

EUR 86.d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT – EURATOM

**UNTERSUCHUNG VON LEGIERUNGEN
DES ZIRKONIUMS MIT NIOB UND ZINN
IM HINBLICK AUF DEREN VERWENDUNG
ALS HÜLLMATERIAL
IN WASSERGEKÜHLTEN KERNREAKTOREN**

von

**W. JUNG-KÖNIG, H. RICHTER
J.C. TVERBERG, P. WINCIERZ und U. ZWICKER**

1963



Abkommen über Zusammenarbeit Euratom-Vereinigte Staaten

**SCHLUSSBERICHT ABGEFASST VON DER
METALLGESELLSCHAFT A.G., FRANKFURT AM MAIN
IM RAHMEN DES EURATOM-VERTRAGES Nr. 047-61-4 RDD**

HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist mit Unterstützung und Förderung der Kommission der Europäischen Atomgemeinschaft (Euratom) im Rahmen des in dem Abkommen über Zusammenarbeit zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft und der Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika vom 8. November 1958 festgelegten Gemeinsamen Programms ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, daß die Euratomkommission, die Regierung der Vereinigten Staaten, die United States Atomic Energy Commission, ihre Vertragspartner und alle in deren Namen handelnden Personen

1. weder ausdrücklich noch stillschweigend eine Gewähr dafür übernehmen, daß die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig, vollständig und nützlich sind, oder daß die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gewerbliche Schutzrechte verletzt;
2. keine Haftung im Falle der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument bekanntgegebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren oder für Schäden übernehmen, die infolge dieser Verwendung entstehen.

Dieser Bericht wird zum Preise von 125 bfrs. verkauft.
Bestellungen sind zu richten an: PRESSES ACADEMIQUES
EUROPEENNES - 98, chaussée de Charleroi, Brüssel 6.

Die Zahlung ist zu leisten durch Überweisung

- an die BANQUE DE LA SOCIETE GENERALE (Agence Ma Campagne) - Brüssel - Konto Nr. 964.558;
- an die BELGIAN AMERICAN BANK AND TRUST COMPANY - New York - Konto Nr. 121.86;
- an die LLOYDS BANK (Foreign) Ltd. - 10, Moorgate, London E.C.2,

als Bezug ist anzugeben « EUR 86.d - Untersuchung von Legierungen des Zirkoniums mit Niob und Zinn im Hinblick auf deren Verwendung als Hüllmaterial in wassergekühlten Kernreaktoren ».

Gedruckt von Snoeck-Ducaju & Zoon, Gent,
Brüssel, April 1963.

EUR 86.d

UNTERSUCHUNG VON LEGIERUNGEN DES ZIRKONIUMS MIT NIOB
UND ZINN IM HINBLICK AUF DEREN VERWENDUNG
ALS HÜLLMATERIAL IN WASSERGEKÜHLTEN KERNREAKTOREN,
von W. JUNG-KÖNIG, H. RICHTER, J.C. TVERBERG, P. WINCIERZ
und U. ZWICKER

Europäische Atomgemeinschaft - EURATOM
Abkommen über Zusammenarbeit Euratom/Vereinigte Staaten
Schlußbericht abgefaßt von Metallgesellschaft A.G., Frankfurt am Main
Euratom Vertrag Nr 047-61-4 RDD
Brüssel, April 1963 - 100 Seiten.

Die Zirkoniumlegierung ZrNb₃Sn₁, die sich als aussichtsreich für die Verwendung als Hüllmaterial in wassergekühlten Kernreaktoren erwiesen hat, wurde eingehend geprüft. Sie nimmt bei der Korrosion in Druckwasser von 350 und Dampf von 400°C merklich weniger Wasserstoff auf als die Standardlegierung Zircaloy-2. Die günstigste Glühtemperatur für die Erreichung befriedigender Werte der Korrosionsbeständigkeit und der mechanischen Eigenschaften beträgt 580 ± 10°C. Eine Kaltverformung hat nur wenig Einfluß auf die Korrosionsbeständigkeit.

EUR 86.d

INVESTIGATION OF Zr ALLOYS WITH Nb AND Sn: THEIR USE
AS CLADDING MATERIALS IN WATER-COOLED REACTORS,
by W. JUNG-KÖNIG, H. RICHTER, J.C. TVERBERG, P. WINCIERZ
and U. ZWICKER

European Atomic Energy Community - EURATOM
Euratom/United States Agreement for Cooperation
Final report established by Metallgesellschaft A.G. Frankfurt am Main
Euratom Contract No 047-61-4 RDD
Brussels, April 1963 - Pages 100.

The zirconium alloy ZrNb₃Sn₁, which has been found as promising in respect of its use as cladding material in watercooled nuclear reactors was tested more intensively. During the corrosion in high temperature water (350°C) and steam (400°C) it gains a lower hydrogen uptake than it is found in Zircaloy-2. The optimum temperature for heat treatment due to the results of corrosion tests and mechanical testing is 580 ± 10°C. Cold work has no important influence on the corrosion attack.

EUR 86.d

INVESTIGATION OF Zr ALLOYS WITH Nb AND Sn: THEIR USE
AS CLADDING MATERIALS IN WATER-COOLED REACTORS,
by W. JUNG-KÖNIG, H. RICHTER, J.C. TVERBERG, P. WINCIERZ
and U. ZWICKER

European Atomic Energy Community - EURATOM
Euratom/United States Agreement for Cooperation
Final report established by Metallgesellschaft A.G. Frankfurt am Main
Euratom Contract No 047-61-4 RDD
Brussels, April 1963 - Pages 100.

The zirconium alloy ZrNb₃Sn₁, which has been found as promising in respect of its use as cladding material in watercooled nuclear reactors was tested more intensively. During the corrosion in high temperature water (350°C) and steam (400°C) it gains a lower hydrogen uptake than it is found in Zircaloy-2. The optimum temperature for heat treatment due to the results of corrosion tests and mechanical testing is 580 ± 10°C. Cold work has no important influence on the corrosion attack.

EUR 86.d

INVESTIGATION OF Zr ALLOYS WITH Nb AND Sn: THEIR USE
AS CLADDING MATERIALS IN WATER-COOLED REACTORS,
by W. JUNG-KÖNIG, H. RICHTER, J.C. TVERBERG, P. WINCIERZ
and U. ZWICKER

European Atomic Energy Community - EURATOM
Euratom/United States Agreement for Cooperation
Final report established by Metallgesellschaft A.G. Frankfurt am Main
Euratom Contract No 047-61-4 RDD
Brussels, April 1963 - Pages 100.

The zirconium alloy ZrNb₃Sn₁, which has been found as promising in respect of its use as cladding material in watercooled nuclear reactors was tested more intensively. During the corrosion in high temperature water (350°C) and steam (400°C) it gains a lower hydrogen uptake than it is found in Zircaloy-2. The optimum temperature for heat treatment due to the results of corrosion tests and mechanical testing is 580 ± 10°C. Cold work has no important influence on the corrosion attack.

Die Legierung ZrNb3Sn1 läßt sich schweißen, doch bedürfen die Schweißnähte zur Verbesserung ihrer Korrosionsbeständigkeit einer nachträglichen Wärmebehandlung.

Ein Wasserstoffgehalt in der Legierung ZrNb3Sn1 begünstigt ein martensitisches Gefüge und erhöht die Härte. Wasserstoffgehalte bis 1 000 ppm haben keinen ungünstigen Einfluß auf das Zeitstandverhalten. Die Kerbschlagzähigkeitswerte von Proben mit und ohne Wasserstoffzusatz sind vor allem bei tiefen Temperaturen höher als die entsprechenden Werte von Zircaloy-2.

Es ist möglich, die Legierung ZrNb3Sn1 zu dünnwandigen Rohren zu verarbeiten. Die günstigsten Herstellungsbedingungen für die Rohre werden beschrieben. Die gepreßten Rohre weisen eine Fasertextur mit $[10\bar{1}0]$ parallel zur Rohrachse auf, wobei die hexagonalen Basislote im Rohrquerschnitt liegen. Beim Verarbeiten der Rohre erfolgt ein Übergang zu einer Ringfasertextur. Das Zeitstandverhalten der Rohre stimmt mit dem Zeitstandverhalten von Stangenmaterial überein.

Der Zinngehalt von 1 % in der Legierung ZrNb3Sn1 liegt bei Temperaturen von 575-750°C in gelöster Form vor; die Gleichgewichtseinstellung bei ZrNbSn-Legierungen erfolgt sehr träge.

The alloy ZrNb3Sn1 may be welded by normal welding procedures used for Zircaloy-2, but it is necessary to heat treat the welds to improve their corrosion behaviour.

A hydrogen content in the alloy ZrNb3Sn1 favours the formation of a martensitic structure with an increase of hardness. A hydrogen content up to 1,000 ppm has no bad influence on the creep strength. Impact tests showed that hydrogen containing and hydrogen free samples of ZrNb3Sn1 are superior to the corresponding samples of Zircaloy-2 especially at low temperatures.

It is possible to fabricate seamless tubes of ZrNb3Sn1. The fabrication possibilities are discussed. A fiber texture with $[10\bar{1}0]$ parallel to the tube axis is found in the extruded tubes, while the hexagonal basis normales are lying in the cross-section of the tube. During working the fiber texture is transformed into a ring fiber texture. The creep strength of the tubes is equal to that of rods.

The tin content of 1 % in the alloy ZrNb3Sn1 is soluble at temperatures from 575 to 750°C. The equilibrium is reached very sluggishly.

The alloy ZrNb3Sn1 may be welded by normal welding procedures used for Zircaloy-2, but it is necessary to heat treat the welds to improve their corrosion behaviour.

A hydrogen content in the alloy ZrNb3Sn1 favours the formation of a martensitic structure with an increase of hardness. A hydrogen content up to 1,000 ppm has no bad influence on the creep strength. Impact tests showed that hydrogen containing and hydrogen free samples of ZrNb3Sn1 are superior to the corresponding samples of Zircaloy-2 especially at low temperatures.

It is possible to fabricate seamless tubes of ZrNb3Sn1. The fabrication possibilities are discussed. A fiber texture with $[10\bar{1}0]$ parallel to the tube axis is found in the extruded tubes, while the hexagonal basis normales are lying in the cross-section of the tube. During working the fiber texture is transformed into a ring fiber texture. The creep strength of the tubes is equal to that of rods.

The tin content of 1 % in the alloy ZrNb3Sn1 is soluble at temperatures from 575 to 750°C. The equilibrium is reached very sluggishly.

The alloy ZrNb3Sn1 may be welded by normal welding procedures used for Zircaloy-2, but it is necessary to heat treat the welds to improve their corrosion behaviour.

A hydrogen content in the alloy ZrNb3Sn1 favours the formation of a martensitic structure with an increase of hardness. A hydrogen content up to 1,000 ppm has no bad influence on the creep strength. Impact tests showed that hydrogen containing and hydrogen free samples of ZrNb3Sn1 are superior to the corresponding samples of Zircaloy-2 especially at low temperatures.

It is possible to fabricate seamless tubes of ZrNb3Sn1. The fabrication possibilities are discussed. A fiber texture with $[10\bar{1}0]$ parallel to the tube axis is found in the extruded tubes, while the hexagonal basis normales are lying in the cross-section of the tube. During working the fiber texture is transformed into a ring fiber texture. The creep strength of the tubes is equal to that of rods.

The tin content of 1 % in the alloy ZrNb3Sn1 is soluble at temperatures from 575 to 750°C. The equilibrium is reached very sluggishly.

EUR 86.d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT – EURATOM

**UNTERSUCHUNG VON LEGIERUNGEN
DES ZIRKONIUMS MIT NIOB UND ZINN
IM HINBLICK AUF DEREN VERWENDUNG
ALS HÜLLMATERIAL
IN WASSERGEKÜHLTEN KERNREAKTOREN**

von

**W. JUNG-KÖNIG, H. RICHTER
J.C. TVERBERG, P. WINCIERZ und U. ZWICKER**

1963



Abkommen über Zusammenarbeit Euratom-Vereinigte Staaten

**SCHLUSSBERICHT ABGEFASST VON DER
METALLGESELLSCHAFT A.G., FRANKFURT AM MAIN
IM RAHMEN DES EURATOM-VERTRAGES Nr. 047-61-4 RDD**

INHALTSVERZEICHNIS

1. Teil

ÜBER DIE TECHNOLOGISCHEN EIGENSCHAFTEN UND DAS KORROSIONSV ERHALTEN DER LEGIERUNG $ZrNb_3Sn_1$

EINLEITUNG	11
1. DURCHFÜHRUNG DER VERSUCHE	11
2. EINFLUSS DER GLÜHBEHANDLUNG	12
3. EINFLUSS VON KALTVERFORMUNGEN	14
4. EINFLUSS DES LEGIERUNGSGEHALTES	14
5. AUSHÄRTUNG DER LEGIERUNG $ZrNb_3Sn_1$	17
6. VERARBEITUNG ZIRKONIUM-REICHER $ZrNbSn$ -LEGIERUNGEN	17
7. ELEKTROCHEMISCHE MESSUNGEN	18
8. SCHWEISSVERHALTEN NIOB-HALTIGER ZIRKONIUM-LEGIERUNGEN	19
8.1. Herstellung der Schweißungen	19
8.2. Korrosionsverhalten von Schweißverbindungen	20
8.3. Mechanische Eigenschaften von Schweißnähten	22
8.4. Metallografische Untersuchung der Schweißnähte	24

2. Teil

ÜBER DEN EINFLUSS VON WASSERSTOFF AUF DIE KONSTITUTION UND DIE MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN VON NIOB- UND ZINN- HALTIGEN ZIRKONIUM-LEGIERUNGEN

EINLEITUNG	47
1. VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	47
2. EINFLUSS VON WASSERSTOFF AUF DIE KONSTITUTION VON ZIRKONIUM-NIOB-LEGIERUNGEN	49
3. EINFLUSS EINES ZINNGEHALTES UND DER ABKÜHLUNGSGESCHWINDIGKEIT	50
4. MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN WASSERSTOFFHALTIGER $ZrNb$ - UND $ZrNbSn$ -LEGIERUNGEN	51
5. ZEITSTANDVERSUCHE	53
6. PRÜFUNG DER KERBSCHLAGZÄHIGKEIT AN IZODPROBEN	54

3. Teil

UNTERSUCHUNG VON ROHREN DER LEGIERUNG $ZrNb_3Sn_1$

EINLEITUNG	69
1. ROHRHERSTELLUNG	69
2. TEXTURUNTERSUCHUNGEN	72
3. MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN DER ROHRE	75
4. KORROSIONSV ERHALTEN VON PRESSROHREN	76

4. Teil

BEITRAG ZUR KONSTITUTION ZIRKONIUMREICHER $ZrNbSn$ -LEGIERUNGEN

EINLEITUNG	89
1. VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	89
2. VERSUCHSERGEBNISSE	91
3. BESPRECHUNG DER VERSUCHSERGEBNISSE	92
LITERATURÜBERSICHT	100

T A B E L L E N

1. Teil

Tab. 1.2.	Wasserstoffaufnahme während der Korrosion in Wasser und Dampf	13
Tab. 3.	Wasserstoffaufnahme während der Korrosion in Wasser und Dampf	15
Tab. 4.	Härte von Pressrohren mit verschiedenen Verpressungsgraden (Härte- werte an Querschliffen)	18
Tab. 5.	Gewichtszunahme von Argonarc-Schweißverbindungen der Legierung ZrNb3Sn1 mit Schweißzusatz ZrNb0, 5Sn1 nach 500-stündiger Kor- rosion	21
Tab. 6	Gewichtszunahme von Argonarc-Schweißungen zwischen den Legie- rungen ZrNb1, ZrNb2,5, ZrNb3Sn1 und Zircaloy-2 nach 168-stündiger Korrosion	21
Tab. 7.	Mechanische Eigenschaften von Argonarc-Schweißverbindungen der Legierung ZrNb3Sn1 (ohne Schweißzusatz)	23
Tab. 8.	Mechanische Eigenschaften von Argonac-Schweißverbindungen der Legierung ZrNb3Sn1 mit Schweißzusatz ZrNb0, 5Sn1	23

2. Teil

Tab. 1.	Analysen des Ausgangsmaterials	48
Tab. 2.	Mechanische Eigenschaften wasserstoffbeladener Proben bei Raum- temperatur und 350°C - Glühbehandlung: 16 h 575°C	52

3. Teil

Tab. 1.	Analysen des Ausgangsmaterials	70
Tab. 2.	Härte der verschieden behandelten Rohre	71
Tab. 3.	Querfalt- und Aufweitversuche	75

4. Teil

Tab. 1.	Analysen des Ausgangsmaterials	90
---------	--	----

A B B I L D U N G E N

1. Teil

Abb. 1. Gewichtszunahme in Abhängigkeit von der Glühtemperatur nach 2790 Stunden Korrosion	25
Abb. 2. Korrosion in Dampf von 400°C und 200 atü	26
Abb. 3. Einfluß der Glühbehandlung auf die mech. Eigenschaften der Legierung ZrNb3Sn1	27
Abb. 4. Einfluß der Glühbehandlung auf die mech. Eigenschaften der Legierung ZrNb3Sn1	28
Abb. 5. Korrosion in Dampf von 400°C und 200 atü	29
Abb. 6. Korrosion von Zirkonium - Legierungen in Wasser und Dampf . .	30
Abb. 7. Einfluß der Wasserdampfkorrosion auf die mech. Eigenschaften von ZrNbSn - Leg.	31
Abb. 8. ZrNb3Sn1 - $\alpha + \beta_{Nb}$ - 16 h bei 575°C geglüht	32
Abb. 9. ZrNb3Sn1 - $\alpha + \beta_{Zr}$ - 1 h bei 700°C geglüht	32
Abb. 10. ZrNb3Sn1 - Umwandlungsgefüge von 1000°C abgeschreckt . . .	32
Abb. 11. Aushärtung der Legierung ZrNb3Sn1 bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen	33
Abb. 12. Korrosion in Dampf von 400°C und 200 atü	34
Abb. 13. ZrNb3Sn1 - Preßrohr 4 mm Wanddicke, Preßzustand	32
Abb. 14. Versuchsggerät für die elektrochemische Prüfung	35
Abb. 15. Potential-Zeit-Kurven für verschiedene Zirkoniumlegierungen . .	36
Abb. 16. Potential-Zeit-Kurven für verschiedene Zirkoniumlegierungen . .	37
Abb. 17. Argonarc-Schweißbehälter	38
Abb. 18. Elektronenstrahl-Schweißapparat	38
Abb. 19. Korrosionsangriff nach 336 h in Wasserdampf bei 400°C, 200 atü .	39
Abb. 20. Korrosion von Argonarc-Schweißproben aus ZrNb3Sn1 in Druckwasser von 350°C/170 atü	40
Abb. 21. Korrosion von Argonarc-Schweißproben aus ZrNb3Sn1 in Dampf von 400°C/200 atü	41
Abb. 22. Korrosion von Elektronenstrahlschweißproben aus ZrNb3Sn1 in Druckwasser von 350°C/170 atü	42
Abb. 23. Korrosion von Elektronenstrahlschweißproben aus ZrNb3Sn1 in Dampf von 400°C/200 atü	43
Abb. 24. Härte in Abhängigkeit vom Abstand von der Schweißnahtmitte . .	44
Abb. 25. Härte in Abhängigkeit vom Abstand von der Schweißnahtmitte . .	45
Abb. 26. ZrNb3Sn1 - Schweißzustand	46
Abb. 27. ZrNb3Sn1 - Schweißzone - 16 h 575°C geglüht	46
Abb. 28. ZrNb3Sn1 - Ausgangsmaterial - 16 h 575°C geglüht	46

2. Teil

Abb. 1. Zustandsbild Zirkonium-Niob	56
Abb. 2. Zustandsschaubild Zirkon-Wasserstoff	57

Abb. 3.	Zirkonumecke des Dreistoffsystems ZrNbH.Isothermer Schnitt bei 900°C	58
Abb. 4.	Zirkonumecke des Dreistoffsystems ZrNbH.Isothermer Schnitt bei 700°C	59
Abb. 5.	Zirkonumecke des Dreistoffsystems ZrNbH.Isothermer Schnitt bei 590°C	60
Abb. 6.	Zirkonumecke des Dreistoffsystems ZrNbH.Isothermer Schnitt bei 540°C	61
Abb. 7.	ZrNb1 - 916 ppm H ₂ - (7,7 At.-%) 900°C/H ₂ O	62
Abb. 8.	ZrNb2 - 450 ppm H ₂ - (3,9 At.-%) 700°C/H ₂ O	62
Abb. 9.	Schwamm-Zr - 1087 ppm H ₂ - (10,9 At.-%) 590°C/H ₂ O	62
Abb. 10.	Schwamm-Zr - 543 ppm H ₂ - (4,7 At.-%) 590°C/H ₂ O	62
Abb. 11.	532 ppm H ₂ - 900°C/H ₂ O	63
Abb. 12.	532 ppm H ₂ - 900°C/Ofen	63
Abb. 13.	532 ppm H ₂ - 700°C/H ₂ O	63
Abb. 14.	549 ppm H ₂ - 700°C/Ofen	63
Abb. 15.	Härte in Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt bei verschiedenen Abschrecktemperaturen	64
Abb. 16.	Einfluß von Wasserstoff auf die Verfestigung von Zr-Legierungen bei Raumtemperatur	65
Abb. 17.	Einfluß von Wasserstoff auf die Verfestigung von Zr-Legierungen bei 350°C	66
Abb. 18.	Zeitstandversuche über den Einfluß des Wasserstoffes bei 350°C	67
Abb. 19.	Kerbschlagzähigkeit wasserstoffhaltiger Zirkonium-Legierungen	68

3. Teil

Abb. 1.	V = 600 - ZrNb3Sn1 - Preßrohr Nr. 3, Querschliff, Preßzustand	77
Abb. 2.	Schema der Rohrherstellung	78
Abb. 3a.	Rohr 1, Preßzustand	79
Abb. 3b.	Rohr 2, Preßzustand	79
Abb. 3c.	Rohr 4, Preßzustand	79
Abb. 4a.	Rohr 1, 1. Pilgerstufe	80
Abb. 4b.	Rohr 2, Pilgerstufe	80
Abb. 4c.	Rohr 4, 3. Pilgerstufe	80
Abb. 5a.	Rohr 4, Dorngezogenes Rohr	81
Abb. 5b.	Rohr 4, Hohlgezogenes Rohr	81
Abb. 6a.	{0001} Polfigur, Rohr 1, Preßzustand	82
Abb. 6b.	{0001} Polfigur, Rohr 2, Preßzustand	82
Abb. 6c.	{0001} Polfigur, Rohr 4, Preßzustand	83
Abb. 7a.	{1010} Polfigur, Rohr 1, Preßzustand	83
Abb. 7b.	{1010} Polfigur, Rohr 2, Preßzustand	84
Abb. 7c.	{1010} Polfigur, Rohr 4, Preßzustand	84
Abb. 8a.	{0001} Polfigur, Rohr 4, 1. Pilgerstufe	85
Abb. 8b.	{0001} Polfigur, Rohr 4, Dorngezogenes Rohr	85
Abb. 9.	Zeitstandverhalten von Rohren aus ZrNb3Sn1 bei 350°C	86
Abb. 10.	Korrosion von Preßrohren in Druckwasser und Dampf	87

4. Teil

Abb. 1.	Isotherme Schnitte im System ZrNbSn (Basis Jodid-Zirkonium)	94
Abb. 2.	2 d 650°C - ZrNb3Sn5	95

Abb. 3.	16 h 575°C - ZrNb ₃ Sn ₁	95
Abb. 4.	16 h 750°C - ZrNb ₃ Sn ₅	95
Abb. 5.	Zirkonumecke des Dreistoffsystems ZrNbSn.Isothermer Schnitt bei 590°C	96
Abb. 6.	Zirkonumecke des Dreistoffsystems ZrNbSn.Isothermer Schnitt bei 610°C	97
Abb. 7.	Zirkonumecke des Dreistoffsystems ZrNbSn.Isothermer Schnitt bei 650°C	98
Abb. 8.	Zirkonumecke des Dreistoffsystems ZrNbSn.Isothermer Schnitt bei 750°C	99

UNTERSUCHUNG VON LEGIERUNGEN DES ZIRKONIUMS MIT NIOB UND ZINN IM HINBLICK AUF DEREN VERWENDUNG ALS HÜLLMATERIAL IN WASSERGEKÜHLTEN KERNREAKTOREN

ZUSAMMENFASSUNG

Die Zirkoniumlegierung ZrNb₃Sn₁, die sich als aussichtsreich für die Verwendung als Hüllmaterial in wassergekühlten Kernreaktoren erwiesen hat, wurde eingehend geprüft. Sie nimmt bei der Korrosion in Druckwasser von 350 und Dampf von 400°C merklich weniger Wasserstoff auf als die Standardlegierung Zircaloy-2. Die günstigste Glühtemperatur für die Erreichung befriedigender Werte der Korrosionsbeständigkeit und der mechanischen Eigenschaften beträgt $580 \pm 10^\circ\text{C}$. Eine Kaltverformung hat nur wenig Einfluß auf die Korrosionsbeständigkeit.

Die Legierung ZrNb₃Sn₁ läßt sich schweißen, doch bedürfen die Schweißnähte zur Verbesserung ihrer Korrosionsbeständigkeit einer nachträglichen Wärmebehandlung.

Ein Wasserstoffgehalt in der Legierung ZrNb₃Sn₁ begünstigt ein martensitisches Gefüge und erhöht die Härte. Wasserstoffgehalte bis 1000 ppm haben keinen ungünstigen Einfluß auf das Zeitstandverhalten. Die Kerbschlagzähigkeitswerte von Proben mit und ohne Wasserstoffzusatz sind vor allem bei tiefen Temperaturen höher als die entsprechenden Werte von Zircaloy-2.

Es ist möglich, die Legierung ZrNb₃Sn₁ zu dünnwandigen Rohren zu verarbeiten. Die günstigsten Herstellungsbedingungen für die Rohre werden beschrieben. Die gepreßten Rohre weisen eine Fasertextur mit $[10\bar{1}0]$ parallel zur Rohrachse auf, wobei die hexagonalen Basislote im Rohrquerschnitt enthalten sind. Beim Verarbeiten der Rohre erfolgt ein Übergang zu einer Ringfasertextur mit der hexagonalen Basisfläche parallel zur Rohrwand. Das Zeitstandverhalten der Rohre stimmt mit dem Zeitstandverhalten von Stangenmaterial überein.

Der Zinngehalt von 1% in der Legierung ZrNb₃Sn₁ liegt bei Temperaturen von 575-750°C in gelöster Form vor; die Gleichgewichtseinstellung bei ZrNbSn-Legierungen erfolgt sehr träge.

SUMMARY

The zirconium alloy ZrNb₃Sn₁, which has been found as promising in respect of its use as cladding material in watercooled nuclear reactors was tested more intensively. During the corrosion in high temperature water (350°C) and steam (400°C) it gains a lower hydrogen uptake than it is found in Zircaloy-2. The optimum temperature for heat treatment due to the results of corrosion tests and mechanical testing is $580 \pm 10^\circ\text{C}$. Cold work has no important influence on the corrosion attack.

The alloy ZrNb₃Sn₁ may be welded by normal welding procedures used for Zircaloy-2, but it is necessary to heat treat the welds to improve their corrosion behaviour.

A hydrogen content in the alloy ZrNb₃Sn₁ favours the formation of a martensitic structure with an increase of hardness. A hydrogen content up to 1,000 ppm has no bad influence on the creep strength. Impact tests showed that hydrogen containing and hydrogen free samples of ZrNb₃Sn₁ are superior to the corresponding samples of Zircaloy-2 especially at low temperatures.

It is possible to fabricate seamless tubes of ZrNb₃Sn₁. The fabrication possibilities are discussed. A fiber texture with $[10\bar{1}0]$ parallel to the tube axis is found in the extruded tubes, while the normals on the hexagonal basis plane are lying in the cross-section of the tube. During working the fiber texture is transformed into a ring fiber texture. The creep strength of the tubes is equal to that of rods.

The tin content of 1% in the alloy ZrNb₃Sn₁ is soluble at temperatures from 575 to 750°C. The equilibrium is reached very sluggishly.

1. T E I L

UBER DIE TECHNOLOGISCHEN EIGENSCHAFTEN UND DAS KORROSIONSV ERHALTEN DER LEGIERUNG $ZrNb_3Sn_1$

EINLEITUNG

Zirkoniumlegierungen mit Niob, die in einzelnen Fällen auch Zinn enthalten, sind in den letzten Jahren mehrfach Gegenstand von metallkundlichen und technologischen Untersuchungen gewesen [1-6], da diese Legierungen aufgrund ihrer guten Korrosionsbeständigkeit in Druckwasser und Dampf und ihrer guten Warmfestigkeit als Hüll- und Konstruktionsmaterial in wassergekühlten Kernreaktoren infrage kommen und dabei der bisherigen Standardlegierung Zircaloy-2 vor allem in der Warmfestigkeit überlegen sind. In einer systematischen Untersuchung über den Einfluß des Niob- und des Zinngehaltes und der Wärmebehandlung auf das Korrosions- und Zeitstandverhalten hat sich eine Legierungszusammensetzung mit 3 % Niob und 1 % Zinn als optimal erwiesen [6]. Diese Legierung besitzt eine gute Korrosionsbeständigkeit in Druckwasser von 350°C und Dampf von 400 und 480°C und ist der Standardlegierung Zircaloy-2 bezüglich des Zeitstandverhaltens bei 250-350°C erheblich und bei 450°C noch merklich überlegen. Die Wärmebehandlung muß, um die günstigen Eigenschaften zu gewährleisten, unterhalb 590°C der Temperatur des monotektoiden Zerfalls im System Zirkonium-Niob erfolgen [7].

Für eine praktische Verwendung der Legierung $ZrNb_3Sn_1$ war es jedoch notwendig zu wissen, wie sich kleine Abweichungen in der Zusammensetzung, Änderungen in der Glühbehandlung und eine nachträgliche Kaltverformung auf das Korrosionsverhalten und die mechanischen Eigenschaften auswirken, ferner war es notwendig, Unterlagen über die Verarbeitbarkeit und über das Schweißverhalten zu erhalten. In der im folgenden beschriebenen Untersuchung wurden deshalb diese Einflußgrößen geprüft.

1. DURCHFÜHRUNG DER VERSUCHE

Als Ausgangsmaterial für die Versuche wurde Zirkoniumschwamm reactor grade, gesintertes Rein-Niob (Nb-Gehalt 99,8 %) und Rein-Zinn verwendet. Das Erschmelzen der Legierungen erfolgte bei kleinen Proben im Schutzgas-Lichtbogenofen unter Argon. Größere Proben wurden im Vakuumlichtbogenofen (unter einem Vakuum von weniger als 10^{-4} Torr) erschmolzen, wobei das Ausgangsmaterial als selbstverzehrende Elektrode, die aus dem Zr-Schwamm und den Legierungselementen gepreßt wurde, diente. Die so hergestellten Proben wurden zur besseren Homogenisierung ein zweites Mal umgeschmolzen.

Die Weiterverarbeitung der Schmelzköpfe bzw. Gußbolzen erfolgte durch Schmieden, Strangpressen und Warmwalzen. Daran schloß sich das mechanische Entzundern und nach einem oder mehreren Kaltwalzschritten eine Schlußglühung zur Einstellung des gewünschten Gefügestandes an.

Bei der Korrosion von Zirkonium-Legierungen in Druckwasser und Wasserdampf nach der Beziehung:



wird Zirkonium oxydiert, wodurch ein zunächst schwarzer, später weißer bis rötlicher Oxydbelag auf der Metalloberfläche entsteht. Der gemäß der Reaktion (1) freiwerdende Wasserstoff in statu nascendi wird zu einem Teil als unerwünschte Begleiterscheinung vom Metall aufgenommen, wo er versprödet und auf den Korrosionsvorgang verstärkend wirkt. Für die im folgenden beschriebenen Korrosionsversuche in Druckwasser und Dampf wurden Edelstahlautoklaven verwendet. Der Korrosionsangriff ist an Hand der durch die Oxydation eingetretenen Gewichtszunahme und der analytischen Bestimmung der Wasserstoffaufnahme ermittelt worden.

2. EINFLUSS DER GLÜHBEHANDLUNG

Eine frühere Untersuchung [6] hatte ergeben, daß das günstige Korrosionsverhalten von niobhaltigen Zirkoniumlegierungen nur in dem Fall vorhanden ist, wenn die Legierungen unterhalb der Temperatur des monotektoiden Zerfalls im System Zirkonium-Niob geglüht werden, während durch Wärmebehandlungen oberhalb dieser Temperatur ein wesentlich ungünstigeres Korrosionsverhalten bewirkt wird. Doch beschränkte sich die Untersuchung auf eine Glühbehandlung in dem Gebiet unterhalb der monotektoiden Temperatur, nämlich auf eine 10-tägige Glühung bei 575°C. Für eine technische Verwendung der Legierung ZrNb3Sn1 ist es notwendig festzustellen, ob auch kürzere Glühzeiten genügen, außerdem ist der Temperaturbereich abzugrenzen, in dem die Glühung stattfinden muß, um ein befriedigendes Korrosionsverhalten und günstige mechanische Eigenschaften zu erreichen.

Der Einfluß der Wärmebehandlung auf das Korrosionsverhalten der Legierung ZrNb3Sn1 in Dampf von 400°C, 200 Atü ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die Gewichtszunahme der vakuumerschmolzenen Proben nach 2790-stündiger Korrosion in Wasserdampf hat nach Glühungen bei 575 und 585°C ihren geringsten Wert. Schon eine Steigerung der Glühtemperatur auf 595°C führt zu einer verstärkten Oxydation, eine weitere Steigerung der Glühtemperatur verschlechtert das Korrosionsverhalten weiterhin. Die Ergebnisse bestätigen die Ansicht, daß das beste Korrosionsverhalten nach Glühungen unterhalb der monotektoiden Temperatur im System Zr-Nb erreicht wird, wo α_{Zr} -Mischkristalle neben der niobreichen β_{Nb} -Phase vorliegen, während ab 590°C Anteile der β_{Zr} -Phase auftreten, die das Korrosionsverhalten ungünstig beeinflussen. Dies geht auch aus den in Abb. 2 wiedergegebenen Gewichtszunahme-Zeitkurven hervor. Die Ergebnisse zeigen weiterhin, daß bereits nach Glühzeiten von 4 Stunden ein günstiges Korrosionsverhalten vorliegt, eine weitere Verlängerung der Glühzeit auf 16 Stunden bewirkt keine Veränderung mehr.

Das Ergebnis der analytischen Bestimmung des während der Korrosion aufgenommenen Wasserstoffgehaltes geht aus Tabelle 1 hervor. Danach steigt auch die Wasserstoffaufnahme, berechnet auf 1 dm² der Oberfläche mit zunehmender Glühtemperatur an,

TABELLE 1-2

Wasserstoffaufnahme während der Korrosion in Wasser und Dampf

Legierung	Erschmelzungart	Vorbehandlung	Korrosionsdaten			Gewichtszunahme mg/dm ²	Wasserstoff- aufnahme mg/dm ²	% Wasserstoff- aufnahme v. theoret. Wert.
			Medium	Temp. °C	Zeit h			
<i>Tabelle 1</i>								
ZrNb3Sn1	Vakuum erschmolzen	4 h 575°C	Dampf	400	2 729	111,8	2,83	20
"	"	16 h 575°C	"	"	"	116	3,94	27
"	"	4 h 595°C	"	"	"	126	4,17	26
"	"	4 h 625°C	"	"	"	231	4,41	15
"	"	16 h 625°C	"	"	"	313,5	4,90	13
<i>Tabelle 2</i>								
ZrNb3Sn1	Vakuum erschmolzen	16 h 575°C	"	"	3 400	124	3,23	21
"	"	+15 % verformt	"	"	"	128	2,26	16
"	"	+50 % verformt	"	"	"	137	3,87	22
Zircaloy - 2	"	16 h 575°C	"	"	"	110	2,87	20
"	"	+15 % verformt	"	"	"	126	3,00	19
"	"	+15 % verformt	"	"	"	130	3,53	22

doch bei weitem nicht in dem Maße, wie die Gewichtszunahme, wodurch der in Tabelle 1 ebenfalls aufgeführte prozentuale Anteil des Wasserstoffs, der vom Metall aufgenommen wird, von dem insgesamt nach der Reaktion (1) freigesetzten Wasserstoffs absinkt.

Das Ergebnis der parallel zu den Korrosionsversuchen vorgenommenen mechanischen Untersuchungen geht aus den Abb. 3 und 4 hervor. In Abb. 3 sind die Kenngrößen des Zugversuchs nach 4-stündiger Glühung bei Temperaturen zwischen 565 und 605°C, in Abb. 4 nach 16-stündiger Glühung in Abhängigkeit von der Glüh Temperatur bei zwei verschiedenen Vorverformungsgraden wiedergegeben. Daraus geht hervor, daß eine 4 bzw. 16-stündige Glühung bei Temperaturen ab 575°C ausreicht, um eine Entfestigung und eine ausreichende Duktilität zu gewährleisten. Der Einfluß der Glüh Temperatur ab 575°C ist nur sehr gering. Auf eine überraschende Feststellung sei hier jedoch hingewiesen, daß die 40 % vorverformten Proben nach den Glühungen die höheren Werte für Streckgrenze und Zugfestigkeit, jedoch die geringeren Dehnungs- und Einschnürungswerte, gegenüber den nur 20 % verformten Proben aufweisen, während sonst bei Rekristallisationsvorgängen das Gegenteil zu erwarten wäre. Diese Erscheinung konnte in Härtemessungen bestätigt werden und ist möglicherweise auf einen Textureinfluß zurückzuführen.

Für die Wärmebehandlung von Halbzeug aus der Legierung ZrNb3Sn1 ist nach den oben beschriebenen Ergebnissen eine Glühbehandlung bei $580 \pm 10^\circ\text{C}$ zur Erreichung der günstigsten mechanischen und korrosionschemischen Eigenschaften am besten geeignet.

3. EINFLUSS VON KALTVERFORMUNGEN

Es ist bekannt, daß die Korrosionsbeständigkeit von Zircaloy-2 durch eine Kaltverformung kaum beeinträchtigt wird, während dies bei reinem Zirkonium in stärkerem Maße der Fall ist [8, 9]. In einer Versuchsreihe wurde an vakuumerschmolzenen Proben aus der Legierung ZrNb3Sn1, die nach der Schlußglühung bei 575°C verschieden stark durch Walzen verformt wurden und an gleichbehandelten Vergleichsproben aus Zircaloy-2 der Einfluß der Kaltverformung auf das Korrosionsverhalten in Wasserdampf von 400°C 200 Atü untersucht. Die Gewichtszunahme nach 3400-stündiger Korrosion ist in Abb. 5 in Abhängigkeit vom Kaltverformungsgrad wiedergegeben. Es zeigt sich, daß beide Legierungen einen geringfügigen Anstieg der Gewichtszunahme mit dem Verformungsgrad aufweisen, wobei dieser Effekt bei den ZrNb3Sn1-Proben noch schwächer ausgeprägt ist als bei den Zircaloy-2-Proben.

Die in Tabelle 2 wiedergegebenen Wasserstoffaufnahmen liegen bei beiden Legierungen in der gleichen Höhe. Die Wasserstoffaufnahme der Zircaloy-2-Proben liegt an der unteren Grenze der in der Literatur angegebenen Werte [10, 11]. Die Kaltverformung hat eine geringe Zunahme der Wasserstoffaufnahme zur Folge.

4. EINFLUSS DES LEGIERUNGSGEHALTES

In vergleichenden Korrosionsversuchen in Druckwasser von 350°C und Dampf von 400 und 480°C wurde der Einfluß kleiner Veränderungen des Niob- und Zinngehaltes auf das Korrosionsverhalten und die Wasserstoffaufnahme während der Korrosion geprüft, um eine Abgrenzung der für die Legierung ZrNb3Sn1 zulässigen Abweichungen vom Sollgehalt festzulegen. Diese Versuche erfolgten an argonerschmolzenen Proben. Zum Vergleich

TABELLE 3

Wasserstoffaufnahme während der Korrosion in Wasser und Dampf

Legierung	Erschmelzungert	Vorbehandlung	Korrosionsdaten			Gewichtszunahme mg/dm ²	Wasserstoff aufnahme mg/dm ²	% Wasserstoff- aufnahme v. theoret. Wert.
			Medium	Temp. °C	Zeit h			
ZrNb _{2,5} Sn ₁	Argon erschmolzen	16 h 575°C	Wasser	350	3 026	36,7	0,37	8
ZrNb ₃ Sn _{0,5}	"	"	"	"	"	41,9	0,58	9
ZrNb ₃ Sn ₁	"	"	"	"	"	40,3	0,54	9
ZrNb ₃ Sn _{1,5}	"	"	"	"	"	52,5	0,60	9
ZrNb _{3,5} Sn ₁	"	"	"	"	"	45,7	0,71	12
Zircaloy-2	"	"	"	"	"	36,1	1,59	35
Zircaloy-2	"	"	"	"	"	34,9	1,01	23
ZrNb _{2,5} Sn ₁	"	"	Dampf	400	3 023	214	4,22	16
ZrNb ₃ Sn _{0,5}	"	"	"	"	"	142	3,28	19
ZrNb ₃ Sn ₁	"	"	"	"	"	230	4,03	14
ZrNb ₃ Sn _{1,5}	"	"	"	"	"	303	4,08	11
ZrNb _{3,5} Sn ₁	"	"	"	"	"	167	2,52	12
Zircaloy-2	"	"	"	"	"	158	6,40	32
Zircaloy-2	"	"	"	"	"	141	5,40	28
ZrNb _{2,5} Sn ₁	"	"	"	480	1 008	346	10,5	24
ZrNb ₃ Sn _{0,5}	"	"	"	"	"	231	12,7	23
ZrNb ₃ Sn ₁	"	"	"	"	"	466	6,0	10
ZrNb ₃ Sn _{1,5}	"	"	"	"	"	500	14,15	23
ZrNb _{3,5} Sn ₁	"	"	"	"	"	306	8,8	23
Zircaloy-2	"	"	"	"	"	240	8,6	30
Zircaloy-2	"	"	"	"	"	200	8,3	34

sind zwei auf gleichem Wege erschmolzene Zircaloy-2-Chargen in die Untersuchung einbezogen worden. Alle Proben waren der für das Korrosionsverhalten günstigen Temperatur von 575°C geglüht worden.

