

KfK 2440
Januar 1989

Das Zeitstandfestigkeits- und Kriechverhalten von Vanadin- Basis-Legierungen

M. Schirra
Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Schneller Brüter
Projekt Kernfusion

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Schneller Brüter
Projekt Kernfusion

KfK 2440

Das Zeitstandfestigkeits- und Kriechverhalten von
Vanadin-Basis-Legierungen

M. Schirra

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

2. überarbeitete und erweiterte Auflage

Kurzfassung

Im Rahmen der Entwicklung von Vanadin-Basis-Legierungen, als potentielle Hüllwerkstoffe für Schnell-Brüter-Brennelemente, wurden Schmelzen von folgenden Legierungsgruppen untersucht:

- | | |
|------------------------|--|
| 1) V-Ti-Nb | (3 - 20 % Ti, 0 - 20 % Nb) |
| 2) V-Zr-Cr, V-Zr-Nb | (2 - 3 % Zr, 2 - 15 % Cr, 15 % Nb) |
| 3) V-Ti-Cr, V-Ti-Nb-Cr | (0 - 5 % Ti, 2 - 13 % Cr, 5 - 10 % Nb) |
| 4) V-Ti-Mo, V-Al | (5 % Ti, 5 % Mo, 0,2 % Al) |
| 5) V-Ti-Ge | (3 % Ti, 1 - 4 % Ge) |
| 6) V-Ti-Si, V-Ti-Nb-Si | (3 % Ti, 1 - 1,5 % Si, 5 - 15 % Nb) |
| 7) Rein-Vanadium | (O ₂ = 220 - 800 ppm) |

Das Zeitstandfestigkeits- und Kriechverhalten wird zusammenfassend und vergleichend beschrieben.

Im Temperaturbereich 650 - 875°C ist das Langzeitfestigkeitsverhalten bis zu max. 43000 Std. experimentell erfaßt und die Kriechkonstanten bestimmt worden. Es wird der überragende Einfluß des Ti-Gehaltes, die stark matrixverfestigende Wirkung des Nb-Gehaltes sowie die Wechselwirkung zwischen Titan und den interstitiellen Verunreinigungen aufgezeigt. Auf die besondere Rolle des Sauerstoffgehaltes wird hingewiesen, der sowohl in Rein-Vanadium, als auch in Verbindung mit Titan und Silizium das Zeitstandfestigkeits- und Kriechverhalten stark verbessert.

Am Beispiel der V-Ti- und V-Ti-Nb-Legierungen wird das gegenläufige Verhalten von Kurzzeitfestigkeit und Langzeitfestigkeit dargestellt. Während die

Zugfestigkeit mit zunehmendem Ti-Gehalt ansteigt, werden die maximalen Zeitstandfestigkeitswerte von Legierungen mit 1 - 3 % Titan erreicht. Die Versuchsergebnisse der V-Legierungen werden mit den Werten kommerzieller Stähle und Ni-Basis-Legierungen verglichen. Metallografische Untersuchungen geben Aufschluß über das Bruchverhalten und zeigen die thermische Stabilität des Gefüges.

Die 2. Auflage (1989) dieses Berichtes enthält als Anhang in stichwortartiger Form einen Beitrag über V-Legierungen als potentielle Strukturwerkstoffe in Fusionsreaktoren.

Abstract

The Creep- and Creep-Rupture-Behavior of Vanadium-Base-Alloys

In connection with the development of vanadium-base-alloys as potential cladding-material for Fast Breeder fuel elements different melts of the following composition-groups were tested:

- | | |
|------------------------|--|
| 1) V-Ti-Nb | (3 - 20 % Ti, 0 - 20 % Nb) |
| 2) V-Zr-Cr, V-Zr-Nb | (2 - 3 % Zr, 2 - 15 % Cr, 15 % Nb) |
| 3) V-Ti-Cr, V-Ti-Nb-Cr | (0 - 5 % Ti, 2 - 13 % Cr, 5 - 10 % Nb) |
| 4) V-Ti-Mo, V-Al | (5 % Ti, 5 % Mo, 0,2 % Al) |
| 5) V-Ti-Ge | (3 % Ti, 1 - 4 % Ge) |
| 6) V-Ti-Si, V-Ti-Nb-Si | (3 % Ti, 1 - 1,5 % Si, 5 - 15 % Nb) |
| 7) Rein-Vanadium | (O ₂ = 220 - 800 ppm) |

The creep- and creep-rupture-behavior is summarized and described comparatively. In the temperature range 650 - 875°C the long-time-strength behavior up to 43,000 hours and the creep constants have been determined. The outstanding influence of the titanium content, the strong matrix-hardening effect of the niobium and the interaction between titanium and the interstitial impurities have been established. It is also shown that the oxygen content plays a special role in improving greatly the creep and creep-rupture behavior, both in pure vanadium and in alloys with titanium and silicon.

In the case of the V-Ti- and V-Ti-Nb-alloys the contrary behavior of the tensile-strength and long-time-strength was demonstrated. While the tensile-strength increased strongly with increasing Ti-content, the creep-

rupture-strength decreased and the best values of creep-rupture-strength are obtained with alloys of 1 - 3 % titanium.

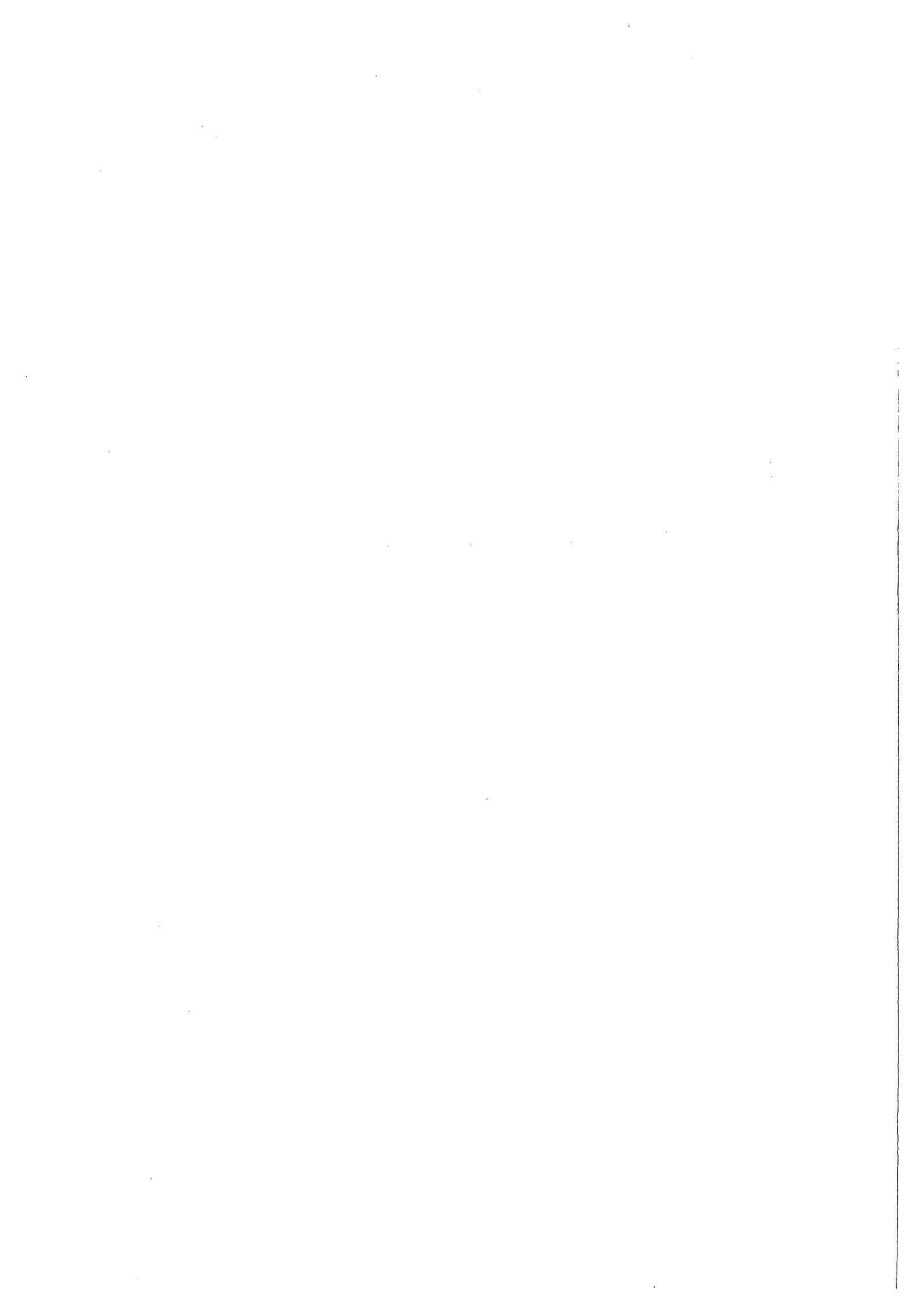
The test results are compared with the results of commercial steels and nickel-base-alloys.

Metallographic examination show the fracture behavior and the thermal stability of the structure.

The second edition (1989) of this report include as appendix a short contribution to vanadium-alloys as a potential fusion reactor material.

Gliederung

	S e i t e
1. Einleitung	1
2. Versuchsmaterial und Versuchsdurchführung	5
3. Versuchsergebnisse	9
3.1 V-Ti- und V-Ti-Nb-Legierungen	9
3.2 V-Zr-Cr- und V-Zr-Nb-Legierungen	19
3.3 V-Ti-Cr- und V-Ti-Nb-Cr-Legierungen	41
3.4 V-Ti-Si- und V-Ti-Nb-Si-Legierungen	68
3.5 V-Ti-Ge-Legierungen	90
3.6 V-Ti-Mo und V-Al (Einfluß von Mo-Cr-Nb)	99
3.7 Rein-Vanadium	109
4. Vergleichende Betrachtung der untersuchten Legierungen	122
5. Literatur	134
6. Anhang	139
Vanadium und seine Legierungen als potentielle Strukturwerkstoffe in Fusionsreaktoren. D. Kaletta	



1. Einleitung

Erste Arbeiten zur Entwicklung von Vanadin-Basis-Legierungen erfolgten im Hinblick auf ihre Verwendung in der Luft- und Raumfahrt aufgrund des günstigen Verhältnisses Dichte/Festigkeit. Jedoch bald wurde auch ihre Eignung als hochwarmfester Werkstoff in der Reaktortechnik erkannt, insbesondere wegen des geringen Absorptionsquerschnittes für schnelle Neutronen. Aufbauend auf dem Kenntnisstand früherer Entwicklungsarbeiten, wie er in den beiden zusammenfassenden Darstellungen von W. Rostocker¹⁾ und R. Kieffer/H. Braun²⁾ wiedergegeben ist, wurden vom Kernforschungszentrum Karlsruhe (IMF) im Rahmen des Projektes Schneller Brüter gemeinsam mit der Metallgesellschaft AG-Frankfurt/M (Metall-Laboratorium), von 1964 - 1971 eigene Entwicklungsarbeiten an Vanadin-Basis-Legierungen^{3),40-42)}. Erstes Ziel der Arbeiten war, als Alternative zu den austenitischen Stählen einen Hüllwerkstoff für die Brennelemente des natriumgekühlten Schnellen Brüters zu entwickeln, der den gestellten Anforderungen vor allem in Bezug auf Langzeitfestigkeit und gutem Bestrahlungsverhalten gerecht wird^{4,5,6)}. Mit gleicher Zielsetzung wurde auch in anderen ausländischen Schnell-Brüter-Arbeitsgruppen gearbeitet^{7,8,9,10)}. Auf deren Ergebnisse wird im Rahmen der vergleichenden Betrachtung noch Bezug genommen.

Im Laufe der Entwicklungsarbeiten zeigte es sich, daß in bezug auf Zeitstandfestigkeit und Kriechverhalten, als wesentliche standzeitbestimmende Auswahlkriterien, einige Vanadin-Legierungen sich für Einsatztemperaturen bis 850° eignen. In diesem Temperaturbereich sind sie allen bekannten austenitischen Stählen und Nickellegierungen überlegen und werden nur noch von den Co-haltigen Legierungen übertroffen.

Bei den Überlegungen zur Realisierung eines gasgekühlten Schnellen Brütters wurde als potentieller Hüllwerkstoff aus diesem Grunde ebenfalls auf eine V-Basis-Legierung zurückgegriffen^{11,12)}.

Ferner werden im Zusammenhang mit den Arbeiten zum Tokamak-Fusionsreaktor V-Legierungen als Werkstoff für die erste Wand in Betracht gezogen^{13,14,38)}.

Die Karlsruher Arbeiten umfaßten zunächst systematische Untersuchungen zum Zeitstandfestigkeits- und Kriechverhalten von binären V-Ti- (3 - 20 % Ti) und ternären V-Ti-Nb-Legierungen (1 - 20 % Ti, 10 - 20 % Nb)^{15,16)}. An zwei ausgewählten Legierungen dieser Gruppe wurde auch der Einfluß der Kaltverformung und Glühbehandlung untersucht und beschrieben^{17,18)}.

Im Hinblick auf eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit wurden Legierungen der Gruppe V-Zr-Cr und V-Zr-Nb sowie der Gruppe V-Ti-Cr und V-Ti-Nb-Cr entwickelt. Umfangreiche Zeitstandversuche an Legierungen dieser Gruppe wurden durchgeführt, die noch nicht ausführlich publiziert wurden, sondern über die nur im Zusammenhang mit dem Bestrahlungs- und Korrosionsverhalten berichtet wurde¹⁹⁾.

Für den Einsatz bei höheren Temperaturen bis $\sim 850^{\circ}\text{C}$ ist die Gruppe der V-Ti-Si und V-Ti-Nb-Si-Legierungen untersucht und mit den Ergebnissen der Gruppe V-Ti-Ge verglichen worden²⁰⁾.

Der Gesamtumfang der Vanadin-Basis-Legierungen, die im Rahmen der Karlsruher Vanadin-Legierungsentwicklung auf ihr Langzeitverhalten untersucht wurden,

geht aus der Tabelle 1 (Seite 4) hervor. Der vorliegende Bericht umfaßt als Ergänzung zu ¹⁶⁾ weitere Ergebnisse von Langzeitversuchen an V-Ti-Nb-Legierungen mit Versuchszeiten bis zu 44.000 Std. (Kapitel 3.1), eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse der Gruppe V-Zr-Cr, V-Zr-Nb- sowie der Gruppe V-Ti-Cr und V-Ti-Nb-Cr (Kapitel 3.2 und 3.3). Die Gruppe V-Ti-Si und V-Ti-Nb-Si²⁰⁾ wird durch zusätzliche Ergebnisse an mehreren Chargen beschrieben (Kapitel 3.4). Ergänzt wird die Darstellung durch Ergebnisse von 2 Einzellegierungen (s. Tabelle 1 - Nr. 6) sowie von Reinvanadin-Proben, die bei 650 und 850^o Prüftemperatur untersucht wurden (Kapitel 3.6 und 3.7).

Zusammenstellung der untersuchten Vanadin-Basis-Legierungen (Rundmaterial)

1) V-Ti-und V-Ti-Nb-Legierungen^{x)}

V-3Ti	V-3Ti-10Nb	V-1Ti-15Nb	V-3Ti-20Nb
V-5Ti	V-5Ti -"-	V-2Ti -"-	V-5Ti -"-
V-20Ti	V-7,5Ti -"-	V-3Ti -"-	V-7,5Ti -"-
	V-10Ti -"- ^{xx)}	V-4Ti -"-	V-10Ti -"-
	V-20Ti -"-	V-5Ti -"-	V-20Ti -"- ^{xxx)}
		V-7,5Ti -"-	
		V-10Ti -"-	

^{x)}Zeitstandverhalten 15)16)
^{xx)}Einfluß d.Kaltverformung 17)18)
^{xxx)} -"- d.Glühbehandlung 17)

2) V-Zr-Cr-und V-Zr-Nb-Legierungen

V-1,7Zr-1,6Cr	V-3Zr-15Cr	V-3Zr-15Nb
V-2Zr-8Cr		
V-2Zr-10Cr		
V-2Zr-15Cr		

3) V-Ti-Cr-und V-Ti-Nb-Cr-Legierungen

V-13Cr	V-1Ti-13Cr	V-3Ti-5Nb-10Cr
	V-2Ti-13Cr	V-3Ti-10Nb-5Cr
	V-3Ti-13Cr	
	V-5Ti-2Cr	

4) V-Ti-Si-und V-Ti-Nb-Si-Legierungen

V-3Ti-1Si ^{x)}	V-3Ti-5Nb-1Si ^{x)}
V-3Ti-1,5Si	V-3Ti-15Nb-1Si ^{x)}

^{x)}Zeitstandverhalten 20)

5) V-Ti-Ge-Legierungen ^{x)}

V-3Ti-1Ge
V-3Ti-2Ge
V-3Ti-4Ge

^{x)}Zeitstandverhalten 20)

6) Sonstige Legierungen

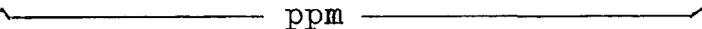
V-5Ti-5Mo	V-1Nb-0,8Ti-0,6Zr-0,2Al (=V-Al)
-----------	---------------------------------

7) Rein-Vanadium

2. Versuchsmaterial und Versuchsdurchführung

Die Legierungen wurden von der Metallgesellschaft aus den reinen Komponenten erschmolzen und zu Stäben von ϕ 9 - 10 mm für die Herstellung von Zeitstandproben weiterverarbeitet. Für Korrosions- und Bestrahlungsversuche wurden die Legierungen zu Blechen (0,5 - 1 mm) gewalzt und von einigen Legierungen auch die Technologie der Rohrherstellung in Brüter-Brennelementabmessung entwickelt. Form und Zusammensetzung der verwendeten Ausgangsmetalle gehen aus Tabelle 2 hervor³⁾.

Tabelle 2: Form und chemische Zusammensetzung der verwendeten Metalle

	C	H	O	N	Fe	Si	Reinheit(%)	Form
Ti	100		1000		380	80	99,5 reactor grade	Schwamm
Zr			<700	50	150			Schwamm
V	500-700	100	500-800	300-500	400	500	99,7	Stäbe, elektronenstrahlgeschmolzen
Nb	<30		<60	140	1000			
Cr							99,5	Elektrolyt-Chrom
Mo							99,5	Bleche
Ni								Carbonyl-Nickel
Fe	150		1500			100		Armco-Eisen
Al							99,99	Rafinal-Bleche
								

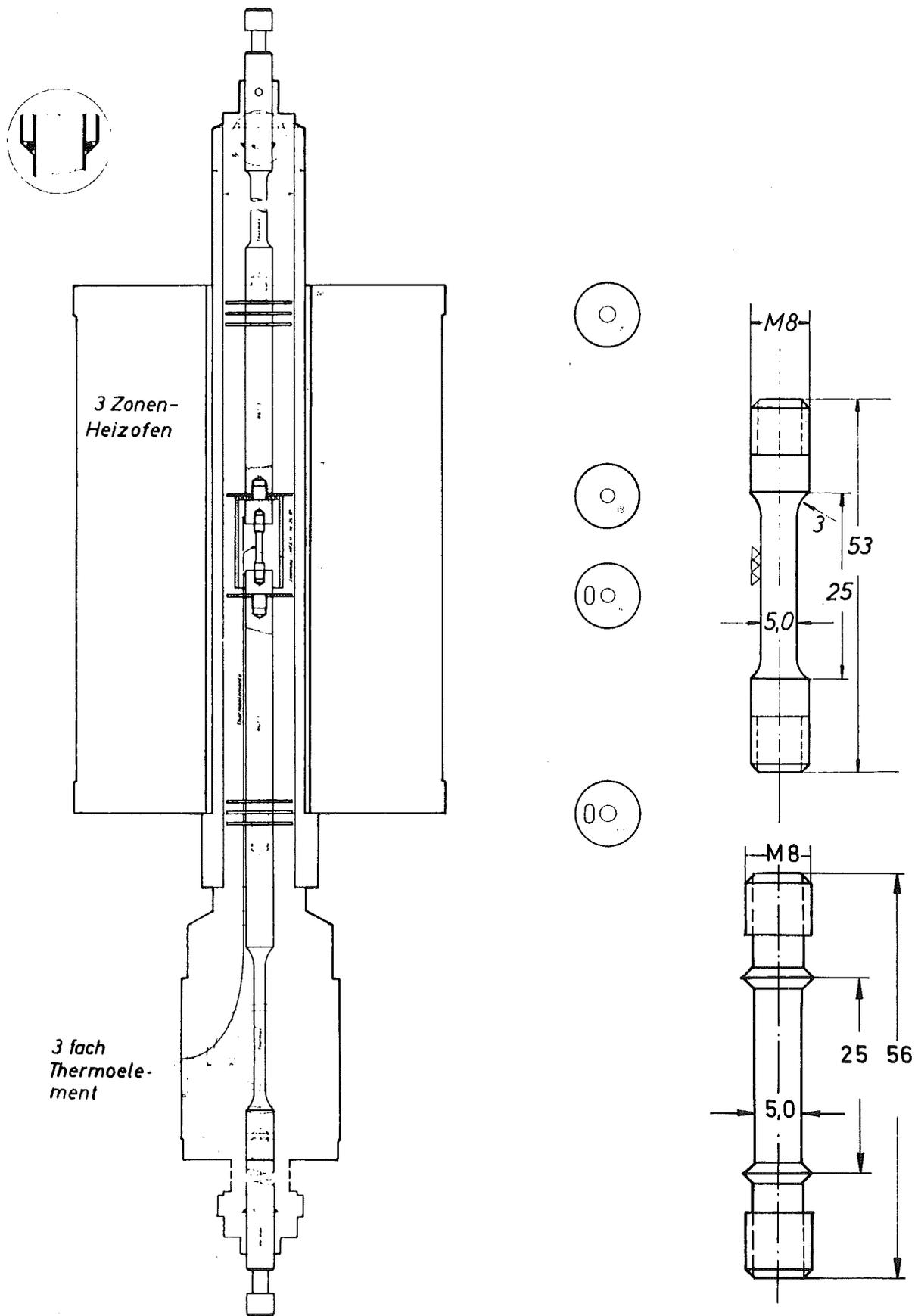
In den in Tabelle 1 angegebenen Konzentrationsbereichen bilden die Legierungselemente homogene Mischkristalle mit feinverteilten Phasen durch die interstitiellen Verunreinigungen. Der Gehalt dieser interstitiellen Verunreinigungen liegt im Mittel bei etwa 600 ppm C, 1000 ppm O₂ und 400 ppm N₂, wird jedoch für die einzelnen Legierungen im jeweiligen Kapitel angegeben, ebenso die metallografischen Befunde des angelieferten Versuchsmaterials.

Das gefertigte Rundmaterial wurde anschließend bei $900 - 980^{\circ}$ 1 h im Vakuum geglüht. Die Legierungsbezeichnung erfolgte nach dem Anteil der zugesetzten Legierungselemente mit Vanadium als Basiselement. Nähere Angaben über Erschmelzung-Verformungsversuche und Verarbeitbarkeit in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung sind in ³⁾ gemacht worden.

Die Zeitstandversuche wurden in Vakuum-Prüfständen (Bauart Mohr & Federhaff) bei einem Druck von $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ Torr durchgeführt. Die Teststrecke ist in einem Rezipienten installiert, der durch einen widerstandsbeheizten 3-Zonen Heizofen umschlossen ist (Bild 1). Diese Anordnung erlaubt eine max. Prüftemperatur von $900 - 1000^{\circ}\text{C}$ und durch die separate Regelung der 3 Heizzonen in Verbindung mit einer Abstrahlbuchse mit 2 Stauscheiben im Bereich der Probe ist die Prüftemperatur über die Probenlänge konstant. Die Prüftemperatur wird durch 3 Pt/Rh-Pt-Thermoelemente kontrolliert, die über die Probenlänge verteilt sind. Die Temperaturschwankung über die Versuchszeit lag bei $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Das Vakuum wird über eine Kombination Doppeldrehschieberpumpe + Diffusionspumpe erreicht. Nach ersten Versuchen längerer Dauer (> 1000 Std.) zeigte es sich, daß infolge der normalen Leckrate sich auf der Probenoberfläche eine Oxidationsschicht bildete. Aus diesem Grunde wurde später bei allen Versuchen der Raum zwischen Probe und Abstrahlbuchse mit Ti-Spänen als Gettermaterial gefüllt, die eine Oberflächenoxidation verhinderten.

Der Kriechverlauf wurde während des Versuches mit induktiven Wegaufnehmern an der Probe erfaßt und registriert bzw. teilweise mit Meßuhren außerhalb

über die Einspannbolzen gemessen. Bei Anwendung der indirekten Dehnungsmessung mit Meßuhren wurde bei der Bestimmung der Zeit-Dehngrenzen eine Korrektur vorgenommen, wie sie sich bei einem Vergleich Meßuhr/induktiver Aufnehmer ergab. Als Probenform wurde eine Gewindekopfprobe $\varnothing 5 \times 25$ mm = doxlo verwendet, die für die Anbringung der induktiven Wegaufnehmer noch mit 2 Meßkragen versehen ist. (Bild 1)



Probenform und Teststrecke für Vakuum-Zeitstandversuche

3. Versuchsergebnisse

3.1 V-Ti- und V-Ti-Nb-Legierungen

Das Zeitstandfestigkeits- und Kriechverhalten der V-Ti-Legierungen mit Ti-Gehalten von 3 - 20 % und der V-Ti-Nb-Legierungen im Konzentrationsbereich 1 - 20 % Ti und 10 - 20 % Nb ist im KFK-Bericht 774, Juni 1968 ausführlich beschrieben worden¹⁶⁾. Die Zeitstandfestigkeitskurven der untersuchten Legierungen (Tabelle 1. Gruppe 1) waren bei 650° Prüftemperatur durch Standzeiten bis zu rd. 7000 Std. belegt. Einzelversuche an drei Legierungen hatten in der Zwischenzeit Stand- bzw. Versuchszeiten bis zu 43.500 h erreicht. Die Ergebnisse dieser Langzeitversuche sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3:

Langzeitversuche bei 650°C

Legierung	σ kp/mm ²	t_B Std.	$t_{0,5\%}$ Std.	$t_{1\%}$ Std.	$t_{2\%}$ Std.	δ %	ψ %	$\dot{\epsilon}_{abs} \cdot 10^{-6}/h$
V-3Ti-10Nb	30	24431	90	1153	4417	16,4	25,0	3,5
V-5Ti-10Nb	20	40154 ^{+))}	88	293	1340	-	-	1,9
V-1Ti-15Nb	40	43545	250	1396	3707	12,0	22,5	1,7

Aus den Zeitstandfestigkeitskurven in der Darstellung $\log t_B \rightarrow \log \sigma$ wurden die Werte für 100 und 1000 Std. Standzeit abgegriffen und für 10.000 Std. extrapoliert und in Abhängigkeit vom Titan- und Niobgehalt räumlich dargestellt. Durch die in der Zwischenzeit erhaltenen Langzeitwerte konnte die $\sigma_B/10.000$ h-Zeitstandfestigkeit gerade bei den Legierungen mit den

^{+))} ohne Bruch bis 6 %

niedrigeren Ti-Gehalten sicherer bestimmt werden. Die im Bild 2 wiedergegebenen Raundiagramme vermitteln einen zusammenfassenden Überblick über das Zeitstandverhalten der V-Ti- und V-Ti-Nb-Legierungen. Klar erkennbar ist aus Bild 2a, daß die 100 h-Zeitstandfestigkeit mit zunehmendem Niob- und fallendem Titan-Gehalt ansteigt und bei 3 % Ti - 15 % Nb ein Maximum bildet mit deutlichem Abfall zu niedrigeren Ti-Gehalten. In gleicher Weise zeigt die 1000 h-Zeitstandfestigkeit eine Abhängigkeit vom Niobanteil, jedoch dehnt sich das Maximum bei 15 % Niob über den Titanbereich von 1 - 3 % aus (Bild 2b). Für 10.000 h-Standzeit verschiebt sich das Maximum weiter zu niedrigeren Ti-Gehalten (~ 1 %). Der Einfluß des Niob-Gehaltes auf die Zeitstandfestigkeit bei niedrigen Ti-Gehalten ist nicht mehr so stark ausgeprägt (Bild 2c).

In bezug auf Zeit-Dehngrenzen und Spannungsabhängigkeit der sekundären Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ (n- und k-Werte nach Norton) können die früheren Ergebnisse bestätigt werden. Dagegen wurde der Zusammenhang zwischen Standzeit und Kriechgeschwindigkeit in der Monkman und Grant-Beziehung²¹⁾ ($\log t_B + m \log \dot{\epsilon} = k$) anhand einiger Legierungen unter Berücksichtigung der Streuung der Wertepaare pauschal für alle untersuchten Legierungen dieser Gruppe als breites Streuband dargestellt (Bild 36 in 16). Eine genauere Betrachtung aller Wertepaare der Legierungen ergab jedoch, daß für jede einzelne Legierung eine Bestimmung der Größen m und k möglich ist. Aus der folgenden Tabelle 4 geht hervor, daß die m-Werte mit steigendem Ti-Gehalt bis ~ 10 % zunehmen. Der Nb-Gehalt scheint in begrenztem Umfang das Niveau der m-Werte zu drücken.

Tabelle 4:

Legierung	m	K	Legierung	m	K
V-3Ti	1,02	- 1,66	V-3Ti-10Nb	1,15	- 1,92
V-5Ti	1,22	- 1,98	V-5Ti-10Nb	1,15	- 1,55
			V-7,5 Ti-10Nb	1,39	- 2,48
			V-10Ti-10Nb	1,48	- 2,60
V-20Ti	1,20	- 1,66	V-20Ti-10Nb	1,28	- 1,74
V-1Ti-15Nb	1,00	- 1,22			
V-2Ti-15Nb	1,16	- 1,64			
V-3Ti-15Nb	1,07	- 1,68	V-3Ti-20Nb	0,98	- 1,21
V-4Ti-15Nb	1,49	- 3,32			
V-5Ti-15Nb	1,18	- 2,00	V-5Ti-20Nb	0,98	- 1,22
V-7,5Ti-15Nb	1,21	- 1,65	V-7,5Ti-20Nb	1,45	- 2,45
V-10Ti-15Nb	1,50	- 2,43	V-10Ti-20Nb	1,36	- 2,62
			V-20Ti-20Nb	1,06	- 1,44

Es wurde schon mehrfach ein qualitativer Zusammenhang zwischen dem Produkt $t_B \cdot \dot{\epsilon}$ und der Gesamtdehnung ϵ_{ges} gefunden. Nimmt man eine Proportionalität zwischen $t_B \cdot \dot{\epsilon}$ und ϵ_{ges} an, so sollte bei $m = 1$ die Bruchdehnung von der Standzeit unabhängig sein, bei $m < 1$ sollte sie mit der Standzeit abnehmen und bei $m > 1$ mit der Standzeit zunehmen. Tatsächlich ist auch im vorliegenden Fall die Beziehung gut erfüllt, wie schon in 16) anhand der Ergebnisse für die V-Ti- und V-Ti-10Nb Legierungen gezeigt wurde. Gestützt wird die Aussage durch die Ergebnisse der V-Ti-15Nb- und V-Ti-20 Nb-Legierungen, wie sie in der zusammenfassenden Darstellung im Bild 3 wiedergegeben sind. Der Abnahme der Bruchdehnung mit zunehmender Standzeit bei den

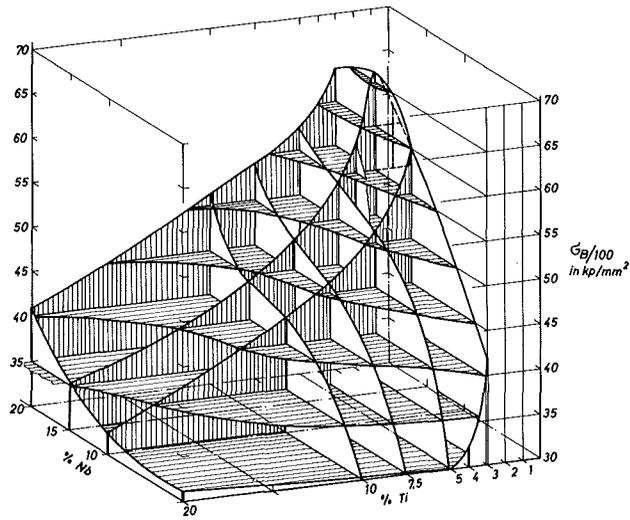
V-Ti-20 Nb-Legierungen mit 3 - 5 % Ti steht ein m-Wert von 0,98 gegenüber. Der starke Anstieg der Bruchdehnung mit der Standzeit bei den höheren Ti-Gehalten ist noch mit einer beginnenden Rekristallisation verbunden, wie schon in 16) beschrieben.

Es wurde auch anhand der metallografischen Befunde darauf hingewiesen, daß während des Kriechversuches im Bereich der Meßlänge schon im Temperaturbereich $750 - 800^{\circ}$ Rekristallisation auftritt, die in starkem Maße durch den Titan-Gehalt bestimmt wird und deutlich unter der Rekristallisationstemperatur kaltverformter Proben liegt. Bei Legierungen mit 3 - 5 % Ti tritt im Kriechversuch bei $\sim 850^{\circ}$ Rekristallisation auf.

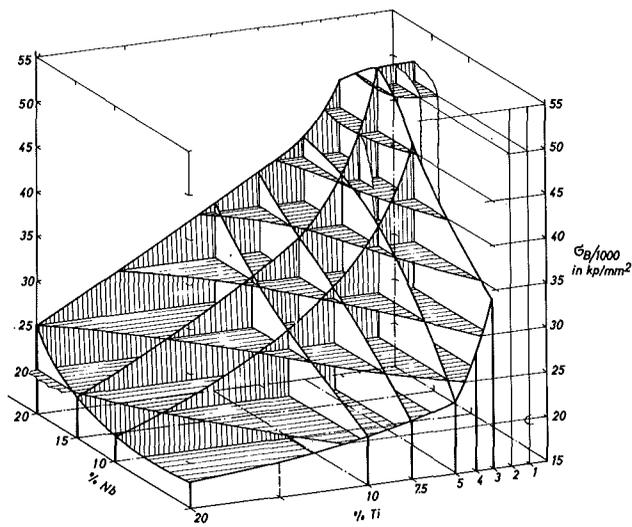
Die metallografische Nachuntersuchung der Proben der Langzeitversuche (Tabelle 3) ergab, daß die Proben transkristallin brachen (Bild 4 a+b) und das Gefüge sowohl in der Meßlänge und im Probenkopf weitgehend dem Ausgangsgefüge entspricht (Bild 5a-c). Rekristallisation oder sägezahnartige Korngrenzen als Vorstufe der Rekristallisation wurden auch nach diesen langen Versuchszeiten bei 650° nicht beobachtet. Die Matrixhärte der Proben V-3Ti-10Nb und V-5Ti-10Nb erniedrigte sich im Laufe der Zeitstandbeanspruchung. Dagegen trat bei der V-1Ti-15Nb-Probe eine deutliche Erhöhung auf. Die chemische Nachuntersuchung ergab eine Erhöhung des O_2 -wertes von ursprünglich 800 - 1000 ppm auf ~ 3000 ppm.

Wie schon erwähnt, kommt es bei Zeitstandversuchen langer Dauer im Vakuum ohne zusätzliches Gettermaterial infolge der normalen Leckage zur Oxidschichtbildung und Sauerstoffaufnahme. Da bei den Langzeitversuchen zu-

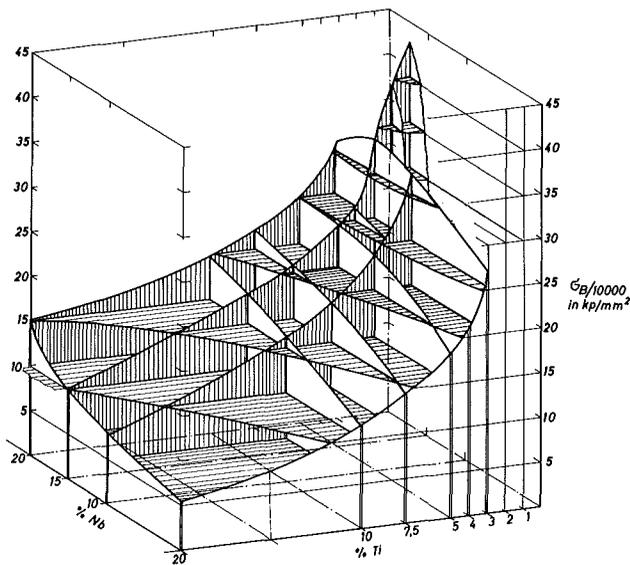
nächst ohne Gettermaterial begonnen worden war und diese Proben schon mehrere 1000 Stunden Versuchszeit aufwiesen, bis die Notwendigkeit einer zusätzlichen Getterung erkannt wurde, weisen die Proben eine mit Sauerstoff/Stickstoff angereicherte Oberflächenschicht auf, die durch die Kriechdeformation infolge ihrer hohen Härte aufreißt (Bild 6a). Dagegen zeigen die Proben von Langzeitversuchen, die mit Gettermaterial von Versuchsbeginn an versehen worden waren, keine spröde Randschicht (Bild 6b). Wenn es durch Pumpenversagen oder Leck am Rezipienten zu einem starken O_2/N_2 -Angebot kommt, nehmen diese Schichten ein erhebliches Ausmaß an (Bild 6c). Die Anrisse beschränken sich allerdings nur auf die spröde Randschicht und wachsen nicht in der duktilen Matrix weiter.



a)



b)



c)

100-1000 und 10 000-Stunden-Zeitstandfestigkeit von
Vanadin-Basis-Legierungen in Abhängigkeit vom Titan-
und Niob-Gehalt. $T=650^{\circ}\text{C}$ $P\approx 1\cdot 10^{-5}$ Torr

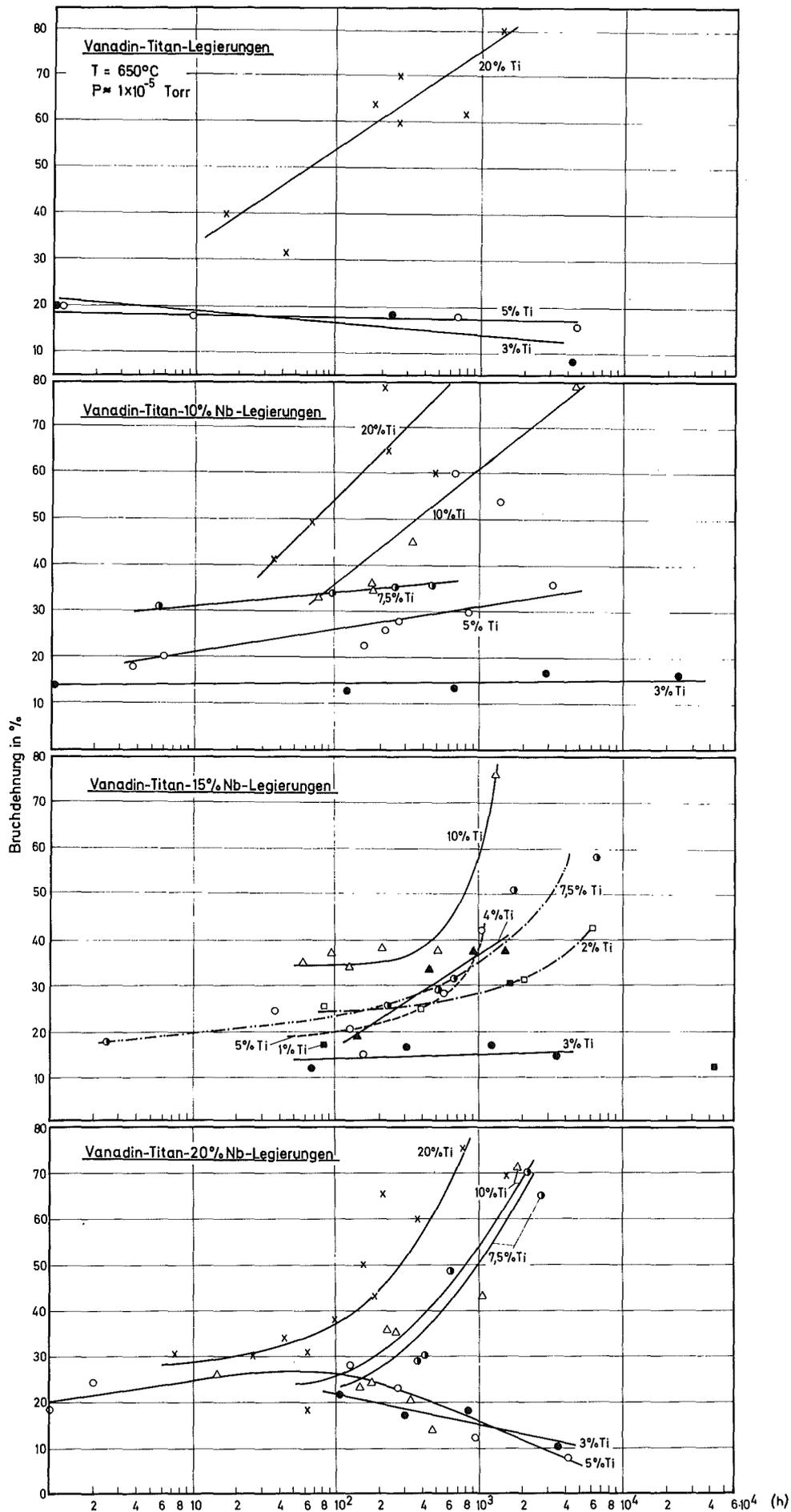


Bild 3: Bruchdehnung in Abhängigkeit von der Standzeit bei verschiedenen Ti-Gehalten

Bruchzone



V-3Ti-10Nb

650° 30 kp/mm²

24431 std

HV₃₀=206-223

x100



V-1Ti-15Nb

650° 40 kp/mm²

43 545 std

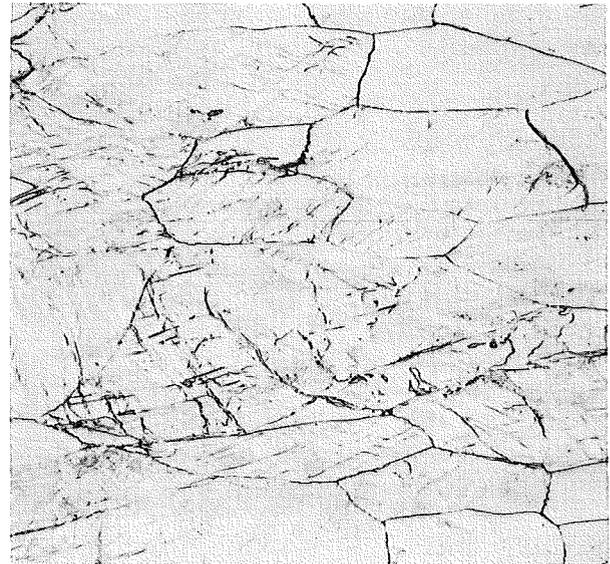
HV₃₀=339-357

x100

V-3Ti-1oNb

650° 3okp/mm² 24 431 std

a)



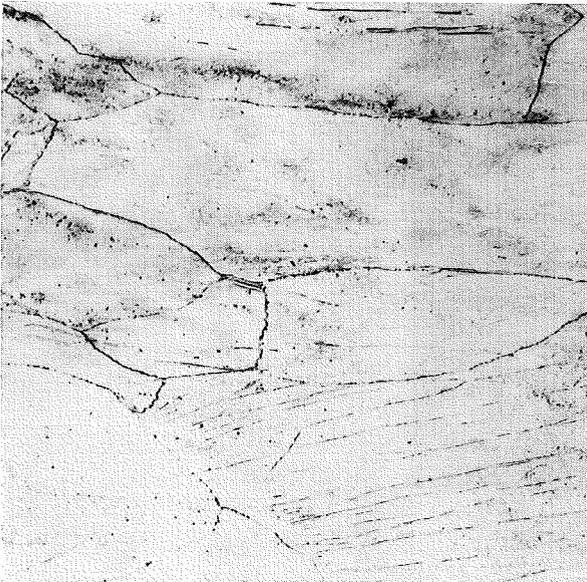
HV₃₀=244

227-237

V-5Ti-1oNb

650° 2okp/mm² 4o 154 std(o.Br.)

b)



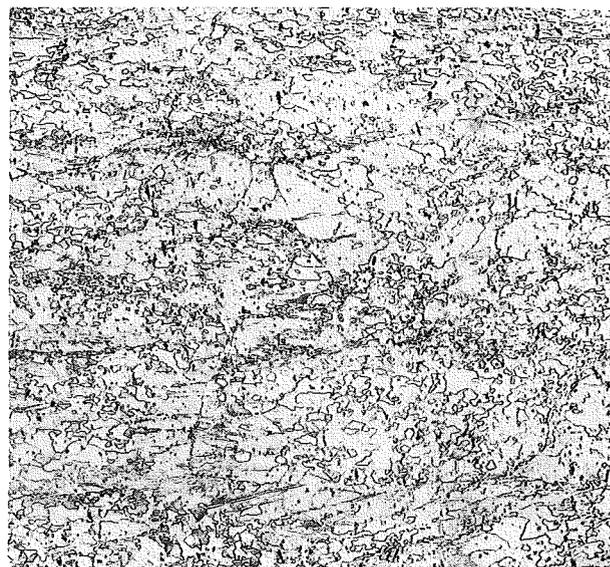
HV₃₀=244

194-198

V-1Ti-15Nb

650° 4okp/mm² 43 545 std

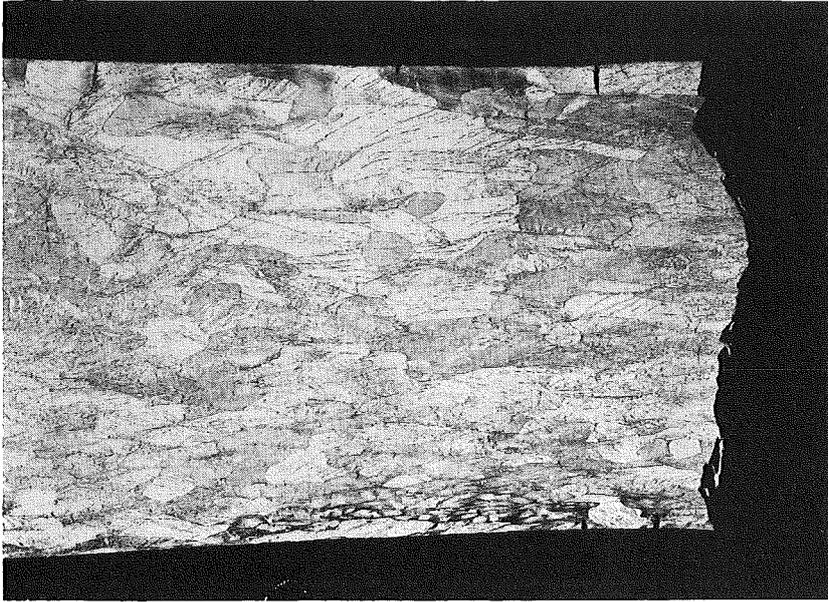
c)



HV₃₀=242-269

291-308

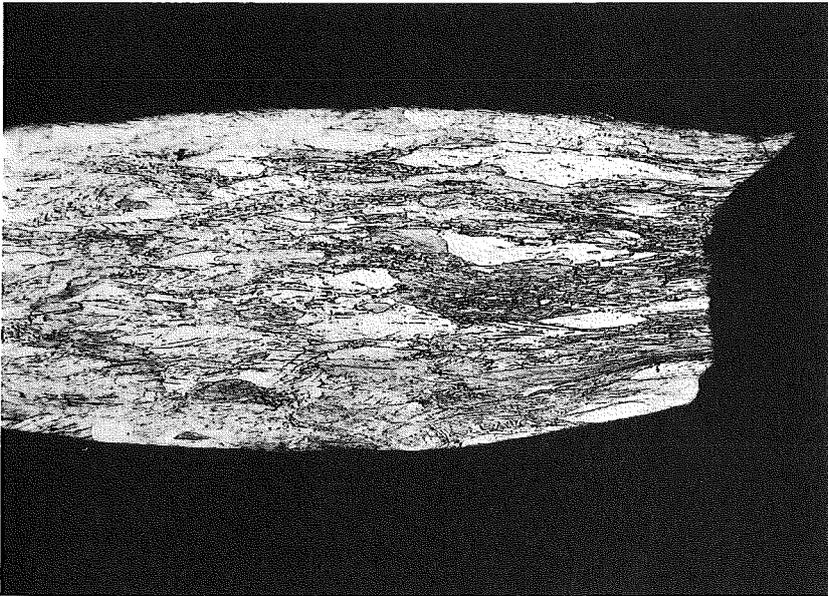
x100



V-1Ti-15Nb

650° 40 kp/mm²

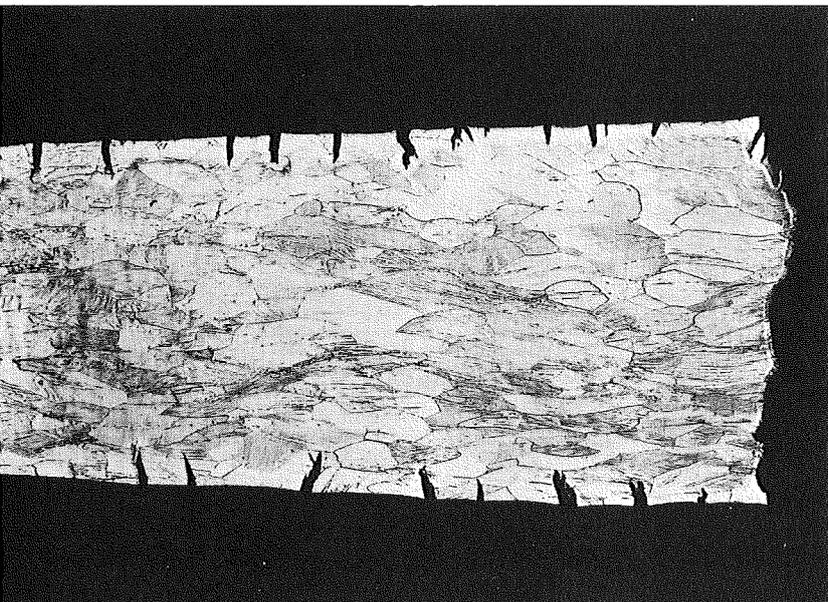
43 545 std



V-2Ti-15Nb

650° 40 kp/mm²

6328 std



V-4Ti-15Nb

650° 55 kp/mm²

141 std

Meßlänge

3.2 V-Zr-Cr- und V-Zr-Nb-Legierungen

Im Hinblick auf eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit in Natrium wurden einige Legierungen erschmolzen, bei denen Titan durch Zirkon und Niob durch Chrom ersetzt bzw. z.T. ersetzt wurde (Tabelle 1.2). Zeitstandversuche sollten zeigen, wie das Langzeitverhalten durch diese Substitution beeinflusst wird, nachdem Korrosionsversuche bessere Ergebnisse gegenüber den V-Ti-Nb-Legierungen erbracht hatten²²⁾.

Am angelieferten Stabmaterial der untersuchten Legierungen wurden vom IMF folgende Gehalte an interstitiellen Verunreinigungen ermittelt:

Tabelle 5:

Legierung	Charge-Nr.	O	N	C	
V-1,7Zr-1,6Cr	n.b.	1300	510	385	ppm
V-2Zr-8Cr	n.b.	1100	520	400	"
V-2Zr-10Cr	10667	1100	400	470	"
V-2Zr-15Cr	10711	650	500	640	"
V-3Zr-15Cr	10689	370	540	480	"
V-3Zr-15Nb	10691	1350	600	560	"

Die Legierungsbezeichnung erfolgte nach den Konzentrationen der Legierungselemente Zr-Cr-Nb. In den Bildern 7 - 10 sind die Ausgangsgefüge der Legierungen nach der 980^o-Glühung zusammengestellt mit Angabe der Matrixhärte.

Die Gefüge der Legierungen in den Bildern 7a, 8a, 9a+b und 10a zeigen in der Längsachse des Rundmaterials noch eine ausgeprägte Verformungsstruktur, jedoch weisen die Härtewerte darauf hin, daß die 980^o Glühung eine vollständige Erholung und Entfestigung bewirkt hat. Von der Legierung V-2Zr-10Cr

wurden Proben noch zusätzlich bei 1150° 1 h geglüht und auch im Zeitstandversuch getestet. Diese Glühung bewirkt eine vollständige Rekristallisation (Bild 8b) und eine weitere Erniedrigung der Matrixhärte. Am Versuchsmaterial dieser Legierung wurden stellerweise Inhomogenitäten festgestellt (Bild 8c), die durch die Mikrosonde als nicht aufgeschmolzenes Reinvanadin identifiziert wurden. Diese Inhomogenitäten führten bei einigen Versuchen zu anomalen Ergebnissen, wenn sich bei der Probe solche in der Meßlänge befanden.

Mit steigendem Zirkon-, Chrom- und Niob-Gehalt werden in stärkerem Maße Zirkon-Verbindungen beobachtet, die zeilenförmig angeordnet sind und größtenteils bei der normalen Ätzung Glyzerin-HF-HNO₃ ausfallen (Bild 9a, b und Bild 10a). Im ungeätzten Zustand bzw. nach einer elektrolytischen Ätzung sind sie in der Matrix gut erkennbar (Bild 10 b+c).

Die Standzeiten der im Temperaturbereich $650 - 750^{\circ}$ durchgeführten Zeitstandversuche sind im Bild 11 a-c in Abhängigkeit von der Versuchsspannung aufgetragen. Für 650° und 700° ist in den Teilbildern a+b ein Vergleich der verschiedenen Legierungen untereinander möglich. Allerdings ist eine klare quantitative Aussage zum Einfluß der Legierungselemente Zr-Cr-Nb nicht möglich, weil gleichzeitig große Unterschiede im Sauerstoffgehalt bestehen. Anhand der vorliegenden Ergebnisse läßt sich mit gewissen Einschränkungen feststellen, daß mit steigendem Cr-Gehalt die Zeitstandfestigkeit verbessert wird.

Das ungünstigere Verhalten der Legierung V-2Zr-10Cr gegenüber V-2Zr-8Cr dürfte auf das metallurgisch unbefriedigende Ausgangsmaterial (unvollständige V-Auflösung, Bild 8c) und auf das vollständig rekristallisierte Ausgangsgefüge der V-2Zr-8Cr-Legierung zurückzuführen sein.

Die Rekristallisationsglühung bei 1150° an Proben der Legierung V-2Zr-10Cr führt bei 700° Prüftemperatur zu wesentlich längeren Standzeiten (Bild 11b), die denen der Legierung mit 15 % Cr entsprechen, allerdings weist die Legierung V-2Zr-15Cr einen wesentlich niedrigeren Sauerstoffgehalt auf. Der starke Einfluß des O₂-Gehaltes auf die Zeitstandfestigkeit, auf den schon bei den V-Ti-Nb-Legierungen hingewiesen wurde¹⁶⁾ zeigt sich auch bei der Legierung V-3Zr-15Cr. Die Zeitstandfestigkeitswerte liegen trotz höherem Zr- und Cr-Gehalt, aufgrund des niedrigsten O₂-Gehaltes der untersuchten Legierungen, nur geringfügig über den Werten der Legierung mit den geringsten Zr- und Cr-Gehalten.

Die Substitution von Chrom durch 15 % Niob ergibt durch die stark matrixverfestigende Wirkung des Niob eine deutliche Erhöhung der Zeitstandfestigkeit bei kürzeren Zeiten. Es deutet sich allerdings ein stärkerer Abfall der Zeitstandfestigkeitskurven bei 650° und 700° an und stimmt mit den Ergebnissen an den V-Ti-Nb-Legierungen überein, wo gezeigt wurde, daß der Einfluß des Niob-Gehaltes bei der Kurzzeitfestigkeit sehr ausgeprägt ist und mit zunehmender Standzeit geringer wird.

Die Standzeiten von Proben der Legierung V-2Zr-10Cr, an denen nach dem Versuch im Bereich der Meßlänge Inhomogenitäten in Form von nicht vollständig aufgeschmolzenem Vanadium festgestellt wurden, sind in () Klammern gesetzt und liegen deutlich unter der Zeitstandfestigkeitskurve für diese Legierung.

Unabhängig vom Legierungsgehalt kann festgestellt werden, daß die V-Zr-Cr bzw. V-Zr-Nb-Legierungen in bezug auf ihr Zeitstandfestigkeitsverhalten erheblich unter den besten V-Ti-Nb-Legierungen liegen und lediglich im Bereich der optimierten austenitischen Stähle.

Die für die Auslegung wichtigeren Zeit-Dehngrenzen-Werte für Kriechbeträge von 0,2 % bis 2 % sind zusammen mit den übrigen Resultaten aus den Zeitstandversuchen in den Tabellen 8 - 10 (Seite 26 - 28) zusammengestellt. Wenn man, analog den Zeitstandfestigkeitskurven, Zeit-Dehngrenzenkurven aufstellt und z.B. die Spannung für 1 % Kriechdehnung ins Verhältnis zur Bruchspannung setzt, so erhält man einen auch in der Praxis gebräuchlichen Kennwert für das Zeit-Dehngrenzenverhältnis $\sigma_{1\%}/\sigma_B$, bezogen auf eine bestimmte Standzeit. Für 100 h und 1000 Stunden Standzeit ergeben sich für die untersuchten Legierungen folgende Werte:

Tabelle 6:

Legierung	T ^o C	$\sigma_{1\%}/\sigma_B$ t = 10 ² Std.	$\sigma_{1\%}/\sigma_B$ t = 10 ³ Std.
V-1,7Zr-1,6Cr	650	0,92	0,92
V-2Zr-10Cr	650	0,92	0,89
V-2Zr-10Cr	700	0,87	0,82
V-2Zr-10Cr (1150 ^o 1 h)	700	0,95	0,93
V-2Zr-15Cr	650	0,94	0,94
V-2Zr-15Cr	700	0,77	0,76
V-3Zr-15Cr	650	0,76	-
V-3Zr-15Cr	700	0,70	-
V-3Zr-15Nb	650	0,65	-
V-3Zr-15Nb	700	0,60	-

Es zeigt sich, daß die Werte sehr hoch liegen und zwischen 100 h und 1000 h Standzeit praktisch kein Unterschied besteht. Auch gibt es nur eine schwache Temperaturabhängigkeit zwischen 650^o und 700^o. Lediglich die Legierungen V-3Zr-15Cr mit dem niedrigsten O₂-Gehalt und V-3Zr-15Nb weisen ein ungünstigeres Verhältnis $\sigma_{1\%}/\sigma_B$ auf.

