, kann sich also nach den technologischen Erfordernissen richten.

Bei den weiteren Entwicklungsarbeiten in der <u>OPTIFER</u>-Linie wurde eine 2. Serie mit den Varianten OPTIFER-V-VII hergestellt [40] (lfd. Nr. 43-45, Tab. 1). Diese sind ohne Borzusatz

erschmolzen zur Verminderung der He-Bildung unter Bestrahlung. Die ZTU-Schaubilder (Bild 11 a-c) sind für eine Austenitisierungstemperatur von 950°C aufgestellt worden, weil durch die Feinkörnigkeit bei niedriger HT eine Optimierung auf besseres Kerbschlagzähigkeitsverhalten möglich ist. OPTIFER-V entspricht weitgehend Ia (Ifd. Nr. 26) und OPTIFER-VI entspricht II (Ifd. Nr. 29), allerdings mit einem auf 0.38% erniedrigten Ge-Gehalt. Bei OPTIFER-VI entvII handelt es sich um eine Variante mit auf 8.5% abgesenktem Cr-Gehalt. Durch die Erniedrigung der Austenitisierungstemperatur verschiebt sich die Perlitbildung erwartungsgemäß um fast eine Dekade zu kürzeren Zeiten hin und die Martensitbildung erfolgt bei etwas tieferen Temperaturen.

Parallel lief die Herstellung der OPTIFER-IV-Schmelzen (lfd. Nr. 39-42) die im Gegensatz zu den doppelt-vakuumerschmolzenen 25 kg-Chargen, als 150 kg Chargen offen erschmolzen und im Vakuum Lichtbogenofen umgeschmolzen wurden [40]. OPTIFER IV a+b sind vergleichbar mit OPTIFER-VII (abgesenkter Cr-Gehalt + B) und OPTIFER-IVc entspricht OPTI-FER-V. Von diesen 4 Chargen wurden lediglich die α - γ und Martensit-Umwandlungspunkte für 1075°C bzw. 950°C Austenitisierungstemperatur bestimmt, um die Datenbasis zu verbreitern (Tabelle 2).

In Anlehnung an die OPTIFER-Linie und unter Berücksichtigung der Erfahrungen mit den japanischen, englischen und italienischen Legierungen, wurde 1997 eine europäische Referenzlegierung spezifiziert und als 3.5 t-Charge in verschiedenen Halbzeugabmessungen realisiert. Dieser Stahl mit der Bezeichnung <u>EUROFER'97</u> steht seit 1999 den europäischen Labors für gemeinsame Untersuchungen im Rahmen des ITER-Fusionsprogramms zur Verfügung (Ifd. Nr. 50, Tab. 1). Eine zweite 8 t-Charge ist in der Bestellphase.

Das ZTU-Schaubild dieses 9%-Cr-Stahles (B-frei) für die Referenzhärtetemperatur 980°C ist im Bild 12 in deutscher und französischer [47] Machart dargestellt (a+b), die in den Umwandlungspunkten und Lage des Perlitbereiches gut übereinstimmen. Unter c ist ein weiteres ZTU-Schaubild für eine deutlich erhöhte Austenitisierungstemperatur von 1140°C wiedergegeben, in dem sich insbesondere die Lage des Perlitbildungsbereiches (A+F) um fast 1 Dekade zu längeren Zeiten hin verschiebt und die Ms-Temperatur mit 400°C etwas höher ist.

Mit der Basis-Spezifikation von EUROFER'97 wurden weitere Chargen bzw. Varianten hergestellt, die einen anderen programmatischen Hintergrund bzw. Fragestellung haben. Diese sind aus den Tabellen 1+2 in der nachfolgenden Aufstellung thematisch geordnet.

Parallel zur Großcharge EUROFER'97 (lfd. Nr. 50) war vorgesehen, eine 25 kg-Charge doppelt vakuumerschmolzen - (wie alle Versuchschargen von SAARSTAHL) zu beschaffen, um Material eines zweiten Herstellers und zeitlich früher zu erhalten. Die als OPTIFER-Xa bezeichnete Charge (lfd. Nr. 48) hatte, wie sich nachträglich herausstellte, nachdem das ZTU-Schaubild schon erstellt war, einen zu hohen O₂-Gehalt (333 ppm) als Folge einer Unterbrechung beim Umschmelzen im VLO. Von der Ersatzcharge (lfd. Nr. 49 = OPTIFER-Xb) mit O₂=99 ppm wurden nur die Umwandlungspunkte und eine Abkühlkurve zur Festlegung des Perlitbeginns bestimmt.

Legierung	Chg.	lfd. Nr.	В	TAU	A _{c1b}	A _{c1e}	Ms	Mr	Bem.
EUROFER	83699	50	<5 ppm	980° 1140°	820	890	385 400	215 200	FZK CEA
OPTIFER-Xa OPTIFER Xb (=ADS-1)	804 824	48 49	2 ppm 5 ppm	1075° 1075°	<u>800</u> 820	870 895	410 400	230 205	O₂=333ppm O₂=99ppm
OPTIFER-IX	803	47	2 ppm	1075°	825	880	370	220	C=0,12%
OPTIFER-VIII (=ADS-2)	806	46	82ppm	1075°	815	875	390	230	
ADS-3	826	61	¹⁰ B=89ppm	1075°	820	895	420	220	
ADS-4	825	62	¹⁰ B=1120ppm	1075°	815	890	400	225	

Im Bild 13a ist das Umwandlungsverhalten beider Chargen dargestellt. Bei einer Abkühlgeschwindigkeit von 0.8°/min setzt die Perlitbildung von Xb mit dem gewünschten niedrigen O₂-Gehalt geringfügig früher ein (2-3% P gegenüber 1% P bei Xa. Die α - γ -Umwandlungspunkte A_{c1b} und A_{c1e} werden durch den höheren O₂-Gehalt um 20° bzw. 25° erniedrigt (s. Tabelle). Eine dritte Charge (OPTIFER-IX, lfd. Nr. 47) fiel mit einem etwas zu hohen C-Gehalt an, der sich bei den Umwandlungskennwerten aber nur in einem niedrigeren Wert für M_s bemerkbar macht.

Bei den Werkstoffuntersuchungen zu Beschleuniger getriebenen unterkritischen Anordnungen <u>ADS</u> (Accelerated <u>Driven System</u>) wird u.a. die He-Bildung unter Bestrahlung in Stählen untersucht, die sich negativ auf das Kerbschlagzähigkeitsverhalten auswirkt [48]. Natürliches Bor, als Legierungs- oder Begleitelement vorhanden, bildet nur zum kleineren Teil Helium, wohingegen das Isotop ¹⁰B zum überwiegenden Teil He bildet. Für eine systematische Untersuchung wurde zu den beiden OPTIFER-Varianten Xb und VIII (Ifd. Nr. 49, 46) mit 5 ppm bzw. 82 ppm B, die in diesem Programm unter der Bezeichnung ADS-1 und ADS-2 laufen, zwei Stähle hergestellt, die als Boranteil das Isotop ¹⁰B mit 89 ppm bzw. 1120 ppm haben und unter der Bezeichnung ADS-3 und ADS-4 laufen (Ifd. Nr. 61, 62). Das Umwandlungsverhalten dieser beiden Stähle ist im Bild 13b dargestellt. Die Perlitbildung bei ADS-3 ist, auch gegenüber den OPTIFER-Varianten und EUROFER, deutlich verzögert und hat auch bei der langsamsten Abkühlgeschwindigkeit von 0.2°/min erst 18% erreicht. Für ADS-4 mit dem extrem hohen ¹⁰B-Anteil setzt die P-Bildung bei 1.25°/min ein und ist bei 0.4°/min vollständig abgelaufen. Die A_c- und M-Temperaturen liegen innerhalb der Spanne von EURO-FER/OPTIFER (s. vorangegangene Aufstellung). a state of the structure of the structure of the structure of

a set of the set of the product of the set of

Den entscheidenden Einfluss auf die Lage des Perlit-Bildungsbereiches hat die Austenitisierungstemperatur, wie schon im Bild 12 für EUROFER gezeigt wurde. Im Bild 14 wird diese Aussage nochmals veranschaulicht, in dem jeweils ein ZTU-Schaubild für eine Austenitisierungstemperatur $T_{AU} < 1000^{\circ}$ C und $T_{AU} > 1000^{\circ}$ C für vergleichbare Stähle mit unterschiedlichen Cr/W- bzw. Cr/Ge-Gehalten (A-D) gegenübergestellt sind, die in diesem Kapitel behandelt wurden.