Das Ergebnis der vergleichenden Korrosionsversuche ist in Abb. 6 wiedergegeben. In Druckwasser von 350°C ist die Gewichtszunahme durch die Oxydation nur wenig von der Variation des Niobgehaltes und des Zinngehaltes beeinflusst und entspricht der Korrosion der Zircaloy-2-Vergleichsproben. Eine etwas erhöhte Korrosion tritt nur bei 3,5 % Niob und bei den höchsten Zinngehalten auf. Die in Tabelle 3 wiedergegebene Wasserstoffaufnahme ist im Mittel jedoch weniger als halb so groß wie die Wasserstoffaufnahme der Zircaloy-2-Proben, wodurch eine längere Lebensdauer von Hüllrohren und Konstruktionsteilen der Legierung ZrNb3Sn gegenüber Zircaloy-2-Bauteilen bei dieser für Reaktor Anwendung besonders interessanten Temperatur ermöglicht wird. Die Wasserstoffaufnahme der Zircaloy-2-Proben stimmt gut mit den Literaturwerten [10] überein. Eine Veränderung des Zinngehaltes zwischen 0,5 und 1,5 % hat bei dieser Temperatur keinen Einfluß auf die Wasserstoffaufnahme, während der geringe Anstieg mit zunehmendem Niobgehalt zufällig sein kann und auch bei den anderen Prüftemperaturen nicht beobachtet wird.

Die Korrosion in Dampf von 400°C führt zu höheren Gewichtszunahmen. Der in Abb. 6 wiedergegebene Endstand der Versuche nach über 3000-stündiger Korrosion zeigt, daß die Gewichtszunahme durch Oxydation von einer Veränderung des Niobgehaltes unabhängig ist, doch mit dem Zinngehalt ansteigt. Die Gewichtszunahme der Proben mit mittleren Zinngehalten ist etwa so groß wie diejenige der Zircaloy-2-Vergleichschargen. Die Bestimmung der Wasserstoffaufnahme (Tabelle 3) ergibt in Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei 350°C eine geringere Wasserstoffaufnahme der ZrNbSn-Proben gegenüber den Zircaloy-2-Proben, wenn auch die Unterschiede geringer sind als bei 350°C. Eine Abhängigkeit der Wasserstoffaufnahme vom Niob- und Zinngehalt ist bei dieser Temperatur nicht festzustellen.

In Dampf von 480°C ist nur die Gewichtszunahme der Proben mit dem geringsten Zinngehalt so groß wie die der Zircaloy-2-Vergleichsproben, während die Proben mit höherem Zinngehalt höhere Gewichtszunahmen aufweisen. Die Wasserstoffaufnahme der niobhaltigen Proben ist jedoch im Mittel nur etwa genau so groß wie die der Zircaloy-2-Vergleichsproben, doch muß darauf hingewiesen werden, daß einige Zircaloy-2-Proben bei 480°C bereits nach 400 Stunden abblätternes, weißes Zirkonoxyd aufwiesen. Da auch die Warmfestigkeit der Zirkoniumlegierungen bei dieser Temperatur sehr gering ist [7], haben die Ergebnisse für Dampf von 480°C lediglich im Hinblick auf kurzzeitige Überhitzungen Interesse.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden Flachzerreißstäbe aus den gleichen Legierungen mit einer Meßlänge von 15 mm und einer Breite in der Meßlänge von 7 mm dem Korrosionsangriff von Wasserdampf von 400 und 480°C ausgesetzt, um an Ihnen den Einfluß des Korrosionsangriffs auf die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen. Die mechanischen Eigenschaften der jeweils 1638 Stunden bei 400°C und 2704 Stunden bei 480°C korrodierten Proben ist in Abb. 7 den entsprechenden Werten für die unkorrodierten Proben gegenübergestellt. Daneben sind in Abb. 7 die Gewichtszunahmen durch die Korrosion mit aufgeführt. Wie aus Abb. 7 hervorgeht, hat eine 1698-stündige Korrosion bei 400°C noch keinen Einfluß auf die Kenngrößen des Zugversuchs zur Folge, während eine 2704-stündige Korrosion bei 480°C zu einem Abfall der Festigkeit und zu einer völligen Versprödung führt.

Aus den Versuchen geht hervor, daß kleine Abweichungen vom Sollwert für den Niobgehalt keine sehr erhebliche Wirkung auf das Korrosionsverhalten und die Wasserstoffaufnahme aufwiesen.

Der Zinngehalt muß jedoch vor allem bei einer Verwendung in Dampf von Temperaturen ab 400 begrenzt werden. Z.B. wäre eine Begrenzung des Zinngehalts auf $1 \pm 0,15$ % ratsam.

5. AUSHÄRTUNG DER LEGIERUNG ZrNb3Sn1

Es ist möglich in der Legierung ZrNb3Sn1 verschiedene Gefügestände einzustellen, wenn man die Proben von verschiedenen Temperaturen abschreckt. So liegt es nahe, zu versuchen, ob die Legierung ZrNb3Sn1 aushärtbar ist. Bei Temperaturen unterhalb 590°C liegt der α_{Zr} -Mischkristall neben der β_{Nb} -Phase vor (Abb. 8). Wenn auch eine geringere Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit für Niob besteht, so war es doch nicht möglich, eine Aushärtbarkeit der α -Phase festzustellen [7]. Bei 700-800°C liegen Anteile einer sehr niobreichen β_{Zr} -Phase neben α_{Zr} -Mischkristallen vor (Abb. 9), die durch Abschrecken auf Raumtemperatur erhalten bleiben. Bei 1000°C liegt nur ein Nb-armer β_{Zr} -Mischkristall vor, der bereits beim Abschrecken von dieser Temperatur martensitisch zerfällt (Abb. 10).

Eine Reihe von Proben wurden jeweils von 700, 800 und 1000°C abgeschreckt und anschließend bei 350, 450 und 550°C ausgelagert. Wie Abb. 11 zeigt, ist nach Abschrecken von 700 und 800°C durchaus eine Aushärtung durch Auslagerung bei 350°C und 450°C möglich, während die von 1000°C abgeschreckten Proben, die im abgeschreckten Zustand bereits die höchsten Härtewerte aufweisen, sich durch die Auslagerung bei diesen Temperaturen kaum verändern. Die Auslagerung bei 550°C führt in allen Fällen zu einer Entfestigung. Die Härtesteigerung ist auf den Zerfall der nach Abschrecken von 700 und 800°C vorliegenden Anteile der β_{Zr} -Phase zurückzuführen.

Es war naheliegend zu untersuchen, wie sich die Härtesteigerung auf das Korrosionsverhalten auswirkt. Von einigen Aushärtungszuständen wurden Korrosionsproben vorbereitet und dem Korrosionsangriff von Dampf von 400 und 480°C ausgesetzt. Das Ergebnis der Korrosionsversuche bei 400°C ist in Abb. 12 wiedergegeben. Die von 700-1000°C abgeschreckten und verschieden ausgelagerten Proben haben gegenüber den bei 575°C geglühten Proben in jedem Fall ein schlechteres Korrosionsverhalten. Relativ am besten verhielten sich die von 700°C abgeschreckten und bei 450 und 550°C ausgelagerten Proben, die jedoch wie Abb. 12 zeigt, auch die geringste Aushärtung besitzen. Es bestätigt sich hier der Befund, daß die durch Wärmebehandlungen erreichbare Festigkeitssteigerung der ZrNbSn-Legierungen in jedem Falle durch eine Verschlechterung des Korrosionsverhaltens erkauft werden muß [3, 7].

6. VERARBEITUNG ZIRKONIUM-REICHER ZrNbSn-LEGIERUNGEN

Die Legierung ZrNb3Sn1 läßt sich gut warm- und kaltverformen und auch zu dünnwandigen nahtlosen Rohren verarbeiten. Beim Strangpressen sind Preßtemperaturen von etwa 800-820°C vorteilhaft, die bei Zircaloy-2 mögliche Erscheinung der „Stringers“ d.h. grober Ausscheidungen bei Warmverformungen im Zweiphasengebiet ($\alpha + \beta_{Zr}$) ist bei der Legierung ZrNb3Sn1 nicht zu befürchten. Die Warmverformung erfolgt zwar auch hier im Zweiphasengebiet ($\alpha + \beta_{Zr}$), welches sich bei dieser Legierung von 590-900°C erstreckt. Diese Behandlung führt hier zu einem feinkörnigen Gefüge (Abb. 13).

Als Schmiede- und Warmwalztemperatur werden 850-750°C vorgeschlagen, doch muß hier auf die Schwierigkeit hingewiesen werden, die beim Warmwalzen entstehenden Zunderschichten zu entfernen. Beim Strangpressen von Rohren wird die Verzunderung üblicherweise durch gasdichtes Umhüllen mit Kupferlegierungen oder Weicheisen vermieden. Die Weiterverarbeitung von Strangpreßrohren zu Canningrohren und Schmiede- bzw. Warmwalzplatinen zu dünnen Blechen dürfte durch Kaltumformungsverfahren erfolgen. Die dabei anzustrebenden Kaltverformungsgrade dürfen 20-50 % betragen. Als günstigste Zwischenglühbehandlung für die Vakuumglühungen erwies sich eine 1-stündige Glühung bei 700-750°C mit Ofenabkühlung bis auf 500°C (von da ab kann schneller abgekühlt werden). Bei dieser Behandlung tritt eine vollständige Entfestigung und beim langsamen Abkühlen ein vollständiger Zerfall der β_{Zr} -Anteile ein. Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, ist die Härte in diesem Falle am geringsten, während im Preßzustand und nach der Endglühung bei 575°C erhöhte Härtewerte und eine schlechtere Verarbeitbarkeit vorliegen.

TABELLE 4

Härte von Preßrohren mit verschiedenen Verpressungsgraden
(Härtewerte an Querschliffen)

	Preßmaße (mm)			
	30 × 34	30 × 38	30 × 42	30 × 45
	Vickershärte HV 10 kg/mm ²			
Preßzustand	211	244	239	228
16 h 575°C gegläht	187	192	195	187
1 h 700°C gegläht mit Ofenabkühlung	159	170	166	170
Verpressungsgrad (%)	96	92	86,5	82
Wandstärke (mm)	2	4	6	7,5

7. ELEKTROCHEMISCHE MESSUNGEN

A.L. Bacarella [12] beschrieb eine Methode zur elektrochemischen Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit von Zirkonium und Zircaloy-2 bei erhöhten Temperaturen. In diesen Versuchen wurde eine Titanzelle verwendet, der kontinuierlich 0,05 n Schwefelsäure bei 208°C und 140 Atü zugeführt wurde. Die Versuche zeigten, daß geringe Änderungen der Zusammensetzung oder des physikalischen Zustandes zu meßbaren Potentialänderungen führten.

Um die Verwendbarkeit dieses Meßverfahrens für niobhaltige Zirkoniumlegierungen zu prüfen, wurden in einigen Stichversuchen die Potentiale von reinem Jodid-Zirkonium und den Legierungen Zircaloy-2, ZrNb2 und ZrNb3Sn1 in jeweils zwei Wärmebehandlungszuständen gegen eine Platinelektrode in 0,5 %iger Schwefelsäure gemessen. Die Versuchseinrichtung ist in Abb. 14 wiedergegeben. Die zu messenden Proben waren 1,5 mm dicke und 50 mm lange Drähte. Die Stromzuführungen zu den Proben und zu den Platinvergleichselektroden wurden in Glasröhrchen geführt. Die Temperatur in der Zelle betrug 100°C. Abb. 15 gibt den Verlauf der Potentialdifferenz zur Platinelektrode in Abhängigkeit von der Zeit für die bei der jeweils niedrigeren Temperatur wärmebehandelten Proben, die das günstigste Korrosionsverhalten in Druckwasser und Dampf zu Folge hat, wieder. Abb. 16 zeigt die Potential-Zeitkurven für die von 800°C abgeschreckten Proben, die ein schlechteres Korrosionsverhalten besitzen. Bei allen Legierungen und Glühzuständen findet ein schneller Abfall der Potentialdifferenz unmittelbar nach Eintauchen in die Lösung und eine Annäherung an einen Grenzwert statt. Die schnelle Annäherung an einen Grenzwert hieße, daß unmittelbar nach Eintauchen in die Lösung ein starker Angriff einsetzt, der zur Bildung einer Deckschicht führt (Passivierung). Der Grenzwert wird nach der Wärmebehandlung bei 580 bzw. 650°C nach dem Jodid-Zirkonium am spätesten erreicht, während er sich bei der Legierung ZrNb3Sn1 am schnellsten einstellt. Demgegenüber sind die Unterschiede nach der Wärmebehandlung bei 800°C weniger ausgeprägt. Ein Wiederanstieg des Potentials nach langer Zeit, wie er von A.L. Bacarella bei Zircaloy-2 beobachtet wurde, konnte nicht bei der hier um 100°C tieferen Temperatur festgestellt werden. In einer weiteren Versuchsreihe wurde nach Einstellung des Endwertes 3 ccm H₂O₂ zugesetzt, wodurch ein Anstieg des Potentials bewirkt wurde. Eine weitere Zugabe nach Wiederherstellung eines Endwertes hatte keinen Effekt.

Wenn es auch schwierig ist, aus diesen ersten Versuchen eine Deutung des Korrosionsverhaltens zu gewinnen, so spricht doch die raschere Einstellung des Endwertes des Potentials der Niob-haltigen Legierungen ZrNb2 und ZrNb3Sn1 dafür, daß ein schützender Oxydfilm in diesen Legierungen leichter gebildet wird als bei Zircaloy-2 und Jodid-Zirkonium, so daß auch nach Eintreten des Übergangspunktes der Gewichtszunahme-Zeitkurven (vergl. Abb. 2) eine Ausheilung von Rissen im Oxydfilm leichter möglich ist, wodurch auch die Wasserstoffaufnahme verringert wird [13]. Es bleibt abzuwarten, ob diese Beobachtungen auch bei höheren Temperaturen, wozu die in der vorliegenden Untersuchung verwendete Glasapparatur nicht geeignet war, gemacht werden können.

8. SCHWEISSVERHALTEN NIOB-HALTIGER ZIRKONIUM-LEGIERUNGEN

Bei der Verwendung von Zirkonium-Legierungen in Reaktoren werden zahlreiche Schweißverbindungen hergestellt, so daß es notwendig ist, das Schweißverhalten und die Eigenschaften von Schweißverbindungen Niob-haltiger Zirkonium-Legierungen zu untersuchen und das Schweißverhalten mit dem von Zircaloy-2 [16] zu vergleichen.

8.1. Herstellung der Schweißungen

Argonarc-Schweißverbindungen

Die Argonarc-Schweißungen erfolgten in dem in Abb. 17 wiedergegebenen Schutzgasschweißbehälter. Die zu schweißenden Bleche von 0,5-3,5 mm Dicke wurden auf eine massive Kupferplatte aufgelegt. Nach Einlegen der Bleche, Evakuieren des Schweiß-

behälters und Füllen mit nachgereinigtem Argon wurden die Schweißungen mit Hilfe einer Wolfram-Elektrode mit Gleichstrom vorgenommen. Bei Verwendungen eines Schweißzusatzes erfolgte die Zugabe mit Hilfe schmaler Blechstreifen von etwa 2 mm Breite.

Elektronenstrahlschweißungen

Die Elektronenstrahlschweißeinrichtung ist in Abb. 18 wiedergegeben. Die aus der Glühkathode einer Röntgenröhre austretenden Elektronen werden im Hochspannungsfeld (max. 200 kV) beschleunigt und prallen auf die an die wassergekühlte Anode angeklebten zu schweißenden Bleche. An der Aufprallstelle wird der größte Teil der kinetischen Energie der Elektronen in Wärme umgesetzt, die zum Aufschmelzen der Bleche ausreicht. Der Vorschub beim Schweißen erfolgt durch Drehen der Kupferplatte, wodurch kreisrunde Schweißnähte mit einem Durchmesser von etwa 75 mm entstehen. Da die Schweißung ohne Elektroden aus einem anderen Material und im Hochvakuum ($\sim 10^{-5}$ Torr) erfolgt, besteht die Möglichkeit, Verunreinigungen der Schweißzone auszuschließen.

Die Proben der Niob-haltigen Legierungen ZrNb1, ZrNb2, ZrNb3 und ZrNb3Sn1 ließen sich ohne weiteres bei allen untersuchten Schweißverfahren schweißen. Die Breite der beim Schweißen aufgeschmolzenen Zone betrug etwa 7 mm, die Breite der erhitzten Zone betrug etwa 12 mm. Die Schweißbarkeit war genau so gut wie die von Zircaloy-2. Von den Schweißnähten wurden Proben für Korrosionsversuche in Druckwasser und Dampf, für Härtemessungen und für Zugversuche entnommen.

8.2. Korrosionsverhalten von Schweissverbindungen

Das Korrosionsverhalten der Schweißverbindungen in Druckwasser von 350°C, 170 Atü und Dampf von 400°C, 200 Atü an Blechabschnitten mit der Abmessung 25×10 mm geprüft, die die Schweißnaht enthielten. Der Einfluß eines steigenden Niobgehaltes auf das Korrosionsverhalten im Schweißzustand geht aus Abb. 19 hervor. Der Korrosionsangriff nimmt zu mit steigendem Niobgehalt. Wird die Schweißnaht jedoch nachträglich der für Niob-haltige Legierungen günstigsten Glühbehandlung bei 575°C unterzogen, so geht die Korrosion auf die Werte des nicht geschweißten Ausgangsmaterials zurück.

Das Korrosionsverhalten argonaregeschweißter, verschieden wärmebehandelter und verformter Proben aus der Legierung ZrNb3Sn1 geht aus den Abb. 20 und 21 hervor. In allen Fällen wiesen die nur geschweißten Proben eine erhöhte Gewichtszunahme auf. Dagegen ist der Korrosionsangriff der wärmebehandelten und der verformten und wärmebehandelten Schweißungen wesentlich geringer.

Das Korrosionsverhalten von Elektronenstrahlschweißverbindungen ist in Abb. 22 und 23 wiedergegeben. Auch bei diesem Schweißverfahren ist die Korrosion im Schweißzustand höher, während durch Glühungen bei 575°C eine Verbesserung erreicht wird. Es fällt jedoch auf, daß das Korrosionsverhalten der Elektronenstrahlschweißungen demjenigen der Argonareschweißungen unterlegen ist. Man kann annehmen, daß beim Elektronenstrahlschweißen im Hochvakuum geringe Anteile einiger Begleitelemente entfernt werden, die sonst eine Schutzschichtbildung zu Beginn des Korrosionsangriffs ermöglichen würden. Auch mag die Tatsache eine Rolle spielen, daß die wärmebeeinflusste Zone bei diesem Schweißverfahren breiter ist.

Es zeigt sich in Abb. 22 und 23, daß eine kurzzeitige Nacherwärmung bei 575°C noch nicht ausreicht, um das Korrosionsverhalten entscheidend zu verbessern, sondern es bedarf einer mehrstündigen Nachglühung bei 575°C. Eine Verformung vor der Glühung vermag alleine nicht die Korrosion zu beeinflussen, erleichtert jedoch die Einstellung des

TABELLE 5

Gewichtszunahme von Argonarc-Schweißverbindungen der Legierung ZrNb₃Sn₁ mit Schweißzusatz ZrNb_{0,5}Sn₁ nach 500-stündiger Korrosion.

Blechdicke	Vorbehandlung	Gewichtszunahme mg/dm ²	
		Druckwasser 350°C/170 Atü	Dampf 100°C/200 Atü
0,5	Schweißzustand	32	116
1,0		40	151
3,0		25	102
0,5	nach dem Schweißen 16 h bei 575°C gegläht	20	56
1,0		25	66
3,0		22	49

TABELLE 6

Gewichtszunahme von Argonarc-Schweißungen zwischen den Legierungen ZrNb₁, ZrNb_{2,5}, ZrNb₃Sn₁ und Zircaloy-2 nach 168-stündiger Korrosion.

Legierungspaar Schweißzustand	Gewichtszunahme mg/dm ²	
	Druckwasser 350°C/170 Atü	Dampf 100°C/200 Atü
ZrNb ₁ /Zy-2	24	31
ZrNb _{2,5} /Zy-2	26	37
ZrNb ₃ Sn ₁ /Zy-2	29	43
16 h bei 575°C gegläht		
ZrNb ₁ /Zy-2	19	29
ZrNb _{2,5} /Zy-2	18	28
ZrNb ₃ Sn ₁ /Zy-2	19	30

Gleichgewichts bei der nachfolgenden Glühung, so daß dann kürzere Glühzeiten genügen können.

Eine frühere Untersuchung hatte ergeben, daß das Korrosionsverhalten von Legierungen mit kleinen Niobgehalten von 0,5 % Nb nicht so stark von der Wärmebehandlung abhängig ist [6]. Auf den Schweißvorgang angewandt hieße dies, daß eine Niob-arme Legierung als Schweißzusatz zu einem Gefüge führen konnte, wo eine nachträgliche Glühung nicht nötig ist oder auf ein Minimum herabgesetzt werden kann. Das Ergebnis von Korrosionsversuchen an argonargeschweißten Blechen aus der Legierung ZrNb₃Sn₁ unter Verwendung der Legierung ZrNb_{0,5}Sn₁ als Schweißzusatz (s. Tabelle 5) zeigt jedoch, daß nur bei größeren Blechdicken, wo die Abkühlungsgeschwindigkeit gering ist, eine Verbesserung durch den Zusatz erreicht wird und eine Annäherung an den geschweißten und geglühten Zustand möglich ist.

Es mag in Reaktoren notwendig sein, Teile der Niob-haltigen Legierungen mit Zircaloy-2-Teilen zusammenschweißen. Es ist daher auch interessant, wie sich solche Verbindungen verhalten. Die in Tabelle 6 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen bei Vergleich mit Ergebnissen aus Abb. 20 und 21, daß diese Schweißverbindungen sich gleichwertig wie die aus der Legierung ZrNb₃Sn₁ hergestellten Schweißproben verhalten.

8.3. Mechanische Eigenschaften von Schweissnähten

Tabelle 7 gibt das Ergebnis von Zugversuchen an argonargeschweißten Proben der Legierung ZrNb₃Sn₁ wieder. Es zeigt sich, daß die Verformbarkeit der dickeren Proben merklich besser ist als die der dünneren Proben. Man muß dabei jedoch bedenken, daß die Breite der aufgeschmolzenen und wärmebeeinflussten Zone bei dickeren Proben größer ist. Daher kann bei dünnen Proben der Bruch außerhalb der Schweißzone erfolgen und die Dehnung herabsetzen. Bei einem Vergleich der mechanischen Eigenschaften mit denen des Ausgangsmaterials (Abb. 3 und 4) sind Festigkeit und Streckgrenze der Schweißungen in allen Zuständen höher als die des Ausgangsmaterials, während die Verformbarkeit etwas geringer ist.

Die Verwendung eines niedriger legierten Schweißzusatzes hat, wie Tabelle 8 zeigt, eine erhebliche Verbesserung der Duktilität der Schweißverbindungen zur Folge, während die Streckgrenze und die Zugfestigkeit nur wenig verschlechtert sind. Aus diesen Ergebnissen lassen sich zweifellos keine Schlüsse für das Verhalten bei höheren Temperaturen und Langzeitbeanspruchungen ableiten, doch mag die gute Verformbarkeit der Schweißungen die Anwendung eines Schweißzusatzes in manchen Fällen rechtfertigen.

Der Verlauf der Härte der verschiedenartig geschweißten Proben in der von der Schweißung beeinflussten Zone ist in Abb. 24 wiedergegeben. In der Schweißzone wird ein starker Anstieg der Härte beobachtet. Durch eine nachträgliche Glühung wird der Härteunterschied innerhalb und außerhalb der Schweißzone geringer. Die Härtesteigerung, wie auch die Zunahme von Festigkeit und Streckgrenze, die auch nach einer Glühung noch zurückbleibt, ist auf die geringe Sauerstoffaufnahme, die beim Argonarschweißen unvermeidlich ist, zurückzuführen. Die Verwendung des niedriglegierten Schweißzusatzes vermindert die Aufhärtung in der Schweißzone (Abb. 24). Ebenso besitzen Schweißverbindungen von Zircaloy-2 mit der Legierung ZrNb₃Sn₁ auf der Seite der Niob-haltigen Probe die höchste Härte, die zur Zircaloy-2-Seite infolge Diffusion von Niob in die Richtung der kleineren Niobkonzentration abfällt (Abb. 25).

TABELLE 7

Mechanische Eigenschaften von Argonarc-Schweißverbindungen der Legierung ZrNb₃Sn₁ (ohne Schweißzusatz).

Blechdicke (mm)	Vorbehandlung	Streckgrenze $\sigma_{0,2}$ (kg/mm ²)	Zugfestigkeit σ_B (kg/mm ²)	Dehnung σ (%)	Einschnürung ψ (%)
0,9	{ Schweißzustand	57	66	10	25
3,0		66	71	16	22
0,9	{ +16 h 575°C geglüht	44	63	11	32
3,0		56	64	9	12
0,6	{ 30% verf. +16 h 575°C geglüht	59	69	14	22
1,4		67	72	20	33
0,6	{ 1 h 650°C+30% verf. + 16 h 575°C geglüht	59	66	18	28
1,4		58	65	26	46

TABELLE 8

Mechanische Eigenschaften von Argonarc-Schweißverbindungen der Legierung ZrNb₃Sn₁ mit Schweißzusatz ZrNb₀ 5 Sn₁.

Blechdicke	Vorbehandlung	Streckgrenze $\sigma_{0,2}$ (kg/mm ²)	Zugfestigkeit σ_B (kg/mm ²)	Dehnung σ (%)	Einschnürung ψ (%)
0,5	{ Schweißzustand	—	57	19	46
1,0		73	76	15	24
3,0		67	71	22	35
0,5	{ +16 h 575°C geglüht	48	53	26	56
1,0		60	64	16	37
3,0		57	64	21	36

8.4. Metallografische Untersuchung der Schweissnähte

Bei einer Deutung der Ergebnisse an Schweißverbindungen muß davon ausgegangen werden, daß die Abkühlung beim Schweißen dünner Bleche sehr schnell erfolgt. Oberhalb 590°C sind Anteile der β_{Zr} -Phase im Gleichgewicht. Beim schnellen Abkühlen aus dem β_{Zr} -Gebiet entstehen Abschreckgefüge, die eine erhöhte Härte und eine höhere Korrosion aufweisen. Das Gefüge einer Probe der Legierung ZrNb3Sn1 im Schweißzustand ist in Abb. 26 wiedergegeben.

Man erkennt das feine martensitische Umwandlungsgefüge, das aus der β_{Zr} -Phase, deren Korngrenzen zu erkennen sind, entstanden ist. Eine Glühung bei 575°C führt zur Bildung der β_{Nb} -Phase neben α_{Zr} -Mischkristallen, wie dies aus Abb. 27 deutlich wird. Dieses Gefüge entspricht dem nicht geschweißten Ausgangsmaterial (Abb. 28) und ist mit einer guten Korrosionsbeständigkeit in Druckwasser und Dampf und einer geringeren Härte verbunden. Die sehr langsame Einstellung des günstigsten Gefügezustandes kann durch eine Verformung vor der Glühung und durch eine Steigerung der Glühtemperatur auf 585°C verkürzt werden (vergl. auch Abb. 1).

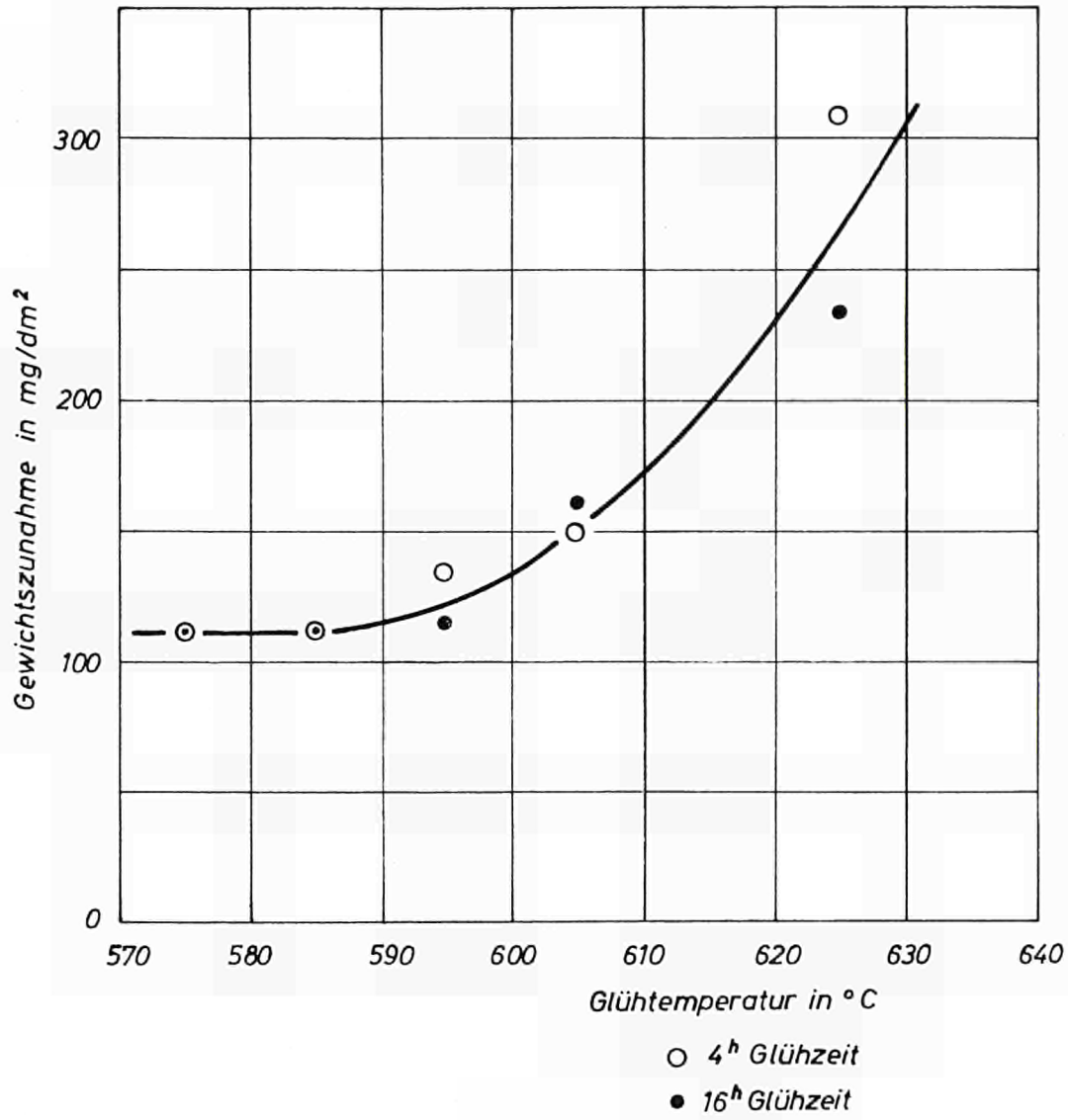
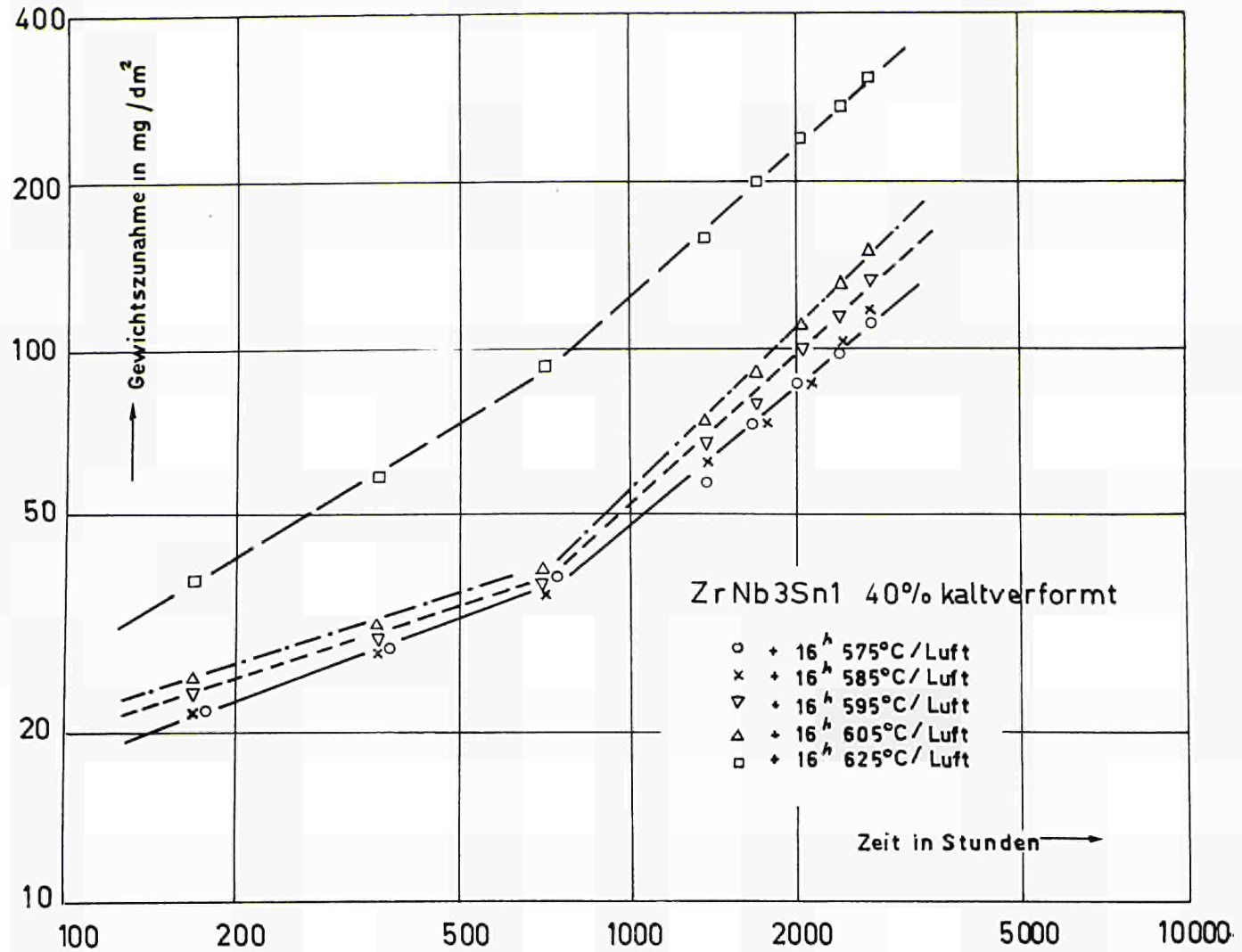


Abb. 1

Gewichtszunahme in Abhängigkeit von der Glühtemperatur nach 2790 Stunden Korrosion.

Abb. 2
Korrosion in Dampf von 100° C und 200 atü



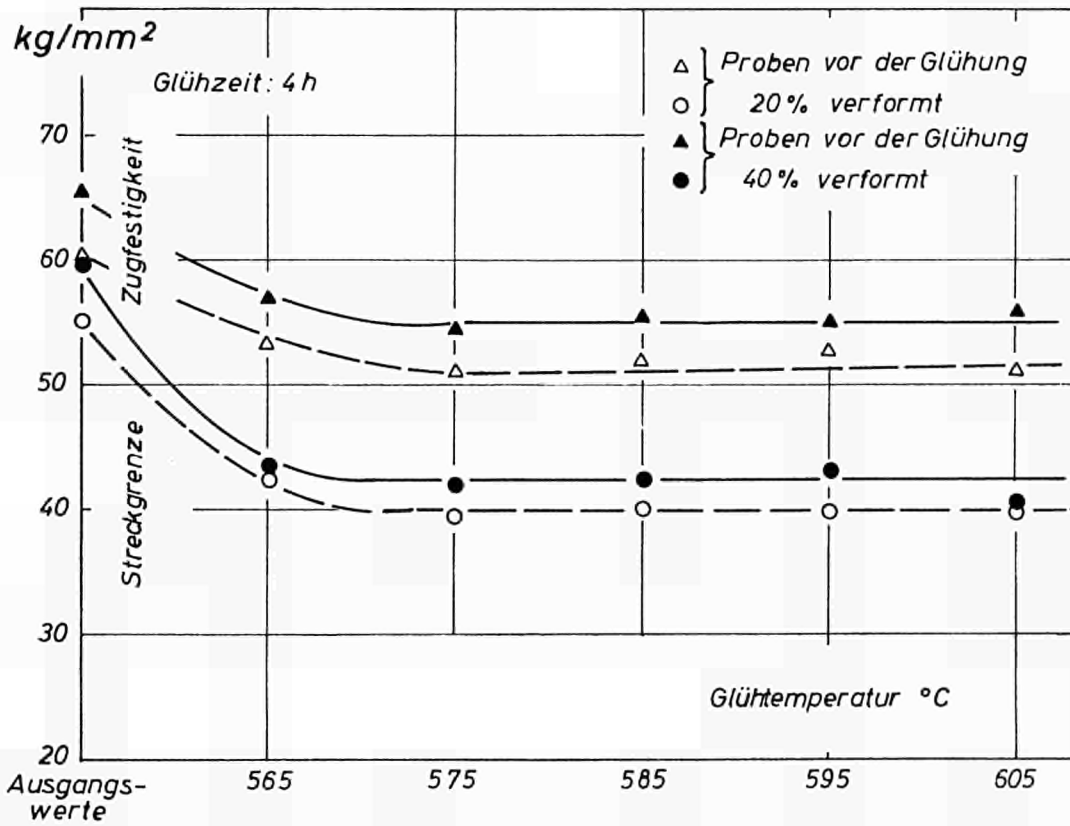
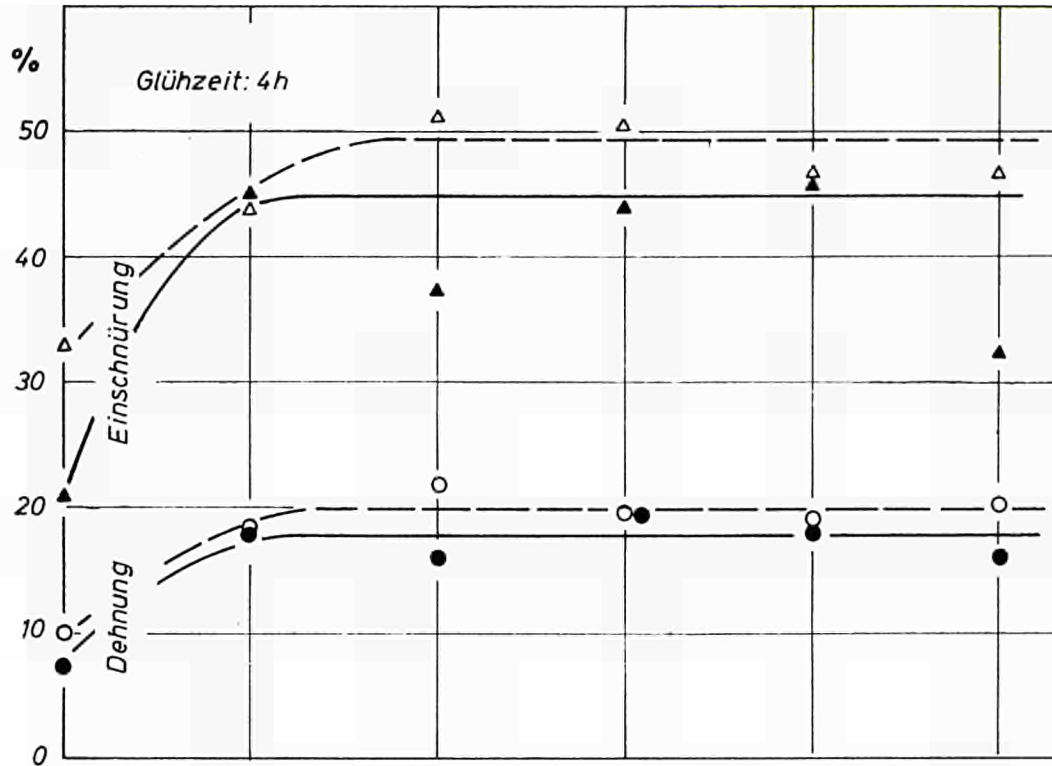


Abb. 3

Einfluß der Glühbehandlung auf die mech. Eigenschaften der Legierung ZrNb₃Sn₁.