Die aus den kontinuierlich aufgenommenen Kriechkurven ermittelten Werte für die sekundäre Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ sind in den Tabellen 8 - 10 und, soweit sich die Spannungsabhängigkeit darstellen läßt, im Bild 12a-e zusammengestellt. Trotz relativ großer Streuung bzw. geringer Anzahl von Meßpunkten läßt sich für einige Legierungen und Temperaturen die Spannungsabhängigkeit der sekundären Kriechgeschwindigkeit nach Norton bestimmen. Die sich aus der Neigung und Lage der Geraden ergebenden n- und k-Werte enthält die Tabelle 7:

Tabelle 7:

Legierung	T ^o C	n	k
V-1,7Zr-1,6Cr	650	17	$6,4 \cdot 10^{-25}$
V-2Zr-10Cr (980 ^o)	650	22	$1,5 \cdot 10^{-31}$
V-2Zr-10Cr (980 ^o)	700	12	$2,5 \cdot 10^{-17}$
V-2Zr-15Cr	700	9	$2,5 \cdot 10^{-14}$
V-3Zr-15Cr	650	11	$1,8 \cdot 10^{-16}$
V-3Zr-15Cr	700	8	$1,5 \cdot 10^{-11}$
V-3Zr-15Cr	750	6	$3,7 \cdot 10^{-8}$
V-3Zr-15Nb	650	10,5	$2 \cdot 10^{-17}$
V-3Zr-15Nb	700	8	$1,5 \cdot 10^{-12}$

Die n-Werte der V-Zr-Cr-Legierungen liegen bei 650^o allgemein etwas höher als die der hochfesten V-Ti-Nb-Legierungen. Bemerkenswert ist, daß die Legierung V-3Zr-15Nb bei annähernd gleich gutem Zeitstandfestigkeitsverhalten ein wesentlich ungünstigeres Kriechverhalten gegenüber der Legierung V-2Zr-15Cr aufweist, wenn man die Werte der Kriechgeschwindigkeiten $\dot{\epsilon}$ miteinander vergleicht. D.h. ein Teil der Standzeit wird lediglich über die höhere Duktilität erreicht, wie noch die Bruchdehnungswerte zeigen werden.

Im Bild 13 sind nach der Monkman und Grant-Beziehung²¹⁾ die Wertepaare $\dot{\epsilon} \rightarrow t_B$ aufgetragen. Auch bei dieser Darstellung läßt sich feststellen, daß trotz stärkerer Streuungen sich die Wertepaare der Legierungen bis 2 % Zr-15% Cr auf einer Geraden und die Werte der Legierungen V-3Zr-15Cr bzw. 15Nb auf einer parallel verschobenen Geraden einordnen. Die Neigung der beiden Geraden entspricht einem m-Wert von 1 bei entsprechend unterschiedlichen k-Werten. Auch bei dieser Legierungsgruppe ist der qualitative Zusammenhang zwischen $t_B \cdot \dot{\epsilon}$ und ϵ_{ges} erfüllt, wonach bei $m = 1$ die Bruchdehnung standzeitunabhängig ist.

Im Bild 14 ist, getrennt nach Prüftemperaturen, die Bruchdehnung in Abhängigkeit von der Standzeit aufgetragen. Abgesehen von der absoluten Höhe der Werte der verschiedenen Legierungen liegen sie bei 650° zwischen 10 und 30 % und bei 700° zwischen 20 und 30 %, ziemlich standzeitunabhängig mit leichter Tendenz ansteigend. Absolut liegen die Werte der Legierung V-3Zr15Nb noch etwas höher und die Werte der Legierung V-3Zr-15Cr an der oberen Grenze der angegebenen Bereiche. Dies erklärt auch die entsprechend guten Standzeiten trotz ungünstigerem Kriechverhalten. Wie weiter aus dem Teilbild b ersichtlich ist, hat die 1150°-Glühung keinen Einfluß auf die Höhe der Bruchdehnung bei V-2Zr-10Cr.

Die Brucheinschnürung als wesentlicher Duktilitätskennwert wird dagegen durch diese Glühung um 5 - 10 % erniedrigt. Aber insgesamt zeigen die im Bild 15 a-c dargestellten Werte zwischen 60 - 80 %, daß die Legierungen dieser Gruppe als sehr duktil anzusehen sind.

Die metallografischen Nachuntersuchungen zeigten in bezug auf das Bruchverhalten, daß die Proben aller Legierungen dieser Gruppe unabhängig von der Prüftemperatur, Standzeit und Vorbehandlung rein transkristallin und ohne Anrisse in der Bruchzone brachen. Im untersuchten Temperatur- und Standzeitbereich wurden keine Anzeichen von Rekristallisation als Folge der Zeitstandbeanspruchung wie bei einigen V-Ti-Nb-Legierungen beobachtet. Als Beispiel für alle Proben sind in den Bildtafeln 16 - 18 einige Bruchaufnahmen von Proben mit langen Versuchszeiten bzw. höheren Prüftemperaturen dargestellt. Die angegebenen Härte-
werte beziehen sich auf die Meßlänge und Bruchzone und zeigen die Verfestigung durch die Kriechdeformation im Falle der Proben in den Bildern 17 und 18 gegenüber dem jeweiligen Ausgangsgefüge.

Legierung + Zustand	Charge-Nr.	T °C	σ kp/mm ²	t_B std	ϵ_{Bel} %	$t_{0,2}$ std	$t_{0,5}$ std	$t_{1\%}$ std	$t_{2\%}$ std	δ %	ψ %	$\dot{\epsilon}_{abs.}$ $\times 10^{-6}/h$	Bem.
V-1,7Zr-1,6Cr	n.b.	650	35	0,5	-	-	-	-	-	13,6	56,5	50 000	
980° 1 h/V		"	30	5	-	-	0,5	1,3	3	15,2	56,4	6 600	
		"	26	145	-	8	41	84	130	19,6	64,0	158	
		"	24	208	-	-	4	47	130	17,6	58,3	140	
		"	22	772	-	228	391	601	750	19,6	66,4	20	
		"	20	839	-	54	240	512	752	19,2	66,3	16	
		"	18	2304	-	-	40	446	988	26,8	66,4	13	
V-2Zr-8Cr	n.b.	650	50	Bel.	-	-	-	-	-	10,0	19,0	-	
980° 1 h/V		"	35	0,5	-	-	-	-	-	9,2	39,1	-	
		"	30	562	-	8	143	512	-	9,6	29,5	12	
V-2Zr-10Cr	10667	650	30	0,3	-	-	-	-	-	25,6	70,8	128 000	
980° 1 h/V		"	26	29	-	-	-	2,5	11	20,0	66,3	1 280	
		"	24	892	-	2	20	213	550	20,8	70,8	300	
		"	22	1458	-	3	56	364	880	21,2	70,8	21	
		"	18	4290	-	-	70	913	2620	24,8	70,8	5,5	
		700	24	59	-	-	1,5	8,5	25	20,4	73	790	
		"	22	515	-	-	1	16	88	23,6	75	280	

Legierung + Zustand	Charge-Nr.	T °C	σ kp/mm ²	t_B std	ϵ_{Bel} %	$t_{0,2}$ std	$t_{0,5}$ std	$t_{1\%}$ std	$t_{2\%}$ std	δ %	ψ %	$\dot{\epsilon}_{abs.}$ $\times 10^{-6}/h$	Bem.
V-2Zr-10Cr	10667	700	22	23	-	-	-	-	-	21,2	70,8	2000	
980° 1 h/V		"	20	602	-	1,5	20	118	265	25,6	70,8	75	
		"	18	171	-	-	3	30	89	26,4	77,0	304	
		750	22	5	-	-	-	1	2	20,8	77,0	9300	
V-2Zr-10Cr	10667	700	28	Bel.	6,8	-	-	-	-	26,4	61,6	-	
1150° 1 h/V		"	26	328	3,7	0,5	6	96	290	20,8	66,4	40	
		"	24	724	0,24	9	201	530	698	22,0	66,3	12	
		"	22	973	-	15	313	653	863	24,0	68,3	10	
V-2Zr-15Cr	10711	650	40	5 min	5,6	-	-	-	-	23,6	61,5	-	
980° 1 h		"	36	1	1,4	-	-	-	0,3	22,0	66,4	6360	
		"	32	1388	1,5	-	0,5	11	455	19,6	66,3	11	
		"	30	2779	0,4	-	1	55	1680	20,8	68,7	7,5	
		700	32	38	1,12	-	0,3	1,5	9	19,6	64,0	850	
		"	28	213	0,30	-	-	3,5	41	21,6	66,4	186	
		"	20	2747	0,09	64	159	440	1084	27,4	75,0	21	

Legierung +Zustand	Charge-Nr.	T °C	σ kp/mm ²	t_B std	ϵ_{Bel} %	$t_{0,2}$ std	$t_{0,5}$ std	$t_{1\%}$ std	$t_{2\%}$ std	δ %	ψ %	$\dot{\epsilon}_{abs.}$ $\times 10^{-6}/h$	Bem.
V-3Zr-15Cr	10689	650	30	35	-	-	-	0,6	2	28,8	61,5	2880	
980° 1 h/V		"	26	243	-	-	2	7,5	26	35,6	66,4	488	
		"	22	883	-	3	13	61	157	32,0	61,5	110	
		700	26	28	-	-	-	0,8	2,5	31,2	68,7	3460	
		"	22	153	-	-	-	3	17	30,4	66,4	736	
		"	18	636	-	3	8	41	114	29,2	72,9	159	
		750	18	90	-	-	-	3,5	14	40,4	66,4	1272	
		"	15	299	-	-	1,5	11	35	48,0	70,8	416	
V-3Zr-15Nb	10691	650	41	86	1,4	-	0,3	1	3,5	39,2	66,4	1670	
980° 1 h/V		"	36	407	0,56	-	1	6	26	32,0	64,0	346	
		"	32	1002	0,26	0,5	4,5	18	70	44,0	68,7	145	
		700	35	43	-	-	0,3	1	3,5	39,6	64	3700	
		"	34	58	0,70	-	-	1	3,5	36,0	66,4	2200	
		"	32	91	0,18	-	-	1,5	5,5	43,6	68,6	2000	
		"	26	395	0,20	1,5	8	21	57	50,4	75,0	300	

V-1,7Zr-1,6Cr

a)



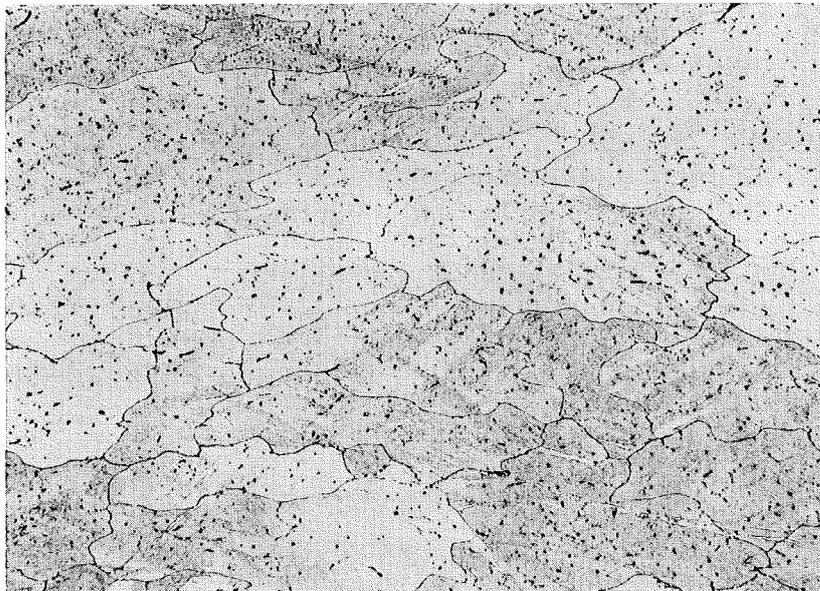
980^o1^h/Vakuum

HV30=129-134

x100

V-2Zr-8Cr

b)



980^o1^h/"-"

165-169

x100

Ätzung:Glyzerin: HF: HNO₃

3 : 2 : 1

a)

100 μ m

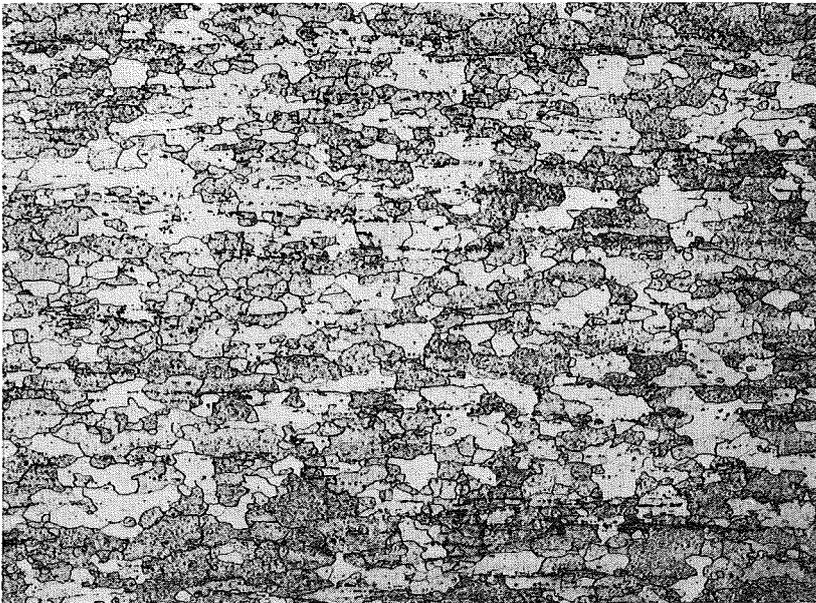


980^o1^h/Vakuum

HV30=152-160

x100

b)



1150^o1^h/ -"-

117-124

x100

c)



980^o1^h/ -"-

HV30=70-85

160-190

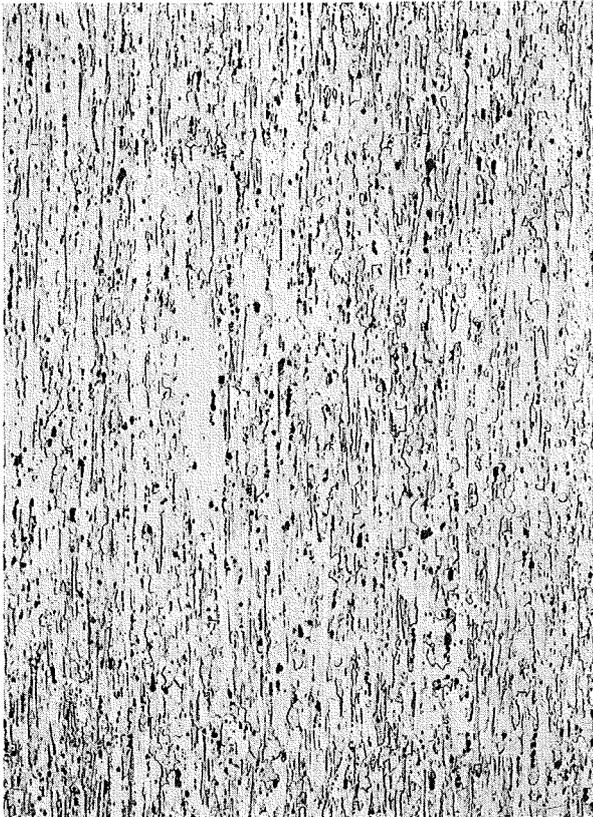
x100

V-2Zr-15Cr

980^o1^h/Vakuum

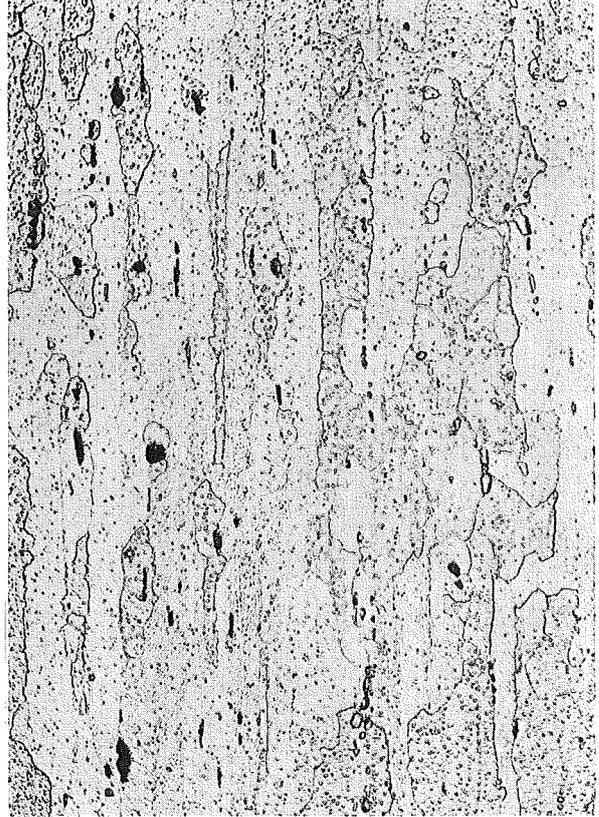
a)

100 μ m



HV30=171-177

x100

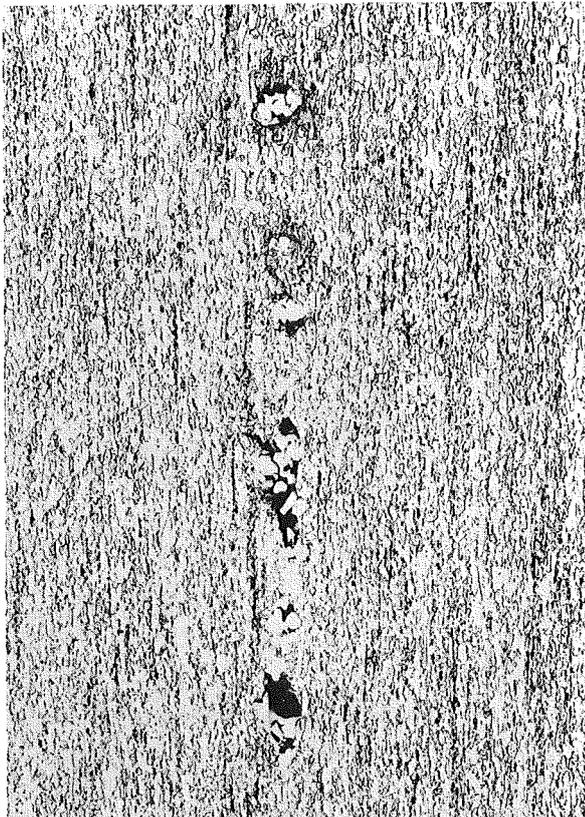


x500

V-3Zr-15Nb

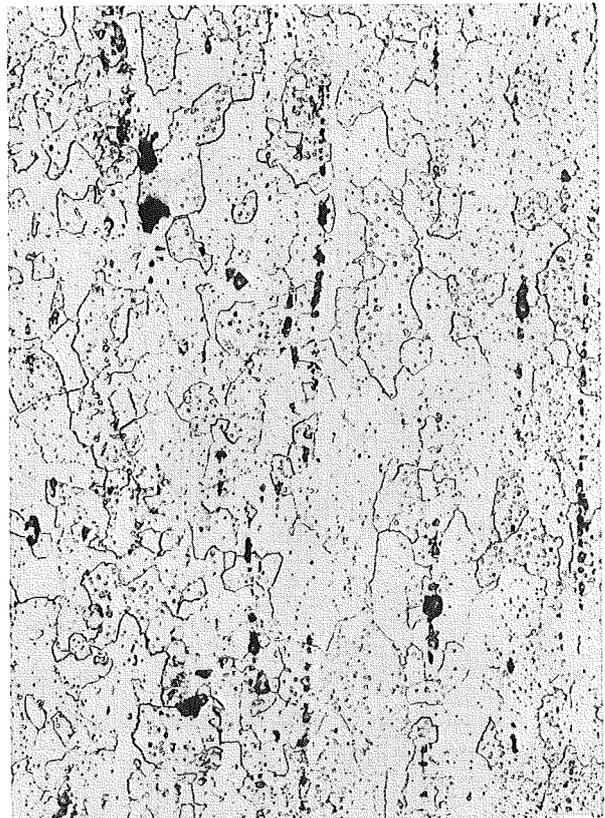
980^o1^h/Vakuum

b)



206-210

x100

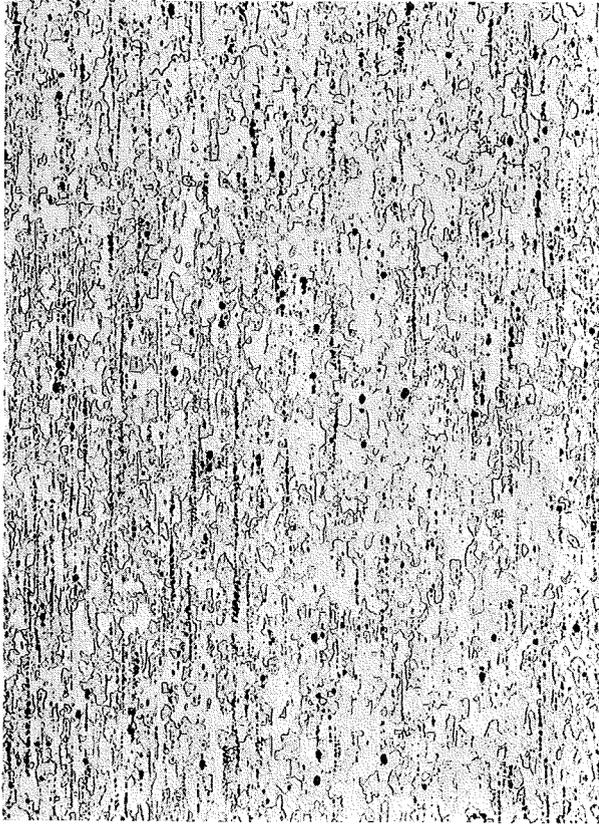


x500

V-3Zr-15Cr

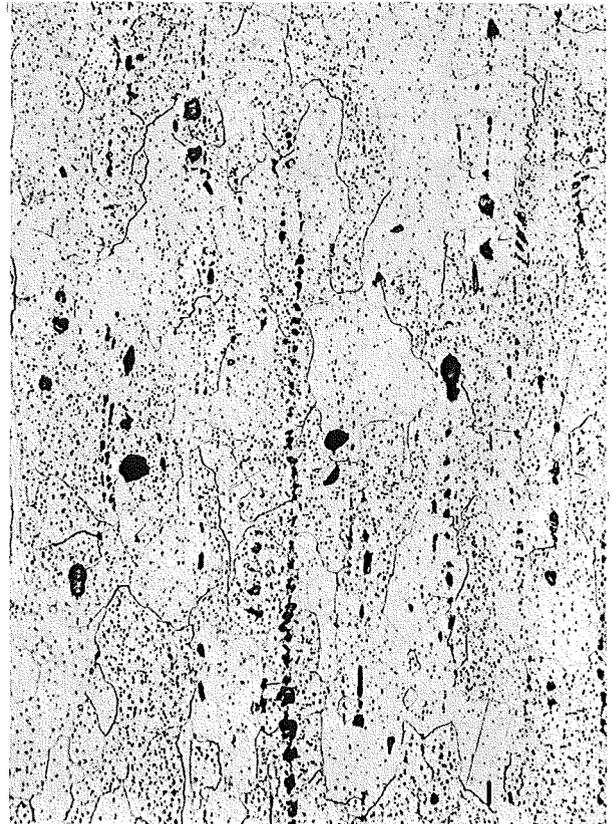
980°1h/Vakuum

a)



HV30=165-170

x100

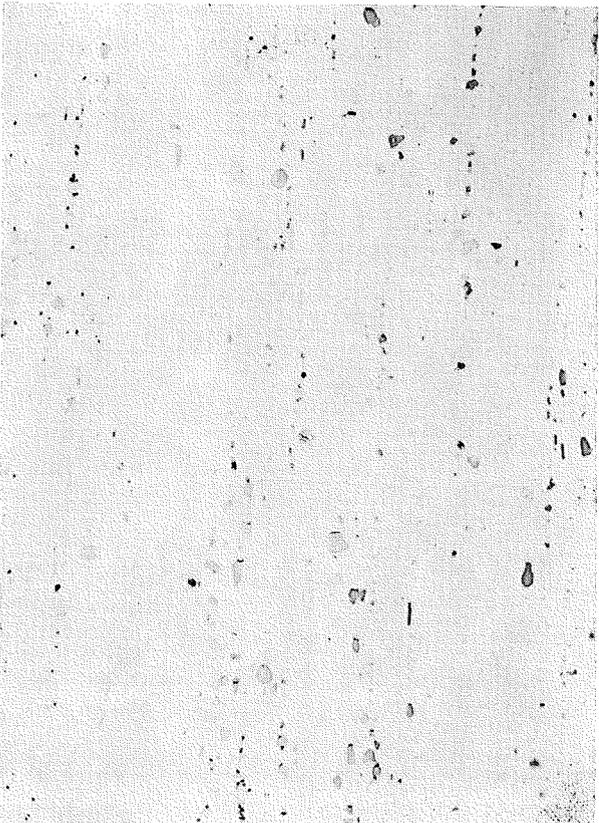


x500

ungeätzt

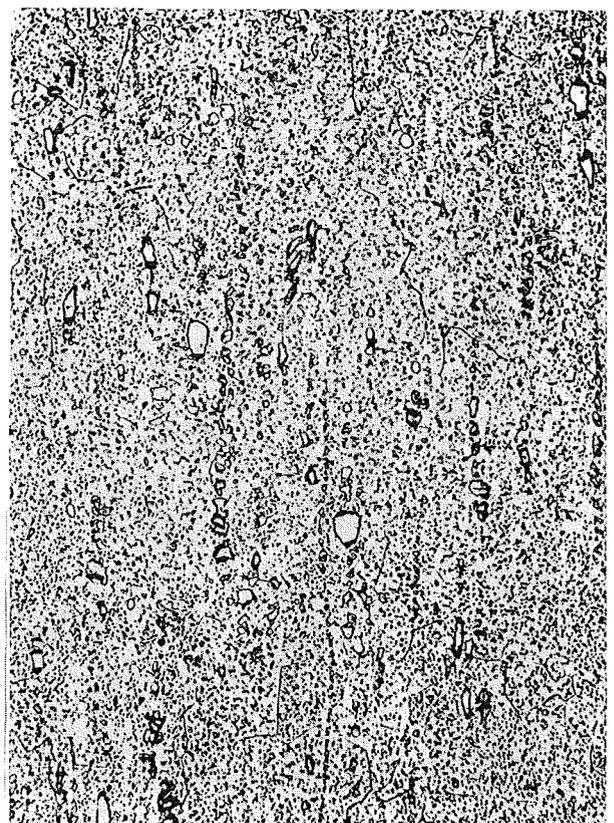
elektrolytisch geätzt

b)



x500

c)



x500

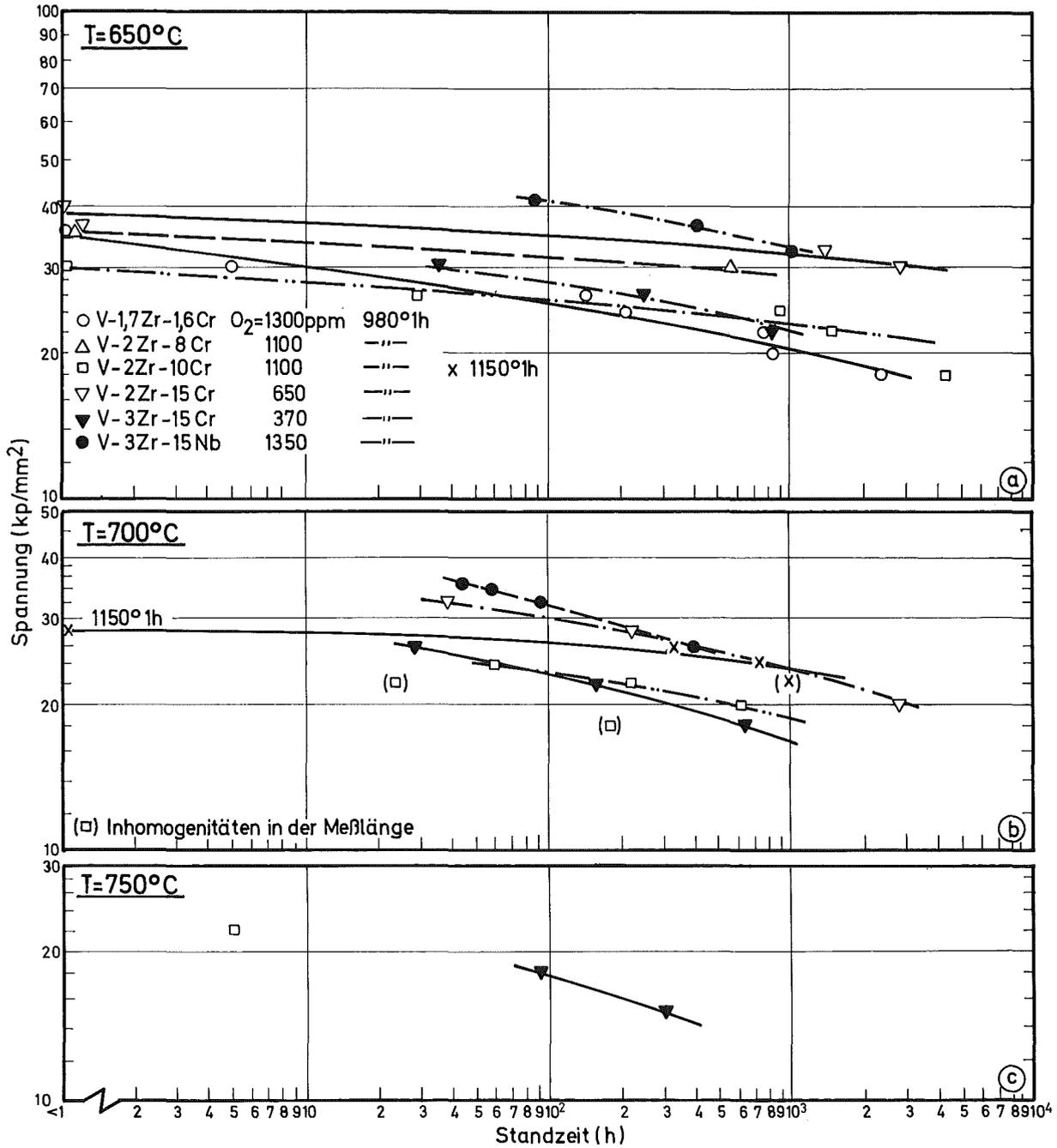


Bild 11a-c: Standzeit in Abhängigkeit von der Versuchsspannung

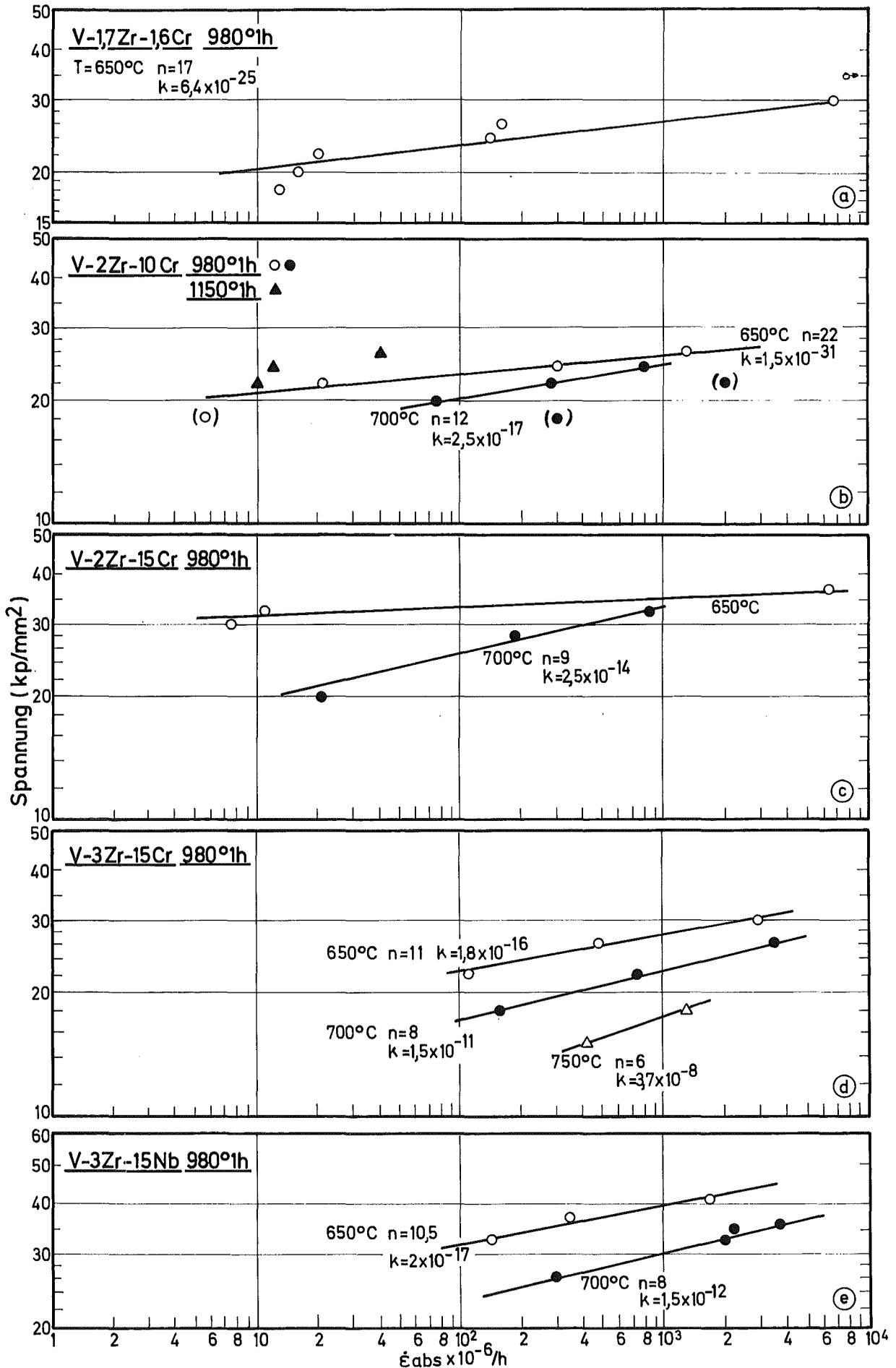


Bild 12a-c: Sekundäre Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Versuchsspannung

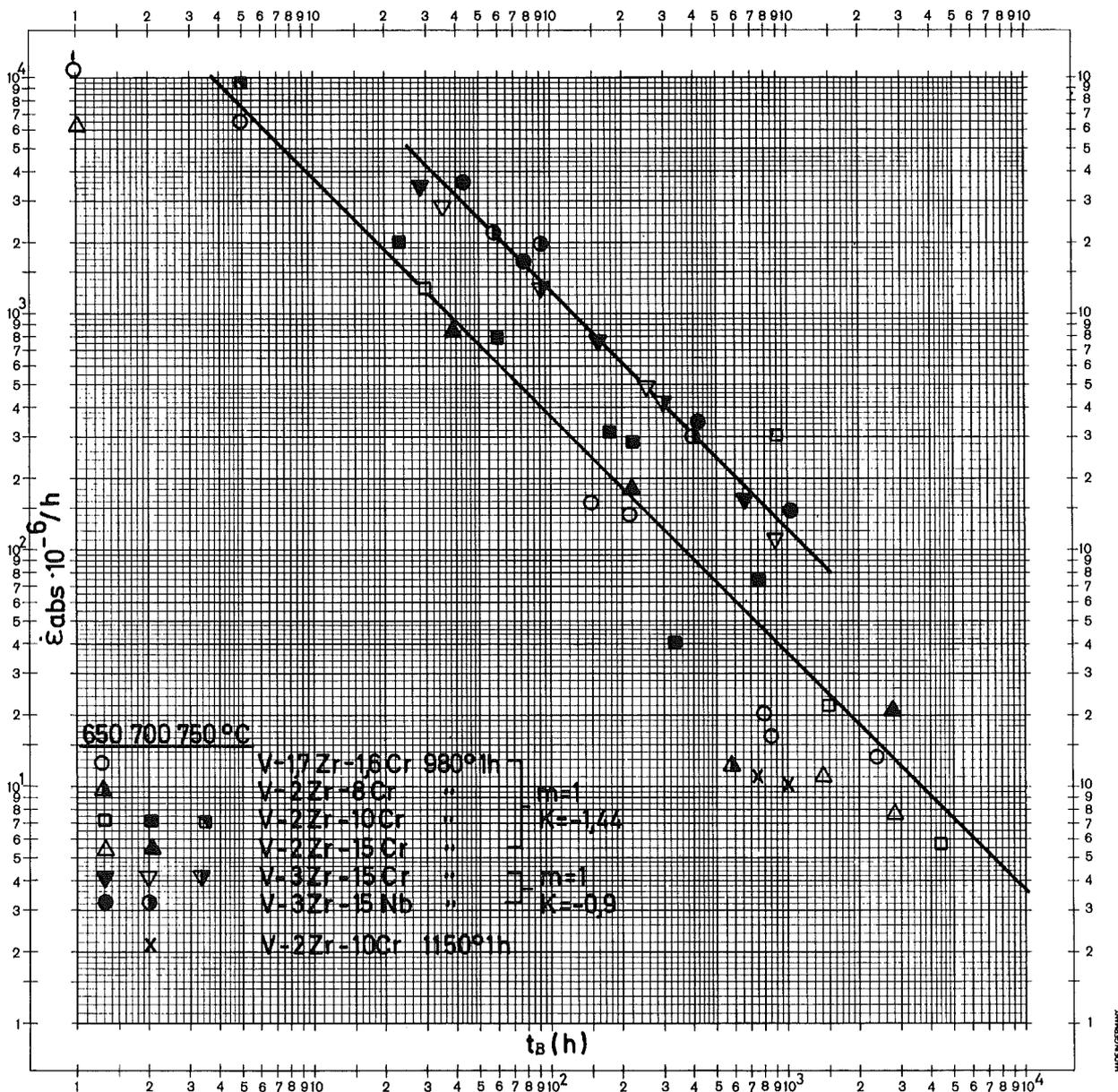


Bild 13: Standzeit in Abhängigkeit von der sekundären Kriechgeschwindigkeit

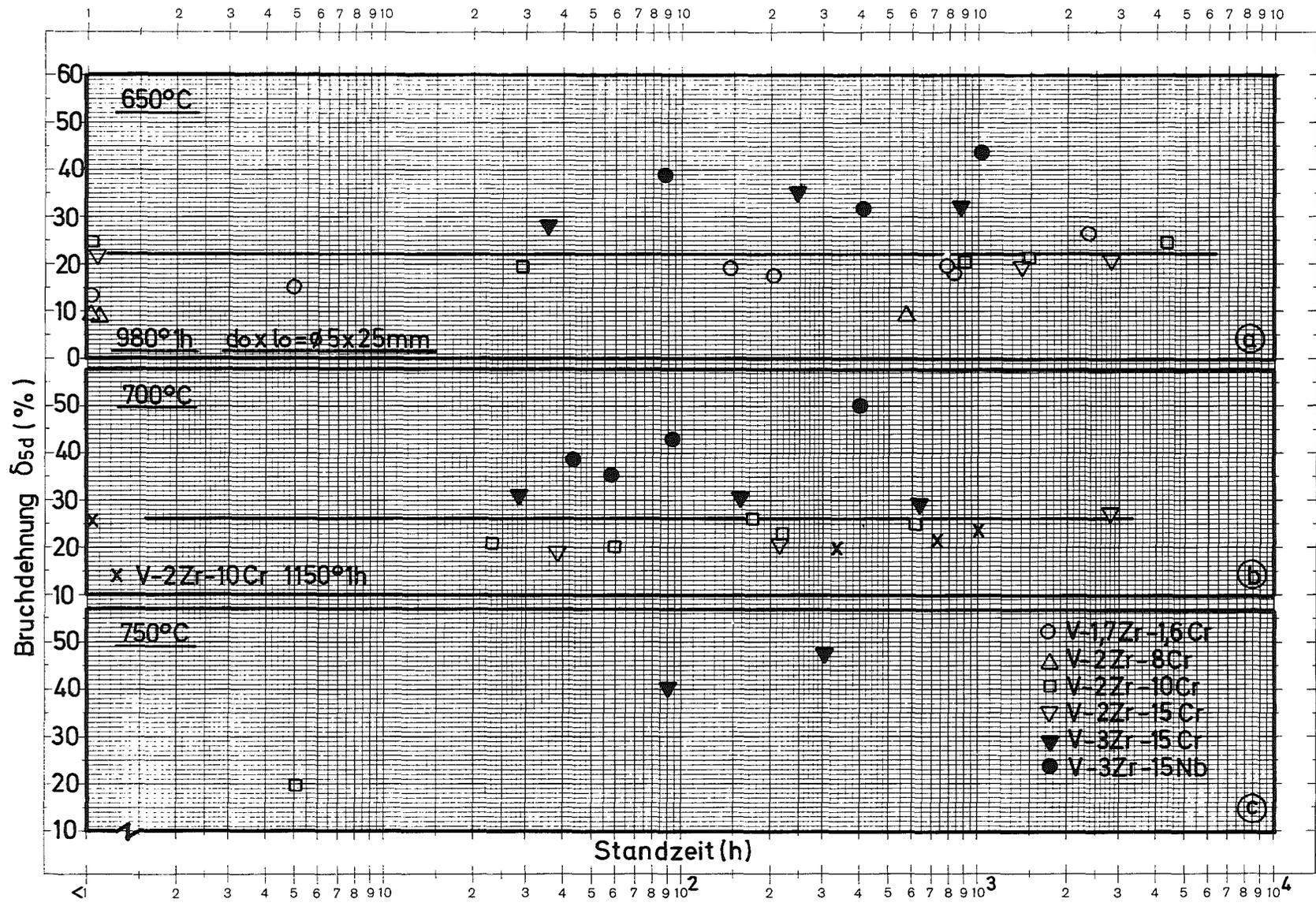


Bild 14 a-c: Bruchdehnung in Abhängigkeit von der Standzeit

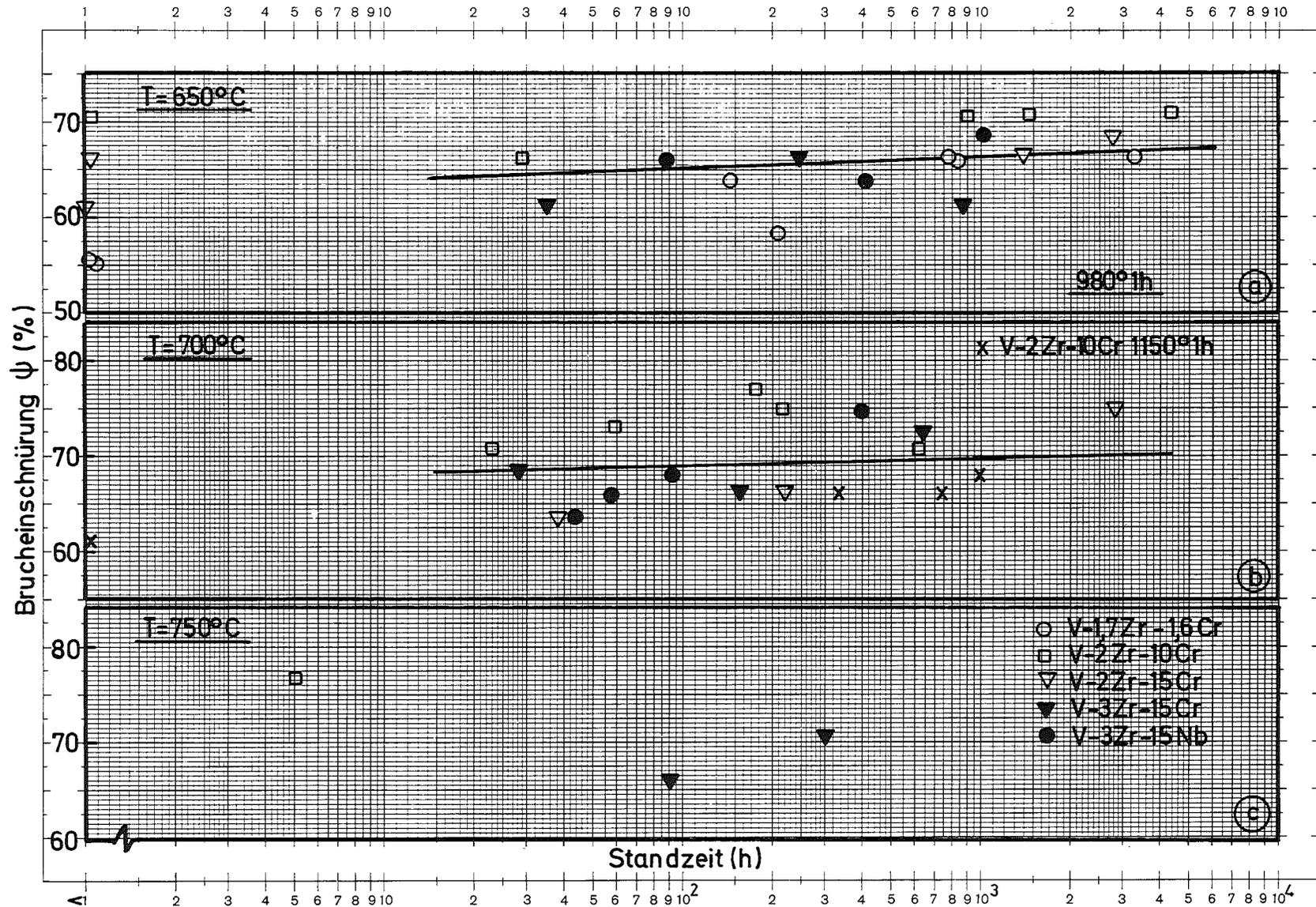
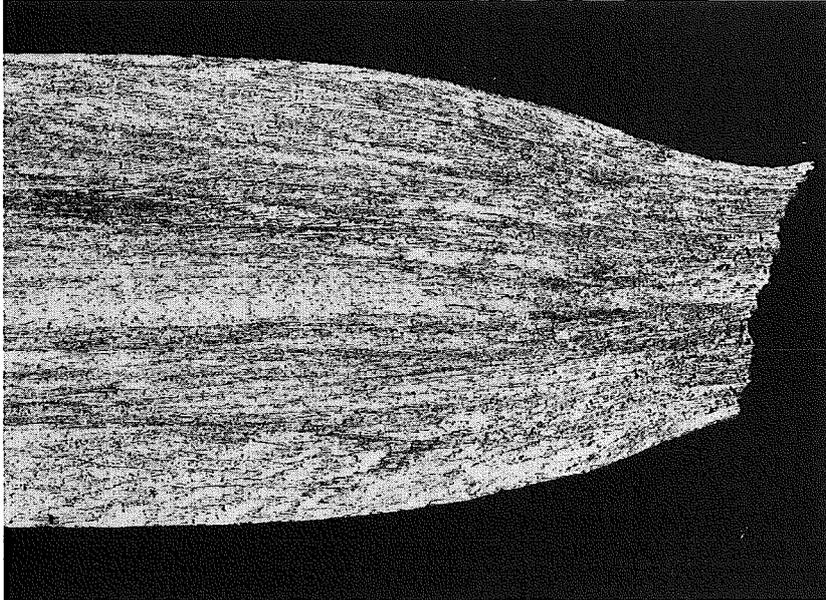


Bild 15a-c: Bruchdehnung in Abhängigkeit von der Standzeit

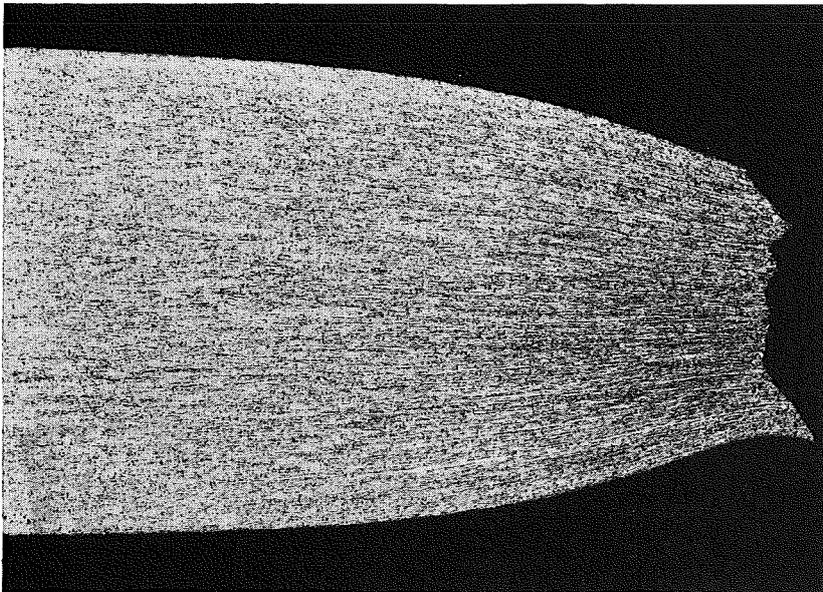


HV₃₀=124-128

V-1,7Zr-1,6Cr

650° 18 kp/mm²

2304 std

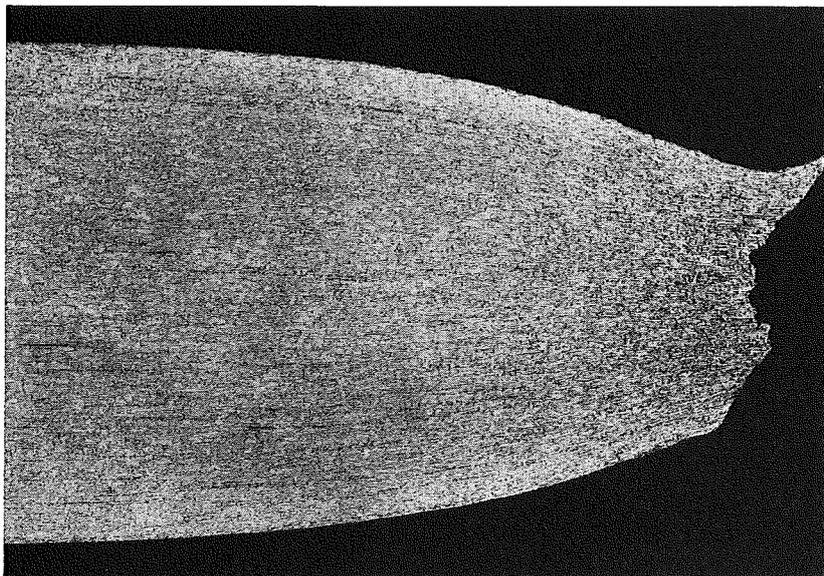


155-160

V-2Zr-10Cr

700° 20 kp/mm²

602 std



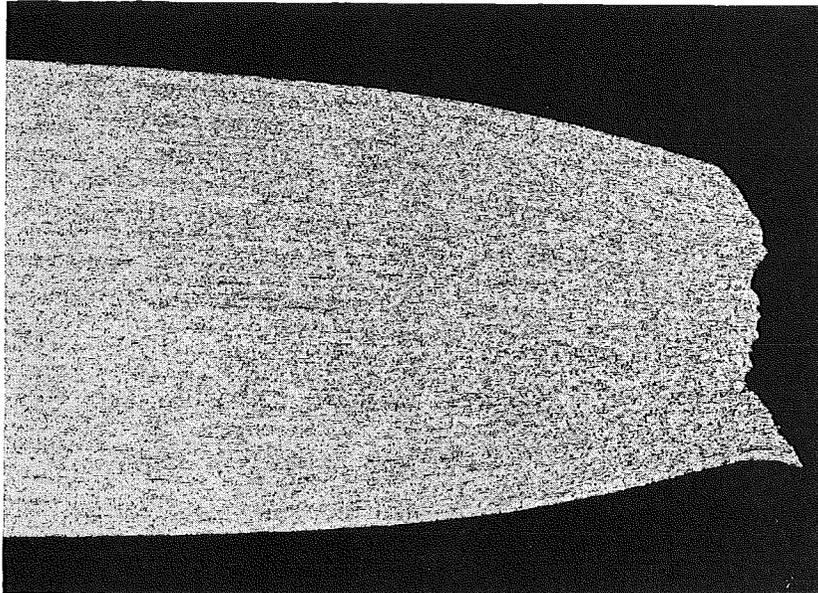
150-171

V-2Zr-10Cr (1150°1h)

700° 24 kp/mm²

724 std

x15

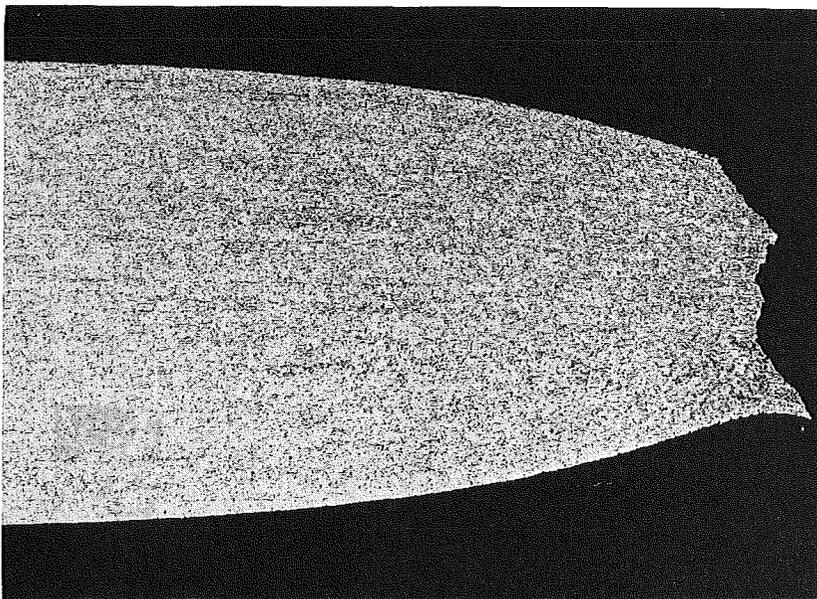


V-3Zr-15Cr

650° 22 kp/mm²

883 std

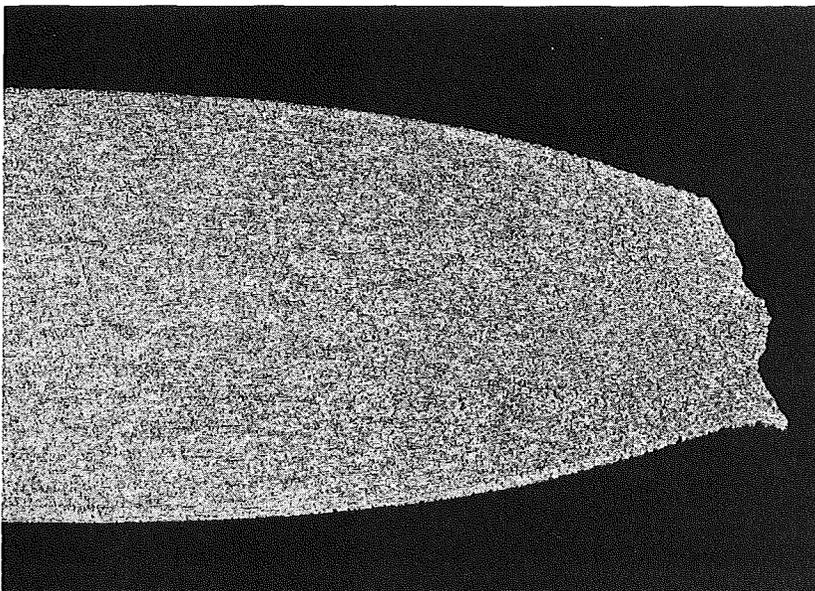
HV30=193-194



700° 18 kp/mm²

636 std

181-186

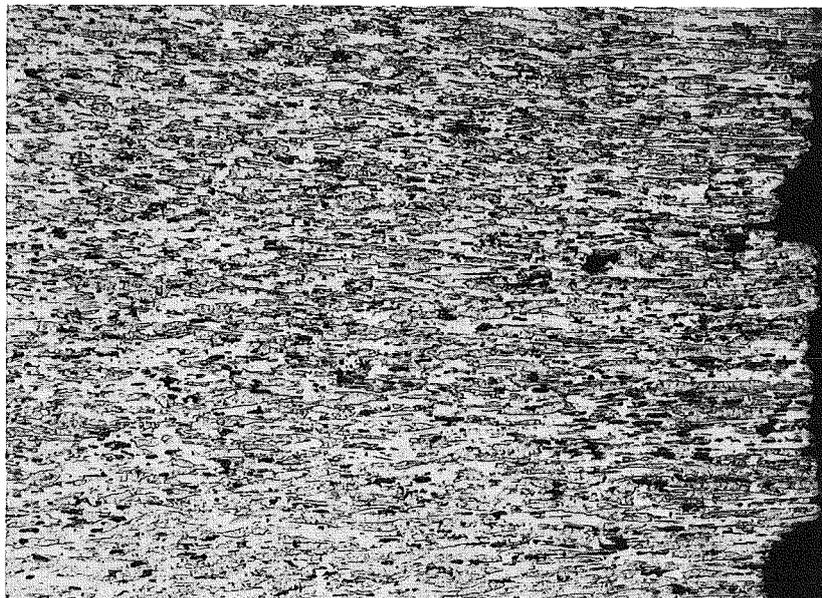


750° 15 kp/mm²

299 std

179-181

x15

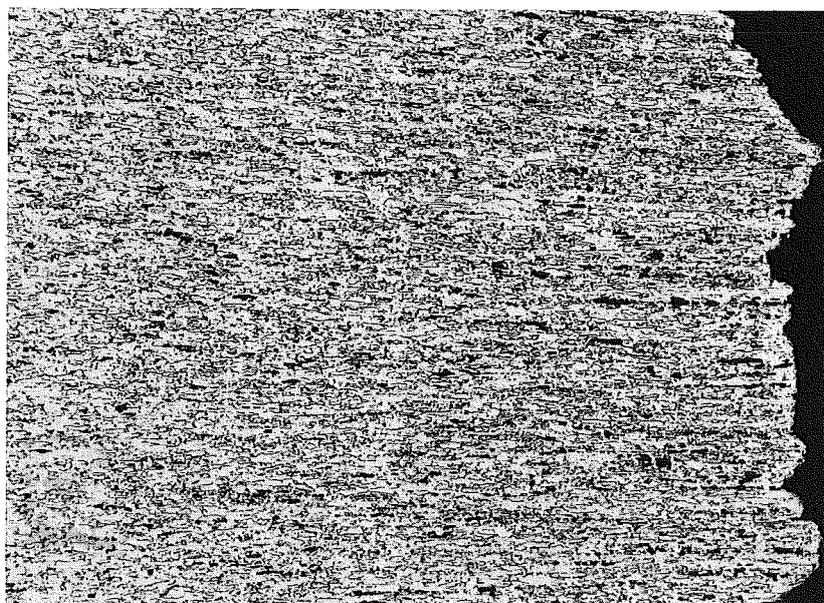


V-2Zr-15Cr

700° 20 kp/mm²

2747 std

HV₃₀=176-179



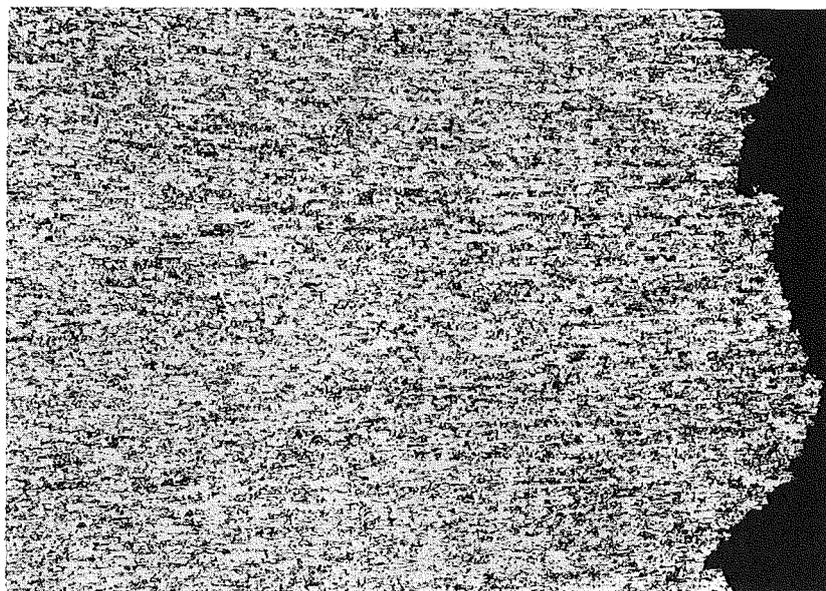
V-3Zr-15Nb

650° 32 kp/mm²

1002 std

100 μm

228-245



700° 26 kp/mm²

395 std

221-233

x100

3.3 V-Ti-Cr- und V-Ti-Nb-Cr-Legierungen

Die Verbesserung des Korrosionsverhaltens in flüssigem Natrium der V-Zr-Cr-Legierungen gegenüber den V-Ti-Nb-Legierungen wurde in erster Linie mit einer erheblichen Erniedrigung der Zeitstandfestigkeitswerte erkauft, wie im Kapitel 3.2 gezeigt wurde. Das hervorragende Zeitstandfestigkeits- und Kriechverhalten der V-Ti-Nb-Legierung beruht u.a. auf der Wechselwirkung zwischen Titan und den interstitiellen Verunreinigungen¹⁶⁾. Aufgrund dieser Erfahrungen und den Ergebnissen an den V-Zr-Cr-Legierungen wurden ternäre V-Ti-Cr- und 2 quaternäre Legierungen (V-Ti-Nb-Cr) erschmolzen und auf ihr Langzeitfestigkeitsverhalten untersucht, nachdem zuvor Korrosionsversuche ergaben, daß das Korrosionsverhalten von Legierungen dieser Gruppe dem der V-Zr-Cr-Legierungen entspricht bzw. noch günstiger ist²²⁾. Von folgenden Legierungen wurden Zeitstandversuche im Temperaturbereich 650 - 750°C durchgeführt:

Tabelle 11:

Legierung	Charge-Nr.	O	N	C
1) V-13Cr	n.b.	1600	440	460 ppm
2) V-1Ti-13Cr	10709	655	380	495 "
3) V-2Ti-13Cr	10710	550	230	510 "
4) V-3Ti-13Cr	10668	1100	890	510 "
5) V-5Ti-2Cr	n.b.	900	590	480 "
6) V-3Ti-5Nb-10Cr	10678	650	270	510 "
7) V-3Ti-10Nb-5Cr	10677	1500	450	850 "

Die Unterschiede im Sauerstoffgehalt sind nicht so groß wie bei den V-Zr-Cr-Legierungen, müssen jedoch bei der Bewertung der Versuchsergebnisse berücksichtigt werden. Relativ gering sind dagegen die Unterschiede

im Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt. Die Kontrolle der Legierungselemente Ti-Cr-Nb ergab Abweichungen von $\sim \pm 0,2 \%$ entsprechend den Legierungsbezeichnungen. Angestrebt war ursprünglich bei den Schmelzen 1 - 4 ein Chromgehalt von 15 %.