In der Tabelle 1 mit der lfd. Nr. 54-60 sind die BATMAN-Legierungen (50 kg-Chargen) aufgeführt. Dabei handelt es sich um die 2. Serie von italienischen, niedrigaktivierenden Stählen mit 0.5-1.5% Mn, rd. 1.5% W und niedrigem N-Gehalt (<u>Bassa Attivazione Tungsten MANga-</u> nese). Eine erste Serie mit 3-4% Mn entsprach nicht den gestellten Anforderungen [25, 38]. Von der 2. Serie sind für T_{AU} =1020° die Umwandlungskennwerte in der Tabelle 2 zusammengestellt. Auffallend ist, dass bei den Legierungen mit den höheren Mn-Gehalten (lfd. Nr. 54 und 60) die A_{c1b}-Temperatur rd. 50° tiefer liegt als bei den BATMAN-Varianten mit rd. 0.5% Mn. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Befunden an den OPTIMAR-Varianten (lfd. Nr. 31-34), die ebenfalls rd. 1.2% Mn aufweisen und im nächsten Kapitel behandelt werden. Die Martensitbildung bei Abkühlung setzt zwischen 430 und 450° ein und damit deutlich früher als bei EUROFER/OPTIFER (385/410°). Für die Perlitbildung ist nur für die lfd. Nr 56 mit 0.56% Mn eine Abkühlgeschwindigkeit von 0.7°/min als Perlitbeginn angegeben, also deutlich umwandlungsträger als EUROFER/OPTIFER. Für die Varianten mit den höheren Mn-Gehalten ist eine noch trägere Umwandlung in der Perlitstufe zu erwarten, worauf im folgenden Kapitel noch eingegangen wird.

Unter lfd. Nr. 51-53 sind die OPTIFER-Varianten XI-XIII aufgeführt. Diese Schmelzen sind ebenfalls wie EUROFER spezifiziert. Die angestrebten höheren Cr-Gehalte sollen zeigen, bis zu welchen maximalen Cr-Gehalten man bei den niedrigaktivierenden Stählen gehen kann, um noch ein δ -Ferrit-freies Gefüge zu erhalten; eine Zielsetzung ergänzend zu den konventionellen Stählen unter lfd. Nr. 12-17. Die Ergebnisse der OPTIFER-Legierungen mit Cr-Gehalten von 8.1-9.5 und F82H-mod mit 7.7% haben klar gezeigt, dass mit steigendem Cr-Anteil das Niveau der Zeitstandfestigkeit deutlich angehoben wird [40]. Der Einfluss auf das Kerbschlagzähigkeitsverhalten muss allerdings mit betrachtet werden.

5 Varianten für die allgemeine Energie- und Prozesstechnik (Stähle 31-38)

Im konventionellen Kraftwerksbau und der petrochemischen Industrie sind ständig gestiegene Anforderungen in bezug auf Betriebstemperaturen und -drücke erfolgt, die sich auch in der Weiterentwicklung der martensitischen CrNi-Stähle niederschlagen. Ausgehend von den besonderen und höheren Anforderungen in der Kerntechnik erfolgte insbesondere ein Wechsel von den Nb-freien zu Nb-haltigen Stählen, um z.B. die Zeitstandfestigkeitsforderung - $R_{m_{10^5 h \cdot 600^\circ}} \ge 100$ MPa - zu erfüllen und somit einen teilweisen Ersatz für austenitische Stähle zu haben [15, 16, 49]. Verknüpft ist diese Festigkeitsforderung allerdings auch mit guten Kerbschlagzähigkeitseigenschaften, ausreichender Oxidationsbeständigkeit bis $\ge 600^\circ$ C und gute Durchvergütbarkeit [50, 51].

Die Entwicklungsarbeiten im Forschungszentrum Karlsruhe (s. Seite 27) in dieser Richtung führten zum sog. OPTIMAR-Stahl, in den die Erkenntnisse aus der Bearbeitung der ver-

schiedenen Problemfelder einflossen und der sowohl hohe Zeitstandfestigkeitswerte wie auch sehr gute Kerbschlagzähigkeitseigenschaften aufweist [52]. Für die Basisversion (Stähle 31-32) zeigt das ZTU-Schaubild (Bild 15a) ein träges Umwandlungsverhalten, was eine gute Durchvergütbarkeit bedeutet. Erst bei 0.5°/min Abkühlgeschwindigkeit setzt die Perlitbildung ein. Die A_{c1b}-Umwandlungstemperatur liegt mit 760°C relativ niedrig und begrenzt dadurch die max. Anlasstemperatur auf 700-730°C. Die OPTIMAR-Stähle mit rd. 1.2% Mn zeigen in gleicher Weise wie die BATMAN Stähle 54+60 mit rd. 1.4% Mn eine noch ausgeprägtere Erdniedrigung des A_{c1b}-Punktes.

Die Variante OPTIMAR-C (Stahl 33) hat zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit noch einen Cer-Anteil von 0.10% und weist unveränderte Umwandlungskennwerte auf (Tabelle 2). Die Variante OPTIMAR-W (Stahl 34) enthält gegenüber der Basisversion noch zusätzlich W (0.87%) und Ta (0.085%). Diese Modifikation in der chemischen Zusammensetzung verschiebt die Umwandlung in der Perlitstufe nochmals zu längeren Zeiten, so dass erst bei 0.2°/min die Perlitbildung einsetzt (Bild 15b). Bei den Umwandlungskennwerten wird der A_{c1e}-Punkt und die Abschreckhärte merklich erhöht.

Eine ursprünglich vom ORNL (Oak Ridge National Lab.) begonnene Entwicklung führte zu dem Stahl T91/P91 (9% Cr-mod.), der durch ergänzende europäische und japanische Arbeiten mittlerweile gut bekannt ist und Aufnahme in den ASME-Code Case gefunden hat [53, 54]. Dieser Stahl (Ifd. Nr. 35-37) hat gegenüber den OPTIMAR-Varianten niedrigere Gehalte an Cr, Mn, Ni, Nb und ist praktisch Bor-frei, hat aber einen etwas höheren Mo-Anteil. Im Bild 15c ist das Umwandlungsverhalten für 3 verschiedene Austenitisierungstemperaturen, bestimmt an 3 Chargen von zwei Herstellern, dargestellt. Dieser Stahltyp wandelt wesentlich früher in der Perlitstufe um (ab 4°/min), was die max. Abmessung für die Durchhärtbarkeit deutlich begrenzt. Dies soll anhand des Bildes 16 veranschaulicht werden.

I

Die martensitische <u>Durchhärtung</u> bis in den Kern größerer Abmessungen lässt sich aus den ZTU-Schaubildern ableiten, wenn man die Abkühlgeschwindigkeit bei Wasser-, Öl- oder Luftabkühlung kennt. Dies lässt sich für Rundstäbe verhältnismäßig genau angeben und ist im Bild 16 durch die eingefügte Tabelle belegt und gilt für die im Rahmen dieser Arbeit besprochene Gruppe der 8-14% Cr-Stähle, bei der lediglich eine Umwandlung in der Perlitstufe zu erwarten ist. Der links von den drei Begrenzungskurven für Luft-, Öl- und Wasserabkühlung liegende Bereich gibt die jeweils niedrigste Abkühlgeschwindigkeit und den maximalen Durchmesser für völlige Martensitbildung an. Als Beispiel sind die Stähle T91/P91 (Ifd. Nr. 35-37) und OPTIMAR (Ifd. Nr. 31) angegeben, die wegen ihrer unterschiedlichen Lage der Perlitstufe im ZTU-Schaubild (Bilder 15 a+c) die martensitische Durchhärtung sehr unterschiedlicher max. Durchmesser erlauben.

Bei dem Stahl New TAF (Ifd. Nr. 38) handelt es sich um eine von zahlreichen Varianten aus dem japanischen Entwicklungsprogramm [55]. Gegenüber den zuvor behandelten Stählen 31-27 handelt es sich um eine Variante mit hohem C-Niveau (0.18-0.22%), erhöhtem Mo-Gehalt (1.3-1.6%) und außergewöhnlich hohem B-Anteil (bis 500 ppm), aber Ni-frei. Das im Bild 15d dargestellte ZTU-Schaubild bezieht sich auf eine von SAARSTAHL hergestellte Charge. Die Umwandlung in der Perlitstufe erfolgt zwar merklich später als beim vorange-gangenen Stahl P91/T91, aber doch deutlich rascher als beim OPTIMAR-Stahl. Wegen des hohen C-Gehaltes tritt, fast erwartungsgemäß, eine voreutektoide Karbidausscheidung auf,

und die Abschreckhärte ist bis zum Einsetzen der Perlitumwandlung immer deutlich höher. Auch die A_c-Temperaturen sind deutlich erhöht.

6 Erörterung

Die martensitischen Stähle auf der Basis von etwa 10% Cr vereinigen in sich die für einen hochwarmfesten Werkstoff unverzichtbaren Eigenschaften einer angemessenen Härtbarkeit, Korrosions- und Zunderbeständigkeit, großer Warmfestigkeit, ausreichender Zähigkeit und der geringen Ausdehnung ferritischer Stähle. Diese Eigenschaften verlangen aber komplexere, auf den jeweiligen Verwendungszweck abgestimmte Legierungen, denen neben einem optimierten Chromgehalt noch z.B. C, N, Mn, Ni, Co, Mo, V, Nb und B zulegiert sind. Im Falle der sogenannten niedrig aktivierenden Legierungen müssen allerdings radiologisch kritische Elemente wie Nb, Ni, Mo Co, Al substituiert werden (z.B. durch Ta, W, Mn, Ge, Ce).

Die Frage der Härtbarkeit, auch bis zu sehr großen Abmessungen, steht bei der Festlegung einer Legierung im Vordergrund. Sie wurde, wie bereits ausgeführt, durch kontinuierliche ZTU-Schaubilder beschrieben. Damit ist aber die Vorhersage der Eigenschaften einer neuen Legierung noch nicht möglich. Deshalb wurde versucht, die wichtigsten Eigenschaften durch Gleichungen zu beschreiben [56], denn einfache Abhängigkeiten von z.B. den Umwandlungspunkten liegen nicht vor, wenn gleichzeitig mehrere Legierungselemente sich ändern; allenfalls Tendenzen, oder führen zu konträren Ergebnissen.

