

EUR 1319.d

REPRINT

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

ÜBER DIE EIGENSCHAFTEN
VON SCHWEISSNÄHTEN NIOB-HALTIGER
ZIRKONIUM-LEGIERUNG

von

H. RICHTER und J.C. TVERBERG
(Metallgesellschaft A.G.)

1964



(Euraec - Bericht Nr. 719) Abkommen über Zusammenarbeit EURATOM.U.S.A.
Vertrag Euratom - Metallgesellschaft AG Frankfurt/Main/Deutschland Nr. 07-61-4 RDD

Sonderdruck aus
METALL
17. Jahrg., Heft 7 - 1963

HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist im Rahmen des Forschungsprogramms der Kommission der Europäischen Atomgemeinschaft (EURATOM) ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, dass die Euratomkommission, ihre Vertragspartner und alle in deren Namen handelnden Personen:

- 1° — keine Gewähr dafür übernehmen, dass die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig und vollständig sind oder dass die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gegen gewerbliche Schutzrechte verstößt;
- 2° — keine Haftung für die Schäden übernehmen, die infolge der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden oder Verfahren entstehen könnten.

Die Namen der Autoren sind in alphabetischer Reihenfolge aufgeführt.

This reprint is intended for restricted distribution only. It reproduces, by kind permission of the publisher, an article from "METALL", 17. Jahrg., Heft 7 - 1963, 678-684. For further copies please apply to Metallgesellschaft A.G. — Frankfurt (Main) 1, Postfach 2609 (Deutschland).

Dieser Sonderdruck ist für eine beschränkte Verteilung bestimmt. Die Wiedergabe des vorliegenden in „METALL“, 17. Jahrg., Heft 7 - 1963, 678-684 erschienenen Aufsatzes erfolgt mit freundlicher Genehmigung des Herausgebers. Bestellungen weiterer Exemplare sind an Metallgesellschaft A.G. — Frankfurt (Main) 1, Postfach 2609 (Deutschland), zu richten.

Ce tiré-à-part est exclusivement destiné à une diffusion restreinte. Il reprend, avec l'aimable autorisation de l'éditeur, un article publié dans «METALL», 17. Jahrg., Heft 7 - 1963, 678-684. Tout autre exemplaire de cet article doit être demandé à Metallgesellschaft A.G. — Frankfurt (Main) 1, Postfach 2609 (Deutschland).

Questo estratto è destinato esclusivamente ad una diffusione limitata. Esso è stato riprodotto, per gentile concessione dell'Editore, da «METALL», 17. Jahrg., Heft 7 - 1963, 678-684. Ulteriori copie dell'articolo debbono essere richieste a Metallgesellschaft A.G. — Frankfurt (Main) 1, Postfach 2609 (Deutschland).

Deze overdruk is slechts voor beperkte verspreiding bestemd. Het artikel is met welwillende toestemming van de uitgever overgenomen uit „METALL“, 17. Jahrg., Heft 7 - 1963, 678-684. Meer exemplaren kunnen besteld worden bij Metallgesellschaft A.G. — Frankfurt (Main) 1, Postfach 2609 (Deutschland).

EUR 1319.d

REPRINT

ÜBER DIE EIGENSCHAFTEN VON SCHWEISSNÄHTEN NIOB-HALTIGER ZIRKONIUM-LEGIERUNG von H. RICHTER und J.C. TVERBERG (Metallgesellschaft).

Europäische Atomgemeinschaft - EURATOM.

Abkommen über Zusammenarbeit EURATOM/U.S.A.

EURAEK-Bericht Nr. 719.

Bericht abgefasst in Rahmen des Euratom/Metallgesellschaft Vertrages Nr. 047-61-4 RDD.

Sonderdruck aus „Metall“, 17. Jahrgang., Heft 7 - 1963, Seiten 678-684.

Niob-haltige Zirkoniumlegierungen lassen sich nach dem Argonarc- und nach dem Elektronenstrahlschweissverfahren schweissen. Die Schweissnähte wiesen im Schweisszustand eine im Vergleich zum nicht geschweissten Ausgangsmaterial erhöhte Korrosion in Wasser und Dampf auf, die auf die beim Abkühlen

EUR 1319.d

REPRINT

THE PROPERTIES OF WELDS OF NIOBIUM-CONTAINING ZIRCONIUM ALLOYS by H. RICHTER and J.C. TVERBERG (Metallgesellschaft).

European Atomic Energy Community - EURATOM.

EURATOM/U.S.A. Agreement for Cooperation.

EURAEK Report No. 719.

Euratom/Metallgesellschaft contract No. 047-61-4 RDD.

Reprinted from "Metall", Year 17, No. 7 - 1963, pages 678-684.

In the use of Zirconium alloys as cladding materials numerous welds are required. Niobium-containing Zirconium alloys which have an equal oxydation resistance and superior strength properties in comparison to Zircaloy-2, maybe arcwelded and electronbeam welded by standard methods. In comparison with the non-welded original material the welds in the as-welded condition undergo an increase in the corrosion rate in high pressure-water and steam, which is due

EUR 1319.d

REPRINT

THE PROPERTIES OF WELDS OF NIOBIUM-CONTAINING ZIRCONIUM ALLOYS by H. RICHTER and J.C. TVERBERG (Metallgesellschaft).

European Atomic Energy Community - EURATOM.

EURATOM/U.S.A. Agreement for Cooperation.

EURAEK Report No. 719.

Euratom/Metallgesellschaft contract No. 047-61-4 RDD.

Reprinted from "Metall", Year 17, No. 7 - 1963, pages 678-684.

In the use of Zirconium alloys as cladding materials numerous welds are required. Niobium-containing Zirconium alloys which have an equal oxydation resistance and superior strength properties in comparison to Zircaloy-2, maybe arcwelded and electronbeam welded by standard methods. In comparison with the non-welded original material the welds in the as-welded condition undergo an increase in the corrosion rate in high pressure-water and steam, which is due

EUR 1319.d

REPRINT

THE PROPERTIES OF WELDS OF NIOBIUM-CONTAINING ZIRCONIUM ALLOYS by H. RICHTER and J.C. TVERBERG (Metallgesellschaft).

European Atomic Energy Community - EURATOM.

EURATOM/U.S.A. Agreement for Cooperation.

EURAEK Report No. 719.

Euratom/Metallgesellschaft contract No. 047-61-4 RDD.

Reprinted from "Metall", Year 17, No. 7 - 1963, pages 678-684.