Das angelieferte Stangenmaterial war von der Metallgesellschaft bei 980° 1 h Vakuum geglüht worden. Von den Legierungen V-3Ti-13Cr und V-3Ti-5Nb-10Cr wurde ein Teil zusätzlich bei 1150° 1 h Vakuum geglüht und untersucht und von der Legierung V-3Ti-10Nb-5Cr wurde nur der 1150° 1 h / Vakuum-Zustand untersucht. Das Versuchsmaterial der binären Legierung V-13Cr war so spröde, daß es sich nicht zu Stangen verarbeiten ließ, sondern lediglich zu einem ca. 12 mm starken Streifen mit starken Oberflächenaufzissen. Von diesem Material wurde nur eine Probe bei 700° untersucht, die zuvor ebenfalls bei 1150° 1 h geglüht worden war.

In den Tabellen 14 - 17 sind alle Versuchsergebnisse mit den Angaben zum Vorbehandlungszustand der untersuchten Legierungen zusammengestellt. Die Gefüge der Legierungen enthalten die Bildtafeln 19 - 22. Die binäre Legierung V-13Cr zeigt nach der 1150° Glühung ein vollständig rekristallisiertes Gefüge mit hoher Matrixhärte (Bild 19a). Die 980° Glühung (Anlieferzustand) führte zwar zu fast vollständiger Rekristallisation (19b), jedoch ist noch deutlich die Verformungsrichtung erkennbar. Bei den Legierungen V-1Ti-13Nb und V-2Ti-13Nb führt die 980° Glühung zu einer vollständigen Entfestigung, jedoch nur zu einer unvollständigen Rekristallisation (Bild 19c+d). Das Rekristallisationsverhalten wird in den Bildern 20 und 21 veranschaulicht für die zwei Legierungen V-3Ti-13Cr und

V-3Ti-5Nb-10Cr. Neben den Gefügen der untersuchten Zustände (a+b) sind noch die Gefügebildungen von Glühversuchen bei 900° und 1000° dargestellt (c+d) die zeigen, daß erst oberhalb 1000°C eine vollständige Kornneubildung eintritt, dagegen Entfestigung schon bei tieferen Temperaturen erfolgt. In gleicher Weise verhält sich das Versuchsmaterial der Legierung V-3Ti-10Nb-5Cr (Bild 22 b+c). Dagegen neigt die Cr-arme Legierung V-5Ti-2Cr schon fast zur Grobkornbildung nach der 980°-Glühung (Bild 22a). Die Matrixhärte der V-Ti-13Cr-Legierungen liegt allgemein höher als die der vergleichbaren V-Zr-Cr-Legierungen.

Das Zeitstandfestigkeitsverhalten der verschiedenen Legierungen dieser Gruppe geht aus den Bildern 23 und 24 hervor. Im Bild 23 a+b sind die Standzeiten der Legierungen in Abhängigkeit von der Spannung aufgetragen, die im Anlieferungszustand (980° 1 h) bei 650° und 700° untersucht worden waren. Bei 650° besteht zwischen den Legierungen mit 1 % und 2 % Titan praktisch kaum ein Unterschied. Die um 6 - 8 kp/mm² höheren Zeitstandfestigkeitswerte von V-3Ti-13Cr sind auf den höheren O₂-Gehalt zurückzuführen. Die Legierung mit dem erniedrigten Cr-Gehalt V-5Ti-2Cr weist erheblich niedrigere Zeitstandfestigkeitswerte auf. Im Vergleich zu den besten V-Ti-Nb-Legierungen (V(1 - 3 %) Ti-15Nb) ist erkennbar, daß die V (1 - 3 %) Ti-13Cr Legierungen bei Standzeiten > 10³ Std. diesen ebenbürtig sind.

Bei 700° Prüftemperatur (Bild 23b) werden die Unterschiede in der Zeitstandfestigkeit zwischen den V-Ti-13 % Cr-Legierungen mit zunehmender Versuchsdauer immer geringer, und in dem engen Streuband liegen auch

die Werte der Niob-haltigen Legierung V-3Ti-5Nb-10Cr. Der Festigkeitsabfall der Legierung V-5Ti-2Cr ist dagegen noch ausgeprägter.

Die Standzeiten der bei 1150° 1 h geglühten Proben enthalten die Teilbilder 24 a-c. Deutlich liegen die Werte von V-3Ti-10Nb-5Cr über denen von V-3Ti-13Cr und V-3Ti-5Nb-10Cr. Dies ist nur zum Teil auf die bekannte, matrixverfestigende Wirkung des höheren Nb-Gehaltes zurückzuführen, sondern auch auf den erhöhten O₂-Gehalt. Auch hier deutet sich an, daß mit zunehmender Standzeit und Prüftemperatur die Unterschiede in bezug auf Zeitstandfestigkeit nur noch gering sein werden.

Zieht man einen ersten Vergleich zu den im Kapitel 3.2 besprochenen V-Zr-Cr-Legierungen (Bild 11), so ist festzustellen, daß die Zeitstandfestigkeit bei 650° um 15 - 20 kp/mm² und bei 700° noch um 10 - 15 kp/mm² höher liegt.

Von den in den Tabellen 14 - 17 enthaltenen Zeit-Dehngrenzen für Kriechbeträge von 0,2 - 2 % wurden für 1 % Dehnung die Zeit-Dehngrenzenkurven aufgestellt und für 10² und 10³ Stunden Standzeit das Zeit-Dehngrenzenverhältnis $\sigma_{1\%}/\sigma_{tB}$ gebildet. Die nachfolgende Tabelle 12 enthält soweit wie möglich die entsprechenden Werte für die verschiedenen Legierungen und Versuchstemperaturen.

Es ergaben sich für die V-Ti-13Cr-Legierungen für 650° und 700° durchweg hohe Verhältnismerte.

Tabelle 12:

Legierung	T°C	$\sigma_{1\%}/\sigma_B$ t = 10 ² Std.	$\sigma_{1\%}/\sigma_B$ t = 10 ³ Std.
<u>V-1Ti-13Cr</u>			
980° 1 h	650	0,94	0,94
	700	0,90	0,90
<u>V-2Ti-13Cr</u>	650	-	0,93
980° 1 h	700	0,91	0,88
<u>V-3Ti-13Cr</u>	650	-	-
980° 1 h	700	0,93	0,91
" 1150° 1 h	650	-	0,96
	700	0,92	0,90
	750	0,91	-
<u>V-5Ti-2Cr</u>	650	0,90	0,90
980° 1 h	700	0,77	0,70
<u>V-3Ti-5Nb-10Cr</u>	700	0,80	0,71
980° 1 h			
" 1150° 1 h	650	0,96	0,93
	700	0,92	0,91
	750	0,86	0,79
<u>V-3Ti-10Nb-5Cr</u>	650	0,93	0,93
1150° 1 h	700	0,89	0,85
	750	0,80	0,77

In den Teilbildern 25 a-f sind die Werte für die sekundäre Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der jeweiligen Versuchsspannung aufgetragen. Soweit es möglich war, ist aus der Neigung und Lage der Geraden der Spannungsexponent n und die Konstante k bestimmt worden, die in der Tabelle 13 zusammengestellt sind:

Tabelle 13:

Legierung	Charge	Zustand	T°C	n	k
V-1Ti-13Cr	10709	980° 1 h	650	34	2,9·10 ⁻⁶⁰
"	"	"	700	21	2,1·10 ⁻³⁷
V-2Ti-13Cr	10710	"	700	15,5	4 ·10 ⁻²⁹
V-3Ti-13Cr	10668	"	700	9	3,8·10 ⁻¹⁹
"	"	1150	700	15,5	4,8·10 ⁻³⁰
V-5Ti-2Cr	n.b.	980°	700	5	1,6·10 ⁻¹¹
V-3Ti-5Nb-10Cr	10678	1150°	650	14	5,6·10 ⁻²⁹
"			700	14	2,2·10 ⁻²⁷
"			750	14	1,7·10 ⁻²⁵
V-3Ti-10Nb-5Cr	10677	1150°	650	17	2,2·10 ⁻³⁴
			700	14	5,3·10 ⁻²⁸
			750	9,5	2,5·10 ⁻¹⁹

Abgesehen von der Legierung V-5Ti-2Cr ist bei allen Legierungen eine starke Spannungsabhängigkeit der sekundären Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ zu beobachten, was sich in den relativ hohen n-Werten und den kleinen k-Werten äußert.

Die Abhängigkeit der sekundären Kriechgeschwindigkeit von der Standzeit ist im Bild 26 für alle Legierungen dieser Gruppe und für den untersuchten Temperaturbereich 650 - 750° dargestellt. Die Streubreite und Anzahl der Meßwerte erlaubt keine quantitative Aussage für jede einzelne Legierung. Sovieel läßt sich jedoch feststellen: die Wertepaare der Legierungen V-5Ti-2Cr und V-3Ti-5Nb-10Cr (980° 1 h) liegen auf einer Geraden, deren Neigung einen m-Wert von $\sim 1,3$ entspricht nach der Monkman und Grant-Beziehung. Die Wertepaare der Legierung V-3Ti-13Cr (980° 1 h) lassen sich in etwa durch eine Gerade verbinden, deren Neigung $m \sim 1,1$ ist. Alle übrigen Wertepaare liegen innerhalb eines Streubandes, dessen mittlere Neigung einem $m \sim 0,85$ entspricht.

Der aus der Monkman + Grant-Beziehung abgeleitete qualitative Zusammenhang zwischen Standzeit t_B und sekundärer Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ ist auch für diese Legierungsgruppe gut erfüllt, nämlich daß ein $m > 1$ auf mit der Standzeit zunehmende Bruchdehnungswerte und ein $m < 1$ auf abnehmende Bruchdehnungswerte hinweist. Betrachtet man im Bild 27, in dem nach Legierungen geordnet, die Bruchdehnung in Abhängigkeit von der Standzeit aufgetragen ist, die Teilbilder c, d, e, so kann man für diese Legierungen im Zustand 980° 1 h eindeutig eine Zunahme der Bruchdehnung mit der Standzeit feststellen. Und die Wertepaare t_B und $\dot{\epsilon}$ dieser Legierungen liegen im Bild 26 auf Geraden, deren Neigung m-Werten von 1,1 - 1,3 entsprechen. In den Teilbildern a-c und e, f erkennt man für die übrigen Legierungen bzw. Zustände, daß die Bruchdehnung leicht abnimmt bzw. weitgehend standzeitunabhängig ist. Diese Wertepaare ordnen sich im Bild 26 auf der Geraden ein, deren Neigung einem m-Wert von 0,85 entspricht.

Für Prüftemperaturen $650 - 700^\circ$ kann bei den kriechfesten V-Ti-13Cr-Legierungen mit Bruchdehnungswerten zwischen 15 - 25 % und bei den niobhaltigen V-Ti-Cr-Legierungen mit Werten zwischen 20 - 30 % gerechnet werden.

Im Bild 28 a-f sind die Brucheinschnürungswerte in Abhängigkeit von der Standzeit dargestellt. Die eingezeichneten Geraden sollen weniger eine quantitative Aussage sein, als vielmehr eine qualitative Wertung für die Standzeitabhängigkeit dieser Größe. Bei allen Legierungen ist eine leichte Zunahme der Brucheinschnürung mit der Standzeit zu erkennen, lediglich die weniger kriechfeste Legierung V-5Ti-2Cr zeigt eine starke Zunahme der Brucheinschnürung. Bei Standzeiten $> 10^2$ Stunden liegen die Werte durchweg oberhalb 70 %.

Das Bruchverhalten wird anhand der metallografischen Untersuchungsbe-
funde in den Bildtafeln 29 - 33 erläutert. Die Probe der nicht zu Rund-
stäben verarbeitbaren Legierung V-13Cr brach, im Gegensatz zu allen
bisher untersuchten V-Legierungen, interkristallin (Bild 29 a+b). Dies
ist wegen der Sprödigkeit des Materials verständlich und geht auch aus
dem niedrigen Bruchdehnungs- und einschnürungswert in Tabelle 14 hervor.
Die Proben aller übrigen Legierungen brachen rein transkristallin, un-
abhängig vom Vorbehandlungszustand, Prüftemperatur und Versuchszeit.

Als Beispiel sind in den Bildtafeln 30 - 32 die Bruchzonen von einigen
Legierungen mit Proben der max. Standzeiten wiedergegeben. Lediglich bei
einzelnen Proben treten unmittelbar in der Bruchzone feine lochartige An-
risse auf (Bild 30c, 32 a+b), die teilweise in Gefügestreifen mit Konzen-
trationsunterschieden und demzufolge anderem Rekristallisationsgrad beobach-
tet werden (Bild 32 e-g).

Im Bild 31a ist auch deutlich die aufgerissene spröde Oxidschicht erkennbar,
die sich bei rd. 10.000 Std. Versuchszeit gebildet hat, weil diese Probe
ohne zusätzliche Getterung durch Titan-Späne gefahren wurde.

Legierung + Zustand	Charge-Nr.	T °C	σ kp/mm ²	t_B std	ϵ_{Bel} %	$t_{0,2}$ std	$t_{0,5}$ std	$t_{1\%}$ std	$t_{2\%}$ std	δ %	ψ %	$\dot{\epsilon}_{abs.}$ $\times 10^{-6}/h$	Bem.
V-13Cr		700	34	3237	-	2	49	1390	2060	5,2	8,0	4,5	
1150° 1 h													
V-1Ti-13Cr	10709	650	48	4,5	0,64	-	-	0,5	1,5	22,8	80,6	9500	
980° 1 h		"	45	213	1,06	-	6	54	126	18,4	77,0	110	
		"	40	3030	-	1	7	810	2270	18,0	80,6	6	
		700	45	3	1,04	-	-	-	1	24,4	78,8	14000	
		"	40	103	-	4	11	30	62	28,0	80,6	390	
		"	35	513	0,26	19	83	181	315	22,8	78,8	47	
V-2Ti-13Cr	10710	650	45	618	2,16	1	41	149	387	20,8	75,0	42	
980° 1 h		"	40	2671	-	1	194	1050	1975	18,4	78,8	8,6	
		700	45	21	2,28	-	-	0,5	5	28,0	73,0	2000	
		"	40	250	-	5	22	85	155	22,4	80,6	140	
		"	35	701	-	6	80	273	481	22,0	80,6	34	
V-3Ti-13Cr	10668	650	55	5	0,27	-	-	-	0,5	12,0	8,0	2800	
980° 1 h		"	50	1386	0,66	-	169	545	920	23,2	59,0	26	
		700	45	100	0,70	1	11	31	50	16,0	29,0	270	
		"	40	434	-	14	90	188	273	20,8	56,4	80	
		"	35	580	0,30	24	133	227	335	25,6	66,4	35	

Legierung + Zustand	Charge-Nr.	T °C	σ kp/mm ²	t _B std	ϵ_{Bel} %	t _{0,2} std	t _{0,5} std	t _{1%} std	t _{2%} std	δ %	ψ %	$\dot{\epsilon}_{\text{abs.}}$ x 10 ⁻⁶ /h	Bem.
V-3Ti-13Cr	10668	650	55	Bel.	-	-	-	-	-	18,0	66,3	-	
1150° 1 h		"	51	Bel.	-	-	-	-	-	18,8	75,0	-	
		"	50	844	-	160	467	640	760	25,6	68,7	15	
		"	45	3764	-	1034	1800	2886	3310	24,0	59,0	4,2	
		700	50	30	-	1	6	12	19	25,6	64,0	860	
		"	45	232	-	2,5	26	95	162	22,4	75,0	90	
		"	42	275	-	1	7	105	185	28,0	75,0	72	
		"	40	691	-	-	1	165	463	26,4	73,0	25	
		750	45	7	-	-	-	1,5	4	22,8	66,4	6500	
		"	40	61	-	-	1,5	13	34	27,6	70,8	540	
V-5Ti-2Cr	n.b.	650	40	51	-	0,5	2,5	13	34	18,0	59,0	620	
980° 1 h		"	30	731	-	1	23	280	510	21,2	66,3	21	
		700	33	55	-	5	11	22	34	20,0	51,0	620	
		"	30	90	-	3	10	31	55	22,8	64,0	360	
		"	25	489	-	55	88	148	227	30,0	56,5	116	
		"	20	1345	-	4	50	180	340	41,2	78,8	55	

Legierung	Charge-Nr.	T °C	σ kp/mm ²	t_B std	ϵ_{Bel} %	$t_{0,2}$ std	$t_{0,5}$ std	$t_{1\%}$ std	$t_{2\%}$ std	δ %	ψ %	$\dot{\epsilon}_{abs.}$ x 10 ⁻⁶ /h	Bem.
V-3Ti-5Nb-10Cr	10678	700	50	14,5	1,64	-	-	1,5	4	28,4	73,0	3700	
980° 1 h		"	45	131	0,64	1,5	11	26	46	29,2	76,8	361	
		"	40	226	0,68	3	16	34	65	29,6	75,0	240	
		"	35	674	0,16	18	46	88	159	40,8	78,8	130	
1150° 1 h	"	650	60	Bel.	-	-	-	-	-	19,6	75,0	-	
		"	55	106	-	2	38	70	87	27,6	70,8	126	
		"	50	432	-	165	230	305	365	25,2	64,0	23	
		"	45	1572	-	-	195	845	1102	20,0	32,5	6	
		"	42	2962	-	1020	1080	1650	2110	24,0	75,0	3,4	
		700	50	24	-	-	0,5	3	9	21,2	73,0	2025	
		"	45	110	-	6	39	60	77	24,0	80,6	135	
		"	40	347	-	-	5	111	180	28,4	82,3	60	
		"	35	1327	-	138	380	570	780	27,2	84,0	15	
		750	40	32	-	1,5	4	11	15	28,0	75,0	1130	
		"	35	138	-	-	12	38	63	30,0	82,4	300	
		"	30	488	-	37	71	120	200	44,4	73,0	116	
		"	26	1087	-	173	245	342	472	42,8	85,5	25	

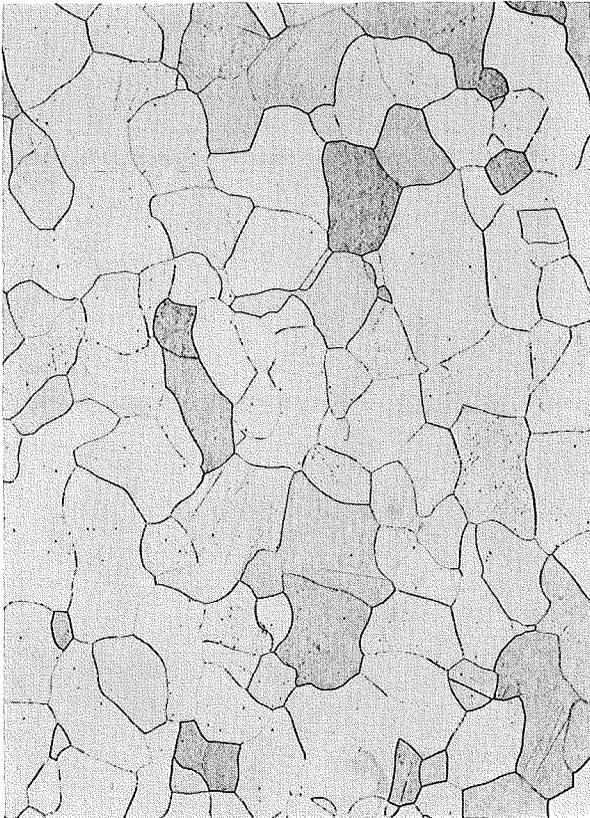
Legierung + Zustand	Charge-Nr.	T °C	σ kp/mm ²	t _B std	ϵ_{Bel} %	t _{0,2} std	t _{0,5} std	t _{1%} std	t _{2%} std	δ %	ψ %	$\dot{\epsilon}_{abs.}$ x 10 ⁻⁶ /h	Bem.
V-3Ti-10Nb-5Cr	10677	650	65	28	-	-	-	4,5	12	26,0	66,4	1800	
1150° 1 h		"	55	643	-	9	41	84	188	23,6	75,0	105	
		"	50	1819	-	40	790	1580	1800	7,2	11,8	6	
		"	45	9912	-	297	800	3000	5740	28,0	59,0	3,2	
		700	58	22	-	-	-	4	8,5	22,8	73,0	1550	
		"	52	159	-	1	12	29	59	25,2	75,0	400	
		"	46	420	-	-	-	22	210	22,0	78,8	65	
		"	40	1069	-	2,5	50	479	698	29,0	80,6	11	
		750	52	6	-	-	-	0,5	1,5	25,2	68,6	13000	
		"	45	43	-	-	1	7	18	23,2	70,8	1050	
		"	40	120	-	-	1	8	53	14,8	77,0	270	
		"	34	305	-	-	2	73	155	39,6	78,8	85	

V-13Cr

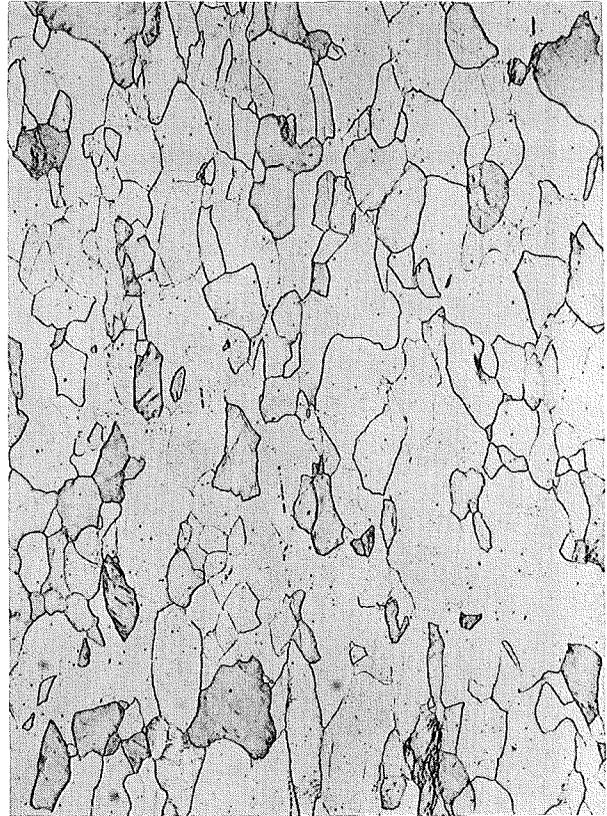
1150°1h/Vakuum

Anlieferungszustand=980°1h/Vakuum

a)



b)



HV30=257-269

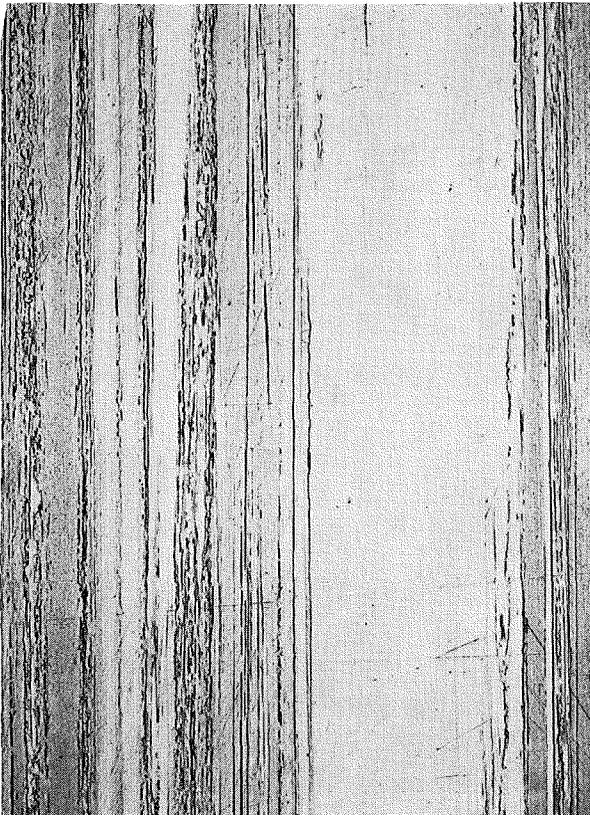
264-268

V-1Ti-13Cr Chg. 10709

V-2Ti-13Cr Chg. 10710

980°1h/Vakuum

c)



d)



194-202

191-198

x100

V-3Ti-13Cr

Chg. 10668

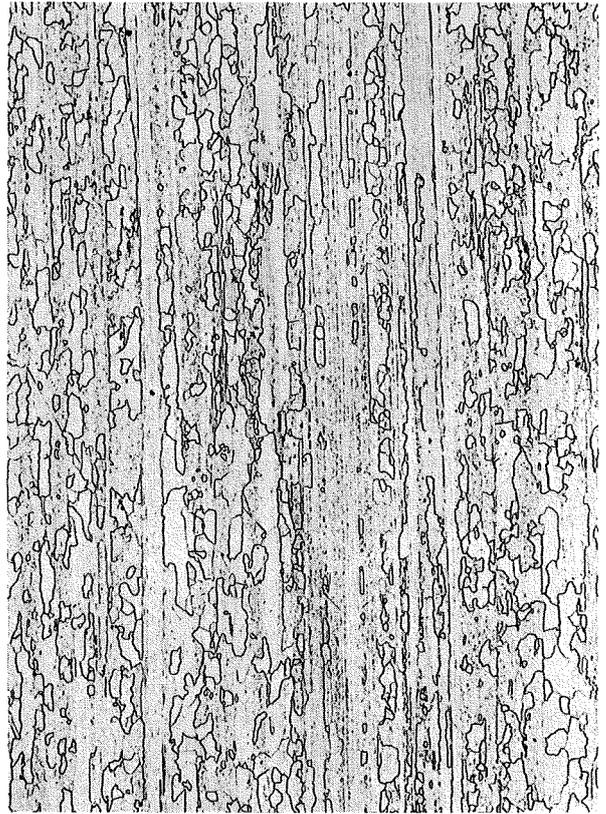
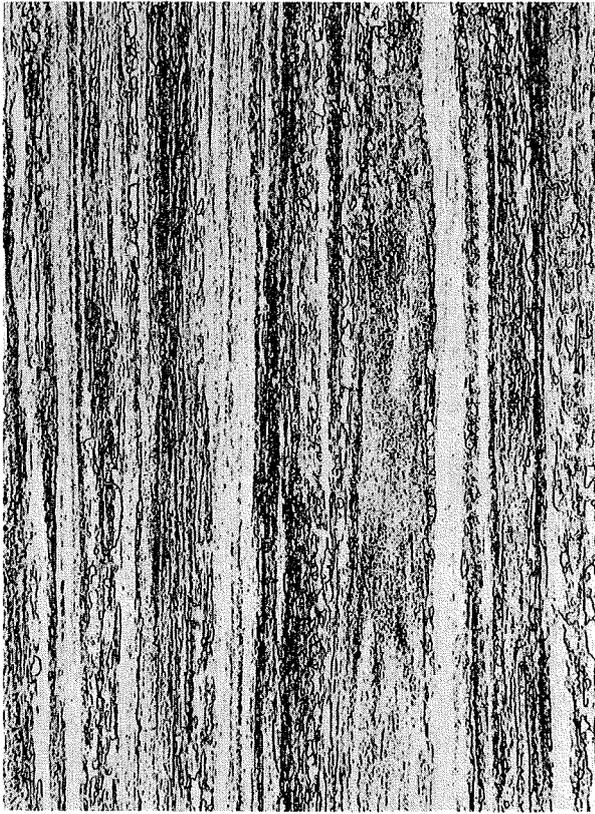
980^o1^h/Vakuum

1150^o1^h/Vakuum

a)

b)

100 μm



HV30=216-225

190-191

900^o1^h/Vakuum

1000^o1^h/Vakuum

c)

d)



210-211

209-217

x100

V-3Ti-5Nb-1oCr Chg. 1o678

98o^o1^h/Vakuu

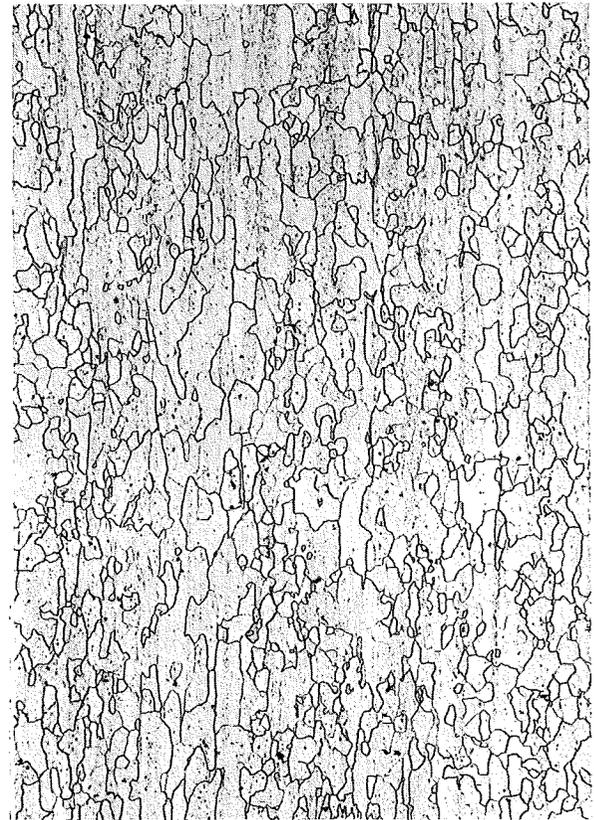
115o^o1^h/Vakuu

a)



HV3o=218-22o

b)



2o6-21o

9oo^o1^h/Vakuu

1oooo^o1^h/Vakuu

c)



214-218

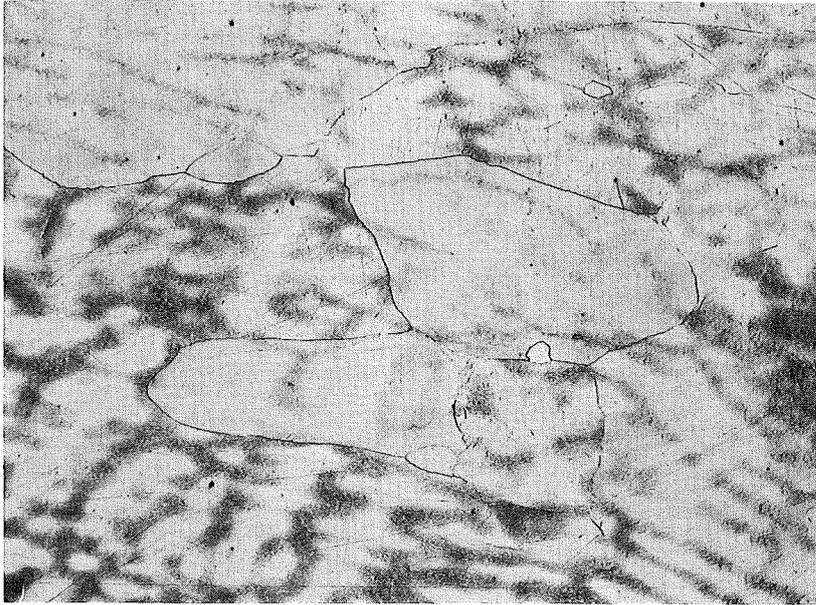
d)



218-223

x1oo

a)



V-5Ti-2Cr

980^o1^h/Vakuum

HV₃₀=160-177

b)



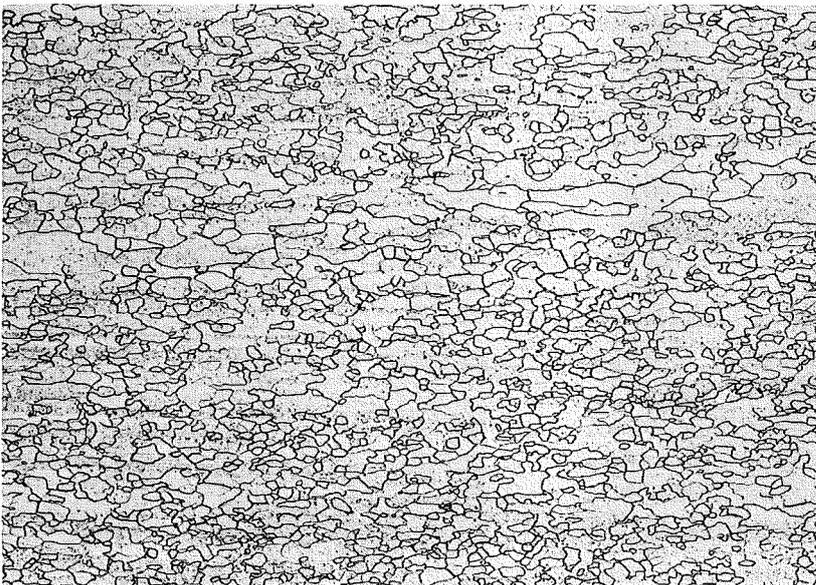
V-3Ti-10Nb-5Cr

chg. 10667

980^o1^h/Vakuum

213-226-232

c)



1150^o1^h/Vakuum

223

x100

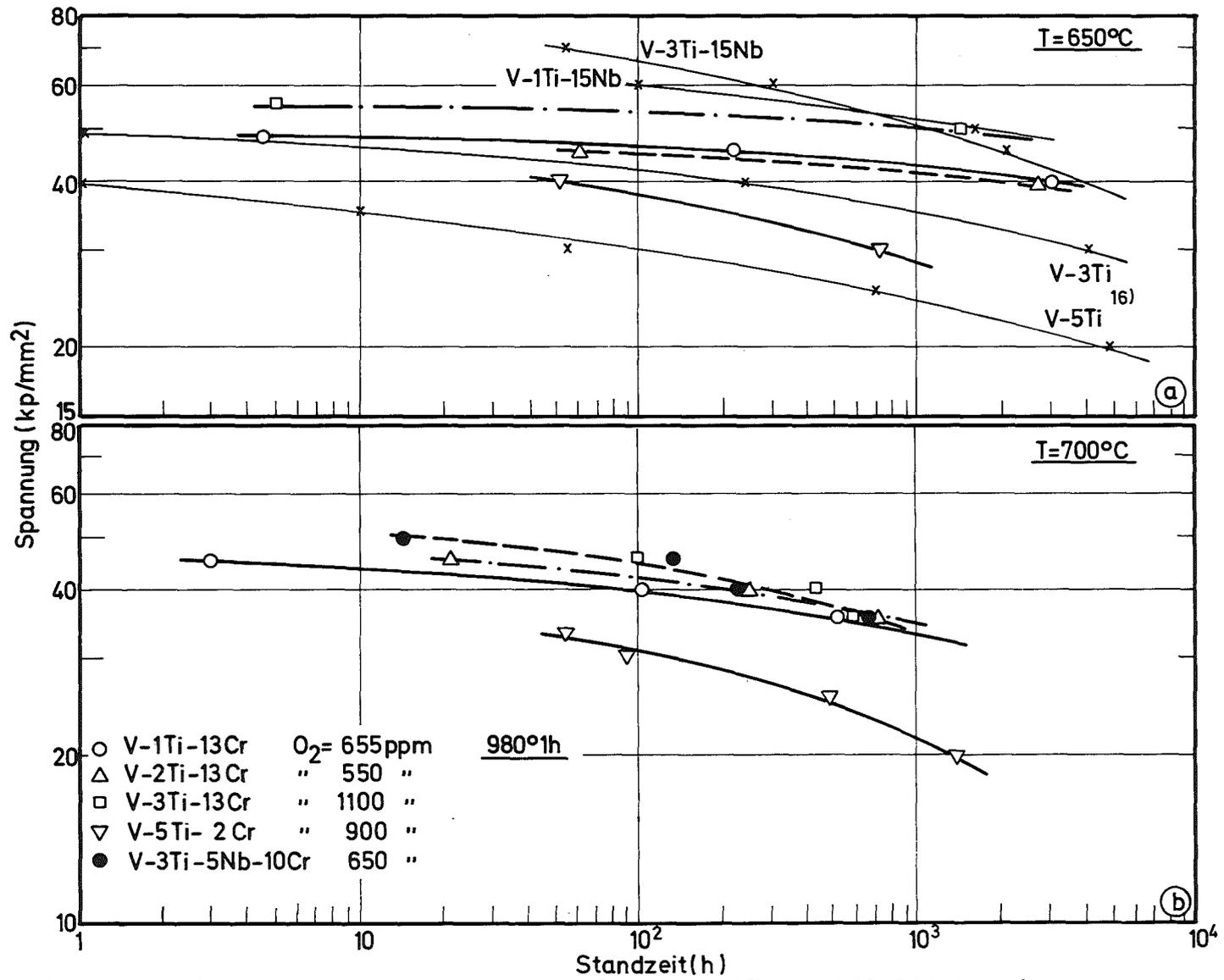


Bild 23 a+b: Standzeit in Abhängigkeit von der Spannung (Zustand 980°1h Vakuum)

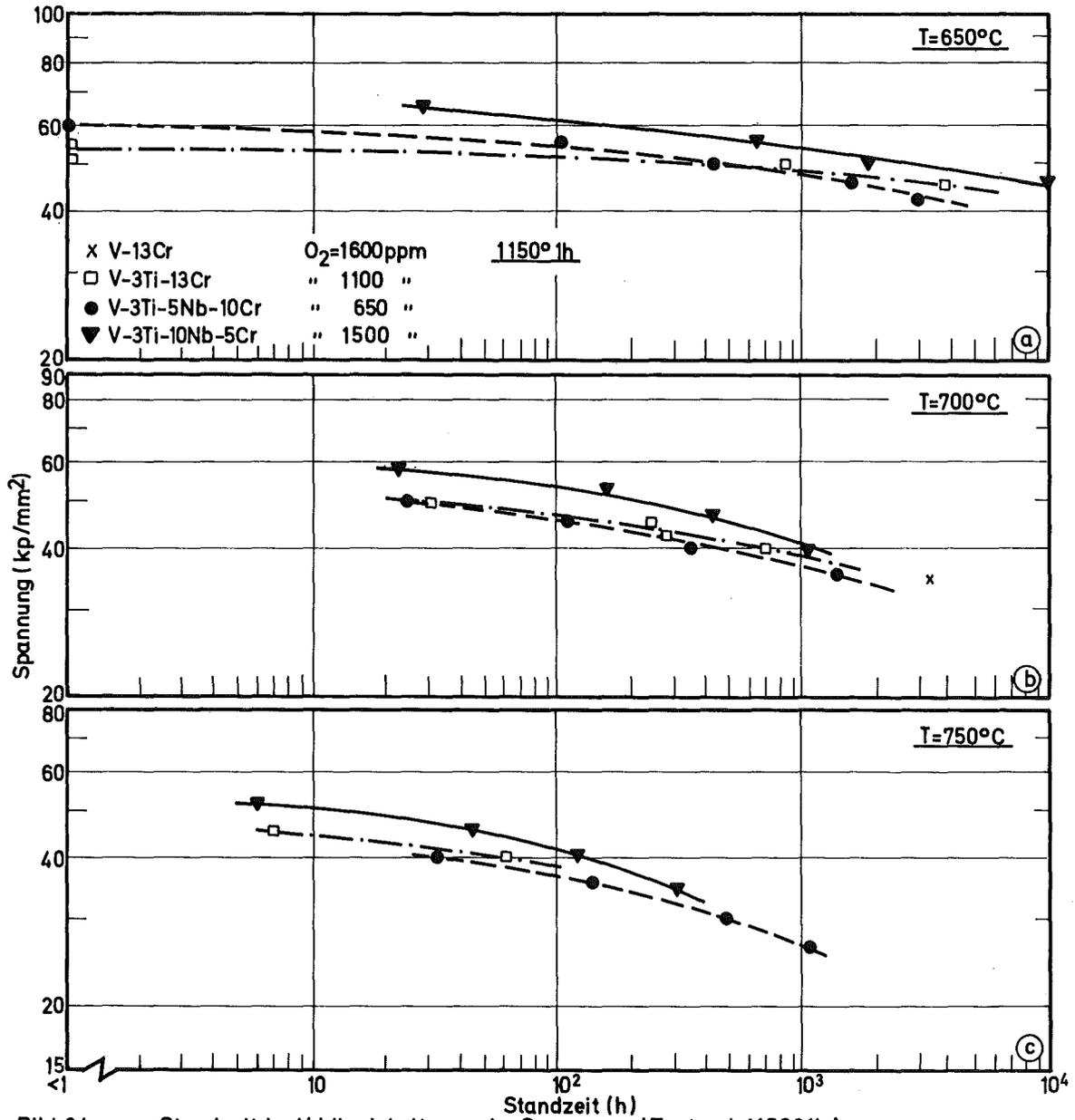


Bild 24a-c: Standzeit in Abhängigkeit von der Spannung (Zustand: 1150°1h)

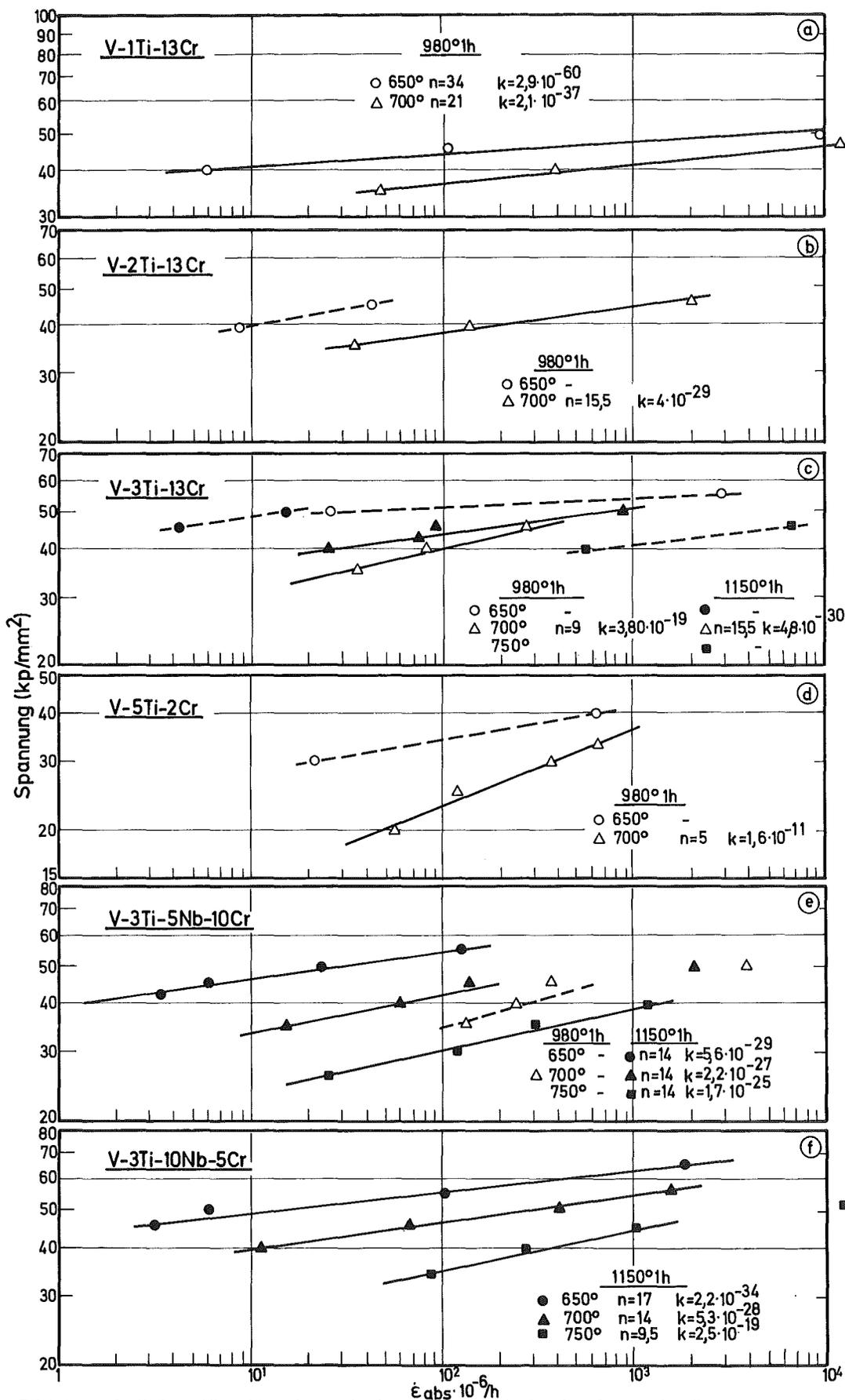


Bild 25a-f: Sekundäre Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Spannung

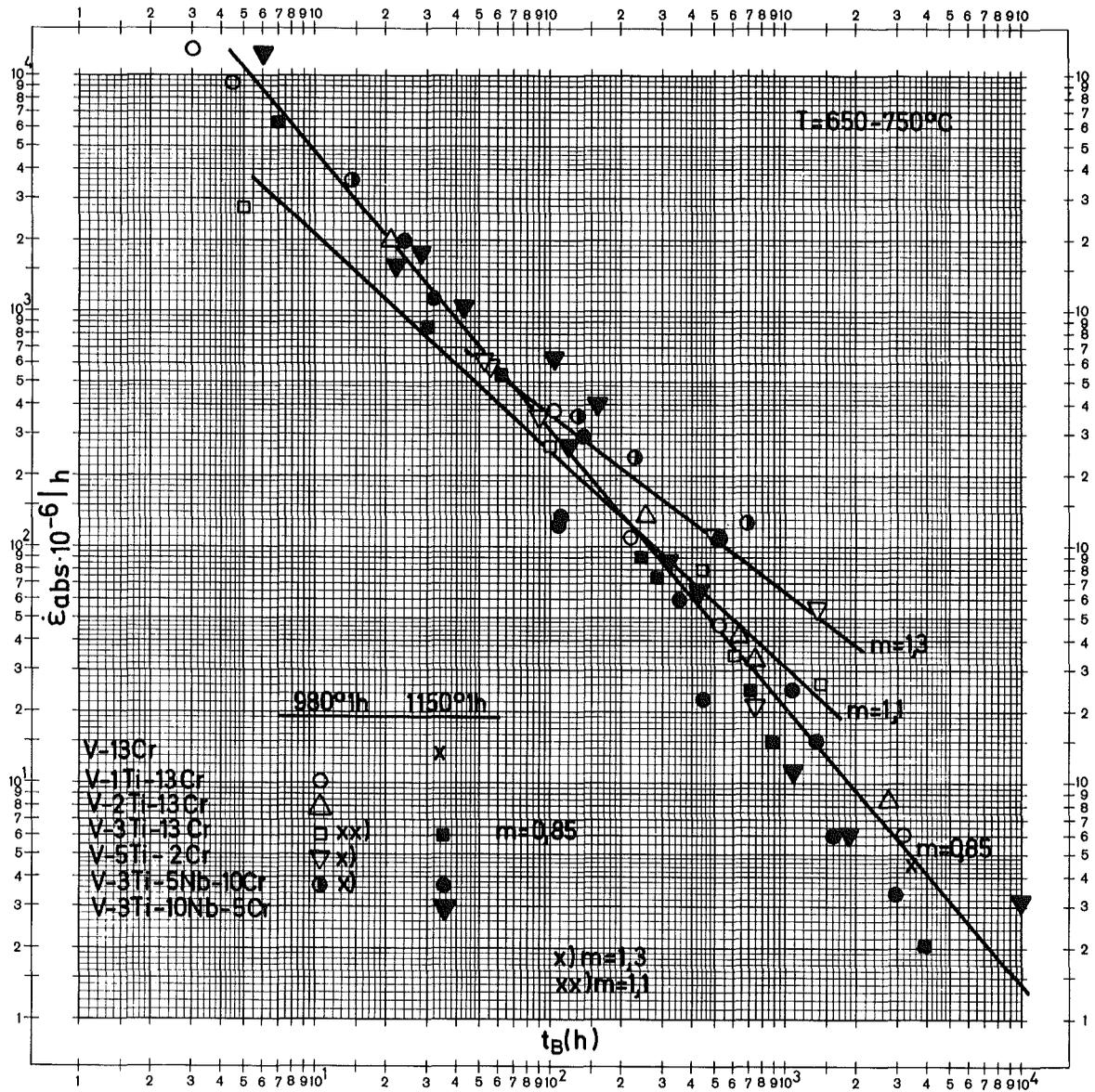


Bild 26: Standzeit in Abhängigkeit von der sekundären Kriechgeschwindigkeit

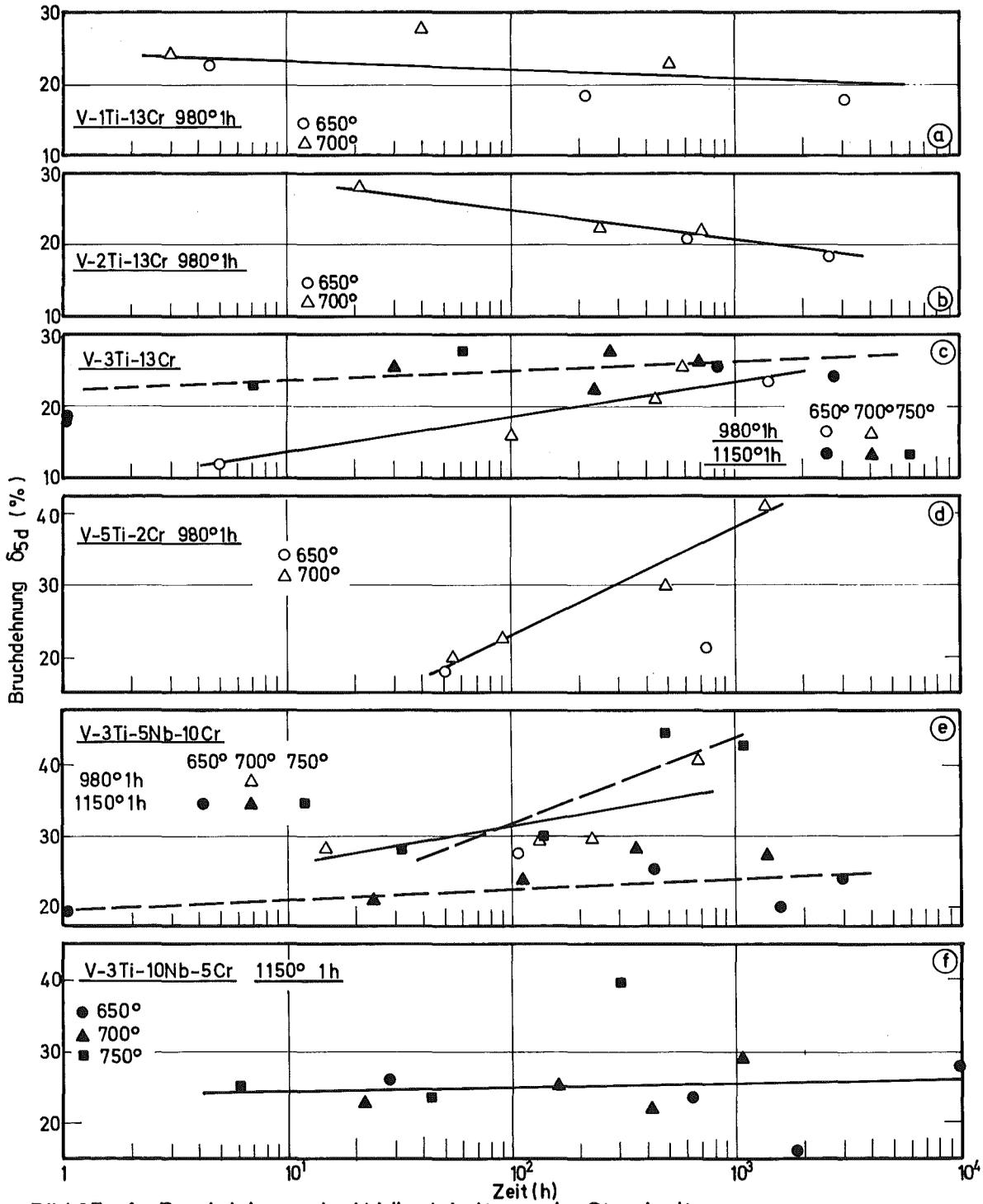


Bild 27a-f: Bruchdehnung in Abhängigkeit von der Standzeit

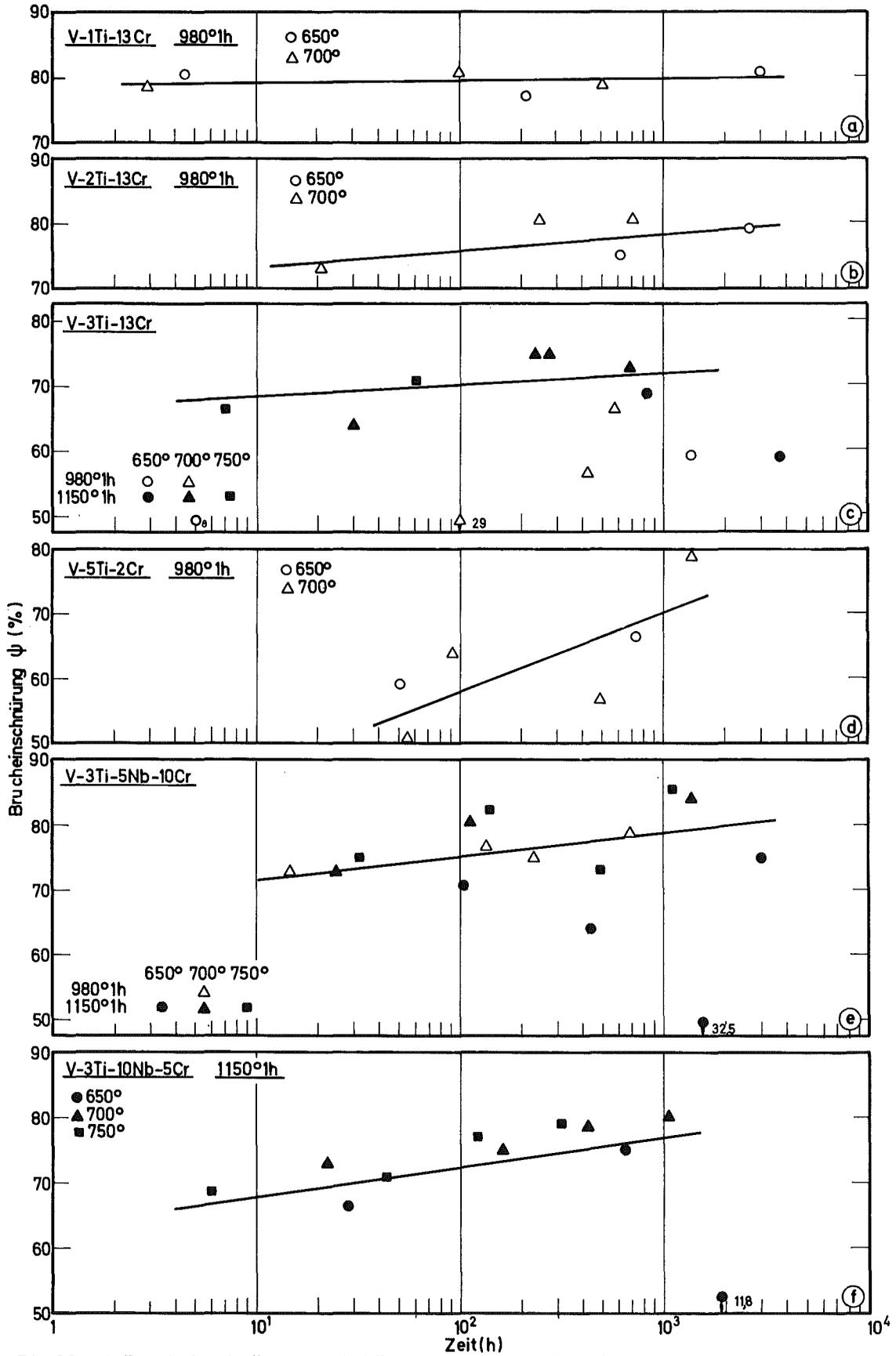
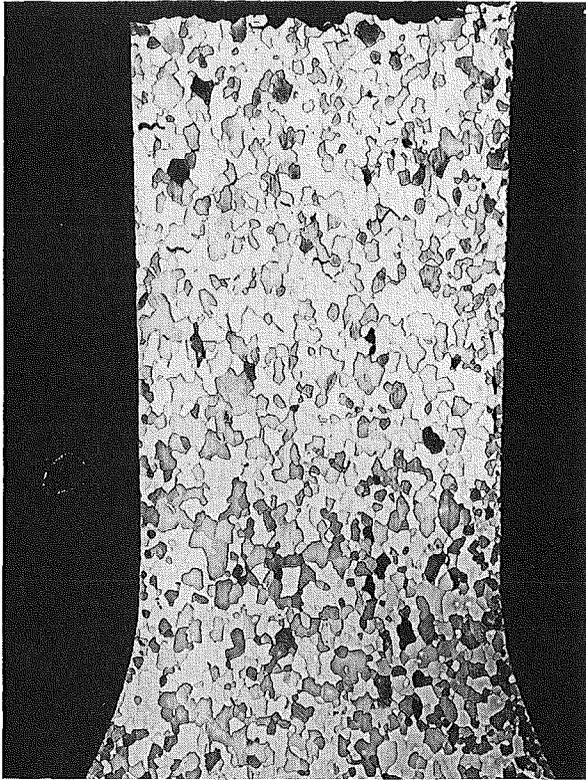