Dies soll an 2 Bildern beispielhaft demonstriert werden. Im Bild 17 a-e sind die A_c- und M-Temperaturen in Abhängigkeit von drei Einzelelementen und dem Cr- und Ni-Äquivalent [33, 40-Anhang A] aufgetragen. Einerseits sind klare, aber bekannte Abhängigkeiten erkennbar, wie z.B. die M_S-Temperatur vom Cr-Gehalt bzw. Ä_{Cr} (c+e), andererseits sind lediglich Tendenzen erkennbar, die sich aber für kleinere Änderungen in Legierungselementen nicht quantifizieren lassen, weil die Bandbreite des Wertekollektivs zu groß ist (z.B. M_S in a, A_c in c). Die kritische Abkühlgeschwindigkeit bis zur beginnenden Perlitbildung ist im Bild 18 a-d dargestellt. Während die Abhängigkeit vom C-Gehalt und Ä_{Ni} (a+b) noch nicht einmal einen Trend erkennen lässt, ergibt sich für die Abhängigkeit vom Cr-Gehalt und Ä_{Cr} (c+d) eine konträre Aussage: Einerseits zeigen die bis auf den Cr-Gehalt identischen Stähle 12-17 (x) mit steigendem Cr-Gehalt von 9 bis 14% einen deutlich ausgeprägten früheren Beginn der Perlitbildung, andererseits zeigt die Trendkurve der übrigen Stähle, dass mit steigendem Cr-Niveau die Perlitbildung verzögert wird. Insbesondere Stahl 9 (ZTU-Schaubild 4c), und die analysengleichen Chargen (5-11) weisen selbst bei 0.2°/min noch keinen Perlit auf.

Die hohen Gehalte an karbidbildenden Elementen erzwingen mit etwa 1075°C eine relativ hohe Härtetemperatur. Aus dem gleichen Grund ist der Stahl bei einem Kohlenstoff-plus Stickstoffgehalt von etwa 0.15% bereits leicht übereutektoid. Einer Veränderung dieser Gehalte sind enge Grenzen gesetzt. Bei niedrigeren Gehalten entsteht die Gefahr der Bildung von δ -Ferrit und damit einer ungünstigen Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften [27, 29]. Eine Anhebung kann, in Verbindung mit den Legierungselementen, die Ms-Temperatur so stark absenken, dass die Umwandlung bei Raumtemperatur unvollständig bleibt. Darüber hinaus reicht die Zähigkeit des Härtungsgefüges für eine rissfreie Härtung nicht mehr aus, weil das Selbstanlassen wegen der niedrigen M_s-Temperaturen praktisch fehlt [56].

Zunächst wurde die vorliegende Abschreckhärte ausgewertet. Sie wird praktisch ausschließlich von den bei der Härtetemperatur in Lösung befindlichen Kohlenstoff- und Stickstoffgehalten bestimmt. Diese löslichen Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte wurden im nächsten Schritt für die Ermittlung eines Zusammenhangs zwischen M_s-Temperatur und chemischer Zusammensetzung benötigt. Anschließend erfolgte eine Auswertung der aus den ZTU-Schaubildern abgeleiteten, kritischen Abkühlgeschwindigkeit für den Beginn der Perlitstufe. Für die Festlegung einer günstigen Weichglühtemperatur ist eine Möglichkeit zur Berechnung der A_{c1b}-Temperatur hilfreich. Trotz großer Anstrengungen ist es aber nicht gelungen, eine befriedigende Lösung zu erarbeiten. Offensichtlich gibt es noch eine mit der chemischen Zusammensetzung noch nicht erfasste Bestimmungsgröße.

Abschreckhärte

Für die Auswertung wurden die bei der IMF-Härtung gemessenen Härtewerte (s. Tabelle 2) herangezogen, die an Härteproben der Abmessung 10 x 10 x 8 mm ermittelt wurden. Von diesen kann eine größere Genauigkeit als von den Härtewerten an den sehr kleinen Dilatometerproben erwartet werden. Bild 19 gibt die Härtewerte in Abhängigkeit von dem gemeinsamen Wirkwert für Kohlenstoff und Stickstoff

$$C_W = C + 0.63 [N - 0.15 (Nb + Zr)] - a (Ta + Hf)$$

wieder.

N - 0.15 (Nb+Zr) ist der nach Abbindung sämtlichen Niobs und Zirkons als NbN bzw. ZrN in Lösung ´verbleibende Stickstoff. Der Faktor 0.15 entspricht dem gemäß dem Verhältnis (N/Nb bzw. N/Zr) der Atomgewichte von N und Nb bzw. Zr. Der Ausdruck N-0.15 (Nb+Zr kann daher nur Werte ≥0 annehmen, denn überschüssiges Niob bzw. Zirkon verbleibt in Lösung. Für die relative Härtesteigerung von Stickstoff zu Kohlenstoff hat sich 0.63=0.73 (C/N) ergeben, d.h. Stickstoff hat, auch auf gleiche Anzahl Atome bezogen, eine deutlich geringere Wirkung als Kohlenstoff. Dieser Wert gilt für Stickstoff, beide Elemente lagen offenbar als Karbid vor. Dementsprechend ergab sich für den Faktor a der Wert

$$\frac{C}{Ta} \sim \frac{C}{Hf} = 0.066.$$

Lediglich bei dem Stahl 28 mit dem ungewöhnlich großen Zusatz von 1.6% Ta konnte nur mit dem Faktor

$$\frac{C}{2Ta} = 0.033$$

- the second

eine befriedigende Korrelation hergestellt werden. Dies besagt, dass sich ein Karbid Ta $_2$ C ausgeschieden hat.

Die Martensithärte kann wegen des Selbstanlasseffektes [57] nur bedingt als von der Abkühlungsgeschwindigkeit beim Härten abhängig betrachtet werden. Bei den chromreichen Stählen ist dieser Effekt aber erheblich geringer als bei wesentlich niedriger legierten Stählen, weil die M_s-Temperatur zu tieferen Temperaturen verschoben ist. Deshalb ist auch die Übereinstimmung mit der Martensithärte nach Burns, Moore und Archer [58] recht befriedigend, denn sie gilt für sehr schroff gehärtete Proben aus niedriger legierten Stählen.

Dass die Stähle mit hohem δ -F-Anteil deutlich unterhalb der Mittelwertkurven liegen, ist verständlich. Dagegen kann für die übrigen gekennzeichneten Stähle keine befriedigende Begründung gegeben werden.

Der Martensitpunkt (Tabelie 3)

Die Ermittlung der Martensithärte in Abhängigkeit von Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt erlaubt uns eine experimentell begründete Aussage über die bei der Härtung im Austenit gelösten Gehalte. Die Berechnung der M_s-Temperatur erfolgte auf der Basis der für niedriger legierte Stähle bewährten Gleichung von Steven und Haynes [58].

Dadurch blieb der Zusammenhang mit diesen Stählen gewahrt und fehlende Faktoren konnten ergänzt werden.

Für Vanadium und Wolfram ergaben sich befriedigende Faktoren, wenn der gleichen Anzahl von Atomen die gleiche Veränderung von Ms wie durch Molybdän zugeordnet wurde. Mit dem Verhältnis der Atomgewichte

$$\left(\frac{Mo}{V}\right) = \frac{96}{51} \text{ und } \left(\frac{Mo}{W}\right) = \frac{96}{184} \text{ lauten die Faktoren}$$

21 Mo + 21 $\left(\frac{Mo}{V}\right) \cdot V + 21 \left(\frac{Mo}{W}\right) \cdot W$

abgerundet 21Mo + 39V +11W

Weitere Elemente wurden nicht berücksichtigt. Die Basiszahl in der Gleichung von Steven und Haynes musste allerdings - wahrscheinlich wegen des hohen Chromgehaltes - von 561 auf 635 angehoben werden, um einen befriedigenden Zusammenhang herzustellen. Damit lautet die Gleichung:

 $M_{s} = 635-474 [C+0.86 (N-0.15 (Nb+Zr)) - 0.066^{1} (Ta+Hf)]$ $- [17Cr + 33 Mn + 21 Mo + 17Ni + 39 \cdot V + 11 W]$

¹⁾ für 1.6% Ta wurde, wie bei der Martensithärte, der Faktor 0.033 verwendet.

Im Falle der M_S-Temperatur entsprach demnach der Wirkwert für Stickstoff mit 0.86 dem Verhältnis der Atomgewichte. In <u>Bild 20</u> sind die nach obiger Gleichung berechneten M_S-Temperaturen den gemessenen Werten gegenübergestellt. Die Mehrzahl der Werte liegt innerhalb einer Genauigkeit von ±25°C, über eine vergleichbare Genauigkeit von solchen Gleichungen wird auch in [60] berichtet.