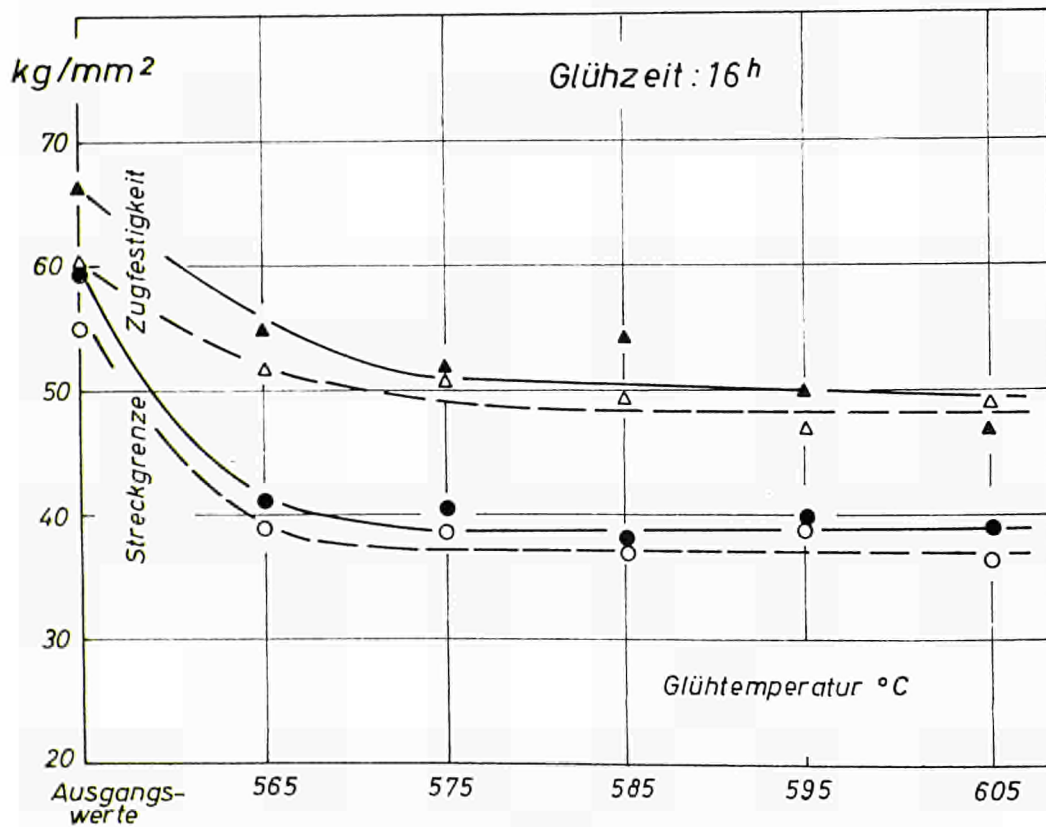
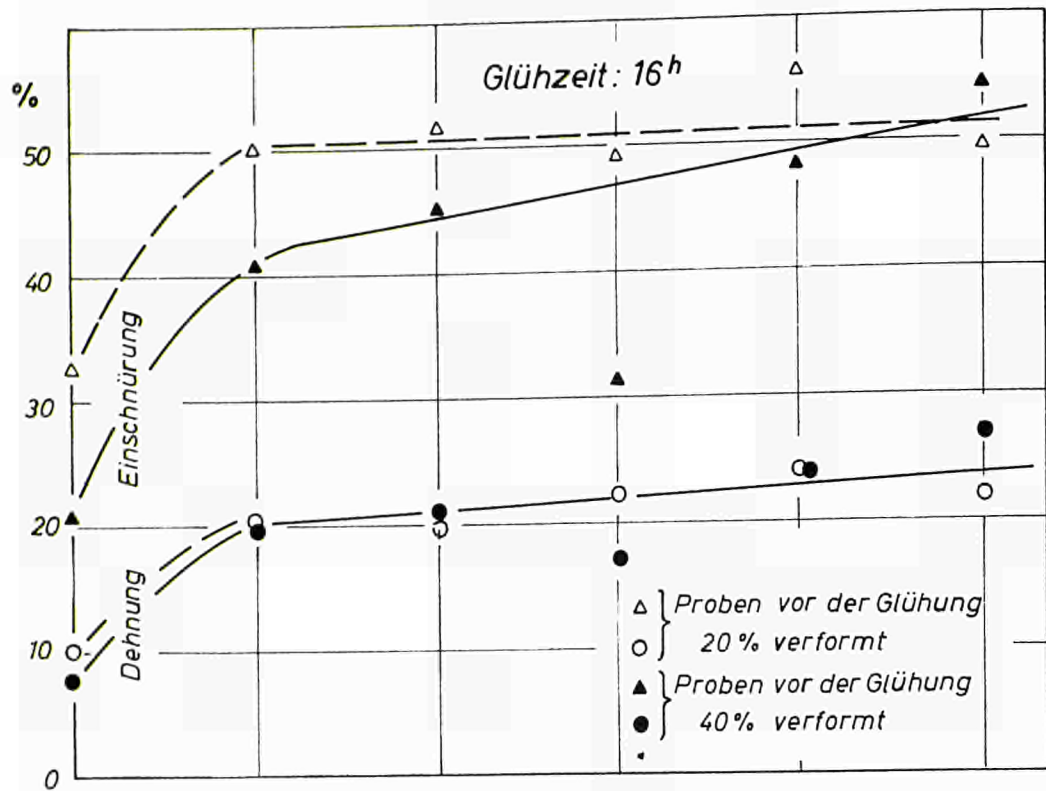


Abb. 4
Einfluß der Glühbehandlung auf die mech. Eigenschaften der Legierung ZrNb₃Sn₁.

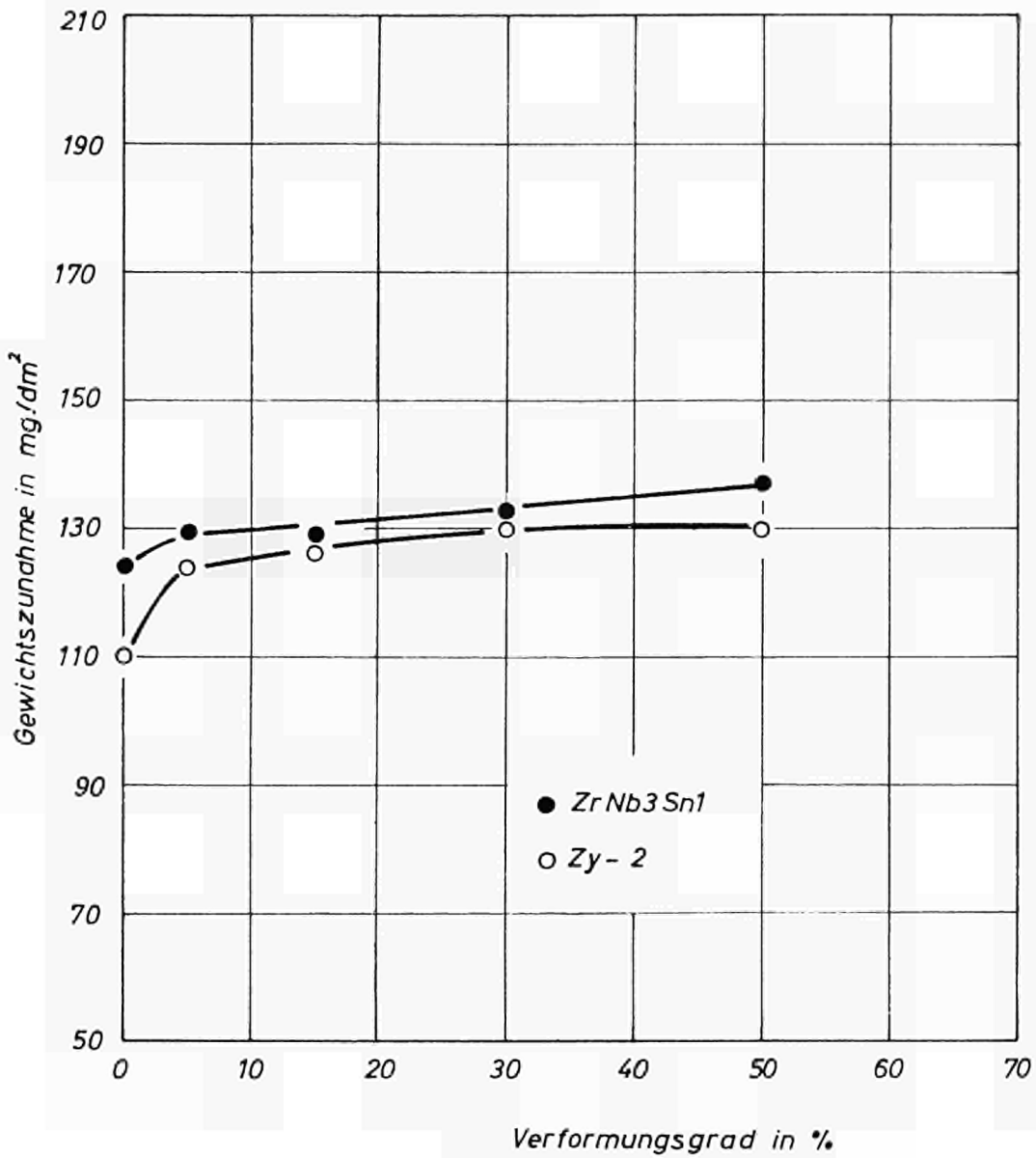


Abb. 5

Korrosion in Dampf von 400° C und 200 atü.
Gewichtszunahme in Abhängigkeit vom Verformungsgrad nach 3100 Stunden Korrosion.

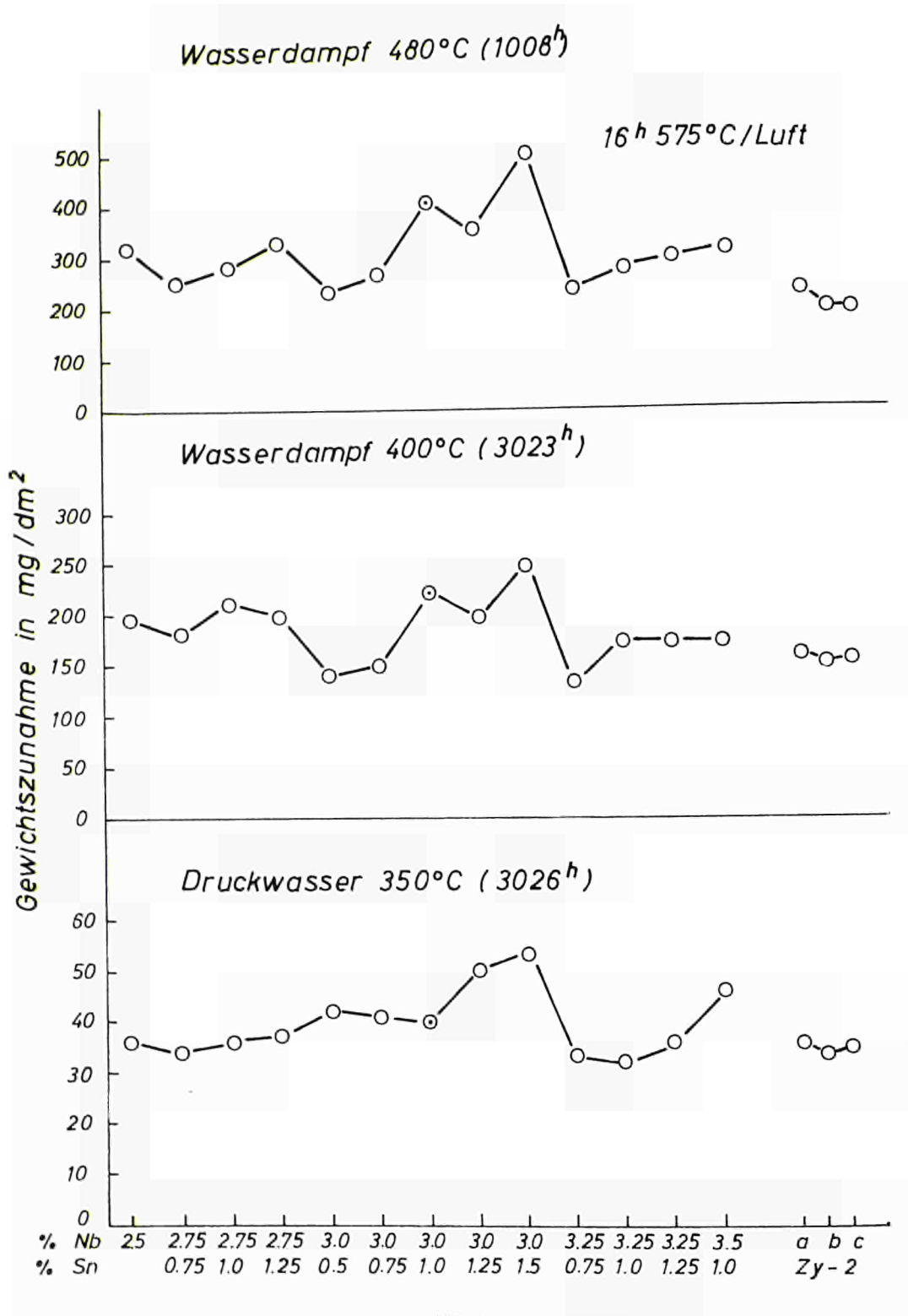


Abb. 6
Korrosion von Zirkonium-Legierungen in Wasser und Dampf.

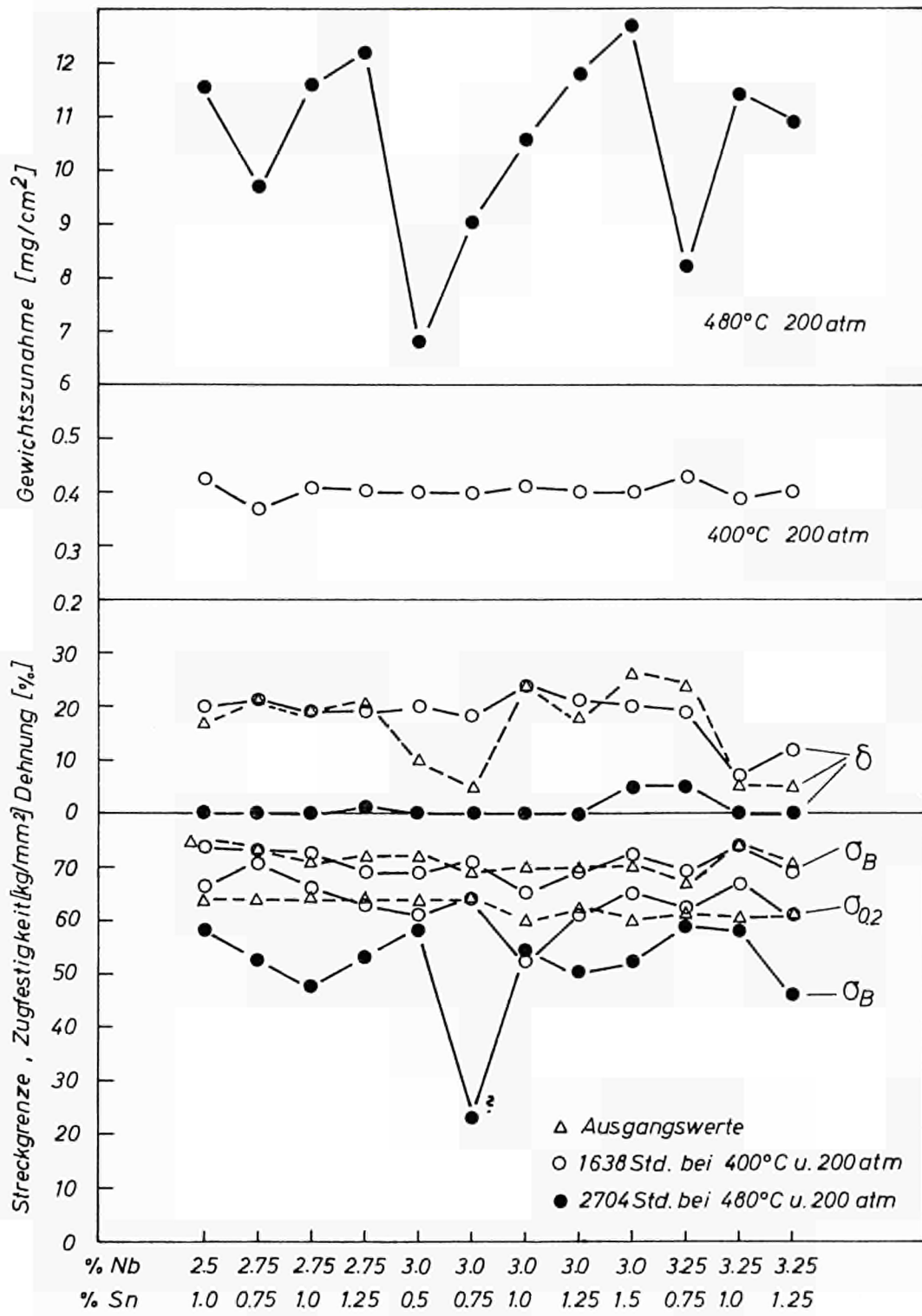


Abb. 7

Einfluß der Wasserdampfkorrosion auf die mech. Eigenschaften von ZrNbSn-Leg.

V = 600

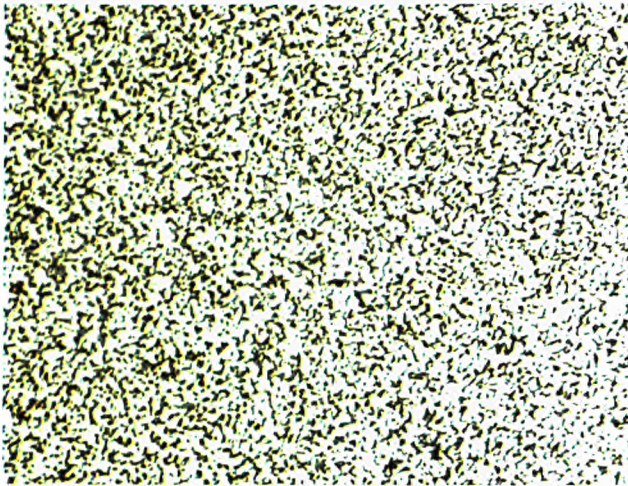


Abb. 8
ZrNb3Sn1
 $\alpha + \beta_{\text{Nb}}$
16 h bei 575° C geglüht

V = 600

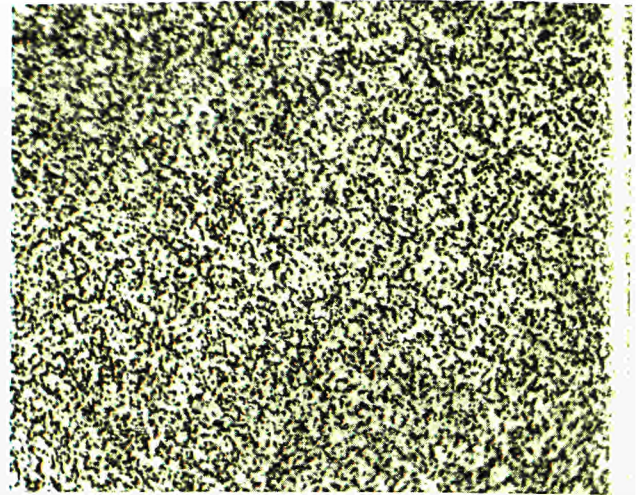


Abb. 9
ZrNb3Sn1
 $\alpha + \beta_{\text{Zr}}$
1 h bei 700° C geglüht

V = 600

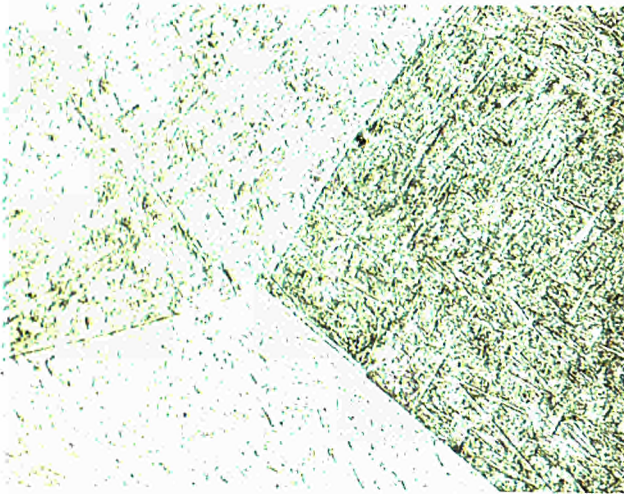


Abb. 10
ZrNb3Sn1
Umwandlungsgefüge von 1000° C abgeschreckt

V = 1000

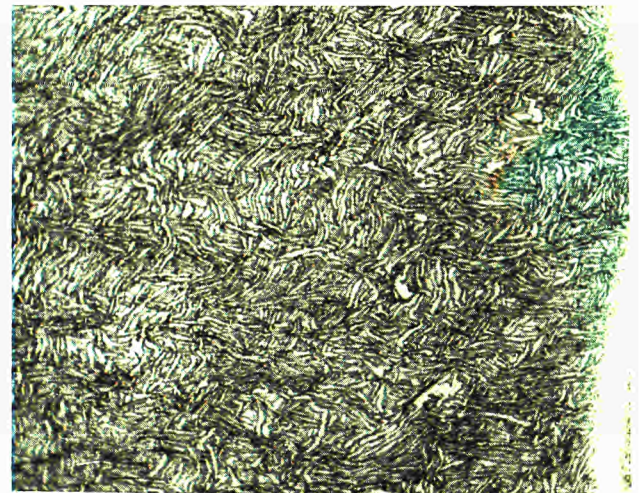
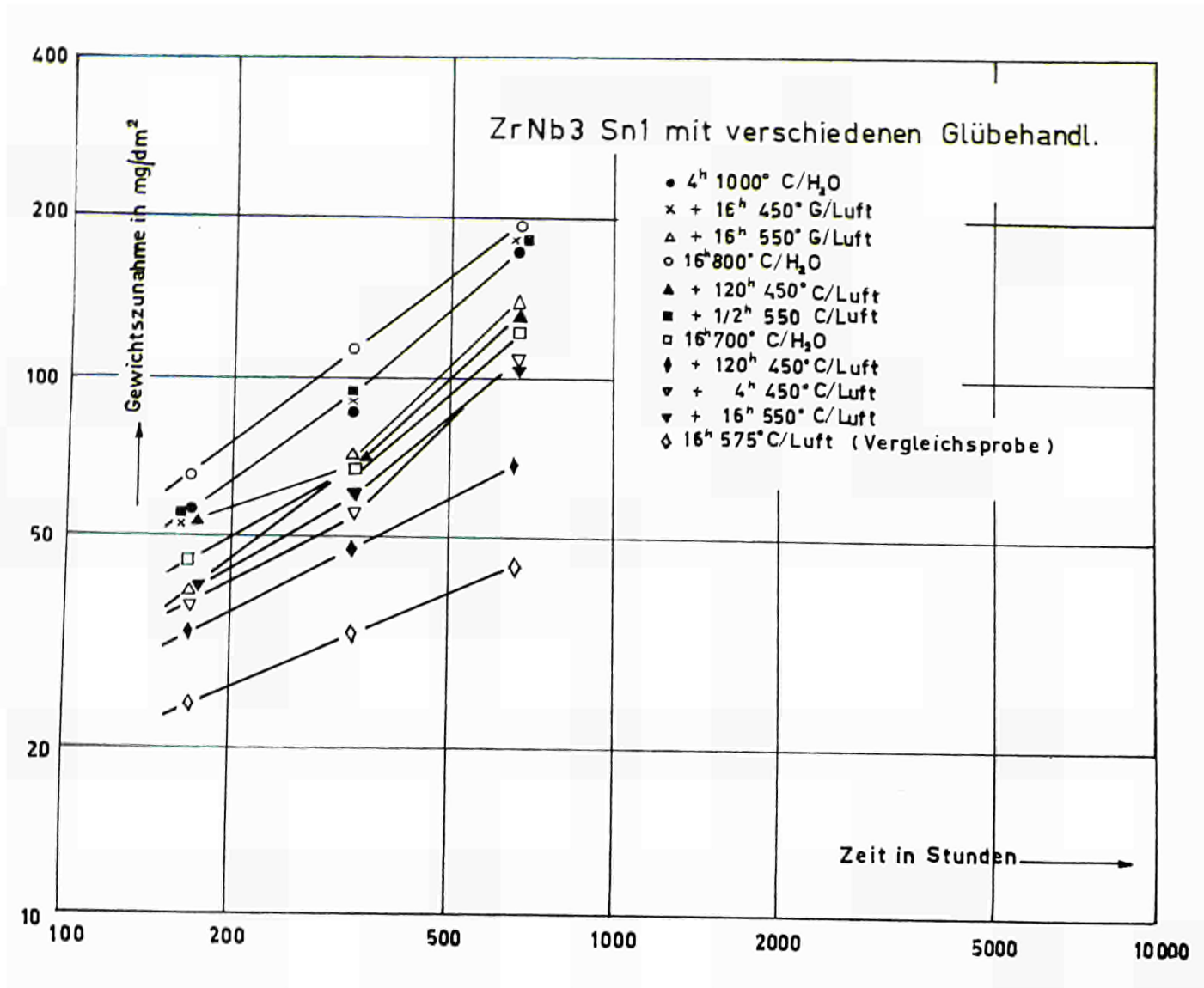


Abb. 13
ZrNb3Sn1
Preßrohr 4 mm Wanddicke, Preßzustand

Abb. 12
Korrosion in Dampf von 400° C und 200 atm.



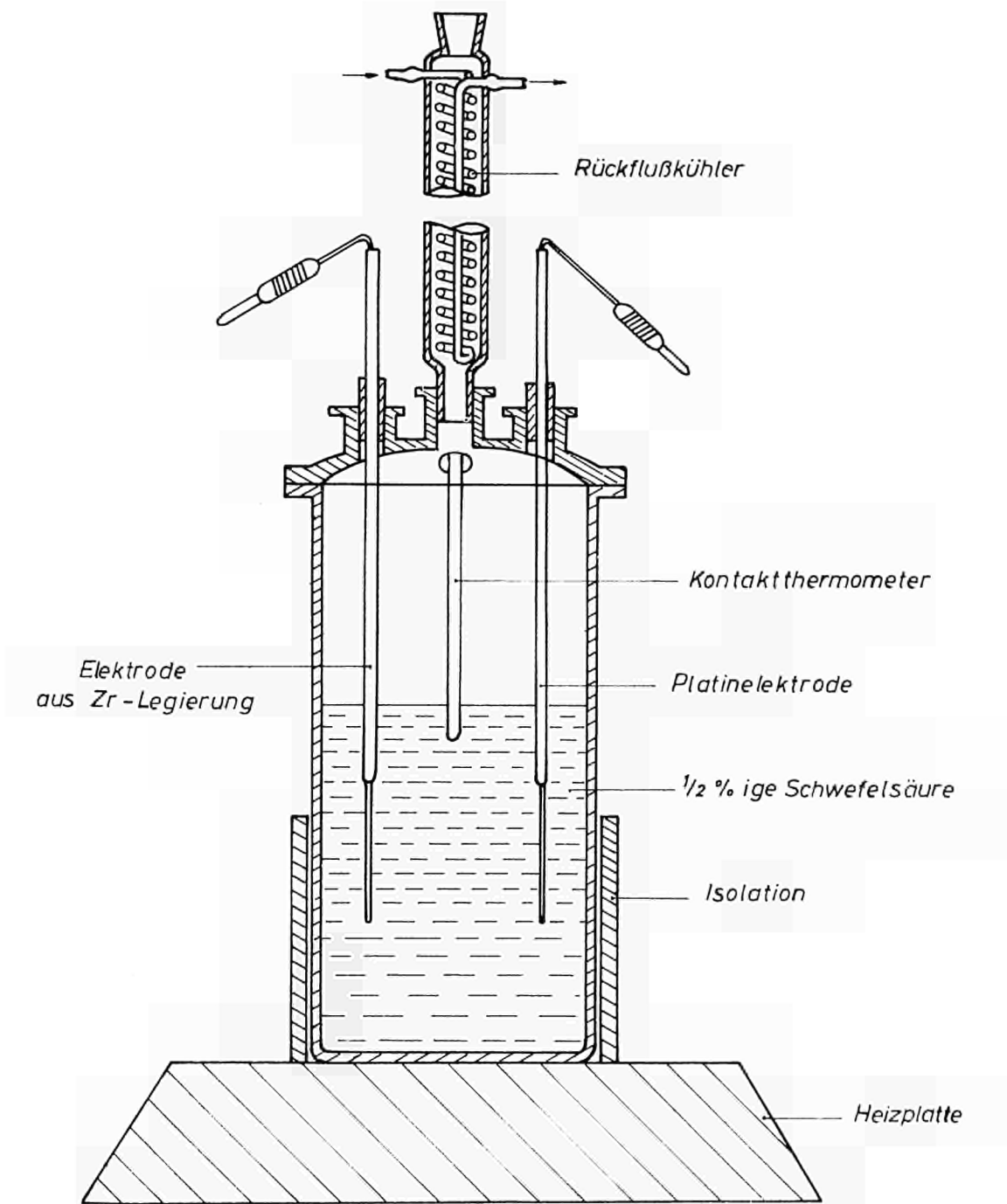


Abb. 14
Versuchsgerät für die elektrochemische Prüfung.

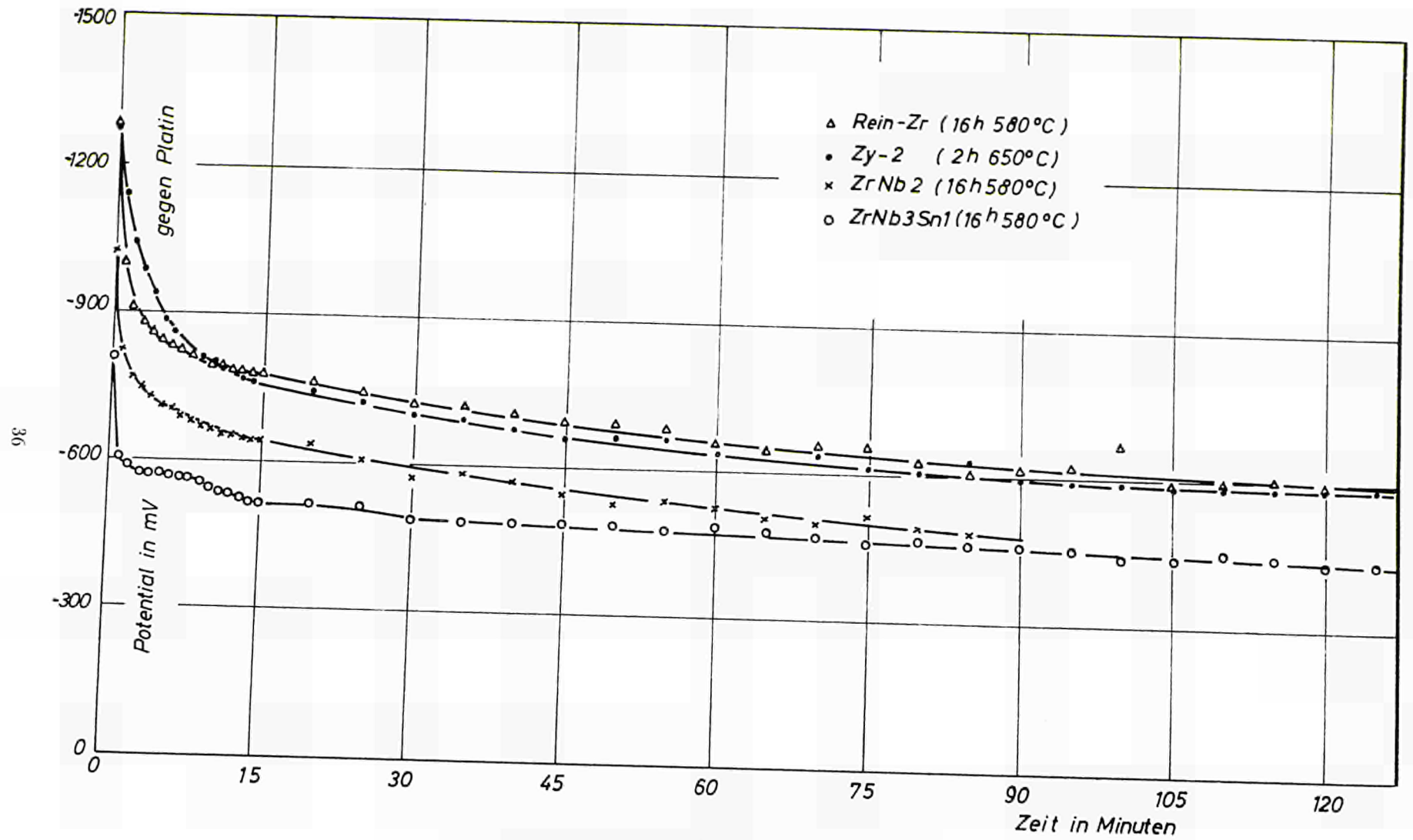


Abb. 15

Potential-Zeit-Kurven für verschiedene Zirkoniumlegierungen.

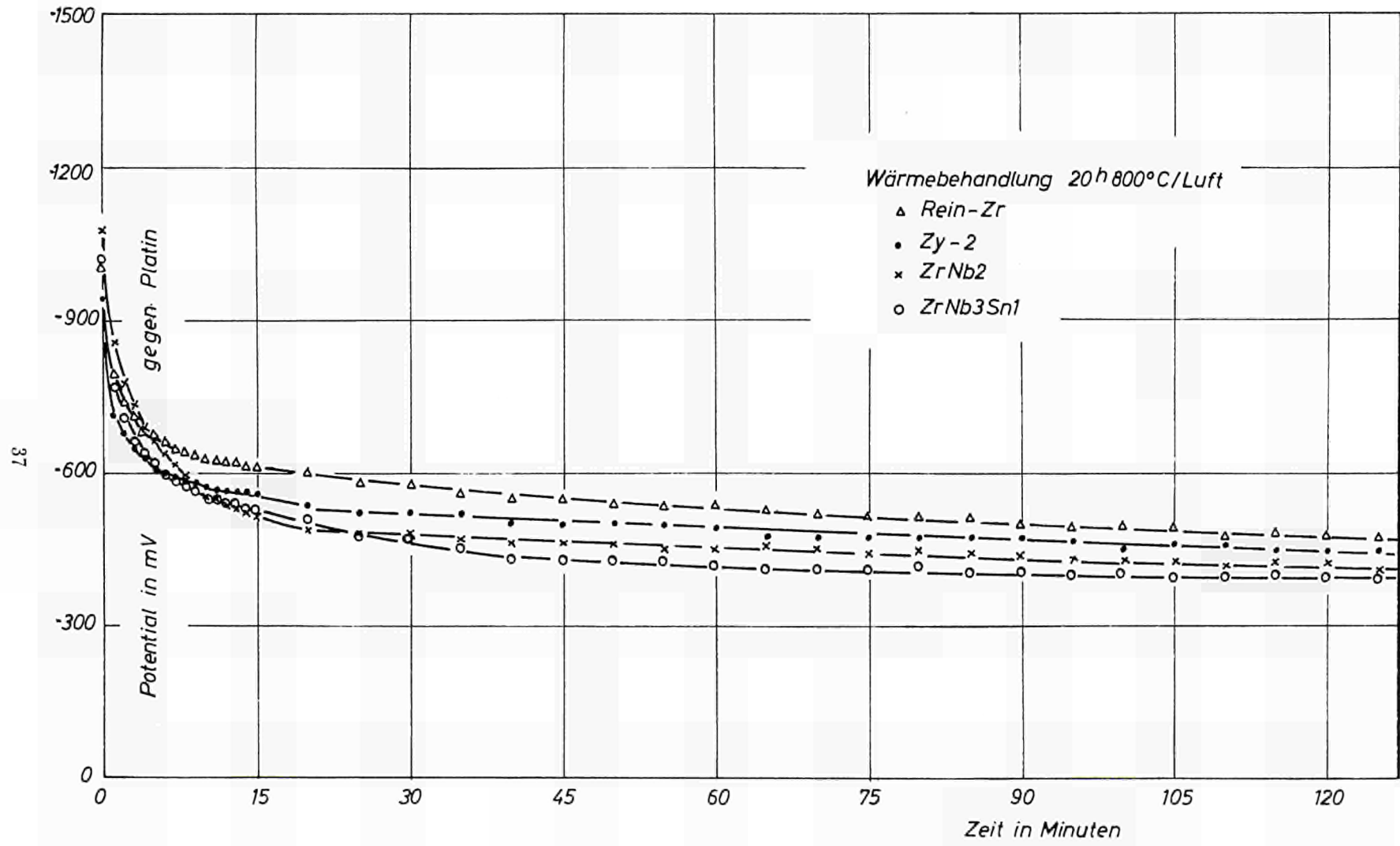


Abb. 16

Potential-Zeit-Kurven für verschiedene Zirkoniumlegierungen.

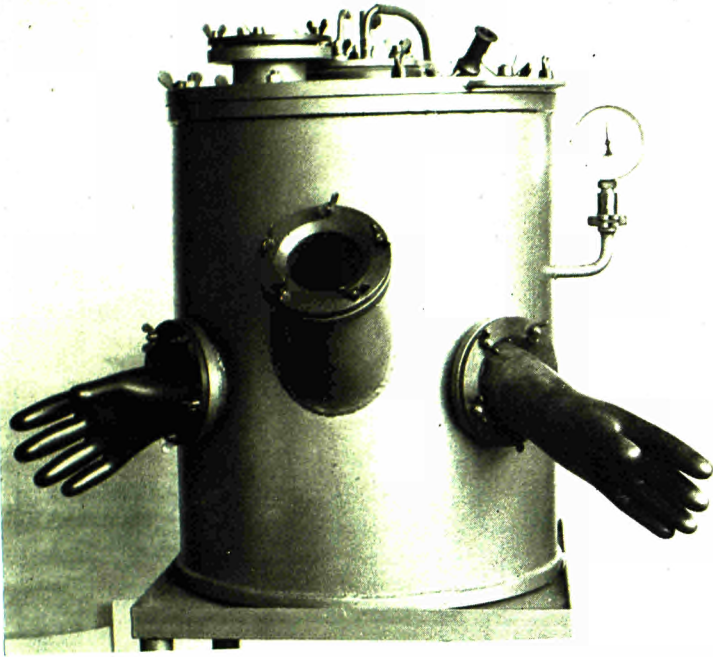


Abb. 17
Argonarc - Schweißbehälter

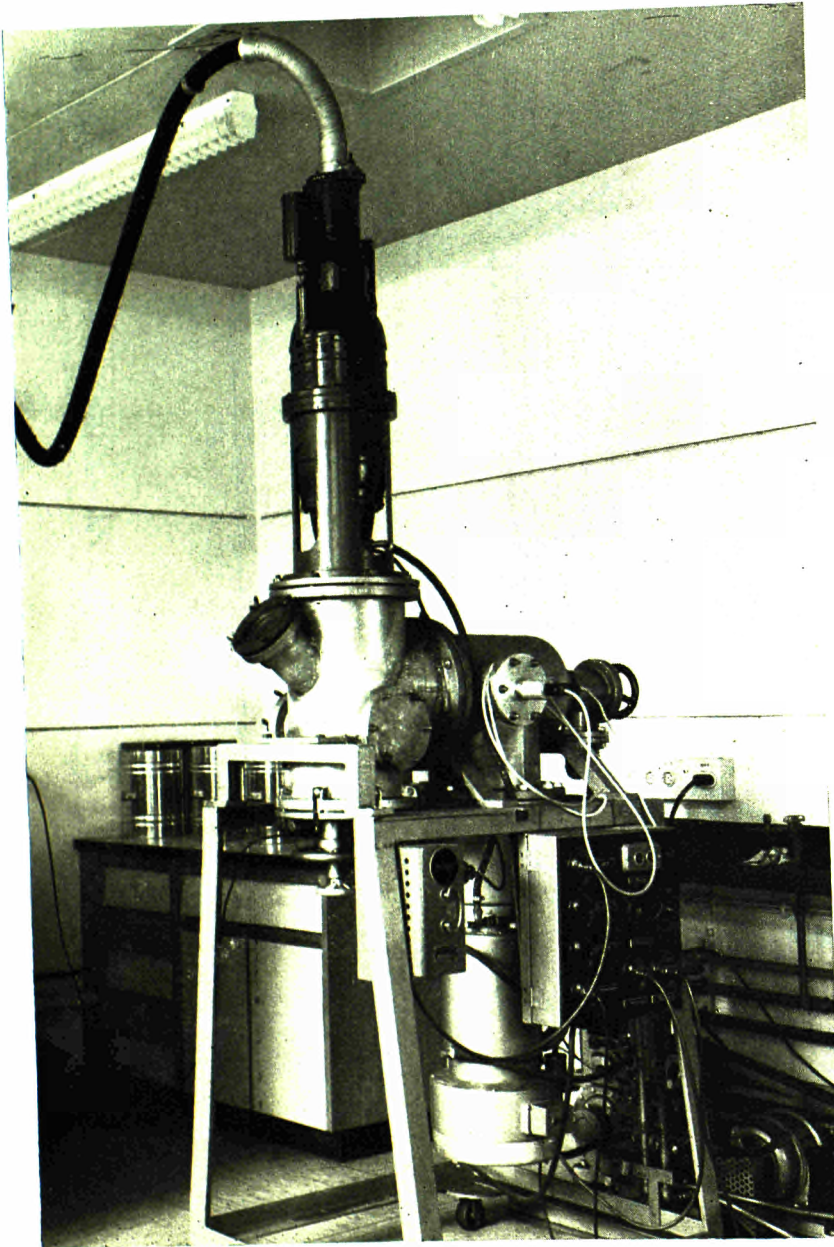
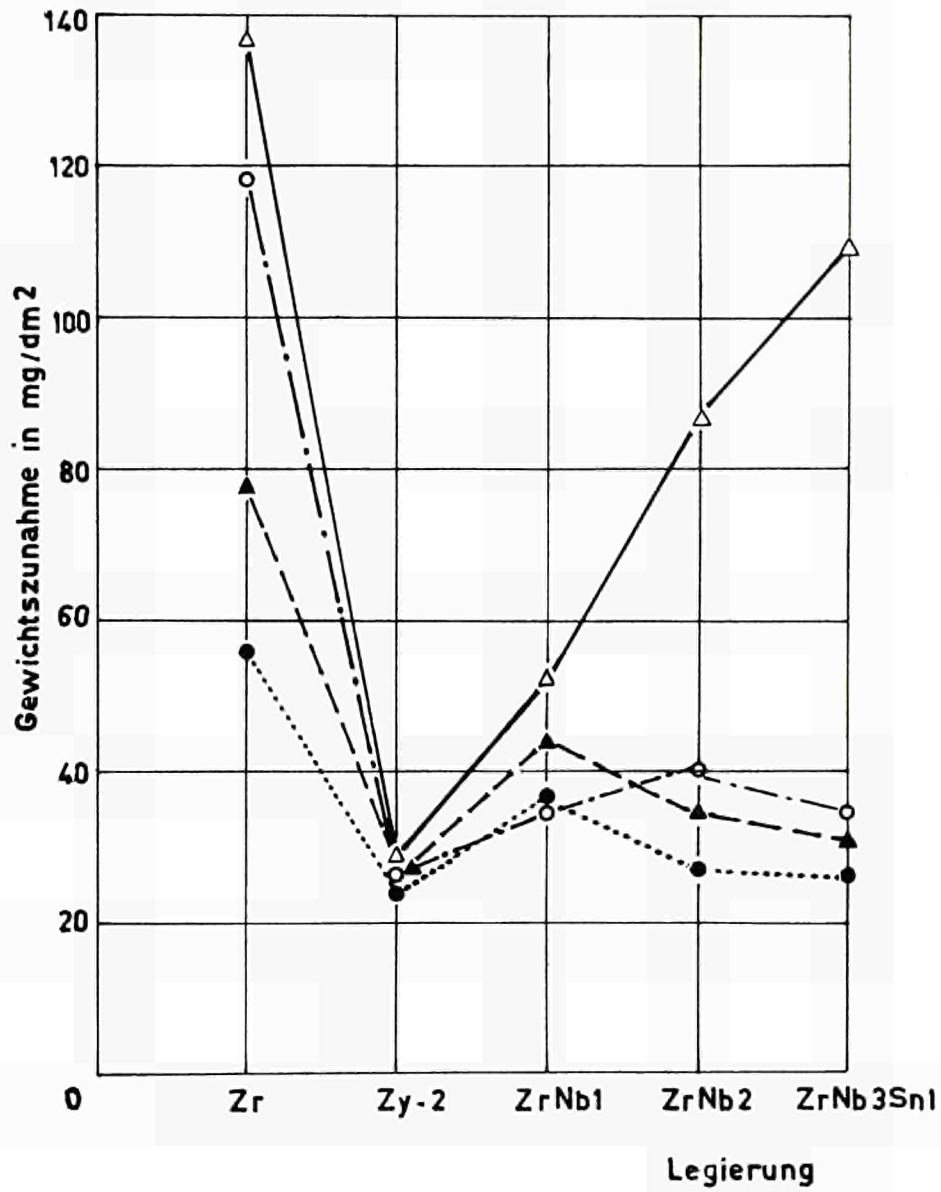


Abb. 18
Elektronenstrahl - Schweißapparatur

KORROSIONSANGRIF NACH 336 h IN WASSERDAMPF BEI 400°C, 200 ATÜ



- △ Probe mit Schweißnaht nicht wärmebehandelt
- ▲ Probe mit Schweißnaht 16 h 575° C gegläht
- Ausgangsmaterial nicht wärmebehandelt
- Ausgangsmaterial 16 h 575° C gegläht.