Bild28 a-f: Bruchdehnung in Abhängigkeit von der Standzeit

V-13Cr 980°1h

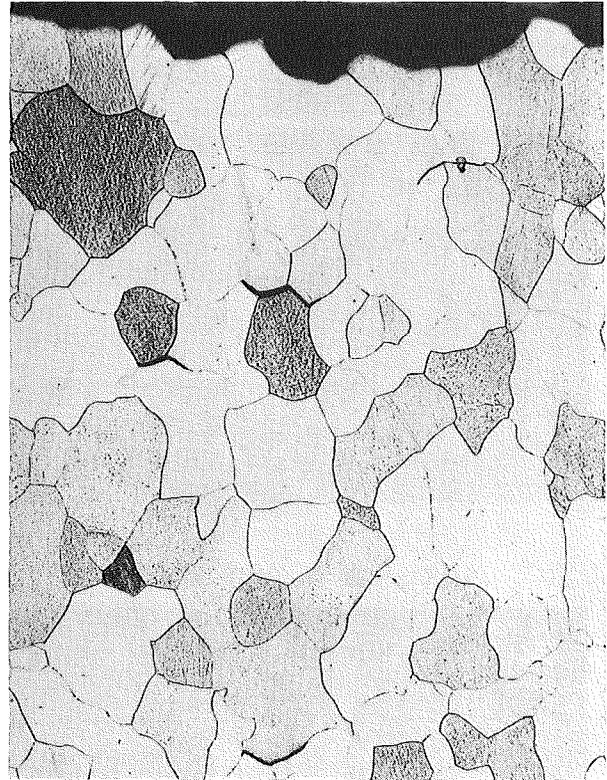
700° 34kp/mm² 3237 std

a)



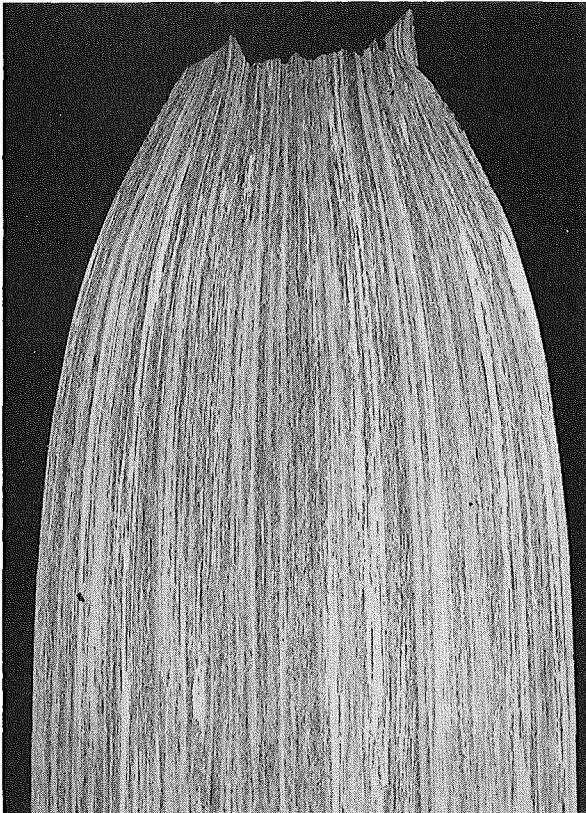
x15

b)



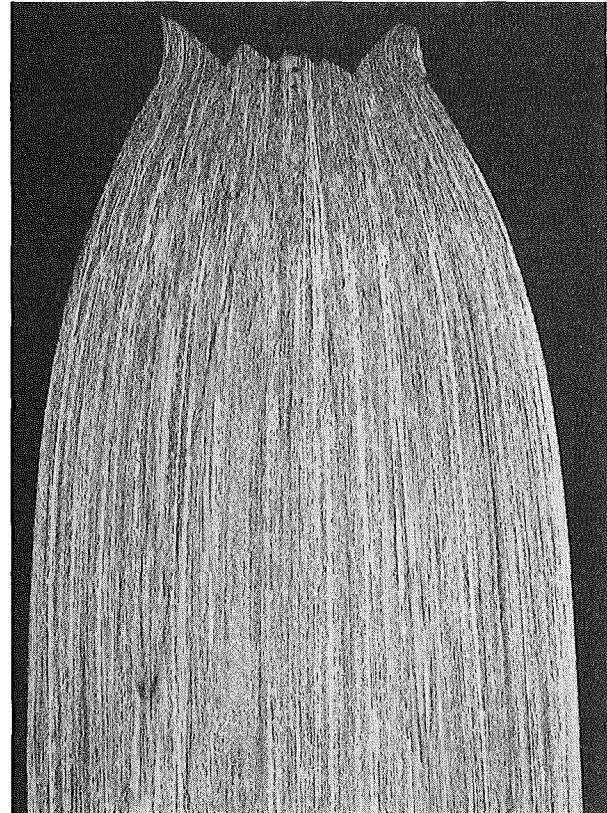
x100

V-1Ti-13Cr 980°1h
650° 4okp/mm² 3030 std



x15

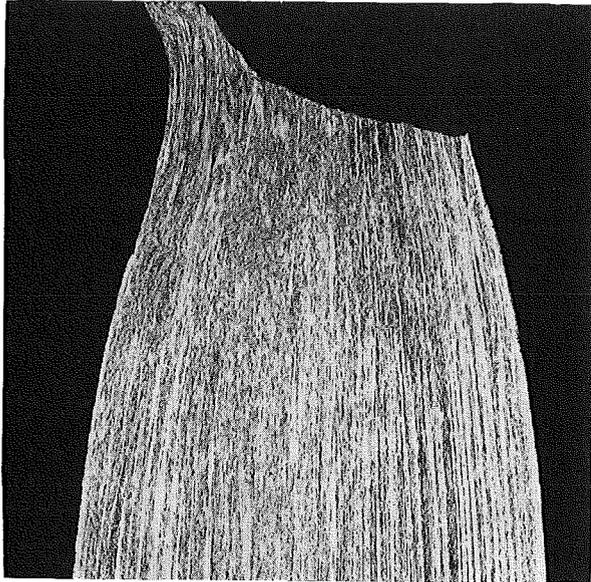
V-2Ti-13Cr 980°1h
650° 4okp/mm² 2671 std



x15

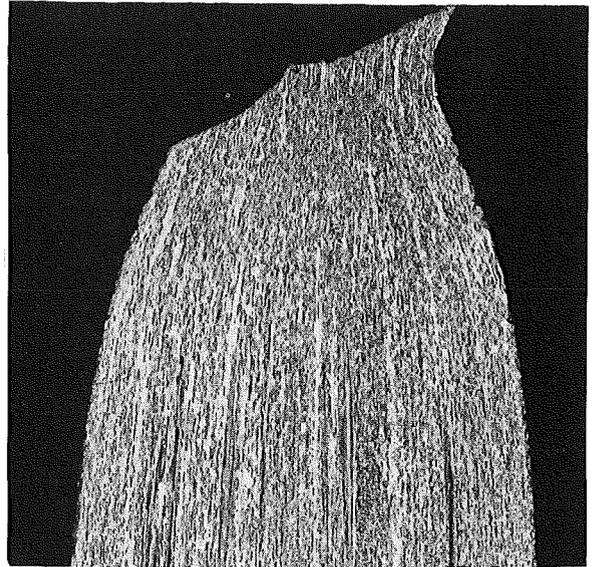
V-3Ti13Cr 980^o1^h
700^o 35kp/mm² 58std

a)



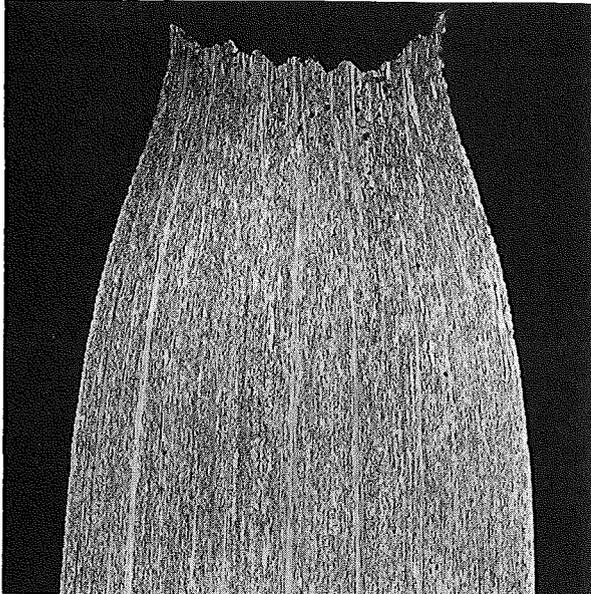
1150^o1^h Bild 30
700^o 40kp/mm² 691 std

b)



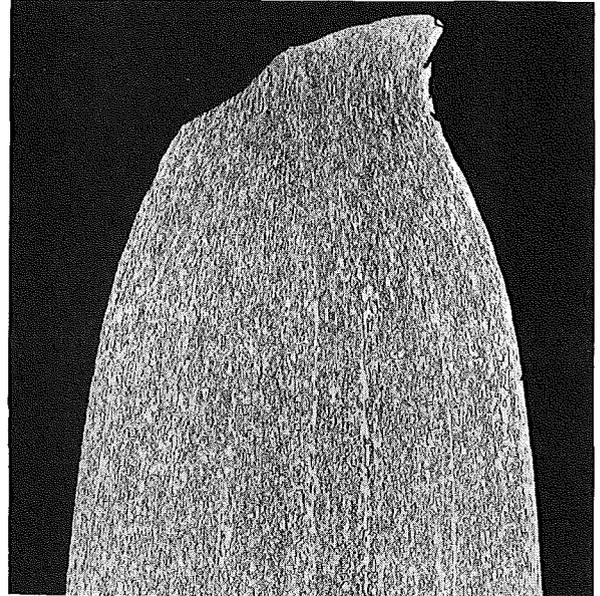
750^o 40kp/mm² 61 std

c)



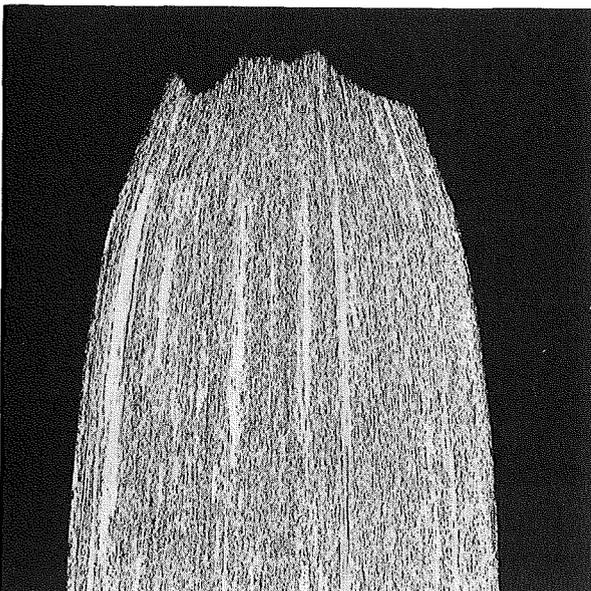
V-3Ti-5Nb-10Cr 980^o1^h
650^o 42kp/mm² 2962 std

d)



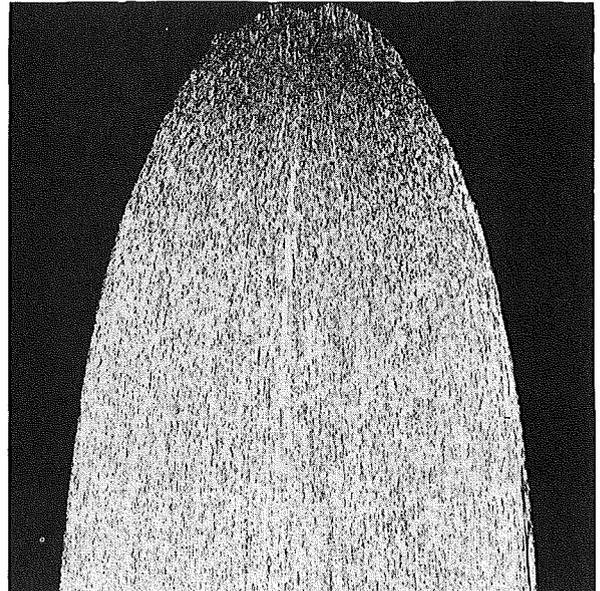
700^o 35kp/mm² 674^h (980^o1^h)

d)



700^o 35kp/mm² 1327^h (1150^o1^h)

e)



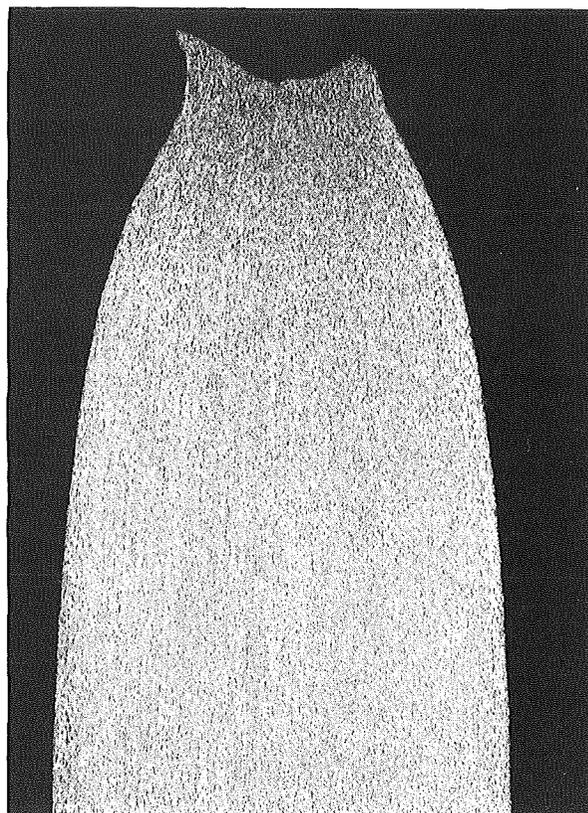
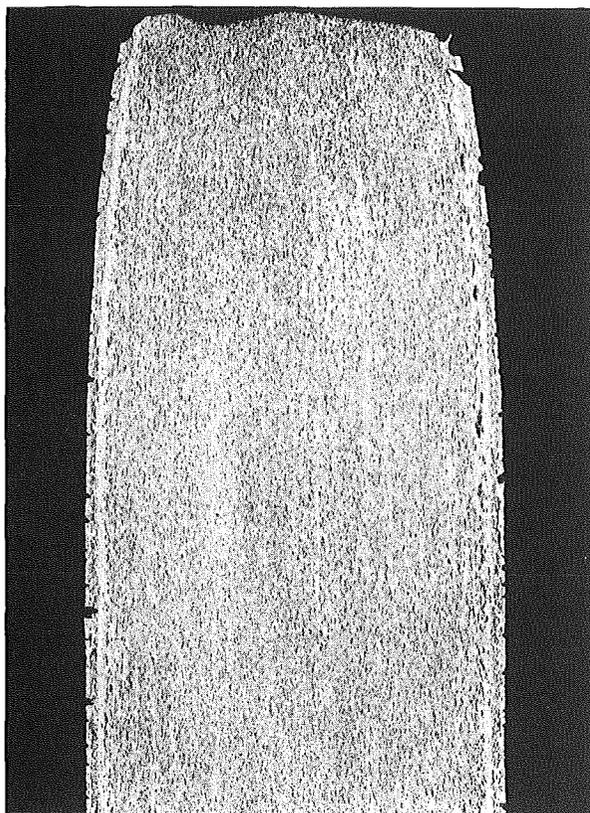
V-3Ti-10Nb-5Cr 1150°1h
650° 45kp/mm² 9912 std

700° 40kp/mm² 1069std

a)

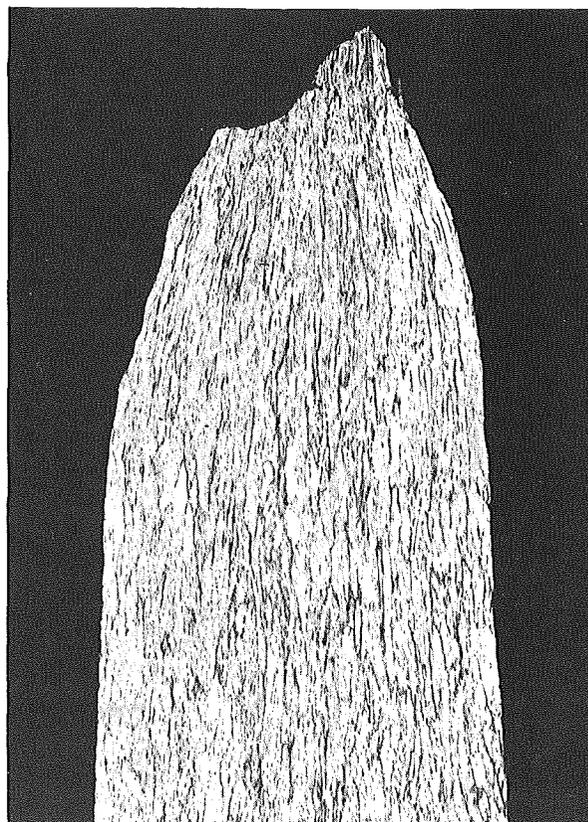
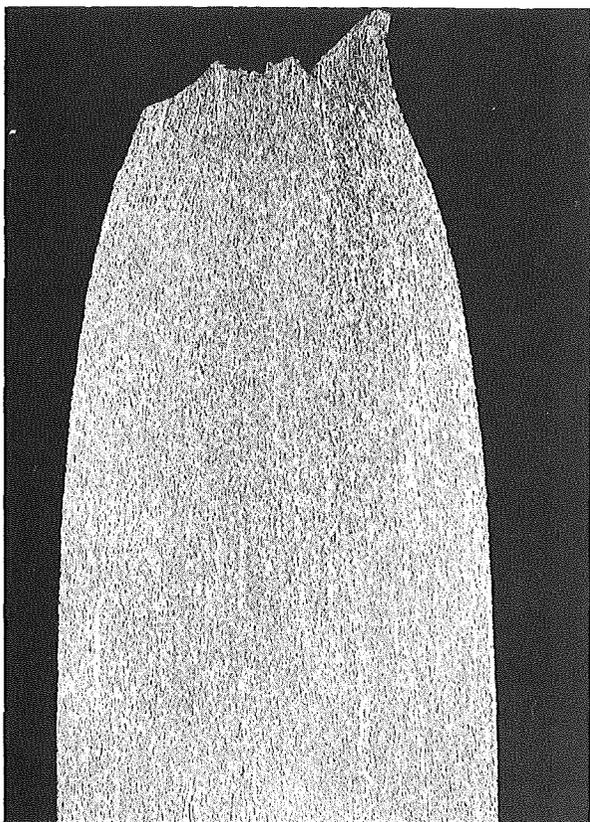
b)

ohne Ti-Späne



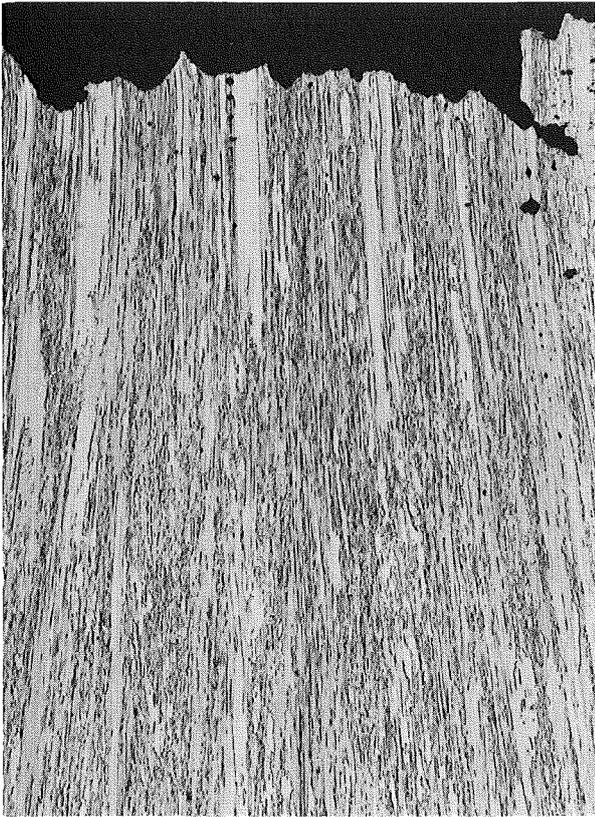
c) 750° 34kp/mm²

V-5Ti-2Cr 980°1h
700° 20kp/mm² 1345 std



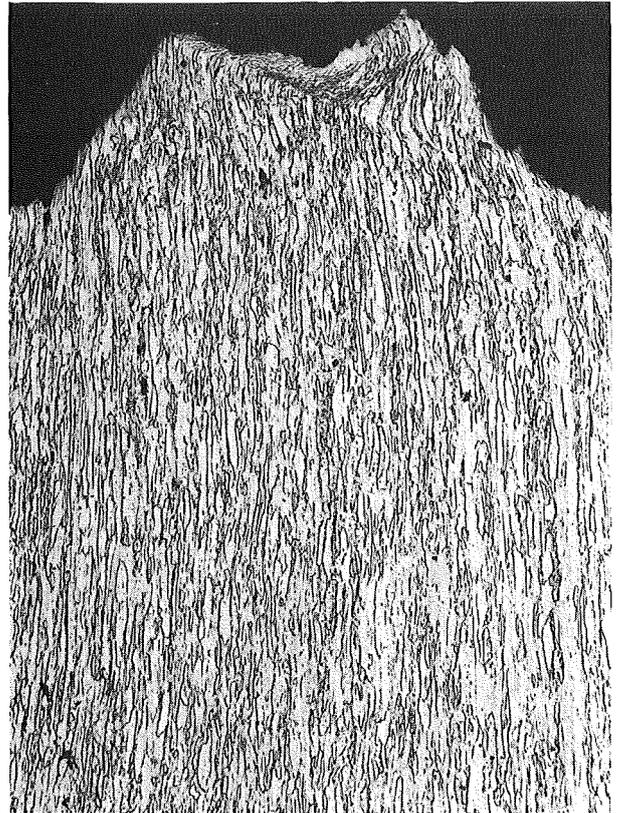
V-1Ti-13Cr 980°1h
650° 45kp/mm² 213std

a)



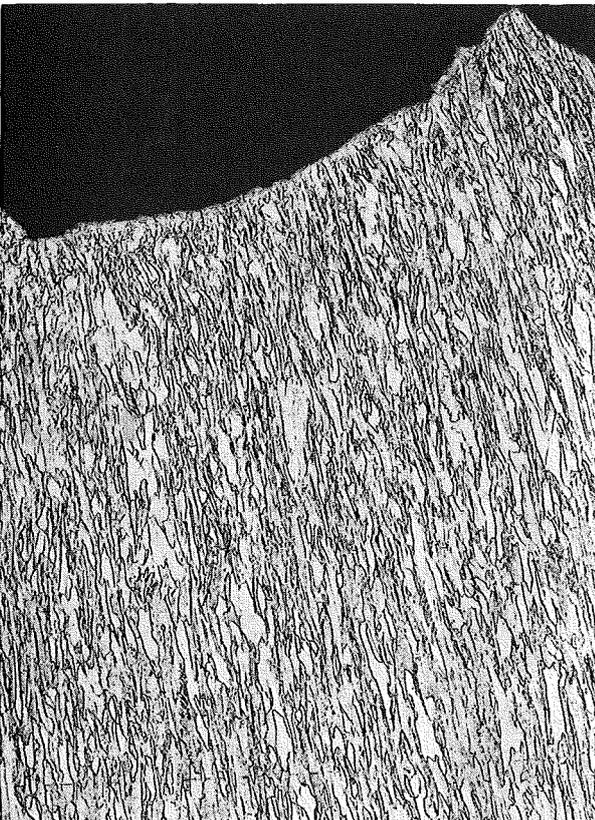
V-3Ti-13Cr 980°1h
650° 45kp/mm² 3764std

b)



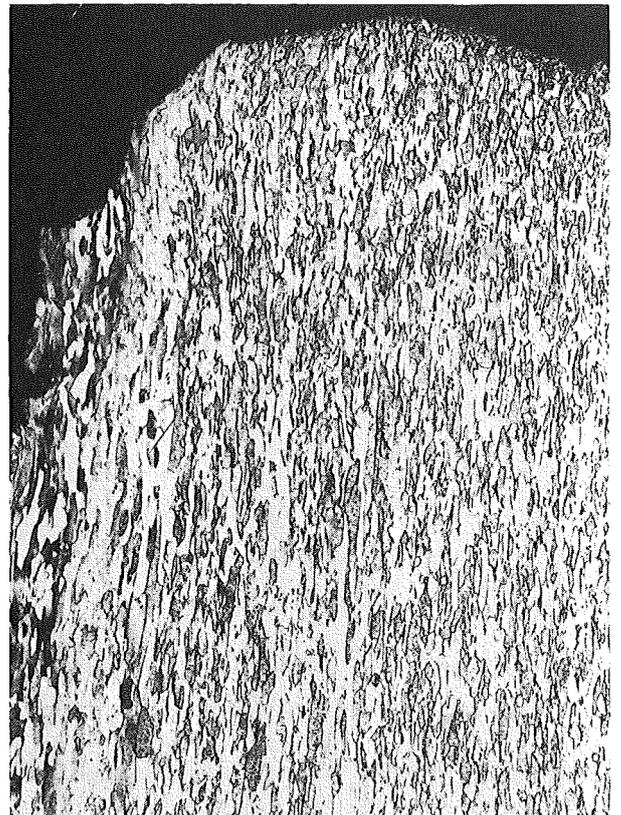
V-3Ti-5Nb-10Cr 1150°1h
750° 30kp/mm² 488std

c)



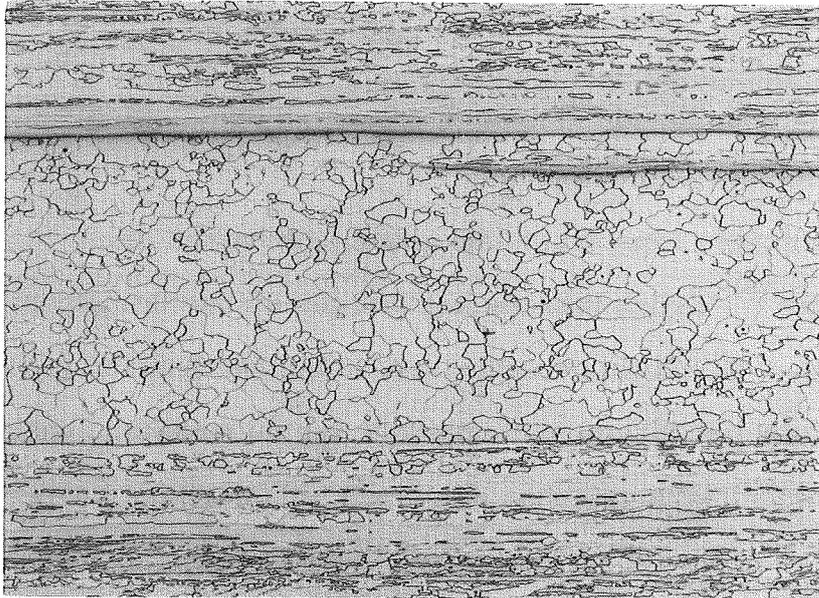
V-3Ti-10Nb-5Cr 1150°1h
650° 45kp/mm² 9912std

d)



x100

e)



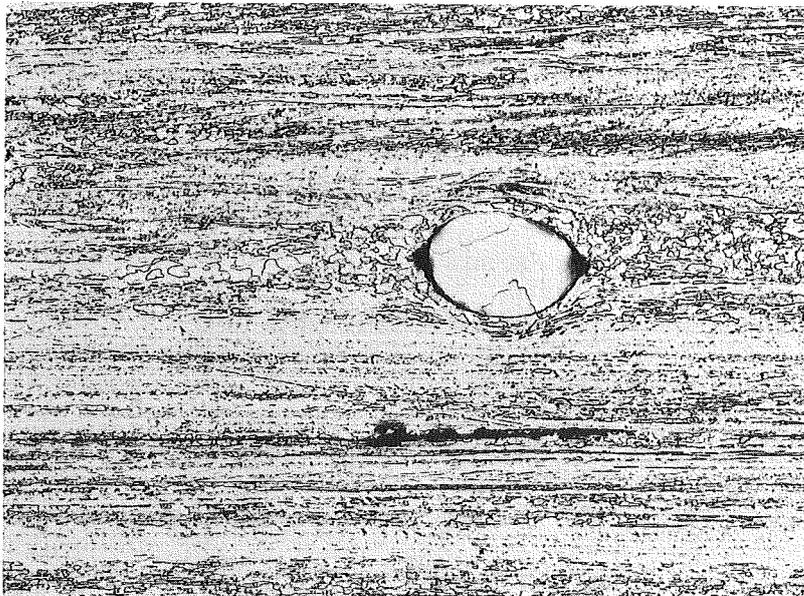
V-2Ti-13Cr

Chg. 10710

980°1h

Meßlänge

f)



V-3Ti-13Cr

Chg. 10668

980°1h

Probenkopf

g)



V-5Ti-2Cr

980°1h

Meßlänge

3.4 V-Ti-Si und V-Ti-Nb-Si-Legierungen

Aufbauend auf den günstigen Langzeitfestigkeitseigenschaften der V-3Ti-15Nb-Legierungen¹⁶⁾ wurden mehrere Legierungen dieser Grundkomposition mit zusätzlich 1 % Silizium erschmolzen. Wegen der ähnlich großen Affinität des Siliziums und Titans zu Sauerstoff war zu erwarten, daß durch eine verstärkte Wechselwirkung zwischen dem Titan und Sauerstoff einerseits und dem Silizium und Sauerstoff andererseits das Zeitstandfestigkeits- und Kriechverhalten verbessert wird³⁹⁾.

Zwar trägt der Niob-Gehalt über die Matrixverfestigung in wesentlichem Maße zur Zeitstandfestigkeit bei, jedoch ist aus Gründen der Neutronenökonomie ein möglichst niedriger Niob-Anteil wünschenswert. Aus diesem Grunde wurde zusätzlich eine Legierung mit erniedrigtem Nb-Gehalt (V-3Ti-5Nb-1Si) und Nb-freie Legierungen erschmolzen.

Einzelne Versuche an V-Ti- und V-Ti-Nb-Legierungen zeigten, daß auch bei höheren Prüftemperaturen (750 - 850°) noch technisch interessante Zeitstandfestigkeitswerte erwartet werden konnten, und da bei den Überlegungen zum gasgekühlten Schnellen-Brüter Temperaturen zwischen 700 und 850° diskutiert werden, wurde das Schwergewicht der Versuchstemperaturen für die mit Silizium erschmolzenen Legierungen auf 800° und 850° gelegt. Ergänzende Versuche wurden bei 650°, 750° und 875° durchgeführt, um vor allem Anschluß und Vergleich zu den Ergebnissen der anderen Legierungsgruppen zu haben.

In einer ersten, früheren Arbeit²⁰⁾ sind die Ergebnisse von Zeitstandversuchen an je einer V-3Ti-1Si und V-3Ti-5Nb-1Si-Legierung und 3 Schmelzen von V-3Ti-15Nb-1Si im Vergleich mit V-3Ti- (1 - 4) % Ge-Legierungen ausführlich beschrieben worden. Allerdings wurde die vergleichende Bewertung der Legierungen dadurch erschwert, daß erhebliche Unterschiede in den interstitiellen Verunreinigungen vorlagen. In der Zwischenzeit liegen Ergebnisse an je 4 Schmelzen von V-3Ti-1Si und V-3Ti-15Nb-1Si vor, so daß der Einfluß des Niob-Gehaltes und der Einfluß des O₂-Gehaltes besser erfaßt werden kann. Allerdings sind für eine befriedigende Interpretation der Ergebnisse noch zusätzliche metallkundliche Arbeiten und Auswertungen erforderlich. Ferner wird wegen des Umfanges der Versuchsergebnisse eine ausführliche Darstellung dieser Legierungsgruppe im Rahmen einer weiteren Arbeit erfolgen.

Innerhalb dieses Berichtes werden lediglich die Zeitstandfestigkeits- und Kriechdaten mit den notwendigen Angaben zur Duktilität und dem Bruchverhalten mitgeteilt und für die vergleichende Betrachtung mit den anderen Legierungsgruppen herangezogen.

Die Tabelle 18 gibt eine Übersicht über die untersuchten Legierungen dieser Gruppe mit Angabe der interstitiellen Verunreinigungen und der angewandten Prüftemperaturen.

Tabelle 18:

Legierung	Zustand	Chg.Nr.	O	N	C	Prüftemperatur[°C]				
						650-750-800-850-875				
1) V-3Ti-1Si	980° 1 h	10712	1100 1700	500	680			x	x	
2) "	"	11117	700	220	640		x	x	x	x
3) "	"	11138	1500	350	370			x	x	
4) "	1150° 30'	11118	850	280	585			x	x	
	1300° 30'							x	x	
5) V-3Ti-1,5Si	980° 1 h	n.b.	1300	400	500				x	
6) V-3Ti-5Nb-1Si	"	n.b.	2100	400	600			x	x	
7) V-3Ti-15Nb-1Si	"	1.Lieferung	1300	290	625	x				
8) "	"	2. "	2200	140	450	x	x			x
9) "	"	3.10759	890	50	475	x	x	x	x	
10) "	"	4.10689	800	230	520	x	x	x	x	

Der Einfluß der Legierungselemente läßt sich für Schmelzen mit O₂-Gehalten < 1000 ppm und > 1000 ppm darstellen. Für die Legierung 1 (Chg. 10712) wurde am Ausgangsmaterial ein O-Gehalt von 2900 ppm analysiert²⁰⁾, an den einzelnen Zeitstandproben wurden jedoch nur Werte zwischen 1100 und 1700 ppm gefunden. Mit der Schmelze 4 (Chg. 11118) kann der Einfluß der Glühbehandlung aufgezeigt werden.

Das Versuchsmaterial wurde von der Metallgesellschaft als ϕ 9 mm Stangen im Zustand 980° 1 h geglüht angeliefert. Das Gefüge der untersuchten Legierungen ist in den Bildtafeln 33 - 35 wiedergegeben. Aus Bild 33 und 35 ist erkennbar, daß das Gefüge der Chargen gleicher Legierung trotz gleicher Glühbehandlung in bezug auf Rekristallisationsgrad, Korngröße und Verteilung der TiO-Phasen, die als dunkle Schwaden bzw. bei stärkerer Vergrößerung als moos-

artige Flächen erkennbar sind (Bild 34c), sehr unterschiedlich ist. Die 980°-Glühung bewirkt auch bei den Legierungen dieser Gruppe eine vollständige Entfestigung, ohne daß die ursprüngliche Verformungsstruktur bzw. -richtung vollständig beseitigt wird. Erst Glühbehandlungen bei 1150° bzw. 1300° führen zu einem verhältnismäßig gleichmäßig rekristallisierten Gefüge, wie als Beispiel anhand der Charge 11118 von V-3Ti-1Si in den Bildern 33d und 34 a+b gezeigt ist.

Im Bild 36 sind in 3 Teilbildern, getrennt nach Prüftemperaturen, die Zeitstandfestigkeitskurven der Legierungen und Chargen mit Sauerstoffgehalten < 1000 ppm zusammengestellt. Der Einfluß von 15 % Niob auf die Zeitstandfestigkeit gegenüber der Nb-freien Charge 11117 kommt bei allen 3 Prüftemperaturen klar zum Ausdruck. Allerdings deutet sich an und wurde auch bei den V-Ti-Nb-Legierungen beschrieben (Kap. 3.1), daß die stark matrixverfestigende Wirkung des Niob nicht über den gesamten Standzeitbereich voll erhalten bleibt, d.h. die Zeitstandfestigkeitskurven weisen einen stärkeren Abfall mit der Zeit auf als die Nb-freien Legierungen, so daß gerade bei höheren Prüftemperaturen und Beanspruchungszeiten > 10⁴ Std. der Unterschied in der Zeitstandfestigkeit sich verringert. Der Einfluß von Glühbehandlungen bei 1150° und 1300°, die eine vollständige Rekristallisation und gleichmäßige Gefügeausbildung bewirken, haben auf die Zeitstandfestigkeit von V-3Ti-1Si bei 800 und 850° keinen signifikanten Einfluß (Bild 36b, c).

Die Zeitstandfestigkeitskurven der Legierungen und Chargen mit O₂-gehalten > 1000 ppm enthält für 800° und 850° Prüftemperatur Bild 37 a+b. Auch in diesem Bild ist deutlich die Steigerung der Zeitstandfestigkeit durch die

Zugabe von 5 % bzw. 15 % Niob erkennbar. Auch zeigt die Zeitstandfestigkeitskurve der Legierung V-3Ti-15Nb-1Si mit dem sehr hohen O₂-Gehalt von 2200 ppm einen wesentlich schwächeren Abfall mit der Zeit als die Charge 10682 mit 800 ppm in Bild 36c. Eine Erhöhung des Si-Gehaltes auf 1,5 % hat bei V-3Ti-1Si keinen verbessernden Einfluß auf die Zeitstandfestigkeit.

Der Einfluß des Sauerstoffgehaltes auf die Zeitstandfestigkeit der verschiedenen Chargen ist im Bild 38 für V-3Ti-1Si und in Bild 39 für V-3Ti-15Nb-1Si dargestellt. Die Zeitstandfestigkeitskurven der verschiedenen Chargen mit unterschiedlichen O₂-Gehalten von jeder Legierung zeigen, daß ein hoher O₂-Gehalt (> 1000 ppm) z.B. bei 850° Prüftemperatur ungefähr die gleichen Zeitstandfestigkeitswerte erwarten läßt wie ein O₂-Gehalt < 1000 ppm bei einer um 50° niedrigeren Prüftemperatur

Ferner ersieht man aus Bild 39, daß man bei 650° Prüftemperatur mit sehr hohen Zeitstandfestigkeitswerten rechnen kann und die Standzeiten eine extrem starke Spannungsabhängigkeit aufweisen.

Die absolut höheren Zeitstandfestigkeitswerte der Niob-haltigen Legierungen relativieren sich für die Praxis etwas, wenn man das Zeit-Dehngrenzen-Verhältnis $\sigma_{1\%}/\sigma_B$ bildet, also einen Spannungswert für beispielsweise 1 % Kriechdehnung als Auslegungsgrenze festlegt. Unabhängig vom Vorbehandlungszustand und Sauerstoffgehalt (!) ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 19:

Legierung	T°C	$\sigma_{1\%}/\sigma_B$ 10 ² Std.	$\sigma_{1\%}/\sigma_B$ 10 ³ Std.
V-3Ti-1Si	800	0,6 - 0,7	0,5 - 0,6
	850	0,5 - 0,6	
V-3Ti-5Nb-1Si	800	0,4 - 0,5	
	850		
V-3Ti-15Nb-1Si	800	0,5 - 0,6	
	850	≈ 0,3	

Als Beispiel ergibt sich unter Zugrundelegung der in Tabelle 19 genannten Werte für 1 % Dehnung bei 850° für 10³ Std. für V-3Ti-1Si eine Auslegungsspannung von 2,8 - 4,6 kp/mm² je nach O₂-Gehalt und für V-3Ti-15Nb-1Si 2,6 - 4,8 kp/mm², je nach O₂-Gehalt.

Die Werte für die sekundäre Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_{\text{sek}}$ sind in den Diagrammen 40 - 43 in Abhängigkeit von der jeweiligen Versuchsspannung aufgetragen. Soweit es die Anzahl der Meßwerte erlaubte, wurden aus der Neigung und Lage der Geraden die Konstanten n und k (nach Norton) bestimmt und in der Tabelle 20 zusammengestellt.

Tabelle 20:

Legierung	Charge	Zustand	T°C	n	k
V-3Ti-1Si	10712	980° 1 h	850	3,5	8,6·10 ⁻⁸
"	11117	"	750	7	1,6·10 ⁻¹²
"	"	"	800	6	2,2·10 ⁻¹⁰
"	"	"	850	4,5	1,3·10 ⁻⁷
"	11138	"	800	4,5	7,3·10 ⁻⁹
"	"	"	850	4	6 ·10 ⁻⁸
"	11118	1150°30'	850	5	5,4·10 ⁻⁸
"	"	1300°30'	850	3	3,6·10 ⁻⁷
V-3Ti-1,5Si	n.b.	980° 1 h	850	5	5,5·10 ⁻⁹
V-3Ti-5Nb-1Si	n.b.	"	800	6,5	1,1·10 ⁻¹²
"	"	"	850	5	2,1·10 ⁻⁹
V-3Ti-15Nb-1Si	2. Lief.	"	850	6	1,3·10 ⁻¹¹
"	3. Lief.	"	800	4,5	8,2·10 ⁻¹¹
"	10759	"	750	7	1,1·10 ⁻¹⁴
"	4. Lief.	"	800	4,5	1,7·10 ⁻⁹
"	10682	"	800	4,5	1,7·10 ⁻⁹
"	"	"	850	4	5,6·10 ⁻⁸

Die Werte der Charge 11117 von V-3Ti-1Si und 10 682 von V-3Ti-15Nb-1Si geben gut die Temperaturabhängigkeit von n und k wieder. Die bei 650° gemessenen Werte an V-3Ti-15Nb-1Si zeigen, analog den Standzeiten, auch für die sekundäre Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ eine extrem starke Spannungsabhängigkeit (Bild 43). Allerdings erlaubt die geringe Anzahl an Meßdaten keine Angabe zum Spannungsexponenten, der in der Größenordnung > 80 liegen dürfte. Die Glühbehandlung bei 1300°C bewirkt eine geringere Spannungsabhängigkeit, was sich auch im Verlauf der Zeitstandfestigkeitskurve angedeutet hat (Bild 36). Ein eindeutiger Einfluß des O₂-Gehaltes ist nicht erkennbar.

Die Duktilität der untersuchten Legierungen geht aus Bild 44 hervor, in dem der Bereich der Bruchdehnungswerte im untersuchten Standzeitbereich für jede Prüftemperatur eingezeichnet ist. Für Temperaturen $> 750^{\circ}$ liegt die Bruchdehnung immer über 25 % und erreicht bei 850° Werte zwischen 40 - 90 % und im Falle der sehr duktilen Charge 10 682 (= 4. Lieferung) von V-3Ti-15Nb-1Si steigt die Bruchdehnung auf rd. 130 % an. Allgemein nimmt die Bruchdehnung mit steigender Standzeit zu.

Die Brucheinschnürung ψ liegt im Temperaturbereich $650 - 750^{\circ}$ in Übereinstimmung mit den entsprechend niedrigen oder hohen Bruchdehnungswerten zwischen 4 - 80 % und bei $T > 750^{\circ}$ zwischen 30 - 99 %.

Alle im Temperaturbereich $650 - 875^{\circ}$ untersuchten Proben brachen transkristallin ohne weitere Anrisse in der Bruchzone. Ab 850° Prüftemperatur wird bei Proben mit Standzeiten > 100 Std. im Einschnürbereich des Bruches Rekristallisation beobachtet. Als Beispiel sind in den Bildtafeln 45 und 46 die metallografischen Befunde von 2 Proben mit langer Standzeit wiedergegeben. Deutlich ist auch die Änderung in der Verteilung der schwadenförmigen TiO-Ausscheidungen erkennbar, die sich allmählich auflösen bzw. koagulieren, wenn man als Vergleich die entsprechenden Ausgangsgefüge in den Bildern 33a und 35a heranzieht.

V-3Ti-1Si

980^o1^h/Vakuum

Chg. 10712

11117

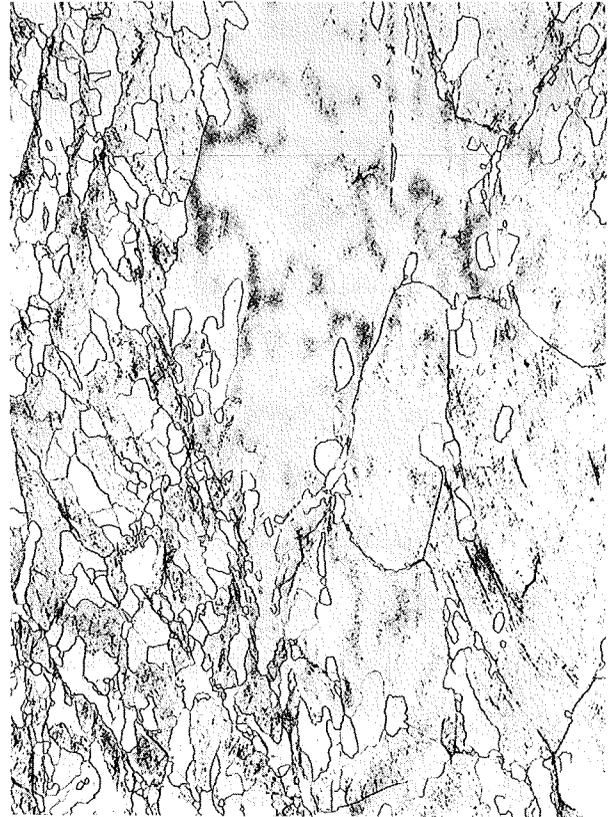
a)

100 μm



HV30=198-202

b)



174-183

c)

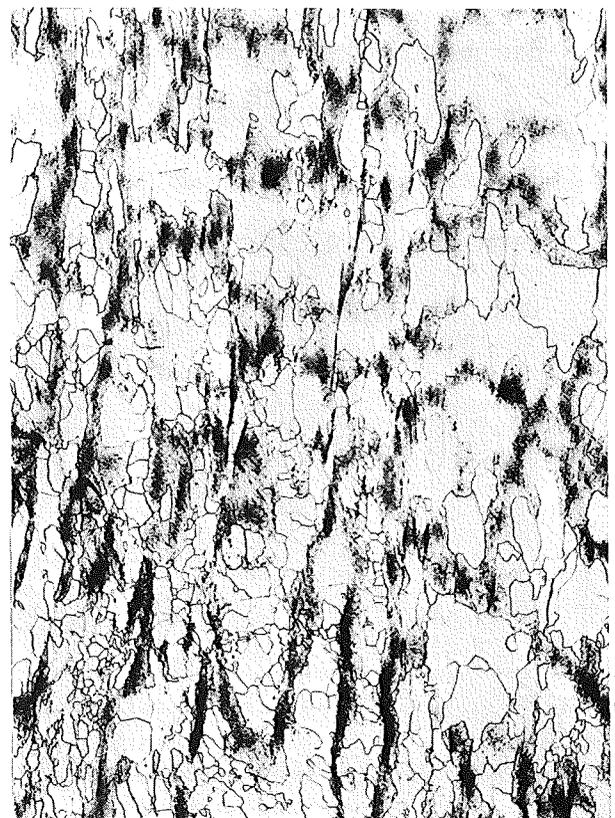
11138



184-194

d)

11118



171-181

x100

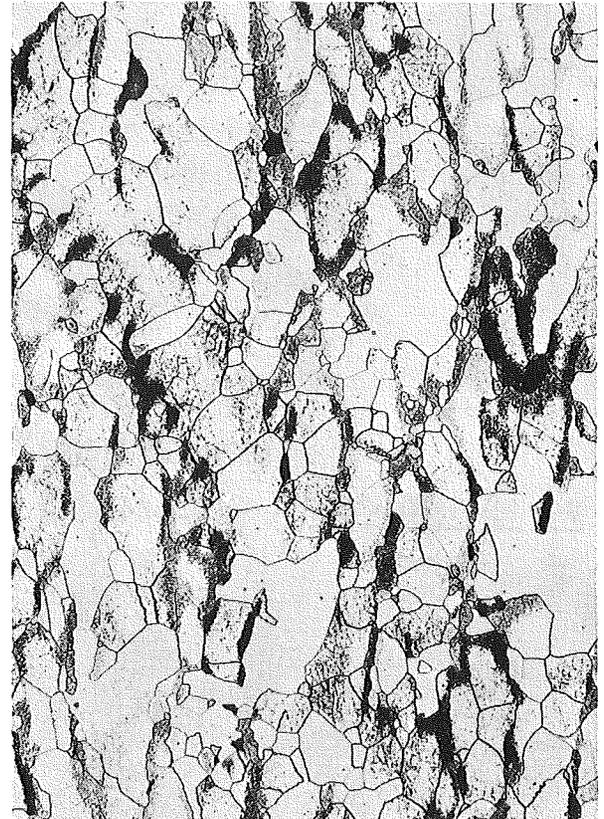
1150°30min/Vakuuum

1300°30min/Vakuuum

a)

b)

100 μm



HV30=163-165

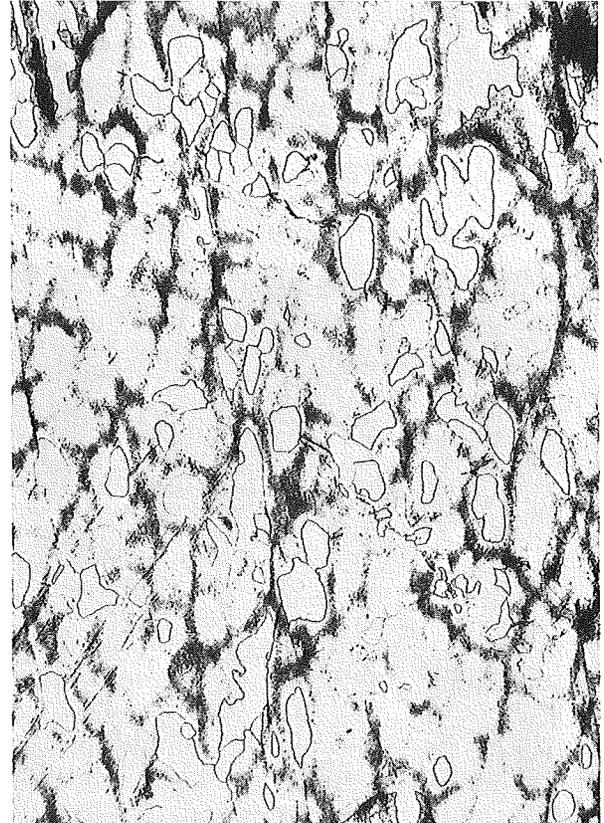
HV30=168-171

1300°30min/Vakuuum

V-3Ti-1,5Si Chg. n. b.
980°1h/Vakuuum

c)

d)

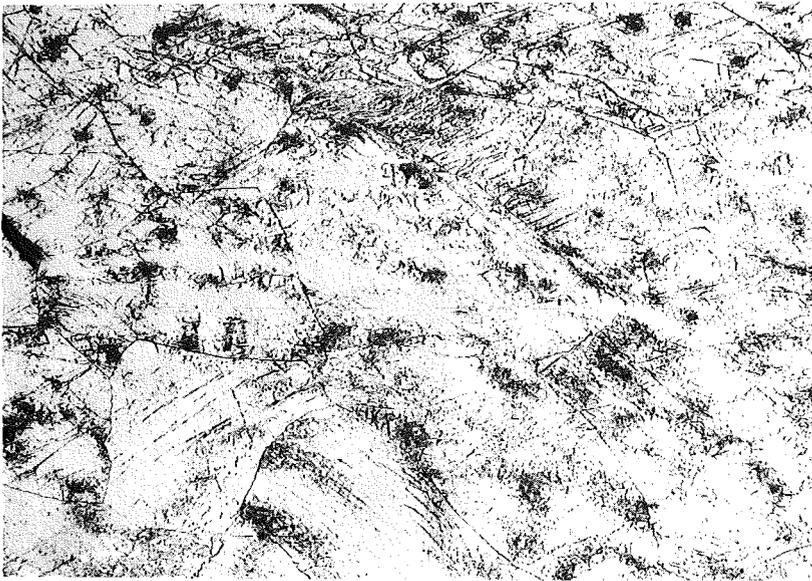


x500

HV30=187-191

x100

100 μm



V-3Ti-5Nb-1Si

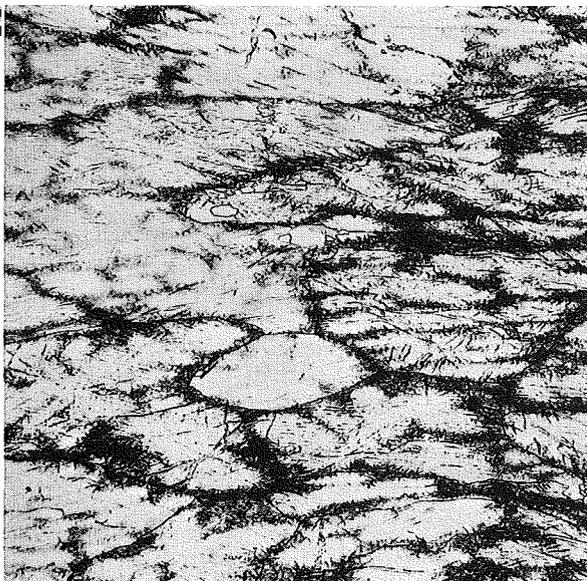
Chg.n.b.

HV30=232-237

V-3Ti-15Nb-1Si

1.Lieferung

2.Lieferung



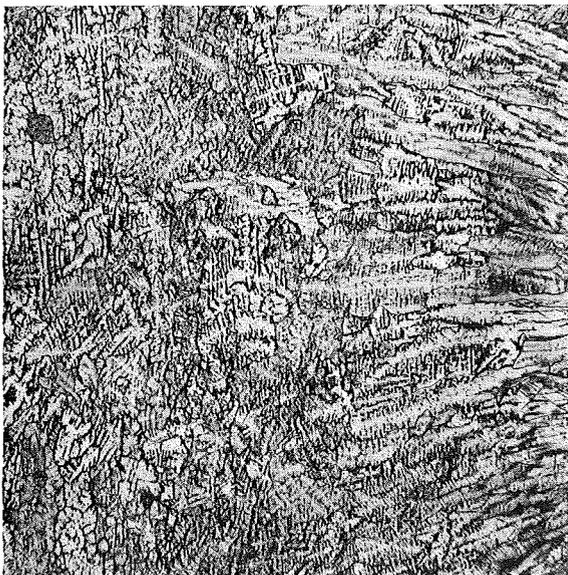
HV30=331

Chg.10759 (3.Lief.)



HV30=269-290

Chg.10682 (4.Lief.)