Einige wenige M_S -Punkte liegen außerhalb dieser Grenze. Diese Abweichungen führen wir auf ein besonderes, bei den üblichen Stählen nicht gegebenes Verhalten zurück. Es können sowohl geringe Gehalte an ungelösten Karbonitriden von der Gleichung nicht erfasst sein, die sich auch während der Abkühlung auf den Korngrenzen abgeschieden haben. Vor allem aber muss bei einer Austenitisierungstemperatur von 1075°C, trotz der Verwendung eines Schutzgases, eine Abkohlung befürchtet werden, die eine höhere M_S -Temperatur vortäuscht. Die Stähle 15 bis 17 enthielten δ -Ferrit, wodurch der verbleibende Austenit mehr Kohlenstoff enthielt, als die chemische Zusammensetzung ausweist.

Sowohl die Auswertung der Martensithärte als auch der Martensittemperaturen führen zu der Aussage, dass bei den gegebenen Gehalten von $\leq 0.27\%$ Nb praktisch sämtliches Niob als NbN, aber nicht als NbC vorliegt. In den mit Ta und Hf legierten Schmelzen liegen dagegen die Karbide TaC und HfC vor. Wie bei der Martensithärte spricht auch die M_S-Temperatur der Schmelze 28 mit 1.6% Ta für das Karbid Ta₂C.

Eine gute Bestätigung für die angewendete M_s -Gleichung lieferte der Stahl 18. Ursprünglich war im ZTU-Schaubild die M_s -Temperatur mit 355°C angegeben, wohingegen die Rechnung nur 307°C ergab. Eine Überprüfung der Versuchsergebnisse zeigte, dass in der Dilatometerkurve der M_s -Punkt mit 305°C bestimmt wurde, aber bei der Übertragung ins ZTU-Diagramm in der T-Skala bei 350°C eingezeichnet wurde.

Kritische Abkühlgeschwindigkeit für den Beginn der Perlitstufe

Alle bisherigen Untersuchungen zum Umwandlungsverhalten der Stähle haben gezeigt, dass sich der Logarithmus der kritischen Abkühlgeschwindigkeit sowohl in der Perlit- als auch Bainitstufe als die Summe von Einzelgliedern für jedes Element darstellen lässt. Dies trifft offensichtlich auch für die 10% Cr-Stähle zu, wegen der hohen und komplexen Legierungsgehalte weichen die Faktoren für die einzelnen Elemente aber z.T. erheblich von den niedriger legierten Stählen ab. Umfangreiche Untersuchungen haben zu folgender Gleichung geführt:

$$\log v_{\text{ber}} = -\left[1.4 + \text{Mn} + \text{Ni} + 0.6\sqrt{\text{Mo}} + 0.6\sqrt{\frac{\text{W}}{2}} - 0.27\text{Cr} - 1.8\text{V}\right]$$

In Bild 21 sind die aus den ZTU-Schaubildern gemessenen kritischen Abkühlgeschwindigkeiten gegen die nach obiger Gleichung berechneten in doppeltlogarithmischem Maßstab aufgetragen. Mit wenigen Ausnahmen liegen sie innerhalb eines Streubandes zwischen 0.5 V_{krit} bis 2 V_{krit} und damit innerhalb der nächst höheren bzw. tieferen untersuchten Abkühlgeschwindigkeit.

Da es sich um annähernd eutektoide Stähle handelt, haben Veränderungen im Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt erwartungsgemäß keinen oder nur einen untergeordneten Einfluss auf das Umwandlungsgeschehen in der Perlitstufe. Ihr Einfluss ist daher in die Konstante 1.4 integriert. Für die Elemente Mn und Ni hat die Abschätzung den Wirkfaktor 1 ergeben. Er entsprach damit weitgehend dem Verhalten der niedriger legierten Stähle. Die Stähle 12-17 mit 9-14% Cr bei gleicher Grundzusammensetzung zeigten den ungewöhnlichen Effekt einer Beschleunigung der Perlitstufe mit steigendem Chromgehalt. Dieser Effekt hat sich auch bei Hinzunahme aller Legierungen bestätigt. Der Wirkfaktor 0.27 ist zwar relativ niedrig, angesichts seiner Gültigkeit für Chromgehalte zwischen 8 und 14% bleibt der Einfluss dieses Elements aber von überragender Bedeutung für das Umwandlungsverhalten. Die Versuchsergebnisse an den Stählen 23 und 24 mit etwa 0.6% V konnten nur befriedigend in die Auswertung einbezogen werden, wenn auch hier eine Beschleunigung der Perlitstufe angenommen wurde. Als Wirkfaktor wurde 1.8 ermittelt. In Anbetracht der relativ hohen Molybdängehalte bis 1.4% ließ sich sein Einfluss am besten durch 0.6_{vMo} beschreiben. Der gleiche Einfluss ergab sich für Wolfram, das bis 3% zulegiert wurde, wenn wegen des annähernd doppelten Atomgewichts

$$0.6 \cdot \sqrt{\frac{W}{2}}$$

eingesetzt wurde. Aufschlussreich ist das Verhalten der Legierung 34 mit 0.62% Mo und 0.87% W. Das Umwandlungsverhalten dieses Stahles in der Perlitstufe ließ sich nur dann beschreiben, wenn beide Elemente getrennt bewertet wurden, d.h. die Wirkung dieser beiden Elemente ist zwar vergleichbar, aber unabhängig voneinander. Alle übrigen Elemente konnten nicht berücksichtigt werden, weil ihre Wirksamkeit offensichtlich kleiner als die Streuung ist. Die fehlende Wirksamkeit von Bor wird auf die Neigung der Stähle zur Korngrenzenkarbidausscheidung zurückgeführt.

Infolge ihres hohen Chromgehaltes und einer komplexen Legierung verbleiben trotz der relativ hohen Austenitisierungstemperatur noch ungelöste Karbonitride, vor allem aber kommt es bei der z.T. sehr langsamen Abkühlung vor der Perlitumwandlung zu Karbidausscheidungen. Die dadurch in unkontrollierbarer Weise veränderte Keimbildung dürfte wesentlich zur Streuung der Werte beitragen. Allein der Stahl 29 fällt deutlich außerhalb des Streubandes. Dies ist vermutlich auf den nicht erfassten Einfluss von 1.15% Ge zurückzuführen. Wenn wir seine verzögernde Wirkung auf die Perlitstufe mit dem Wirkfaktor 0.6 berücksichtigen, käme der Wert in das Streuband zu liegen.

Nutzbarkeit der Bestimmungsgleichungen

Die aufgestellten Gleichungen erlauben uns für geplante, neue Legierungen die wichtigsten Kenngrößen der Wärmebehandelbarkeit mit hinreichender Genauigkeit abzuschätzen. Dadurch wird zum einen die Vorauswahl von Legierungen erleichtert, und zum anderen wird die Optimierung der Grenzen, innerhalb derer ein Stahl erschmolzen werden muss, möglich. Bei Legierungen für größere Schmiedestücke können die Mindestgehalte an Mangan und Nickel zur Sicherstellung eines durchgehend martensitischen Härtungsgefüges auf die übrigen Legierungsgehalte abgestimmt werden. Wenn sich die getrennte Wirkung von Molybdän und Wolfram in der vorliegenden Form bestätigt, können durch die gleichzeitige Verwendung beider Elemente unerwünscht hohe Gehalte an Mangan und Nickel vermieden werden, oder der Chromgehalt lässt sich auf günstigere Gehalte anheben. Die ermittelten Streubänder haben aber auch gezeigt, dass die experimentelle Bestimmung der Umwandlungskenngrößen bei diesen komplexen Legierungen als Folge der Verminderung der gelösten Gehalte durch ausgeschiedene Phasen, vor allem aber durch Änderung der Keimbildung durch voreutektoide Karbidausscheidung, unsicherer als bei niedriger legierten Stählen ist.

Mit Dank und Anerkennung *Frau E. Thun* gewidmet, anlässlich ihres Ausscheidens aus dem Berufsleben, für die kreativen Beiträge bei der Umsetzung der Manuskripte zu FZKA-Berichten.

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Programms Nukleare Sicherheitsforschung und des Projekts Kernfusion des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführt und ist ein von den Europäischen Gemeinschaften geförderter Beitrag im Rahmen des Fusionstechnologieprogramms.