Abb. 19

- Schweißzustand 0.9 mm Blech
- " " 3.5 mm "
- △ 16h 575°C / Luft 0.5 mm "
- ▲ " " " 3.5 mm "
- { 30% kaltverformt } 0.9 mm "
- { + 16h 575°C / Luft } 2.0 mm "

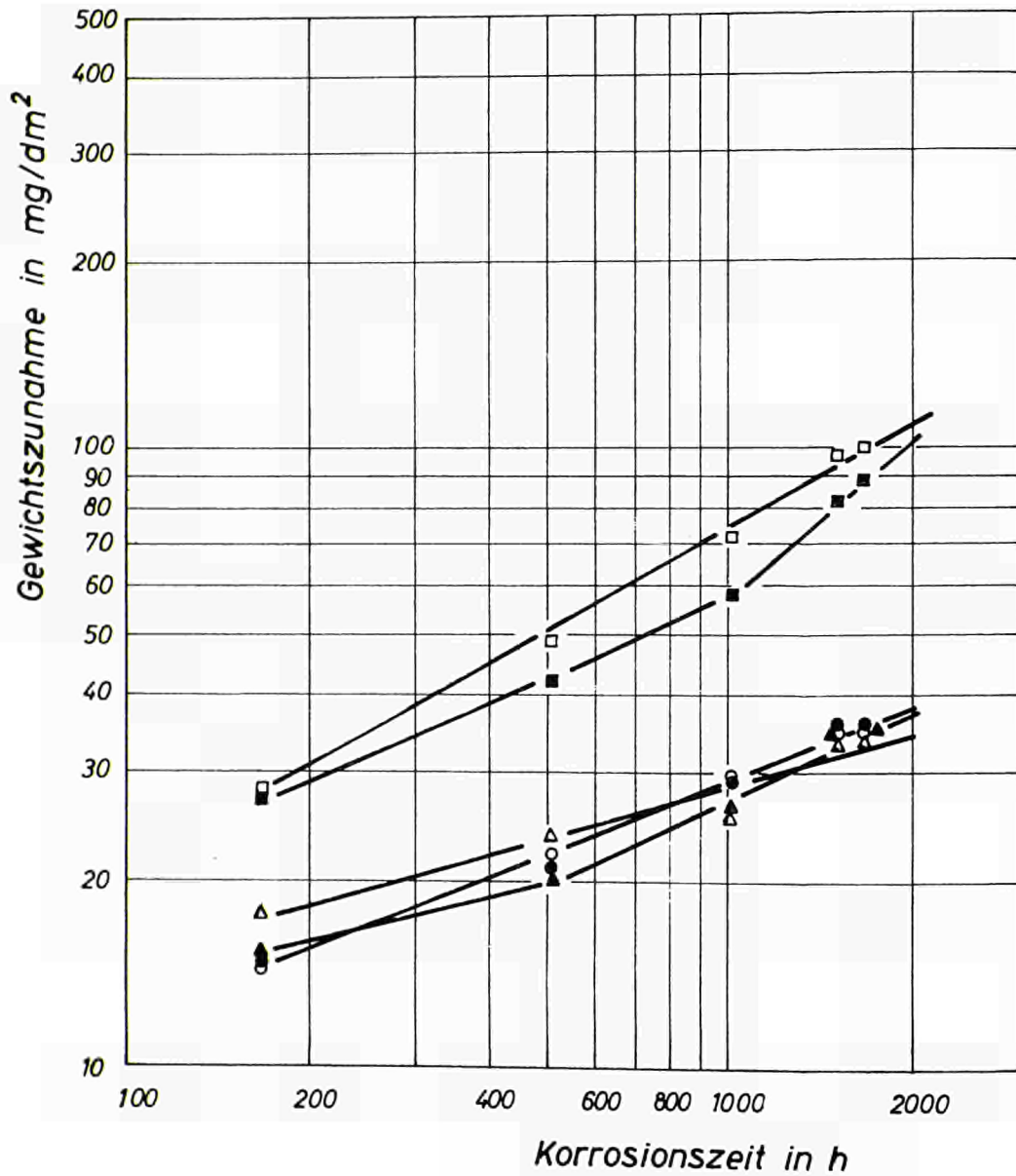


Abb. 20

Korrosion von Argonarc-Schweißproben aus ZrNb₃Sn₁ in Druckwasser von 350° C/170 atü.

- Schweißzustand 0.9 mm Blech
- " " 3.5 mm "
- △ 16 575°C/Luft 0.5 mm "
- ▲ " " " 3.5 mm "
- {30% kaltverformt} 0.9 mm "
- {+16 575°C/Luft} 2.0 mm "

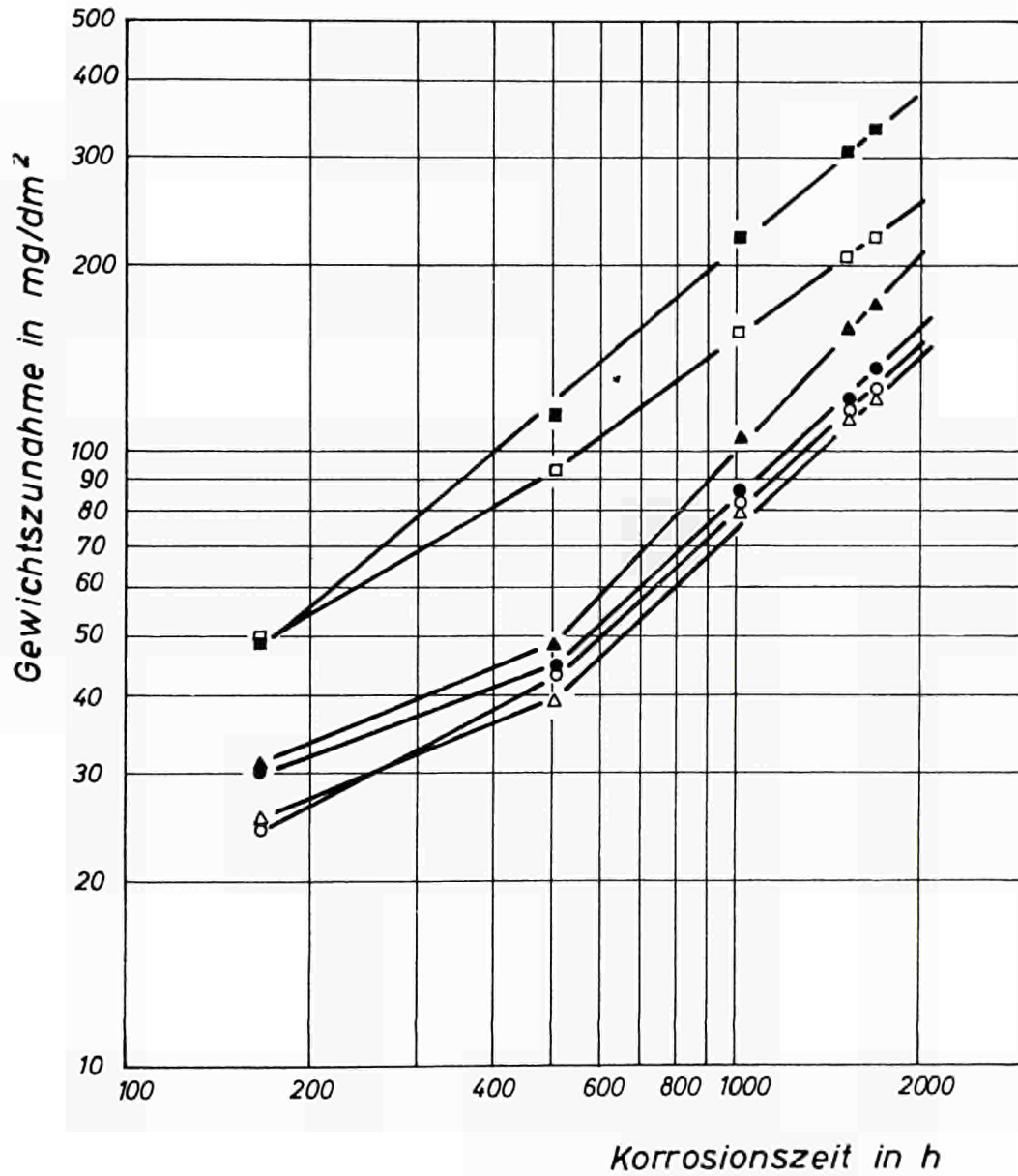


Abb. 21

Korrosion von Argonarc-Schweißproben aus ZrNb₃Sn₁ in Dampf von 400° C/200 atü

- Schweißzustand
- 1^h 575°C
- ▼ 4^h 575°C
- 16^h 575°C
- ▲ kaltverformt + 16^h 575°C

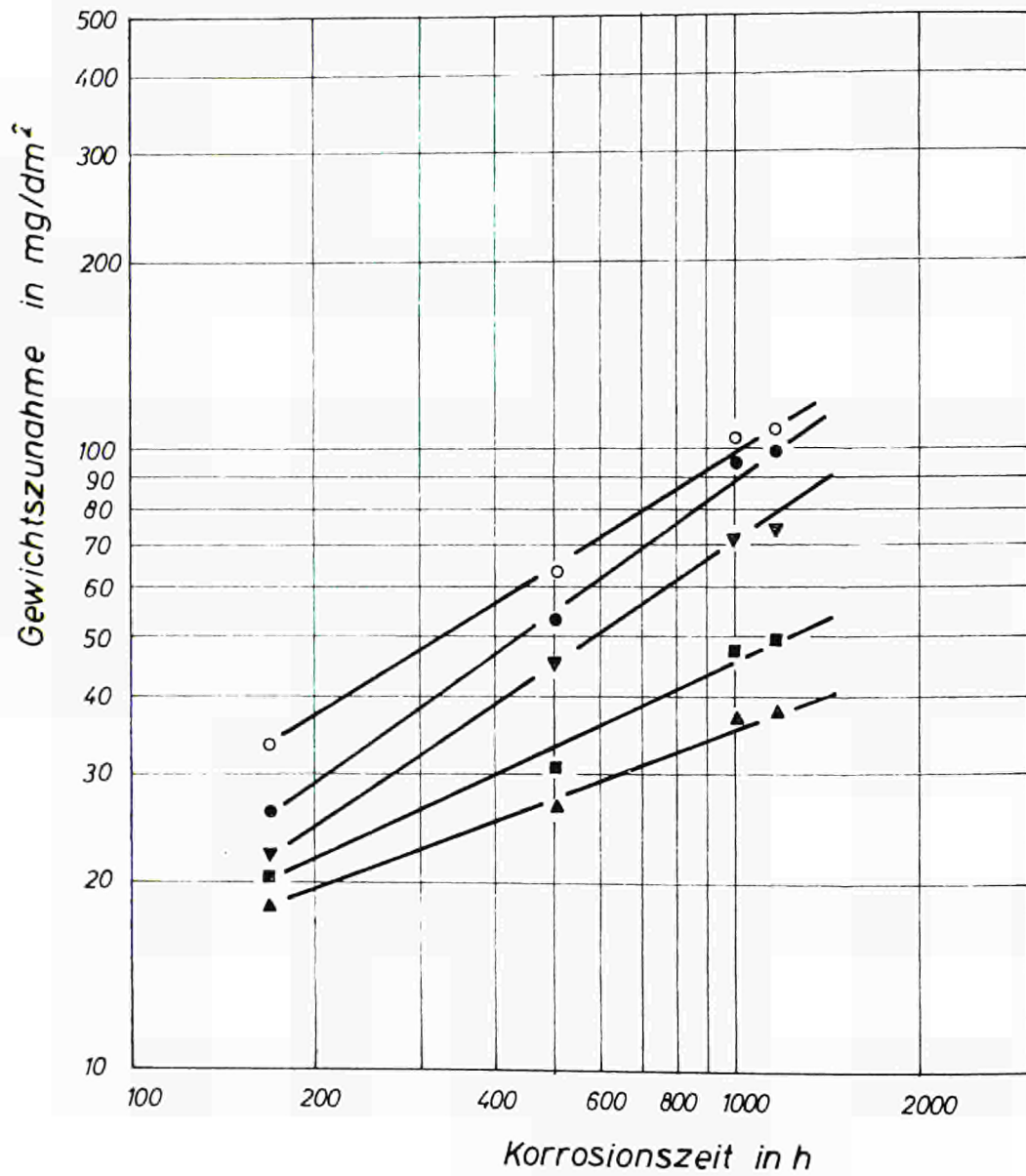


Abb. 22

Korrosion von Elektronenstrahlschweißproben aus ZrNb3Sn1 in Druckwasser von 350° C/170 atü.

- Schweißzustand
- 1^h 575°C
- ▼ 4^h 575°C
- 16^h 575°C
- ▲ kaltverformt + 16^h 575°C

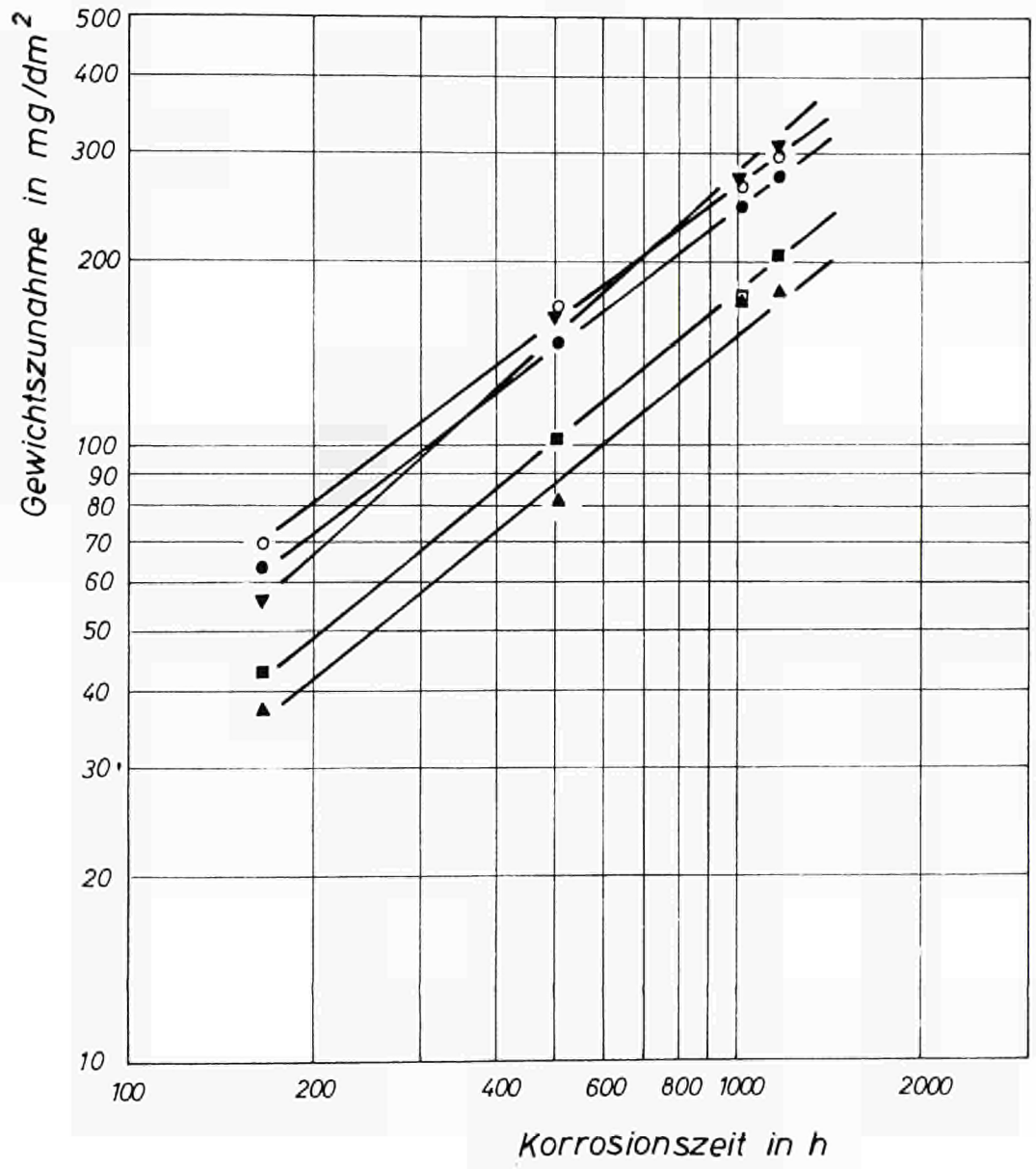


Abb. 23

Korrosion von Elektronenstrahlschweißproben aus ZrNb3Sn1 in Dampf von 400° C/200 atü.

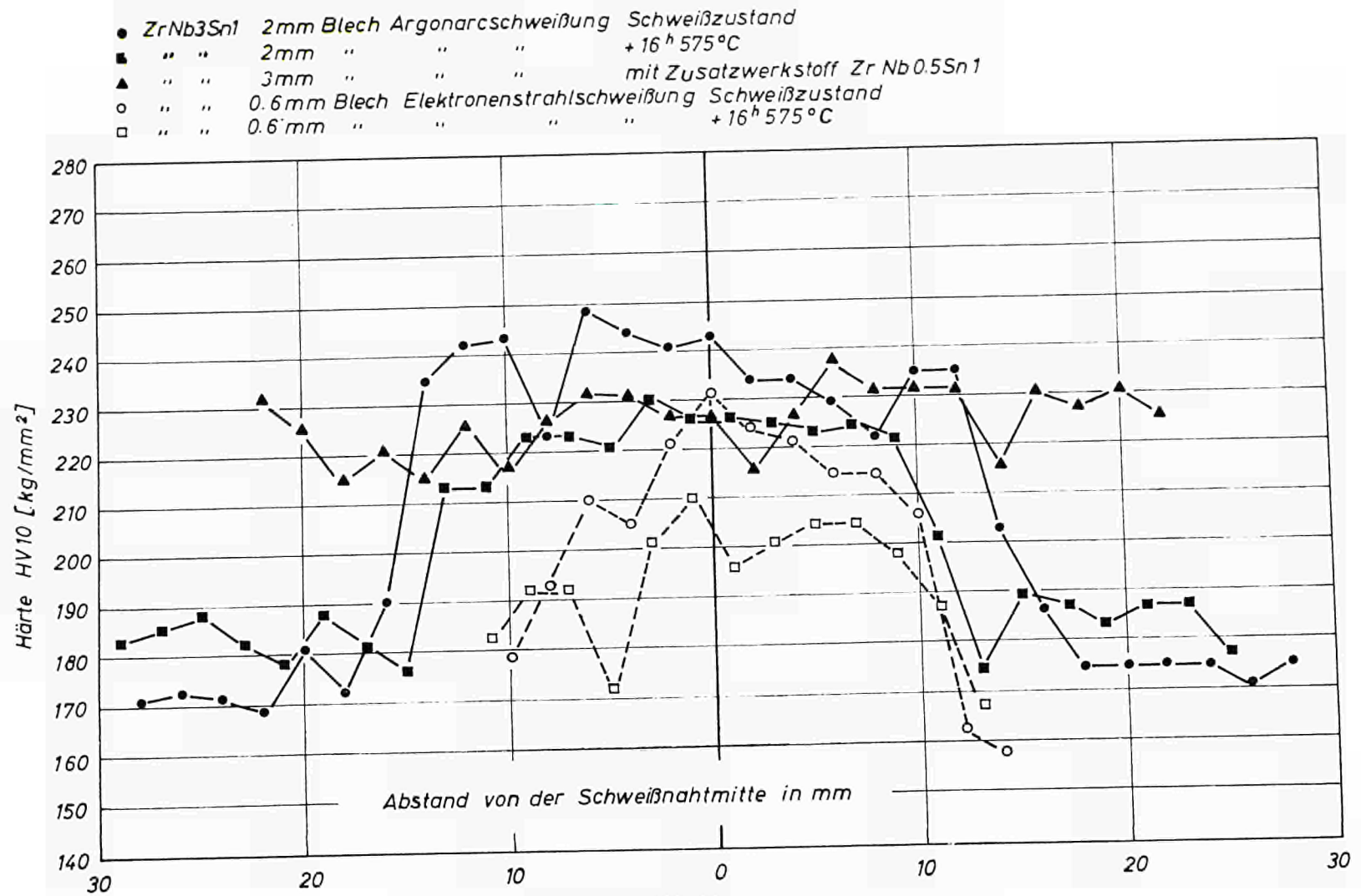


Abb. 24

H_{ärte} in Abhängigkeit vom Abstand von der Schweißnahtmitte.

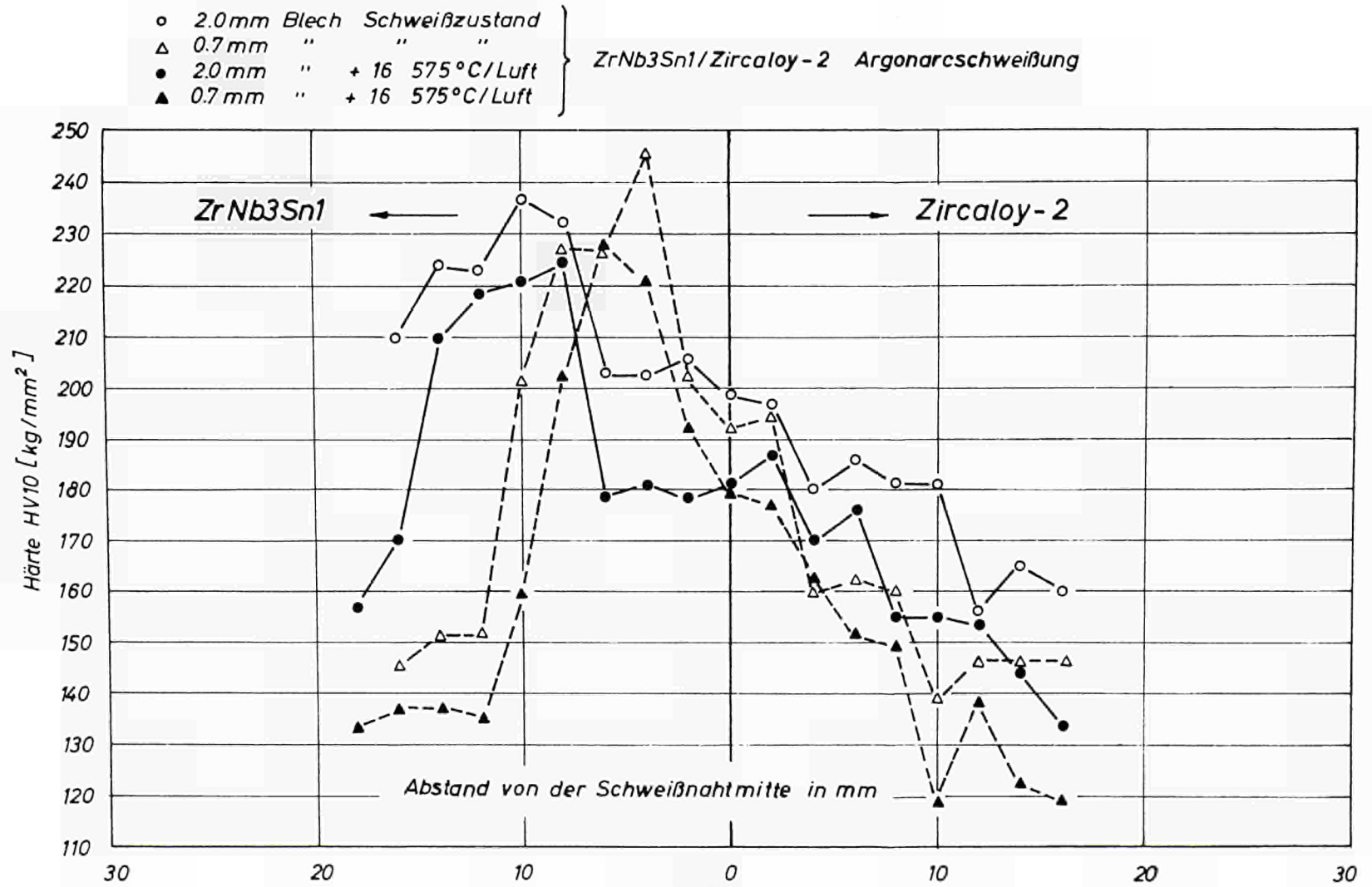


Abb. 25

Härte in Abhängigkeit vom Abstand von der Schweißnahtmitte.

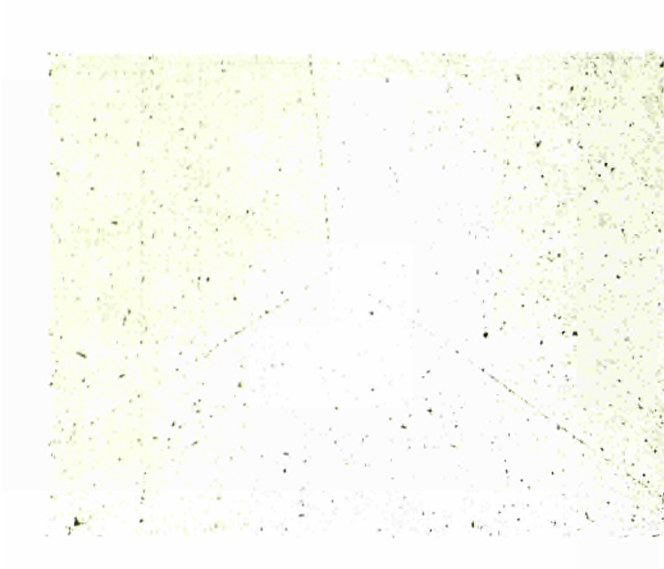


Abb. 26
ZrNb₃Sn₁
Schweißzustand

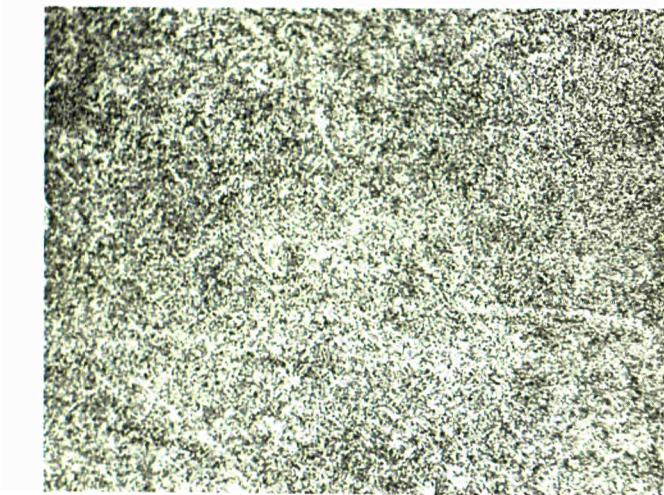


Abb. 27
ZrNb₃Sn₁
Schweißzone 16 h 575° C geglüht

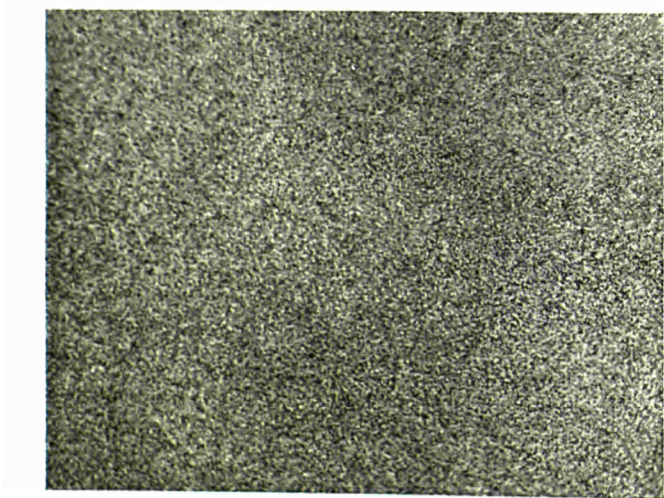


Abb. 28
ZrNb₃Sn₁
Ausgangsmaterial
16 h 575° C geglüht

2. T E I L

UBER DEN EINFLUSS VON WASSERSTOFF AUF DIE KONSTITUTION UND DIE MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN VON NIOB- UND ZINNHALTIGEN ZIRKONIUM-LEGIERUNGEN

EINLEITUNG

Zirkonium-Legierungen haben als Hüllmaterial in Druckwasser und Dampf zunehmende Anwendung gefunden. Bei der Korrosion von Zirkonium-Legierungen in Druckwasser und Dampf wird neben der Oxydation als weitere unerwünschte Korrosionserscheinung Wasserstoff aufgenommen. Das Ausmaß der Wasserstoffaufnahme hängt von der Temperatur des Druckwassers bzw. Dampfes ab und kann darüber hinaus durch die Legierungszusammensetzung und die Wärmebehandlung beeinflusst werden. In den letzten Jahren sind vor allem niobhaltige Zirkonium-Legierungen, die teilweise auch Zinn enthielten, untersucht worden [1-6, 8, 17]. Im Vergleich zur Standardlegierung Zircaloy-2 wiesen diese Legierungen eine höhere Warmfestigkeit und bei gleicher Oxydationsbeständigkeit eine geringere Wasserstoffaufnahme auf. Da jedoch auch bei diesen Werkstoffen eine Wasserstoffaufnahme nicht völlig zu vermeiden ist, war es notwendig, den Einfluß des Wasserstoffs auf die Konstitution und auf die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen. Die hierbei interessanten Wasserstoffgehalte liegen unterhalb 2000 ppm (2,0 Gew.-%) Wasserstoff, da bereits bei einem Gehalt von 1200 ppm das Material völlig spröde ist [17].

1. VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Als Ausgangsmaterial für die Versuche diente Zirkonium-Schwamm, reactor grade. (Zusammensetzung s. Tabelle 1), der mit Rein-Niob und Rein-Zinn unter Argon oder im Vakuum $< 10^{-4}$ torr zu Schmelzknöpfen und Gußblöcken legiert wurde. Die Niob- und Zinnzusätze lagen in dem für Brennelement-Hüllmaterial interessanten Bereich bis zu 5 % Niob und 1 % Zinn. Die Gußblöcke wurden durch Strangpressen, Warm- und Kaltwalzen zu Rundstäben für Zeitstand- und Zugversuche und zu Flachproben für metallographische Untersuchungen verarbeitet. Der Wasserstoffgehalt wurde durch Diffusion eingebracht. Aufgrund der hohen Affinität des Zirkoniums zum Wasserstoff und der leichten Diffusion des Wasserstoffs in Zirkonium lassen sich durch Glühen der Proben in einer Wasserstoffatmosphäre bei Temperaturen oberhalb 600°C sehr leicht definierte

TABELLE 1

Analysen des Ausgangsmaterials

a) *Zr-Schwamm*

Verunreinigungen

Element	Gehalt in ppm	Element	Gehalt in ppm
Al	70	Mg	50
B	0,5	Mn	20
C	120	Mo	10
Cd	0,4	Ni	10
Ca	20	N	15
Cl	100	O	700
Co	10	P	75
Cr	70	Pb	6
Cu	10	Na	25
Fe	130	Si	7
H	30	Ti	15
Hf	200	V	10

b) *Niob (vakuumgesintert)*

Verunreinigungen

Element	Gehalt in ppm	Element	Gehalt in ppm	Element	Gehalt in ppm
Al	20	Hf	80	Si	100
B	1	Hg	20	Sn	20
C	30	Mn	20	Ta	300
Cd	5	Mo	20	Ti	150
Co	20	N	144	V	20
Cr	20	Ni	20	W	150
Cu	40	O	60	Zn	20
Fe	100	Pb	20	Zr	500

c) *Zinn, Reinheit 99,99*

Wasserstoffgehalte und eine gleichmäßige Verteilung des Wasserstoffs erreichen. Hierbei wurde in einer Glasapparatur mit bekanntem Volumen bei 750°C ein bestimmter Wasserstoffdruck durch thermische Zersetzung von Titanhydrid eingestellt und die Wasserstoffaufnahme der Proben anhand der Druckabnahme in der Apparatur sowie durch Kontrolle der Gewichtszunahme und durch analytische Bestimmung des Wasserstoffgehaltes verfolgt. Es wurden Wasserstoffgehalte bis zu 2500 ppm untersucht, was bei reinem Zirkonium etwa 19 At.-% entspricht. Für die Wärmebehandlung mußten die Proben einzeln unter Argon in Vycor-Quarzröhrchen eingeschmolzen werden, um eine Oxydation und eine gegenseitige Beeinflussung der Wasserstoffgehalte bei der Glühung zu vermeiden.

2. EINFLUSS VON WASSERSTOFF AUF DIE KONSTITUTION VON ZIRKONIUM-NIOB-LEGIERUNGEN

Die zirkoniumreichen Teile der Randsysteme Zirkonium-Niob [7] und Zirkonium-Wasserstoff [18, 19] sind in den Abb. 1 und 2 wiedergegeben. Aus diesen Abbildungen geht hervor, daß sowohl Niob wie Wasserstoff die α/β -Umwandlungstemperatur herabsetzen und das Temperaturintervall, in dem die Umwandlung abläuft, vergrößern. Während es jedoch möglich ist, in ZrNb-Legierungen ab 10 % Niob die β_{Zr} -Phase durch Abschrecken stabil zu halten, ist dies auch bei den wasserstoffreichen ZrH-Legierungen nicht der Fall sondern es tritt der Zerfall der β -Phase in α -Zirkonium und das tetragonale Hydrid δ ein. Die Löslichkeit des Niobs in α -Zirkonium beträgt etwa 1 % (*), die Löslichkeit für Wasserstoff etwa 6 At.-% (0,07 Gew.-%). Für die mikroskopische Untersuchung der Konstitution der Zirkonumecke im System ZrNbH wurden Proben der Legierungen mit je 1; 2 und 3 % Niob mit jeweils etwa 500, 1000 und 2000 ppm Wasserstoff beladen und zur Einstellung des Gleichgewichtes bei Temperaturen zwischen 540 und 900°C geglüht. Die Glühzeiten betragen dabei je nach Temperatur 24-100 Stunden.

Die metallographische Untersuchung erfolgte nach Abschrecken von der Glüh-temperatur in Wasser. Aus den Ergebnissen der metallographischen Untersuchung und den binären Randsystemen Zirkonium-Niob und Zirkonium-Wasserstoff wurden isotherme Schnitte für die Zirkonumecke des Dreistoffsystems ZrNbH gezeichnet. Abb. 3-6 geben diese Schnitte für 900, 700 und 590 und 540°C wieder. Die Legierungsgehalte sind zur besseren Übersicht in Atomprozenten wiedergegeben. Bei 900°C liegen die untersuchten Zusammensetzungen fast alle im homogenen β_{Zr} -Gebiet (Abb. 3). Die Gefügaufnahme der wasserstofffreien Proben bestätigt den früheren Befund [7], daß der Sauerstoffgehalt von etwa 800 ppm, wie er in Zr-Schwamm-erschmolzenen Legierungen gelöst vorliegt, die Umwandlungstemperatur des reinen Zirkoniums erhöht und zu einem Temperaturbereich erweitert, so daß auch bei 900°C noch Anteile der α -Zr-Phase vorhanden sind.

Nach Abschrecken von 900°C besitzen sowohl die niobfreien, wie die niobhaltigen Legierungen Abschreckgefüge, die eine erhöhte Härte aufweisen. In Abb. 7 ist als Beispiel das Gefüge der Legierung mit 1 At.-% Niob, 7,7 At.-% Wasserstoff wiedergegeben. Die hier im untersuchten Bereich auftretende nadelig-martensitische Gefügebildung wird sowohl durch einen steigenden Niobgehalt, als auch durch einen ansteigenden Wasserstoffgehalt begünstigt.

(*) Im Falle der ZrNb-Legierungen ist der Unterschied zwischen At.-% und Gew.-% bei Nb-Gehalten bis 3 % vernachlässigbar.

Eine Senkung der Glühtemperatur auf 700°C (Abb. 4) vergrößert das $\alpha + \beta_{Zr}$ -Feld und verkleinert das β -Feld. Zusätzlich tritt ein homogenes α -Feld auf. Das Gefüge der im $\alpha + \beta_{Zr}$ -Gebiet geglühten Proben besteht aus der im Gefügebild hell erscheinenden α -Phase und der dunklen, zerfallenen β_{Zr} -Phase neben der durch Überschreiten der Löslichkeit für Wasserstoff in α_{Zr} beim Abkühlen entstandenen Hydridausscheidung (Abb. 8). Die Anteile der β_{Zr} -Phase werden mit zunehmendem Wasserstoffgehalt grobkörniger, während ein ansteigender Niobgehalt eine nadelige Form des Umwandlungsgefüges begünstigt.

Bei 590°C, dicht oberhalb der eutektoiden Temperatur im System Zirkonium-Wasserstoff liegen die wasserstofffreien Legierungen im $\alpha + \beta_{Nb}$ -Gebiet (Abb. 5). Ein Wasserstoffzusatz begünstigt auch bei dieser Temperatur die Bildung der β_{Zr} -Phase, die je nach Niobgehalt mindestens 3-7 At.-% Wasserstoff enthält (Abb. 9). Der β_{Zr} -Anteil liegt nach Abschrecken von 590°C in martensitischer Form vor. Bei den im homogenen α -Gebiet geglühten Wasserstoff-haltigen Proben werden beim Abschrecken infolge der abnehmenden Löslichkeit für Wasserstoff Hydride ausgeschieden (Abb. 10). Diese Ausscheidungen unterschieden sich durch die charakteristische nadelige Form von dem Gefüge der Proben, bei denen die β_{Zr} -Phase im Gleichgewicht war (vgl. Abb. 9). Wahrscheinlich tritt die nadelige Form bei den Proben, die β_{Zr} im Gleichgewicht enthalten nicht auf, weil sich das Hydrid aus dem α_{Zr} -Mischkristall an das Hydrid aus der zerfallenden β_{Zr} -Phase ankrystallisiert.

Unterhalb der eutektoiden Temperatur im System Zirkonium-Wasserstoff treten zusätzlich Hydride auf. Abb. 6 gibt den isothermen Schnitt bei 540°C, dicht unterhalb der eutektoiden Temperatur wieder. Die Hydridphase tritt in den niobfreien und den Proben mit 1 % Niob ab 6-7 At.-% Wasserstoff auf, sie wird jedoch ab 2 % Niob in dem untersuchten Bereich nicht mehr beobachtet, sondern es sind auch bei dieser tiefen Temperatur noch Anteile der β_{Zr} -Phase im Gleichgewicht, was zu einem ausgedehnten $\alpha + \beta_{Zr}$ -Feld führt. Diese durch Wasserstoff stabilisierte β_{Zr} -Phase ist ab 3,5 At.-% Wasserstoff vorhanden. Da niobhaltige Zirkonium-Legierungen zur Erreichung des günstigsten Korrosionsverhaltens in Wasser und Dampf im Temperaturbereich von 570-590°C geglüht werden, ist dieses Ergebnis von großer Wichtigkeit. Es heißt, daß ab 3 At.-% Wasserstoff (0,03 Gew.-%) mit dem Auftreten der für das Korrosionsverhalten ungünstigen β_{Zr} -Phase zu rechnen ist, während bei geringeren Wasserstoffgehalten das gewünschte aus $\alpha + \beta_{Nb}$ bestehende Gefüge eingestellt wird. Unterhalb 540°C war die Ausbildung der Gleichgewichtsgefüge zu schwierig, da die Proben nicht mehr rekristallisierten, so daß über die wichtige Frage der Löslichkeit von Wasserstoff in diesem Temperaturbereich keine Angaben gemacht werden konnten. Aus den weiter unten beschriebenen Kerbschlagversuchen konnte eine höhere Wasserstofflöslichkeit in niobhaltigen Legierungen gegenüber niobfreien Legierungen, wie sie an anderer Stelle vermutet wurde [14], bestätigt werden.