HV30=270-274



HV30=271-277

x100

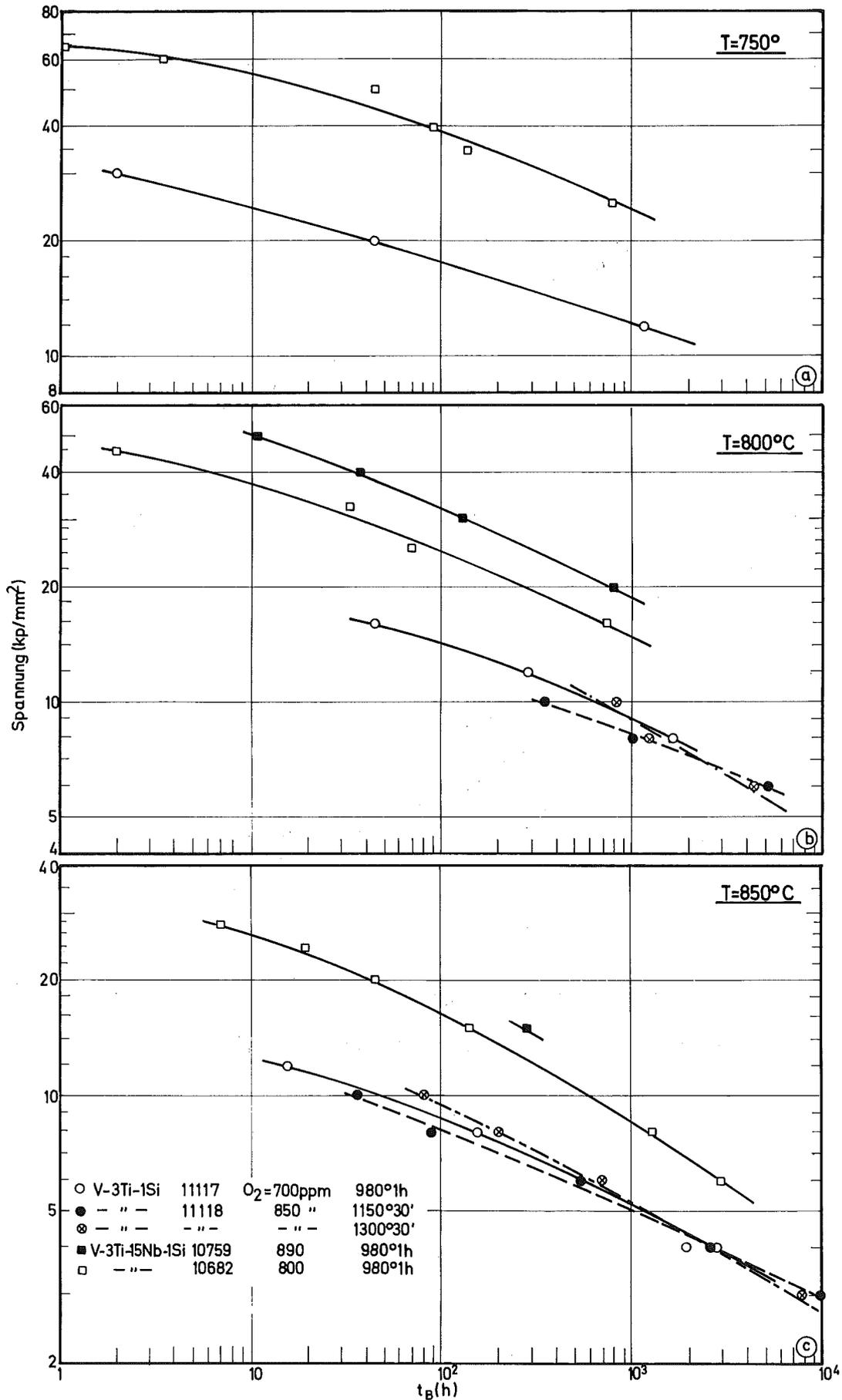


Bild 36a-c: Standzeit in Abhängigkeit von der Spannung (bei O₂<1000ppm)

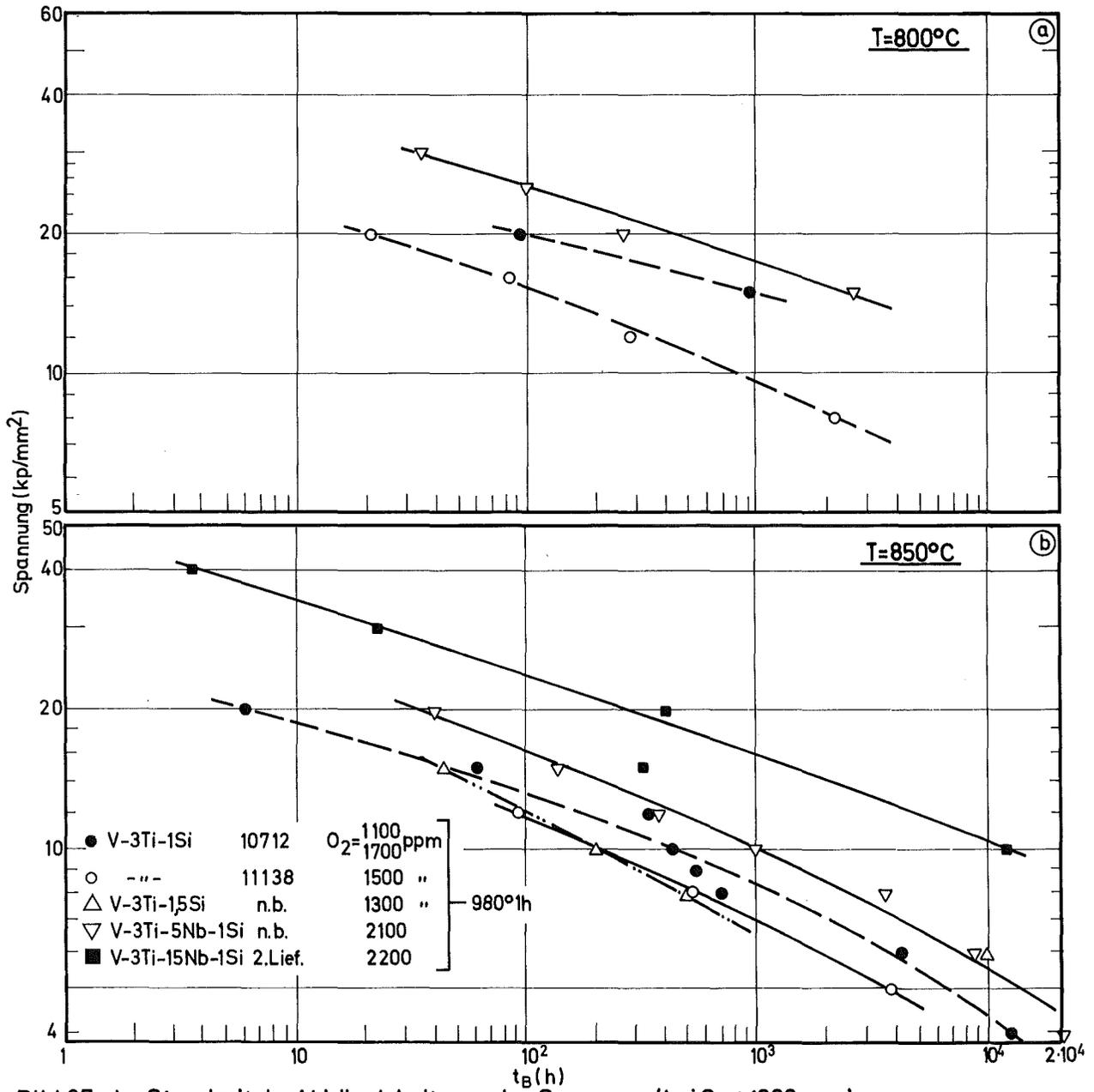


Bild 37a,b: Standzeit in Abhängigkeit von der Spannung (bei O₂ >1000ppm)

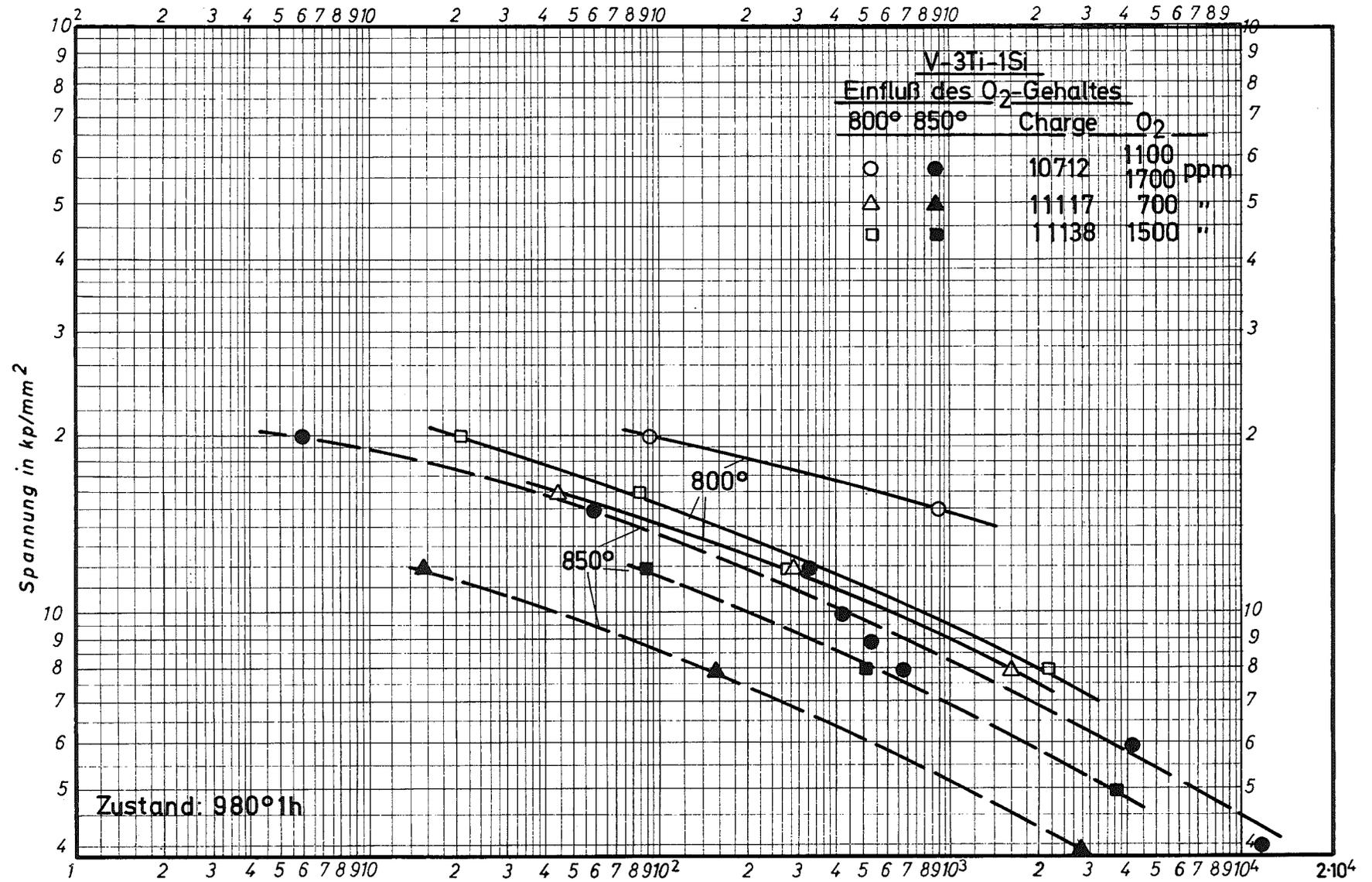


Bild 38: Zeitstandfestigkeitskurven

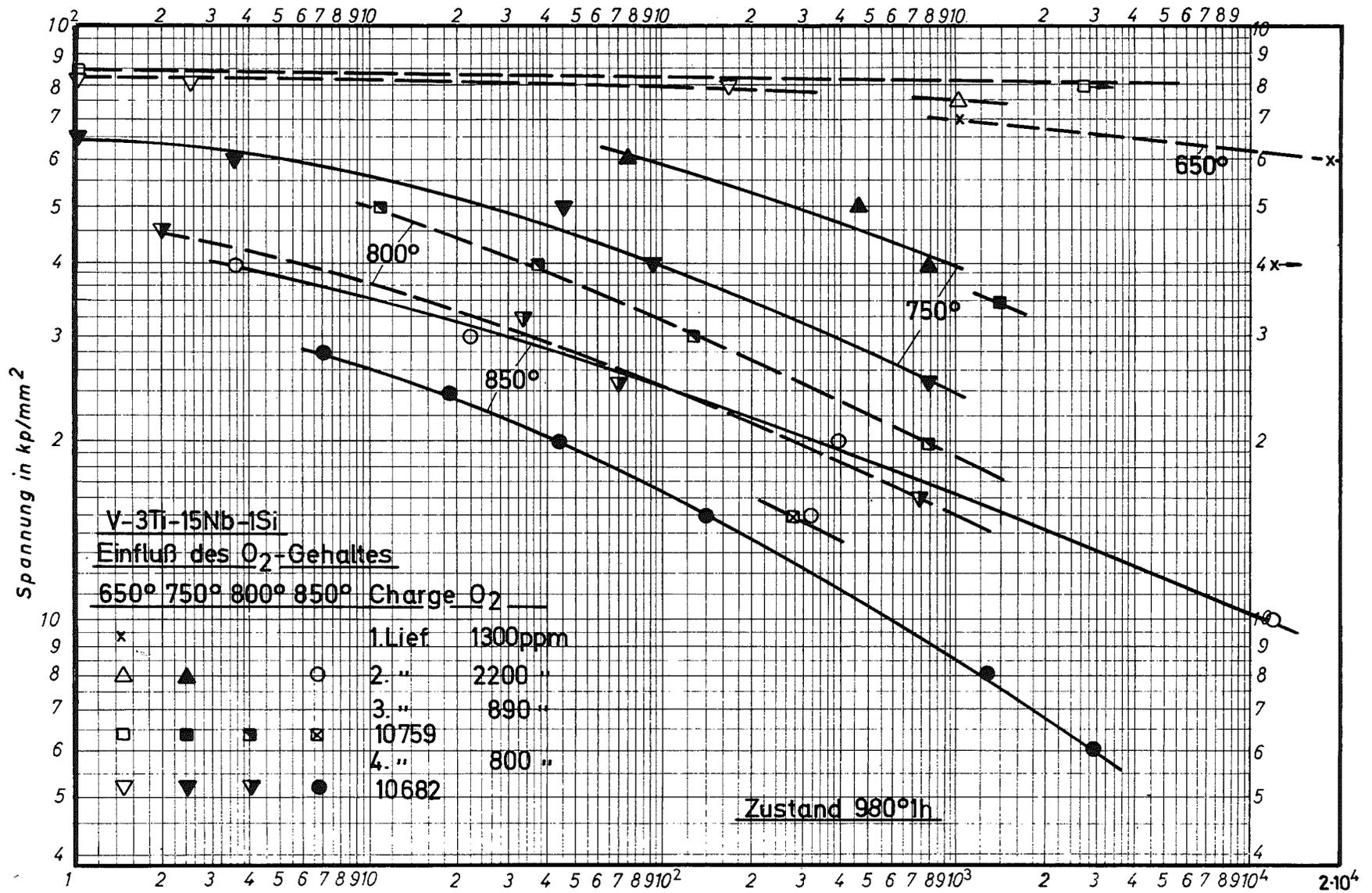


Bild 39: Zeitstandfestigkeitskurven

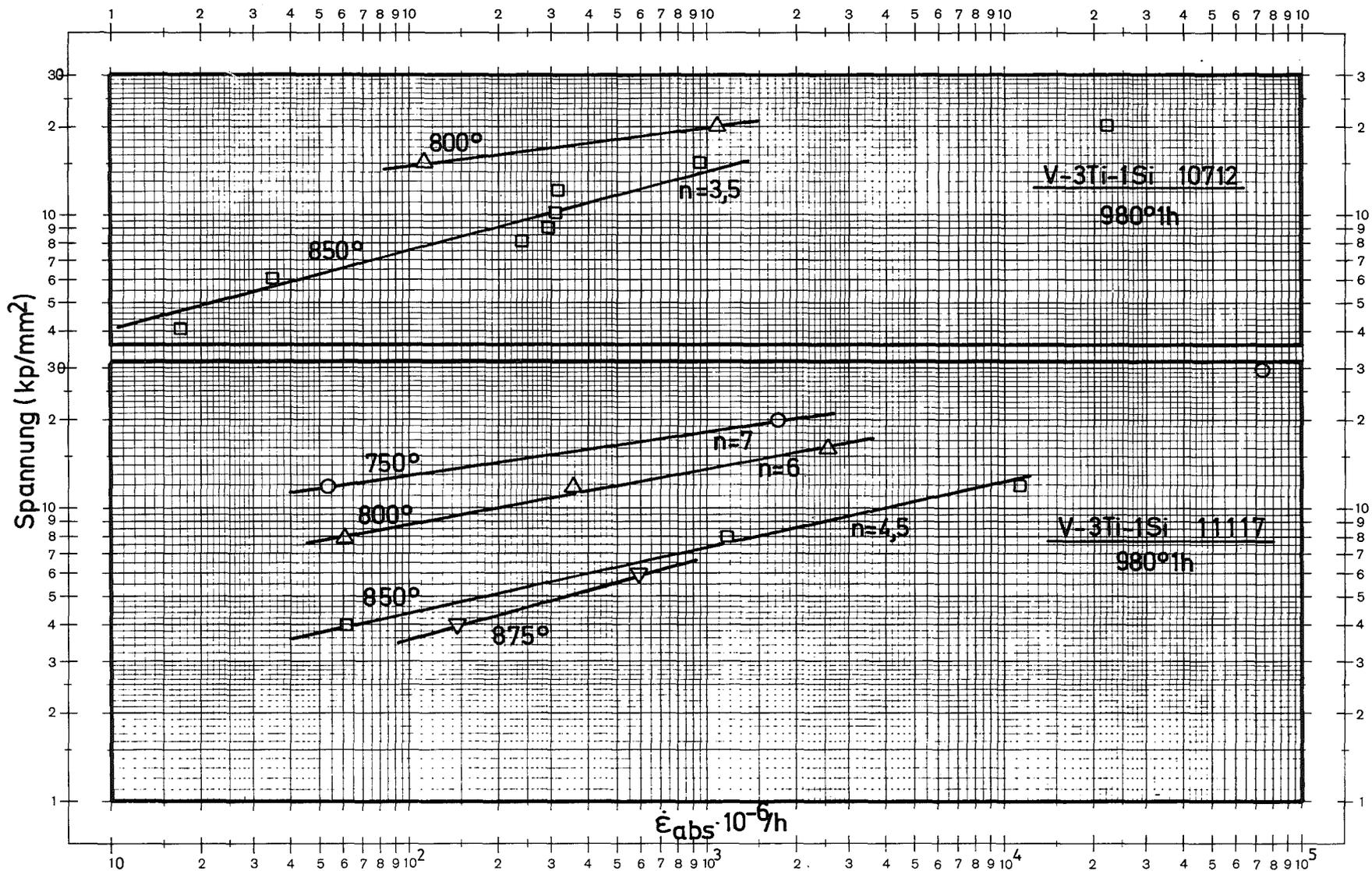


Bild 40: Sekundäre Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Versuchsspannung

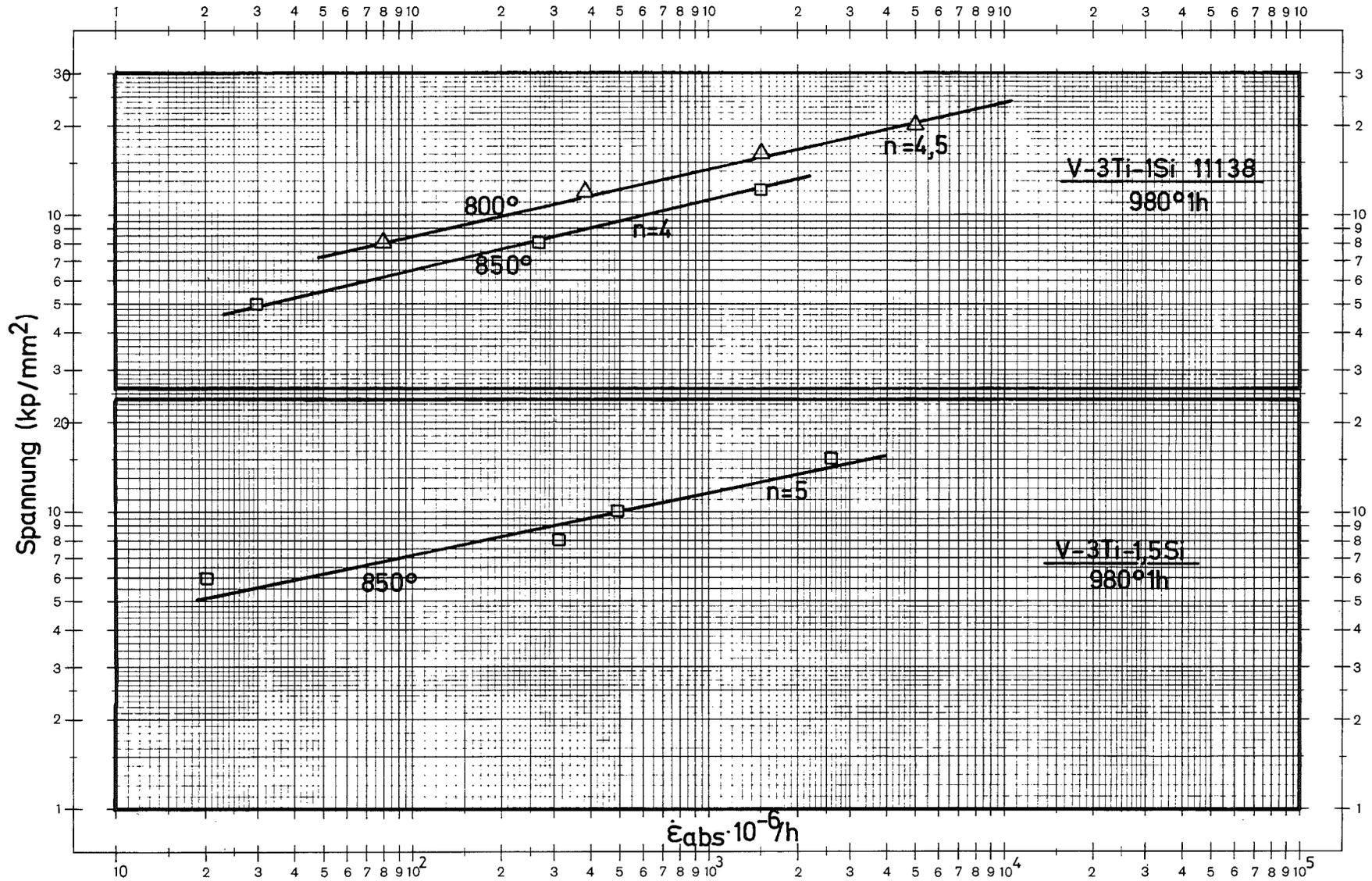


Bild 41: Sekundäre Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Spannung

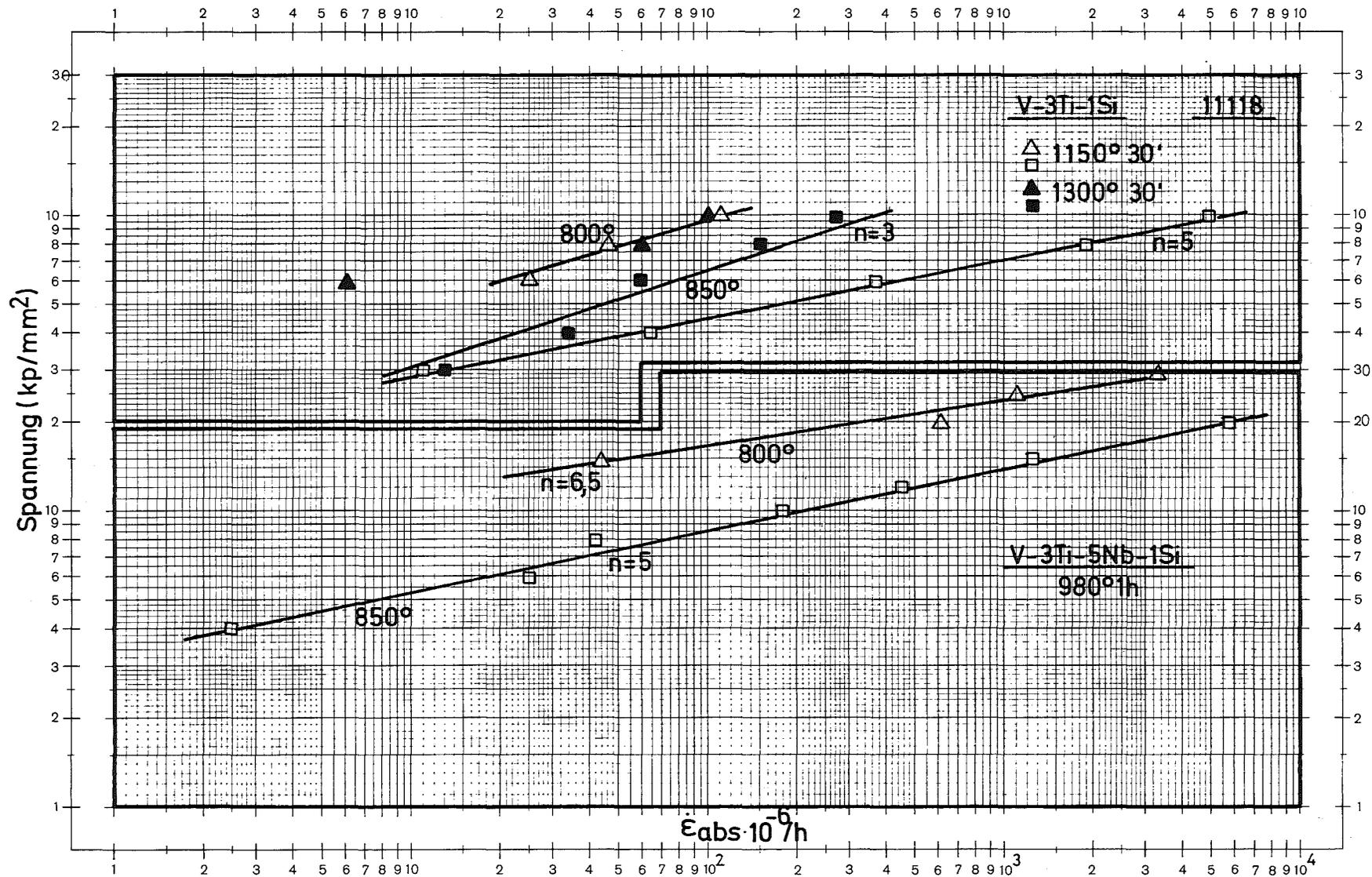


Bild 42: Sekundäre Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Spannung

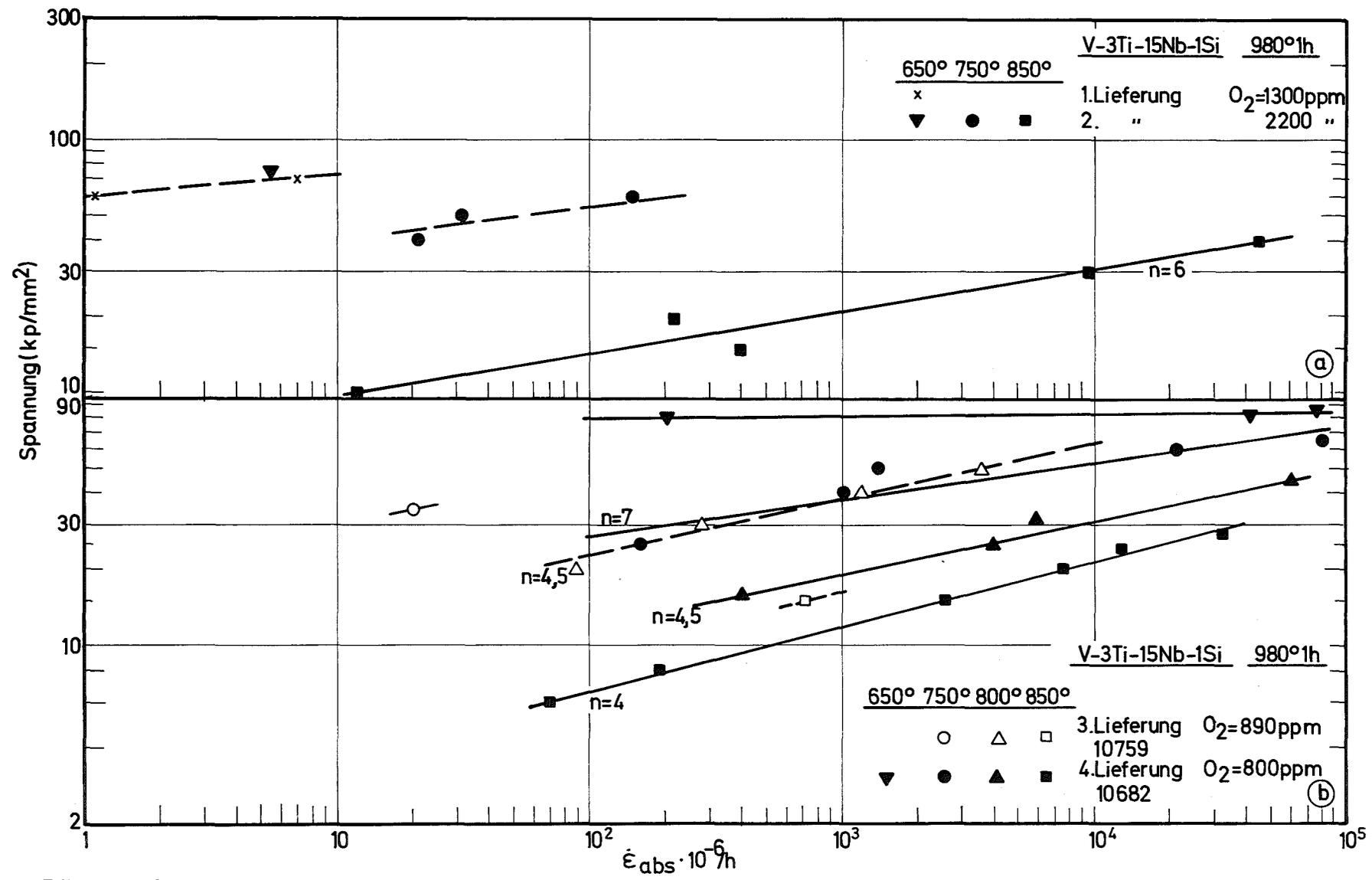


Bild 43: Sekundäre Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Spannung

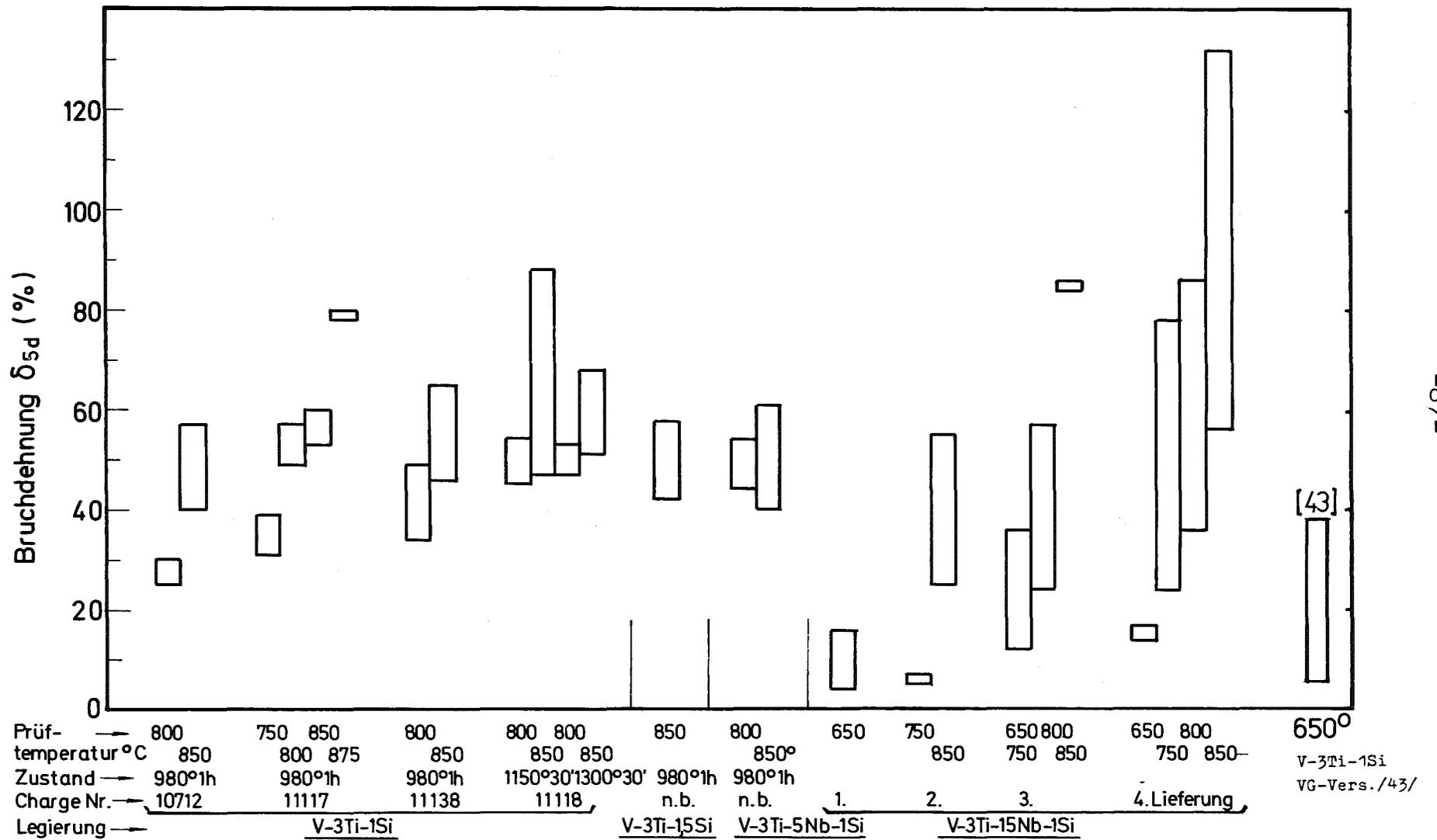
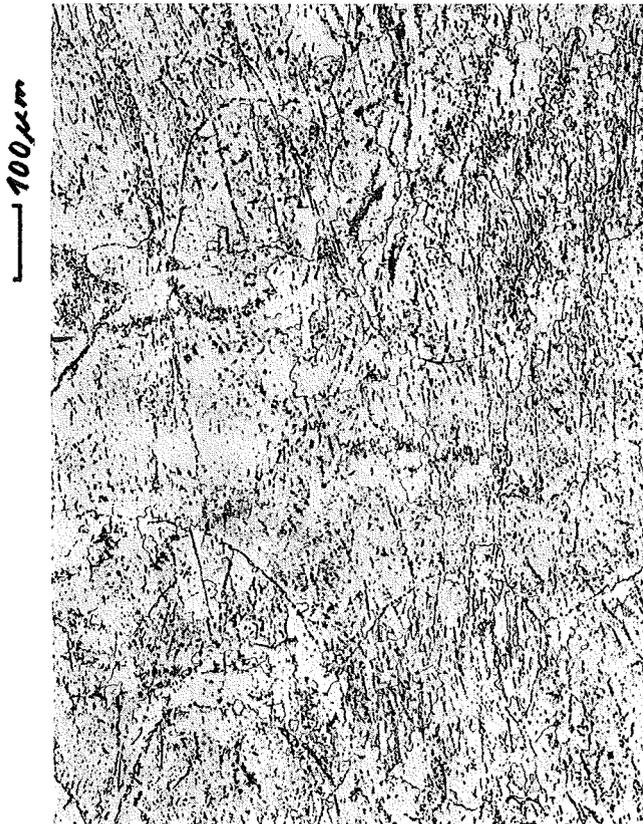


Bild 44: Duktilitätsbereiche von V-Ti-Si- und V-Ti-Nb-Si-Legierungen

Probenkopf



V-3Ti-1Si

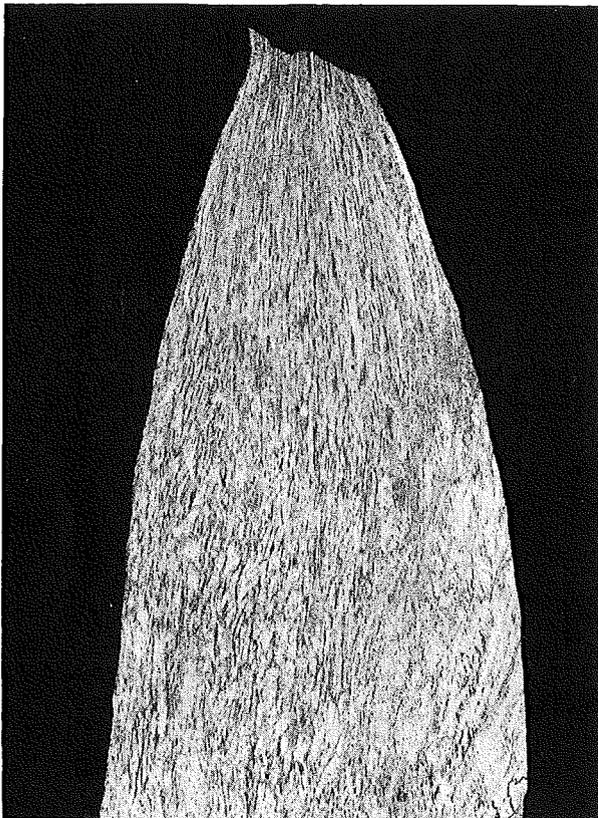
Chg. 10712

980°1^h/Vakuum

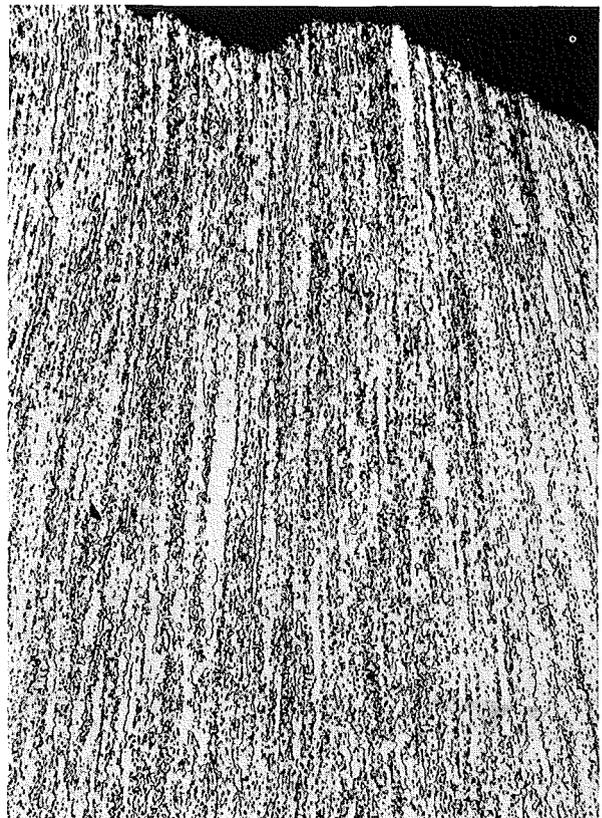
850° 4 kp/mm² 13 600 std

HV30=146-150 x100

Bruchzone

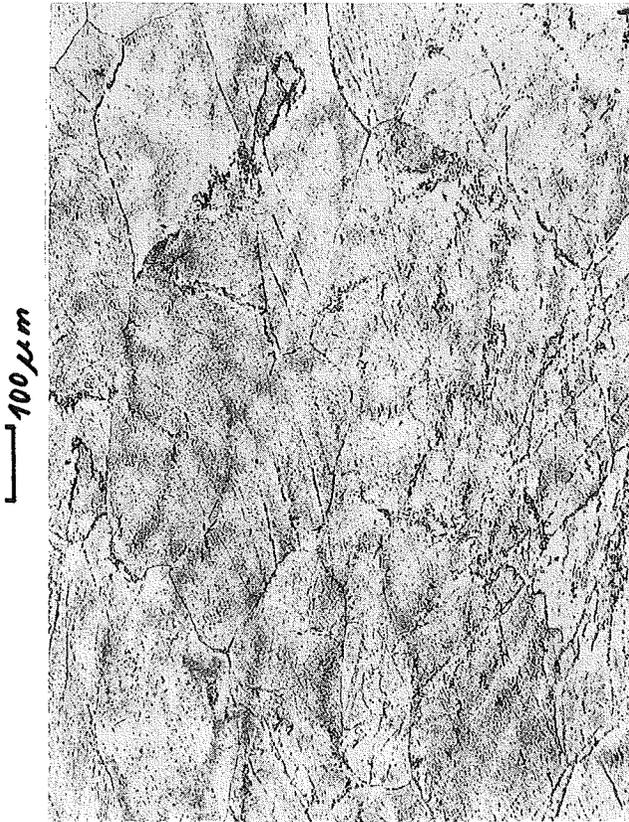


x15



HV30=134-137 x100

Probenkopf



V-3Ti-5Nb-1Si

Chg.n.b.

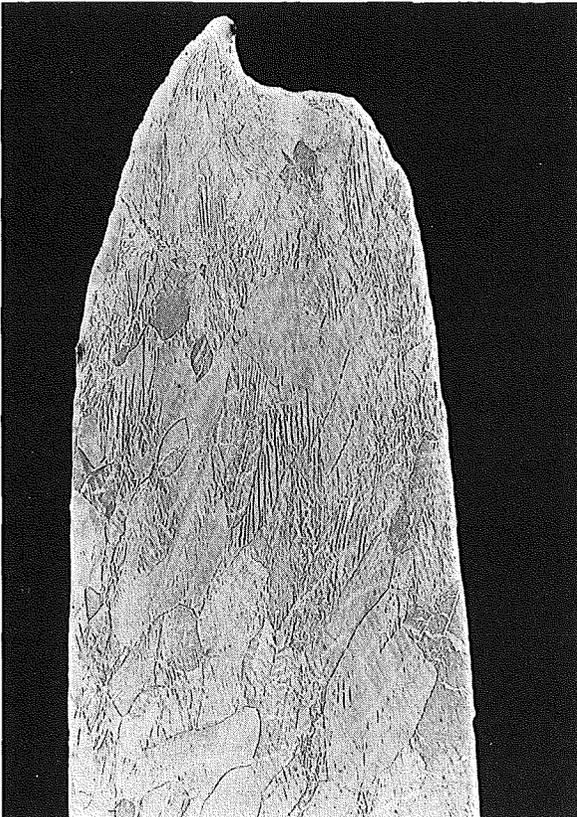
980°1h/Vakuum

850° 4 kp/mm² 20 067 std

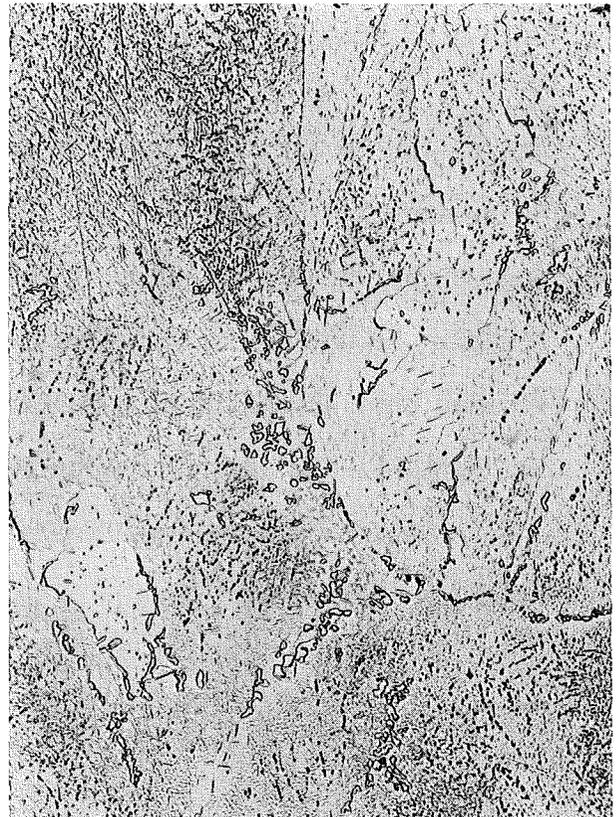
HV30=223-228

x100

Bruchzone



x15



HV30=198-214

x500

3.5 V-Ti-Ge-Legierungen

Ergänzend zu den umfangreichen Untersuchungen an den V-Ti-Si-Legierungen waren noch 3 Schmelzen von V-3Ti mit 1 %, 2 % und 4 % Germanium hergestellt worden. Als höheres Homologes des Silizium war eine ähnliche Wirkung auf die Zeitstandfestigkeit erwartet worden. Die erzielten Versuchsergebnisse sind ebenfalls in ²⁰⁾ im Vergleich zu V-3Ti-1Si beschrieben worden, so daß man sich im Rahmen dieses Kapitels für die vergleichende Betrachtung auf die wichtigsten Kenngrößen beschränken kann.

Tabelle 21:

Legierung	Charge-Nr.	Zustand	O ₂	N	C
V-3Ti-1Ge	10989	980° 1 h	1200/900 ^{+))}	100	100 ppm
V-3Ti-2Ge	10990	"	550/900 ^{+))}	100	400 "
V-3Ti-4Ge	10991	"	700/800 ^{+))}	<100	650 "

+) Kontrollanalyse

Die in der Tabelle 21 aufgeführten Legierungen wurden ebenfalls als ϕ 10 mm Stäbe angeliefert, die von der MG bei 980° 1 h Vakuum gegläht worden waren. Angestrebt war ursprünglich ein einheitlicher O₂-Gehalt von 500 ppm und sehr niedrige N- und C-Gehalte, jedoch wies das fertige Versuchsmaterial die angegebenen unterschiedlichen Gehalte auf. Gegenüber den V-Ti-Si-Legierungen ist bei den V-Ti-Ge-Legierungen der Stickstoffgehalt sehr niedrig. Eine Kontrollanalyse ergab beim Sauerstoffgehalt einen geringeren Unterschied zwischen den Schmelzen gegenüber ²⁰⁾.

Das Gefüge der Versuchsmaterialien ist in der Bildtafel 47 dargestellt. Das Material mit 1 % Ge und 4 % Ge weist ein gleichmäßigeres bzw. vollständiger rekristallisiertes Gefüge auf als die Schmelze mit 2 % Ge. Die Matrixhärte steigt mit zunehmendem Ge-Gehalt.

Die bei 850^o ermittelten Standzeiten sind in Bild 48a in Abhängigkeit von der Versuchsspannung aufgetragen. Wegen der begrenzten Menge des Versuchsmaterials ist nur der Standzeitbereich bis ~ 400 h abgedeckt worden. Die Zeitstandfestigkeit der drei Legierungen ist nahezu gleich.

Die Standzeiterhöhung mit steigendem Ge-Gehalt ist gering. Auch der erhöhte O₂-Gehalt der Schmelze mit 1 % Ge kommt nicht zum Ausdruck. Es sei denn, man nimmt an, daß eine Legierung mit 1 % Ge ein wesentlich ungünstigeres Verhalten zeigt, das lediglich durch den erhöhten O₂-Gehalt überdeckt wird.

Ein Vergleich zu den V-3Ti-1Si-Legierungen aus dem vorhergehenden Kapitel zeigt, daß die V-3Ti-Ge-Legierungen im untersuchten Standzeitbereich die gleichen Zeitstandfestigkeitswerte aufweisen wie die V-3Ti-1Si-Legierungen mit O₂-Gehalten ≈ 1000 ppm. Erst höhere Sauerstoffgehalte führen bei V-3Ti-1Si zu wesentlich höheren Zeitstandfestigkeitswerten, wie die eingezeichneten Kurven zeigen. Wie das Zeitstandfestigkeitsverhalten der V-3Ti-Ge-Legierungen für Standzeiten $> 10^3$ Std. ist, kann allerdings nicht gesagt werden.

Die Spannungsabhängigkeit der sekundären Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ ist bei den drei untersuchten V-3Ti-Ge-Legierungen nicht sehr unterschiedlich wie aus dem Teilbild 48b hervorgeht. Der Spannungsexponent n nimmt mit zunehmendem Ge-Anteil leicht zu. Im Vergleich zu den beiden V-3Ti-1Si-Legierungen liegen die Werte für n etwas höher. Diese etwas stärkere Spannungsabhängigkeit läßt bei den V-Ti-Ge-Legierungen bei Spannungen $\leq 4 \text{ kp/mm}^2$ niedrigere Kriechraten erwarten als bei der V-Ti-Si-Legierung mit hohem O_2 -Gehalt, wenn man über den experimentell erfaßten Bereich hinaus extrapoliert.

Das Zeit-Dehngrenzenverhältnis $\sigma_{1\%}/\sigma_B$ für jede Legierung kann wegen des experimentell abgedeckten Standzeitbereiches lediglich für max. 10^2 Stunden angegeben werden und geht aus Tabelle 22 hervor, die auch die n - und k -Werte (n. Norton) enthält.

Tabelle 22:

Legierung	Charge	$\sigma_{1\%}/\sigma_{t_B}$ (10^2 Std.-850°C)	n	k
V-3Ti-1Ge	10989	0,66	5,3	$1,6 \cdot 10^{-8}$
V-3Ti-2Ge	10990	0,68	6,5	$1,1 \cdot 10^{-9}$
V-3Ti-4Ge	10991	0,62	6,8	$3 \cdot 10^{-10}$
V-3Ti-1Si	10712	0,58	3,5	$8,6 \cdot 10^{-8}$
"	11117	0,62	4,5	$1,3 \cdot 10^{-7}$

Unter Zugrundelegung der verschiedenen Zeit-Dehngrenzenverhältnisse ergibt sich für die V-Ti-Ge-Legierungen eine zulässige Spannung für 1 % Kriechdehnung bei 100 Std. zwischen $5,3 - 5,6 \text{ kp/mm}^2$ und für die beiden zum Vergleich herangezogenen V-3Ti-Si-Legierungen $5,3$ (Chg. 11118) bzw. $7,8 \text{ kp/mm}^2$ (Chg. 10712).

Die Duktilität der V-Ti-Ge-Legierungen geht aus den Teilbildern 49a+b hervor, in denen die Bruchdehnung bzw. -einschnürung in Abhängigkeit von der jeweiligen Standzeit aufgetragen ist. Während die Brucheinschnürungswerte legierungsunabhängig ohne große Streubreite im untersuchten Standzeitbereich von rd. 90 % auf 95 % zunehmen, zeigten die Legierungen V-3Ti-1Ge und V-3Ti-4Ge Bruchdehnungswerte, die ebenfalls zunehmen, dagegen bei V-3Ti-2Ge abfallen. Ein Hinweis auf dieses anomale Verhalten konnte nicht gefunden werden. Nach der Monkman + Grant-Beziehung ergibt sich auch ein $m < 1$, bei den Chargen mit 1 % und 4 % dagegen ein m-Wert von 1²⁰⁾.

Die metallografische Nachuntersuchung ergab, daß alle Proben rein transkristallin brachen, ohne weitere Anrisse in der Bruchzone. Als Beispiel ist in der Bildtafel 50 die Bruchzone der Probe mit der max. Standzeit jeder Legierung wiedergegeben. Abgesehen von der starken Deformation der Körner im Einschnürbereich wurde keine Rekristallisation beobachtet.

Die Tabelle 23 umfaßt für die V-Ti-Ge-Legierungen alle Kenngrößen aus den Zeitstandversuchen.

Legierung + Zustand	Charge-Nr.	T °C	σ kp/mm ²	t_B std	ϵ_{Bel} %	$t_{0,2}$ std	$t_{0,5}$ std	$t_{1\%}$ std	$t_{2\%}$ std	δ %	ψ %	$\dot{\epsilon}_{abs.}$ $\times 10^{-6}/h$	Bem.
V-3Ti-1Ge	10989	850	15	3,5	-	-	-	-	-	46,4	91,0	52 000	
980° 1 h		"	10	49	-	0,5	1	3,5	9	57,2	92,2	2 800	
		"	7	301	-	3	9	30	55	63,2	94,2	550	
V-3Ti-2Ge	10990	850	13	15	-	0,5	1	2	3,5	58,4	93,2	15 000	
980° 1 h		"	10	48	-	1	2,5	5	10	53,2	92,2	2 900	
		"	7	367	-	10	23	55	96	41,2	95,2	300	
V-3Ti-4Ge	10991	850	15	7	-	-	-	-	1,5	34,8	92,1	15 000	
980° 1 h		"	10	85	-	-	2,5	8	17	48,0	95,2	1 400	
		"	7	382	-	3	6	33	83	61,2	95,0	260	

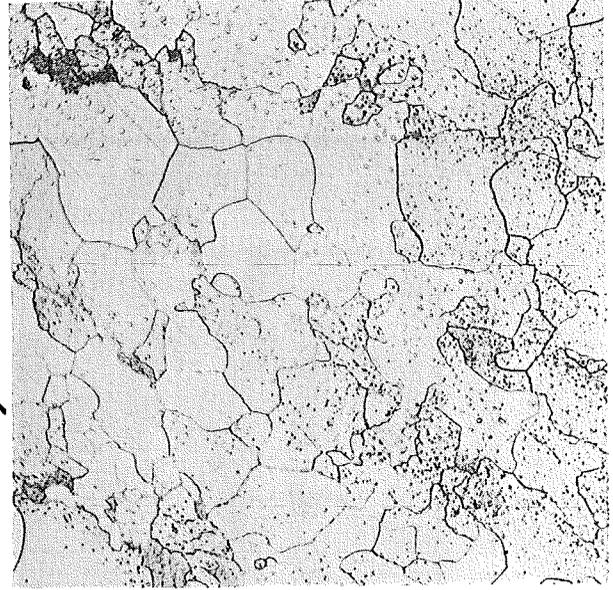
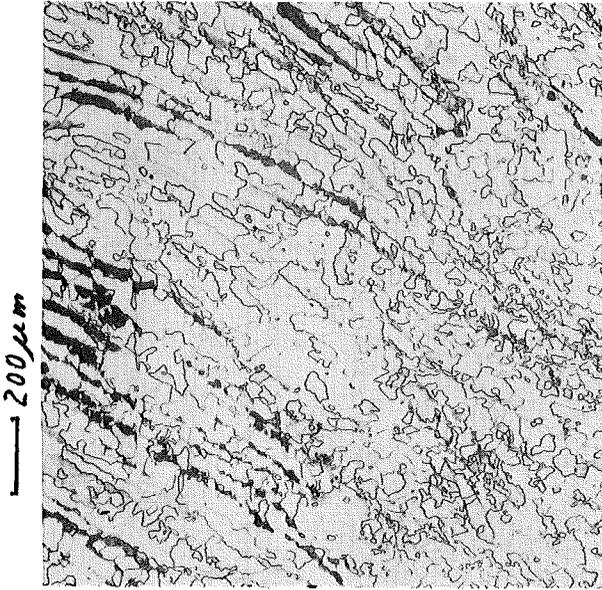
V-3Ti-1Ge

Chg. 10989

-95-

980^o1h/Vakuum

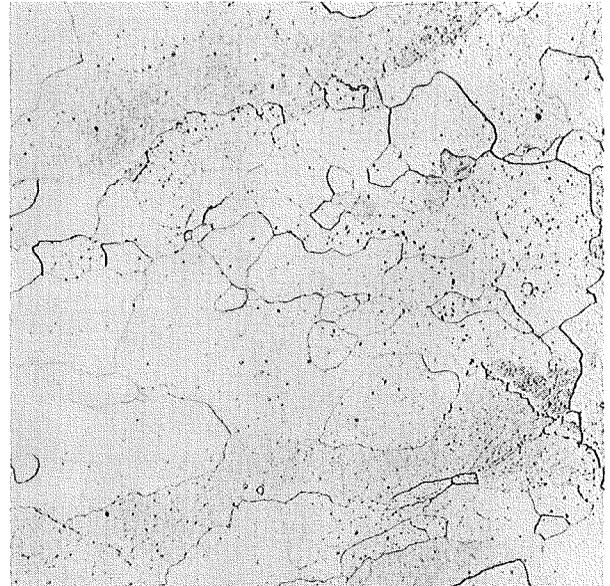
Bild 47



V-3Ti-2Ge

Chg. 10990

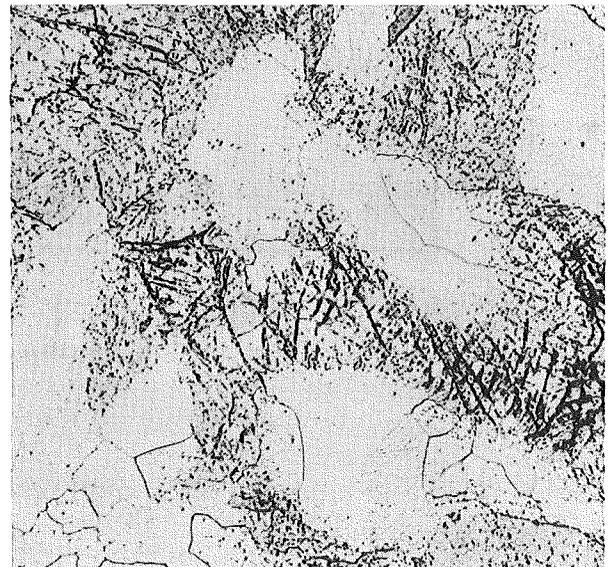
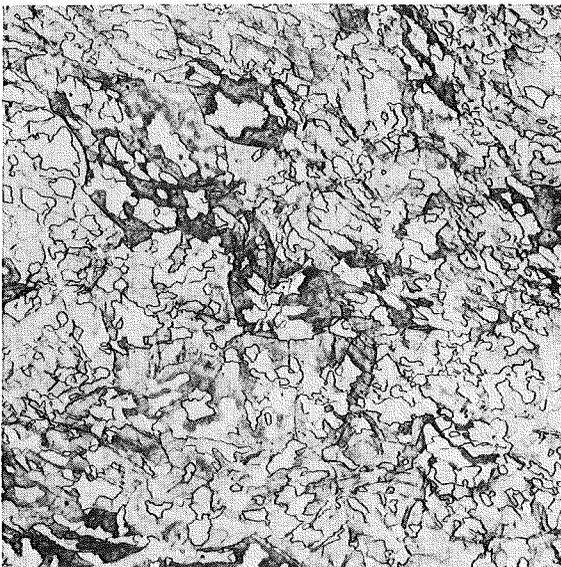
HV₃₀=124-129



V-3Ti-4Ge

Chg. 10991

HV₃₀=147-155



x50

HV₃₀=171-177

x500

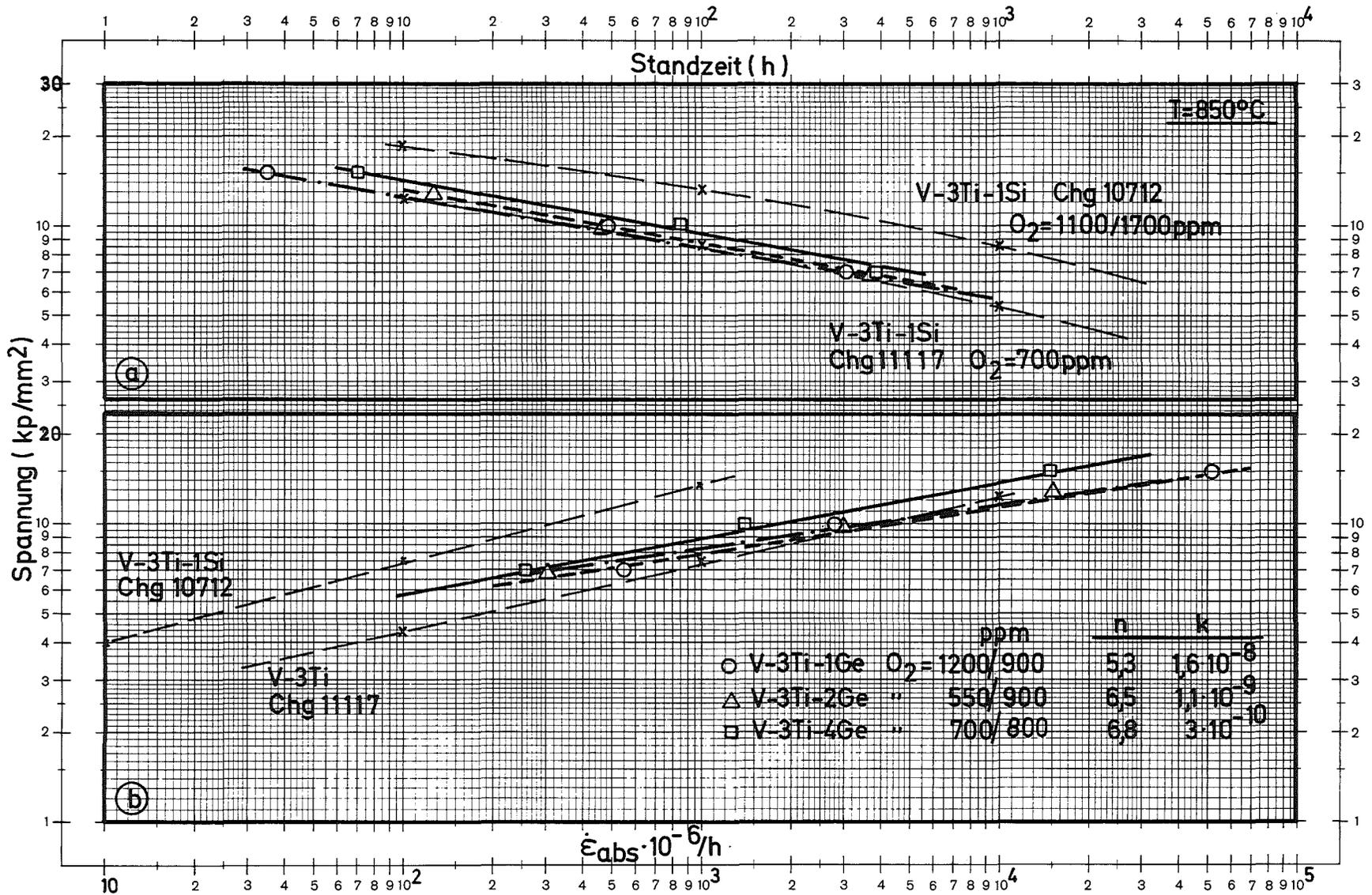


Bild 48: Standzeit und sekundäre Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Versuchsspannung

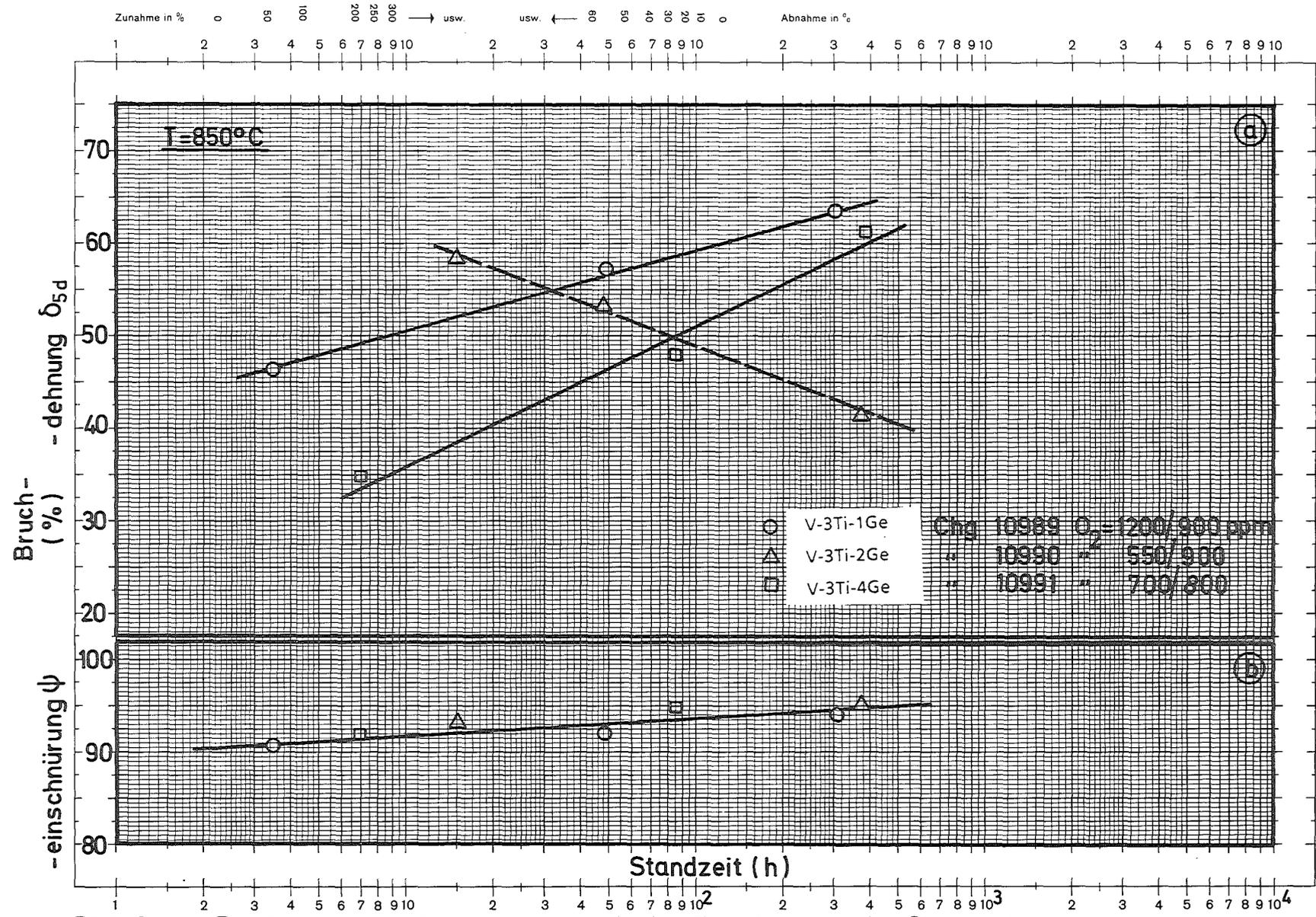
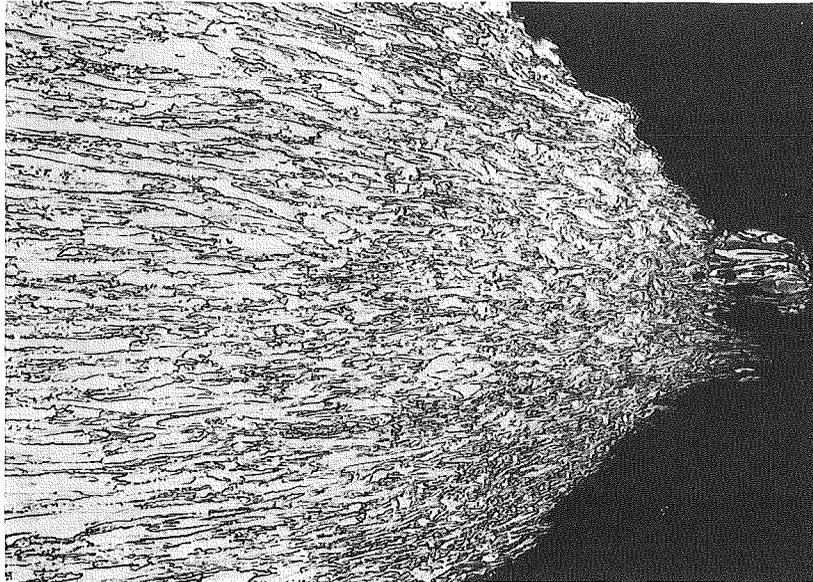


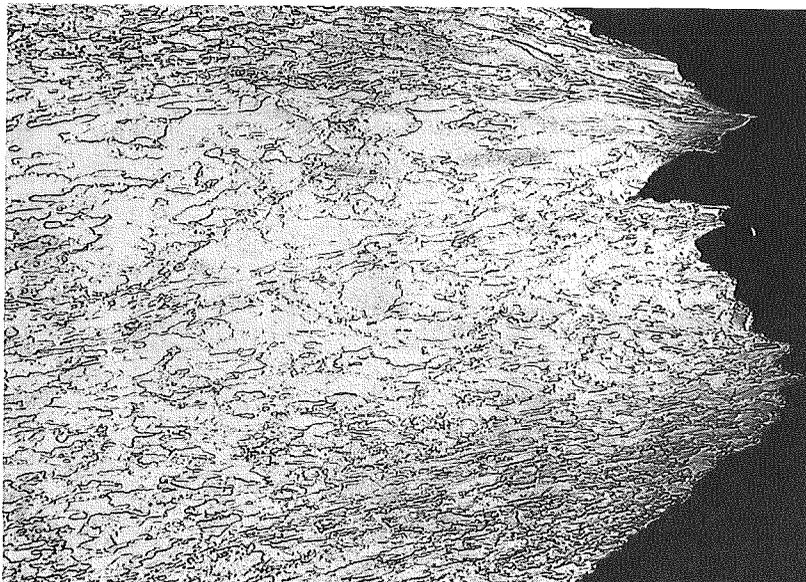
Bild 49a+b: Bruchdehnung und -einschnürung in Abhängigkeit von der Standzeit



V-3Ti-1Ge

850° 7 kp/mm²

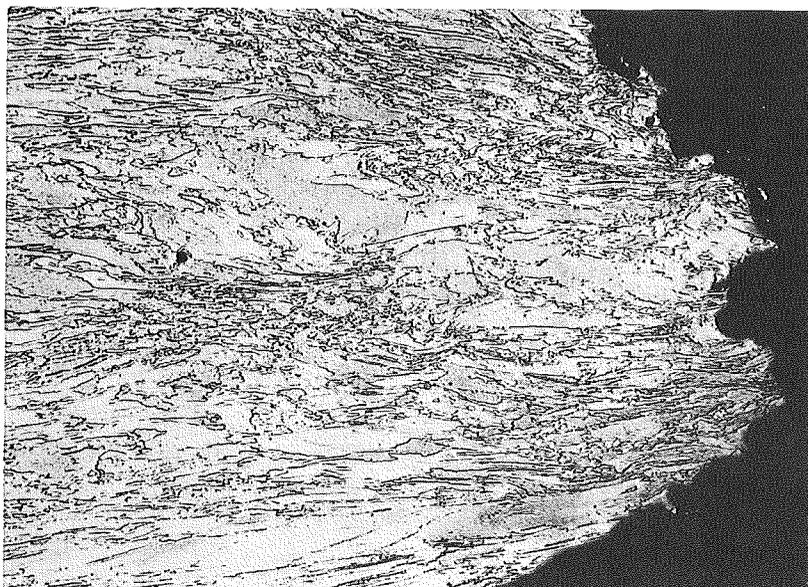
301 std



V-3Ti-2Ge

850° 7 kp/mm²

367 std



V-3Ti-4Ge

850° 7 kp/mm²

382 std

3.6 V-Ti-Mo und V-Al (Einfluß von Mo-Cr-Nb)

Mit der Legierung V-5Ti-5Mo sollte der Einfluß des stark matrixverfestigenden Elementes Molybdän erfaßt werden. Ferner kann im Vergleich zu Legierungen mit 5 % Titan und Zusätzen von Chrom und Niob, die in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben wurden, deren Wirkung gut dargestellt werden.