7 Literatur

- Atlas zur Wärmebehandlung der Stähle. Hrsg. vom Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Zusammenarbeit mit dem Werkstoffausschuss des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute. Bd. 1.T.1. von F. Wever und A. Rose. Bd. 1.T.2 von A. Rose, W. Peter, W. Strassburg und L. Rademacher. 1954-1958. Bd. 2. von A. Rose und H. Hougardy, 1972
- [2] Atlas of isothermal transformation diagrams of BS EN steels. London 1949. (Spec. Rep. Iron Steel Inst. No. 40) (2. ed. 1956)
- [3] Atlas of isothermal transformation diagrams. 2. ed. [Hrsg.:] United States Steel Corporation Pittsburgh 1951. Supplement 1953
- [4] Courbes de transformation des aciers de fabrication francaise. [Hrsg.:] Institut de Recherches de la Sidérurgie. Saint-Germain-en-Laye. Bd. 1 u. 2 von G. Delbart und A. Constnat. 1953-1956. Bd. 3 u. 4 von G. Delbart, A. Constant u. Clerc [um 1961]

[5] H.P. Hougardy

"Zusammenfassende Darstellung der Umwandlungen", Beitrag in Grundlagen der Wärmebehandlung von Stahl. W. Pitsch, Herausgeber VDEh-Düsseldorf 1976, ISBN3-514-00180-4

- [6] W. Peter, W. Matz
 "Das Umwandlungsverhalten von Stählen mit 12 bis 14% Cr". Archiv f.d. Eisenhüttenwesen, Heft 12 (1957), Seite 807-823
- [7] A. Kulmburg, W. Sölkner, F. Korntheuer, H.E. Schmidt
 "Das Umwandlungsverhalten komplexlegierter Stähle mit 12 bis 18% Chrom". Bergund Hüttenmännische Monatshefte, Heft 9 (1979), Seite 400-406
- [8] R. Petri, E. Schnabel, P. Schwaab "Zum Legierungseinfluss auf die Umwandlungs- und Ausscheidungsvorgänge bei der Abkühlung warmfester Röhrenstähle nach dem Austenitisieren II. 12%ige Chromstähle". Archiv f.d. Eisenhüttenwesen, Heft 52 (1981), Seite 27-32
- [9] A. Kulmburg, F. Korntheuer, M. Koren, O. Gründler, K. Hutterer Umwandlungs- und Ausscheidungsverhalten von weichmartensitischen und hochfesten korrosionsbeständigen Stählen". Berg- und Hüttenmännische Monatshefte, Heft 3 (1981), S. 104-108

[10] J. Class

"Kennzeichnende Eigentümlichkeiten des warmfesten 12%-igen Chromstahles und Aussichten für seine Einführung in den Kesselbau". Mitteilungen der VGB, Heft 58, Februar 1959, S. 38-59

- [11] J.Z. Briggs, T.D. Parker "The Super 12% Cr Steel". Climax Molybdenum Company, New York, 1965
- J.Z. Briggs, T.D. Parker
 "Eigenschaften und Anwendung der modifizierten 12%-Cr-Stähle". Schweizer Archiv, Juni 1967, S. 167-181
- [13] A.K. Khare

"Ferritic steels for high-temperature applications". Proc. of an ASM-Int. Conf., Warren/Pens., Oktober 1981

[14] K. David

"Herstellung, Eigenschaften und Anwendung der hochwarmfesten 12% Cr-Stähle". Vortrag KfK/IMF, Juli 1980

- [15] G. Kalwa
 "Stand der Entwicklung und Anwendungstechnik des Werkstoffes X20CrMoV121". 9.
 MPA Seminar, Stuttgart, 13/14 Oktober 1983
- [16] R.L. Klueh, D.R. Harries

"High-Chromium Ferritic and Martensitic Steels for Nuclear Applications". "ASTM stocknumber: MONO3", ISBN 0-8031-2090-7, 2001

[17] W. Peter, H. Finkler

"Ableitung der Form isothermischer ZTU-Schaubilder aus der chemischen Zusammensetzung". Archiv f.d. Eisenhüttenwesen, Heft 8 (1974), S. 533-540

[18] K. Anderko

"Zur Eignung warmfester Vergütungsstähle mit 9-12 Cr für Komponenten im Kern Schneller Reaktoren - ein Überblick". Journal of Nuclear Materials, 95 (1980), S. 31-43

[19] K. Ehrlich, M. Schirra

"Entwicklungsarbeiten an Nb-stabilisierten martensitischen 9-12%-Chromstählen für Anwendungen in der Energietechnik". 15. Vortragsveranstaltung der Arbeitsgemeinschaft Warmfeste Stähle und der Arbeitsgemeinschaft Hochtemperaturwerkstoffe, Düsseldorf, 6. Nov. 1992

- [20] a) Aufstellung von Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubildern für Eisenlegierungen. Stahl-Eisen-Prüfblätter, SEP 1680, Dez. 1990
 - b) Richtlinien f
 ür Vorbereitung, Durchf
 ührung und Auswertung dilatometrischer Umwandlungsuntersuchungen an Eisenlegierungen.
 Stahl Eisen-Pr
 üfbl
 ätter, SEP 1681, Juni 1993
- [21] a) Röchling-Druckschrift 702.260/3.69/5000 D
 - b) Röchling-Druckschrift 702.519/9.69/2000 D

- [22] H. Müller, H. Finkler, K. David Interner Bericht v. 15.12.1980 an KfK
- [23] M. Schirra "Charakterisierende thermische und mechanische Untersuchungen an einem Nblegierten martensitischen 12% Cr-Stahl (W.-Nr. 1.4914) mit abgesenktem Stickstoffgehalt". KfK-Bericht 3640, August 1984
- [24] R.L. Klueh, K. Ehrlich, F. Abe
 "Ferritic/martensitic steels: promises and problems". Journal of Nuclear Materials 191-194 (1992), S. 116-124
- [25] K. Ehrlich, D.R. Harries, A. Möslang (Editors)
 "Characterisation and Assessment of Ferritic/Martensitic Steels". FZKA 5626, 1995, ITER-Task EC-BLR-4
- [26] M. Schirra, S. Heger, H. Meinzer, B. Ritter, W. Schweiger "Untersuchungen zum Vergütungsverhalten, Umwandlungsverhalten und der mechanischen Eigenschaften am martensitischen Stahl 1.4914 (NET-Charge MANET-I)". KfK 4561, Juni 1989

[27] M. Schirra, K. Anderko

"Anomalien im Kriechverlauf bei Langzeitbeanspruchung von martensitischen 9-12% Chromstählen" (deutsch). 12. Vortragsveranstaltung VDEh "Langzeitverhalten warmfester Stähle und Hochtemperaturwerkstoffe", 1. Dezember 1989, Düsseldorf, S. 1-13. M. Schirra, K. Anderko

"Anomalies in creep-curves of martensitic 9-14% chromium steels under long term loading". Steel Research 6/90, p. 242/250 (englisch)

[28] E. Materna-Morris, M. Schirra

"Mikrostrukturelle Untersuchungen zur Klärung von beobachteten Kriechanomalien in martensitischen 9-14% Chromstählen". 14. Vortragsveranstaltung der Arbeitsgemeinschaft Warmfeste Stähle und der Arbeitsgemeinschaft Hochtemperaturwerkstoffe, Düsseldorf, 19.11.91

- [29] M. Schirra, P. Graf, S. Heger, H. Meinzer, W. Schweiger, H. Zimmermann "MANET-II, Untersuchungsergebnisse zum Umwandlungs- und Vergütungsverhalten und Prüfung mechanischer Eigenschaften". KfK 5177, Mai 1993
- [30] M. Schirra, S. Heger, A. Falkenstein
 "Das Zeitstandfestigkeits- und Kriechverhalten des martensitischen Stahles MANET II".
 FZKA 5722, Okt. 1996

[31] M. Schirra, S. Heger

"Der Einfluss des δ -Ferrit-Gehaltes auf die Vergütungseigenschaften und das Zugfestigkeits- und Zeitstandverhalten eines CrNiMoVNb-Stahles mit 9-14% Chrom". KfK-Bericht 5080, Februar 1994

[32] E. Materna-Morris, L. Schäfer, K. Anderko "Der Einfluss der δ-Ferrit-Phase auf das Bruchverhalten von 9-14% Chromstählen im instrumentierten Kerbschlagversuch". Prakt. Metallographie, Sonderband 20 (1988), S. 283-294

[33] M. Schirra

"Die historisch-empirische Entwicklung des Gefügediagrammes der CrNi-Stähle". Stahl und Eisen 112 (1992) Heft 10, Seite 117-120

[34] E. Materna-Morris

"Die Entstehung der Karbide in der Phasengrenze zwischen Deltaferrit und Martensit bei 9-14% Chromstählen". Prakt. Metallographie, Sonderband 23 (1992), S. 35-46

 [35] P. Dahlmann, J. Menzel, P. Pant, G. Stein
 "Massivaufgestickte Stähle für höchstbeanspruchte Bauteile". Werkstoff und Innovation 2 (1989), Seite 60-65

[36] B. Anthamatten

"Stickstofflegierte 9-12% Chromstähle für Hochtemperaturanwendungen". Dissertation ETH-Nr. 9047, Zürich 1990

[37] J.C. Brachet

"Alliages martensitiques 9Cr-1Mo: Effets de l'addition de l'Azote, du Niobium et du Vanadium sur la microstructure, les transformations de phase et les proprietes mechaniques". Rapport CEA-R-5581 (These Docteur en Science), Januar 1992

- [38] Proceedings of the IEA workshops on Low-Activation-Materials
 - a) Ispra/Italien, 1.-3.10.1990
 - b) Culham/GB, 8.-12.4.1991
 - c) JAERI/Japan, 26.-28.10.1992
- [39] K. Ehrlich, S. Cierjacks, S. Kelzenberg, A. Möslang
 "The development of structural materials for reduced long-term activation". 17th Intern.
 Symposium, Sun Valley, Idaho, USA, June 20-23, 1994, ASTM.STP 1270
- [40] M. Schirra, A. Falkenstein, P. Graf, S. Heger, H. Kempe, R. Lindau, H. Zimmermann "Ergebnisse von Charakterisierungsuntersuchungen zu physikalischen und mechanischen Eigenschaften des martensitischen 9% Cr-Stahles EUROFER '97. FZKA 6707, April 2002-04-16
- [41] K. Anderko, K. Ehrlich, L. Schäfer, M. Schirra
 "Ceta, ein Entwicklungsschritt zu einem schwach aktivierbaren martensitischen Stahl".
 KfK 5060, Juni 1993
- [42] M. Schirra, K. Ehrlich, S. Heger, M.T. Hernández, J. Lapeña
 "OPTIFER, ein weiterer Schritt zur Entwicklung niedrigaktivierender martensitischer Stähle". FZKA 5624, Nov. 1995