3. EINFLUSS EINES ZINNGEHALTES UND DER ABKÜHLUNGSGESCHWINDIGKEIT

In einer weiteren Versuchsreihe wurde parallel zu den Versuchen an Zr-Nb-Legierungen geprüft, ob ein Zinnzusatz von 1 % der Legierung ZrNb₃, wie er zur Steigerung der Festigkeit vorgeschlagen wird [6], wesentliche Veränderungen der Gefügestände zur Folge hat. Diese Versuche haben ergeben, daß die Legierung ZrNb₃Sn₁ sich sehr ähnlich wie die Legierung ZrNb₃ verhält. Dies ist verständlich, da ein Zusatz von 1 % Zinn, wie

in einer anderen Untersuchung festgestellt wurde, nicht zur Bildung einer neuen Phase führt, sondern in gelöster Form vorliegt [20] (s. auch Teil 4).

Einen erheblichen Einfluß übt jedoch die Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Hydridausscheidung aus. In den Abb. 11-14 sind jeweils Proben der Legierung ZrNb₃Sn₁ mit etwa 500 ppm (6 At.-%) Wasserstoff von 900 und 700°C einmal schroff abgeschreckt worden, zum anderen Mal sehr langsam im Ofen abgekühlt. Es zeigt sich, daß stets die schroff abgekühlten Proben Hydridausscheidungen aufwiesen (Abb. 11 u. 13), während diese bei den langsam abgekühlten Proben (Abb. 12 und 14) fehlten.

Bei 700°C liegen wie Abb. 4 zeigt α_{Zr} - und β_{Zr} -Mischkristalle vor. Der Wasserstoff ist zum größten Teil im β_{Zr} -Anteil gelöst. Beim schroffen Abkühlen bleibt die β -Phase erhalten, doch geht die Löslichkeit für Wasserstoff mit fallender Temperatur zurück, so daß der Wasserstoff ausgeschieden wird. Beilangsamere Abkühlung entsteht die β_{Nb} -Phase, die bei tieferer Temperatur einen der größten Anteile an Wasserstoff lösen kann, außerdem durchläuft die α_{Zr} -Phase langsam den Bereich der größten Löslichkeit bei 550°C, so daß der Wasserstoff in diesen Phasen gelöst bleibt oder an den Phasengrenzen als sehr feine Ausscheidung nicht sichtbar ist. Ähnlich dürften die Verhältnisse bei der Abkühlung von 900°C sein, wo nach dem Abschrecken ein Umwandlungsgefüge auftritt. Auch in diesem Fall kommt es beim schroffen Abschrecken zur Ausbildung deutlich sichtbarer, grober Hydridnadeln, während die langsame Abkühlung eine weitgehende Lösung im α_{Zr} und der β_{Nb} -Phase ermöglicht und eine Ausscheidung nicht so deutlich sichtbar wird. Dementsprechend wird eine grobnadelige Hydridausscheidung nach Glühungen bei 590°C, wo die α -Phase eine höhere Wasserstofflöslichkeit besitzt und gemäß Abb. 5 bereits Anteile der β_{Nb} -Phase im Gleichgewicht vorliegen, bei allen Abkühlungsgeschwindigkeiten nicht beobachtet.

4. MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN WASSERSTOFFHALTIGER ZrNb- UND ZrNb₃SN-LEGIERUNGEN

Entsprechend der sehr starken Wirkung des Wasserstoffs auf die Gefügeausbildung der ZrNb- und ZrNb₃Sn-Legierungen besteht auch ein erheblicher Einfluß des Wasserstoffs auf die mechanischen Eigenschaften dieser Legierungen. Das Ergebnis der Härtemessungen der von den verschiedenen Temperaturen abgeschreckten Proben in Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt ist in Abb. 15 für Rein-Zirkonium und die Legierungen ZrNb₁, ZrNb₃ mit ZrNb₃Sn₁ wiedergegeben. Die Legierungen weisen bei allen untersuchten Glühtemperaturen einen Anstieg der Härte mit zunehmendem Wasserstoffgehalt bis zu einem Höchstwert auf, um dann konstant zu bleiben oder wieder abzufallen. Während dieser Härtehöchstwert bei den niedrigeren Glühtemperaturen erst bei den höchsten untersuchten Wasserstoffgehalten erreicht wird, ist dies bei den höheren Glühtemperaturen von allem bei hohen Niobgehalten schon bei geringeren Wasserstoffgehalten der Fall. Der Maximalwert der Härte dürfte dort zu finden sein, wo die Konzentration der bei der Glüh Temperatur im Gleichgewicht vorliegenden β_{Zr} -Mischkristalle beim Abschrecken zu dem höchsten Anteil der ω -Phase führt.

Zur Untersuchung des Einflusses von Wasserstoff auf die Kenngrößen des Zugversuchs und auf das Zeitstandverhalten der Legierungen ZrNb₂, ZrNb₃Sn₁ und Zircaloy-2 wurden stranggepreßte Stangen um 25 % kaltgehämmert, bei 575°C mit verschiedenen Wasserstoffgehalten beladen und bei der gleichen Temperatur endgeglüht (bei dieser Glühbehandlung besaßen die niobhaltigen Zr-Legierungen das beste Korrosionsverhalten in Wasser und Dampf).

TABELLE 2

Mechanische Eigenschaften wasserstoffbeladener Proben bei Raumtemperatur und 350°C

Glühbehandlung 16 h 575°C

Legierung	Wasserstoff- gehalt (ppm)	Prüftemp. °C	Dehngrenzen (kg/mm ²)				Zugfestigkeit σ_R (kg/mm ²)	Dehnung δ_{10} (%)	Einschnürung ψ (%)
			$\sigma_{0,02}$	$\sigma_{0,05}$	$\sigma_{0,1}$	$\sigma_{0,2}$			
Zircaloy-2	—	20	16,4	19,8	23,2	26,2	41,0	30	57
"	506	20	19,0	22,8	26,0	29,0	46,8	15	39
"	1 030	20	17,6	21,6	25,8	—	42,0	11	14
ZrNb2	—	20	33,0	35,8	38,8	41,6	51,1	24	69
"	529	20	25,6	30,0	35,0	40,0	55,2	13	52
"	1 200	20	25,6	32,7	38,8	44,6	72,6	13	46
ZrNb3Sn1	—	20	30,0	41,0	44,0	47,2	57,3	26	74
"	518	20	25,8	35,8	40,8	46,0	66,8	11	48
"	1 020	20	29,0	38,4	47,0	51,9	71,9	8	45
Zircaloy-2	—	350	5,7	8,0	9,0	10,0	19,7	43	79
"	520	350	9,3	11,6	13,2	14,8	21,4	30	78
"	1 070	350	8,2	10,7	12,9	15,0	23,0	28	76
ZrNb2	—	350	22,0	25,1	26,9	28,8	34,1	22	80
"	491	350	17,0	21,4	24,5	27,2	36,2	18	77
"	1 150	350	16,0	21,2	25,3	30,4	42,4	13	74
ZrNb3Sn1	0	350	28,4	30,0	31,5	33,1	39,0	23	82
"	518	350	21,5	26,5	31,0	34,3	44,0	14	75
"	1 020	350	21	27,7	33,6	40,3	58,8	14	65

Die Wirkung des Wasserstoffs auf die Kenngrößen des Zugversuchs wurde bei Raumtemperatur und 350°C, die Wirkung auf das Zeitstandverhalten nur bei 350°C geprüft. Das Ergebnis der Zugversuche geht aus Tabelle 2 hervor. Bei Zircaloy-2 hat der Wasserstoff bei Raumtemperatur praktisch keinen Einfluß auf die Festigkeit und die Dehngrenzen, jedoch werden Dehnung und Einschnürung um mehr als die Hälfte herabgesetzt. Bei gleichem Rückgang der Dehnung ist die Abnahme der Einschnürungswerte der niobhaltigen Legierungen ZrNb2 und ZrNb3Sn1 geringer als bei Zircaloy-2. Die Dehngrenzen der Legierungen ZrNb2 und ZrNb3Sn1 $\sigma_{0,02}$ bis $\sigma_{0,1}$ werden durch Wasserstoffzusatz erniedrigt, wobei dieser Effekt bei der Legierung ZrNb3Sn1 schwächer zum Ausdruck kommt. Wird eine größere Verformung bei der Bestimmung der Dehngrenze aufgebracht (z.B. $\sigma_{0,2}$), so tritt eine Umkehrung ein, so daß dann der Wasserstoffgehalt zu einer Erhöhung der Dehngrenzen führt. Die Zugfestigkeit für beide Legierungen wird durch den Wasserstoffgehalt erheblich erhöht. Bei 350°C kommt der Einfluß des Wasserstoffs auf die Dehngrenzen noch deutlicher zur Geltung, nur werden die Dehngrenzen und die Festigkeit von Zircaloy-2 leicht erhöht, während bei Raumtemperatur kaum ein Einfluß vorhanden war. Der Rückgang von Dehnung und Einschnürung ist bei allen Legierungen geringer als bei Raumtemperatur. Das unterschiedliche Verhalten besonders der niobhaltigen Legierungen bei Dehngrenzen mit kleinen und größeren Dehnungen bei verschiedenen Wasserstoffgehalten wird deutlicher, wenn man die „wahren Spannungsverformungskuren“ für die einzelnen Legierungen aufnimmt. In diesem Fall wird die zum Fließen notwendige Kraft auf den im jeweiligen Augenblick vorhandenen Querschnitt bezogen. Die „wahren Spannungsverformungskurven“ für die drei untersuchten Legierungen für Raumtemperatur und 350°C sind in den Abb. 16 und 17 wiedergegeben. Die zum Fließen notwendige Spannung wird bei sehr kleinen Dehnungen (z.B. 0,02 %) durch Wasserstoff im Falle des Zircaloy-2 erhöht, im Falle der Legierungen ZrNb2 und ZrNb3Sn1 verringert. Die Spannungsverformungskurven der niobhaltigen Legierungen sind jedoch steiler, d. h. die Verfestigung durch die Verformung dieses Werkstoffs ist größer, wenn Wasserstoff vorhanden ist, während ein Wasserstoffgehalt in den Zircaloy-2-Proben die Verfestigung bei Raumtemperatur und 350°C nur wenig beeinflusst. So ist die zum Fließen notwendige Spannung der Legierungen ZrNb2 und ZrNb3Sn1 schon bei einer Verformung von 0,2 bzw. 0,1 % höher, wenn 1000 ppm Wasserstoff vorhanden sind gegenüber den wasserstofffreien Proben. Dieser unterschiedliche Einfluß des Wasserstoffs auf die Verfestigung der drei Legierungen ist auch für die Deutung der weiter unten beschriebenen Zeitstandversuche von Wichtigkeit.

5. ZEITSTANDVERSUCHE

Geprüft wurden die Legierungen ZrNb2, ZrNb3Sn1 und Zircaloy-2 bei 350° unter Beanspruchungen, die in wasserstofffreien Proben etwa 0,1 - 0,5 % Dehnung nach 1000 Stunden ergeben [6]. Die Vorbehandlung der Proben war die gleiche wie bei den oben beschriebenen Kurzzeitversuchen. Die für die einzelnen Legierungen und Wasserstoffgehalte aufgenommenen Zeitdehnlagen sind in Abb. 18 wiedergegeben. Die Zeitdehnlagen der wasserstofffreien und wasserstoffhaltigen Proben aus Zircaloy-2 weisen bei der Beanspruchung von 6,0 kg/mm² nur geringe Unterschiede auf. Doch ist zu erkennen, daß durch Wasserstoff das Zeitstandverhalten bei 350°C verschlechtert wird, während bei der höheren Beanspruchung nur durch den geringsten Wasserstoffgehalt ein verstärktes Kriechen auftritt. Im Falle der Legierung ZrNb2 wird die Kriechdehnung bei beiden Beanspruchungen durch Zusatz von 1000 ppm Wasserstoff auf das doppelte erhöht. Die Kriech-

dehnung der Legierung ZrNb3Sn1 wird bei der wesentlich höheren Beanspruchung von 14 kg/mm², die im Falle der wasserstofffreien Probe zu 0,7 % Dehnung nach 5000 Stunden führt, durch Wasserstoff sehr stark herabgesetzt. Während bei der Beanspruchung von 12 kg/mm² nach kurzen Prüfzeiten eine Verstärkung des Kriechens durch Wasserstoff erreicht wird, überschneiden sich die Zeitdehnlinsen nach längeren Prüfzeiten und höheren Dehnungen, so daß nach langen Prüfzeiten wieder die wasserstoffhaltigen Proben eine geringere bleibende Dehnung aufweisen als die wasserstofffreien Proben.

Eine Deutung des Verhaltens der einzelnen Legierungen ist wieder anhand der in Abb. 16 und 17 wiedergegebenen Verfestigungskurven möglich. Im Falle des Zircaloy-2 ist der Effekt des Wasserstoffs nicht sehr deutlich erkennbar. Im Falle der Legierung ZrNb2 führt der Wasserstoffgehalt zu einer Verstärkung des Kriechens, da die Fließspannung bei kleinen Dehnungen herabgesetzt ist. Infolge der höheren Verfestigung bei Anwesenheit von Wasserstoff ist die Verstärkung des Kriechens durch Wasserstoff bei der höheren Beanspruchung schon etwas geringer, doch ist die Verformung noch zu gering, um eine Umkehrung des Effektes auf die Kriechdehnung zu erreichen. Bei der Legierung ZrNb3Sn1 tritt die Überschneidung der Spannungsverformungskurven mit und ohne Wasserstoff schon bei sehr kleinen Dehnungen ein (Abb. 17). So hat die höhere Beanspruchung eine erhebliche Herabsetzung der Kriechdehnung durch Wasserstoff zur Folge. Bei der kleineren Beanspruchung ist die Kriechdehnung der wasserstoffhaltigen Proben nach kurzen Prüfzeiten geringer, als die der Proben ohne Wasserstoff. Doch macht sich die höhere Verfestigung nach längeren Prüfzeiten und entsprechend höheren Dehnungen stärker bemerkbar, so daß dann die wasserstoffhaltigen Proben die kleinere Kriechdehnung besitzen.

6. PRÜFUNG DER KERBSCHLAGZÄHIGKEIT AN IZODPROBEN

Es ist bekannt, daß Wassergehalte von 50-500 ppm in Zircaloy-2 den Steilabfall der Kerbschlagzähigkeit zu höheren Temperaturen verschieben [21]. Wie aus Abb. 19 zu ersen ist, besteht auch bei den niobhaltigen Legierungen ZrNb2 und ZrNb3Sn1 ein deutlicher Einfluß des Wasserstoffs auf die Temperaturabhängigkeit der Kerbschlagzähigkeit, die hier mit Izodproben von 6 mm Durchmesser (4,1 mm \varnothing im Kerbgrund) bestimmt wurde. Bei den zum Vergleich mitgeprüften Zircaloy-2-Proben, verursachten Wasserstoffgehalte von 200 bzw. 500 ppm eine Verringerung der Kerbschlagzähigkeit bei Raumtemperatur. Der Steilabfall wird in Übereinstimmung mit den Literaturangaben durch 200 ppm Wasserstoff von 260°C zu einer Temperatur von 320°C bzw. bei 500 ppm auf über 400°C verschoben. Auch bei der binären Legierung ZrNb2 ist die Kerbschlagzähigkeit bei Raumtemperatur durch Wasserstoff wesentlich herabgesetzt, jedoch besitzt die Probe mit 200 ppm Wasserstoff bereits die Kerbschlagzähigkeit der wasserstofffreien Zircaloy-2-Proben. Beträgt der Wasserstoffgehalt 500 ppm, so wird der Steilabfall zu höheren Temperaturen verschoben, doch ist die Kerbschlagzähigkeit bei 500 ppm Wasserstoff ab 200°C immer noch höher als die der wasserstofffreien Zircaloy-2-Proben. Bei der Legierung ZrNb3Sn1 findet die Überschneidung der Kerbschlagwerte der wasserstofffreien und der wasserstoffhaltigen Proben bei etwa 300°C statt. Das sehr günstige Verhalten der ZrNb2-Proben wird von dieser Legierung nicht erreicht, doch liegen die Kerbschlagwerte und der Steilabfall merklich günstiger als bei Zircaloy-2.

Die Ursache des unterschiedlichen Verhaltens der einzelnen Legierungen ist darin zu sehen, daß der Wasserstoff bei höheren Temperaturen gelöst ist und infolgedessen keine

Versprödung hervorrufen kann, während er bei tieferen Temperaturen die Zähigkeit herabsetzt und als Hydrid ausgeschieden werden kann. Es wurde vermutet, daß die Wasserstofflöslichkeit in ZrNb-Legierungen höher ist als in Zircaloy-2 [14]. Aufgrund der in Abb. 19 dargestellten Ergebnisse kann angenommen werden, daß der Wasserstoff bei Zircaloy-2, welches hauptsächlich Zinn als Legierungsbestandteil enthält, erst bei höheren Temperaturen in Lösung geht als bei der binären ZrNb-Legierung ZrNb₂. Die Wasserstoffauflösung der ternären Legierung ZrNb₃Sn₁ findet bei Temperaturen statt, die in der Mitte zwischen den betreffenden Temperaturen der beiden anderen Legierungen liegt. Daher liegt die Temperaturabhängigkeit der Kerbschlagwerte der Legierung ZrNb₃Sn₁ zwischen denen der Legierungen Zircaloy-2 und ZrNb₂.

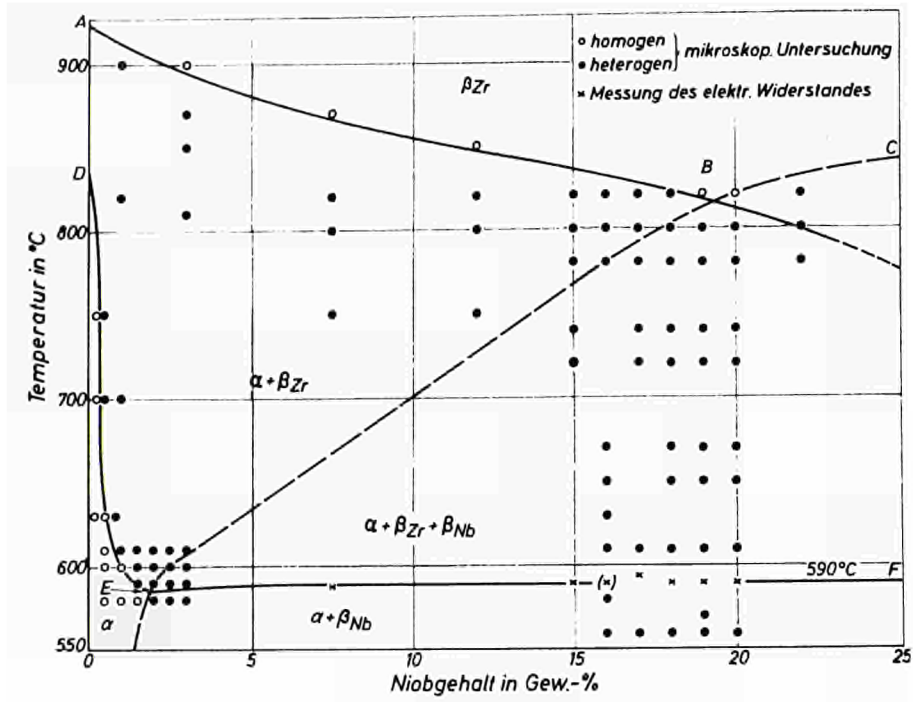


Abb. 1

Zustandsbild Zirkonium-Niob (Basis Schwammzirkonium) Met. Lab. 1961.

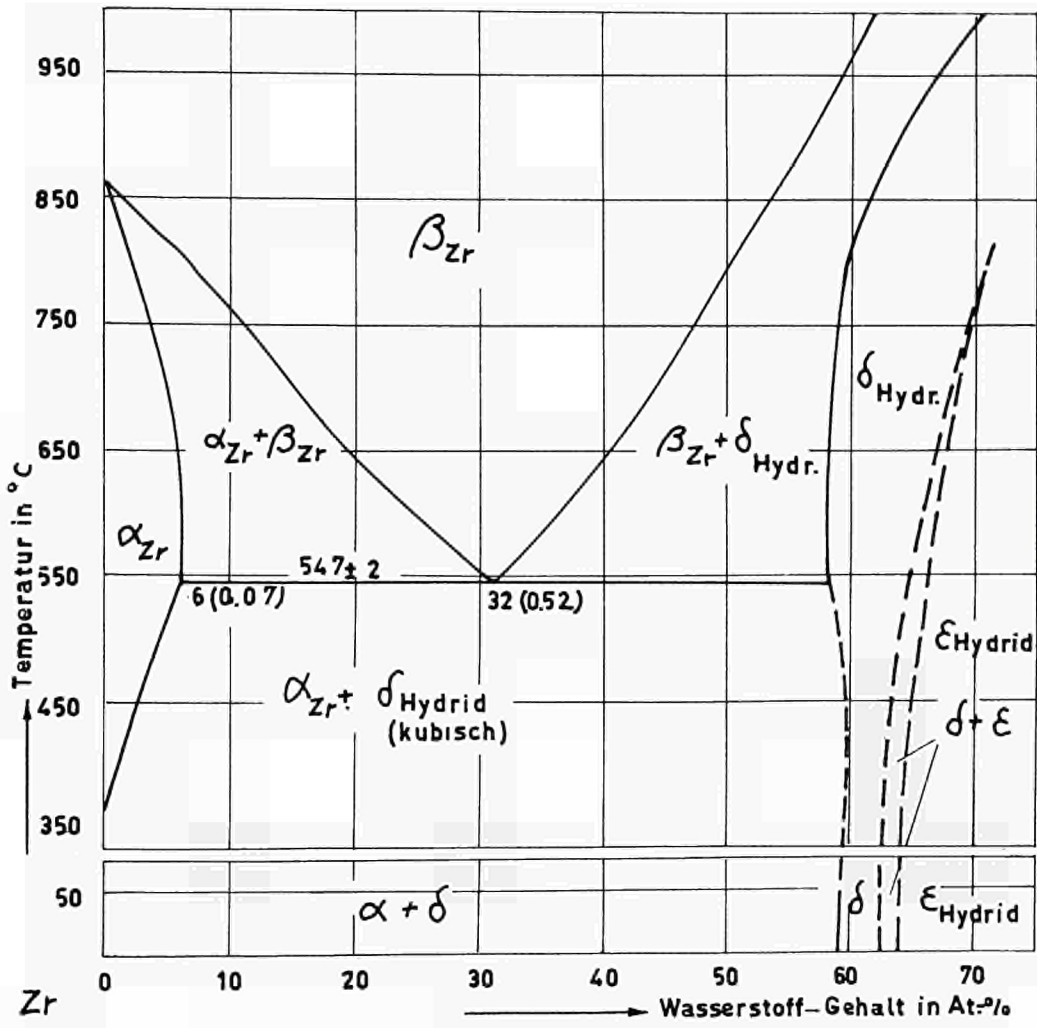
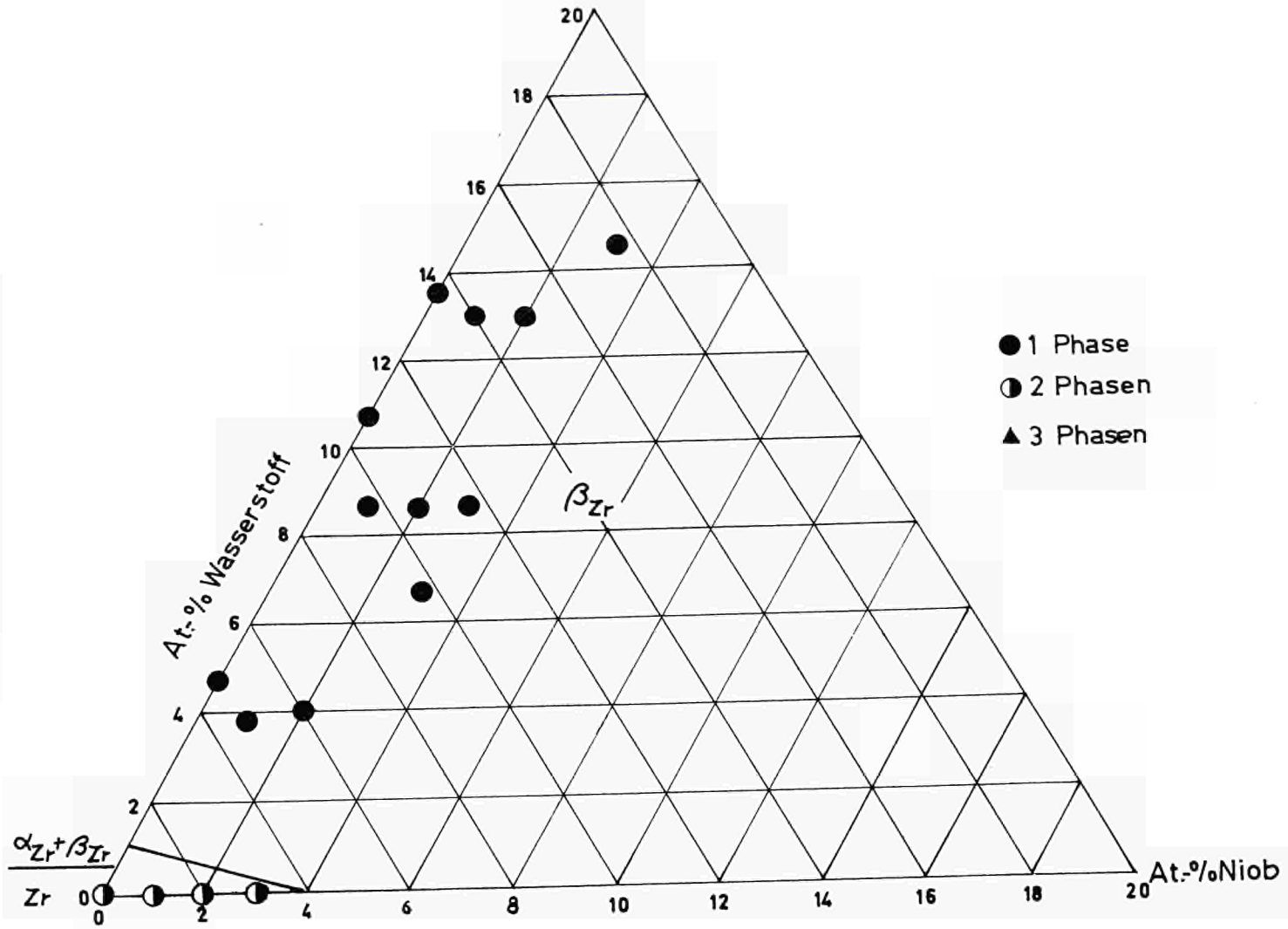


Abb. 2

Zustandsschaubild Zirkon-Wasserstoff.

Abh. 3
 Zirkonreiche des Dreistoffsystems Zr-Nb-H
 Isothermer Schnitt bei 900° C



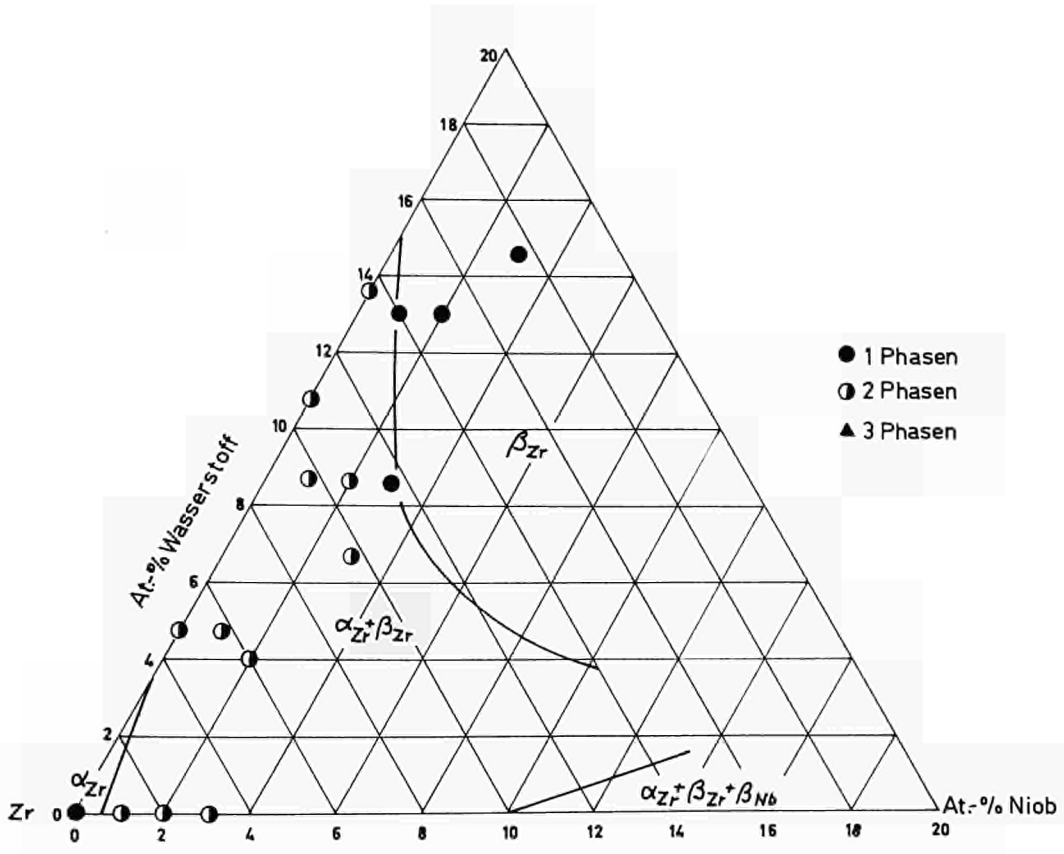


Abb. 4
 Zirkonumecke des Dreistoffsystems ZrNbH
 Isothermer Schnitt bei 700° C

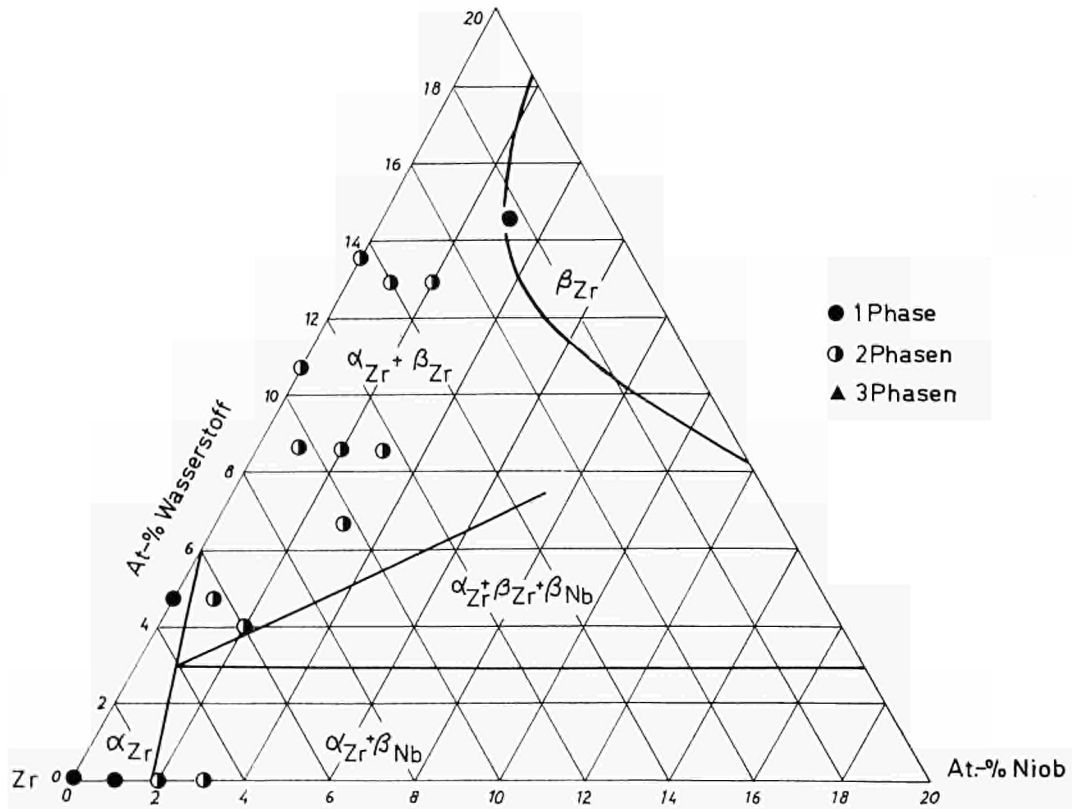
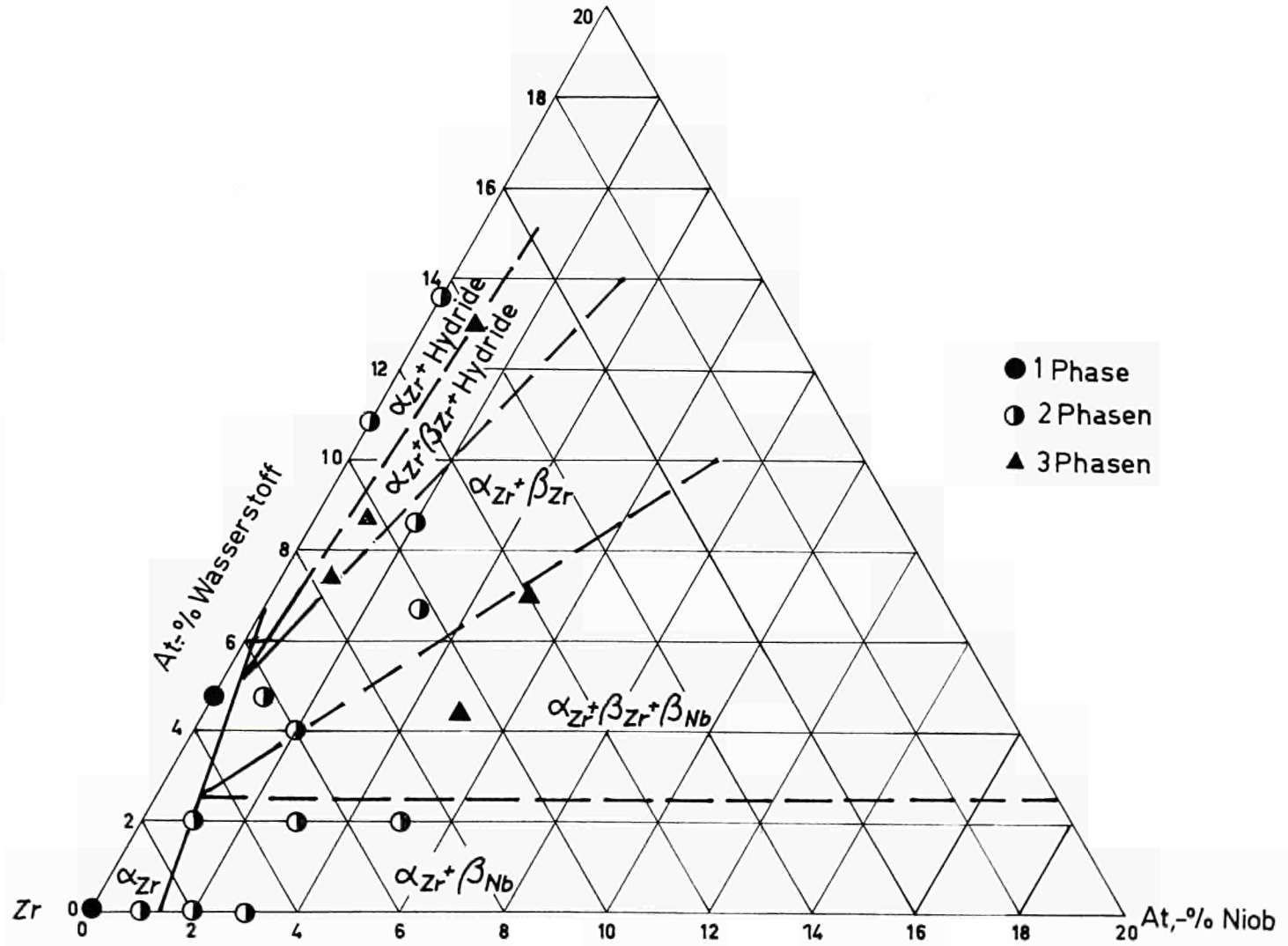


Abb. 5
 Zirkonumecke des Dreistoffsystems Zr NbH
 Isothermer Schnitt bei 590° C.