In the use of Zirconium alloys as cladding materials numerous welds are required. Niobium-containing Zirconium alloys which have an equal oxydation resistance and superior strength properties in comparison to Zircaloy-2, maybe arcwelded and electronbeam welded by standard methods. In comparison with the non-welded original material the welds in the as-welded condition undergo an increase in the corrosion rate in high pressure-water and steam, which is due

von der Schweisstemperatur entstehenden Abschreckgefüge zurückzuführen ist. Durch eine nachträgliche Glühung der Schweißung (einschliesslich der beim Schweißen wärmebeeinflussten Zone) im $\alpha + \beta Nb$ -Gebiet ist eine wesentliche Verbesserung des Korrosionsverhaltens der Schweißung möglich.

to the presence of a martensitic structure in the welded and heat affected zone. A marked improvement of the corrosion behaviour is possible by heat-treating the welds at 580 W 10° C in the $\alpha + \beta Nb$ -region.

Tensile strength and yield strength of the welds are superior to the data of unwelded materials, while the ductility of the welded samples is less, but still sufficient.

to the presence of a martensitic structure in the welded and heat affected zone. A marked improvement of the corrosion behaviour is possible by heat-treating the welds at 580 W 10° C in the $\alpha + \beta Nb$ -region.

Tensile strength and yield strength of the welds are superior to the data of unwelded materials, while the ductility of the welded samples is less, but still sufficient.

to the presence of a martensitic structure in the welded and heat affected zone. A marked improvement of the corrosion behaviour is possible by heat-treating the welds at 580 W 10° C in the $\alpha + \beta Nb$ -region.

Tensile strength and yield strength of the welds are superior to the data of unwelded materials, while the ductility of the welded samples is less, but still sufficient.

DR. H. RICHTER UND J. C. TVERBERG, FRANKFURT/MAIN

Über die Eigenschaften von Schweißnähten Niob-haltiger Zirkonium-Legierungen*

Aus dem Metall-Laboratorium der Metallgesellschaft AG, Frankfurt a. M.

I. Einleitung

Bei der Verwendung von Zirkonium-Legierungen als warmfeste und korrosionsbeständige Hüll- und Konstruktionswerkstoffe in wassergekühlten Kernreaktoren sind eine große Zahl von Schweißverbindungen notwendig, wobei die Herstellung der Schweißnähte wegen des reaktiven Charakters des Zirkoniums besondere Schutzmaßnahmen gegen die Reaktion mit Gasen erforderlich macht. Während über das Schweißverhalten der Standard-Legierung Zircaloy-2, die neben 1,5 % Zinn als weitere Legierungszusätze noch etwa 0,3 % Fe + Cr + Ni enthält, durch mehrere Untersuchungen ein guter Überblick vorhanden ist (1) (2) (3), liegen über die Schweißverbindungen Niob-haltiger Zirkonium-Legierungen, die, wie neuere Arbeiten gezeigt haben (4) (5) (6) (7) (8), im Vergleich zur Standardlegierung Zircaloy-2, höhere Warmfestigkeits- und Zeitstandwerte und bei gleicher Oxydationsbeständigkeit eine geringere Wasserstoffaufnahme besitzen, nur wenig Daten (12) vor. Es soll hier über die beim Schweißen Niob-haltiger Zirkonium-Legierungen gemachten Beobachtungen berichtet werden, wobei auf die Untersuchung einer Legierung mit 3 % Niob und 1 % Zinn, die sich in einer systematischen Untersuchung des Einflusses des Niob- und Zinngehaltes auf die Korrosion und die mechanischen Eigenschaften von Zirkonium als aussichtsreich erwiesen hat (8), besonderer Wert gelegt werden soll.

II. Versuchsdurchführung

Ausgangsmaterial für die Herstellung von Schweißverbindungen waren vakuumerschmolzene Gußbolzen der Legierungen Reinzirkonium, ZrNb1, ZrNb2, ZrNb2,5 und ZrNb3Sn1 sowie Vergleichsmaterial aus Zircaloy-2, nuklearer Reinheit, die warm bei 750 °C und anschließend kalt zu Blechen mit Dicken von 0,5 bis 3,5 mm ausgewalzt waren. Die Bleche lagen, sofern nicht besonders angegeben, in wärmebehandeltem Zustand vor. Die Standardglühbehandlung für Zircaloy-2 ist eine einstündige Glühung bei 650 °C. Die Niob-haltigen Legierungen müssen, um ein günstiges Korrosionsverhalten in Druckwasser und Dampf zu gewährleisten, bei 580 ± 10 °C geglüht werden. Bei dieser Behandlung besteht das Gefüge der Niob-haltigen Proben aus hexagonalen α -Zirkonium-Mischkristallen und bei

Niobgehalten ab 1,8 bis 2 % aus feinverteilten Ausscheidungen der Niob-reichen β_{Ni} -Phase, während bei Glüh-temperaturen oberhalb 590 °C Anteile der Zirkonium-reichen β_{Zr} -Phase im Gleichgewicht vorliegen (vgl. Abb. 1) (9), die beim Abkühlen erhalten bleiben oder martensitisch zerfallen und zu einem ungünstigen Korrosionsverhalten führen.

Die Herstellung von Schweißungen nach dem Argonarc-Verfahren erfolgte in dem in Abb. 2 wiedergegebenen Schweißbehälter. Die zu schweißenden Bleche werden auf einer Kupferplatte festgeklemmt und nach Evakuieren des Schweißbehälters und Fluten mit Reinstargon (99,99 % Ar) ein Lichtbogen zwischen dem Schweißgut und einer wassergekühlten Wolframelektrode gezündet. Die Wolframelektrode ist im Innern des Schweißbehälters frei beweglich, der Vorschub beim Schweißen erfolgt von Hand.

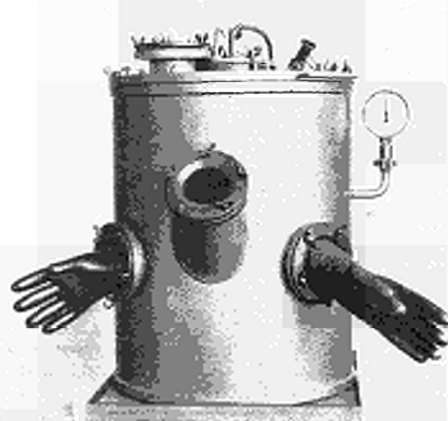
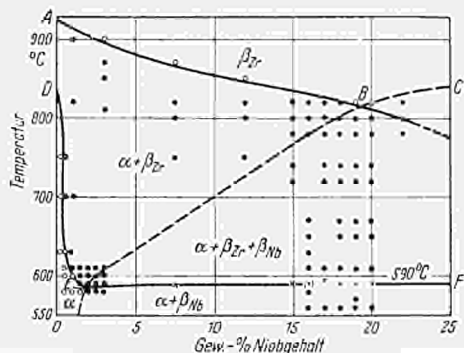


Abb. 2. Argonarc-Schweißbehälter

Die zu schweißenden Bleche wurden bei dünnen Blechdicken stumpf ohne Zusatzwerkstoff geschweißt, bei dickerem Blech wurden auch V-Nähte mit einem Zusatz aus dem gleichen oder einem anderen Werkstoff hergestellt. Im letzteren Fall wurde der Schweißzusatz in Form von 2 mm breiten Blechstreifen zugegeben. Die Schweißstromstärke betrug je nach Dicke der Bleche 20 bis 25 A bei einer Gleichspannung von etwa 20 V, die einem Schweißumformer entnommen wurde.