Die Legierung mit der Bezeichnung V-Al enthält 1 % Nb, 0,8 % Ti, 0,6 % Zr und 0,2 % Al als Legierungsbestandteile. Sie wurde ursprünglich als Pilot-Legierung für Fertigungsversuche erschmolzen.

Die Gehalte an interstitiellen Verunreinigungen sind in der Tabelle 24 zusammengestellt. Bemerkenswert ist der hohe C-Gehalt der Legierung V-Al.

Tabelle 24:

Legierung	Chg. Nr.	Zustand	O	N	C
V-5Ti-5Mo	n.b.	950° 1 h	1300	300	600 ppm
V-Al	n.b.	980° 1 h	300	300	1350 "

In der Bildtafel 51 ist das Gefüge des Versuchsmaterials der beiden Legierungen nach der Glühung wiedergegeben. Die Härtewerte des V-Ti-Mo-Materials weisen schon auf die matrixverfestigende Wirkung des Molybdän hin. Das Material V-Al zeigt noch ein sehr ausgeprägtes Verformungsgefüge mit unvollständiger Rekristallisation aber **völliger** Entfestigung durch die Glühbehandlung.

Die Duktilitätskennwerte δ und ψ streuen verhältnismäßig stark (Bild 54). Die Bruchdehnungswerte für V-5Ti-5Mo bei 650 liegen ziemlich standzeitunabhängig zwischen 10 und 25 % und steigen bei höheren Temperaturen an. Bei V-Al deutet sich mit steigender Versuchszeit eine Zunahme der Bruchdehnung an. Die besonders niedrigen Werte der V-5Ti-5Mo-Probe mit 1027 h Standzeit bei 700° ist auf eine erhebliche Versprödung der Randzone durch Leckage zurückzuführen.

Das Bruchverhalten beider Legierungen ist eindeutig transkristallin, wie als Beispiel die Aufnahmen im Bild 55 ausweisen. Die Tabelle 25 enthält alle Versuchsergebnisse beider Legierungen.

Ausgehend von der binären Legierung V-5Ti¹⁶⁾ läßt sich der Einfluß der matrixhärtenden Legierungselemente Mo-Cr-Nb auf die Zeitstandfestigkeit bei 650° und 700° in erster Näherung gut darstellen. Im Bild 56 sind die Zeitstandfestigkeitskurven von V-5Ti-Legierungen aus den vorangegangenen Kapiteln gegenübergestellt. Aus dem Teilbild a erkennt man, daß die Legierungselemente Cr-Mo-Nb die Zeitstandfestigkeit beträchtlich erhöhen. Wie schon mehrfach ausgeführt, ist die Erhöhung bei kürzeren Standzeiten wesentlich ausgeprägter. Für 5 % Niob wurde die Zeitstandfestigkeitskurve aus Bild 2 interpoliert. Sie ist praktisch identisch mit der Kurve für V-5Ti-5Mo. Die Legierung mit 2 % Cr weist bei 650° etwas niedrigere Werte auf als die Legierung mit 5 % Mo, bei 700° jedoch etwas höhere Werte. Die Erhöhung des Niob-Anteils auf 10 - 20 % führt zu einer weiteren, starken Erhöhung der Zeitstandfestigkeit bei 650°C.

Die Zeitstandfestigkeitskurven für 650° und 700° Prüftemperatur sind im Bild 52 für die beiden Legierungen dargestellt. Die Legierung V-5Ti-5Mo weist bis zu 10⁴ Std. Standzeit bei 650° und 10³ Std. bei 700° die besseren Werte auf, jedoch zeigt der Kurvenverlauf einen stärkeren Abfall der Festigkeit mit zunehmender Standzeit, so daß über die angegebenen Zeiten hinaus die Legierung V-Al das bessere Festigkeitsverhalten erwarten läßt. Allerdings ergibt sich für V-5Ti-5Mo bei 650° ein erheblich günstigeres Zeit-Dehngrenzenverhältnis $\sigma_{1\%}/\sigma_B$, wie aus der Zusammenstellung in Tabelle 25 hervorgeht. Bei 700° ist das Verhältnis $\sigma_{1\%}/\sigma_B$ bei beiden Legierungen gleich.

Tabelle 25:

Legierung	T °C	$\sigma_{1\%}/\sigma_{t_B}$ 10 ² Std.	10 ³ Std.	n (nach Norton)	k
V-5Ti-5Mo	650	0,88	0,87	8,5	1,4 · 10 ⁻¹⁷
"	700	0,75	-	8	1,3 · 10 ⁻¹⁵
V-Al	650	0,79	0,73	8	6,6 · 10 ⁻¹⁶
"	700	0,74	-	-	-

In bezug auf das Kriechverhalten dagegen zeigt die V-5Ti-5Mo Legierung eindeutig das bessere Verhalten, wie aus Bild 53 hervorgeht, in dem die sekundäre Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Spannung aufgetragen ist. Bei praktisch gleicher Spannungsabhängigkeit, was sich in fast gleichen Spannungsexponenten ausdrückt, entsprechen die Absolutwerte von V-Al bei 650° praktisch denen von V-5Ti-5Mo bei 700°C. Die n- und k-Werte sind ebenfalls in Tabelle 25 mit aufgeführt.

Der Vergleich zu den Werten der Legierung V-Al zeigt, daß diese Legierung den abgesteckten Rahmen nicht sprengt.

Legierung + Zustand	Charge-Nr.	T °C	σ kp/mm ²	t _B std	ϵ_{Bel} %	t _{0,2} std	t _{0,5} std	t _{1%} std	t _{2%} std	δ %	ψ %	$\dot{\epsilon}_{abs.}$ x 10 ⁻⁶ /h	Bem.
V-5Ti-5Mo	10086	650	45	11	-	-	0,5	1,5	6	20,0	47,1	3600	
950° 1 h		"	40	163	-	1	10	56	108	10,0	24,5	220	
		"	36	339	-	1	24	107	220	14,0	33,3	85	
		"	32	654	-	8	43	251	441	12,0	19,0	48	
		"	28	1240	-	2	16	138	408	26,0	45,3	44	
		"	24	5301	-	-	33	68	490	15,6	19,0	11	
		700	30	67	-	1,5	4	15	30	32,8	70,8	824	
		"	25	326	-	-	-	-	-	32,0	66,3	136	
		"	20	1027	-	1,5	17	150	530	6,8	2,0	25	
		800	16	145	-	2	5	12	24	50,0	72,9	94	
V-Al	n.b.	650	32	109	-	1	4	16	40	26,4	29,4	580	
980° 1 h		"	30	211	-	0,5	1,5	10	35	39,6	70,8	500	
		"	28	271	-	3	16	48	92	34,0	76,9	285	
		"	26	486	-	4,5	26	58	130	37,6	76,9	200	
		"	25	2150	-	4,5	30	94	237	42,0	61,0	89	
		"	24	1044	-	4	80	175	332	42,0	66,5	83	
		"	20	31407 ohne Bruch	-	9	125	630	1410	-	-	14	
		700	26	53	-	1,5	3	8	17	39,2	78,8	13 200	
		"	24	96	-	3	6,5	15	30	32,8	80,6	8 225	
		"	20	1303	-	3	18	60	146	40,0	82,3	153	

V-5Ti-5Mo

950^o1^h/Vakuum

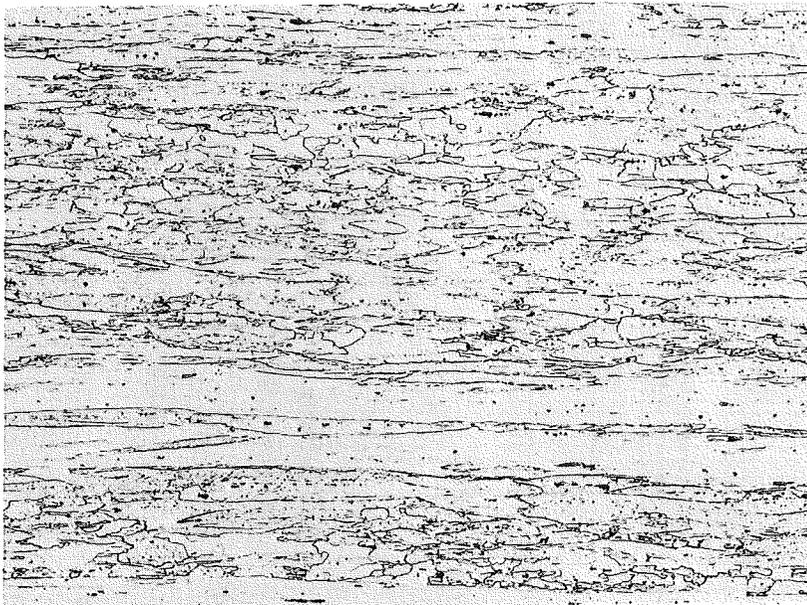
100 μm



HV₃₀=200-210

V-A1

980^o1^h/Vakuum



HV₃₀=157-159

x100

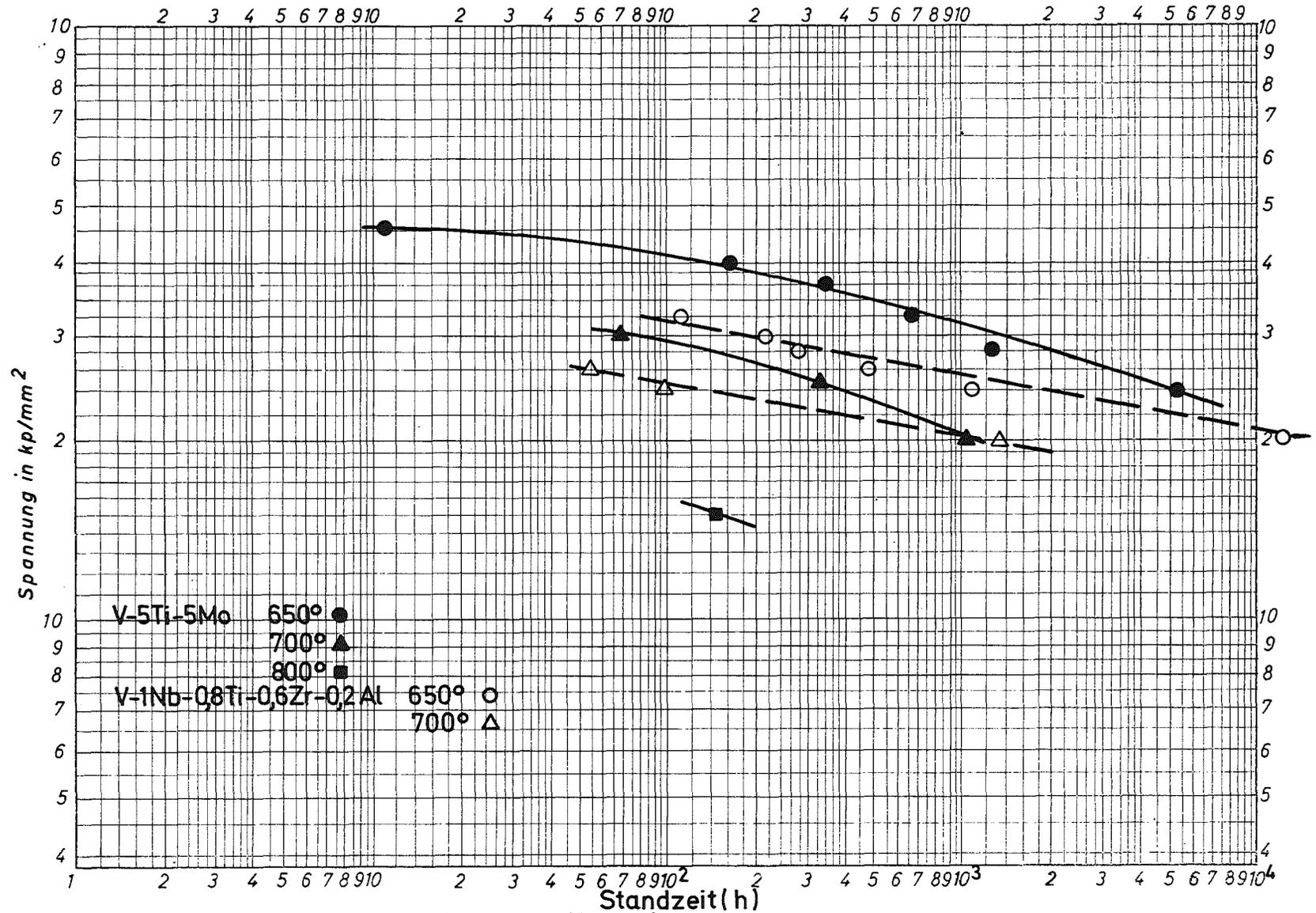


Bild 52: Standzeit in Abhängigkeit von der Versuchsspannung

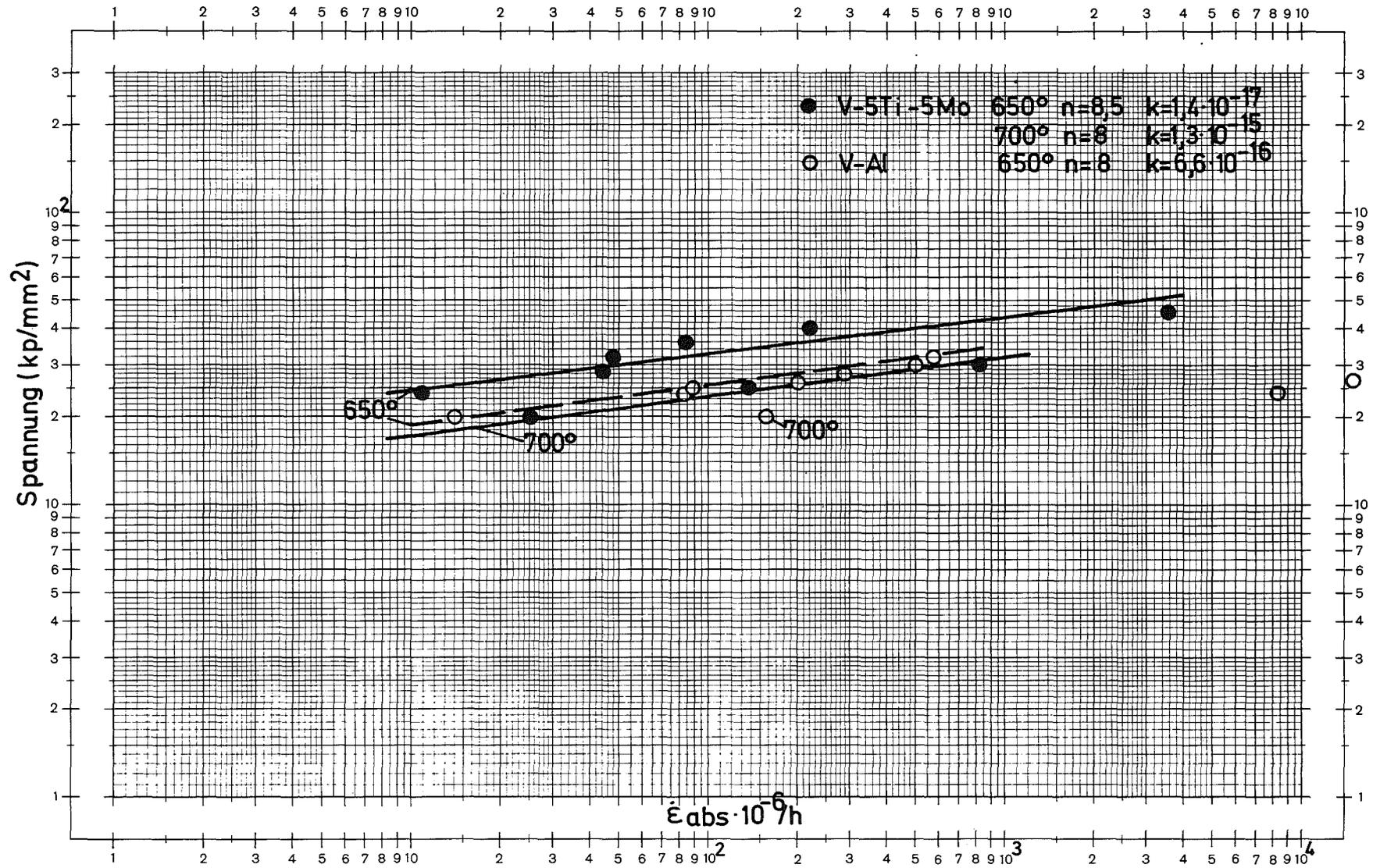


Bild 53: Sekundäre Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Versuchsspannung

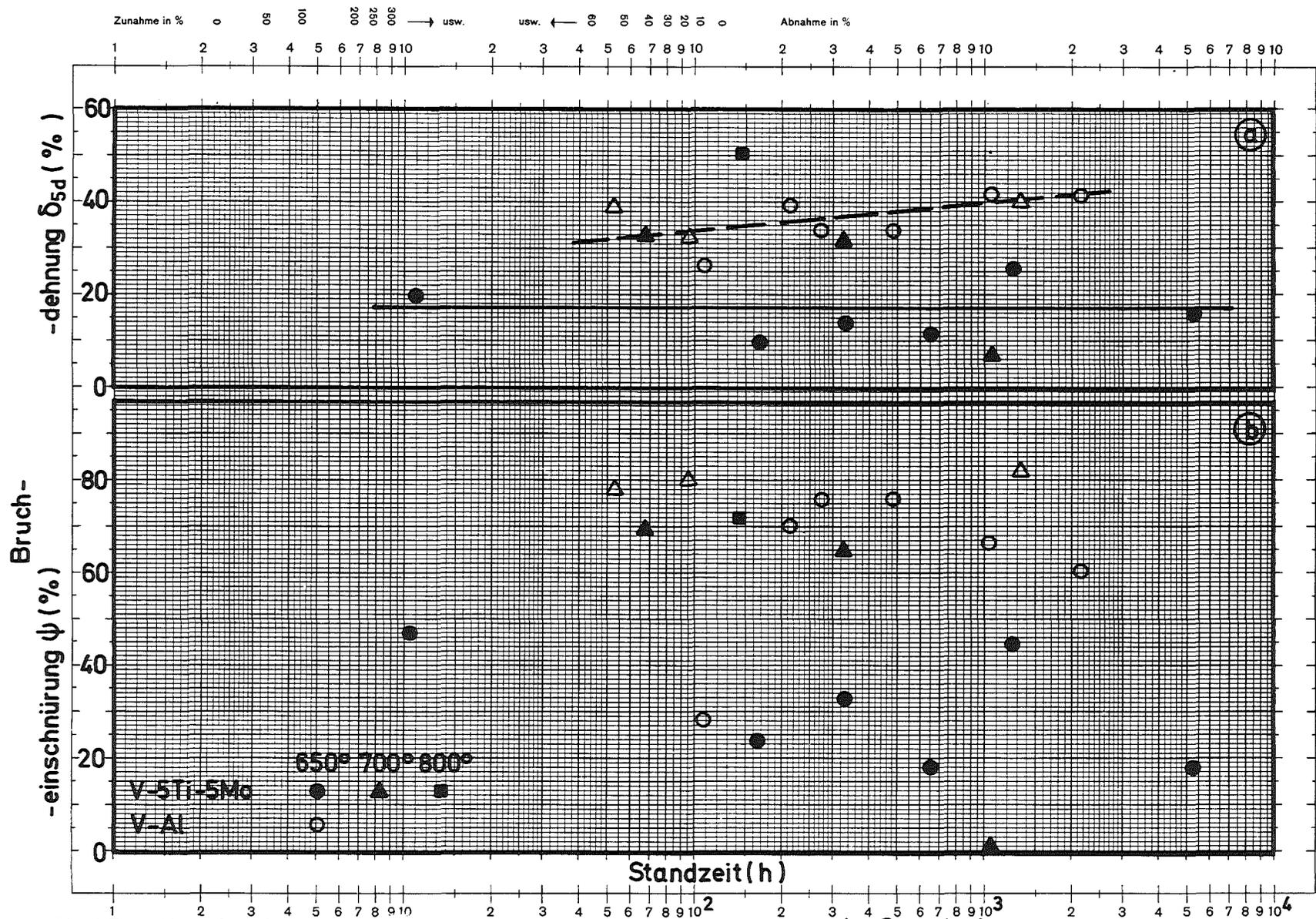
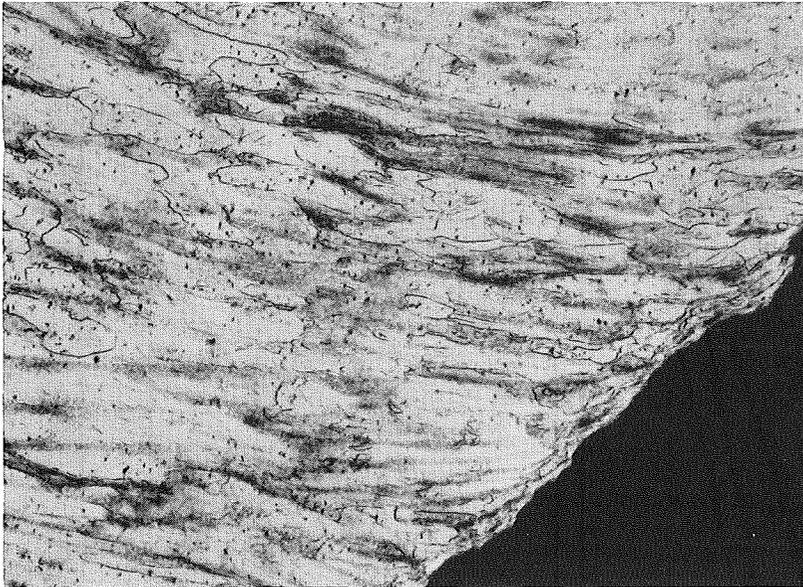


Bild 54: Bruchdehnung und -einschnürung in Abhängigkeit von der Standzeit

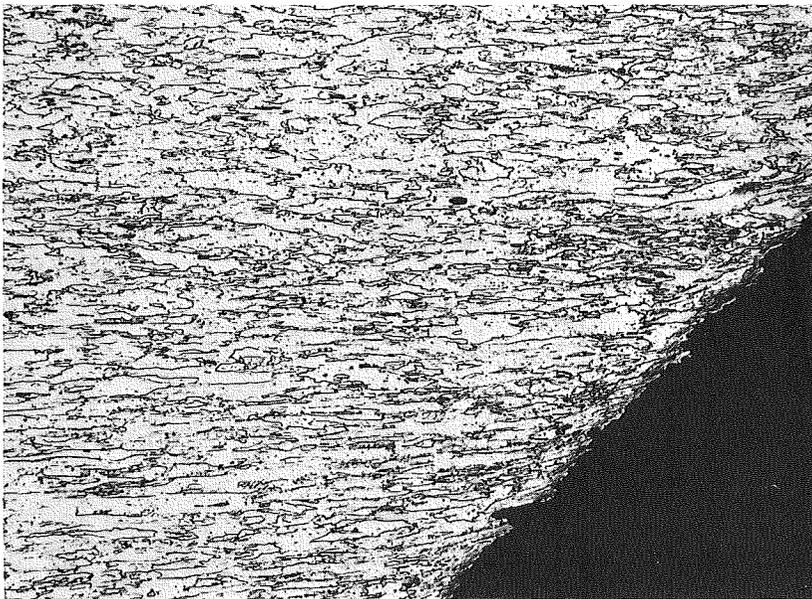


V-5Ti-5Mo

650° 28 kp/mm²

1240 std

x100

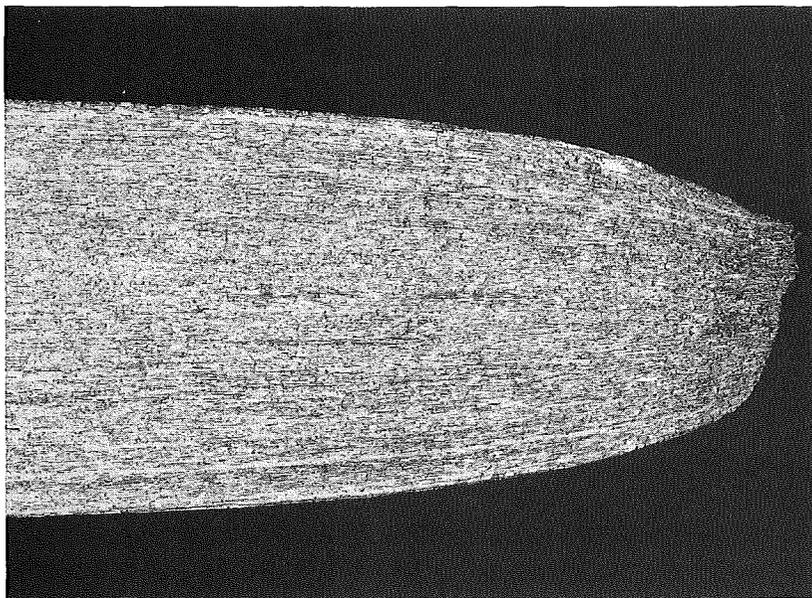


V-A1

650° 25 kp/mm²

2150 std

x100



V-A1

700° 20 kp/mm²

1303 std

x15

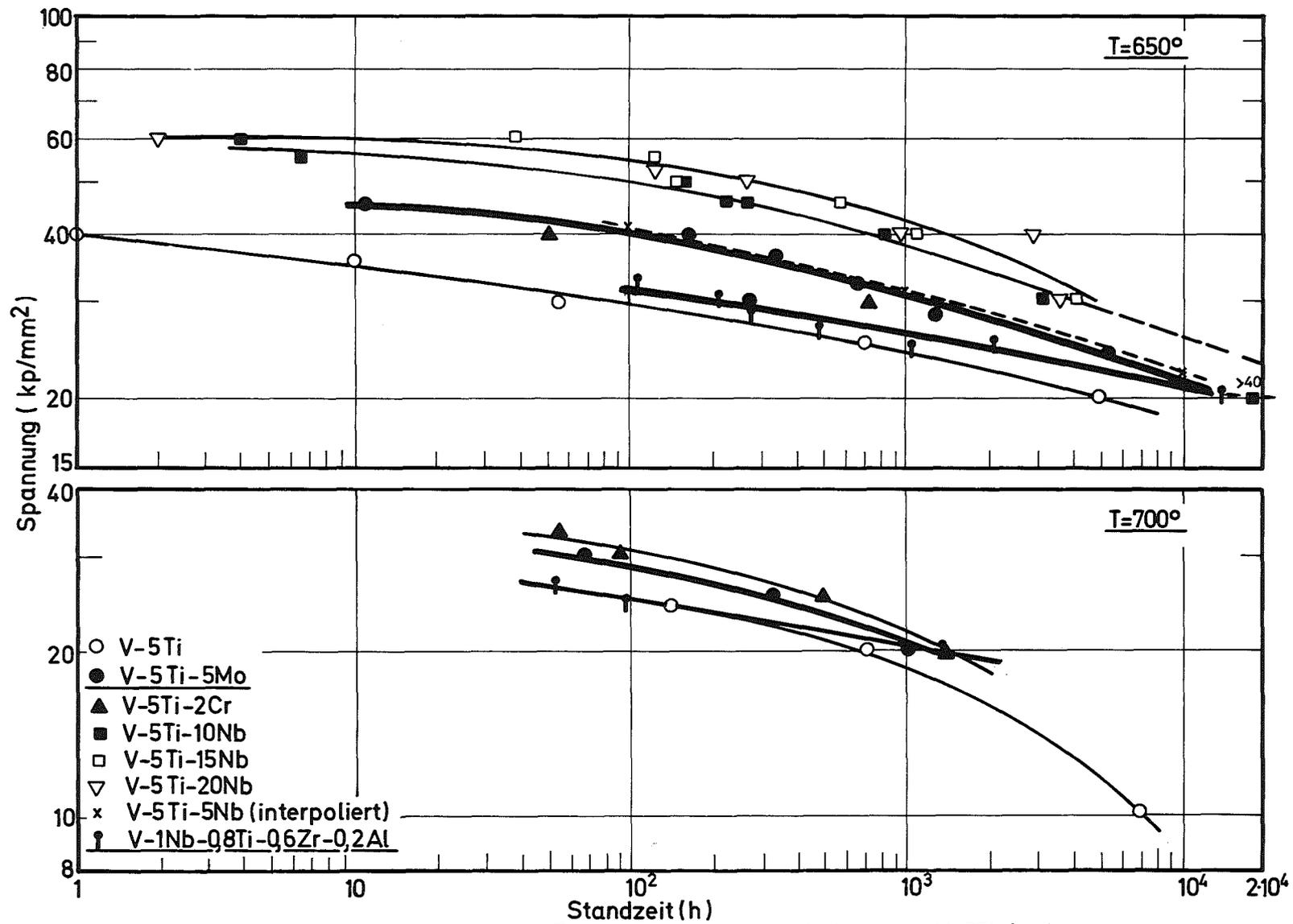


Bild 56: Einfluß von Mo-Cr und Nb auf das Zeitstandfestigkeitsverhalten von V-5Ti-Legierungen

3.7 Rein-Vanadium

Im Rahmen der Entwicklung von Vanadin-Legierungen wurde in verschiedenen Teilprogrammen auch unlegiertes Vanadium (= Reinvanadium) untersucht, das sich je nach Schmelze in den Gehalten an interstitiellen Verunreinigungen unterschied. Zeitstand- und Kriechversuche wurden z.T. mit Einzelproben bei 650° und 850° an 6 verschiedenen Schmelzen durchgeführt, die in Tabelle 27 aufgeführt sind:

Tabelle 27:

Schmelze bzw. Chg.-Nr.	Zustand	O ₂	N ppm	C	Prüftemperatur	
					650° °C	850°
1. Lieferung	900° 1 h	800	350		X	
2. Lieferung	980° 1 h	430	500	500		X
11 023	Anl.	750	200	100	X	
11 155	980° 1 h	220	360	400	X	X
11 145	980° 1 h	245	405	370		X
11 148	1150° 1 h	240/330	370	450		X

Das Gefüge des als Rundstäbe angelieferten Versuchsmaterials ist in den Bildtafeln 57 - 59 dargestellt. Soweit das Material bei 900 bzw. 980° 1 h gegläht worden war, lag ein rekristallisiertes Gefüge mit unterschiedlicher Korngröße und Matrixhärte vor. Bei den im Korn bei stärkerer Vergrößerung sichtbaren Ausscheidungen handelt es sich um Vanadinoxid VO (kubische Phase mit NaCl-Struktur, Gittertyp B 1) ²³⁾ (Bild 58b, 59c).

Das Material der Charge 11 023 wurde nach dem Strangpressen und Rundhämmern nicht mehr gegläht und im nichtrekristallisierten, sehr grobkörnigen Zustand

untersucht (Bild 58c + d). Demzufolge weist das Material auch eine erheblich höhere Matrixhärte auf. Die Proben der Charge 11 148 wurden im Zustand 1150° 1 h untersucht. Nach dieser Glühung liegt ein Gefüge mit etwas größerem Korn und niedrigerer Matrixhärte vor als nach der 980° -Glühung (Bild 59 a-c).

Die an den Proben der verschiedenen Schmelzen erzielten Standzeiten sind im Bild 60a in Abhängigkeit von der Versuchsspannung aufgetragen und im Bild 60b die jeweilige sekundäre Kriechgeschwindigkeit. Bei 650° Prüftemperatur liegen von 3 Schmelzen Standzeiten vor, die in etwa den Bereich der Zeitstandfestigkeit abgrenzen. Klar erkennbar ist der große Unterschied in der Zeitstandfestigkeit zwischen der Schmelze 11 155 mit dem niedrigsten und der Schmelze 11 023 mit dem höchsten O_2 -Gehalt. Der dominierende Einfluß des Sauerstoffgehaltes ist auch daran zu erkennen, daß die Schmelze 11 023 in der Summe der interstitiellen Verunreinigungen (O+N+C) mit 1050 ppm im Bereich der übrigen Schmelzen liegt.

Auch bei 850° Prüftemperatur zeigen die Proben der Schmelze mit 430 ppm Sauerstoff bis zu 10^2 Std. Standzeit deutlich längere Standzeiten als die Schmelzen mit 220 - 330 ppm Sauerstoff. Allerdings zeigt die Zeitstandfestigkeitskurve einen stärkeren Abfall mit zunehmender Standzeit, so daß bei Standzeiten $> 10^2$ Std. kein signifikanter Einfluß des Sauerstoffgehaltes in den betrachteten Konzentrationsbereichen mehr besteht.

Analog dem Verlauf der Zeitstandfestigkeitskurven ist die Spannungsabhängigkeit der sekundären Kriechgeschwindigkeit, wie aus dem Teilbild b hervorgeht.

Die bei 650° vorliegenden Werte reichen nicht für eine sichere Bestimmung des Spannungsexponenten n aus. Die dargestellten Geraden entsprechen etwa einem n -Wert ~ 13 . Bei 850° ergibt sich ein $n \sim 6$ für die Schmelzen 11 155, 11 145 und 11 148 und ein $n \sim 4,5$ für die Proben der 2. Lieferung.

Das Zeit-Dehngrenzenverhältnis $\sigma_{1\%}/\sigma_B$ ist für V-rein relativ günstig. So ergibt sich bei 650° für die Schmelze 11 155 ein Wert von rd. 0,6 und für die Schmelze 11 145 bei 850° von rd. 0,55, jeweils bezogen auf $10^2 - 10^3$ Std. Standzeit.

Im Bild 61 a+b sind die Werte für Bruchdehnung und Brucheinschnürung in Abhängigkeit von der Standzeit eingezeichnet. Unabhängig vom Sauerstoffgehalt liegt die Bruchdehnung der bei 850° geprüften Proben zwischen 45 und 83 %. Innerhalb dieses Bereiches liegen auch die Werte der bei 650° untersuchten Proben der Charge 11 155. Die Bruchdehnung der wesentlich kriechfesteren Charge 11 023 liegt zwischen 18 und 24 %. Die Brucheinschnürungswerte bilden ein wesentlich engeres Streuband und liegen für die 850°-Proben zwischen 86 - 98 % und 76 - 84 % für die bei 650° gefahrenen Proben.

Im untersuchten Temperatur- und Standzeitbereich brachen die Proben transkristallin, wie aus den Bildtafeln 62 + 63 hervorgeht, in denen die Bruchzonen der Proben mit den max. Standzeiten gezeigt sind. Teilweise kommt es zu einzelnen lochartigen Aufrissen auch an Proben, die bei 650° gefahren wurden (Bild 63a). Die im Anlieferungszustand (nicht geglüht) eingesetzten, sehr grobkörnigen Proben ($T = 650^\circ\text{C}$) zeigen keinerlei Anrisse (Bild 63 c+d). Zusätzlich wurde bei den Proben der Chargen mit geringer Matrixhärte im Einschnürbereich Subkornbildung beobachtet (Bild 64).

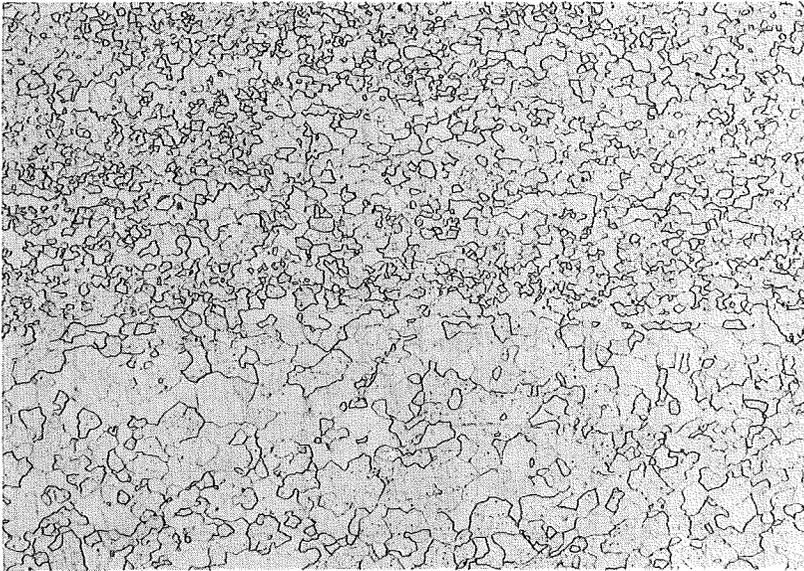
Tabelle 28 enthält die Versuchsergebnisse der untersuchten Schmelzen.

Rein-Vanadium

Legierung + Zustand	Charge-Nr.	T °C	σ kp/mm ²	t_B std	ϵ_{Bel} %	$t_{0,2}$ std	$t_{0,5}$ std	$t_{1\%}$ std	$t_{2\%}$ std	δ %	ψ %	$\dot{\epsilon}_{abs.}$ $\times 10^{-6}/h$	Bem.
900° 1 h	n.b. 1. Lieferung	650	25	Bel.	-	-	-	-	-	54	89	-	
980° 1 h	2. Lieferung	850	9	2,5	-	-	-	-	0,3	45,2	87,0	80 000	
		"	4	103	-	0,5	1	3	7	74,4	97,4	2 700	
		"	3	272	-	4	7	14	26	77,6	96,0	670	
	11 0 23	650	15	43	-	3	6	18	-	18	84	530	
		"	10	17 541	-	336	1800	3760	8769	23,6	84	2,5	
	11 155	650	10	1	-	-	-	-	-	50	77	200000	
		"	6	183	-	-	1	2	6	61,6	78,8	1 600	
		"	4		-	15	36	111	512			4,6	
		850	6	0,3	2,0	-	-	-	-	65,2	93,2	-	
		"	3	61	0,24	-	-	0,2	0,5	58,4	93,2	2 500	
		"	2	583	0,76	0,5	5,5	14	34	46,8	92,0	380	
	11 145	850	3	83	-	-	0,3	1	3	83,2	91,0	3000	
		"	2	768	0,02	3	11	27	70	45,6	95,2	170	
		"	1		-	31	205	1081	2865			3,4	
1150° 1 h	11 148	850	8	0,1	-	-	-	-	-	79,6	92,2	-	
		"	3	100	0,08	-	0,2	0,6	2,5	61,2	89,5	2750	
		"	2	934	0,08	5	16	30	67	64,8	96,0	215	

a)

100 μ m



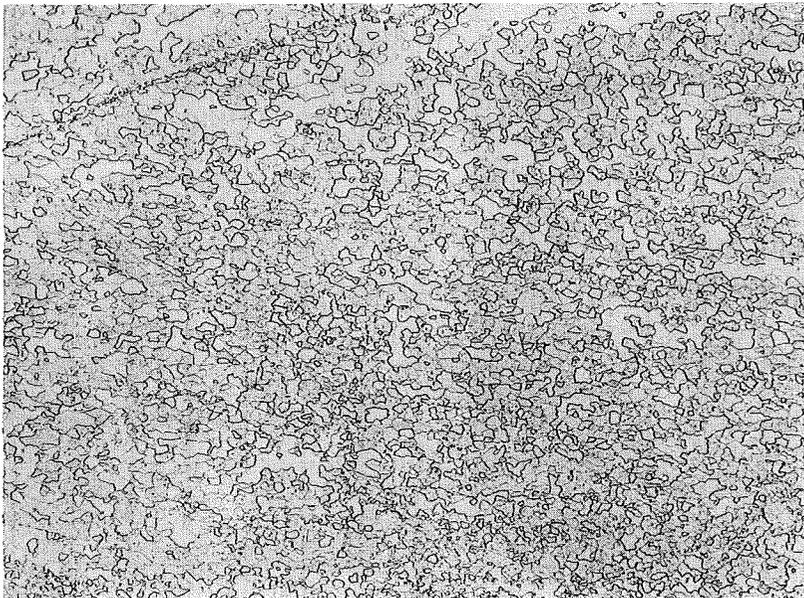
HV₃₀ = 117, 128-134

V-rein

1. Lieferung (900°1h)

O₂ = 800 ppm

b)

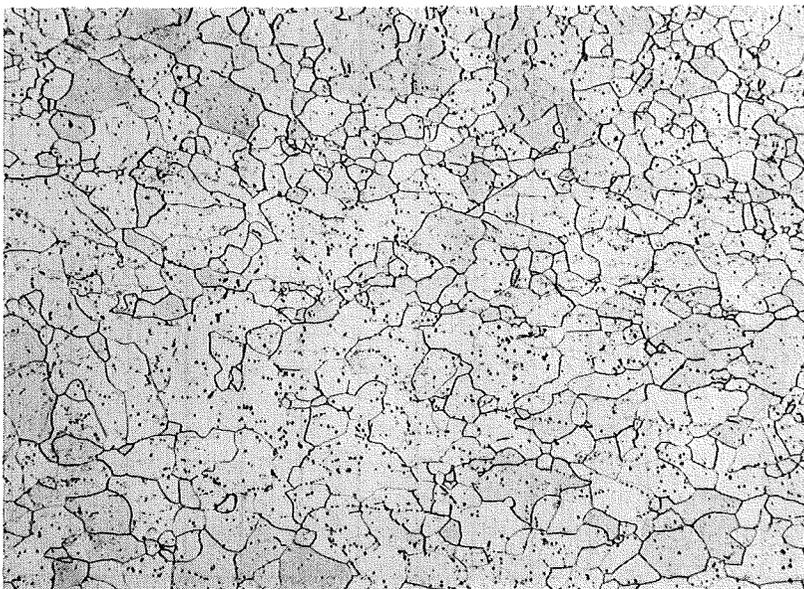


132-133

2. Lieferung (980°1h)

O₂ = 430 ppm

c)



HV₁₀ = 69-72

x100

Chg. 11155 (980°1h)

O₂ = 220 ppm

V-rein

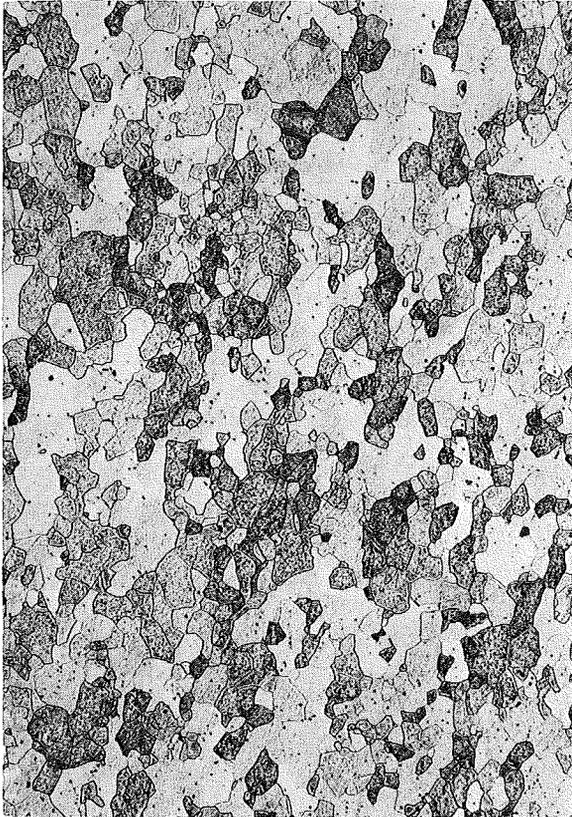
Chg. 11145

980^o1^h

O₂=245ppm

a)

100 μm



HV30=89-96

x100

b)

10 μm



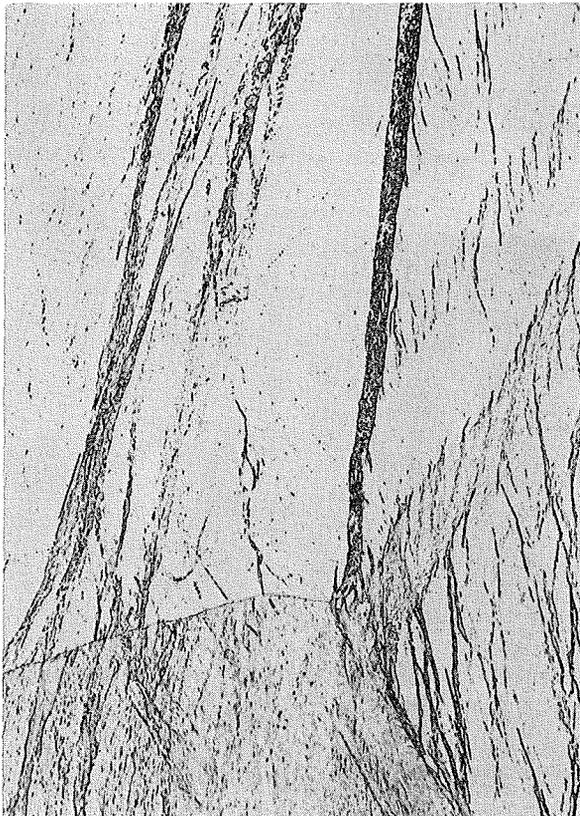
x1000

Chg. 11023

Anlieferzustand(=ungeglüht)

O₂=750ppm

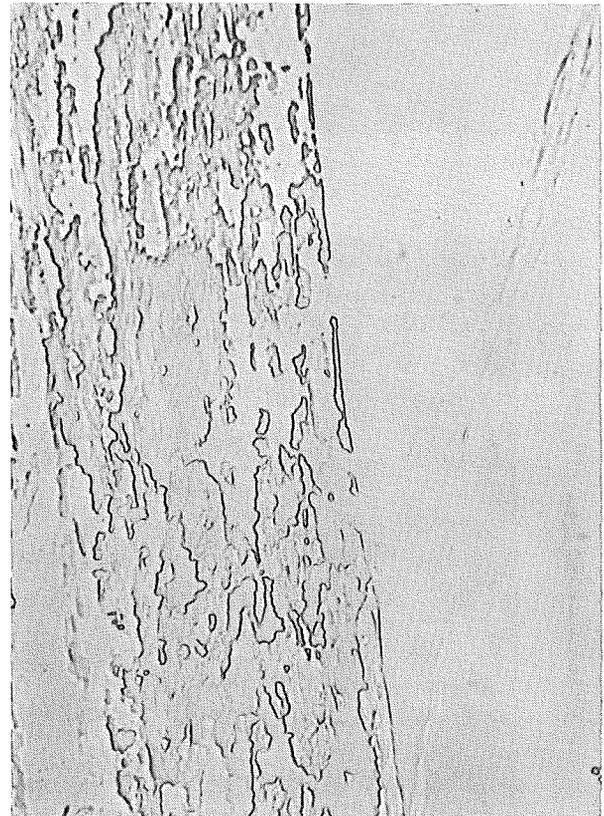
c)



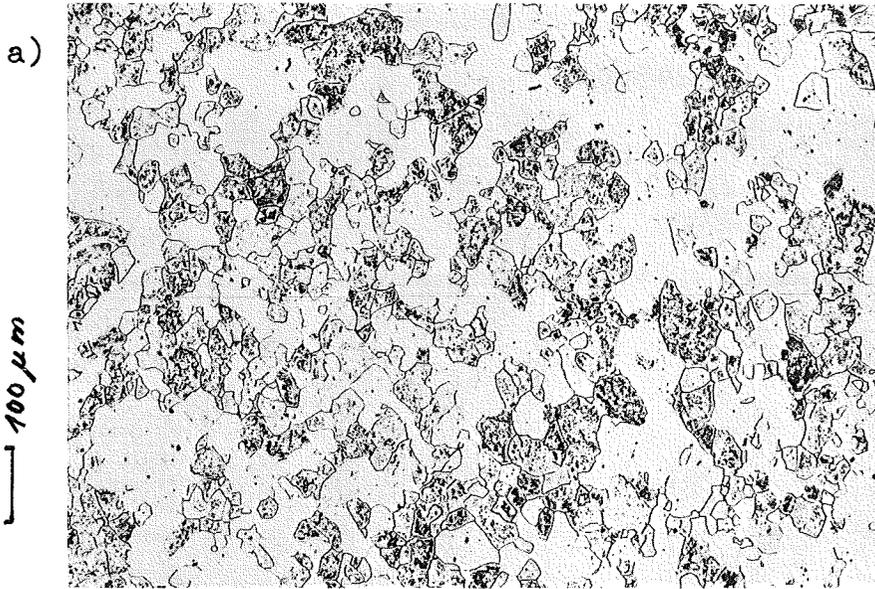
145-151

x100

d)



x1000



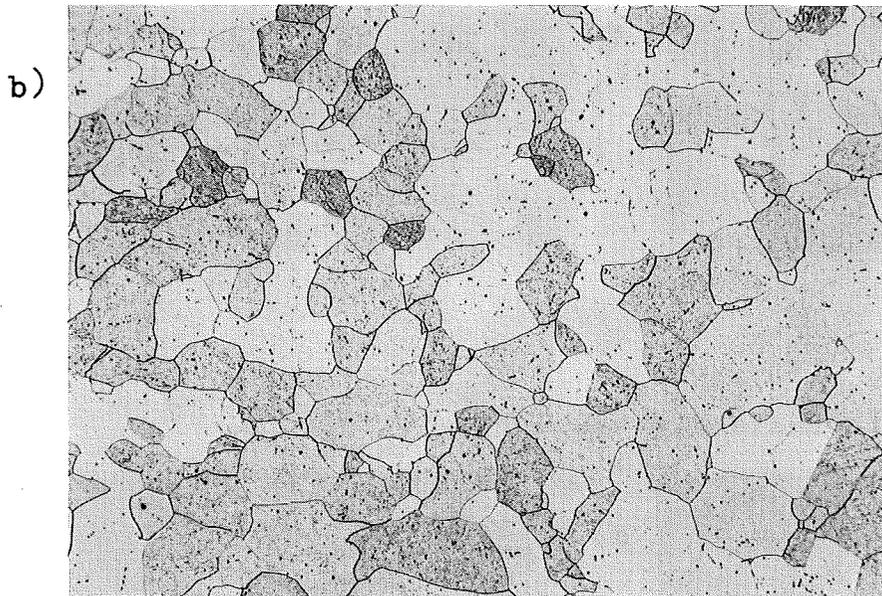
HV30=100-104

x100

V-rein

Chg.11148 (980°1h)