Zirkonnickel des Dreistoffsystems Zr-Nb-H
 Isothermer Schnitt bei 510° C

Abb. 6



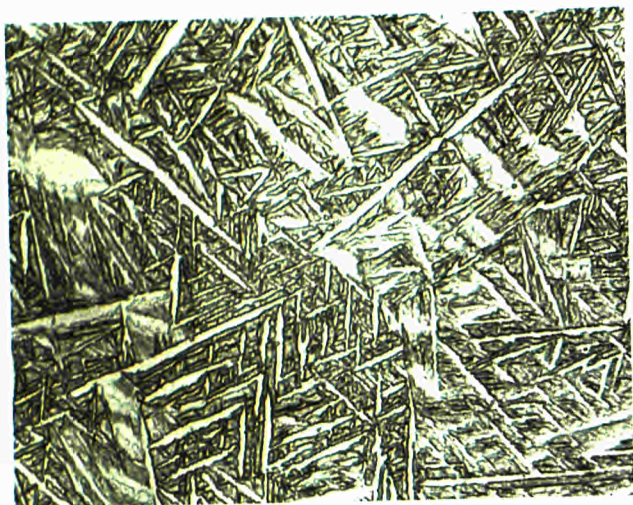


Abb. 7
ZrNb1
916 ppm H₂
(7,7 At. — %) 900° C/H₂O

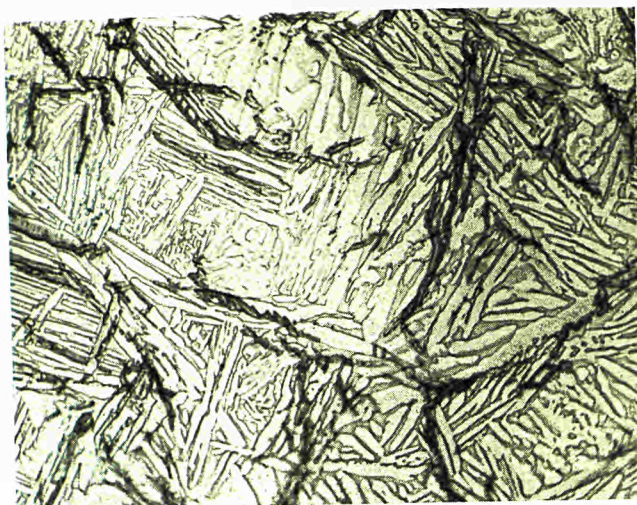


Abb. 8
ZrNb2
450 ppm H₂
(3,9 At. — %) 700° C/H₂O

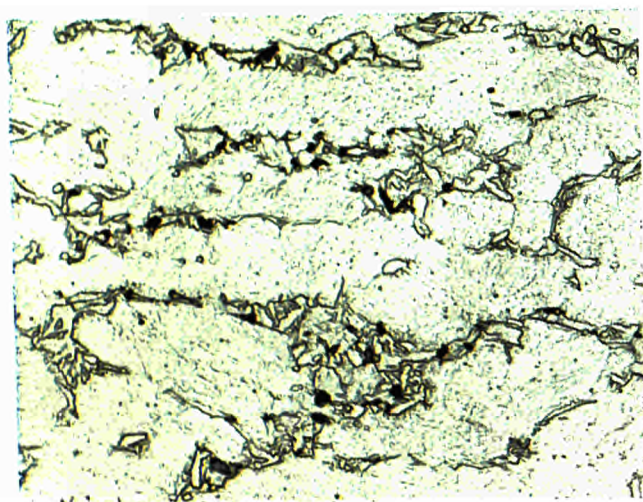


Abb. 9
Schwamm-Zr
1087 ppm H₂
(10,9 At. — %) 590° C/H₂O

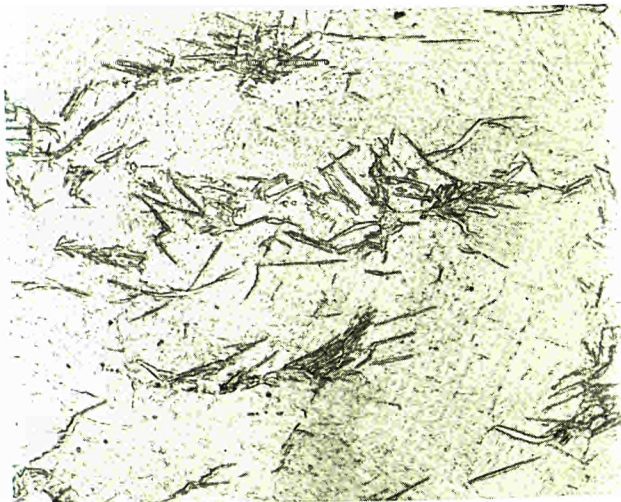


Abb. 10
Schwamm-Zr
543 ppm H₂
(4,7 At. — %) 590° C/H₂O



Abb. 11
532 ppm H₂
900° C/H₂O

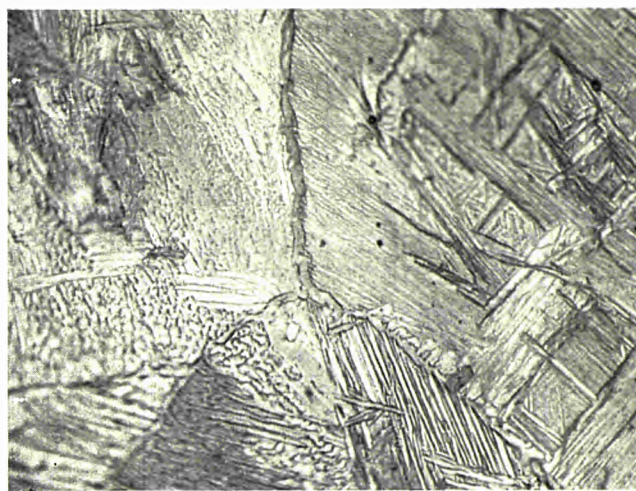


Abb. 12
532 ppm H₂
900° C/Ofen

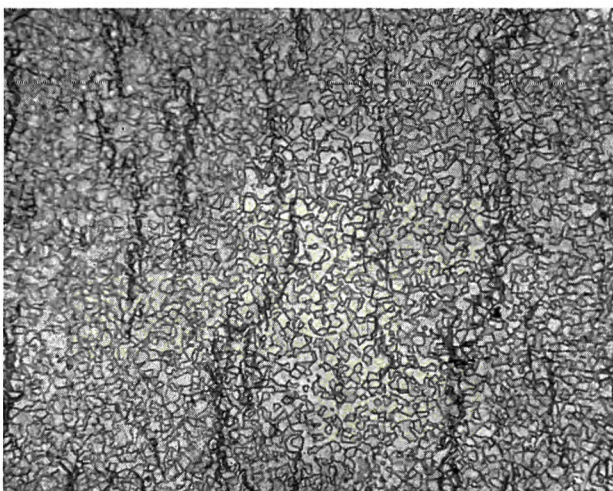


Abb. 13
532 ppm H₂
700° C/H₂O

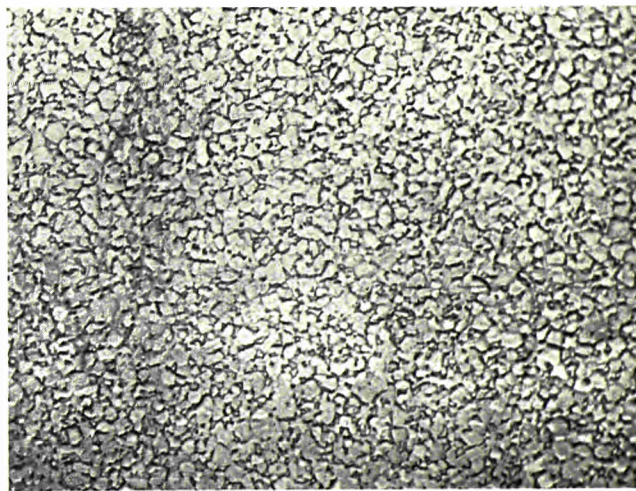


Abb. 14
549 ppm H₂
700° C/Ofen

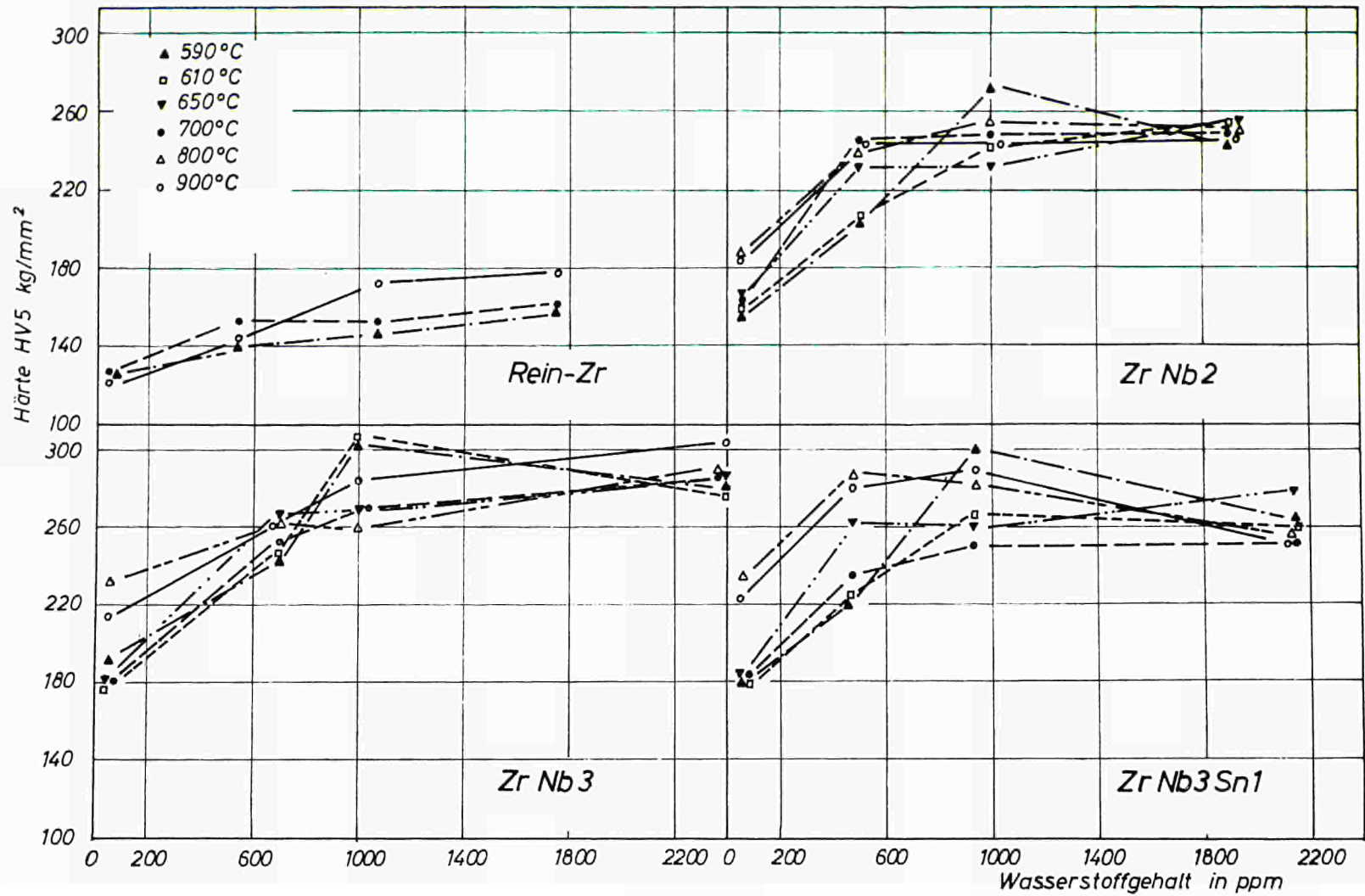


Abb. 15

Härte in Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt bei verschiedenen Abschrecktemperaturen.

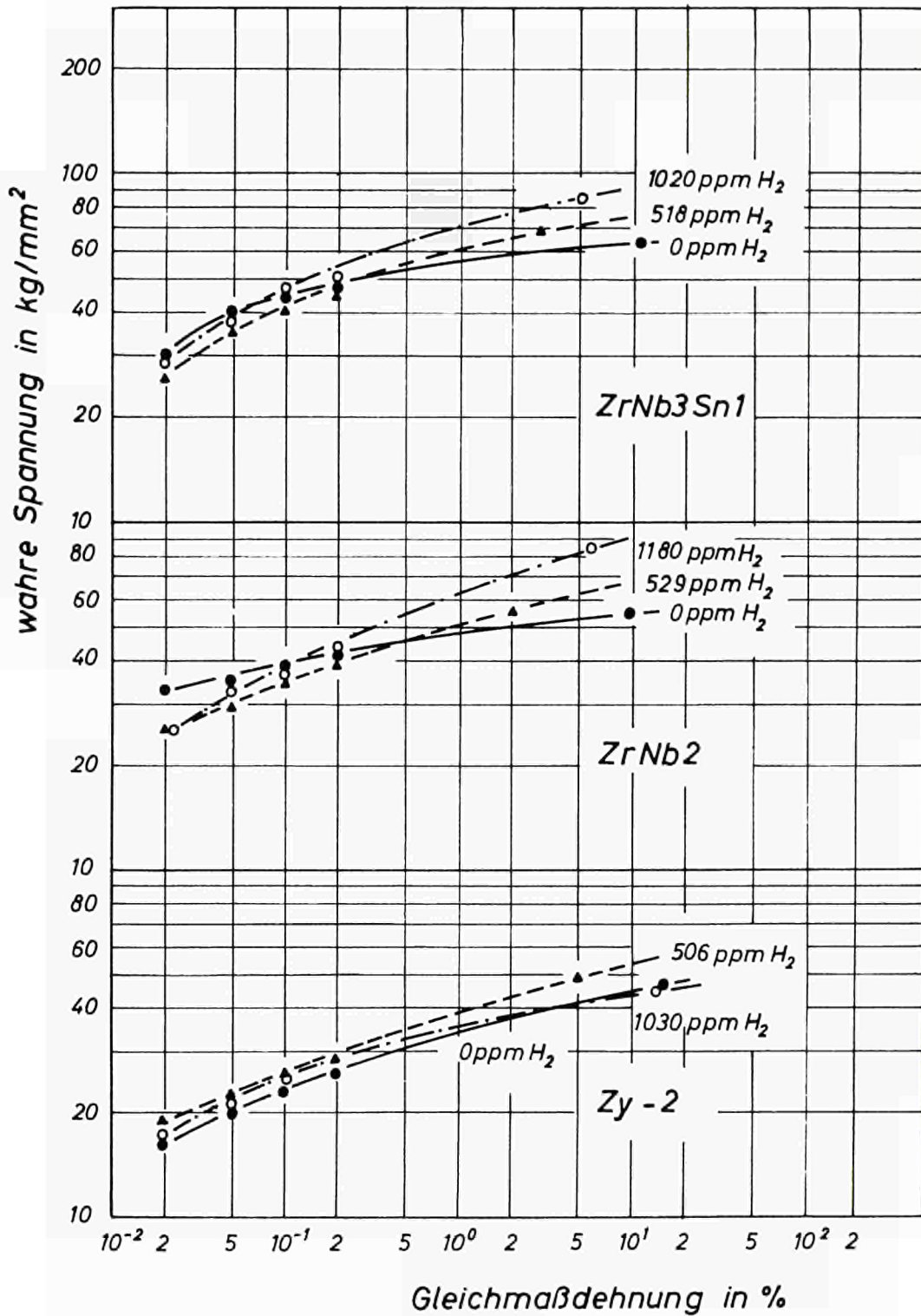


Abb. 16

Einfluß von Wasserstoff auf die Verfestigung von Zr-Legierungen bei Raumtemperatur.

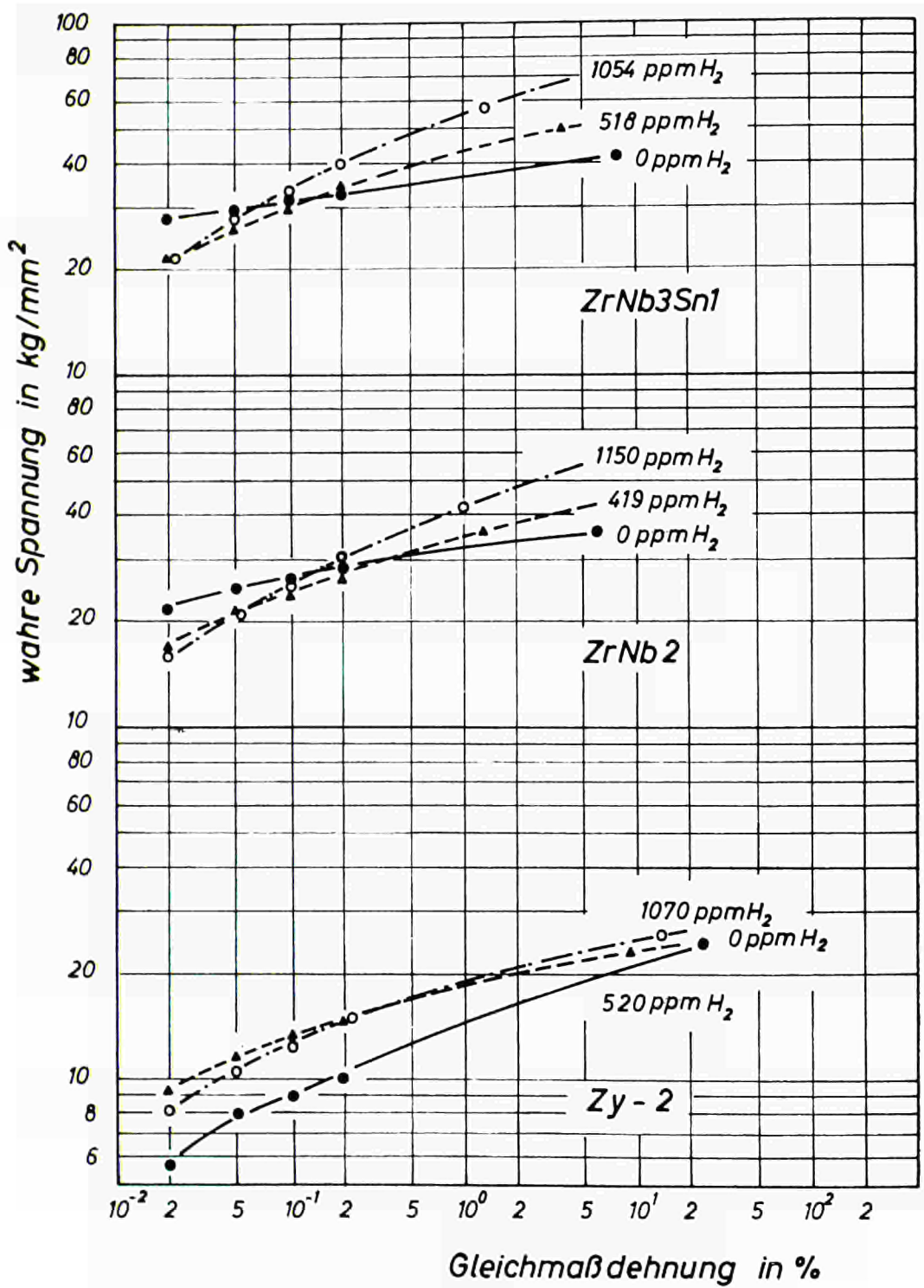
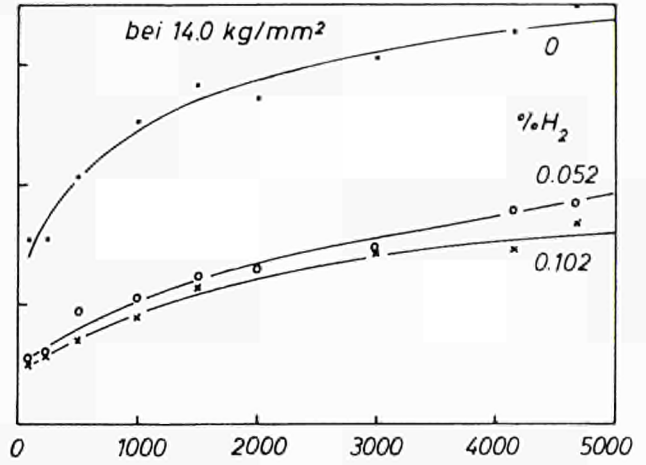
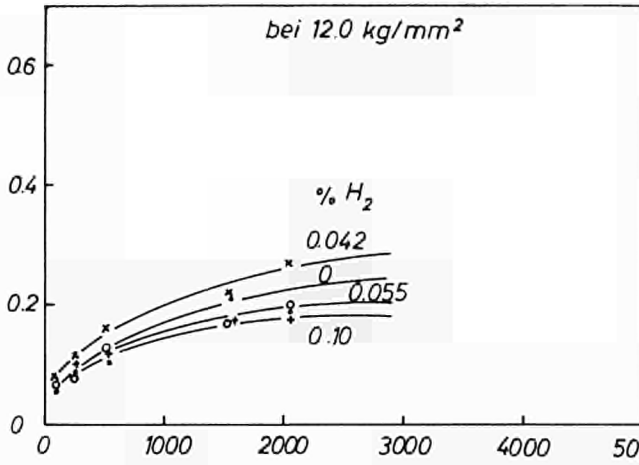


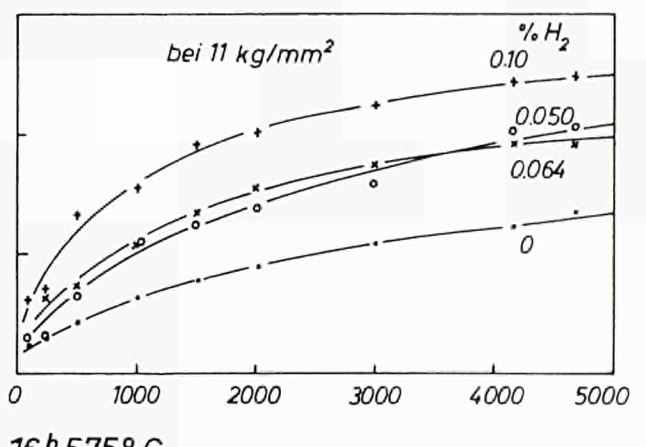
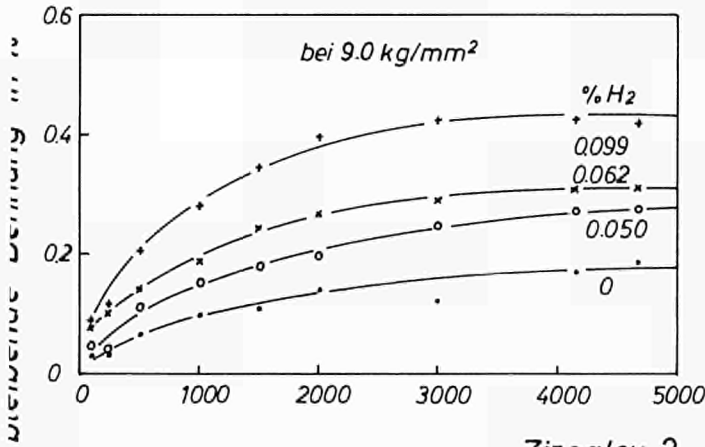
Abb. 17

Einfluß von Wasserstoff auf die Verfestigung von Zr-Legierungen bei 350° C.

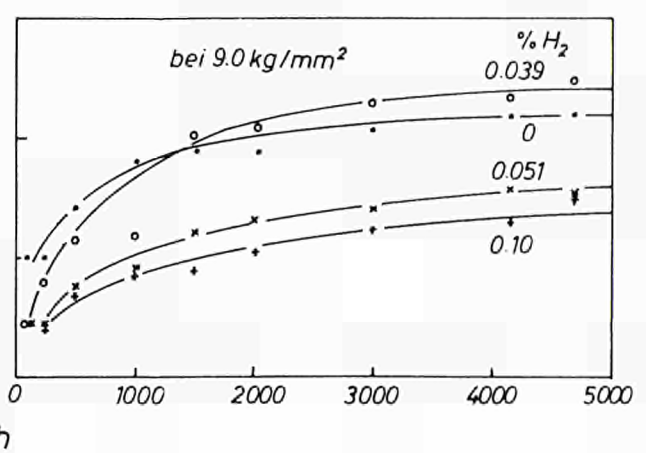
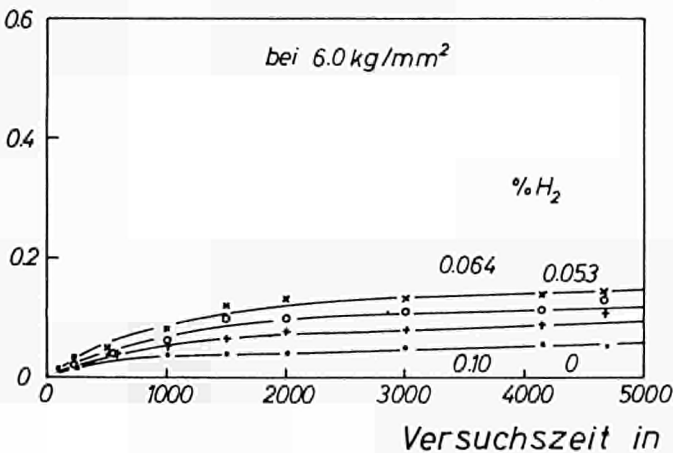
Zr Nb3 Sn 1 16h 575°C



Zr Nb 2 16h 575°C



Zircaloy 2 16h 575°C



Versuchszeit in h

Abb. 18

Zeitstandversuche über den Einfluß des Wasserstoffes bei 350° C.

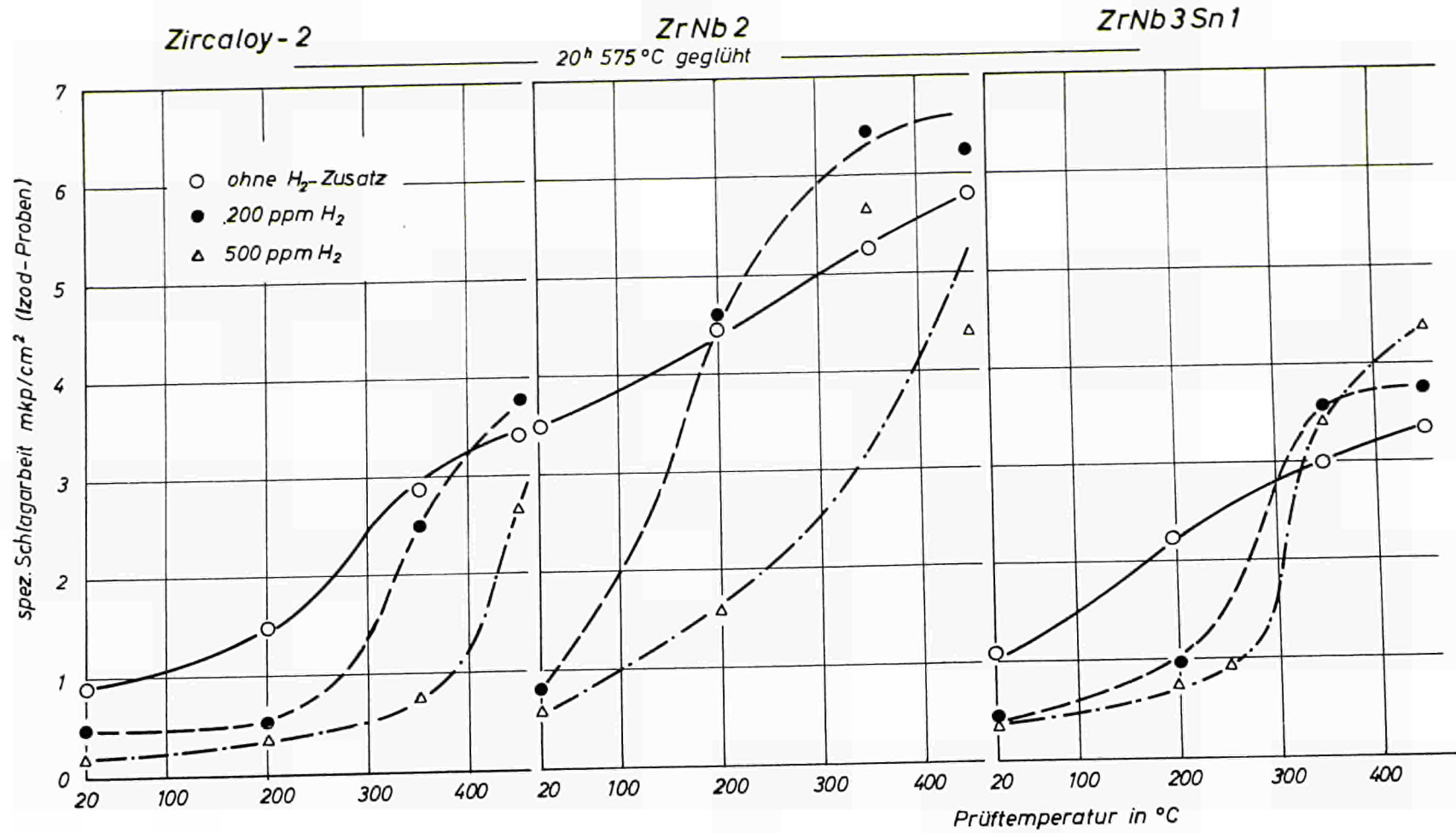


Abb. 19

Kerbschlagzähigkeit wasserstoffhaltiger Zirkonium-Legierungen.

3. T E I L

UNTERSUCHUNG VON ROHREN DER LEGIERUNG ZrNb3Sn1

EINLEITUNG

Zirkoniumlegierungen haben sich als Hüllmaterial in wassergekühlten Kernreaktoren aufgrund ihres geringen Neutroneneinfangquerschnittes, ihrer Korrosionsbeständigkeit in Druckwasser und Dampf und ihrer relativ hohen Warmfestigkeit bewährt. Bei dem Versuch, die Eigenschaften der Zirkoniumlegierungen durch Legierungszusätze zu verbessern, sind vor allem niobhaltige Zirkoniumlegierungen von Interesse gewesen, die in einigen Fällen zur Verbesserung der Festigkeit auch Zinn enthielten [1-5]. Bei einer systematischen Untersuchung des Einflusses des Niob- und Zinngehaltes auf das Korrosionsverhalten und die mechanischen Eigenschaften hat sich eine Legierung mit 3 % Niob und 1 % Zinn als optimal erwiesen [6]. Diese Legierung ist der Standardlegierung Zircaloy-2 (Zusammensetzung 1,2-1,7 % Sn, 0,3 % Fe + Cr + Ni) bei den für den Reaktorbetrieb interessanten Temperaturen von 350 bis 400°C in der Festigkeit überlegen und nimmt bei gleicher Oxydationsbeständigkeit wie Zircaloy-2 weniger Wasserstoff während der Korrosion in Wasser und Dampf auf.

Das günstigste Korrosionsverhalten der Legierung ZrNb3Sn1 liegt nach einer Wärmebehandlung bei 570-590°C unterhalb des α/β -Umwandlungsbereiches [7] vor. Bei dieser Temperatur besteht das Gleichgewicht aus α_{Zr} -Mischkristall und der feinverteilten β_{Nb} -Phase. Oberhalb 590°C treten mit zunehmender Temperatur größere Anteile der β_{Zr} -Phase auf, die nach Abkühlen von Temperaturen oberhalb 800°C zerfällt und nach schneller Abkühlung von Temperaturen zwischen 590 und 800°C stabil bleibt. Die Anwesenheit von Anteilen der β_{Zr} -Phase oder ihrer metastabilen Zerfallsprodukte wirkt sich ungünstig auf das Korrosionsverhalten [6] aus. Ab 900°C liegt homogenes β -Zirkonium vor.

Als Hüllmaterial in Kernreaktoren werden Zirkoniumlegierungen in Form dünnwandiger, nahtloser Rohre verwendet. Es soll daher über die Herstellung von Rohren aus der Legierung ZrNb3Sn1 und die dabei gemachten Beobachtungen berichtet werden, da bisher Rohre dieses Legierungstyps noch nicht beschrieben wurden.

1. ROHRHERSTELLUNG

Als Ausgangsmaterial für die Rohrherstellung dienten Gußbolzen, die aus gepreßten Elektroden aus Zirkoniumschwamm und den Legierungselementen im Vakuum erschmolzen waren (Analysen s. Tabelle 1). Nach Bohren der Gußbolzen und gasdichtem

TABELLE 1

Analysen des Ausgangsmaterials

a) Zr-Schwamm

Verunreinigungen

Element	Gehalt in ppm	Element	Gehalt in ppm
Al	70	Mg	50
B	0,5	Mn	20
C	120	Mo	10
Cd	0,4	Ni	10
Ca	20		15
Cl	100	O	700
Co	10	P	75
Cr	70	Pb	6
Cu	10	N	25
Fe	130	Si	7
H	30	Ti	15
Hf	200	V	10

b) Niob (vakuumgesintert)

Verunreinigungen

Element	Gehalt in ppm	Element	Gehalt in ppm	Element	Gehalt in ppm
Al	20	Hf	80	Si	100
B	1	Hg	20	Sn	20
C	30	Mn	20	Ta	300
Cd	5	Mo	20	Ti	150
Co	20	N	144	V	20
Cr	20	Ni	20	W	150
Cu	40	O	60	Zn	20
Fe	100	Pb	20	Zr	500

c) Zinn Reinheit: 99,99

Umhüllen mit einer Kupferlegierung (um eine Oxydation und ein Fressen am Preßwerkzeug zu vermeiden) wurden die Rohrbolzen bei 830°C zu Preßrohren mit verschiedenen Wandstärken bei gleichem Innendurchmesser stranggepreßt. Bei tieferen Preßtemperaturen wird der Kraftbedarf für das Pressen zu groß, bei höheren Temperaturen besteht die Gefahr der Bildung flüssiger Phasen, da das niedrigst schmelzende Eutektikum im System Zirkonium-Kupfer bei 885°C schmilzt [18]. Die Preßtemperatur von 830°C liegt im $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$ -Umwandlungsbereich. Im Gegensatz zu Zircaloy-2 führt eine Warmverformung in diesem Gebiet nicht zur Ausscheidung grober Partikel intermetallischer Verbindungen, sondern es entsteht ein feines Umwandlungsgefüge (Abb. 1).

Es war möglich, Rohre bis zu einer minimalen Wanddicke von 2 mm strangzupressen. Die Härte im Preßzustand steigt mit zunehmendem Verpressungsgrad leicht an, um beim höchsten Verpressungsgrad (vgl. Tabelle 2) wieder abzufallen. Insgesamt sind die Härtewerte für eine Verarbeitung zu hoch, so daß vor der Weiterverarbeitung der Preßrohre zu dünnwandigen Rohren eine Glühung erforderlich wurde. Die Glühbehandlung bei 575°C, die das optimale Korrosionsverhalten zur Folge hat, führt zwar zu einer merklichen Entfestigung, doch wird die geringste Härte und beste Verformbarkeit durch eine Glühung bei 700-750°C mit sehr langsamer Abkühlung erreicht (s. Tabelle 2). Die letztere Wärmebehandlung erwies sich auch als Zwischenglühbehandlung zwischen den einzelnen Kaltverformungsschritten am günstigsten. Bei dieser Behandlung tritt eine vollständige Rekristallisation und beim langsamen Abkühlen ein Zerfall der Anteile der β_{Zr} -Phase ein, ohne daß instabile Zwischenzustände auftreten können, die mit einer erhöhten Härte verbunden wären.

Die Weiterverarbeitung der Preßrohre erfolgte nach Abbeizen der Umhüllung durch Kaltwalzen nach dem Pilgerwalzverfahren in mehreren Stufen mit Zwischenglühungen

TABELLE 2

Härte der verschieden behandelten Rohre

Verarbeitungsstufe	Glühbehandlung	Härte HV 10 kg/mm ²			
		Rohr 1	Rohr 2	Rohr 3	Rohr 4
Preßrohr	Preßzustand	211	244	239	228
	16 h 575°C/Luft	187	192	195	187
	1 h 700°C/Ofen	159	170	166	170
1. Pilgerstufe	Walzhart	182	189	193	209
	16 h 575°C/Luft	168	167	184	189
	1 h 750°C/Ofen	152	156	156	156
2. Pilgerstufe	Walzhart	182	202	208	197
	16 h 575°C/Luft	162	173	179	157
	1 h 750°C/Ofen	142	158	160	152
3. Pilgerstufe	Walzhart	—	210	199	199
	16 h 575°C/Luft	—	157	170	157
	1 h 700°C/Ofen	—	160	155	150

bei 700-750°C mit langsamer Abkühlung. Die Abmessungen der einzelnen Preßrohre in den verschiedenen Verarbeitungsstufen gehen aus dem in Abb. 2 wiedergegebenen Verarbeitungsschema hervor, in dem auch die Verformungsgrade bei den einzelnen Verarbeitungsschritten angegeben sind.

Bereits die Preßrohre wiesen je nach Wanddicke charakteristische Unterschiede auf; so wurde bei dem dünnwandigen Rohr eine sehr unebene Oberfläche auf den Innenseiten der Rohre beobachtet, während die Innenfläche der dickwandigen Rohre wesentlich besser war. Bei der Weiterverarbeitung der Rohre gemäß dem in Abb. 2 wiedergegebenen Schema traten beim Kaltwalzen (Pilgern) der dünnwandigen Rohre schon nach der ersten Pilgerstufe Überlappungen und Risse auf. In dieser Stufe waren die Risse bei den Rohren mit dickeren Wandstärken, obwohl dort die größeren Verformungsgrade angewandt wurden, nicht zu beobachten. Bei den weiteren Kaltwalzschritten erwies sich die Ribbildung bei dem dünnwandigsten Rohr als so stark, daß es nicht möglich war, dieses Rohr nach der 2. Pilgerstufe weiter zu verarbeiten. Das nächstdickere Rohr 2 zeigte nach der 2. und 3. Pilgerstufe Risse, während die dickwandigen Rohre 3 und 4 bis zur letzten Pilgerstufe keine Ribbildung erkennen ließen.

Die Versuche zeigen, daß die Größe der Warmverformung die für die Verarbeitbarkeit entscheidende Kennziffer ist und daß die Herstellung einwandfreier Rohre von relativ dickwandigen Preßrohren ausgehen sollte, wobei jeder Walzschritt eine merkliche Wandstärkenabnahme enthalten muß. Eine Durchmesserreduktion an bereits dünnwandigen Rohren ohne entsprechende Abnahme der Wanddicke führt infolge der zu starken Beanspruchung der Oberflächen durch Preßflächenreibung zu Überlappungen, Faltungen der Oberfläche und schließlich zu Rissen.

Einige Pilgerrohre wurden nach dem Walzen (Pilgern) noch im Dornzug gezogen, da nur durch diese Verarbeitungsform die geforderte Oberflächenbeschaffenheit und Maßhaltigkeit, die für eine Anwendung im Reaktorbau erforderlich sind, erreicht werden kann. Die maximale Verformung beim Ziehen betrug dabei 25 %. Schließlich erfolgten Rohrzieloperationen auch im Hohlzug (ohne Dorn) um den Einfluß dieses Ziehverfahrens zu erfassen.

Gepreßte, gewalzte und gezogene Rohre mit und ohne Glühbehandlung wurden röntgenographisch auf ihre Textur untersucht und die mechanischen Eigenschaften und das Korrosionsverhalten geprüft.

2. TEXTURUNTERSUCHUNGEN

Die Texturuntersuchung erfolgte mit Röntgenaufnahmen nach dem photographischen und dem Zählrohrgoniometer-Verfahren. Für das photographische Verfahren dienten stäbchenförmige, in Rohrlängsrichtung entnommene Proben, die mit Kupfer-K_α-Strahlung in einer Zylinderkammer aufgenommen wurden. Einige der Faserdiagramme, die auf diese Weise von sämtlichen Verarbeitungszuständen angefertigt wurden, sind in den Abb. 3-5 wiedergegeben. Abb. 3 a bis c enthält die Faserdiagramme der Preßrohre 1, 2 und 4. Man erkennt das Vorhandensein einer Fasertextur, bei der die Lote der hexagonalen Basisflächen senkrecht zur Rohrachse liegen, während die in der Basisfläche enthaltene digonale Achse 2. Art $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ parallel zur Rohrachse ausgerichtet ist. Die Streuung um diese ideale Lage nimmt von Preßrohr 1 zu Preßrohr 4, also mit abnehmendem Verformungsgrad, zu. Eine Überprüfung der Inhomogenität der Fasertextur in Abhängigkeit

von der Entnahmestelle der Probe aus der Rohrwand ergab lediglich beim Preßrohr 4 an der Innenwand eine gegenüber der Wandmitte wesentlich erhöhte Streuung vor allem der Basislote gegen die Rohrachse. Die Zwischenglühhbehandlung bleibt ohne nennenswerten Einfluß auf das Faserdiagramm. In Abb. 4 a bis c sind Faserdiagramme von kaltgewalzten Rohren abgebildet. Man sieht, daß die Fasertextur sich nicht wesentlich ändert. Die Unterschiede in der Streuung bei der Textur der Preßrohre werden in der 1. und 2. Pilgerstufe (Abb. 4 a, b) weitgehend ausgeglichen. In der 3. Pilgerstufe (Abb. 4 c) erkennt man bereits die zunehmende Streuung der digonalen Achsen 2. Art, die sich in den in Abb. 5 a und b wiedergegebenen Faserdiagrammen von einem dorngezogenen Rohr (Abb. 5 a) fortsetzt, bis man schließlich beim hohlgezogenen Rohr (Abb. 5 b) das Bild einer Ringfasertextur erhält. Bei dieser sind nur noch die Basislote — ebenfalls mit erhöhter Streuung — senkrecht zur Rohrachse ausgerichtet, während die digonalen Achsen beliebig in bezug auf die Rohrachse orientiert sind.

Zur Beantwortung der Frage, ob in den untersuchten Rohren tatsächlich eine vollständige Fasertextur wie in einem Draht oder aber eine Textur wie in einem Blech vorliegt, wurden im weiteren mit dem Zählrohrverfahren die Polfiguren der hexagonalen Basis $\{0001\}$ von verschiedenen Verarbeitungszuständen der Rohre 1, 2 und 4 aufgenommen. In einigen Fällen dienten als Ergänzung noch die Polfiguren der Prismenflächen $\{10\bar{1}0\}$ und der Pyramidenflächen $\{10\bar{1}1\}$. Um eine saubere Trennung der 0002-Interferenz von der dicht benachbarten $10\bar{1}0$ -Interferenz zu erzielen, erfolgten die Messungen mit Kobalt- K_α -Strahlung. Die Messungen wurden in Durchstrahlstellung nach dem Verfahren von B.E. Decker, E.P. Asp und D. Harker [22] und in Rückstrahlstellung nach der Methode von L.G. Schulz [23] mit Hilfe des von J. Grewen, A. Segmüller und G. Wassermann [24] beschriebenen Probenhalters ausgeführt. Zur Vermeidung der sehr zeitraubenden für das Durchstrahlverfahren notwendigen Abdünnung der Proben wurde in einigen Fällen auf die Untersuchung des Randes der $\{0001\}$ -Polfiguren verzichtet. (In den Abb. 6c-8 ist die Grenze des untersuchten Winkelbereichs durch den gestrichelten Kreis angedeutet.)

Für die Probenherstellung wurden Rohrabschnitte aufgebogen und parallel zu der nunmehr planen Rohrmantelfläche die Proben etwa aus der Kernzone der Wandung präpariert. Bei den gewalzten und den gezogenen Rohren traten sowohl beim Aufbiegen der Rohrabschnitte als auch beim Abdünnen auf die für das Durchstrahlverfahren erforderliche Dicke von nur etwa 30μ so große Schwierigkeiten auf, daß diese Proben lediglich im Rückstrahlverfahren bis zu einem Kippwinkel von $\alpha = 60^\circ$ aufgenommen werden konnten. (Die gestrichelten Kreise in den Polfiguren geben die Begrenzung des untersuchten Bereiches an.)

In den Abb. 6-8 sind die $\{0001\}$ - und $\{10\bar{1}0\}$ -Polfiguren der Rohre 1, 2 und 4 im stranggepreßten Zustand und als Beispiel für weiterverarbeitete Zustände die $\{0001\}$ -Polfiguren des Rohres 4 im gewalzten (1. Pilgerstufe) und im gezogenen (Dornzug) Zustand angegeben. Aus den $\{0001\}$ -Polfiguren der Preßrohre (Abb. 6a-c) entnimmt man, daß die Lote der hexagonalen Basisflächen eine deutliche Vorzugslage einnehmen. Bei dem dickwandigen Preßrohr 4 ist diese um ca. 25° von der Rohrmantelnormale weg gegen die Querriechung und um einen geringeren Betrag gegen die Preßrichtung geneigt. Auffallend ist die in dem Intensitätsunterschied der Maxima rechts und links von der Rohrnormalen zum Ausdruck kommende Unsymmetrie. Bei Preßrohr 2 ist diese Unsymmetrie in bezug auf die von der Preßrichtung und der Rohrmantelnormalen aufgespannte Ebene noch weit deutlicher ausgebildet. Man findet die dichtesten Belegungen auf der einen Seite der Polfigur unter 45° bis 80° in der Ebene Rohrmantelnormale — Querriechung. Bei Preßrohr 1 — mit

dem höchsten Verformungsgrad — hat die Neigung der Basislote gegen die Rohrnormale so weit zugenommen, daß man die Maxima der Belegung in Querrichtung findet. Neben dieser Orientierung der Basislote in Querrichtung tritt bei den Preßrohren als zweite, weit weniger häufige Orientierung die Querlage der Basisflächen ($\langle 0001 \rangle$ parallel zur Preßrichtung) auf. Die $\{10\bar{1}0\}$ -Polfiguren (Abb. 7 a-c) zeigen in Übereinstimmung mit den photographischen Faserdiagrammen deutlich die Parallellage von $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ mit der Preßrichtung. Man erkennt, daß es sich nicht um vollständige Fasertexturen mit $[10\bar{1}0]$ parallel zur Preßrichtung handelt. Die Belegungsmaxima der $\{10\bar{1}0\}$ -Polfiguren sind durch den jeweils häufigsten Kippwinkel der hexagonalen Basislote gegen die Rohrmantelnormale und durch die Orientierung $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ parallel zur Rohrachse zu erklären. Die $\{0001\}$ -Polfiguren der 1. Pilgerstufe (vgl. Abb. 8a) haben ein anderes Aussehen. Die Belegung ist hier über einen großen Winkelbereich annähernd gleichmäßig verteilt. In der 2. Pilgerstufe treten erneut Maxima unter einem Kippwinkel von 40° bis 50° in der Ebene Rohrmantelnormale — Querrichtung auf. Die an den Preßrohren zum Teil beobachteten Unsymmetrien der Polfiguren verschwinden weitgehend bei den kaltgewalzten Rohren. Die $\{0001\}$ -Polfigur des im Dornzug verformten Rohres ist — abgesehen von der Breite des Streubereichs — der Polfigur des Pilgerrohres der 1. Stufe ähnlich (Abb. 8b).