An Blechen der Legierung ZrNb3Sn1 wurden daneben auch Schweißverbindungen im Elektronenstrahl hergestellt. Das Schweißen im Elektronenstrahl hat den Vorzug, daß eine Reaktion der Schweiße mit Gasen völlig vermieden werden kann, weil in einem Vakuum von 10⁻⁵ Torr gearbeitet wird. Die für die Schweißversuche verwendete Elektronenstrahlschmelz- und Schweißapparat zeigt Abb. 3. Die aus der Glühkathode einer Röntgenröhre austretenden Elektronen werden im Hochspannungsfeld (max. 200 KV) beschleunigt und prallen auf die an der wassergekühlten Anode angeklebten, zu schweißenden Bleche auf. An der



○ homogen } mikroskopische Untersuchung
● heterogen }
× Messung des elektrischen Widerstandes

Abb. 1 Teilzustandsschaubild Zirkonium-Niob

* Diese Untersuchung stellt einen Teil eines Forschungsauftrages dar, der im Rahmen des Abkommens USA/EURATOM der Europäischen Atomgemeinschaft (EURATOM) von der Metallgesellschaft AG, Frankfurt a. M., übernommen wurde.

Aufprallstelle wird der größte Teil der kinetischen Energie der Elektronen in Wärme umgesetzt, die zum Aufschmelzen und Schweißen von Blechen von 0,7 mm Dicke ausreicht. Der Vorschub beim Schweißen ist durch Drehen der Kupferanode möglich, wodurch kreisrunde Schweißnähte mit einem Durchmesser von etwa 75 mm entstehen. Bei der Untersuchung der Schweißnähte müssen die gleichen Anforderungen gestellt werden, die auch das Halbzeug aus Zirkonium-Legierungen erfüllen muß, nämlich hinreichende Beständigkeit unter Reaktorbedingungen und ausreichende Festigkeitseigenschaften. Daher erstreckte sich die Prüfung der Schweißverbindungen auf Korrosionsversuche in Druckwasser und Dampf einschließlich Bestimmung der Wasserstoffaufnahme und auf ZerreiBversuche und Härtemessungen.

Die Korrosionsprüfung erfolgte in Druckwasser von 350 °C, 170 Atü und Dampf von 400 °C, 200 Atü in Edelstahlautoklaven. Die Korrosionsproben mit der Abmessung 10 × 25 mm waren quer zur Schweißnaht entnommen (s. Abb. 4). Die ZerreiBversuche wurden an FlachzerreiBstäben, die Härtemessung an Querschliffen der Schweißnähte vorgenommen. Zum Vergleich wurden jeweils nichtgeschweißte Proben des Ausgangsmaterials mitgeprüft.

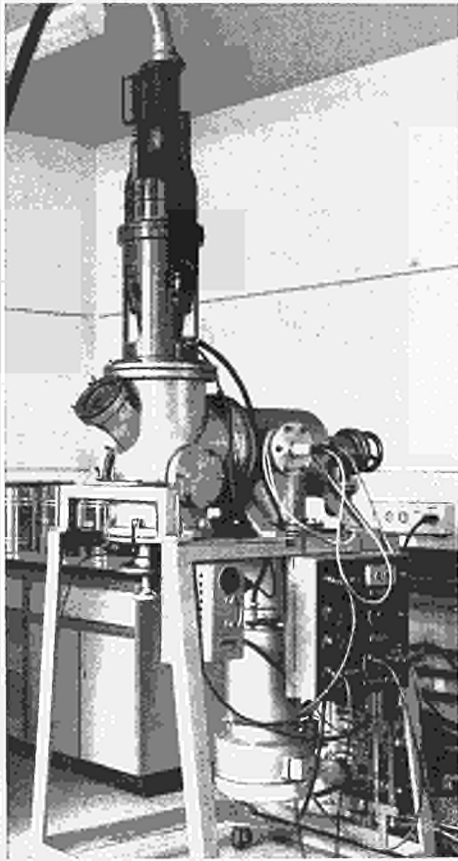


Abb. 3. Elektronenstrahl-Schweißapparat

III. Versuchsergebnisse

Ergebnisse der Korrosionsversuche in Wasser und Dampf

Die Schweißversuche zeigten, daß die Schweißbarkeit der Niob-haltigen Legierungen ZrNb1, ZrNb2, ZrNb2,5, ZrNb3 und ZrNb3Sn1 genau so gut ist wie die von unlegiertem Zirkonium oder Zircaloy-2. Die Breite der beim Schweißen aufgeschmolzenen Zone betrug je nach Blechdicke 5 bis 7 mm, die Breite der deutlich wärmebeeinflussten Zone etwa 12 mm.

In Abb. 5 ist die Gewichtszunahme Argonarc-geschweißter und nicht geschweißter Proben der Legierungen Rein-Zirkonium, Zircaloy-2 und der Niob-haltigen Legierungen ZrNb1, ZrNb2, ZrNb3Sn1 nach 14tägigem Korrosionsangriff in Wasserdampf von 400 °C, 200 Atü wiedergegeben. Im Schweißzustand steigt der Korrosionsangriff mit zunehmendem

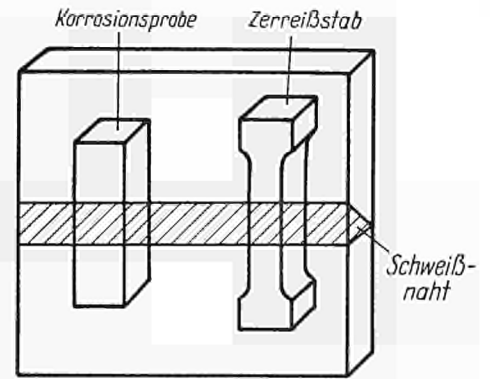


Abb. 4. Schema der Probenahme

dem Niob-Gehalt an, während das nicht geschweißte Ausgangsmaterial praktisch keinen Einfluß des Niob-Gehaltes erkennen läßt. Wurde die Schweißnaht jedoch vor der Korrosionsprüfung einer Wärmebehandlung bei 575 °C unterzogen, so fällt, wie aus Abb. 5 hervorgeht, der Angriff stark ab und liegt dann nur noch geringfügig höher als derjenige des nicht geschweißten Ausgangsmaterials.