- [43] G.J. Butterworth, K.W. Tupholme, J. Orr, D. Dulieu "A study of the prospects for development of low activation martensitic stainless steels for first wall and blanket structures in fusion reactors". Culham Laboratory Report CLM-R264, 1986
- [44] M. Schirra, K. Ehrlich, L. Schäfer
 "Germanium enthaltender Stahl und seine Verwendung". Patent 4432516 v. 18.7.95
- [45] E. Daum, K. Ehrlich, M. Schirra (Editors) "Proceedings of the Second Milestone Meeting of European Laboratories on the Development of Ferritic/Martensitic Steels for Fusion Technology". Karlsruhe 1996, FZKA 5848, Mai 1997
- [46] M. Schirra, Ch. Adelhelm, P. Graf, S. Heger, H. Kempe, H. Zimmermann, M.P. Fernández, J. Lapeña
 "Arbeiten zur Grundcharakterisierung am niedrigaktivierenden Stahl F82H-mod im Vergleich zu OPTIFER". FZKA 6008, Dez. 1997
- [47] A. Alamo, J.C. Brachet, A. Castaing, C. Lepoittevin, F. Barcelo "Physical metallurgy and mechanical behaviour of FeCrWTaV-low activation martensitic steel: Effects of chemical composition". J. Nucl. Mat. 258-263 (1998) 1228 und Priv. Inf. (Note Technique 1/2002)
- [48] E. Materna-Morris, A. Möslang, D. Preininger, P. Vladimirov Beitrag 32.23.05 in FZKA 6720 (Jahresbericht 2001)

[49] D. Christianus et al.

"Entwicklung warmfester Stähle im Dienste des Fortschrittes der Energietechnik", Stahl und Eisen 107 (1987) Nr. 14, 15, S. 697-705

[50] B. Walser, P. Schepp

"Entwicklung von Stählen mit 9% Cr für den Einsatz bei hohen Temperaturen". 9. Vortragsveranstaltung Langzeitverhalten warmfester Stähle, VDEh-Düsseldorf, 5.12.1986

[51] K. Solbeck

"Die Kraftwerkstechnik als Schrittmacher für den Werkstoff Stahl". Stahl und Eisen 114 (1994) Nr. 10, S. 49-57

[52] M. Schirra, K. Ehrlich

"OPTIMAR, ein hochfester martensitischer CrNiMoVNb-Stahl mit 10.5% Chrom und 0.11% Kohlenstoff mit guten Zähigkeitseigenschaften". VDI-Bericht 1151-1995, S. 367-375

[53] F. Brühl et al.

"Verhalten des 9%-Chromstahles X 10CrMoVNb 91 und seiner Schweißverbindungen im Kurz- und Langzeitversuch". Dissertation Düsseldorf, Mai 1989 und VGB-Kraftwerkstechnik Heft 12, Dez. 1989, S. 1214-1231

- [54] ECSC-Information-Day (Tagungsband) VDEh-Düsseldorf, 5.11.92, "The manufacture and properties of steel 91 for the power plant and process industries"
- [55] T. Fujita, T. Sato, N. Takahashi
 "Effect of Mo and W on long term creep rupture strength of 12% Cr heat-resisting steel containing V, Nb and B". Transactions ISIJ, Vol. 18, 1978, S. 115-124, 269-278
- [56] H. Finkler, M. Schirra
 "Transformation behaviour of the high temperature martensitic steels with 8-14% chromium". steel research 67 (1996) Nr. 8, S. 328-342
- [57] W. Peter, H. Finkler Archiv f.d. Eisenhüttenwesen 39 (1968) S. 617/22
- [58] J.L. Burns, T.L. Moore, R.S. Archer Trans. Am. Soc. Metals 26 (1938) p. 1-22
- [59] W. Steven, A.G. Haynes Journal of the Iron and Steel Institute (JISI), Vol. 183, Aug. 1956, p. 349/359
- [60] C.Y. Kung, J.J. RaymentMet. Transactions A-13A (1982) p. 328/331



Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft

Institut für Materialforschung I

4-02-SCI11

Tab	1: Chemische	Zusammer	setzung	[Gew.%] (Herstell	eranalyse)					· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·							
Lfd.	Stahl	Charge	С	SI	Mn	P	S	Cr	Ni	Мо	V	Nb	B	N nnm	AI	Co	Cu	Zr	W	·Ta	Ce	*Sonst.
	Bez.	NF. HP7167	0.23	0.41	0.34	0.021	0.011	114	0.54	0.95	0.28	-		<u> ppin</u>	ppin			<u> </u>	·			1)
2	1.4914	10045	0,17	0.45	0.39	0.014	0,006	11,3	0.70	0,73	0,28	0,27	70	200	100						_	
3	1.4914-1.K	51482	0,17	0,31	0,64	0.005	0,005	10,45	0,87	0,56	0,25	0,20	20	30	460	0,018	0,01	{				1)
4	<u>1,4914-2.K</u>	53093	0,18	0,30	0.55	0,004	0,0035	10,3	0,90	0,58	0,26	0,20	30	40	600	<0.02	10,005	0.052				1
5		53645	0.13	0,37	0,82	0,005	0,004	10,0	0,67	0.58	0.22	0.10	72	300	120	0.006	0.01	0.033				''
17	MANET-II	50804	$\frac{0.11}{0.11}$	0.19	0.78	0.003	0.004	10.3	0.68	0,61	0.20	0.14	73	310	40	0,005	0,01	0,008				1
8	MANET-II	50805	0,10	0,14	0,75	0,005	0,0045	10,3	0,65	0,57	0,19	0,14	75	310	40	0,007	0,01	0,028				. !
9	MANET-II	50806	0,10	0.18	0,76	0,004	0,005	10,37	0,65	0,58	0,21	0,16	75	320	70	0,005	0,01	0,008)			ı l
10		50757	0,11	0,27	0,94	0,005	0,004	10,3	0,62	0,50	0,20	0.15	85	270	90	0,000	0.007	0,009	l	1		í 1
12	¦δ-F-Cha.	C831	0.13	0.38	0,66	0,006	0,004	9.15	0,67	0,61	0,28	0,18	50	60	750	0,005	0,01		f			1)
13	δ-F-Chg.	C832	0,13	0,34	0.65	0,006	0,004	10.03	0,65	0,60	0,28	0,17	50	40	1000	0,005	0,01		-			1 1
14	δ(Sp.δF)	C833	0,13	0,34	0,62	0,005	0,004	$\frac{11.03}{12.10}$	0,63	0,59	0.26	0,17	40	50	700	0,004	0,014					i İ
16	10(0%) 18(20%)	C835	0,135	0.34	0.60	0,008	0.003	13.0	0.65	0,59	0.26	0.18	40	40	900	0.002	0.01	Ì		}		
17	δ(25%)	C836	0.14	0.30	0,62	0,006	0,004	14,0	0,64	0,58	0.27	0,18	40	50	850	0,002	0,014					
18	C/N-Chg.	E673	0.16	0,39	0,90	0,007	0,002	10,6	0,19	1,27	0,27	0,08	10	150	80	0,016	0,010					1)
19	C/N-Chg.	E670	0.16	0,23	0.79	0,010	0,002	10,1	0,06	1,24	0,26	0,07	10	800	170	0,016	0,043	[1			r l
20	C/N-Chg.	E0/1 E779	0.10	0.30	0.91	0.010	0,002	10,9	0.02	1.31	0.20	0.09	~20	2200	130	0,010	0,040					1
22	C/N-Chg.	DE100	0.05	0,10	0.82	0.010	0,002	9.9	0,14	1,41	0.22	0,07	10	1700	10	0,017	0,044		l			L
23	CeTa	C858	0,17	0.07	1.35	0,008	0,004	9,6	-	-	0,59	-	80	150	850	-	0,012		0,81	0.48	0,13	Ti=0,04 1)
24	; TaHf	C857	0,16	0.06	1,22	0,008	0,005	9,5	•	} -	0,60	-	80	160	540	-	0,012		0,80	0.29	-	<u>Hit=0,25</u>
25	OPTIFER Is	664	0.10	0.04	0,70	0.005	0.005	93	-	12	0,25	-	61	155	80		0.035		0.96	0. 0 6	<0.001	ก็ไ
27	OPTIFER ID	667	0.12	0,05	0.50	0,004	0,001	9,5	-	-	0.24	-	63	62	150	ļ	0,007		0,98	0.163	0.041	
28	OPTIFER III	666	0,12	0,07	0,50	0,004	0,002	9,3	-	-	0,25	-	64	173	100	ļ	0,006		0.024	1.60	<0,001	
29		668	0,125	0.04	0,49	0,004	0,002	9.5			0,28	ļ	59	159	80	0.005	0.007	<u> </u>	10,006	0.018	20,001	Ge=1,15 Ti=0.01
30	OPTIMAR	C998	0.09	0.31	1 10	0.002	0.002	10.5	0.66	0 60	0.22	0.21	76	340	150	0.005	0.005	0.005	1,3.5	0.02	J	11-0,01
32	OPTIMAR	699	0,11	0,31	1,22	0,004	0,003	10,5	0,60	0,63	0,21	0,21	72	330	140	0,003	-,					'
33	OPTIMAR-Ce	700	0,10	0,38	1,19	0,004	0,003	10,65	0,58	0,64	0,21	0,21	81	360	160	0,005		ĺ			0,10	1 1
34		701	0,11	0,37	1,16	0,004	0,004	10,75	0,58	0,62	0.21	0,22	70	270	150	0,005		<u>↓</u> ~	0.87	0,085	1	┟────┤
35	T91/P91	F34 856240	0.099	0.385	0.44	0.017	0.0041	9.75	0.128	0.96	0.204	0.070	з	580	240		0.40	}	<0.03		4	Ti=0.005
37	T91/P91	0002.10	0.11	0.32	0,47	0,014	0,003	8.50	0,13	0,85	0,22	0,076		380	180	ĺ	-,				3)	}
38	New TAF	F35	0.21	0.33	0,87	0,005	0,004	10,45		1,54	0,24	0,18	300	170							1)	
39	OPTIFER-IVa	986489	0.11		0.57	0,004	0,004	8.5	-	-	0,23	-	40	200				0,007	1,16	0,15	-0.002	ן (ין
140		986779	10,12	0.01	0.29	0.004	0.003	9.35]_	1.	0.26	-	<20	520	5			ļ	1.03	0.07	-	02=0.029
42	OPTIFER-IVc	986778	0,13	0,02	0,52	0,004	0,003	9,05	-	-	0,25	-	-	540	<5	<0,0043	0,0019		1,00	0.09	<0,002	-2
43	OPTIFER-V	735	0,115	0,035	0,39	0,0035	0,0025	9,48	-	•	0,245	-	2	225	70	0,003	0,005		0.973	0,061		0- 000
44	OPTIFER-VI	734	0,125	0,082	0.61	0.0043	0,003	9,35	-	-	0,275	1	15	250	70	0,004	0,006	1	1.03	0.060	1	Ge=0,38
40		7.30 806	0,09	0.00	0.60	0.004	0.0025	9.31	1	.	0.19	1	<u>€</u> 82	210	10	0,005	0.003	ļ	1.27	0.047	-	02=0.0134
47	OPTIFER-IX	803	0,12	0,025	0.374	0,003	0,002	9.27	-	-	0,21	-	2	260	ł		0,005	}	1,40	0,040	-	O2=0,006
48	OPTIFER-Xa	804	0,086	0,010	0.68	0.0035	0,004	9,41	-	-	0,198	-	2	480	10	0.000	0,003	1	1,25	0.032	-	[O₂= <u>0,0333</u>]
49	OPTIFER-Xb	824	10,090	0,053	0.42	0.0015	0,003	9,15	ļ	<u> -</u>	0,195	<u> -</u>	5	235	30	0,006	 		11,06	0.14	-	$O_2 = 0.0099$
51		847	10.14	0,07	0.42	0.005	0,004	10.5	1		0,19	<u>↓</u>		100	00	<u> </u>	┼───	+		0,14	1)	02-0.0013
52	OPTIFER XII	848	1	0,20)		1	10,5)		ł]))]		i i	1	Ifd. Arbeit
53	OPTIFER XIII	849	<u> </u>					11,5	!			<u> </u>				<u> </u>	Ļ	ļ	<u> </u>			
54	BATMAN	1951	0,12	0,033	1.34	0,0050	0,0012	8,45	-		0.17		170	70	<85				1,45		6)	$ \frac{1}{1}=0,12$
55	; , *	1952	0,134	0,050	0,48	0,0050	<0,002	0,07	1	1	0.20	1	57	41	1	1	1	1	1,42	1		Ti=0.72
57	i n	1954	0,121	0,030	0,50	0,005	<0,002	8,45	-	-	0,19	-	54	69		ļ			1,43	l	Ì	Ti=0,77
58	i *	1954b	0,077	0,028	0.50	0.006	0,0018	7,68	-	-	0.20	-	54	26		1	+	1	1,38			Ti=0,065
59	" 11	1955	0,125	0,025	0,52	0,006	0,0018	8,67	-	· ·	0,20	-	64	57	ļ	ł			1,43		l.	11=0,066
61	ADS-3	826	0.14	0.030	0.305	0.006	0.0012	8.80	+ <u>-</u>		0,20	<u>+</u>	89*	280	40	0.006	+	<u> </u>	1,125	0.088	}	
62	ADS-4	825	0.100	0.30	0.380	0.001	0,0025	9,00	-	-	0,197	-	1120	255	40	0,005		1	1,06	0.08		* ¹⁰ B
1) S/	ARSTAHL 2) Bri	tish Steel 3) NKK-Com	oration 4)	Mannesn	nann 5) B	öhler-A 6)	ENEA-CSN	, Rom			•				······					IMF-I	04-2002/SCH1

Tab. 2:	Umwandlungske	nnwerte				-1						······		
Lfd.	Stahl	Charge	Erschmelzung	Austenit	Korngröße	Abschre		V =	0,4°C/m	n	Kontinuierlic	haubild		
Nr.	Bez.	Nr.		temp.°C	ASTM	ZTU-λ~0,3	IMF-Härtung	Actb	A _{c1e}	M.	M,	voreutektoide	P-Umw	andlung
							HV30		-0		-0	KD-Aussch.	Baging	l Ende
1	1,4922/23	HB7167	ть.нг.	1050°20'	5-6	620		815	960	265	85	ia	2.5°/min	0.2%/min
ż	1.4914	10045	L-V.	1080*20	6-7	479		815	950	295	40	ia	1.5	0.2
3	1.4914-1.K	51482	SV4	1075°20'	9-10	465	465	780	905	365	160	ja + Kgr.M	1,25	0,2
4	1.4914-2.K	53093	SV4	1075°20'			435	776	900	365		-		
5		53645	SV4	1075°20	8,5-9,5	445	405-415	790	870	310	155	ja j	0,3	<0,2
7	MANET	50803	SV4	1075*15			300	775	690	340	155		-	-
8	MANET-II	50805	SV4	1075°15'			380-395	780	890	354	157	-	_	-
9	MANET-II	50806	SV4	1075°15'	9-10	405	380	780	890	357	156	nein	<0.2	
10	MANET-II	50761	SV4	1075°15'	-		382-390	780	890	348	160	-	-	
11		50757		1075°15'	-		382	780	890	345	155	L	<u></u>	•
12	o - F- Ong.	C831	SVA	1075915	8-9	445	411	800	915	357	195	ja	0,5	<0,2
14	(Sp δF)	C833	SV4	1075°15'	6,5-5 6-8.5	437	400	810	930	345	170	ja ja	2	0,4
15	5%	C834	SV4	1075°15'	8-8.5	454	406	825	905	275	190	ia.M ₂₂ Ce+F	4	0.4
16	20%	C835	SV4	1075°15'	8-8,5	429	381	850	915	265	140	a.M ₂₃ C ₆ +F	8	1,25
17	25%	C836	SV4	1075°15'	8-8,5	376	369	875	930	255_	140	ja,M ₂₃ C ₆ +F	8	1,25
18	C/N-Chg.	E673	Druck-ESU	1075*15	3,5-4,5+6-7	525	450	847	925	305		nein	1,25	0,2
20	C/N-Chr	E671	Druck-ESU	1075°15	7-8	502	480	820	90/	312		nein	2,5	0,3
21	C/N-Cha.	E779	Druck-ESU	1075°15'	9.5-10	566	519	787	908	250		ja	1.25	0.3
22	C/N-Chg.	DE100	Druck-ESU	1075°15'	7,5-8.5	477	438	808	912	355		nein	1,25	0.3
23	CeTa	C858	SV4	1075°15'	8-8,5	459	415	830	930	335	60	nein	3,5	0,4
24		C857	SV4	1075°15'	7,5-8,5	445	410	827	920	350		nein	4	0,4
25		-	SV4(Ce)	1020-30	55.65		203	821	925	325	222	-	1,25	0,4
27		667	SV4(Y)	1075°15'	6-8	428	398	830	920	400	190	nein	1	04
28	OPTIFER III	666	SV4(Ce)	1075°15'	8-9	363	341	820	920	442	260	nein	8	2
29	OPTIFER II	668	SV4(Ce)	1075°15'	3-5	435	400	825	920	395	172	nein	2,5	0,4
30	F82-H-mod	9741	NKK-Corp.	1040°15'	7-8, +6	421	403	835	915	425	220	nein	1	0,25
31	OPTIMAH	C998	5V3 6V2	10/5-15	8,5-9	448	390	760	875	300	100	nein	0,5	<0,2
33	OPTIMAR-C	700	SV3	1075°30'	7,5-6		410	760	885	325	130	-	-	-
34	OPTIMAR-W	701	SV3	1075°15'	7.5-8.5	473	432	770	915	320	100	nein	0.2	<0.2
35	T91/P91	F34	SAARSTAHL	1030°20'	7-9	420	-	820	885	400		-	4	1
36	T91/P91	856240	MM	1040°20'	10	437	-	810	870	385	100		4	0,9
37	New TAE	E26	SAADSTALL	1050*30	100.3	410	<u> </u>	810	- 000	385	120	•	3	0,8
39	OPTIFEB-IVa	986489	SV1	1075°30'	75	520	408	845	855	375	175	a	1,5	<0.4
40	OPTIFER-IVb	986635	SV1	950°30'	11		423	825	885	390	190		_	
41	OPTIFER-IVc	986779	SV1	1075°30'	5,5	-	415	810	870	375	205	•	-	-
42	OPTIFER-IVc	986778	<u> \$V1</u>	950°30'	10		421	810	865	365	205		-	-
43	OPTIFER-V	735	SV4	950	8,5-9,5	437	405	820	875	370	130	-	4	2,5
45	OPTIFER-VII	736	SV4	950°	9-9.5	450	413 908	810	870	385	160		2	0.8
46	OPTIFER-VIII	806	SV4	1075°15'	5-6		394	815	875	390	230	-	-	
47	OPTIFER-IX	803	SV4	1075°15'	6-7	.	411	825	880	370	220	-	-	
48	OPTIFER-Xa	804	SV4	1075°15'	5-7	421	398	800	870	410	230	-	1	<0,2
49		624	SV4	10/5*15	16		384	820	895	400	205	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	1,5	1.05
51	OPTIFER-XI	847	SV4	300	3-0.0	413	425	820	890	305	215		<u> </u>	1,25
52	OPTIFER-XII	848	SV4	in Arbeit				1		!				
53	OPTIFER-XIII	849	SV4			J I								
54	BATMAN	1951	VIM bei CSM	1020°30	10,5	1	410	794	921	450	220	-		
55	BATMAN	1952	(=Centro	1020°30'	10-10,5		419	847	929	430	210	-	-	-
57	BATMAN	1953	Sviluppo	1020°30'	10		427	837	911	440	230	-	0,7	•
58	BATMAN	1954 b		1020*30	19,5-10		420	843	913	440	205		-	•
59	BATMAN	1955		1020°30'	10-10.5		420	843	913	430	200		-	
60	BATMAN	1956	<u> </u>	1020°30'	10-10.5		420	796	906	430	210	-	-	
61	ADS-3	826	SV4	1075°15	6-7	365	383	820	895	420	220	-	1,25	0,4
62	ADS-4	825	SV4	1075°15'	6,5-7,5	392	397	<u> 815</u>	890	400	225	L	0,4	<0,2
D.MI LV	 Dasisen - Hochfreque Vakuum Lichtboorcos 	anzolen (offen)	A = 800-500°	(sec) 10"										
SV3	= Vakuum-Induktionsol	len	Ac ₁₀ ≃ α-γ-∪mw	andiunosende										
SV4	= Vakuum-Induktionso	len	M, = Marlensit	bildungsbeginn									IM	F-I - 2002 SCHI