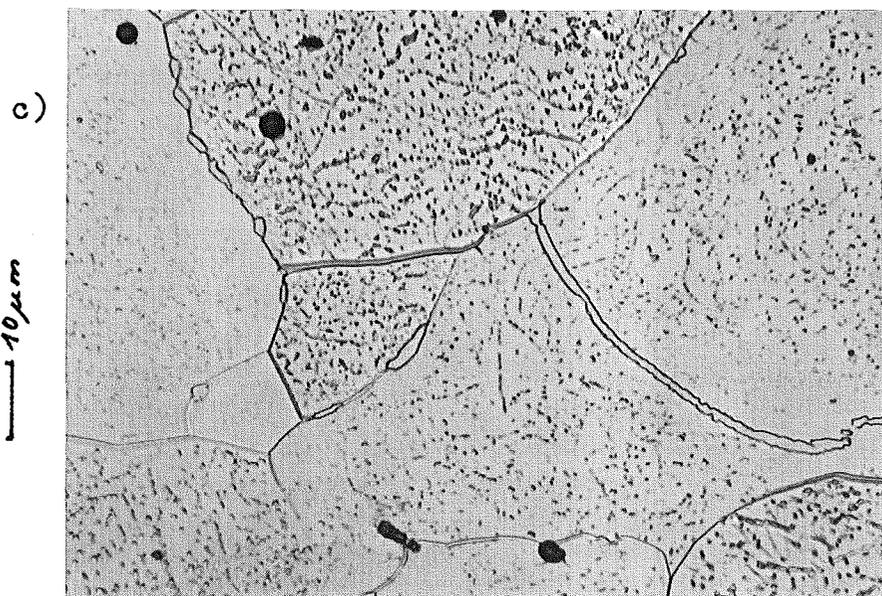
O₂=240/330ppm



HV10= 85-101

x100

1150°1h



x1000

-"-

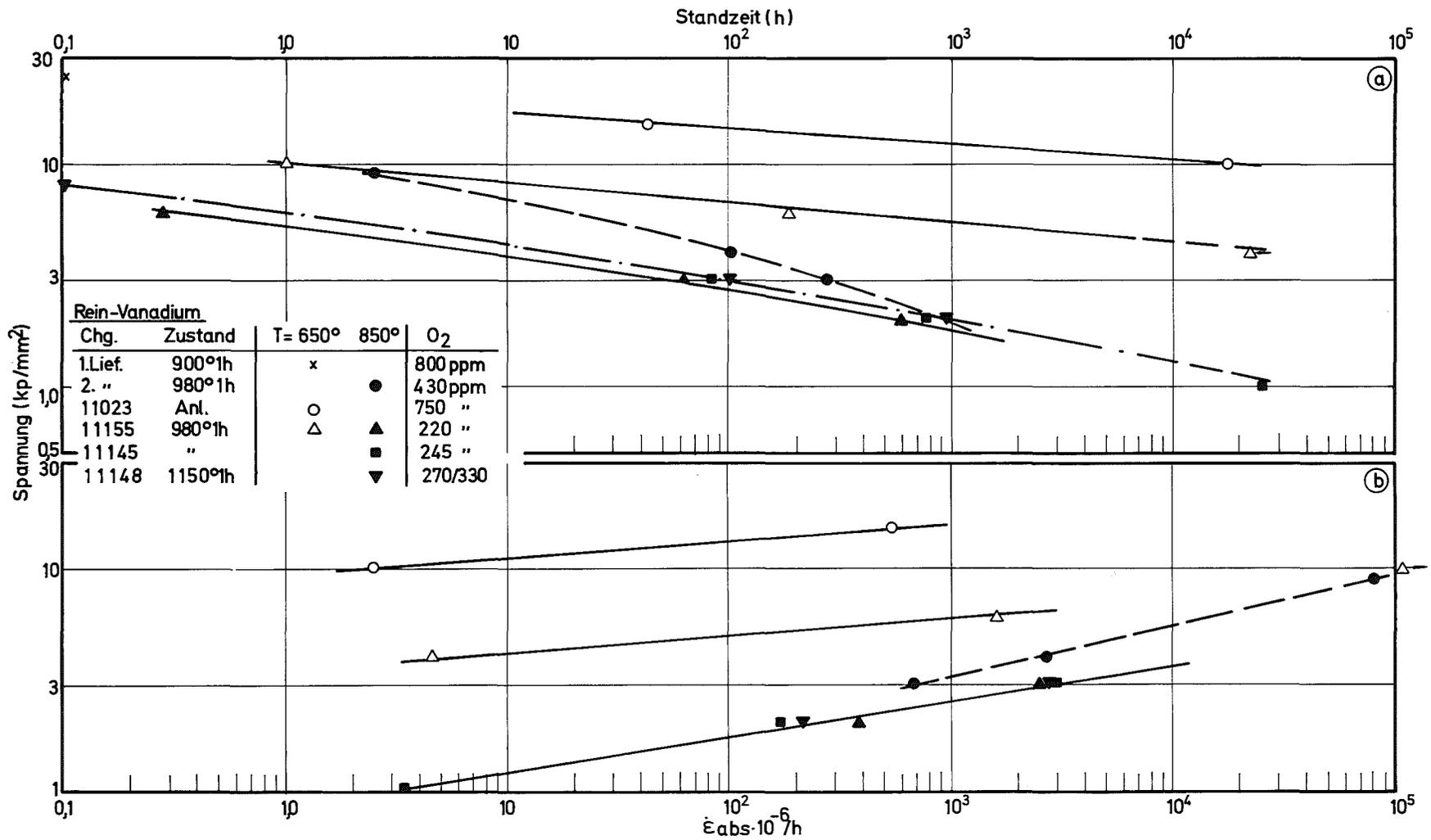


Bild 60: Standzeit t_B und sekundäre Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_{abs}$ in Abhängigkeit von der Versuchsspannung für Rein-Vanadium

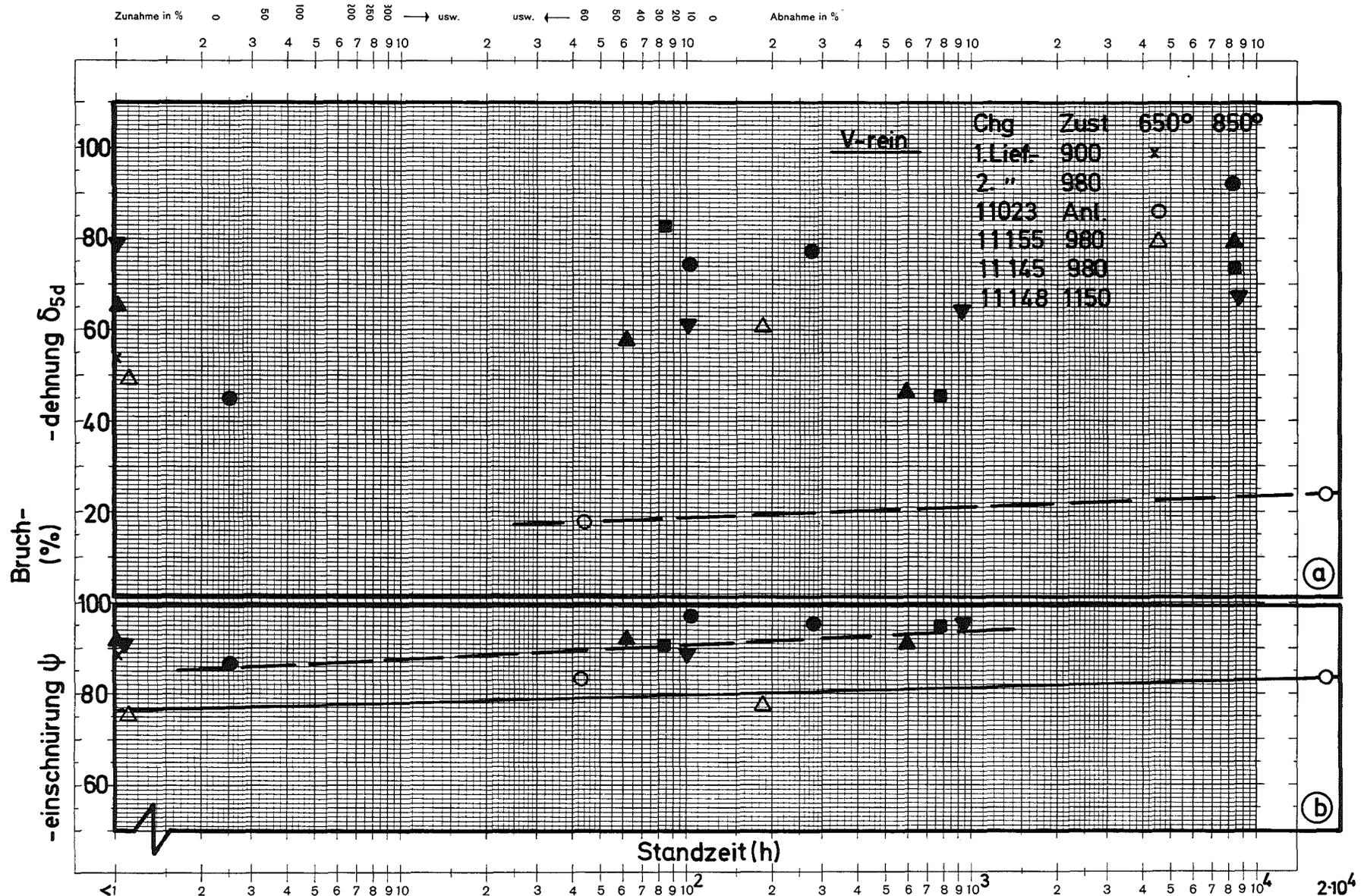
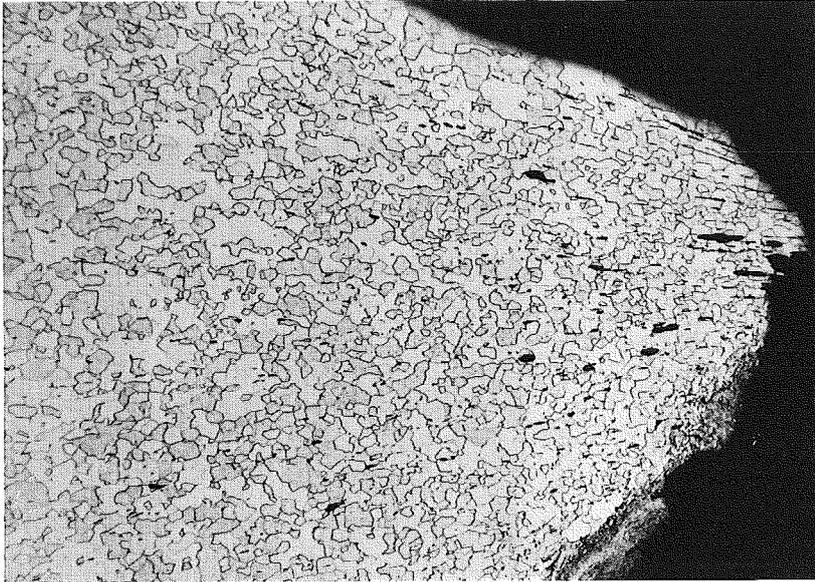


Bild 61: Bruchdehnung und -einschnürung in Abhängigkeit von der Standzeit



V-rein

2.Lieferung (980°1^h)

850° 3 kp/mm²

272 std

HV₃₀=127-133



Chg-11145 (980°1^h)

850° 2 kp/mm²

768 std

65-73



Chg.11148 (1150°1^h)

850° 2 kp/mm²

934 std

98-117

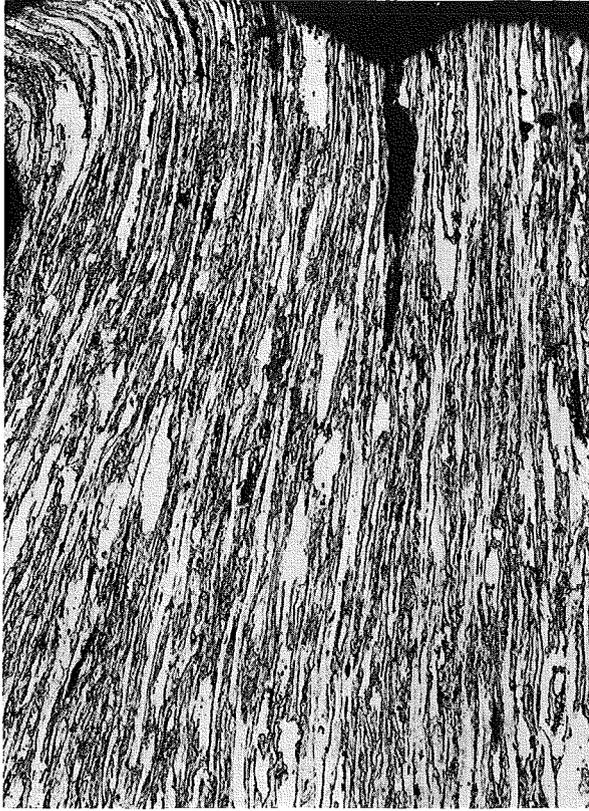
x100

V-rein Bruchzone

Chg.11155 (980°1h)
650° 6kp/mm² 183std

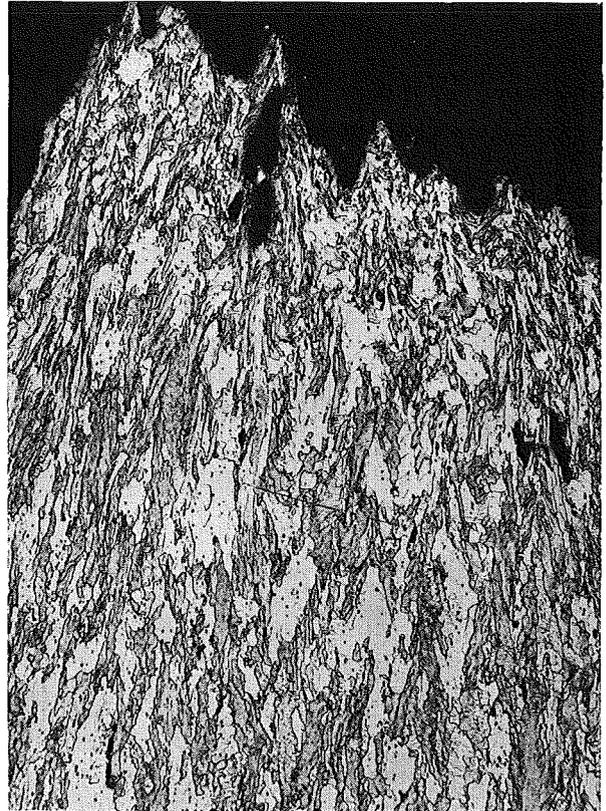
850° 2kp/mm² 583 std

a)



HV30=76-85 x100

b)



75-79 x100

Chg.11023 (Anlieferzustand)

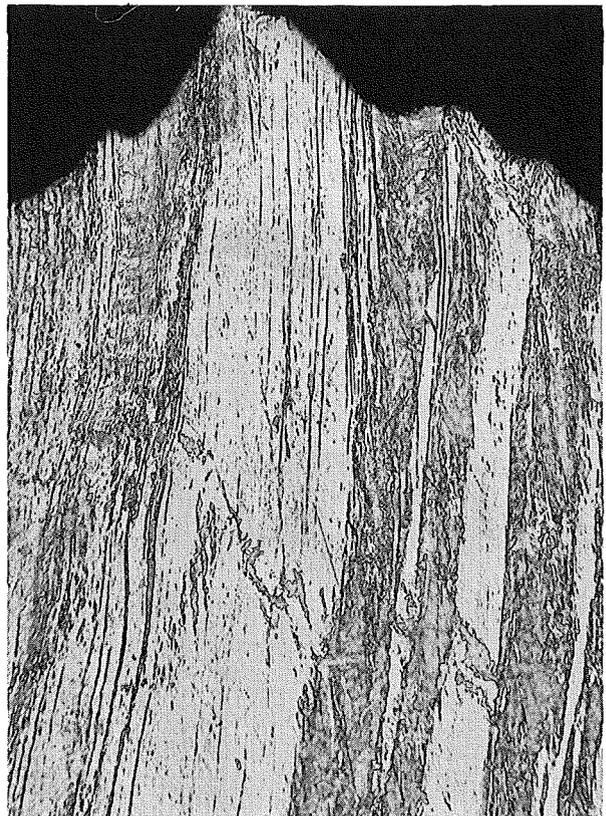
650° 10 kp/mm² 17 541 std

c)



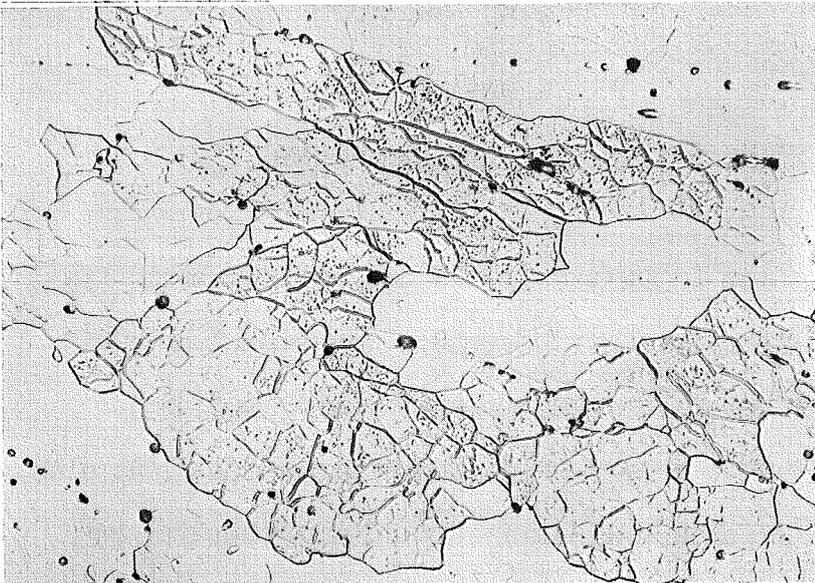
x15

d)



HV30=163 x100

20 μm



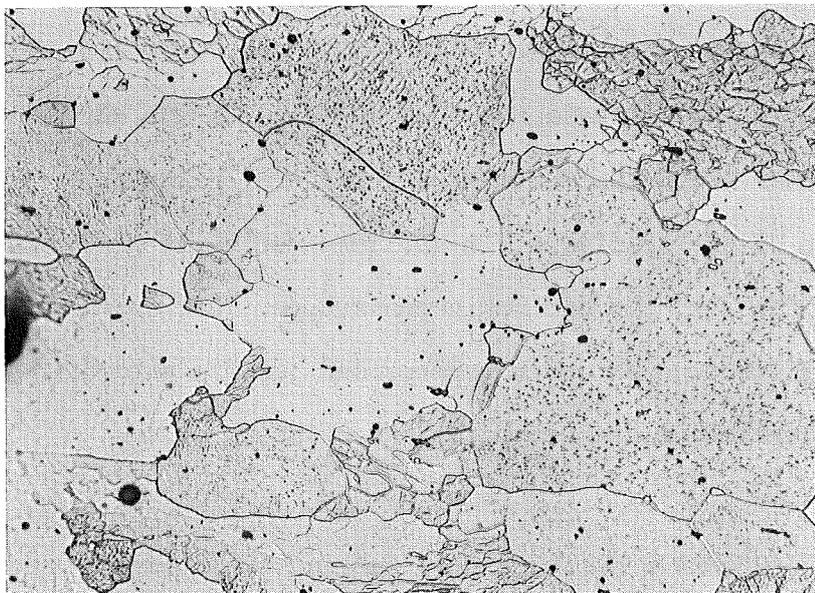
HV30=65-73

V-rein

Chg. 11145 (980°1h)

850° 2 kp/mm²

768 std

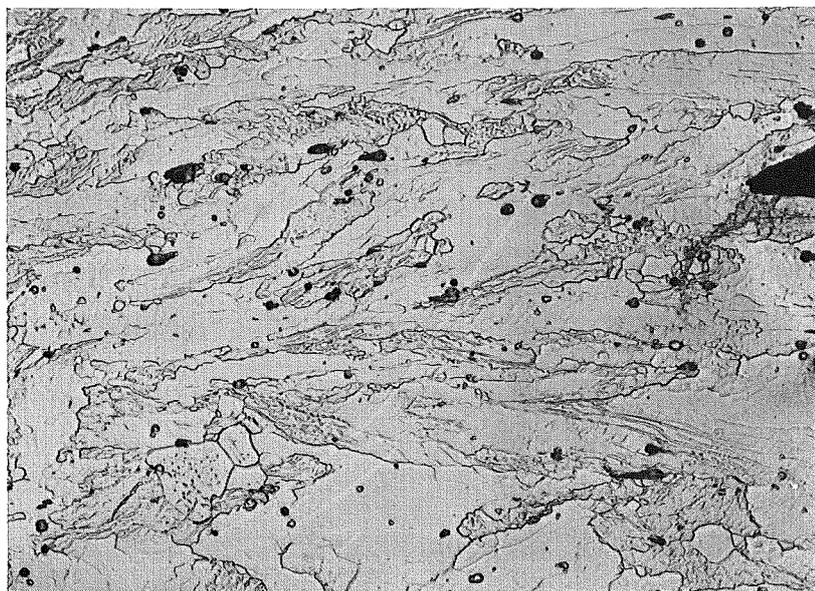


98-117

Chg. 11148 (1150°1h)

850° 2 kp/mm²

934 std



75-79

x500

Chg. 11155 (980°1h)

850° 2 kp/mm²

583 std

4. Vergleichende Betrachtung der untersuchten Legierungen

Die Vielzahl der untersuchten Legierungen sowie die verschiedenen Einflußgrößen (Anteil der interstitiellen Elemente, Wärmebehandlung, Gefüge usw.) erschweren einen detaillierten, quantitativen Vergleich der einzelnen Legierungen. Für die verschiedenen Legierungsgruppen läßt sich jedoch der experimentell erfaßte Temperatur- und Standzeitbereich gut vergleichend darstellen, wenn man nach dem Larson-Miller-Verfahren²⁴⁾ Standzeit und Prüftemperatur als Parameter der Form $P = T^0K (c + \log t_B)$ in Abhängigkeit von der Prüfspannung aufträgt (Bild 65). Diese Darstellungsweise wird normalerweise für Extrapolationszwecke gewählt, um von kürzeren Standzeiten bei höheren Prüftemperaturen auf längere Zeiten bei niedrigeren Temperaturen zu extrapolieren. Im vorliegenden Falle soll sie in erster Linie dazu dienen, für die Legierungsgruppen, die in den Kapiteln 3.1 - 3.7 detailliert beschrieben wurden, den jeweils experimentell erfaßten Spannungsbereich der Zeitstandfestigkeit abzugrenzen.

Die werkstoffabhängige Konstante c wurde einheitlich mit 20 eingesetzt. Die verhältnismäßig breiten Spannungsbereiche für V-rein, V-3Ti-1Si und V-3Ti-15Nb-1Si ergeben sich durch die großen Unterschiede im Sauerstoffgehalt der untersuchten Schmelzen.

Die höchsten Zeitstandfestigkeitswerte werden im gesamten dargestellten Parameterbereich durch die Legierung V-3Ti-15Nb-1Si erreicht. Getragen wird diese hohe Festigkeit in erster Linie durch die beiden Legierungselemente Niob und Silizium, wenn man zunächst die zusätzlich festigkeits-

steigernde Wirkung des Sauerstoffgehaltes außer Betracht läßt. Die siliziumfreien V-Ti-Nb-Legierungen weisen etwas niedrigere Zeitstandfestigkeitswerte auf. Für das Streuband der V-Ti-Nb-Legierungen sind im Bild 65 lediglich die Legierungen mit 1 - 3 % Ti und 10 - 15 % Niob, als die besten dieser Gruppe, herangezogen worden. Sie zeigen bei einem P-Wert > 24 einen stärkeren Abfall der Zeitstandfestigkeit, d.h. im Bereich sehr langer Standzeiten bzw. höherer Temperaturen dürfte das günstigere Verhalten dem Si-Anteil zuzuordnen sein.

Dies zeigt auch der Verlauf des Streubandes für die niobfreien Legierungen V-3Ti(1 - 1,5) Si. Die fehlende matrixverfestigende Wirkung des Niob führt im unteren P-Bereich ($\hat{=} T = 650 - 800^{\circ}$) zu Werten, die denen der binären V-Ti-Legierungen entsprechen und erheblich unter denen der V-Ti-Nb-Legierungen liegen. Erst ab einem P-Wert von 25, dies entspricht Temperaturen $> 800^{\circ}$ und Zeiten $> 10^3$ Stunden, zeigt sich, daß die siliziumhaltigen V-3Ti-Legierungen das günstigere Langzeitfestigkeitsverhalten aufweisen.

Im unteren Bereich der V-3Ti-Si-Legierungen liegt auch das Band der V-3Ti-Legierungen mit 1 - 4 % Germanium.

Die Legierungen der Gruppe V-Zr-Cr (Nb) bilden ein Band mit relativ niedrigen Festigkeitswerten und einem Abfall mit steigendem P-Wert, der dem der binären V-Ti-Legierungen und V-Ti-Nb-Legierungen entspricht. Dagegen ergibt sich für die Legierungen der Gruppe V-Ti-Cr und V-Ti-Nb-Cr ein Band, das an den Bereich der V-Ti-Nb-Legierungen heranreicht und einen weniger stark ausgeprägten Abfall mit zunehmendem P-Wert zeigt. D.h., bei

Temperaturen oberhalb 700° und Zeiten $> 10^3$ Std. ergibt sich ein günstigeres Zeitstandfestigkeitsverhalten der V-Ti-Cr- und V-Ti-Nb-Cr-Legierungen gegenüber den V-Ti-Nb-Legierungen.

Die Ergebnisse an V-rein mit Sauerstoffkonzentrationen von 220 - 750 ppm ergeben erwartungsgemäß ein Band in einem wesentlich niedrigeren Spannungsbereich, allerdings ist der Festigkeitsabfall zu höheren Temperaturen und längeren Zeiten nicht so ausgeprägt.

Die Relationen der einzelnen Legierungsgruppen zueinander können sich verschieben, wenn man als Vergleich nicht die Bruchzeiten heranzieht, sondern die Zeiten bis zu einem bestimmten Dehnbetrag, was für Auslegungszwecke realistischer ist. In den Kapiteln 3.1 - 3.7 sind die Verhältnismerte für $\sigma_{1\%}/\sigma_B$ jeweils für die Legierungen angegeben und können auch aus den Wertetabellen für andere Kriechbeträge (0,2 - 2 %) gebildet werden.

Ein Vergleich der Vanadin-Legierungen mit einigen kommerziellen hochwarmfesten Werkstoffen erfolgt in Bild 66. Im Teilbild a sind Zeitstandfestigkeitsbereiche für 650° von zwei austenitischen Stählen und Ni-Basis-Legierungen verschiedenen V-Legierungsgruppen gegenübergestellt.

Der amerikanische unstabilisierte 17/12 CrNi-Stahl AISI 316, der als Hüll- und Kernstrukturmaterial im Reaktorbau Anwendung findet, liegt in bezug auf sein Langzeitfestigkeitsverhalten noch unter den V-Zr-Cr-Legierungen. Die Werte dieser Gruppe werden lediglich von dem stabilisierten 15/15 CrNi-Stahl 1.4970 erreicht, der in dem angegebenen Vorbehandlungszustand als

Hüllmaterial für die ersten Brennelemente des ersten DeBeNe-Schnell-Brüters SNR 300 verwendet wird ²⁵⁾. Höhere Zeitstandfestigkeitswerte bei den kommerziellen Legierungen werden von den Ni-Basis-Legierungen erreicht, die für die Co-freien Legierungen im Teilbild a durch die matrixgehärtete Legierung Inconel 625⁺ und die ausscheidungshärtende Legierung Inconel 718⁺ repräsentiert werden. Die mit den Ni-Basis-Legierungen erreichbaren Langzeitfestigkeitswerte werden von den V-Basis-Legierungen der Gruppen V-Ti-Cr, V-Ti-Nb und V-Ti-Nb-Cr erreicht und von V-3Ti-15Nb-1Si erheblich übertroffen.

Für Temperaturen um 850° stehen im Turbinen- und Triebwerksbau nur noch Ni-Basis-Legierungen mit und ohne Kobalt zur Verfügung. Aus dem Teilbild b geht hervor, daß die Langzeitfestigkeit der Co-freien Ni-Basis-Legierungen durch die Gruppen V-3Ti-1Si und V-3Ti-1Ge erreicht werden. Die Werte der Co-haltigen Ni-Basis-Legierungen können durch die Legierung V-3Ti-15Nb-1Si mit erhöhtem O₂-Gehalt erreicht werden.

Ein Vergleich mit den Ergebnissen der amerikanischen V-Legierungsentwicklung ⁷⁻⁹⁾ erfolgt in Bild 67 a-c. Aus einer größeren Anzahl von Versuchsschmelzen wurde ein Teil für Vergleichszwecke herangezogen, von denen Zeitstandfestigkeitswerte publiziert worden waren. Einschränkend muß bemerkt werden, daß die Versuchsschmelzen in der Regel im Rahmen von "Screening-Tests" nur bis zu Versuchszeiten von 300 - 400 Stunden untersucht wurden. Die amerikanische Legierungsentwicklung führte zu halbkommerziellen Legierungen mit der Bezeichnung Vanstar 7 - 9, von denen 1 % Zeit-Dehngrenzenkurven für 700° und 800° bis zu 10⁴ Stunden Standzeit mitgeteilt werden (Bild 67 b+c).

⁺ Handelsnamen der Fa. Huntington

Die Standzeitwerte der Schmelzen HSV 16, 31, 35 (Teilbild a) entsprechen vergleichbaren V-Zr-Cr-Legierungen unsererseits. Die 1 % Zeit-Dehngrenzen-Kurve für Vanstar 7 bei 700° (Teilbild b) entspricht ungefähr der von V-3Zr-15Nb und liegt wesentlich niedriger als die unserer V-Ti-Cr-Legierungen, wie als Beispiel die Kurve für V-3Ti-13Cr zeigt. Auch die wesentlich kriechfestere Legierung Vanstar 9 (V-Fe-Nb-Zr) erreicht nicht die Werte unserer V-Ti-Cr-Legierungen. Die Werte der übrigen angegebenen Schmelzen (HSV 24-46), die bei Spannungen zwischen 20 und 33 kp/mm^2 in Einzelversuchen getestet wurden, lassen keinen Schluß auf das Langzeitverhalten bzw. den Verlauf der Zeitstandfestigkeitskurve zu.

Eine Legierungsauswahl in bezug auf die Zeitstandfestigkeit aufgrund von "Screening-Tests", die Zugfestigkeitswerte und nur Standzeiten relativ kurzer Dauer umfassen, ist problematisch, wenn man sich das gegenläufige Verhalten von Zugfestigkeit und Langzeitfestigkeit bei den Vanadin-Legierungen vergegenwärtigt. Am Beispiel der V-Ti- und V-Ti-Nb-Legierungen im Bild 68 sei dies dargestellt. Die Zugfestigkeit σ_B steigt mit zunehmendem Ti-Gehalt von rd. 20 kp/mm^2 von V-rein auf $57 - 60 \text{ kp/mm}^2$ bei V-20Ti an und bei V-Ti-(10 - 20) Nb von 67 kp/mm^2 bei 3 % Ti auf knapp 70 kp/mm^2 bei 20 % Titan. Die maximale Zeitstandfestigkeit $\sigma_B/1000 \text{ h}$ bzw. $\sigma_B/10.000 \text{ h}$ wird dagegen von Legierungen mit 1 - 3 % Ti bzw. 1 % Ti erreicht und fällt mit steigendem Ti-Gehalt ab. Deutlich geht das auch aus 16) und Bild 23 hervor, wo gezeigt wird, daß die Zeitstandfestigkeitskurven der Schmelzen mit höherem Ti-Gehalt einen stärkeren Abfall der Zeitstandfestigkeit mit zunehmender Standzeit aufweisen als die Legierungen mit niedrigem Ti-Gehalt, sowie aus der zusammenfassenden Darstellung in Bild 2a-c für die V-Ti-Nb-Legierungen.

Es ist also nicht möglich, von der Kurzzeitfestigkeit auf die relative Höhe der Langzeitfestigkeit zu schließen.

In bezug auf das Kriechverhalten ergibt sich bei einem Vergleich der verschiedenen Legierungsgruppen in etwa das gleiche Bild in der Rangfolge wie bei der Zeitstandfestigkeit. Als Beispiel ist im Bild 69 für die meisten der untersuchten Legierungen die Spannung aufgetragen, die zu einer sekundären Kriechgeschwindigkeit von $\dot{\epsilon}_{\text{abs}} = 1 \cdot 10^{-5}/\text{h}$ bzw. $1 \cdot 10^{-6}/\text{h}$ führt. Diese Spannung entspricht je nach Legierung einer Standzeit von 10^3 bis 10^5 Stunden.

Bei 650° und 700° weisen die V-Ti-Cr und V-Ti-Nb-Cr-Legierungen die höheren Spannungen auf gegenüber den Gruppen V-Ti, V-Ti-Nb und V-Zr-Cr. Bei 800 und 850° dominieren die Si-haltigen und Ge-haltigen Legierungen.

In bezug auf die Duktilität kann festgestellt werden, daß alle untersuchten V-Legierungen als sehr duktil anzusprechen sind, wie die im einzelnen angegebenen Werte für Bruchdehnung und -einschnürung zeigen, sofern nicht durch eine Sauerstoff/Stickstoff-Aufnahme eine Versprödung auftritt.

Das Zeitstandfestigkeits- und Kriechverhalten kann allerdings nur ein erstes Auswahlkriterium sein für die Anwendung in der Reaktortechnik. Ein wesentlicher, standzeitbestimmender Faktor ist die Wandstärkenschwächung durch Kühlmittelkorrosion und Brennstoffreaktion. Versuchsergebnisse Karlsruher Arbeiten im Rahmen der V-Legierungsentwicklung zu diesem Komplex sind in den Arbeiten 3, 14, 19, 22, 26 - 31, 41, 43) publiziert worden.

Von entscheidender Bedeutung ist das Bestrahlungsverhalten. Im Vergleich zu den Nickel-Legierungen, austenitischen und ferritischen Stählen zeigten die V-Legierungen bis $\sim 750^{\circ}$ z.B. keine Anzeichen einer Versprödung durch Neutronenbestrahlung, wie in einer Darstellung von H. Böhm⁶⁾ und weiteren Arbeiten gezeigt wurde^{13,14,19,32,33)}, die das Verhalten unter bzw. nach Neutronenbestrahlung beschreiben. (s.a. Anhang S. 139-195).

Zum Ausscheidungsverhalten, Wirkungsmechanismen und Eigenschaftsänderungen durch verschiedene Elemente sei auf 23, 34 - 37) und bezüglich der Verwendung als Strukturmaterial bei Fusions-Reaktoren auf 38, 44) verwiesen.

An dieser Stelle sei besonders Fr. Schlenker gedankt, die vom Beginn der V-Legierungsentwicklung an im IMF die Metallografie der Vanadin-Legierungen etabliert und die umfangreichen metallografischen Arbeiten durchgeführt hat, sowie Frau Hofmann für die letzten ergänzenden Untersuchungen. Frau Dr. Schneider von der chemischen Analytik sei für die lfd. zahlreichen Analysen der interstitiellen Begleitelemente und der Legierungselemente gedankt, durch deren genaue Bestimmung und Kenntnis in verschiedenen Fällen erst eine sinnvolle Zuordnung der Versuchsergebnisse möglich war. Den Herren Seith, Dindorf und Weis danke ich für die zuverlässige Betreuung und Durchführung der Versuche, die im Falle der V-Legierungen über das Maß der Routineversuche hinausgingen. Last, but not least, sei an dieser Stelle H. Prof. Böhm gedankt, der während seiner Tätigkeit als Institutsleiter die Vanadin-Legierungsentwicklung in entscheidendem Maße geprägt hat.

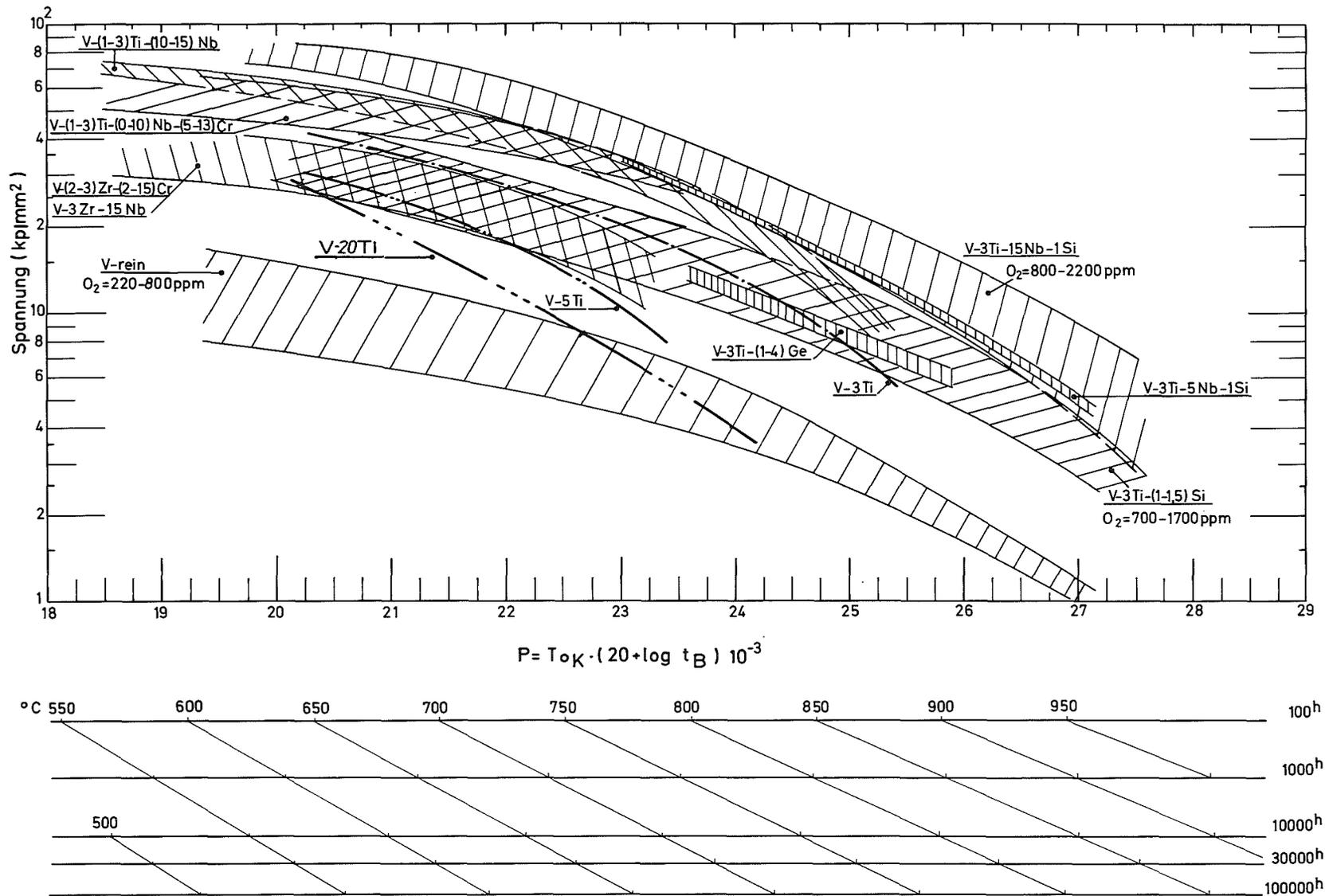


Bild 65: Zeitstandfestigkeitsbereiche verschiedener Vanadin-Basis-Legierungsgruppen u. von Rein-Vanadium (Larson-Miller-Parameter)

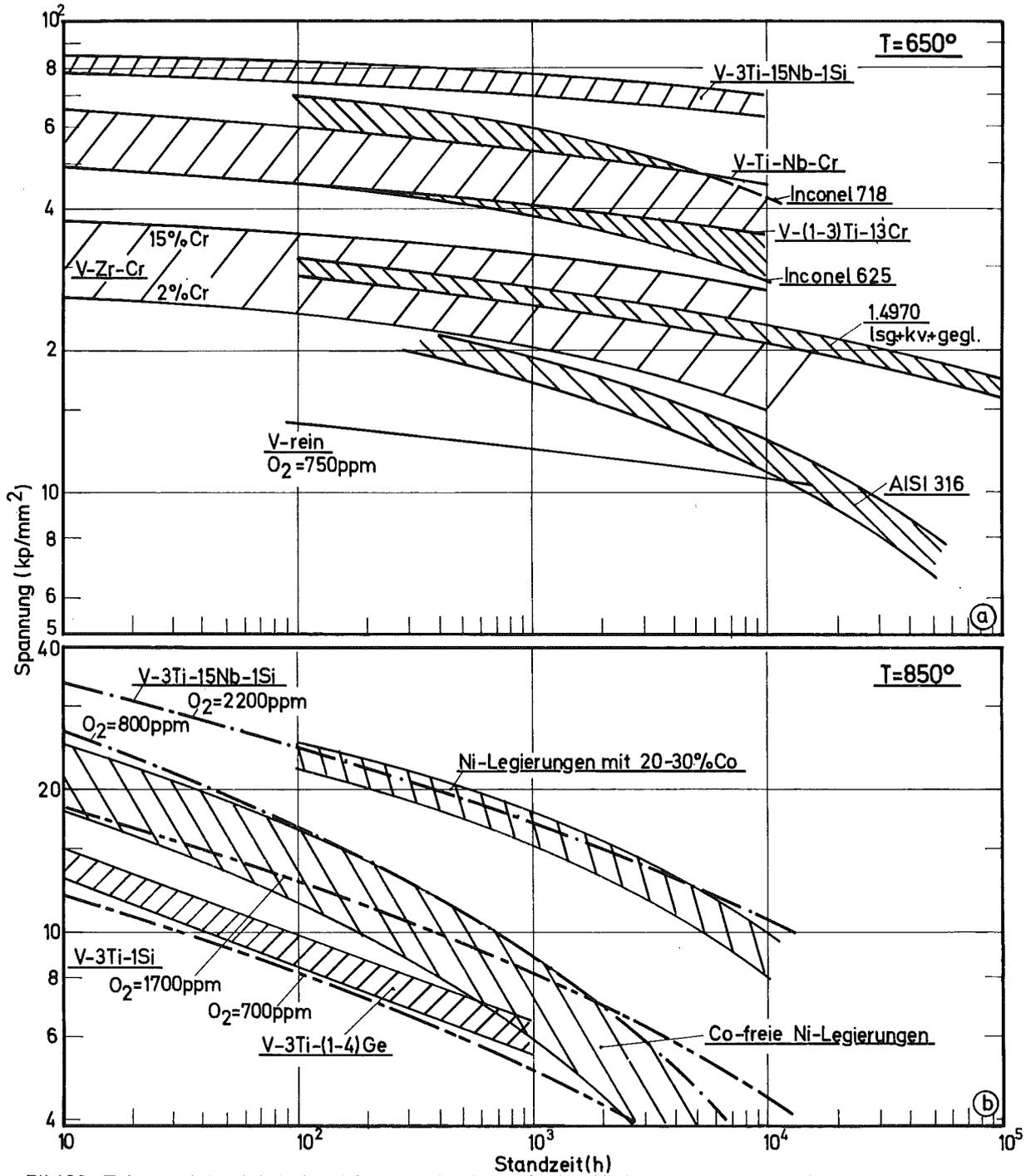


Bild66: Zeitstandsfestigkeitsbereiche verschiedener Stähle, Ni-Legierungen und V-Legierungen

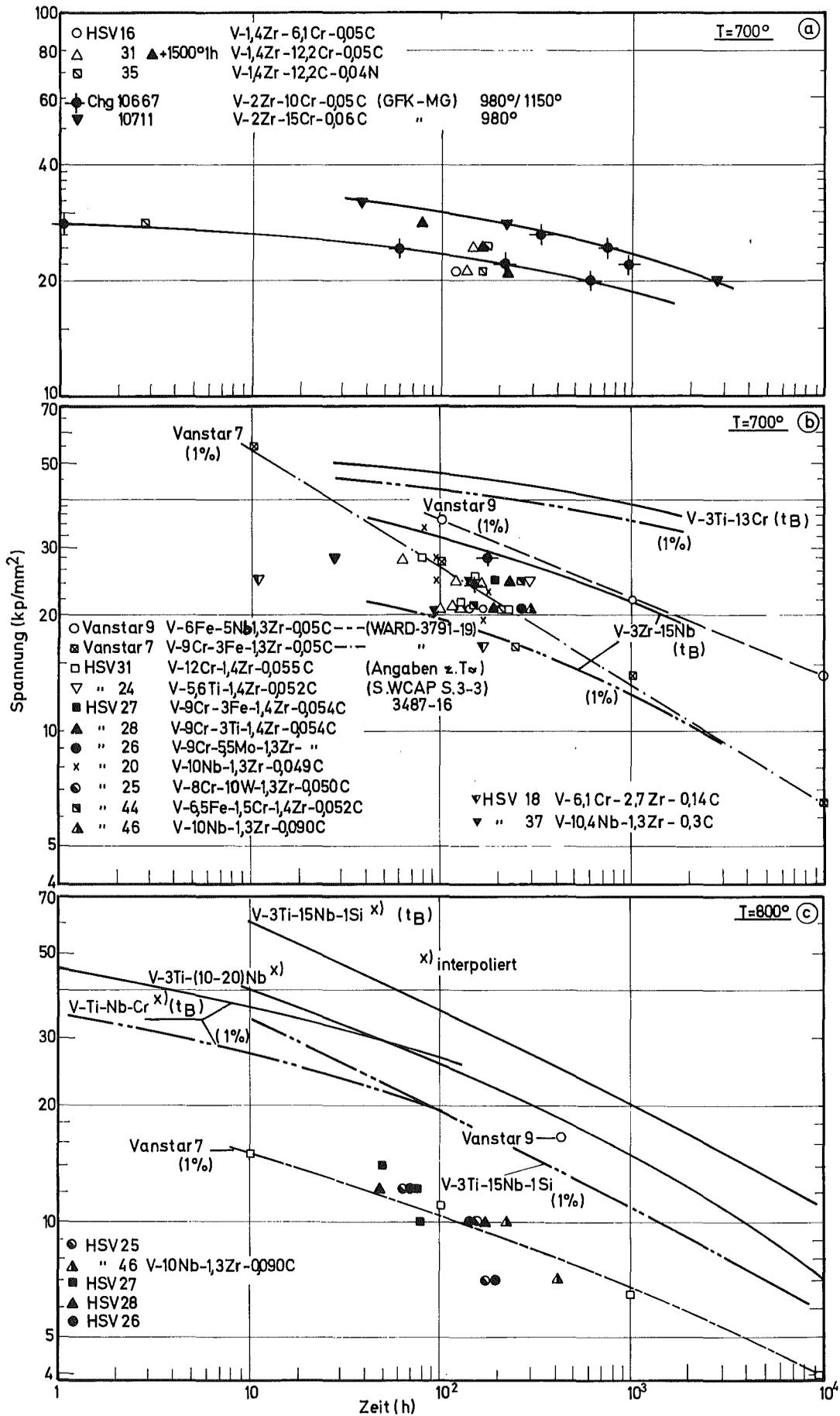


Bild 67: Zeitstandfestigkeitskurven, Versuchszeiten u. 1% Zeit-Dehngrenzenkurven

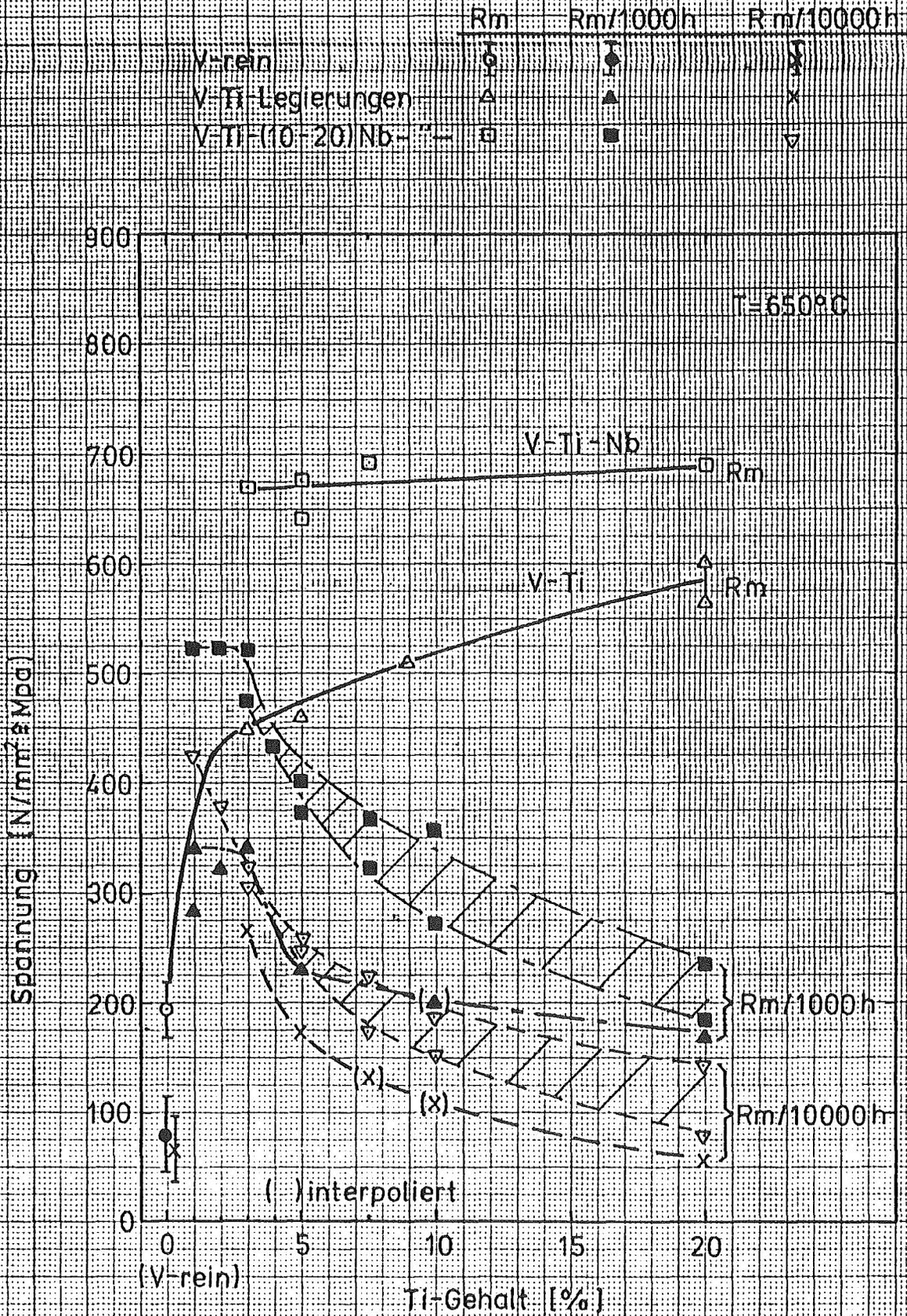


Bild 68: Tendenz der Zugfestigkeit und der Zeitstandfestigkeit von V-rein, V-Ti- und V-Ti-Nb-Legierungen in Abhängigkeit vom Ti-Gehalt.

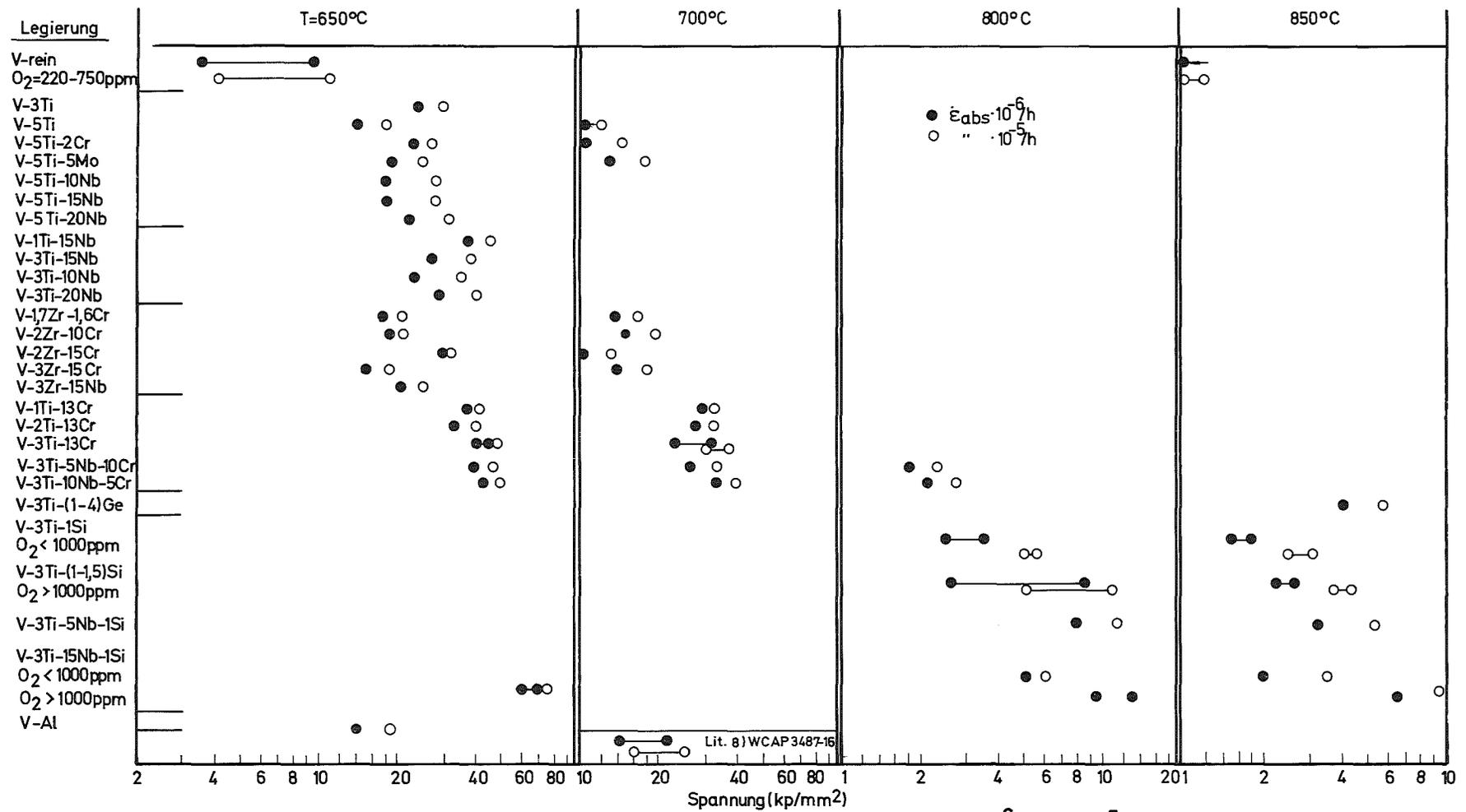


Bild69: Versuchsspannungen, die zu einer sekundären Kriechgeschwindigkeit von $\dot{\epsilon}_{abs} 1 \cdot 10^{-6}$ bzw. $1 \cdot 10^{-5}$ führen, für V-rein und verschiedene Vanadin-Basis-Legierungen

5. Literatur

- [1] W. Rostocker J. Wiley & Sons Inc. 1957 S. 83 - 87
"The Metallurgie of Vanadium".
- [2] R. Kieffer, H. Braun Springer Verlag, Wien 1963
"Vanadin, Niob, Tantal".
- [3] H. Böhm, H.U. Borgstedt, M. Rühle, P. Wincierz
"Entwicklung hochwarmfester und korrosionsbeständiger
Legierungen auf Vanadinbasis für die Kerntechnik".
Proc. 6. Plansee-Seminar 1968 S. 256 - 275.
- [4] K. Kummerer et. al. KFK 700 Dez. 1967
"Die Entwicklung von Brennelementen schneller Brutreaktoren".
Beitrag III, X.
- [5] H. Böhm KFK 985 Juli 1969
"Hüllwerkstoffe für Schnelle Brutreaktoren"
Beitrag: III, V, VIII, XXI.
- [6] H. Böhm Atomkernenergie 1970 Bd. 15 S. 14 - 17
"Hüllwerkstoffe für Brennelemente schneller Reaktoren".
- [7] W.C. Kramer, W.R. Burt, F.J. Karasek, J.E. Flim, R.M. Mayfield
Argonne National Laboratory Reports ANL 7206 Aug. 1966.
"Vanadium alloy screening studies and fabrication of V-Ti-Cr-
tubing for nuclear fuel cladding".
- [8] W. Pollack et al. WCAP 3487-16 Final Report Juni 1967
"Development of high strength vanadium alloys".
- [9] G.A. Whitlow et al. WARD 3791-47 Final Report Nov. 1970
"Vanadium alloy cladding development" Nov. 1970.

- [10] E.A. Loria J. of Nuclear Mat. 61 (1976) Seite 158 - 168
"Some aspects of Vanadium metallurgy in reference to nuclear reactor applications".
- [11] M. Dalle-Donne, E. Eisemann, F. Thümmeler, K. Wirtz Kern-technik 11 (1969) Nr. 2 S. 99 - 164
"Hochtemperatur-Gaskühlung für Schnelle Brüter".
- [12] K. Ehrlich, M. Schirra KFK-Ber. 1375 S.A. III 16 - 32 Hüll-materialauswahl (1971)
"Gasbrüter-Memorandum: Ergebnisse einer Untersuchung über die Realisierbarkeit und Wirtschaftlichkeit eines gasgekühlten Schnellen Brütters".
- [13] K. Ehrlich, D. Kaletta Proc. of Int. Conf. at Gatlinburg/Tennessee Okt. 75
"The influence of implanted Helium on swelling behaviour and mechanical properties of Vanadium and V-alloys". II-289-II 306.
- [14] H.U. Borgstedt, K. Ehrlich, D. Kaletta Proc. Reaktortagung 1976 Düsseldorf S. 853 - 856
"Bestrahlungs- und Korrosionseffekte in Vanadium und Vanadium-Basislegierungen".
- [15] H. Böhm, M. Schirra Journal of Less Common Metals 12 (1967) S. 280-293, KFK-Bericht 581 April 1967
"Untersuchungen über das Zeitstand- und Kriechverhalten binärer und ternärer Vanadin-Legierungen".
ORNL-tr-1790 (1967)
"Investigation of the creep- and stress-rupture behaviour of binary and ternary Vanadium-alloys".
- [16] H. Böhm, M. Schirra Zeitschr. f. Metallkunde 59 (1968) Heft 9 S. 715 - 723 KFK-Bericht 774 Juni 1968
"Zeitstand- und Kriechverhalten von Vanadin-Titan und Vanadin-Titan-Niob-Legierungen"

- [17] H. Böhm, M. Schirra Zeitschr. f. Metallkunde 60 (1969)
Heft 11 S. 879 - 885
"Einfluß der Kaltverformung und Wärmebehandlung auf das Zeit-
stand- und Kriechverhalten von Vanadium-Legierungen".
- [18] M. Boček Zeitschr. f. Metallkunde 65 (1974) Heft 5 S. 388 - 395
"Effect of cold-work on the stress components of Copper,
V-20Ti-10Nb and austenitic steel type 1616 at elevated tempera-
tures".
- [19] H. Böhm, H.U. Borgstedt, K. Ehrlich, M. Schirra Proc. Reaktor-
tagung 1970 Berlin S. 454 - 457
"Vanadiumlegierungen als Hüllwerkstoff für die Brennelemente schnel-
ler Brutreaktoren".
- [20] H. Scholz, M. Schirra KFK-Bericht 1193 Mai 1970
"Zeitstand- und Kriechverhalten von Vanadin-Titan- und Vanadin-Titan-
Niob-Legierungen mit Zusätzen von Silizium und Germanium".
- [21] F.C. Monkman, N.J. Grant Proc. ASTM 56 (1956) S. 593 - 620
"An empirical relationship between rupture life and minimum creep-
rate in creep-rupture-tests".
- [22] H.U. Borgstedt Corrosion Science 1971-11 S. 89 - 103
"Die Reaktionen von V-Zr-Cr- und V-Ti-Cr-Legierungen in flüssi-
gem Natrium mit geringen Sauerstoffaktivitäten".
- [23] K.H. Kramer Journal of the Less Common Metals 21. (1970)
S. 365 - 382
"Ausscheidungs Vorgänge in Rein-Vanadin und Vanadin-Titan-Legierun-
gen".
- [24] F.R. Larson, J. Miller Trans. ASME 74 (1952) S. 765.
"A Time-Temperature Relationship for Rupture and Creep Stresses".
- [25] H. Böhm, W. Dienst, K. Kummerer KFK 1999 (1974)
"Arbeiten zur Brennelement-Entwicklung für den Schnellen Brutreaktor
SNR 300".