Die bessere Beständigkeit macht sich auch im Aussehen der korrodierten Proben bemerkbar. Die nur geschweißten Proben weisen einen rötlich-braunen Oxydbelag auf, während die geglähten Proben eine festhaftende schwarze Oxydhaut besitzen (Abb. 6). Die Proben aus unlegiertem Zirkonium zeigen in allen Zuständen eine sehr starke Korrosion und einen weißen, abblättrenden Oxydbelag.

Der in Abb. 5 zum Ausdruck kommende sehr starke Einfluß der Wärmebehandlung nach dem Schweißen auf das Korrosionsverhalten wurde an Proben der Legierung ZrNb3Sn1 eingehender geprüft. In Abb. 7 und 8 ist die Gewichtszunahme verschieden vorbehandelter Argonarc-geschweißter Bleche mit jeweils zwei Blechdicken in Abhängigkeit von der Korrosionszeit in Druckwasser von 350 °C und Dampf von 400 °C aufgetragen. Bei beiden Temperaturen haben die nur geschweißten Proben von Anfang an höhere Gewichtszunahmen und in Druckwasser von 350 °C auch einen steileren Anstieg der Gewichtszunahme-Zeitkurven. Die Glühung bei 575 °C bewirkt demgegenüber eine erhebliche Verbesserung und (im Falle der Prüfung bei 350 °C sogar vollständige) Annäherung an die Gewichtszunahme-Zeit-Kurven des nichtgeschweißten Ausgangsmaterials. Die Kaltverformung vor der Glühung hat

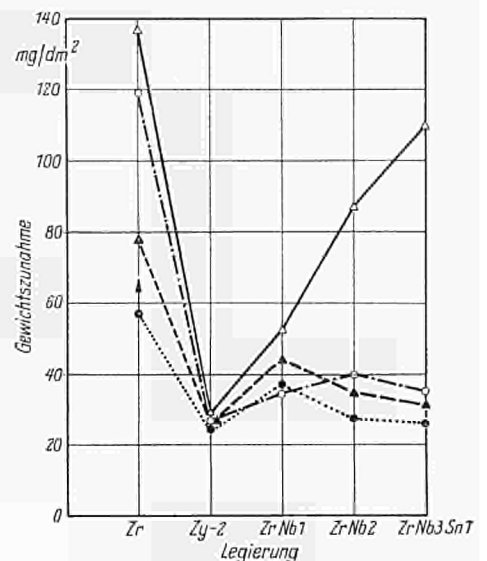


Abb. 5. Korrosionsangriff nach 336 h in Wasserdampf bei 400 °C, 200 atü

- Δ Probe mit Schweißnaht nicht wärmebehandelt
- ▲ Probe mit Schweißnaht 16 h, 575 °C gegläht
- Ausgangsmaterial nicht wärmebehandelt
- Ausgangsmaterial 16 h, 575 °C gegläht

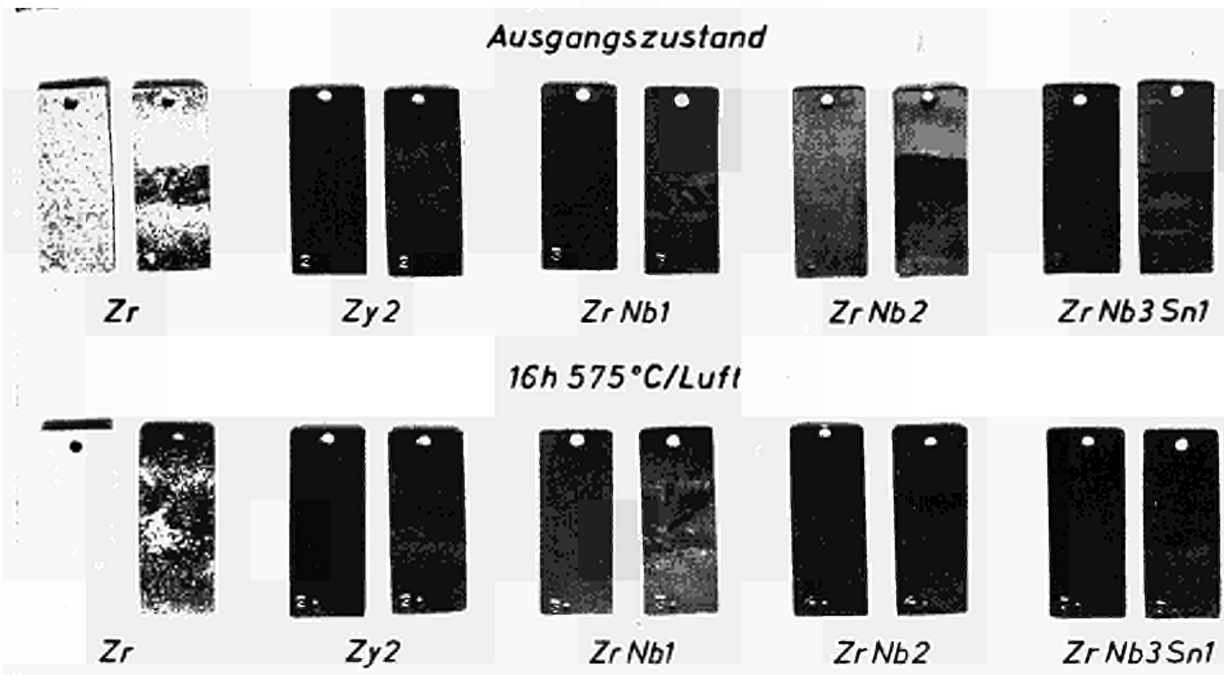


Abb. 6. Korrosionsversuche bei 400 °C 200 atü an ungeschweißten und geschweißten Proben (links Ausgangs- rechts Schweißproben)

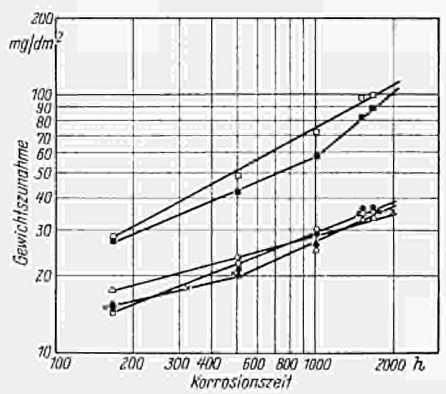


Abb. 7 Korrosion von Argonarc-Schweißproben aus ZrNb3Sn1 in Druckwasser von 350 °C/170 atü

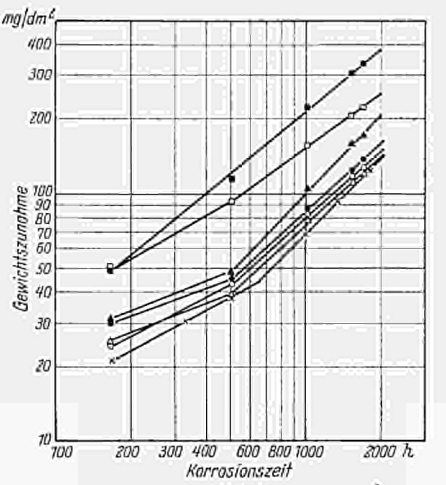
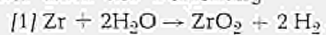


Abb. 8. Korrosion von Argonarc-Schweißproben aus ZrNb3Sn1 in Dampf von 400 °C /200 atü

nur im Falle des dicken Bleches im Korrosionsversuch bei 400 °C einen merklichen Effekt. Ein deutlicher Dickeneinfluß kann aus den Abb. 7 und 8 nicht gefolgert werden.