M, = Marlensitbildungsbeginn

М, Martensitbildungsende

+ Vakuum-Lichtbogenofen Druck-ESU == Elektroschlacke-Druckumschmelzung

IMF-I - 2002 \$CHI

Stahl ISI No	M _s -Temp	eratur 1)	Beginn Pe	erlitbildung 2)
110.1NF.	experimenter		experimentell	
1	265°C	281°C	2,5°/min	5,3°/min
2	295	311	< 1,5	3,6
3	365	319	1,25	0,8
4	365	319	-	-
5	310	327	0,3	0,44
6	340	345	-	-
7	340	346	-	-
8	354	354	-	-
9	357	351	< 0,2	0,83
10	348	344	-	-
11	345	343	-	-
12	357	361	0,5	0,62
13	347	347	1,5	1,1
14	345	332	2,0	2,2
15	275	311 (δF)	4.0	4,5
16	265	294 (δF)	8.0	7.6
17	255	277 (δF)	8.0	14.3
18	305	307	1.25	1.3
19	285	296	2.5	1.93
20	312	283	1.5	1.9
21	250	267	1.25	3.6
22	355	310	1.25	1.0
23	335	324	3.5	3.3
24	350	337	4.0	۵,0 ۵ ۵
25	325	214	1.05	
26	/18	200	1,20	· , ·
20	410	279	20	37
29	440	378	2,0	0,7
20	305	410	0,0	3,5 1/3
29	405	301	2,0	17
21	300	420		<i>ب</i> را ۸ ۸
20	300	334	0,5	0,4
32	J∠D 220	331	-	· •
33	330	333	-	-
34	320	321	0,2	0,2
35	400	3/7	4,0	1,7
36	385	375	4,0	1,0
37	385	384	3,0	1,4
38	320	287	1,5	1,8
30=F82H-1	mod 425°	426°		
34=OPTIM	1AR 320	321		
36=T91/P9	385	375		
50=EURO	FER 385	377		
54=BATM	AN 440	410		

Tabelle 3: Vergleich der experimentell ermittelten Werte für die Ms-Temperatur und
und die kritische Abkühlgeschwindigkeit für den Beginn der Perlitbildung
mit errechneten Werten. TAU=980-1080°C

1) $M_s = 635-474[C+0,86(N-0,15(Nb+Zr)-0,066*(Ta+Hf)] -(17Cr+33Mn+21Mo+17Ni+11W+39V)$

*Stahl 28 = 1,6Ta 0,033

-[1,4+Mn+Ni+0,6√Mo+0,6√W/2-0,27Cr-1,8V]

Tabelle 4:

Legende zu den Bildern 17,18

Symbol	lfd. Nr.	Stahl	Bem.	Symbol	lfd. Nr.	Stahl	Bem.	
	1 2	1.4922/23 1.4914	Nb-frei +Nb		39 ,40 41,42	0PTIFER- IV a,b '' -IVc	8,5Cr+B 9,5Cr /	
$\odot \otimes$	3 4	1.4914-1 K 1.4914-2 K	+Nb +Nb		43 44	" -V " -VI	" / " +Ge	
⊡ ⊠ X	5 6-11 12-17	MANET-I MANET-II δ-F-Chg.	0,13 C 0,10 C 9-14Cr <i>t</i>		45 46 47	" -VII " -VIII " -IX	8,4Cr / 9,3Cr +B " /	
A	18	C/N-Chg.	0,16-0,05C	θ	48,49	" -Xa,b	ч /	
	20 21 22	C/N-Chg. C/N-Chg. C/N-Chg. C/N-Chg.	N /		51 52 53	" - XI " - XII " - XIII	10,5Cr / " +Si 11,5Cr /	
∇	23	СеТа	LAA+Ce,Ta	٢	50	EUROFER	9Cr /	
	24 25	LA13Ta	" + Ia,Ht " + W,Ta	☆	54:60	BATMAN	Cr, <u>Mn</u> ,W,Ti	
	26 · 27	OPTIFER-la OPTIFER-lb	" +W,Ta,Ce " + W,Ta,Y " + W,Ta	\mathbb{A} \mathbb{V}	61 62	ADS-3 ADS-4	9Cr + ¹⁰ Be9ppm - 11- 1120 r	
	29 30	OPTIFER-II F82H-mod	" + Ge,Ce " +2W,Ta					
	31 32 33 34 35-37 38	OPTIMAR OPTIMAR OPTIMAR-C OPTIMAR-W T91/P91 New TAF	10,5Cr+Nb '' '' + Ce '' + W 8,5Cr + Nb 10,5Cr + B					







Schema der Bestimmung von Umwandlungsbeginn und -ende bei isothermischer Versuchsführung

b

d









.....







ω 4

Bild 3





CrNiMoVNb-Stahles mit steigendem Cr-Gehalt (9-14%)













그는 물건을 물건을 다 가슴을 물건을 다 다 가슴을 만들고 있다.



5 × mb.

Bild 11







Einfluss der Austenitisierungstemperatur auf das Umwandlungsverhalten niedrigaktivierender 8-10% Cr-Stähle

T_{Au} <1000°C

T_{Au}>1000°C







Bild 16:Abkühlgeschwindigkeit zur vollständigen Martensitbildung im Kern von Rundstäben bei Luft-,Öl-oder Wasserhärtung



Bild 17: Einfluss verschiedener Legierungselemente auf die Umwandlungspunkte Aclb, Acle, M, und Mf Forschungszonkrum Ke in der Heindudtz-Genrei martensitischer CrNiMoVNb-Stähle mit 8-14%Chrom

für Malerialion



Bild 18: Umwandlungsbeginn in der Perlitstufe in Abhängigkeit vom C-und Cr-Gehalt und vom Ni-und Cr-Äquivalent für martensitische Stähle mit 8-14% Cr.

Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft
Institut für Materialforschung I
6.02 \$4.112



에 말했던 바람 100만 한 바람은 것이 가지 않는 것이 있다. 바람 전 것이 가지 않는 것이 같이 가지 않는 것이 것이 것이 있다. 것이 있는 것이 있는 것이 있다. 가지 않는 것이 있는 것이 있는 가지 않는 것이 있다. 가지 않는 것이 있는 것이 있는 것이 있는 것이 있는 것이 없다. 가지 않는 것이 있는 것이 없는 것이 없는 것이 없다. 것이 있는 것이 없는 것이 없는 것이 없는 것이 없는 것이 없다. 것이 없는 것이 없다. 것이 없는 것이 않 같이 않는 것이 없는 것이 않 같이 없는 것이 없