Die Ergebnisse der Texturuntersuchung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Als gemeinsames Merkmal der in den verschiedenen Verformungsstufen beobachteten idealen Lagen stellt sich heraus, daß die Lote der hexagonalen Basisflächen im Rohrquerschnitt enthalten sind. Eine kleine Abweichung hiervon zeigen z. T. lediglich die stranggepreßten und gezogenen Rohre, bei denen offenbar infolge des Materialflusses durch eine Matrize nicht der Rohrquerschnitt selbst sondern eine geringfügig gegen die Preß- bzw. Ziehrichtung geneigte Ebene die Lote der Basisflächen enthält.

Bei allen Verformungsstufen, die mit einer Wandstärkenreduktion verbunden sind, richtet sich die $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ -Richtung parallel zur Rohrachse aus. An stranggepreßten Rohren aus Zirkonium und Zircaloy-2 beobachtete V. Nerses [25] die gleiche Orientierung.

Die Preßrohre haben im Prinzip eine Textur ähnlich wie gewalzte Zirkonium- oder Titanbleche. Der am häufigsten vertretene Kippwinkel der Basislote gegen die Rohrmantelnormale nimmt jedoch mit ansteigendem Verpressungsgrad erheblich zu (von etwa 30° bis in die Querrichtung). Als Sonderfall kann eine Textur auftreten, bei der die von Rohrmantelnormale und Preßrichtung aufgespannte nicht mehr Symmetrieebene ist. Die hexagonalen Basisflächen liegen in diesem Fall ähnlich Turbinenschaufeln mit einsinniger Neigung im Rohrquerschnitt (zyklische Fasertextur).

Nach dem Kaltwalzen in der 1. Pilgerstufe liegt eine annähernd vollständige Fasertextur mit $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ parallel zur Rohrachse vor. Ausgehend von dieser Fasertextur kommt es in der 2. und 3. Pilgerstufe erneut zur Ausbildung der Blechtextur, wobei der bevorzugte Neigungswinkel der Basislote 40° bis 50° gegen die Querrichtung beträgt. In der 3. Pilgerstufe und verstärkt beim Dornziehen nimmt die Streuung der in der Blechtextur enthaltenen Faserachsen zu, wobei neben anderen Ursachen vor allem die mit dünner werdender Wandstärke zunehmende Preßflächenreibung von Einfluß sein dürfte.

Das Fortlassen des in den übrigen Verformungsstufen benutzten Dorns erhöht beim Hohlziehen die Streuung der Faserachsen derart, daß man eine vollständige Ringfasertextur erhält. Das Verhältnis der Wanddickenabnahme zur Umfangsabnahme bietet im Fall der vorliegenden Untersuchungen keinen Anhaltspunkt für die beobachteten Texturveränderungen.

3. MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN DER ROHRE

Das Ergebnis der Härtemessung an Querschliffen der Rohre in Tabelle 2 bestätigt, daß Glühungen bei 700-750°C zu einer starken Erweichung des Materials führen, während nach der für das Korrosionsverhalten günstigsten Behandlung bei 575°C die Härtewerte höher liegen. Die Härteunterschiede der weichgeglühten Rohre untereinander sind sehr gering. Die Härte der walzharten Rohre ist in allen Verarbeitungsstufen bei Verwendung der verschiedensten Preßrohre in erster Linie vom Verformungsgrad abhängig. Bei gleich großen Verformungsgraden liegt auch etwa die gleiche Härte vor. Da die Texturen der Preßrohre während der Weiterverarbeitung sich nur wenig ändern, ist es auch nicht überraschend, daß die Härtewerte im wesentlichen nur durch den Kaltverformungsgrad bestimmt werden.

Das Zeitstandverhalten der Legierung ZrNb3Sn1 ist in einer früheren Untersuchung an gepreßten, kaltgehämmerten und dann bei 575°C geglühten Stangen ausführlich untersucht worden. Es war wesentlich, festzustellen, ob Zeitstanduntersuchungen von Rohren zu den gleichen Werten führten. In Abb. 9 sind Zeitdehnlagen für Rundstäbe, die aus dem dickwandigsten Preßrohr (Nr. 4) entnommen wurden, den Zeitdehnlagen von Stangenmaterial aus früheren Untersuchungen [6] gegenübergestellt. Bei gleicher Glühbehandlung sind die Kriechdehnungen der Rohrproben und der aus Stangen entnommenen Proben gleich, während die Rohrproben im Preßzustand eine höhere Kriechdehnung aufweisen. Zeitstandversuche an den Preßrohren Nr. 1 und 2 mit geringeren Wanddicken und an Pilgerrohren der zweiten Pilgerstufe führten ebenfalls zu gleichen Kriechdehnungen wie bei Stangen. Dieses Ergebnis scheint vernünftig, wenn man bedenkt, daß in den gepreßten und gepilgerten Rohren die gleichen Vorzugsorientierungen vorliegen, wie sie von I.B. Roll [26] an stranggepreßten Stangen gemessen wurden. Für die Verwendung von Rohren der Legierung ZrNb3Sn1 im Reaktor ist dieses Ergebnis insofern von technischer Wichtigkeit, da man dadurch die Ergebnisse der Zeitstanduntersuchung an Stangenmaterial [6] auf nahtlose Rohre übertragen kann.

Als Abnahmeversuch für Rohre aus Zircaloy-2 sind Querfaltversuche zwischen planparallelen Platten und Aufweitversuche mit Hilfe eines Konus mit einem Öffnungswinkel von 60° üblich. Die Ergebnisse dieser Versuche an den verschieden geglühten Rohren der 3. Pilgerstufe (Tabelle 4) zeigen, daß die aus den dickwandigen Rohren 3 und 4 hergestellten Pilgerrohre in beiden untersuchten Glühzuständen die Bedingungen für Zir-

TABELLE 3

Querfalt- und Aufweitversuche

Versuch	Glühbehandlung	Rohr 2	Rohr 3	Rohr 4
Querfaltversuch; maximale Stauchung bis zum Anriß	16 h 575°C/Luft	74 %	78 %	77 %
	1 h 700°C/Ofen	78 %	76 %	81 %
Aufweitversuch; Aufweitung bis zum ersten Anriß	16 h 575°C/Luft	18 %	40 %	40 %
	1 h 700°C/Ofen	0	40 %	41 %

caloy-2-Rohre erfüllen, die 50 % Verformung im Querschnittversuch und 15 % Aufweitung im Aufweitversuch fordern. Die z.T. ungenügenden Werte des Rohrs Nr. 2 sind auf die bereits beginnende Ribbildung zurückzuführen.

4. KORROSIONSVORHALTEN VON PRESSROHREN

An Preßrohren wurde untersucht, inwieweit der Verpressungsgrad einen Einfluß auf das Korrosionsverhalten in Druckwasser und Dampf ausübt. Die Korrosionsproben wurden den verschiedenen Preßrohren und bei den dickeren Rohren auch aus verschiedenen Stellen in der Rohrwand (s. Abb. 3 und 4) entnommen. Das Ergebnis dieser Versuche ist in Abb. 10 wiedergegeben. Sowohl in Druckwasser von 350°C/170 Atü wie auch in Dampf von 400°C/200 Atü ist die Korrosion des Rohres 1 am höchsten, die der Proben aus der Innenzone und Außenzone der dickeren Rohre ist geringer, lediglich die der Mittelzone des Rohrs 4 entnommenen Probe hat eine höhere Korrosion. Ein Vergleich mit den an 400°C mitgeprüften Blechproben zeigt eine etwas höhere Korrosion der Preßrohre, jedoch nur nach kurzen Prüfzeiten.

Demgegenüber ist der Unterschied nach mehr als 1000-stündiger Korrosion unwesentlich. Es liegt nahe, zu vermuten, daß die höhere Korrosion des Preßrohrs Nr. 1 in erster Linie durch die schlechtere Oberflächenbeschaffenheit verursacht worden ist. Außerdem ist darauf hinzuweisen, daß die Endglühung bei 575°C bei den Preßrohren im Anschluß an eine Warmverformung erfolgt, während bei Blechmaterial wie auch bei weiterverarbeiteten Rohren vor der Endglühung normalerweise eine Kaltverformung erfolgt, was bei der nachfolgenden Glühung die Einstellung des Gleichgewichts erleichtert.

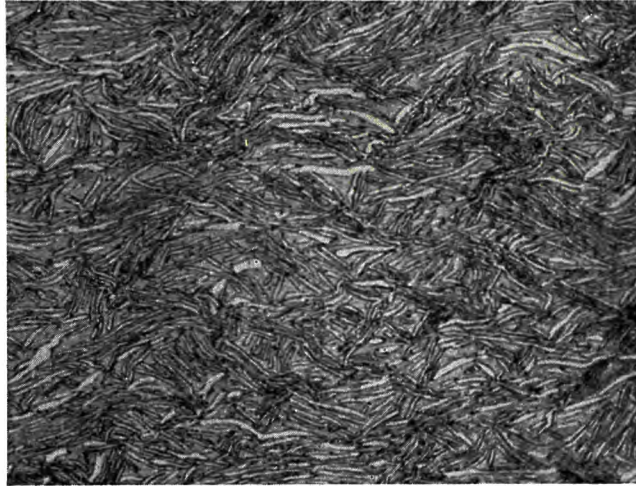


Abb. 1

V = 600

ZrNb₃Sn₁

Preßrohr Nr. 3. Querschliff, Preßzustand

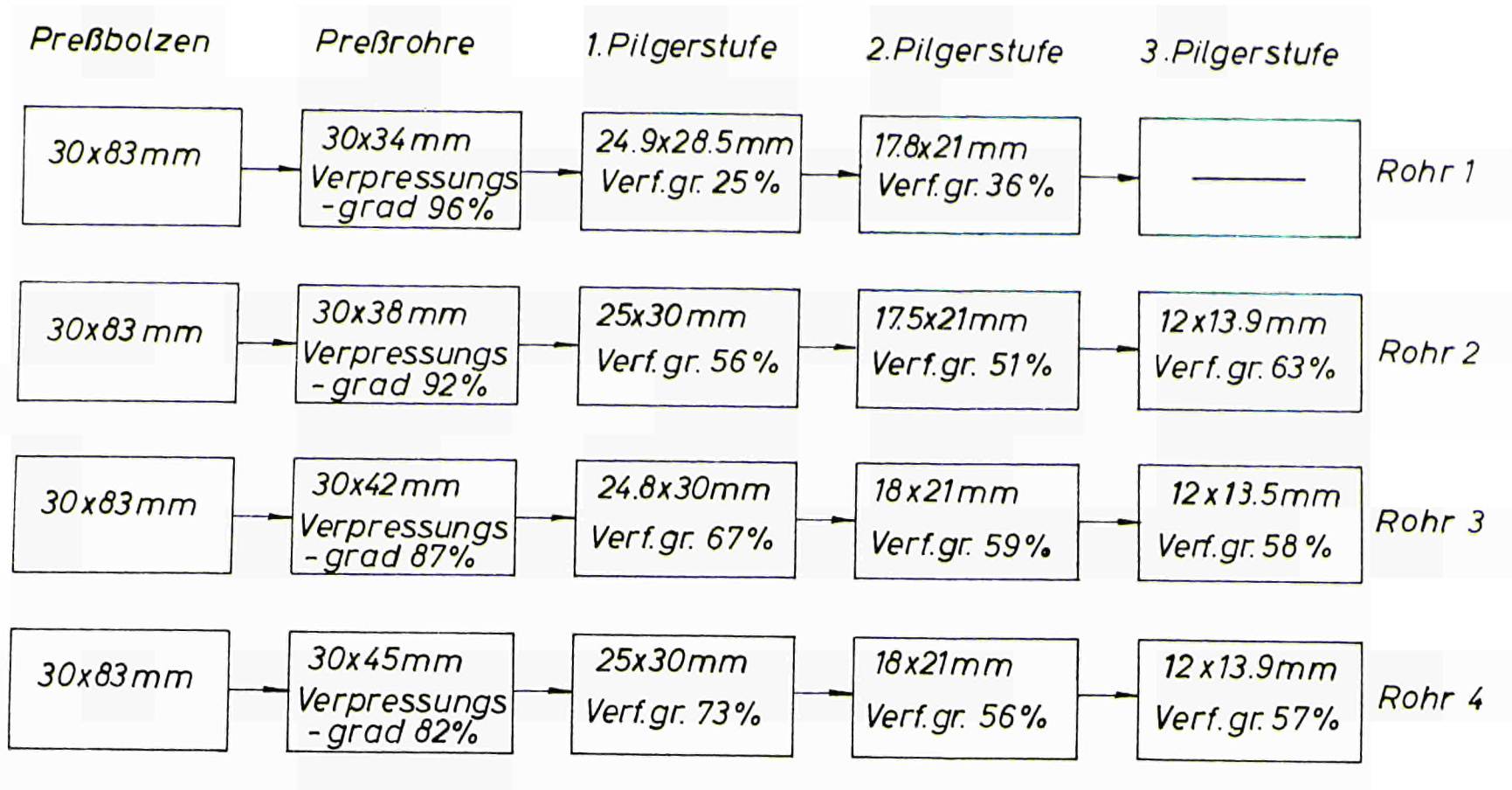


Abb. 2

Schema der Rohrherstellung.

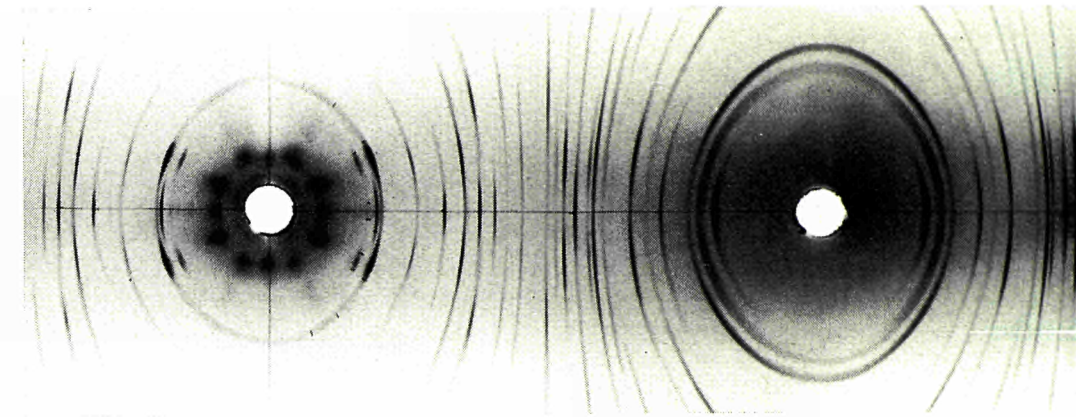


Abb. 3a
Rohr 1, Preßzustand.

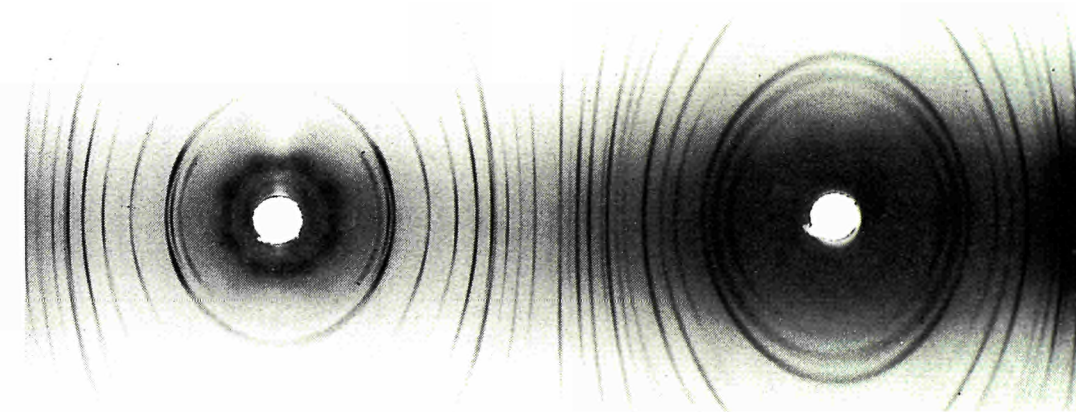


Abb. 3b
Rohr 2, Preßzustand.

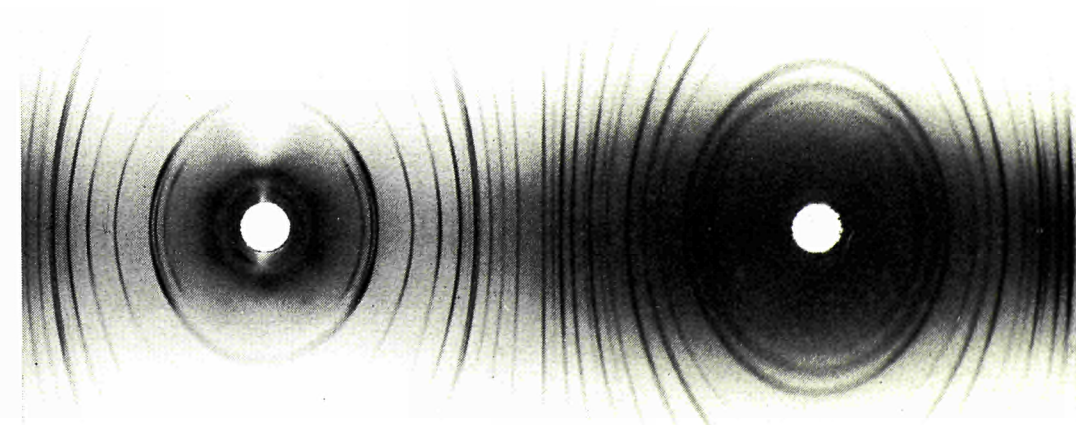


Abb. 3c
Rohr 4, Preßzustand.

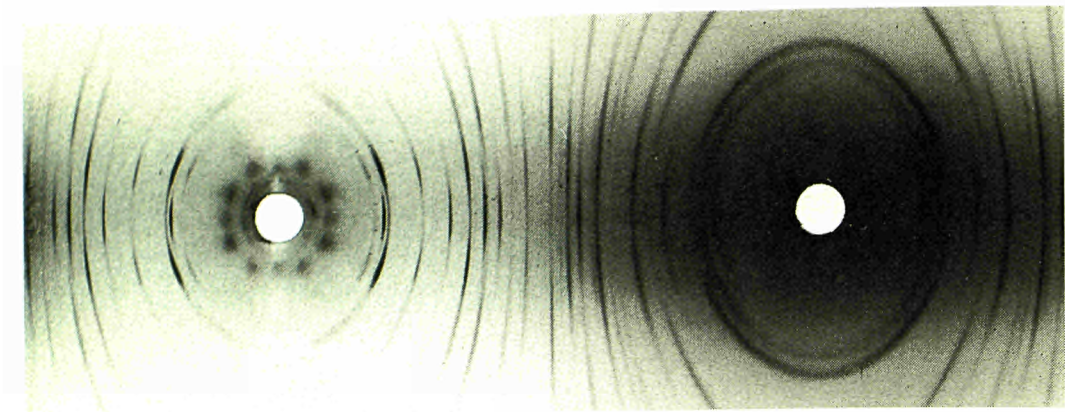


Abb. 4a
Rohr 1, 1. Pilgerstufe.

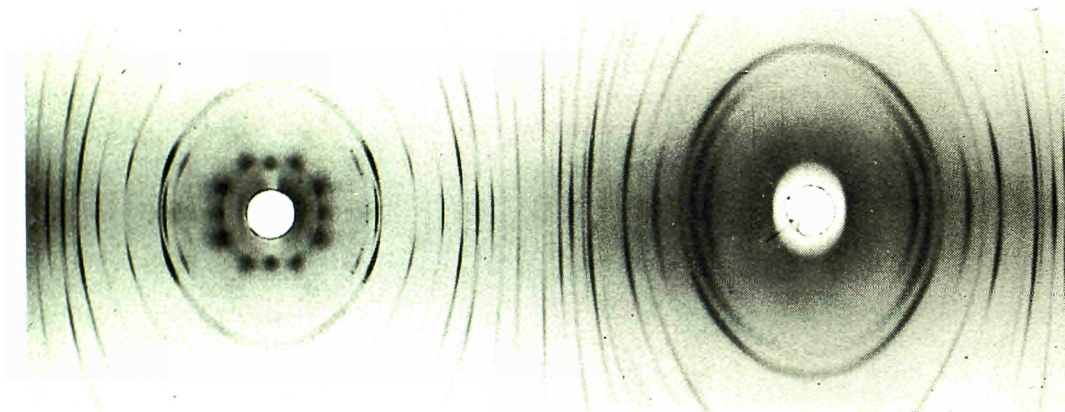


Abb. 4b
Rohr 2, Pilgerstufe.

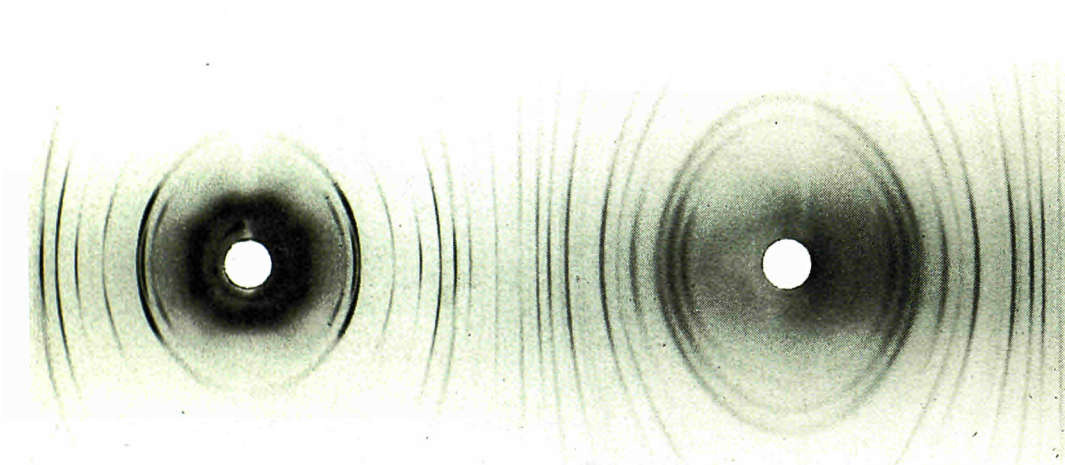


Abb. 4c
Rohr 4, 3. Pilgerstufe.

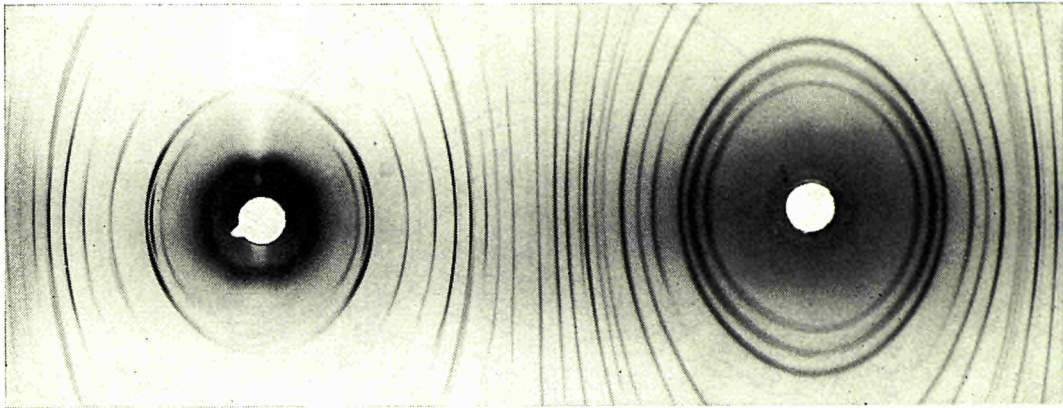


Abb. 5a
Rohr 4, Dorngezogenes Rohr.

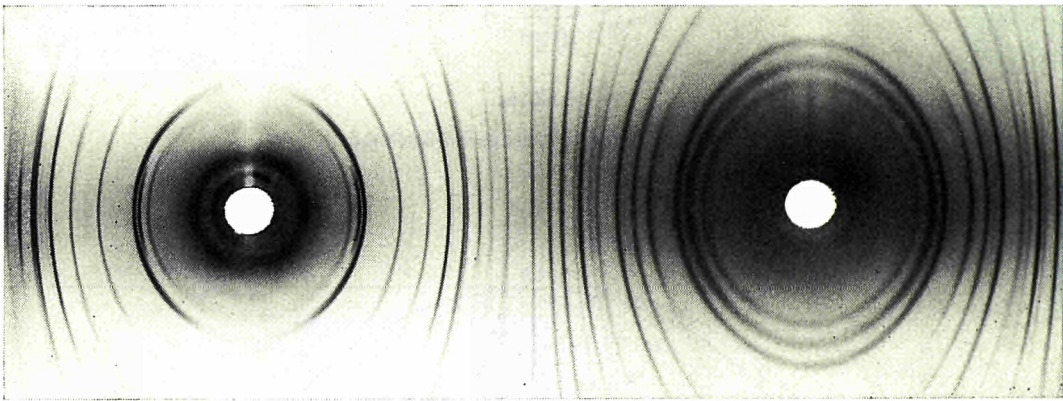


Abb. 5b
Rohr 4, Hohlgezogenes Rohr.

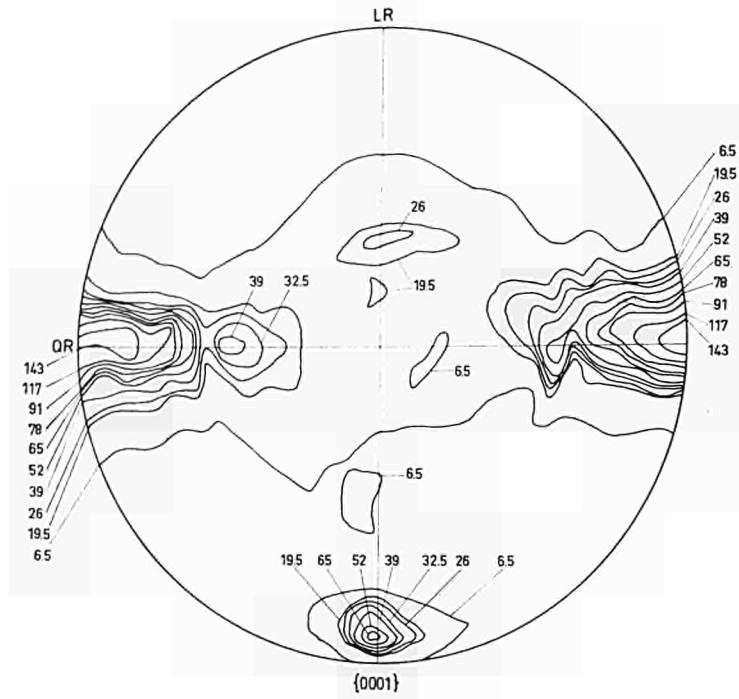


Abb. 6a

{0001} Polfigur, Rohr 1, Preßzustand.

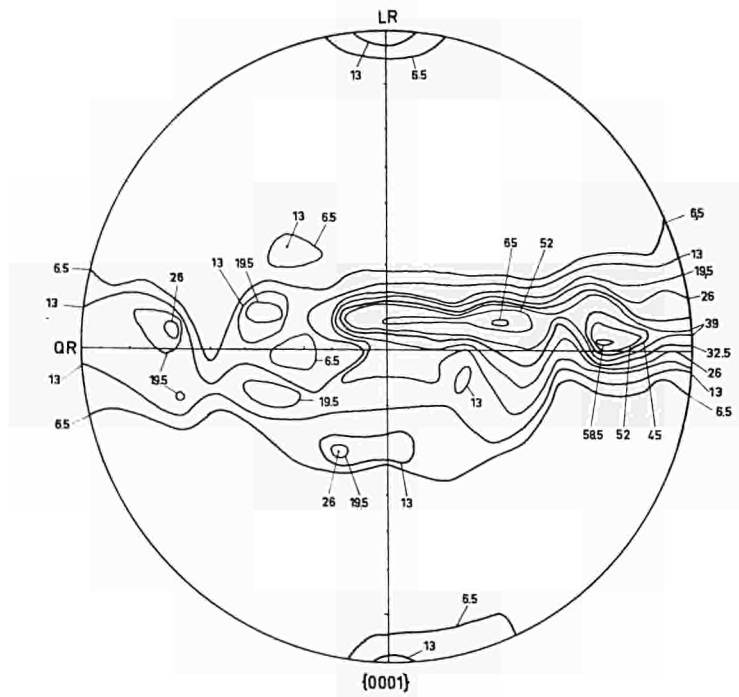


Abb. 6b

{0001} Polfigur, Rohr 2, Preßzustand.

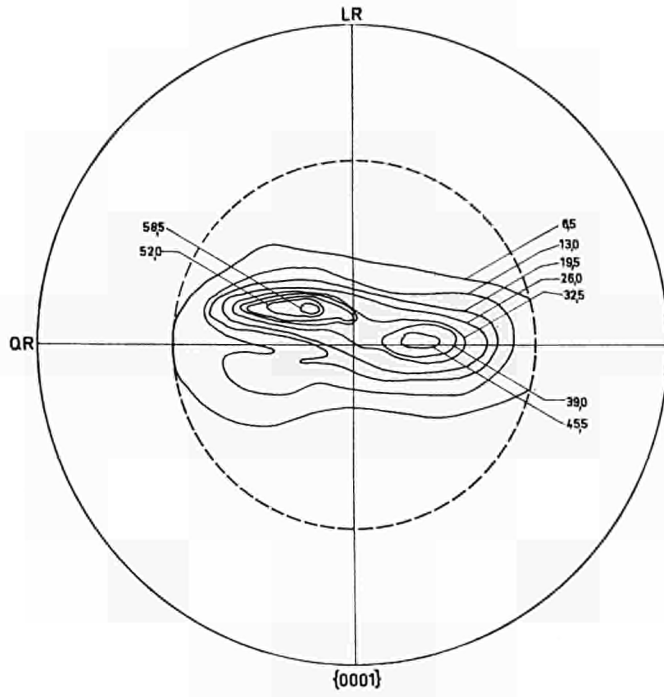


Abb. 6c

{0001} Polfigur, Rohr 4, Preßzustand.

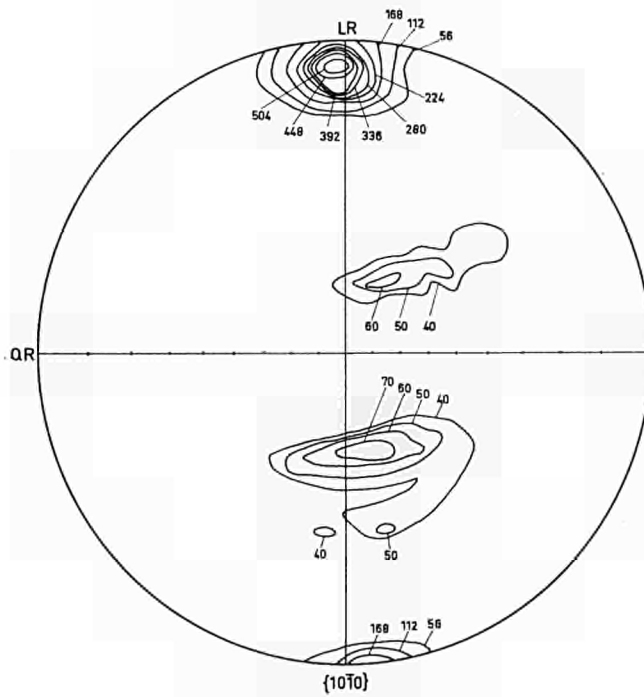


Abb. 7a

{1010} Polfigur, Rohr 1, Preßzustand.

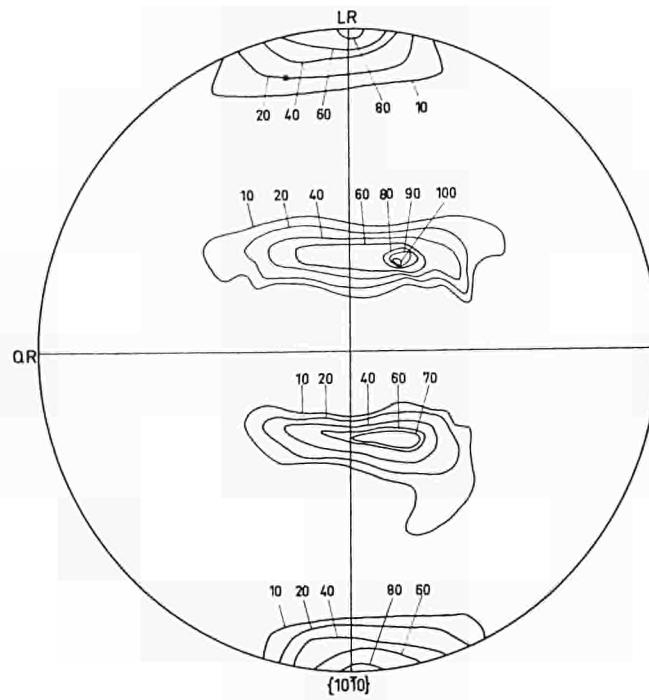


Abb. 7b

{1010} Polfigur, Rohr 2, Preßzustand.

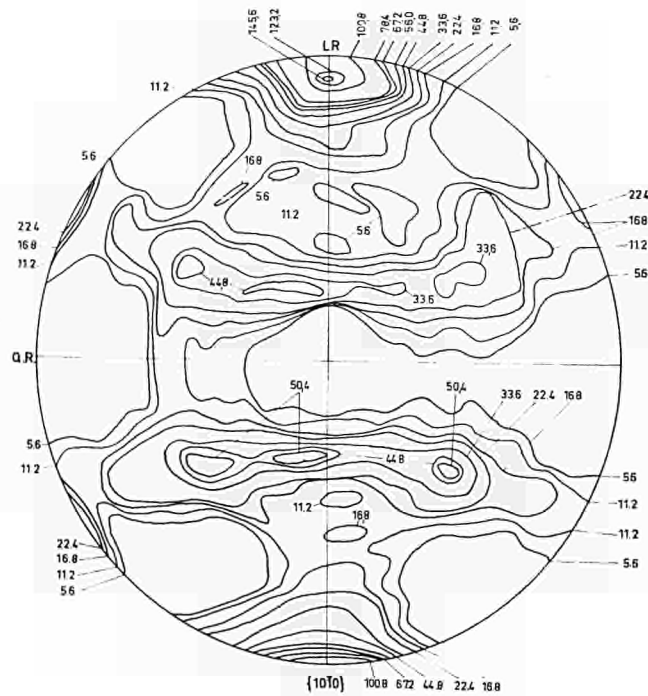


Abb. 7c

{1010} Polfigur, Rohr 4, Preßzustand.

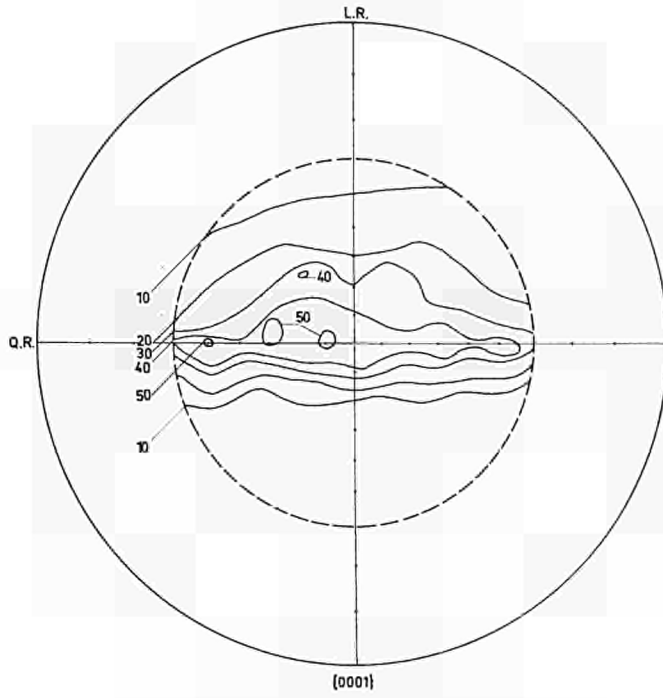


Abb. 8a

{0001} Polfigur, Rohr 4, 1. Pilgerstufe.

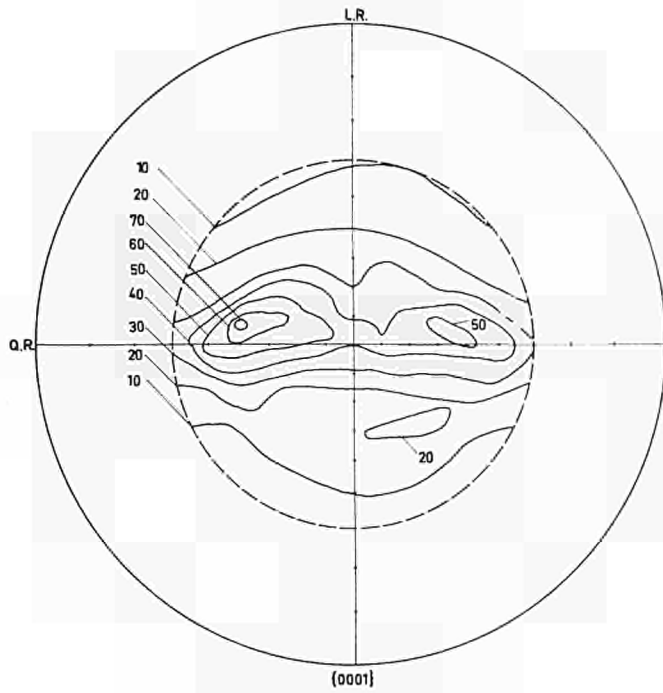


Abb. 8b

{0001} Polfigur, Rohr 4, Dorngezogenes Rohr.

ZrNb3Sn1 geprüft bei 350°C

Proben aus Preßrohr Nr4

Proben aus gepreßten und gehämmerten Stangen

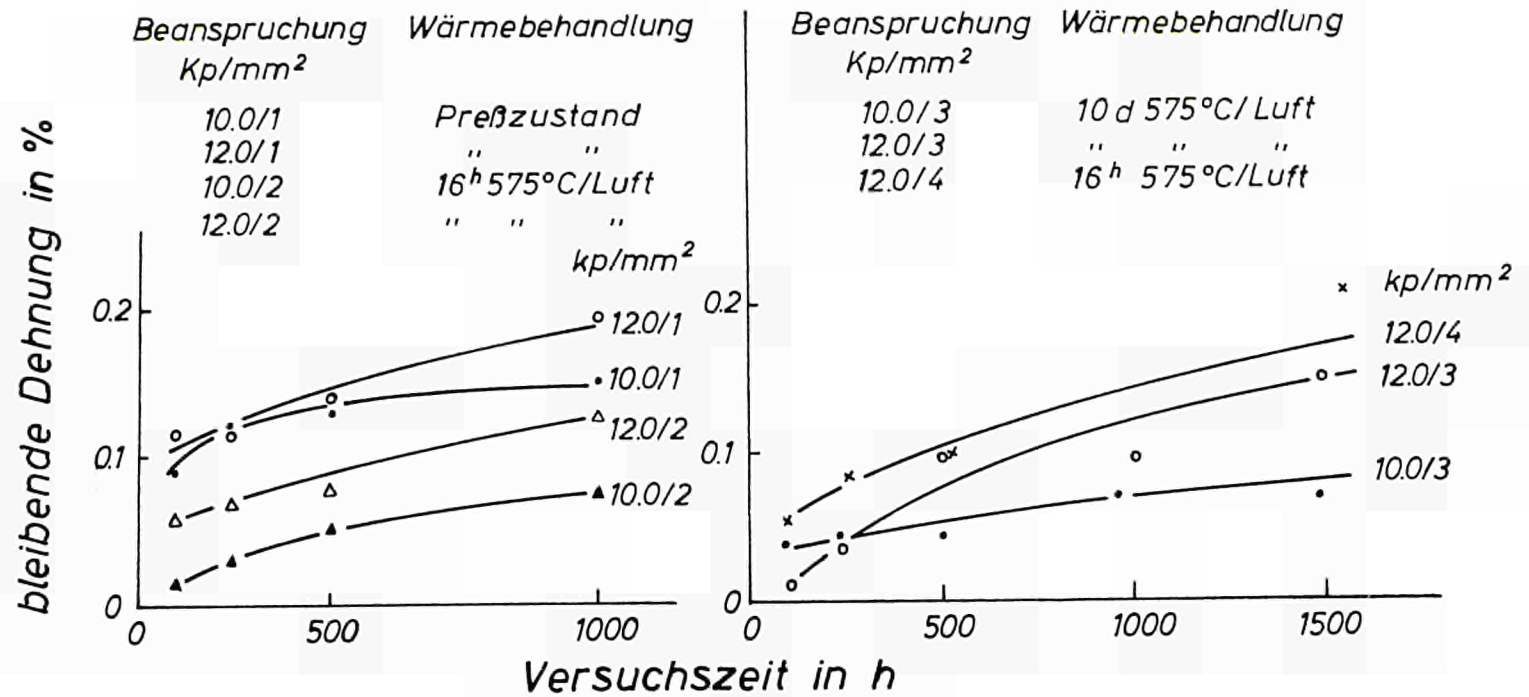


Abb. 9

Zeitstandverhalten von Rohren aus ZrNb3Sn1 bei 350° C.