Gewichtszunahme-Zeit-Kurven für Elektronenstrahl-geschweißte Proben der Legierung ZrNb3Sn1 sind in Abb. 9 und 10 gezeigt, wobei in diesem Falle auch der Einfluß der Glühzeit berücksichtigt ist. Die im Schweißzustand vorliegenden Proben weisen analog zu den Argonarc-geschweißten Blechen höhere Gewichtszunahmen auf. Die Glühung bei 575 °C führt auch bei Elektronenstrahl-geschweißten Proben zu einer Annäherung an das Verhalten nicht geschweißter Bleche, doch ist die Annäherung an diesen Zustand nicht so vollständig wie das bei Argonarc-Schweißungen der Fall ist. Wie aus den Abb. 9 und 10 hervorgeht, genügen kurze Glühzeiten nicht, um die Beständigkeit entscheidend zu verbessern.

Bei der Korrosion in Wasser und Dampf tritt als weitere unerwünschte Korrosionserscheinung eine Wasserstoffaufnahme ein. Der nach der Beziehung



entstehende Wasserstoff wird zu einem Teil vom Zirkonium aufgelöst, wo er nach Überschreiten der Löslichkeit zu einer Hydridbildung führt, die Anlaß zu einer Versprödung ist. Die analytisch an einigen korrodierten Schweißproben bestimmte Wasserstoffaufnahme geht aus Tabelle 1 hervor. Es sind dort die Wasserstoffaufnahme in ppm, der Anteil des Wasserstoffs, der von der Probe aufgenommen wurde in % von der durch die Oxydation gemäß Beziehung (1) freigesetzten Menge, und, um den Einfluß der Probendicke zu eliminieren, auch die pro Flächeneinheit aufgenommene Wasserstoffmenge wiedergegeben.

In Druckwasser von 350 °C ist die Wasserstoffaufnahme am geringsten bei den gewalzten und geglühten Argonarc-geschweißten Proben und bei den Elektronenstrahl-geschweißten Proben im Schweißzustand. Diese beiden Proben weisen die gleiche Wasserstoffaufnahme auf wie das nichtgeschweißte Ausgangsmaterial, während die Wasserstoffaufnahme der Argonarc-geschweißten Proben besonders im Schweißzustand höher ist. In Dampf von 400 °C nehmen unabhängig vom Schweißverfahren die Proben im Schweißzustand am meisten Wasserstoff auf, während die geringste Wasserstoffaufnahme die Argonarc-geschweißte und bei 575 °C geglühte Probe erfährt und dem nicht geschweißten Ausgangsmaterial am nächsten kommt.

Frühere Untersuchungen haben ergeben, daß Legierungen mit kleinerem Niob-Gehalten in ihrem Korrosionsverhalten in geringerem Maße von der Wärmebehandlung abhängig sind (11). Auf den Schweißprozeß angewandt hieße dies, daß eine Legierung mit einem kleinen Niob-Gehalt als Schweißzusatz bereits im Schweißzustand eine nicht oder nur sehr wenig erhöhte Korrosion im Vergleich mit nicht geschweißten Proben aufweist. In Tabelle 2 sind die Gewichtszunahmewerte von V-Nähten, bei denen die Legierung $ZrNb_{0,5}Sn_1$ als Schweißzusatz verwandt wurde, nach jeweils 500stündiger Korrosion in Wasser von 350 °C und Dampf von 400 °C wiedergegeben. Es zeigt sich bei Vergleich der in Tabelle 2 wiedergegebenen Gewichtszunahmen mit den Werten aus Abb. 7 und 8, daß die Verwendung eines Niob-armen Zusatzwerkstoffes nur im Falle der dicksten Blechstärke eine merkliche Verbesserung gegenüber Proben ohne diesen Zusatz bewirkt.

Für manche Anwendungen mag es zweckmäßig sein, Teile aus Niob-haltigem Zirkonium mit Zircaloy-2-Konstruktionselementen zusammenzuschweißen. Korrosionsversuche an Schweißproben der Kombinationen Zy-2-ZrNb3Sn1, Zy-2-ZrNb1 und Zy-2-ZrNb2,5 ergaben Gewichtszunahmewerte, die dem Mittel der Werte für beide Partner entsprachen.

Mechanische Eigenschaften von Schweißverbindungen

In Tabelle 3 sind die Kenngrößen des Zugversuchs an verschieden vorbehandelten Argonarc-Schweißverbindungen dem Wert für das nicht geschweißte Ausgangsmaterial gegenübergestellt. Die Proben bei diesen Versuchen waren senkrecht zur Schweißnaht entnommen. Tabelle 3 zeigt, daß alle geschweißten Proben eine wesentlich höhere Streckgrenze und Festigkeit aufweisen als das nicht geschweißte Material, während die Verformbarkeit, gemessen an den Werten von Dehnung und Einschnürung geringer ist. Es fällt daneben auf, daß die Duktilität der dicken Proben merklich höher ist als die der Proben aus dünnen Blechen.

Durch die Glühbehandlung bei 575 °C fallen die Werte von Streckgrenze und Zugfestigkeit etwas ab, doch wird die Verformbarkeit durch die Glühung nicht verbessert. Eine zusätzliche Verformung vor der Glühbehandlung bei 575 °C hat nur wenig Einfluß auf die Festigkeitseigenschaften, hat jedoch eine merkliche Verbesserung der Dehnung und Einschnürung zur Folge.

Die Verwendung eines Schweißzusatzes mit niedrigerem Niob-Gehalt hat, wie Tabelle 4 zeigt, eine erhebliche Ver-

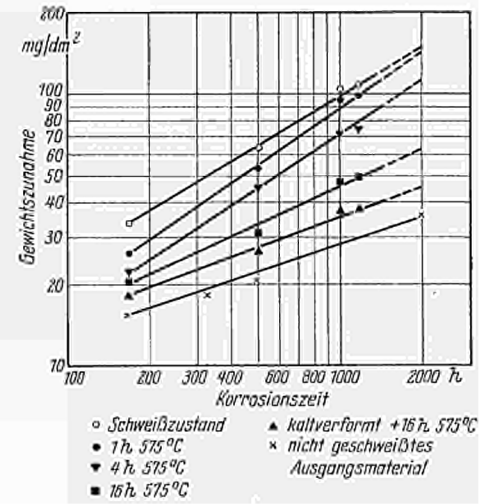


Abb. 9. Korrosion von Elektronenstrahlgeschweißproben aus $ZrNb_3Sn_1$ in Druckwasser von 350 °C/170 atü

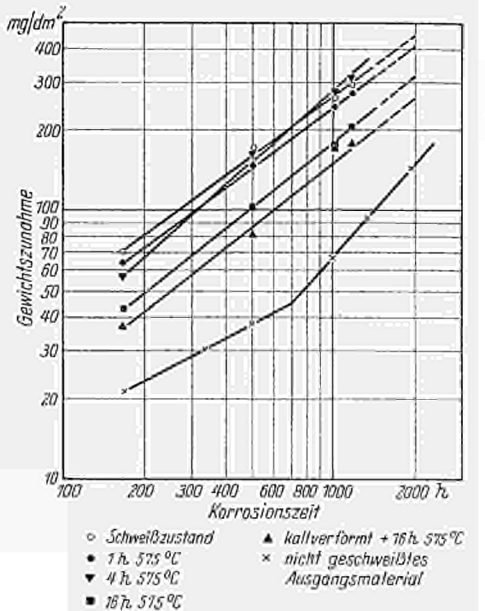


Abb. 10. Korrosion von Elektronenstrahlgeschweißproben aus $ZrNb_3Sn_1$ in Dampf von 400 °C/200 atü

Tabelle 1. Wasserstoffaufnahme von Schweißnähten der Legierung $ZrNb_3Sn_1$ während der Korrosion in Wasser und Dampf

Vorbehandlung der Proben	Korrosionsbedingungen		Probendicke mm	Wasserstoffaufnahme ppm	Anteil d. aufgenommen. Wasserst. v. theoret. Wert %	Wasserstoffaufnahme pro Fläche bezogen auf	
	Temp. °C	Zeit h				1000 h mg/dm^2	2000 h mg/dm^2
Wasser							
Elektronenstrahlgeschweiß, Schweißzustand	350	1176	0,7	22	4	0,39	0,36
Argonarcgeschweiß, Schweißzustand	350	1682	0,5	138	16	1,77	1,3
Argonarcgeschweiß, 16 h 575 °C gegläht	350	1682	0,5	98	32	1,26	0,9
Argonarcgeschweiß, gewalzt 30 % ± 16 h 575 °C	350	1682	0,9	27	11	0,42	0,25
nicht geschweißtes Ausgangsmaterial	350	3023	0,6	22	9	0,54	0,33
Dampf							
Elektronenstrahlgeschweiß, Schweißzustand	400	1176	0,7	213	12,5	4,26	3,9
Argonarcgeschweiß, Schweißzustand	400	1681	0,5	472	24,0	5,98	4,0
Argonarcgeschweiß, 16 h 575 °C gegläht	400	1681	0,5	272	23,3	3,32	2,1
Argonarcgeschweiß, gewalzt 30 % ± 16 h 575 °C gegläht	400	1681	0,9	253	28,0	4,03	2,6
nicht geschweißtes Ausgangsmaterial	400	3026	0,6	170	14	4,03	1,6



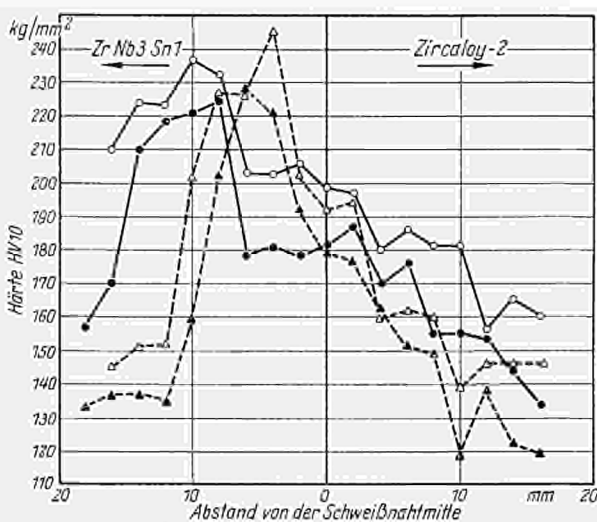
- ZrNb3Sn1 2 mm Blech Argonarc-schweißung Schweißzustand
- ZrNb3Sn1 2 mm Blech Argonarc-schweißung + 16 h, 575 °C
- ▲ ZrNb3Sn1 3 mm Blech Argonarc-schweißung mit Zusatzwerkstoff ZrNb 0,5 Sn1
- ZrNb3Sn1 0,6 mm Blech Elektronenstrahlschweißung Schweißzustand
- ZrNb3Sn1 0,6 mm Blech Elektronenstrahlschweißung + 10 h, 575 °C

Abb. 11. Härte in Abhängigkeit vom Abstand von der Schweißnahtmitte

besserung der Verformbarkeit bereits im Schweißzustand zur Folge. Die Werte für Streckgrenze und Zugfestigkeit liegen im Durchschnitt etwas niedriger als die der Schweißverbindungen ohne Zusatz, sind jedoch immer noch erheblich höher als diejenigen des nicht geschweißten Materials.

Der Verlauf der Härte in der von Schweißung beeinflussten Zone an verschiedenen behandelten Schweißproben (gemessen an Querschliffen) ist in Abb. 11 wiedergegeben. In der Schweißzone wird ein Härteanstieg beobachtet. Durch eine nachträgliche Glühung wird der Härteunterschied innerhalb und außerhalb der Schweißzone geringer. Er ist im Falle der Argonarc-geschweißten Proben am größten, im Falle der Elektronenstrahlschweißungen jedoch wesentlich geringer.

Die Verwendung eines niedriger legierten Schweißzusatzes vermindert die Aufhärtung in der Schweißzone (Abb. 12). Schweißverbindungen von Zircaloy-2 mit der Legierung ZrNb3Sn1 besitzen auf der Seite des Niob-haltigen Teils die höchste Härte, die zur Zircaloy-2-Seite abfällt.