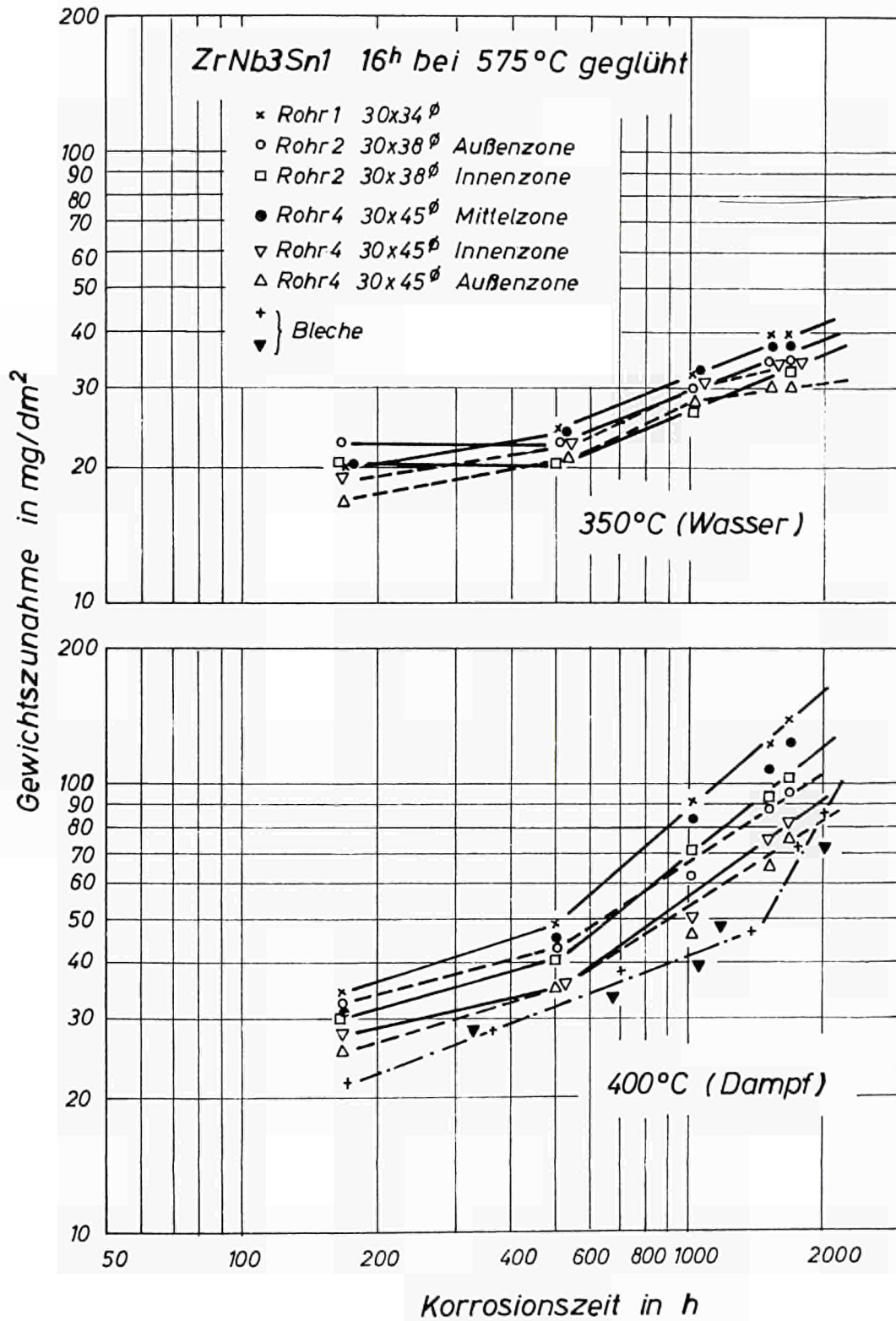


Abb. 10

Korrosion von Preßrohren in Druckwasser und Dampf.

4. T E I L

BEITRAG ZUR KONSTITUTION ZIRKONIUMREICHER ZrNbSn-LEGIERUNGEN

EINLEITUNG

Die Konstitution zirkoniumreicher ZrNbSn-Legierungen ist zuerst von D.S. Ivanov und V.K. Grigorovich [1] untersucht worden. Diese Autoren benutzten, wie auch später A.E. Bibb [26], das sehr reine Jodid-Zirkonium. Die technischen Zr-Legierungen werden hingegen aus Schwamm-Zirkonium hergestellt, das neben einer Reihe von anderen Verunreinigungen, wie z.B. Eisen, vor allem Sauerstoff in einem Gehalt von etwa 800 ppm enthält, der, wie an anderer Stelle gezeigt werden konnte [7], einen erheblichen Einfluß auf die Lage der Phasengrenzen im System Zr-Nb [7] ausübt. Die Löslichkeit von Niob in α -Zirkonium ist geringer als früher angenommen, außerdem wird durch Sauerstoff der Temperaturbereich, in dem die α/β -Umwandlung abläuft, sehr erweitert. Um zu entscheiden, in welcher Form bei den neuerdings für den Reaktorbau vorgeschlagenen Zr-Nb-Sn-Legierungen [3, 5, 6] Zinngehalte von 0-2 % vorliegen, erwies es sich als notwendig, ausgehend von den aus Schwamm-Zirkonium erschmolzenen Zr-Nb-Legierungen, die Untersuchung auf gleichartige ternäre Legierungen mit Zinngehalten bis zu 5 % auszudehnen. Dabei sollte die Untersuchung in dem bisher nicht erfaßten, jedoch für Wärmebehandlungen dieser Legierungen wichtigen Temperaturbereich von 575 bis 750°C erfolgen.

Die bisher vorliegenden Ergebnisse von ZrNbSn-Legierungen, die aus Jodid-Zirkonium erschmolzen wurden, sind in Abb. 1 wiedergegeben. Unterhalb der Zerfallstemperatur der β_{Zr} -Phase liegt in den Zr-reichen Legierungen, z.B. der Legierung ZrNb₃Sn₁, ein α_{Zr} -Mischkristall neben Anteilen der β_{Nb} -Phase vor. Die Löslichkeit von Niob und Zinn im α -Zirkonium beträgt, wie Abb. 1 zeigt, bei 500°C etwa 1 %. Oberhalb 600°C treten Anteile der β_{Zr} -Phase auf, dadurch bedingt, daß Niob die Umwandlungstemperatur des Zirkoniums (862°) herabsetzt. Die zinnreiche Phase Nb₃Sn ist nur in Legierungen mit mehr als 10 % Niob zu finden. Sowohl die Untersuchung von D.S. Ivanov und V.K. Grigorovich wie auch diejenige von A.E. Bibb enthält keine Angaben über die Lage der Zustandsfelder in dem für die Wärmebehandlung und Verarbeitung sowie für das Korrosionsverhalten wichtigen Temperaturbereich zwischen 500 und 725°C.

1. VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Für die Untersuchung der Konstitution wurde eine Reihe von Zr-Legierungen mit Niobgehalten bis 10 % und Zinngehalten bis 5 % im Lichtbogenofen mit wassergekühlter

TABELLE 1

Analysen des Ausgangsmaterials

a) Zr-Schamm

Verunreinigungen

Element	Gehalt in ppm	Element	Gehalt in ppm
Al	70	Mg	50
B	0,5	Mn	20
C	120	Mo	10
Cd	0,4	Ni	10
Ca	20	N	15
Cl	100	O	700
Co	10	P	75
Cr	70	Pb	6
Cu	10	Na	25
Fe	130	Si	7
H	30	Ti	15
Hf	200	V	10

b) Niob (vakuumgesintert)

Verunreinigungen

Element	Gehalt in ppm	Element	Gehalt in ppm	Element	Gehalt in ppm
Al	20	Hf	80	Si	100
B	1	Hg	20	Sn	20
C	30	Mn	20	Ta	300
Cd	5	Mo	20	Ti	150
Co	20	N	144	V	20
Cr	20	Ni	20	W	150
Cu	40	O	60	Zn	20
Fe	100	Pb	20	Zr	500

c) Zinn: Reinheit 99,99

Wolframelektrode aus Zirkoniumschwamm (Zusammensetzung s. Tabelle 1), gesintertem Niob (Reinheit 99,8 %) und Zinn (Reinheit 99,99 %) erschmolzen. Die Proben wurden zur Erzielung eines homogenen Gefüges mehrfach umgeschmolzen, bei 800°C warm zu Blechen gewalzt und danach kaltverformt, um bei der anschließenden Glühung die Einstellung des Gleichgewichts zu erleichtern. Hierbei wurde ein Kaltverformungsgrad von 50 % angestrebt, der sich jedoch bei Legierungen mit 2,5-5 % Zinn infolge der Sprödigkeit dieser Legierungen nicht erreichen ließ. Die untersuchten Glühtemperaturen lagen zwischen 575 und 1000°C. Die Glühzeiten betragen je nach Temperatur bis zu 100 Stunden. Die Gefügestände wurden an Hand der metallographischen Untersuchung ermittelt. In Proben mit Zinngehalten bis 5 % war es nicht möglich, die geringen Anteile der Phase Zr_4Sn röntgenographisch nachzuweisen, da diese möglicherweise beim Abätzen der Proben bevorzugt herausgelöst wurden. Diese Schwierigkeit trat bei der metallographischen Beurteilung nicht in dem Maße auf. Die neben dem α -Zirkonium-Mischkristall vorliegenden Phasen β_{Zr} und β_{Nb} konnten in völlig analoger Weise wie bei den früher untersuchten binären Zr-Nb-Legierungen [7] identifiziert werden. Neben diesen beiden Phasen zeigten Proben mit höheren Zinngehalten eine weitere ausgeschiedene Phase, die im Schliffbild dunkel erschien (vgl. Abb. 2). Da bei ähnlich zusammengesetzten Legierungen D.S. Ivanov und V.K. Grigorovich [1] sowie A.E. Bibb [26] das Auftreten der Phase Zr_4Sn beobachteten, wurden im weiteren diese dunklen Ausscheidungen als Zr_4Sn angesehen.

In Ergänzung zu den metallographischen Untersuchungen wurde mit Hilfe von Gitterkonstantenmessungen versucht, die Grenzen des α -Mischkristallgebietes bei 650 und 590°C zu bestimmen. Über Präzisionsgitterkonstanten der ternären α -Mischkristalle sind bisher keine Angaben bekannt geworden. An binären Legierungen (Basis Jodid-Zirkonium) liegen für das System Zirkonium-Zinn Ergebnisse von Gitterkonstantenmessungen im Temperaturbereich von 700 bis 900°C und für das System Zirkonium-Niob bei 590°C [7] vor. Zunächst wurde der Einfluß der Verwendung von Schwamm-Zirkonium auf die Gitterkonstanten von binären Zr-Sn-Legierungen mit 2 und 4 Gew.-% Zinn bei 590 und 650°C untersucht. Die Proben wurden jeweils 100 Stunden geglüht und anschließend in Wasser abgeschreckt. Die Messung der Gitterkonstanten erfolgte nach dem bereits früher beschriebenen Verfahren [7].

2. VERSUCHSERGEBNISSE

Bei den metallographischen Untersuchungen ergab sich, daß im Temperaturbereich von 575 bis 750°C die Grundmasse der Proben aus α -Mischkristallen bestand. Bei 575 und 590°C lagen daneben die feinverteilte β_{Nb} -Phase (Abb. 3) und bei höherem Zinngehalt noch die intermetallische Phase Zr_4Sn vor. Proben, die von Temperaturen oberhalb 590 bis 750°C abgeschreckt wurden, enthalten mit zunehmender Abschrecktemperatur ansteigende Mengen der β_{Zr} -Phase. Im Schliffbild erscheint die β_{Zr} -Phase als helle Ausscheidung, die mit zunehmender Temperatur grobkörnig wird, wie ein Vergleich der Abb. 2 mit der Abb. 4 zeigt. In diesen beiden Abbildungen ist dieselbe Legierung nach zwei verschiedenen Glühbehandlungen aufgenommen worden. Sie zeigen neben der β_{Zr} -Phase noch Anteile der dunkel erscheinenden Zr_4Sn -Phase, deren Menge bei der höheren Glühtemperatur geringer ist. Die aus der Untersuchung vieler Proben gewonnenen Ergebnisse sind unter Berücksichtigung der binären Randsysteme [7,27] in den Abb. 5 bis 8 in Form isothermer Schnitte für die Zirkonumecke des Dreistoffsystems Zr-Nb-Sn zusammengefaßt.

Bei der Auswertung der röntgenographischen Untersuchungen, zeigte es sich, daß bereits die binären Zr-Sn-Proben während der vorangegangenen Wärmebehandlung nicht das Gleichgewicht erreicht hatten. So wurden z.B. für die Gitterkonstante a_0 nach Glühung bei 590°C ein außerhalb des Fehlerbereiches liegender niedrigerer Wert gefunden als nach Glühung bei 650°C. Das bedeutet einen höheren gelösten Zinngehalt der bei 590°C geglühten Probe, was im Widerspruch zu den bekannten Daten über das System Zr-Sn steht [28]. Da durch einen Niobzusatz die Gleichgewichtseinstellung noch weiter erschwert wird, worauf u.a. die mit wachsendem Nb-Gehalt in ternären Legierungen abnehmende Schärfe der Interferenzlinien hinwies, wurden diese Versuche nicht fortgesetzt, da die innerhalb des Versuchsprogramms zur Verfügung stehende Zeit keine wesentlich längeren Glühbehandlungen erlaubte.

3. BESPRECHUNG DER VERSUCHSERGEBNISSE

Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt an Hand der in Abb. 5 bis 8 wiedergegebenen isothermen Schnitte. Wieweit die dort eingezeichneten, bei 100 Stunden Glühdauer erhaltenen Phasengrenzen sich bei weiterer Annäherung an das Gleichgewicht noch verändern können, ist aus den vorliegenden Ergebnissen nicht zu entscheiden. Für technische Anwendung der untersuchten ZrNbSn-Legierungen betragen die Glühzeiten im allgemeinen weit weniger als 100 Stunden, so daß die in den Abb. 5 bis 8 dargestellten Ergebnisse eine Beurteilung der in der Praxis an technisch interessanten Legierungen zu erwartenden Gefügestände erlauben.

Die Auswertung der von 575 und 590°C abgeschreckten Proben ergab keine Unterschiede. In diesem Temperaturbereich (Abb. 5) ist die Löslichkeit von Niob im α -Zirkonium am größten. Durch einen Zinnzusatz geht die Löslichkeit für Niob auf 0,5 % zurück, in der Legierung ZrNb3Sn1 sind bei dieser Temperatur etwa 1 % Niob gelöst. Der Zinnzusatz bleibt bis 2 % in Lösung. Die Legierung ZrNb3Sn1 besteht bei dieser Temperatur wie die zinnfreie Legierung ZrNb3 aus den α -Mischkristallen und der β_{Nb} -Phase. Bei höheren Gehalten tritt die zinnreiche Phase Zr_4Sn auf. Die zinnreichen Legierungen rekristallisieren bei dieser Temperatur nicht mehr vollständig, was die Identifizierung der einzelnen Phasen erschwert. Eine Erhöhung der Glühtemperatur auf 610°C führt zum Auftreten der β_{Zr} -Phase. Da die ersten Anteile der β_{Zr} -Phase sehr feinkörnig sind, ist es sehr schwierig, die Grenzen des in Abb. 6 hypothetisch eingetragenen $\alpha + \beta_{\text{Nb}}$ -Felds gegen das $\alpha + \beta_{\text{Nb}} + \beta_{\text{Zr}}$ -Feld abzugrenzen. Die Korrosionsuntersuchung in Dampf von 400°C, die ein Auftreten der β_{Zr} -Phase an Hand einer deutlich ansteigenden Korrosion sehr empfindlich anzeigt, ließ Anteile der β_{Zr} -Phase in der Legierung ZrNb3Sn1 bereits bei 595°C vermuten. In einem echten Dreistoffsystem muß ein Zustandsfeld $\alpha_{\text{Zr}} + \beta_{\text{Zr}}$ bei kleinen Zinngehalten vorhanden sein. Das Fehlen eines solchen Feldes im isothermen Schnitt bei 610°C ist auf den Sauerstoffgehalt des Zirkoniums zurückzuführen. Bereits zinnfreie Zirkonium-Niob-Legierungen bestehen bei dieser Temperatur [7] aus $\alpha_{\text{Zr}} + \beta_{\text{Zr}} + \beta_{\text{Nb}}$. Bei 650°C (Abb. 7) ist die β_{Nb} -Phase nicht mehr zu beobachten. Die Löslichkeit für Niob geht weiterhin zurück, während die Löslichkeit für Zinn zunimmt. Bei 750°C (Abb. 8) liegen nur wenige Ergebnisse vor. Ein Vergleich mit den für 725°C in der Literatur [1, 26] zu findenden Angaben zeigt jedoch keine Übereinstimmung für die Löslichkeit von Niob im α -Zr-Mischkristall bei Zinngehalten bis zu 2 %. Die auftretenden Unterschiede sind bereits im binären Randsystem Zirkonium-Niob vorhanden.

Während hier aufgrund einer früheren Untersuchung [3] diese Löslichkeit zu 0,5 % angegeben wurde, geben D.S. Ivanov und V.K. Grigorovich [1] einen Wert von ca. 0,8 und A.E. Bibb ca. 1,6 % an. Die von uns untersuchte ternäre Probe mit 2,5 % Sn und 0,5 % Nb befand sich bei 750°C eindeutig im $\alpha + \beta_{Zr}$ -Feld.

Für die Wärmebehandlung der technisch vor allem interessierenden Legierung ZrNb3Sn1 folgt aus den vorliegenden Ergebnissen, daß der Zinngehalt dieser Legierung im Temperaturbereich von 575°C bis 750°C in gelöster Form vorliegt.

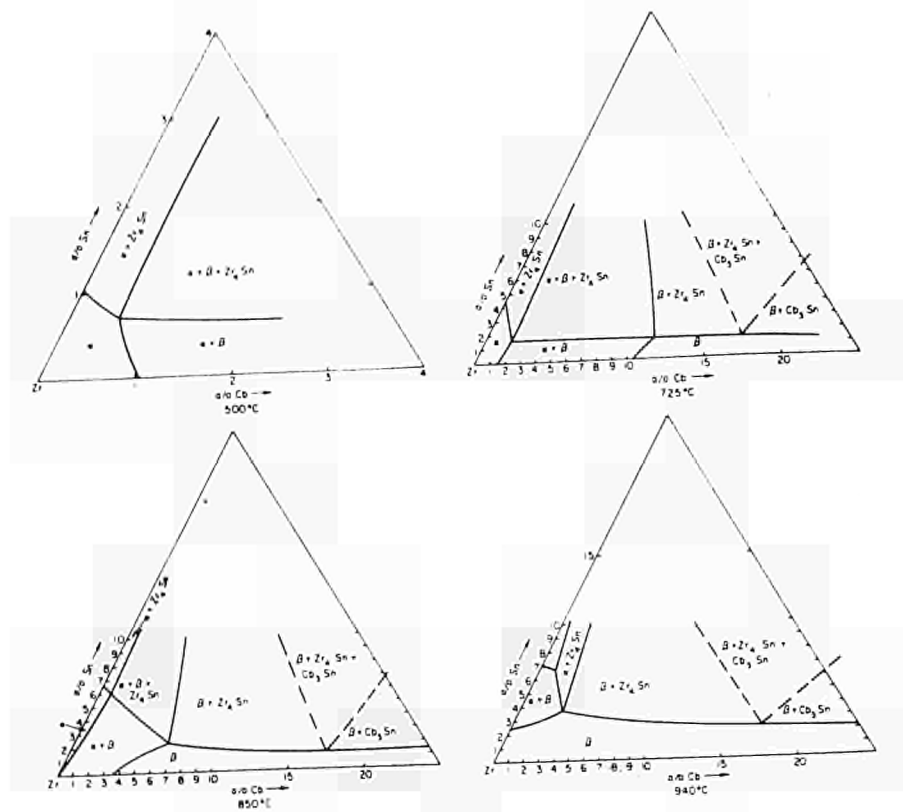


Abb. 1

Isotherme Schnitte im System ZrNbSn
(Basis Jodid-Zirkonium)

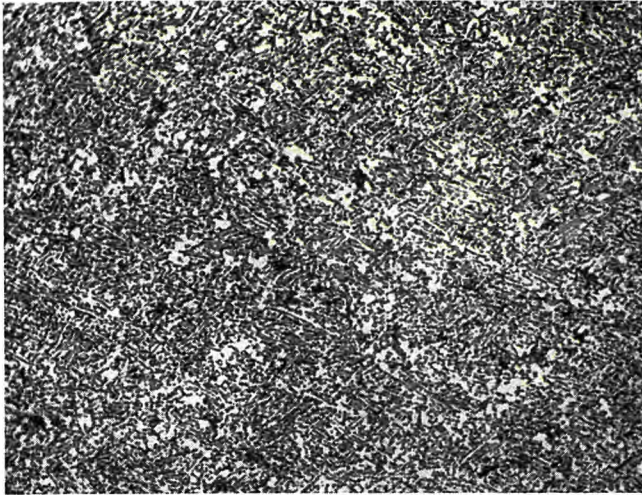


Abb. 2
2 d 650° C
ZrNb3Sn5

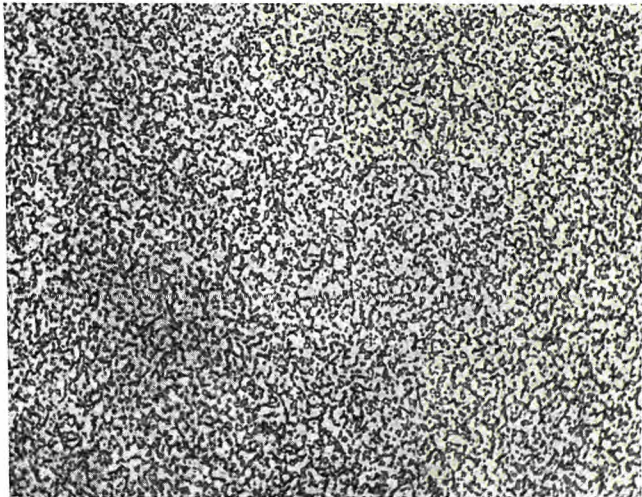


Abb. 3
16 h 575° C
ZrNb3Sn1

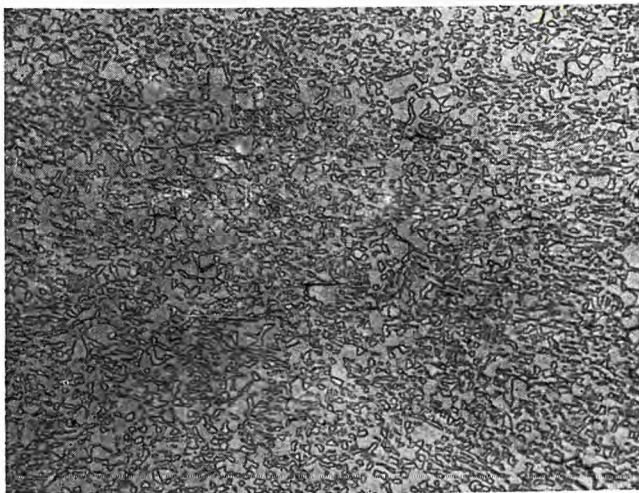
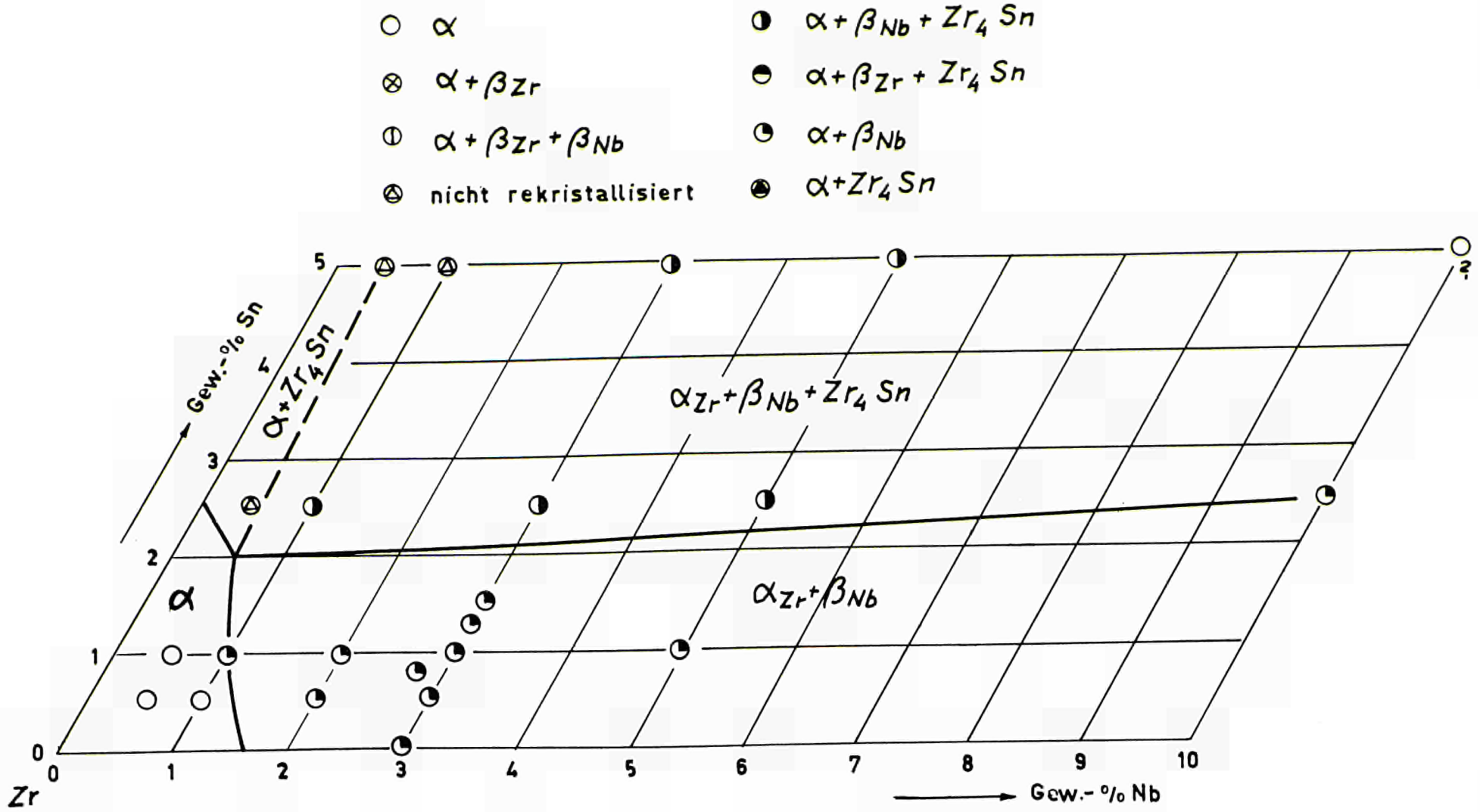


Abb. 4
16 h 750° C
ZrNb3Sn5

Abb. 5
Zirkoniecke des Dreistoffsystems Zr-Nb-Sn
Isothermer Schnitt bei 590° C.



Abh. 6
Zirkonreiche des Dreistoffsystems Zr-Nb-Sn
Isothermer Schnitt bei 610° C.

97

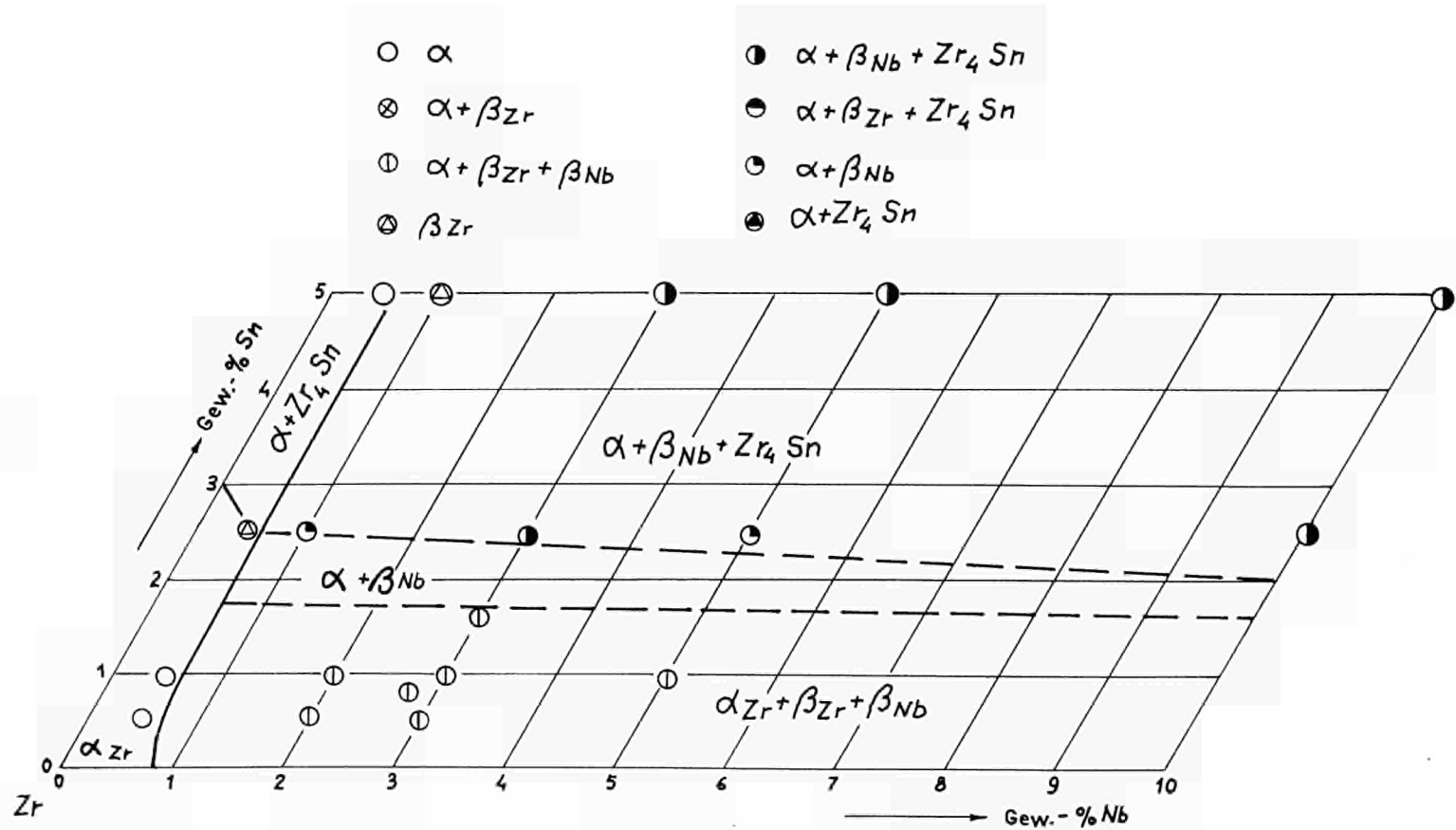
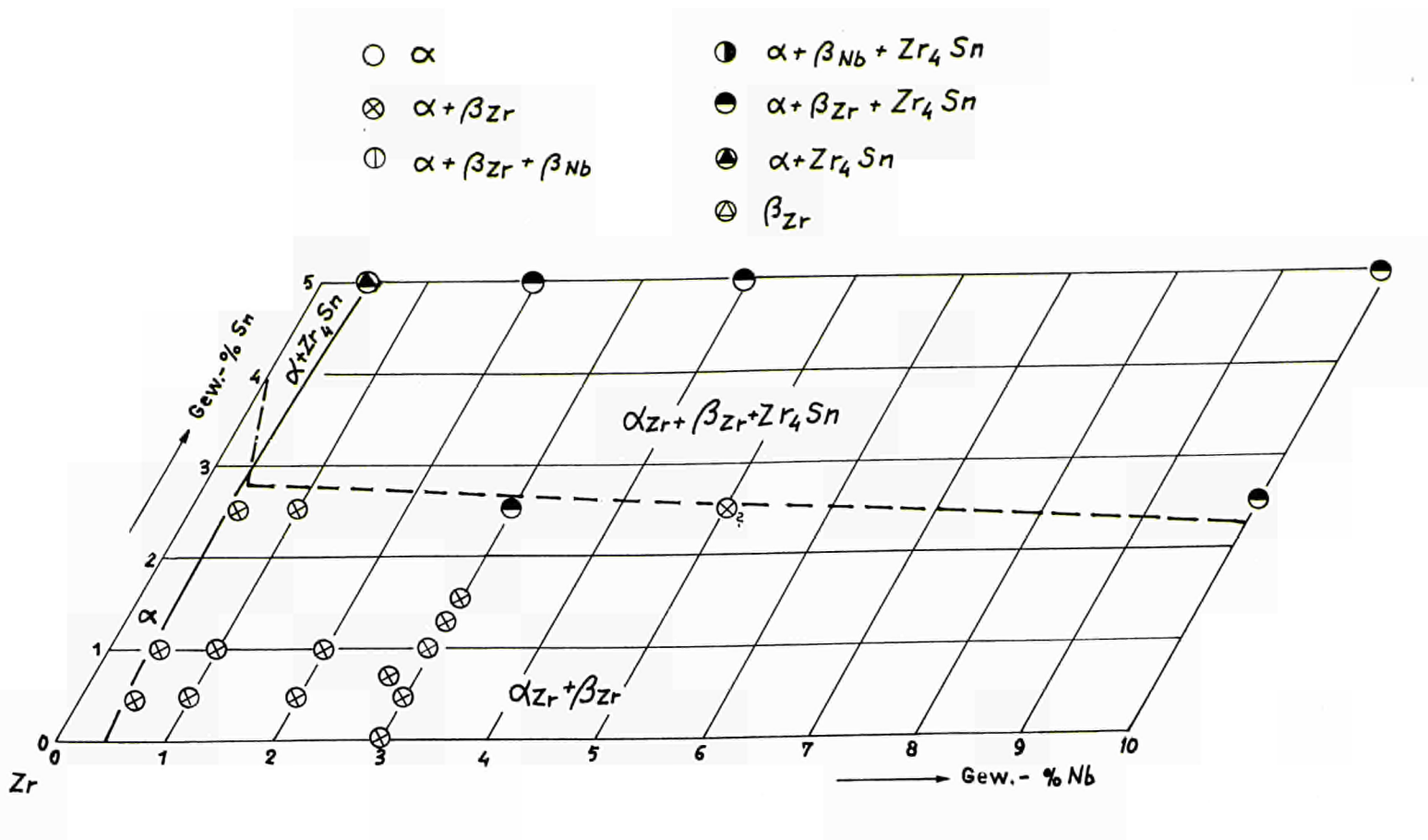
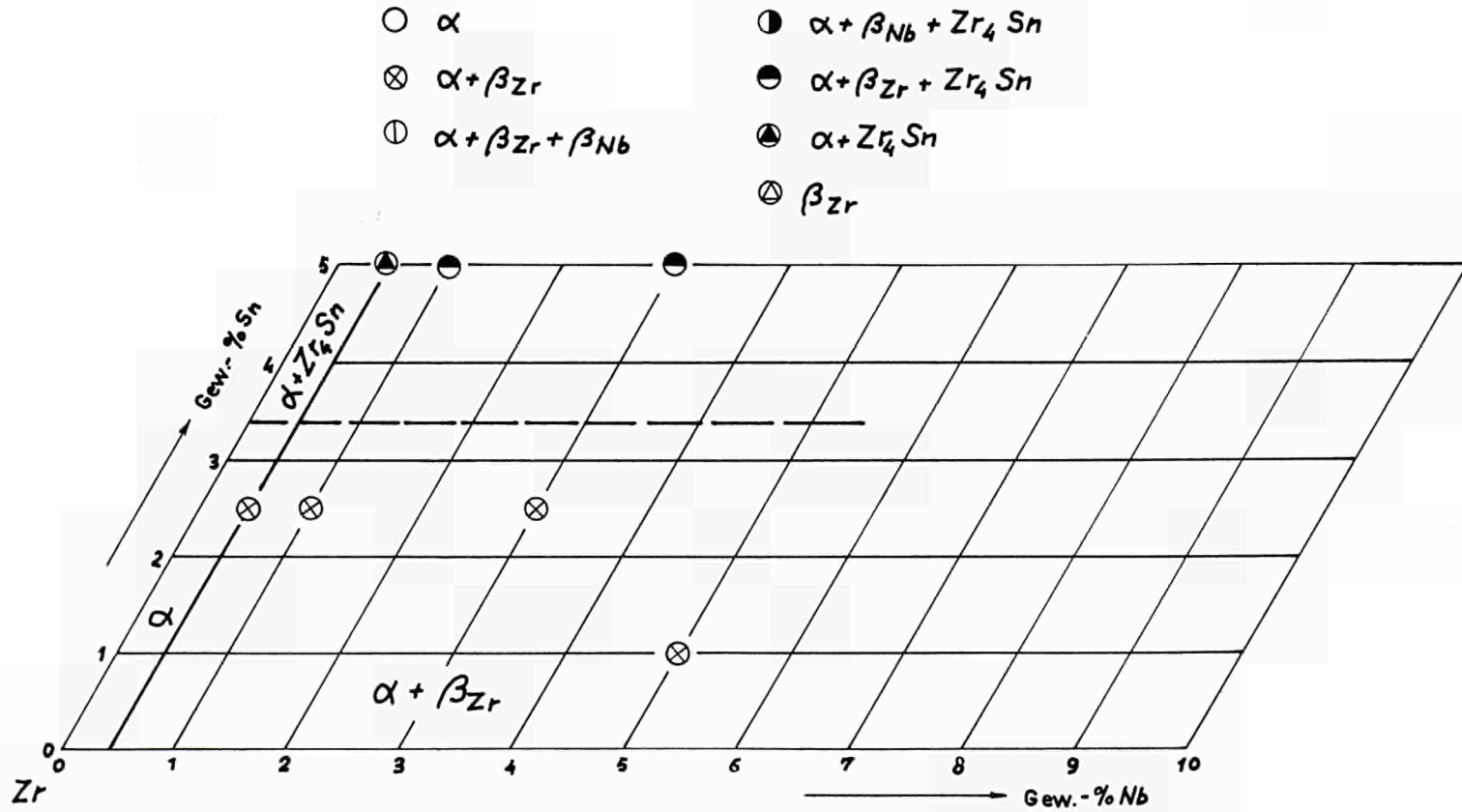


Abb. 7
 Zirkonreiche des Dreistoffsystems Zr-Nb-Sn
 Isothermer Schnitt bei 650° C.



Abh. 8
Zirkonincke des Dreistoffsystems Zr-Nb-Sn
Isothermer Schnitt bei 750° C.

99



LITERATURÜBERSICHT

- [1] D.S. IVANOV und V.K. GRIGOROVICH. — Proc. 2nd Intern. Conf. Atom. Energy, Geneva 1958, 5, 34.
- [2] R.S. AMBARTSUMYAN, A.A. KISELEV, R.V. GREBENNIKOV, V.A. MYSHKIN, L.J. TSUPRUN und A.F. NIKULINA. — Proc. 2nd Intern. Conf. Atom. Energy, Geneva 1958, 5.
- [3] D.L. DOUGLASS. — *Nuclear Energy*, VII (1961), 19.
- [4] H.H. KLEPFER, W.V. CUMMINGS und R.E. BLOOD. — Report Geap 3729 R 61 APE 51 (1961).
- [5] S. B. DALGAARD. — *Cr. Met.*, 811 (1960).
- [6] K. ANDERKO, W. JUNG-KÖNIG, H. RICHTER, H.W. SCHLEICHER und U. ZWICKER. — *Z. Metallkunde*, demnächst (Bericht EURAEC 200, 1961).
- [7] H. RICHTER, P. WINCIERZ, K. ANDERKO und U. ZWICKER, J. LESS. — *Common Metals*, demnächst (Bericht EURAEC 137 (1961).
- [8] B. LUSTMAN und F. KERZE. — *The Metallurgy of Zirconium*, McGraw-Hill, New York, 1955.
- [9] G.E. ZIMA. — USAEC-Contract AT 45-1-1350 (HW 60908), 1959.
- [10] W.W. KIRK. — *Zirconium Highlights*, Contract AT-11-1-GEN-14 S. 8.
- [11] R.C. ASHER, B. COX und J.K. DAWSON. — Vortrag gehalten auf dem IAEA-Symposium on Power Reactor Experiments, Wien 1961.
- [12] A.L. BACARELLA. — *J. Electrochem.* **108** (1961), 331.
- [13] B. COX, M.J. DAVIES, A.O. DEUT. — Report AERE M 621 (1960).
- [14] H.H. KLEPFER. — Report GEAP-3462 R 60 APE 8 (1960).
- [15] D.L. DOUGLASS. — *Loth Annual AEC Corrosion Symposium*, San Diego, Calif. (1961).
- [16] L.S. RUBENSTEIN und J.D. GROZIER. — *Zirconium Highlights*, Contract AT-11-1-GEN-14 S. 20.
- [17] U. RÖSLER. — Vortrag Intern. Symposium für Korrosion in der Kerntechnik, Paris 1961.
- [18] M. HANSEN, K. ANDERKO. — *The Constitution of Binary Alloys*, McGraw Hill, New York 1958.
- [19] C.G. LIBOWITZ. — Report NAASR 5015 vom 30.6.60.
- [20] *Euratom-Forschungsvertrag*, 047-61-4 RDA, 3. Vierteljahresbericht.
- [21] G.E. ZIMA. — Report HW 60908 UC 25 (TID-4500 vom 14.10.1959).
- [22] B.E. DECKER, E.P. ASP und D. HARKER. — *J. Appl. Phys.* **19** (1948), 388.
- [23] L.G. SCHULZ, *J. Appl. Phys.* **20** (1949), 1030.
- [24] J. GREWEN, A. SEGMÜLLER und G. WASSERMANN. — *Arch. Eisenhüttenwes.* **29** (1958) 115.
- [25] V. NERSES. — USAEC-Report NMJ 1222, 11-7-1960.
- [26] A.E. BIBB. — Unveröffentlicht, zitiert nach 4.
- [27] D.J. McPHERSON und M. HANSEN. — *Trans. ASM* **45** (1953), 915.
- [28] G.R. SPEICH und S.A. KULIN. — ASM-Symposium Zirconium and Zirconium Alloys 1953, S. 197.

CDNA00086DEC