- 2,0 mm Blech Schweißzustand
 - △ 0,7 mm Blech Schweißzustand
 - 2,0 mm Blech + 16 h, 575 °C (Luft)
 - ▲ 0,7 mm Blech + 16 h, 575 °C (Luft)
- ZrNb3Sn1/Zircaloy-2 Argonarc-schweißung

Abb. 12. Härte in Abhängigkeit vom Abstand von der Schweißnahtmitte

IV. Besprechung der Versuchsergebnisse

Die Versuche zeigen, daß die Schweißproben aus Niob-haltigen Legierungen, falls keine thermische Nachbehandlung erfolgt, weniger korrosionsbeständig sind als das nicht geschweißte Ausgangsmaterial. Diese Tatsache wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die Abkühlung der relativ dünnen Bleche von der Schweißtemperatur sehr schroff ist. Dadurch wird in der Schweißzone und in der wärmebeeinflussten Zone die β/α -Umwandlung schnell durchlaufen, so daß Abschreckgefüge von hoher Härte entstehen, die bekanntlich ein ungünstiges Korrosionsverhalten in Wasser und Dampf besitzen (7)

Tabelle 2. Gewichtszunahme von Argonarc-Schweißverbindungen der Legierung ZrNb3Sn1 mit Schweißzusatz ZrNb0,5Sn1 nach 500stündiger Korrosion

Blechedicke (mm)	Vorbehandlung	Gewichtszunahme mg/dm ²	
		Druckwasser 350 °C/170 Atü	Dampf 400 °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 3. Mechanische Eigenschaften von Argonarc-Schweißverbindungen der Legierung ZrNb3Sn1 (ohne Schweißzusatz)

Blechedicke (mm)	Vorbehandlung	Streckgrenze	Zugfestigkeit	°0,2 Dehnung σ %	Einschnürung ν %
		σ_B (kg/mm ²)	σ_B (kg/mm ²)		
0,9	Schweißzustand	57	66	10	25
3,0		66	71	16	22
0,9	+ 16 h 575 °C gegläht	44	63	11	32
3,0		56	64	9	12
0,6	30% verl., + 16 h 575 °C gegläht	59	69	14	22
1,4		67	72	20	33
0,6	1 h 650 °C + 30% verl., + 16 h 575 °C gegläht	59	66	18	28
1,4		50	65	26	46
1,0	nicht geschweißtes Ausgangsmaterial 16 h 575 °C gegläht	38	52	21	50
10,0 ¹⁾		38	53	24	65

¹⁾ Rundproben

(8). Die Gefügeaufnahme einer Schweißnaht der Legierung ZrNb3Sn1 im Schweißzustand bestätigt dies. Abb. 13 zeigt ein typisches Abschreckgefüge, in dem die Korngrenzen des ehemaligen β_{Zr} -Kornes zu erkennen sind. Eine Glühung dieser Probe bei 575 °C (Abb. 14) führt dagegen zu einer Annäherung an den Ausgangszustand (Abb. 15), bei dem das Gefüge aus α_{Zr} -Mischkristallen mit einer fein verteilten im Schliffbild als dunkle Punkte erscheinenden β_{Ni} -Phase besteht, das dann wieder eine gute Beständigkeit aufweist (s. auch Abb. 1). Eine Kaltverformung allein vermag zwar nicht die Korrosionsbeständigkeit der Schweißnähte zu erhöhen, erleichtert jedoch bei der nachfolgenden Glühung die Einstellung des Gleichgewichts, so daß in diesem Falle bereits nach kürzeren Glühzeiten eine

wesentliche Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit möglich ist.

Die Tatsache, daß das Schweißen im Elektronenstrahl nicht zu einem im Vergleich zu Argonarc-geschweißten Proben verbessertem Korrosionsverhalten im Schweißzustand, sondern sogar zu einer schlechteren Beständigkeit führen kann, ist überraschend. Hier mag zweifellos die Tatsache eine Rolle spielen, daß nicht die Breite der Schweißzone, wohl aber die Breite der wärmebeeinflussten Zone größer sein kann als bei Argonarc-geschweißten Blechen, so daß dadurch die Zone mit ungünstigerem Korrosionsverhalten größer ist. Möglicherweise werden beim Schweißen im Hochvakuum geringe Anteile einiger Begleitelemente entfernt, die sonst eine Schutzschichtbildung zu Beginn des Korrosionsangriffs ermöglichen.

Bei einem Vergleich der für die verschiedenen Proben ermittelten Werte der Wasserstoffaufnahme während der Korrosion in mg/dm^2 wirkt sich die Tatsache nachteilig aus, daß die einzelnen Proben verschieden lange Korrosionszeiten aufweisen. Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurden daher die berechneten Werte für die Wasserstoffaufnahme nach jeweils 1000- und 2000-stündiger Korrosion in Tabelle 1 mit eingetragen. Diese Werte sind aus dem Verlauf der Gewichtszunahme-Zeitkurven errechnet unter der Annahme, daß der prozentuale Anteil des aufgenommenen Wasserstoffs während der Korrosion konstant bleibt, was nach den Ergebnissen von B. Cox (10) und Mitarbeitern nicht immer korrekt ist.

Das interessanteste Ergebnis in Tabelle 1 ist die geringe Wasserstoffaufnahme der Elektronenstrahl-geschweißten Probe im Schweißzustand während der Korrosion in Druckwasser von 350°C . Die Wasserstoffaufnahme dieser Probe ist so gering wie die des nicht geschweißten Ausgangsmaterials, obwohl sie eine sehr hohe Gewichtszunahme hat (Abb. 9). Demgegenüber ist die Wasserstoffaufnahme der Argonarc-geschweißten Proben höher, und es bedarf einer Wärmebehandlung, um die Wasserstoffaufnahme dieser Probe zu verringern. Die geringe Wasserstoffaufnahme der Elektronenstrahl-geschweißten Proben während der Korrosion in Druckwasser von 350°C wird bei der Korrosion in Wasserdampf von 400°C nicht bestätigt. Hier weisen die nach beiden untersuchten Schweißverfahren im Schweißzustand korrodierten Proben die höchsten Werte auf, während die nachträglich bei 575°C gegläute Probe dem nicht geschweißten Ausgangszustand am nächsten kommt. Weitergehende quantitative Aussagen über die Wirkung der einzelnen Schweißverfahren und der Wärmebehandlung auf die Wasserstoffaufnahme sind an Hand der wenigen in Tabelle 1 wiedergegebenen Daten nicht möglich, und weitere Versuche sind für eine endgültige Klärung erforderlich. Die Verwendung eines niedrig legierten Schweißzusatzes dürfte deshalb nur beim Schweißen dickerer Bleche eine verbessernde Wirkung ausüben, da bei der schnellen Abkühlung beim Schweißen dünner Bleche auch bei niedrigem Niobgehalt Abschreckgefüge entstehen, die zu einer erhöhten Korrosion führen, wie in einer früheren Untersuchung an einer binären ZrNb-Legierung mit 1% Niob gezeigt wurde (8). Das Vorhandensein eines Gefügegleichgewichts wird durch das erheblich bessere Korrosionsverhalten der bei 575°C gegläuten Proben bestätigt (Tabelle 2).

Die wichtige Tatsache, daß Schweißverbindungen der Niobhaltigen Zirkoniumlegierungen in jedem Fall höhere Werte der Streckgrenze und Festigkeit besitzen als das nicht geschweißte Ausgangsmaterial, wird jedoch auch bei anderen Zirkonium-Legierungen, z. B. bei Zircaloy-2, beobachtet (2) (3). Als Ursache für die erhöhte Festigkeit der Schweißnähte ist neben dem Entstehen von Abschreckgefügen eine geringe Sauerstoffaufnahme zu nennen, die auch beim Schweißen unter Argon nicht völlig zu vermeiden ist. Kann eine Sauerstoffaufnahme völlig vermieden werden, wie

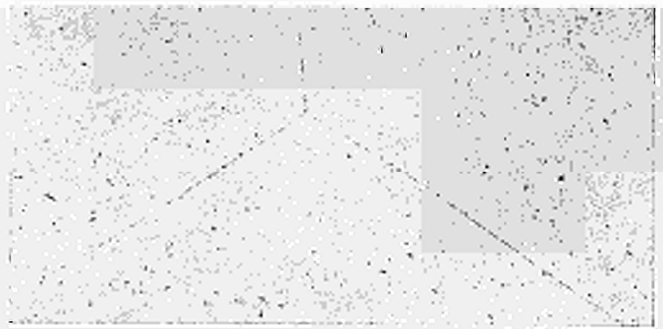


Abb. 13. ZrNb₃Sn₁ Schweißzustand

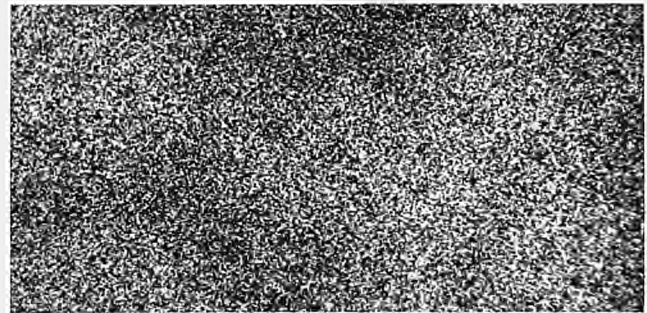


Abb. 14. ZrNb₃Sn₁ Schweißzone 16 h 575°C gegläut



Abb. 15. ZrNb₃Sn₁ Ausgangsmaterial 16 h 575°C gegläut

das beim Elektronenstrahlschweißen der Fall ist, so ist die Festigkeitssteigerung, wie die in Abb. 11 wiedergegebenen Härtemessungen aufweisen, wesentlich geringer.

Eine Glühung im $\alpha + \beta_{\text{Ni}}$ -Gebiet bei 575°C führt zu einer Annäherung an den Gleichgewichtszustand und damit zu einer Entfestigung. Festigkeitssteigerungen, die durch eine Sauerstoffaufnahme beim Schweißen verursacht werden, lassen sich jedoch durch Glühbehandlungen nicht wieder beseitigen. Der im gegläuten Zustand gemessene relative Anstieg von Streckgrenze, Festigkeit und Härte der Argonarc-geschweißten Proben Niobhaltiger Zirkonium-Legierung ist in guter Übereinstimmung mit den für Zircaloy-2 gemessenen Werten (2) (3).

Die Verformbarkeit der Schweißzone ist zwar gegenüber dem nicht geschweißten Ausgangsmaterial herabgesetzt, doch ist die Dehnung selbst im Schweißzustand noch befriedigend.

Die Verwendung eines niedrig legierten Schweißzusatzes hat, wie aus Tabelle 4 ersichtlich ist, eine erhebliche Verbesserung der Duktilität der Schweißverbindungen zur Folge. Festigkeit und Streckgrenze fallen dabei nicht unter die Werte des nicht geschweißten Ausgangszustandes ab, doch können aus den Zugversuchen an diesen Schweißver-

Tabelle 4. Mechanische Eigenschaften von Argonarc-Schweißverbindungen der Legierung ZrNb3Sn1 mit Schweißzusatz ZrNb0,5Sn1

Blechdicke (mm)	Vorbehandlung	Streck-	Zug-	$\sigma_{0,2}$	Einschnü-
		grenze σ_B (kg/mm ²)	festigkeit σ_B (kg/mm ²)	Dehnung σ %	rung γ %
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	21	37
3,0		57	64	21	36

bindungen keine Schlüsse über das Verhalten bei erhöhten Temperaturen und Langzeitbeanspruchungen gezogen werden.

V. Zusammenfassung

Niob-haltige Zirkoniumlegierungen lassen sich nach dem Argonarc- und nach dem Elektronenstrahlschweißverfahren schweißen. Die Schweißnähte wiesen im Schweißzustand eine im Vergleich zum nicht geschweißten Ausgangsmaterial erhöhte Korrosion in Wasser und Dampf auf, die auf die beim Abkühlen von der Schweißtemperatur entstehenden Abschreckgefüge zurückzuführen ist. Durch eine nachträgliche Glühung der Schweißung (einschließlich der beim Schweißen wärmebeeinflussten Zone) im $\alpha + \beta_{Ni}$ -Gebiet ist eine wesentliche Verbesserung des Korrosionsverhaltens der Schweißung möglich.

Festigkeit und Streckgrenze der Schweißung sind in jedem Fall höher als die entsprechenden Werte des Ausgangsmaterial bei hinreichender Duktilität der Schweißung.

Schrifttum

1. "Joining and Finishing of Zirconium": D. C. Martin in "The Metallurgy of Zirconium" von B. Lustman u. F. Kerze, Mc. Graw Hill New York, Toronto, London, 1955.
2. L. S. Rubenstein u. J. D. Grozier: Zirconium Highlights, BAPL Contract AT-11-1-GEN-14, S. 18 (1959).
3. J. W. Lingafelter USAEC-Report H. W.-43049 REV (TID-4500 11th Ed.).
4. R. S. Ambartsumyan et al.: Proc. 2nd. Intern. Conf. Peaceful Use of Atom. Energy, Genf, 1958 S. 12.
5. D. S. Ivanov u. V. K. Grigorov: Proc. 2nd. Intern. Conf. Peaceful Use of Atom. Energy, Genf, 1958 S. 34.
6. S. B. Dalgaard: CR-Met. 811.
7. D. L. Douglass: Nuclear Metallurgy VII (1961): 19.
8. K. Anderko et al.: Z, Metallkd. 53 (1962) S. 503 Bericht EURAEC 200 (1961).
9. H. Richter et al.: J. Less Common Metals 4 (1962) S. 252 Bericht EURAEG 137 (1961).
10. B. Cox et al.: Report AERE M 621 (1956).
11. EURATOM-Forschungsvertrag 009-60-4 RDA 4. Vierteljahresbericht E 2326.
12. R. Göbel u. H. Spindler in: Werkstoffprobleme hochschmelzender und reaktiver Metalle, Leipzig, 1962, S. 173/183.

Der Europäischen Atomgemeinschaft (EURATOM) Generaldirektion Forschung und Ausbildung, und der Direktion der Metallgesellschaft AG. sei für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit bestens gedankt.

CDNA01319DEC