- [26] H.U. Borgstedt, G. Frees
"The oxidation of vanadium-base alloys by liquid sodium containing dissolved oxides in temperatures from 500 to 600°C."
Corrosion (NACE) 24 (1968) 209 - 213.
- [27] H. Böhm, H.U. Borgstedt
"Development of high-strength vanadium-base alloys with improved corrosion resistance in cold-trapped liquid sodium."
Proc. Intern. Conf. on Sodium Technology and Large Fast Reactor Design, Argonne, 1968 (ANL - 7520, Part I) p. 177 - 181.
- [28] H.U. Borgstedt, G. Frees
"Innere Oxidation als Korrosionserscheinung durch flüssiges Natrium mit sehr geringen Oxidgehalten." Bericht KFK 879 (EUR 4159d) 1968.
- [29] H.U. Borgstedt, W. Schneider
"Röntgenbeugungsuntersuchungen an inneren Oxidationsschichten in natriumkorrodierten Vanadin-Titan-Legierungen."
J. Nucl. Mat. 37 (1970) 114 - 117.
- [30] H.U. Borgstedt
"Zur Beständigkeit des Vanadiums und der Legierung V-3Ti-15Nb in flüssigem Lithium bei 700°C."
Journal of Nuclear Materials 51 (1974) 221 - 226.
- [31] P. Hofmann, O. Götzmann KFK 1718 - 1973
"Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von Vanadin-Legierungen mit simulierten Spaltprodukten in Gegenwart von UO₂ und UC".
- [32] H. Böhm, W. Dienst, H. Hauck, H.J. Laue KFK 795 - 1968
"Irradiation Effects on the Mechanical Properties of Vanadium-Base-Alloys".
ASTM-Spec. Techn. Publ. No. 426 (1967) S. 95 - 106.
- [33] K. Ehrlich, H. Böhm Proc. IAEA Wien 1969, Vol. II, S. 349 - 355.
"Radiation Damage in Reactor Materials".

- [34] D. Heesen, K.H. Matucha, G. Rudolph
"Identifizierung von Ausscheidungen in V-Ti-Nb-Legierungen mit Elektronenmikroskopie, Mikrosondenuntersuchungen und Röntgenfeinstrukturanalyse".
Prakt. Metallographie (1970) S. 225 - 234.
- [35] H. Böhm Sec. Int. Conf. Pacific Grove, Calif. 1970
"Strengthening Mechanism in Vanadium-Titanium Alloys".
- [36] G. Hörz Metall 23 (1969) S. 554 - 559, Metall 30 (1976) S. 728 - 731
"Eigenschaftsänderungen von Metallen der VA-Gruppe durch gelösten Wasserstoff-Stickstoff-Sauerstoff und Kohlenstoff". (Vanadium-Systeme).
- [37] S. Morozumi, S. Goto, T. Yoshida Scripta Metallurgica 1976 (Vo. 10) S. 537 - 538
"Thermomigration of Interstitial Elements in Vanadium".
- [38] K. Ehrlich Proc. Reaktortagung März 1977 Mannheim, D-180
"Struktur- und Wandmaterialien für Fusionsreaktoren".
- [39] H. Böhm, M. Rühle, M. Schirra, P. Wincierz
Patent-Nr. 1 758 397.024 vom 14.11.1972
"Verwendung einer Vanadiumlegierung hoher Zeitstandfestigkeit als Kernreaktorwerkstoff".
- [40] M. Rühle Metall-Heft 2 - 1979 S. 140 - 147
"Vanadinlegierungen für die Kerntechnik - Teil I
Einführung - Herstellung von Halbzeugen".
- [41] H.U. Borgstedt Metall-Heft 3 - 1979 S. 264 - 266
"Vanadinlegierungen für die Kerntechnik - Teil II
Korrosionsbeständigkeit von Vanadinlegierungen in flüssigen Alkalimetallen".
- [42] M. Schirra Metall-Heft 5 - 1979 S. 455 - 465
"Vanadinlegierungen für die Kerntechnik - Teil III
Zeitstandsfestigkeits- und Kriechverhalten von Vanadin-Basis-Legierungen".
- [43] J. Kanys KfK 4006 Januar 1986
"Untersuchungen zur Korrosion des Vanadiums und der Legierung Y-3Ti-1Si
in strömendem Lithium".
- [44] Fusion Reactor Materials
Proceedings of the Third Intern. Conf. on Fusion Reactor Materials
ICFRM-3, Karlsruhe 4. - 8.10.1987
Elsevier Science Publishers B.V. North Holland 1988, Part A + B

6. ANHANG

VANADIUM UND SEINE LEGIERUNGEN ALS POTENTIELLE STRUKTURWERKSTOFFE IN FUSIONSREAKTOREN.

D. KALETTA

INHALT

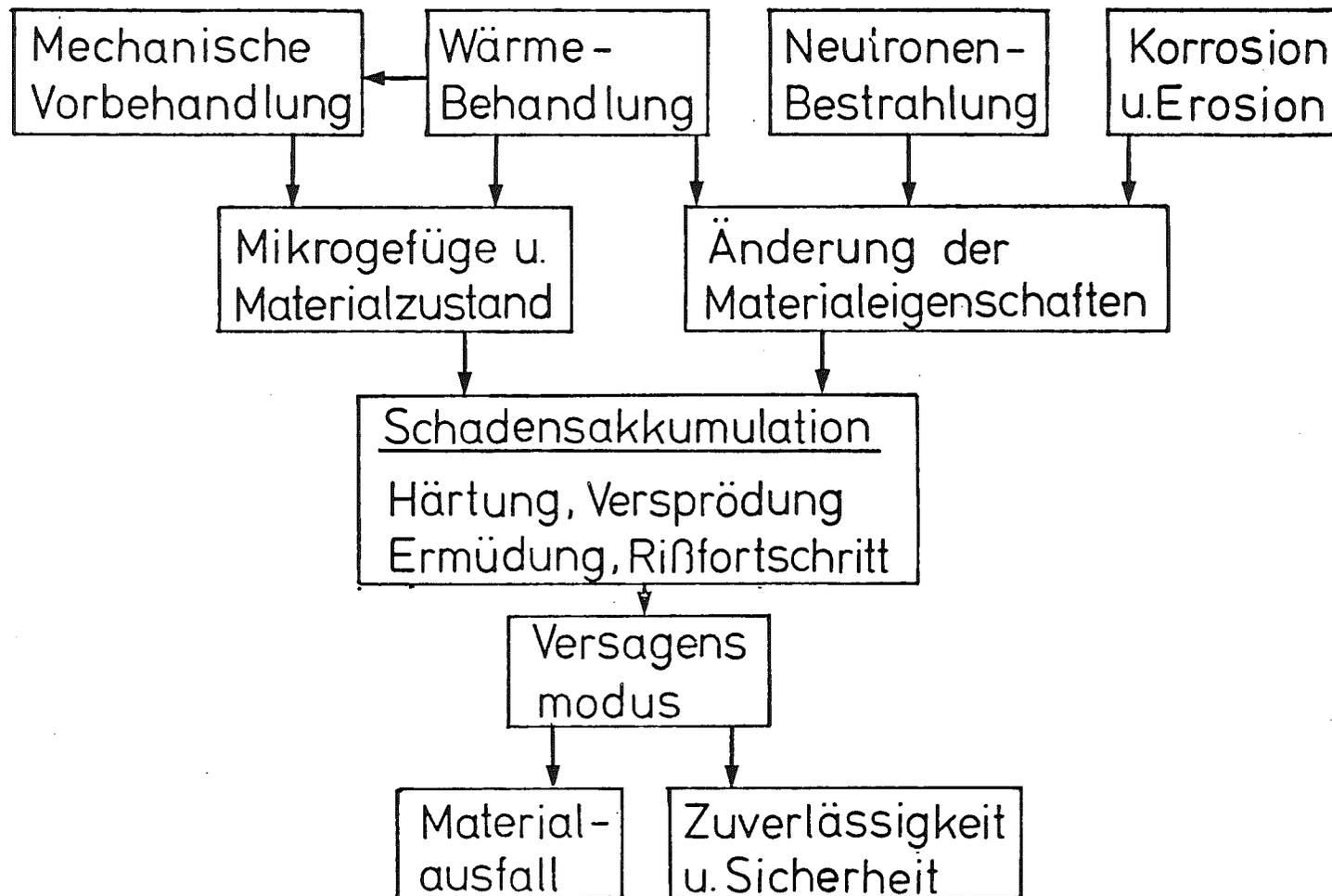
	SEITE
1. EINLEITUNG	141
2. ALLGEMEINE CHARAKTERISTIKA HOCHWARMFESTER WERKSTOFFE, HIER: VANADIUM	146
2.1 DAS V-O-SYSTEM	147
DAS V-N-SYSTEM	148
DAS V-C-SYSTEM	149
DAS V-H-SYSTEM	150
DAS V-TI-O-SYSTEM	152
2.2 ERGEBNISSE AUS DEM ENTWICKLUNGSPROGRAMM DES IMF ZU UNBESTRAHLTEN V-BASISLEGIERUNGEN	153
3. BISHER UNTERSUCHTE BEREICHE ÜBER DEN EINFLUSS DER BESTRAHLUNG AUF V UND SEINE LEGIERUNGEN	154
3.1 STRAHLUNGSINDUZIERTER ANLASSHÄRTUNG (RAH)	155
3.2 PORENSCHWELLEN, AUSSCHIEDUNG UND ANDERE MIKROSTRUKTURELLE UNTERSUCHUNGEN	158
3.3 CHARAKTERISIERUNG DES MECHANISCHEN VERHALTENS	163
3.3.1 EINFLUSS VON SPALTNEUTRONEN AUF DIE MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN VON V UND SEINEN LEGIERUNGEN	
3.3.2 EINFLUSS VON HELIUM AUF DIE MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN VON V UND SEINEN LEGIERUNGEN	
3.3.3 NIEDERDOSISBESTRAHLUNGEN MIT 14-MEV-NEUTRONEN AN REINST-VANADIUM	
3.4 SIMULATIONSBESTRAHLUNGEN MIT IONEN	170
3.4.1 SCHWERIONENBESTRAHLUNGEN	
3.4.2 HELIUM - IONENBESTRAHLUNGEN	
4. ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNG	190
5. LITERATUR (ÜBERSICHTSARTIKEL)	195

1. EINLEITUNG

Materialanforderungen fuer den Einsatz von Werkstoffen fuer die Erste Wand im Fusionsreaktor:

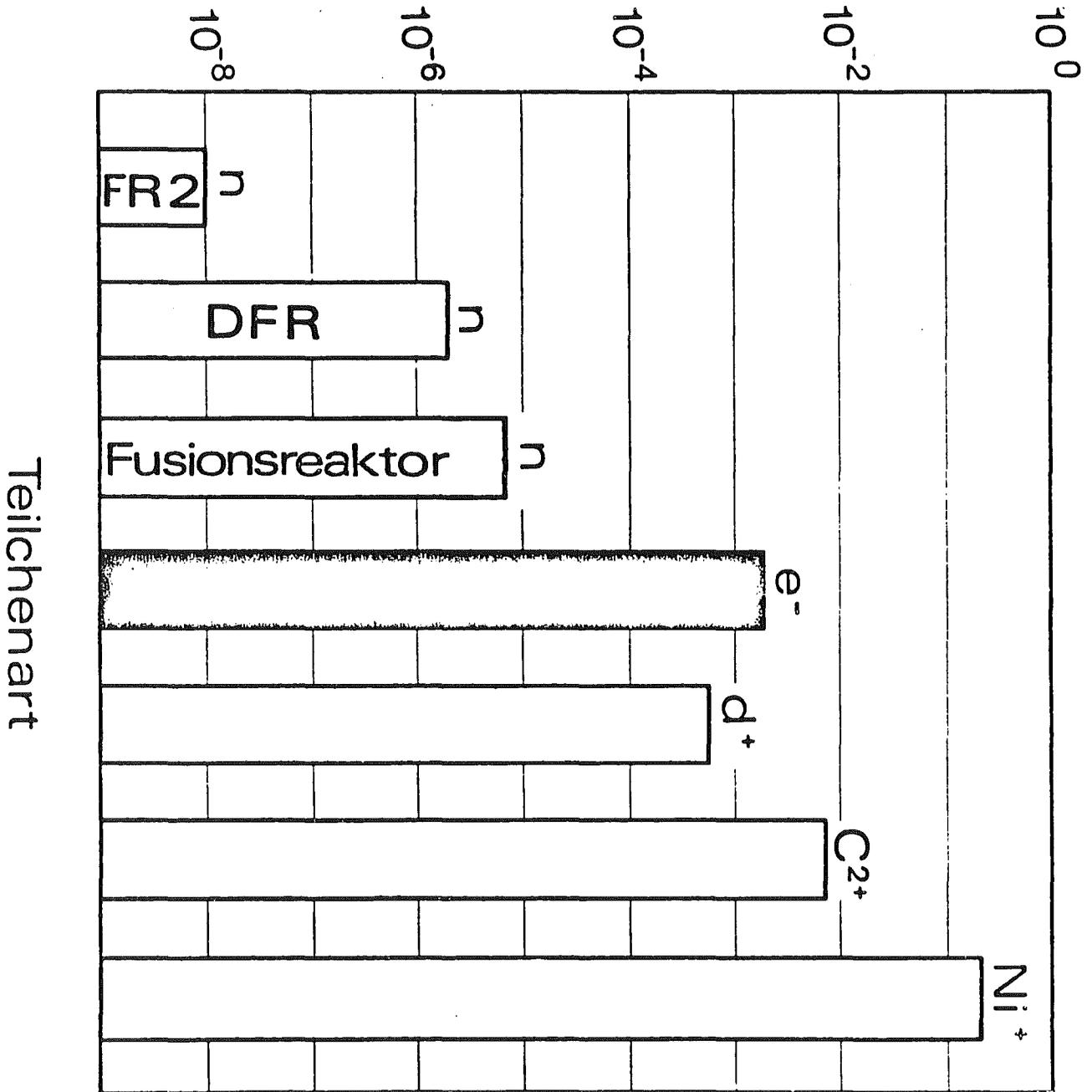
1. Physikalische und thermische Eigenschaften
2. Verhalten unter Bestrahlung
3. Mechanische Eigenschaften
4. Vertraeglichkeit mit dem Kuehlmedium
5. Herstellbarkeit und Schweissbarkeit
6. Wechselwirkung mit Tritium
7. Neutronik
8. Herstellungskosten einschliesslich der Ressourcen

Die Punkte 1–4 bestimmen die Lebensdauer einer Ersten Wand, die zusammen mit den Punkten 5–8 ueber die Wirtschaftlichkeit des Systems entscheidet.



“Lebensgeschichte” eines Werkstoffs im Fusionsreaktor

Defekterzeugungsrate K [s⁻¹]



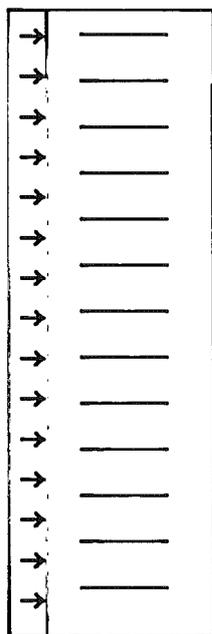
Plasma

Erste Wand

Strahlenschaden

→
Neutronen
E < 14 MeV

→
Geladene
Teilchen
d, t, He
E = 23 keV
He
E = 3,5 MeV



Oberflaechen-Effekte

Sputtering
Blistering

Volumen-Effekte

Schwellen
In-Pile-Kriechen
Versproedung
(Matrixhaertung)
Transmutationen
(He-Versproedung)

Schematische Darstellung der Strahlenschadigung
in der Ersten Wand

Im einzelnen laesst sich die Lebensdauer einer Ersten Wand durch die folgenden Schritte naeher bestimmen:

1. Werkstoffanalyse

- *Thermische Ausdehnung und Schwellen
- *Thermisches und Bestrahlungskriechen
- *Streckgrenze und Bruchzaehigkeit
- *Risswachstum infolge Kriechen und Ermuedung

2. Bruchanalyse

- *Risswachstum auf der Plasma- wie Kuehlmittelseite
- *Wandabtragung durch Erosion und Korrosion
- *Versagenskriterien: Plastische Verformung oder Leckage

3. Strukturanalyse

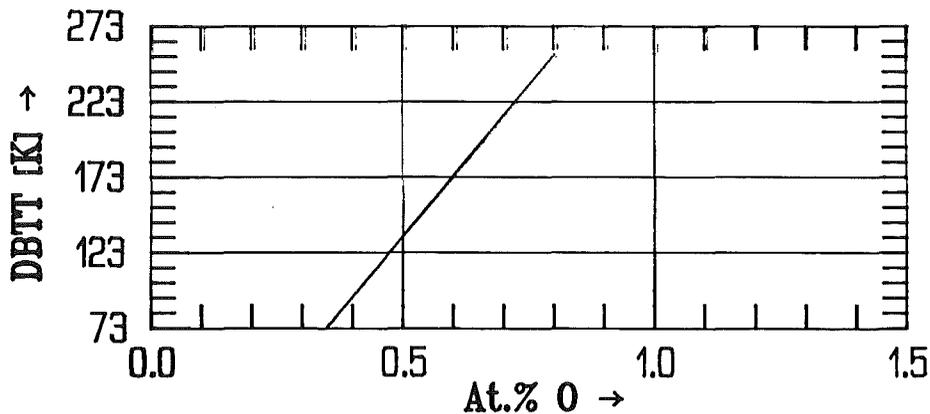
- *Detaillierte Spannungsanalyse durch die gesamte Wanddicke

2. Einige allgemeine Charakteristika hochwarmfester metallischer Werkstoffe (hier: V)

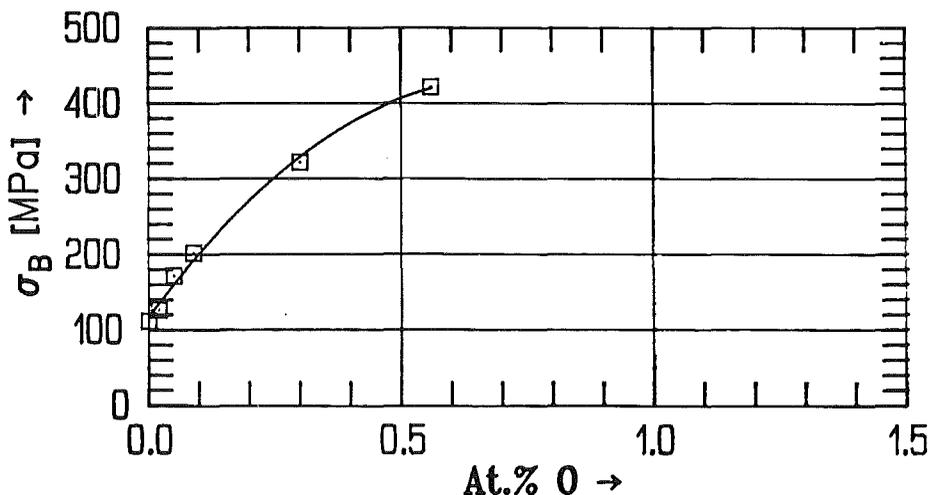
- *Hohe Schmelztemperatur T_m
- *Hohe Rekristallisationstemperatur ($0,5T_m$)
- *Kubisch raumzentrierte Struktur
- *Duktil spröde Übergang
- *Hohe Löslichkeit von interstitiellen Fremdatomen (O,N,C,H)
- *Mischkristallhärtung durch Zulegierung von
Cr,Mo,W (Gruppe VI)
Nb,Ta (Gruppe V)
Fe,Ni
Al,Si
Zr,Hf (reaktive Zusätze) und Ti
- *Ausscheidungshärtung durch die Bildung von Karbiden und Nitriden des Ti und Zr

Das System Vanadium – Sauerstoff

- * Diffusionsvermoegen (273<T<2098 K)
 $D \text{ [m}^2\text{/s]} = (2,46 \pm 0,31) \times 10^{-6} \exp\{- (1,28 \pm 0,01) / kT\}$
- * Lineare Zunahme des Gitterparameters von $a=0,30255 \text{ nm}$
 $4,8 \times 10^{-4} \text{ nm/At.\%O}$ bei R.T. bis 4 At.%O (1 At.%O=0,32 Gew.%O)
- * Ausscheidung von VO (B1-Struktur) bereits ab O₂-Gehalten
von 0,06 At.%
- * Temperatur des duktil-sproed Uebergangs von rekr. Vanadium
in Abhaengigkeit von der O-Konzentration



- * Zugfestigkeit von rekr. Vanadium bei R.T. in Abhaengigkeit
von der O-Konzentration

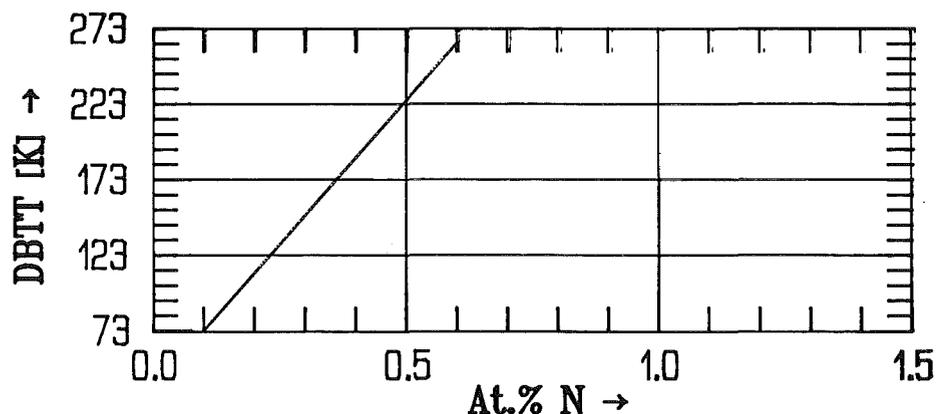


Das System Vanadium – Stickstoff

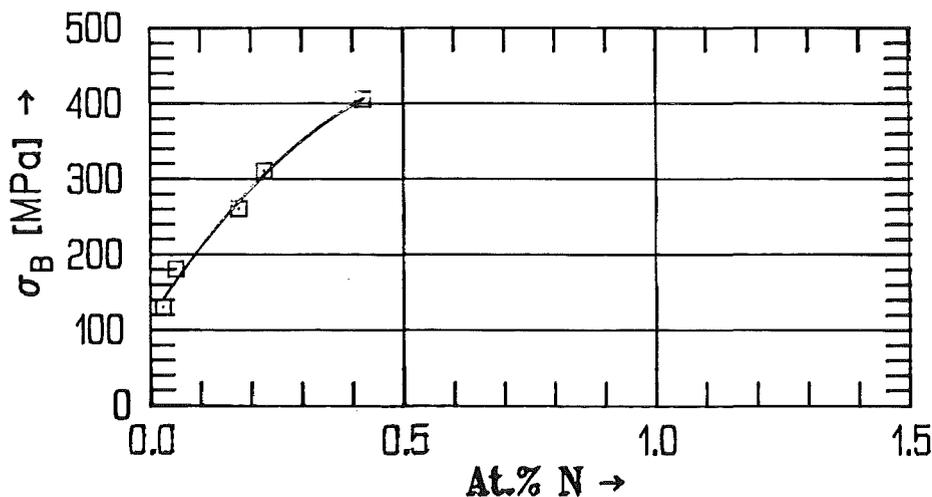
- * Diffusionsvermoegen (273 < T < 1873 K)

$$D \text{ [m}^2\text{/s]} = (4,17 \pm 0,34) \times 10^{-6} \exp\{- (1,54 \pm 0,01) / kT\}$$

- * Lineare Zunahme des Gitterparameters von $a = 0,30255 \text{ nm}$ $4,8 \times 10^{-4} \text{ nm/At.\%N}$ bei R.T. bis 5 At.%N (1 At.%N = 0,28 Gew.%N)
- * Ausscheidung von VN (B1-Struktur) bereits ab N₂-Gehalten von 0,66 At.%
- * Temperatur des duktil-sproed Uebergangs von rekr. Vanadium in Abhaengigkeit von der N-Konzentration:

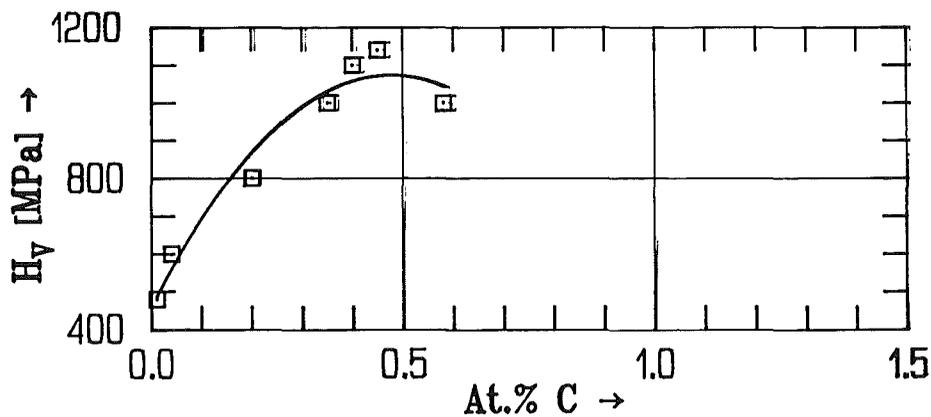


- * Zugfestigkeit von rekr. Vanadium bei R.T. in Abhaengigkeit von der N-Konzentration

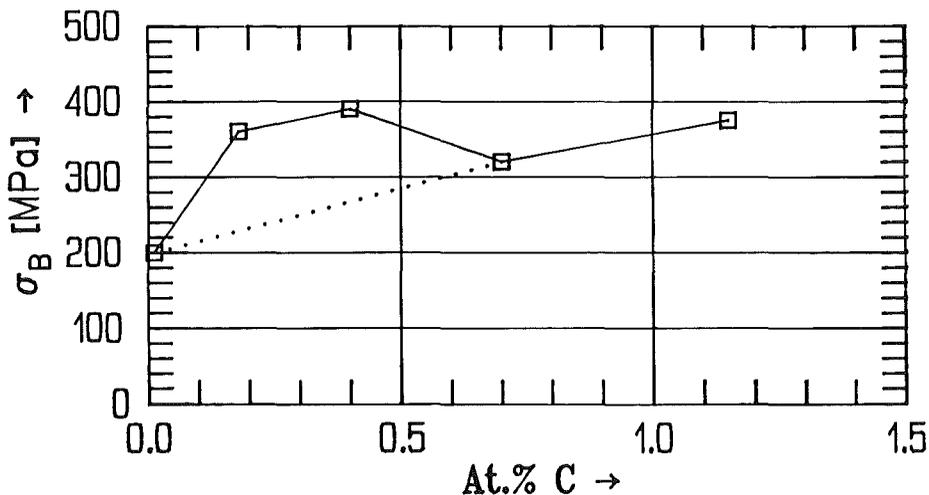


Das System Vanadium – Kohlenstoff

- * Diffusionsvermoegen (273<T<1873 K)
 $D \text{ [m}^2\text{/s]} = (0,88 \pm 0,18) \times 10^{-6} \exp\{- (1,26 \pm 0,01) / kT\}$
- * Lineare Zunahme des Gitterparameters von $a=0,30255 \text{ nm}$
 $2,8 \times 10^{-3} \text{ nm/At.\%C}$ bei R.T. bis 0,2 At.%C (1 At.%C=0,23 Gew.%C)
- * Ausscheidung von VC (B1-Struktur) bereits ab einem C-Gehalt von 0,18 At.%
- * Aenderung der Vickers-Haerte bei R.T. von rekr. Vanadium in Abhaengigkeit von der C-Konzentration



- * Zugfestigkeit von rekr. Vanadium bei R.T. in Abhaengigkeit von der C-Konzentration



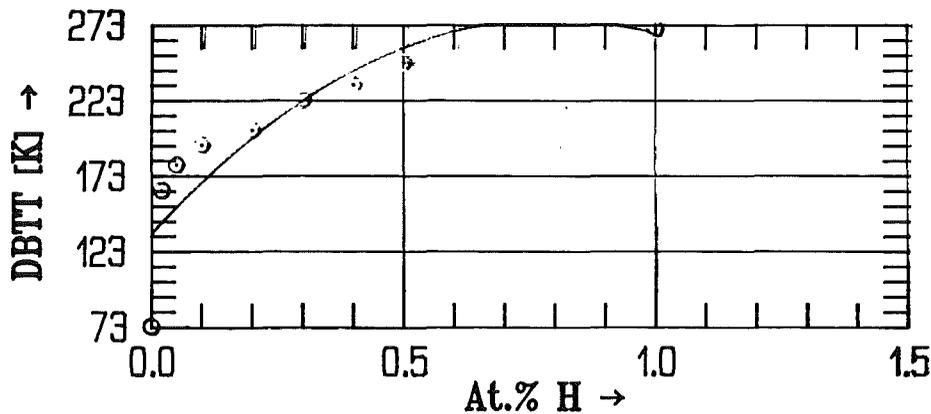
Das System Vanadium – Wasserstoff

- * Diffusionsvermoegen (273<T<1203 K)

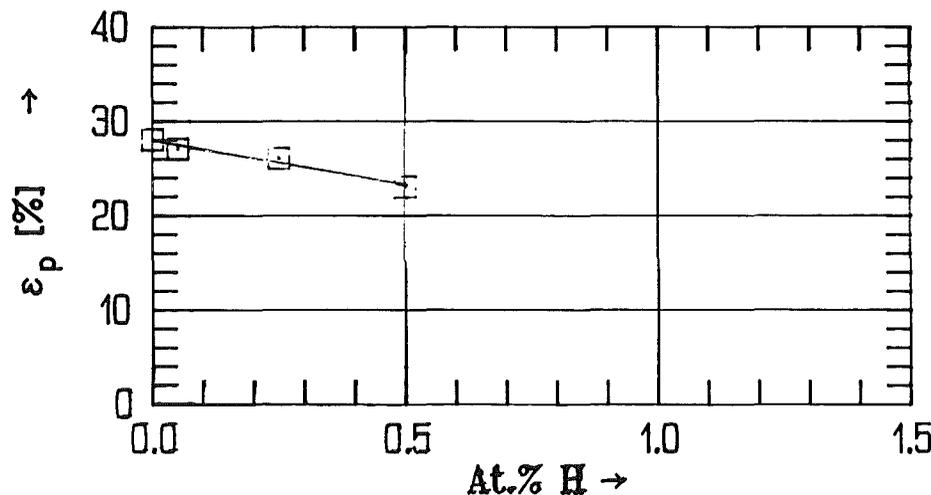
$$D \text{ [m}^2\text{/s]} = (4,40 \pm 1,54) \times 10^{-8} \exp\{- (0,06 \pm 0,01) / kT\}$$

- * Lineare Zunahme des Gitterparameters von $a=0,30255 \text{ nm}$
 $2,1 \times 10^{-4} \text{ nm/At.\%H}$ bei R.T. bis 4,8 At.%H (1 At.%H=0,02 Gew.%H)

- * Temperatur des duktil–spröde Uebergangs von rekr. Vanadium
in Abhaengigkeit von der H–Konzentration



- * Aenderung der Gleichmassdehnung in rekr. V bei R.T.
in Abhaengigkeit von der H–Konzentration



Vergleich der Eigenschaften von Vanadium durch gelösten Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff

- * Zahlenmaessig ergeben sich gleiche oder aehnliche Eigenschaftsaenderungen, unabhaengig davon, ob Stickstoff oder Sauerstoff in Vanadium geloest ist.
- * Bemerkenswert ist der starke Anstieg der DBTT bei kleinen Wasserstoffkonzentrationen. Generell ist jedoch die DBTT unterhalb 300 K im betrachteten Konzentrationsbereich

Das System Vanadium – Titan – Sauerstoff

- * Ab 200 ppm Sauerstoff wird TiO (B1-Struktur) gefunden, dessen Gitterkonstante mit wachsendem Sauerstoffgehalt abnimmt
- * Die Ausscheidung ist semikohaerent:
 $(001)_V \parallel (001)_{TiO}$ und
 $\langle 100 \rangle_V \parallel \langle 110 \rangle_{TiO}$
- * V-3Ti-Legierung
Zunahme des Sauerstoffgehaltes vergroessert die Zahl der Ausscheidungen, aber nicht ihre Groesse
- * V-3Ti- und V-20Ti-Legierungen
Erhoehung des Titangehaltes verringert die Zahl der Ausscheidungen und vergroessert ihren Durchmesser um den Faktor 2. Insgesamt nimmt der Volumenanteil ab. Es liegt eine Praeferenz fuer die Praecipitation an Korngrenzen vor.
- * Der Zusatz von Titan weitet das Gitter auf und erleichtert den Einbau von interstitiellen Fremdatomen
=> Das Verhaeltnis aus geloestem und ausgeschiedenem Sauerstoff waechst mit zunehmendem Ti-Gehalt (ausgepraegte Streckgrenze!)

2.2 ERGEBNISSE AUS DEM ENTWICKLUNGS-PROGRAMM DES IMF ZU UNBESTRAHLTEN VANADIUM-BASISLEGIERUNGEN

siehe KfK 2440 und Literatur: /3, 15, 16, 17, 20, 39, 42/

3. BISHER UNTERSUCHTE BEREICHE UEBER DEN EINFLUSS DER BESTRAHLUNG AUF VANADIUM UND V-BASISLEGIERUNGEN

- * Strahlungsinduzierte Anlasshaertung (RAH)
- * Porenschwellen, Ausscheidung und andere mikro-
strukturelle Untersuchungen
- * Charakterisierung des mechanischen Verhaltens
- * Simulationsbestrahlungen mit Ionen

3.1 STRAHLUNGSINDUZIERTER ANLASSHAERTUNG (RAH)

Im Gegensatz zu der in allen metallischen Werkstoffen beobachtete Strahlungshaertung bei Nachuntersuchungen tritt in k.r.z. Metallen eine zusaetzliche Haertung waehrend einer Waermebehandlung nach Bestrahlung auf: die strahlungsinduzierte Anlasshaertung (radiation anneal hardening – RAH)

Charakteristika der RAH in Vanadium:

- * RAH wird bei 673 K Anlassstemperatur an Proben beobachtet, die zwischen 473 und 673 K bestrahlt wurden.
- * RAH ist ein Niederdosis-Phaenomen und saettigt bei einer Dosis von 10^{24} n/m².
- * RAH wird in sauerstofffreiem V (0<100 ppm) und V-Basis-legierungen nicht beobachtet.
- * Die Streckgrenze bei R.T. (ca. 100 MPa) kann durch RAH um 170 bis 210 MPa erhoehrt werden.
- * Der wahrscheinlichste Mechanismus fuer RAH in V ist die Wanderung interstitieller Fremdatome (O,C) zu strahlungs-induzierten Defektclustern, wodurch ihre Wirksamkeit als Versetzungsbarriere erhoehrt wird:

$$\Delta\tau = \alpha\mu b\sqrt{Nd}$$

α =Barrierestaerke (0,2–1)

μ =Schерmodul

b =Burgers Vektor

N =Barrierenkonzentration

d =Barrierendurchmesser

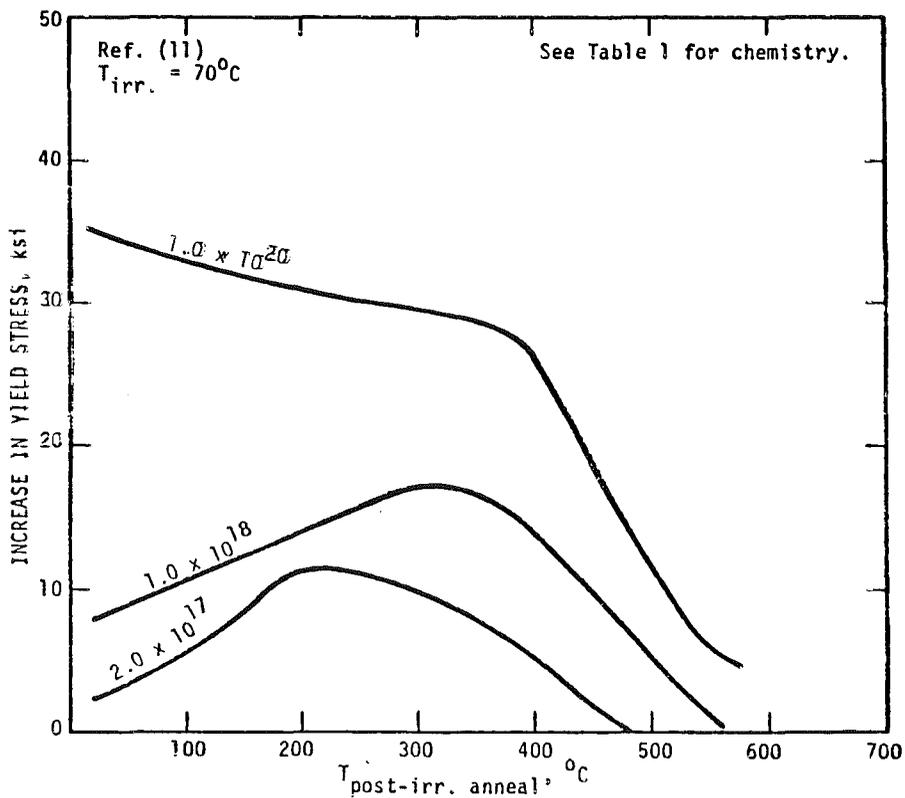


Figure 2. The increase in room temperature yield stress of vanadium as a function of post-irradiation annealing temperature and neutron fluence.

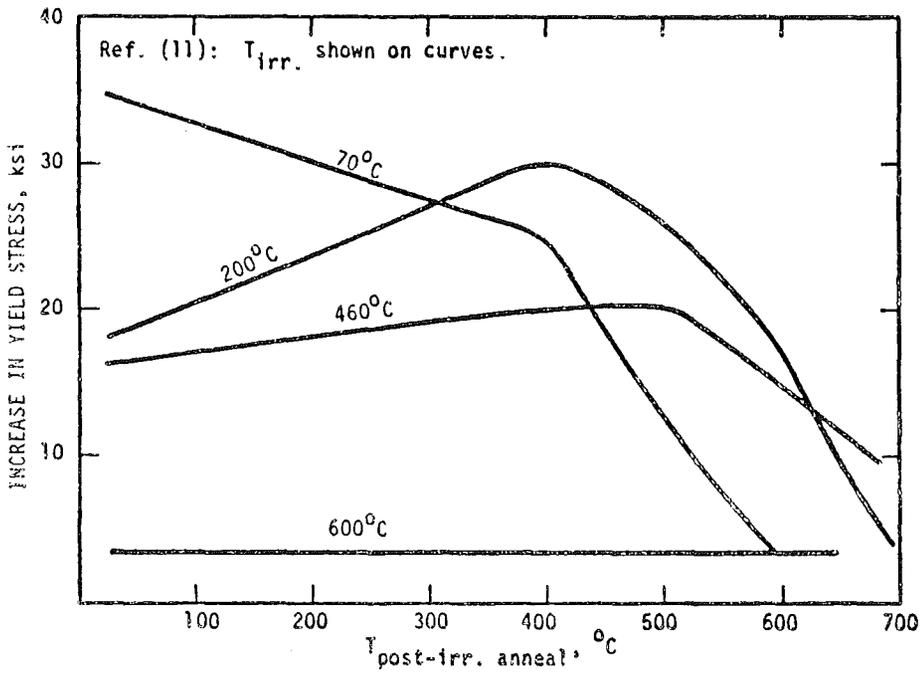


Figure 3. The increase in room temperature yield stress of vanadium as a function of irradiation temperature and post-irradiation annealing temperature. All data for specimens irradiated to 1×10^{20} n/cm² ($E_n > 1$ MeV).

3.2 PORENSCHWELLEN UND AUSSCHIEDUNG IN NEUTRONEN-BESTRAHLTEM VANADIUM UND SEINEN LEGIERUNGEN

1. Vanadium

- *Das Porenschwellen in reinem V ist bei $0,38-0,40T_M$ maximal und betraegt 3,6% fuer eine Dosis von 60 dpa. Ein Porengitter wird nicht beobachtet.
- *Die Porenkonzentration waechst mit der Sauerstoffkonzentration, solange der Sauerstoff in Loesung bleibt. Das Porenschwellen bleibt jedoch unter 0,05%, wenn der gesamte interstitielle Fremdatomgehalt <30 ppm betraegt.
- *Ueber das Ausscheidungsverhalten von VO,VC,VN unter Bestrahlung ist nichts bekannt.

2. V-Ti-Legierungen

- *Es wird kein Porenschwellen beobachtet; ein Zusatz von 3% Ti reicht zur Unterdrueckung aus; V-1Ti liefert ein Schwellen von 0,01%, V-1Ti-0,55O₂ dagegen 1,36%. Als Erklaerung wird angenommen, dass
 - (i) Ti als Getter fuer die Fremdatome agiert, die als Poren-Nukleationsplaetze betrachtet werden,
 - (ii) die Bildung einer grossen Zahl von koharenten Ausscheidungen die Ueberschussleerstellen kompensiert.
- *Semikohaerente TiO-Ausscheidungen bis zu 1 Vol% (in V-20Ti) werden sowohl vor wie nach der Bestrahlung beobachtet. Ueber eine strahlungsinduzierte Aufloesung und/oder Wachstum wird nichts berichtet.

PORENSCHWELLEN UND AUSSCHIEDUNG IN NEUTRONEN— BESTRAHLTEN VANADIUM UND SEINEN LEGIERUNGEN

3. V—Ti—Cr—Legierungen

*Kein Porenschwellen bis $3,6 \times 10^{26}$ n/m² (60 dpa, E.0,1 MeV)

*Ueber Ausscheidungsverhalten liegt nichts vor.

4. Verschiedene V—Legierungen

*Es wird an allen bisher untersuchten Legierungen (s.Tab.1) einschliesslich der halbkommerziellen Legierungen VANSTAR 7 und 9 kein Porenschwellen ueber 0,05% bei einer Dosis von $1,1 \times 10^{25}$ n/m² beobachtet.

*In den binären V—Cr—Legierungen (10–15 % Cr) wird ueber nicht identifizierte Ausscheidungen nach einer 798—K—Bestrahlung bei $1,1 \times 10^{25}$ n/m² berichtet.

PORENSCHWELLEN UND AUSSCHIEDUNG IN NEUTRONEN-BESTRAHTEM VANADIUM UND SEINEN LEGIERUNGEN

5. Zusammenfassung

*Die Porenbildung in nichtlegiertem Vanadium folgt

*den allgemeinen Trends anderer Reinmetalle:

- die mittlere Porengroesse waechst mit der Bestrahlungs-
temperatur
- die Porenkonzentration faellt mit der Bestrahlungs –
temperatur
- das Porenschwellen besitzt zwischen $0,38$ und $0,40T_M$
seinen Peak

*Der Einfluss von Sauerstoff auf die Porenbildung scheint gering zu sein, wenn man von seiner Rolle als Poren-Nukleationsplatzhalter absieht.

*Die binären V–Ti–Legierungen mit Ti–Gehalten $>3\%$ sind immun gegen Porenbildungen; andere Legierungen zeigen zwar vereinzelte Poren, das Schwellen liegt aber stets unterhalb $0,05\%$ bei Dosen $<30\text{dpa}$.

*Ausscheidungsphaenomene werden primaer als Reaktionsprodukte von substitutionellen Legierungselementen und interstitiellen Fremdatomen beschrieben. Der Einfluss von TiO ist unklar, da besonders in V–20Ti keine feinverteilte TiO–Ausscheidung vorliegt, die die Porenresistenz dieser Legierung erklaren koennte.

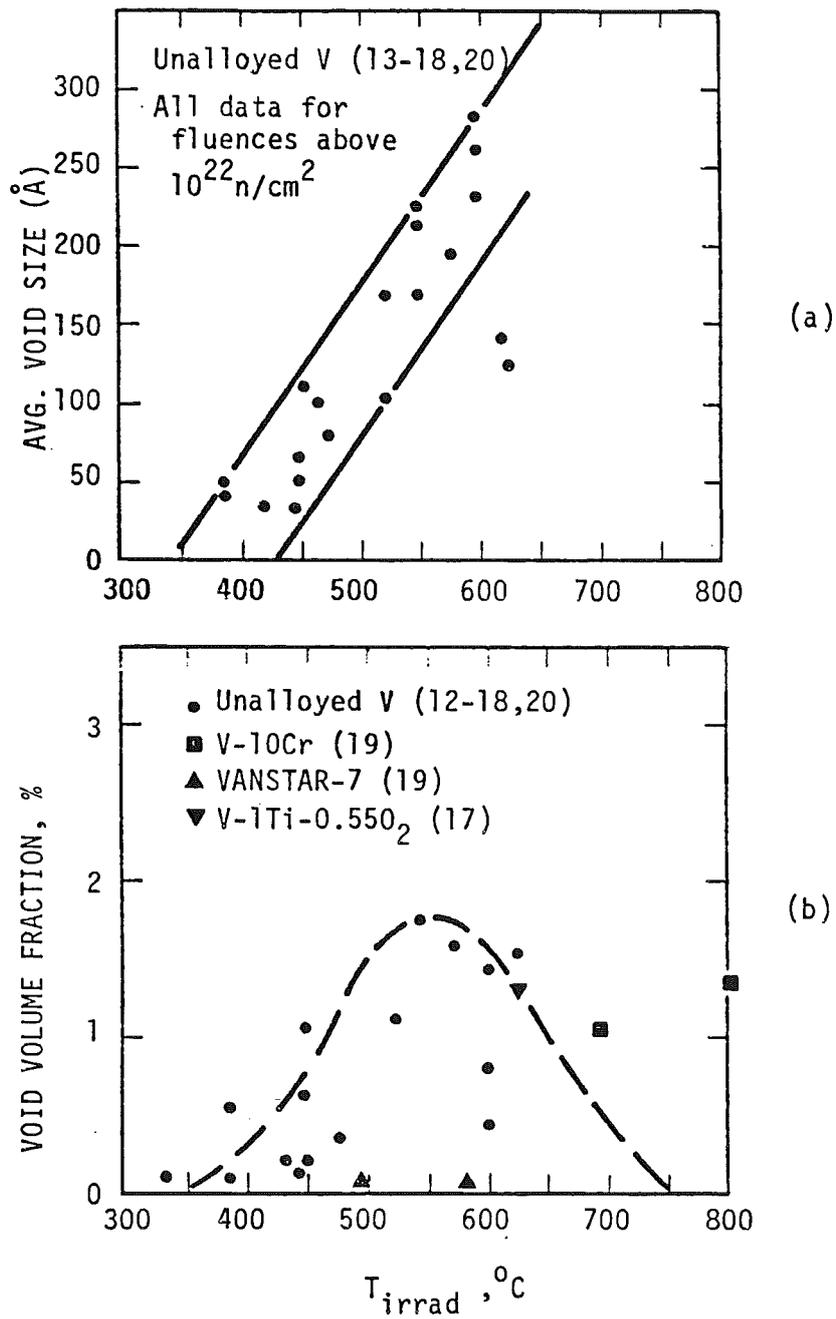


Figure 5. The average void size and void volume fraction as a function of irradiation temperature for unalloyed vanadium and selected vanadium alloys.

3.3 DAS MECHANISCHE VERHALTEN VON NEUTRONEN- BESTRAHITEM VANADIUM UND SEINEN LEGIERUNGEN

3.3.1 Einfluss von Spaltneutronen auf die mechanischen Eigenschaften von V und seinen Legierungen

TAB. 1 gibt eine Uebersicht ueber die verschieden be-
strahlten Legierungen, wobei nur out-of-pile-Untersuchungen
vorliegen, die im wesentlichen Zerreisseigenschaften be-
trachten. Es existieren keine systematischen oder voll-
staendigen Untersuchungen.

1. Niedrig-Temperaturbestrahlungen (323–373 K, <2dpa)

*Bei R.T. tritt in allen Legierungen eine merkliche Haertung
auf, so dass Streckgrenze und Zugfestigkeit zusammenfallen.
Die Duktilitaet liegt bei 2%.

*Die Zulegierung von Ti fuehrt in den binaeren Legierungen
zu einem Haerteminimum bei 5% Ti, waehrend in den ternaeren
Legierungen bei 5% Ti ein Haertemaximum vorliegt, und die
Haerte linear mit Ti-Gehalt danach faellt.

*Eine Erholung der bei niedriger Temperatur bestrahlten Pro-
ben setzt oberhalb 673 K ein, die fuer ternaere Legierungen
in Abhaengigkeit vom Ti-Gehalt bei 1023 K vollstaendig ist.

2. Hochtemperaturbestrahlungen (Dosis <60 dpa)

*Die Zugeigenschaften werden bei R.T. in V-20Ti nicht beein-
flusst, dagegen tritt eine strahlungsinduzierte Verfestigung
bei Versuchstemperaturen von 673–923 K auf.

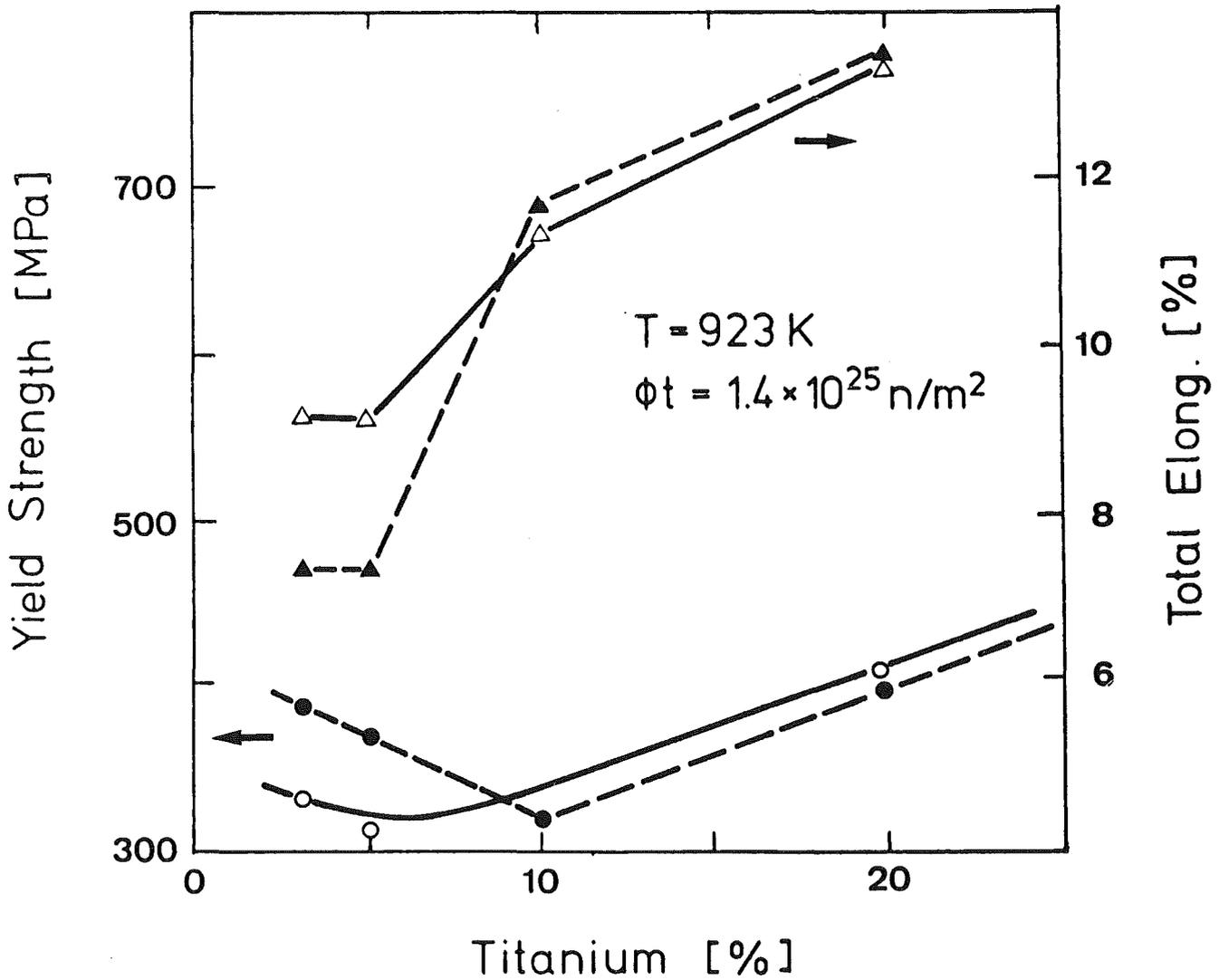
*Das Kriechbruchverhalten in V-20Ti ist nach $2 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$
vergleichbar mit dem der unbestrahlten Probe.

*Der gleiche Trend gilt fuer V-Ti-Cr-Legierungen.

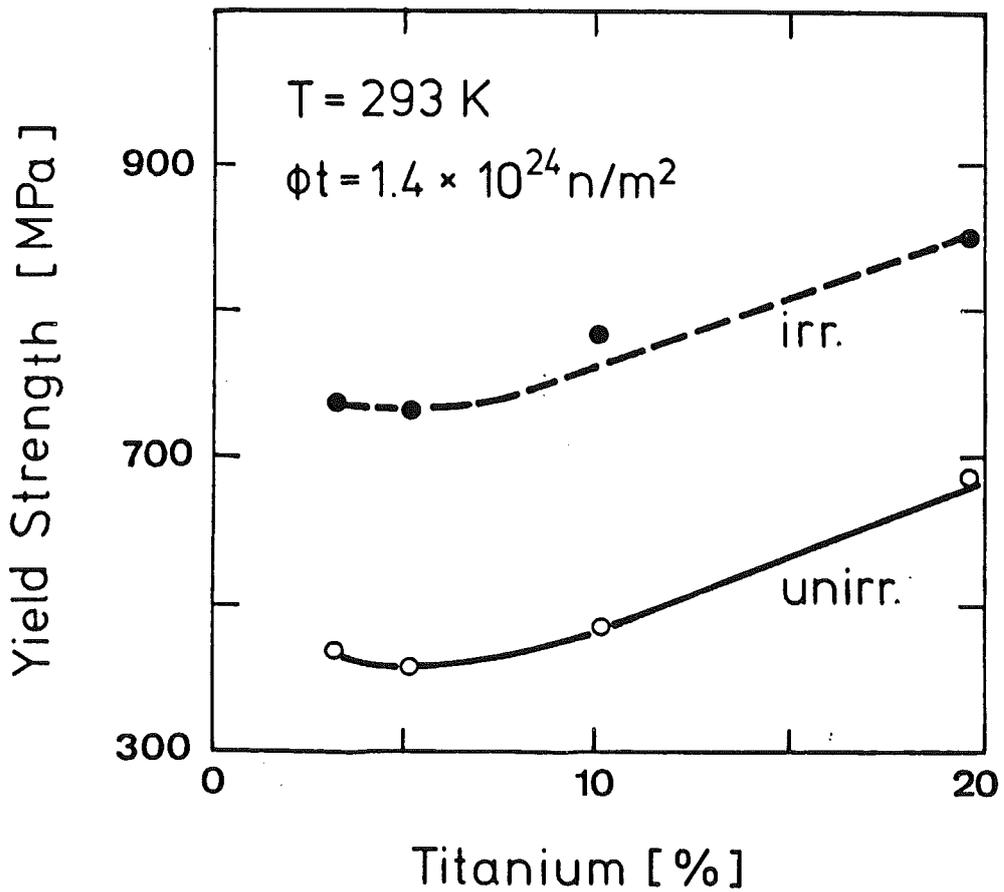
DAS MECHANISCHE VERHALTEN VON NEUTRONEN- BESTRAHLTEM VANADIUM UND SEINEN LEGIERUNGEN

3. Zusammenfassung

- *Die Bestrahlung beeinflusst im wesentlichen die Kurzzeit –
festigkeit.
- *Die Duktilitätsverluste bis zu einer Dosis von 60 dpa sind
weder fuer V noch fuer seine Legierungen bemerkenswert.



Pre- and postirradiation yield strength and total elongation of vanadium alloys at 923K (Böhm et.al. 1967)



Pre - and postirradiation yield strength of vanadium alloys at room temperature (Böhm et. al. 1967)

3.3.2 EINFLUSS VON HELIUM AUF DIE MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN VON V UND SEINEN LEGIERUNGEN

- * Die Implantation von 10 At.ppm He (104-MeV- α) bei 553 K zeigt auf das Hochtemperaturverhalten von V und V-3Ti-1Si keinen Einfluss. Die Duktilitaet des Materials bleibt unveraendert.
- * Dagegen zeigt die V-20Ti-10Nb-Legierung, die im unbe-
strahlten Zustand eine hoehere Festigkeit als V-3Ti-1Si besitzt, einen Duktilitaetsverlust nach Aufnahme von nur 2 At.ppm Helium.

II-304

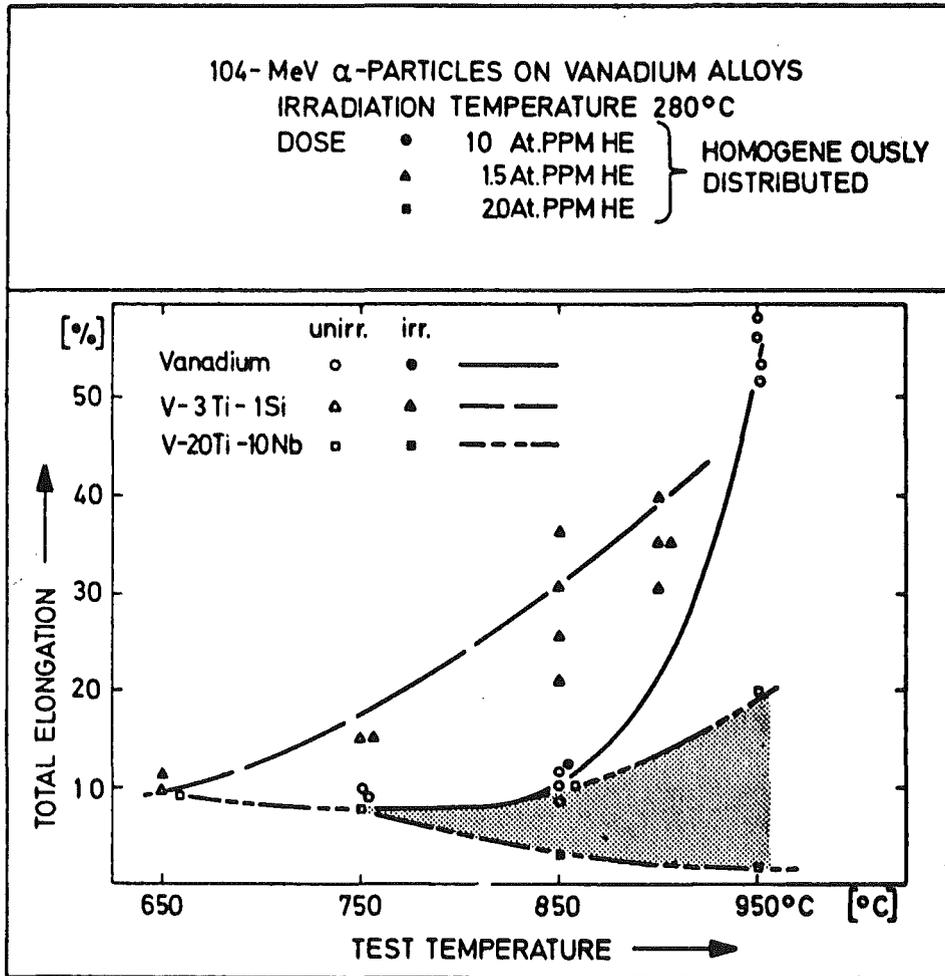


Fig. 8. Total elongation of vanadium and two ternary alloys implanted with 104-MeV α -particles as a function of test temperature.

3.3.3 NIEDERDOSISBESTRAHLUNGEN MIT 14-MeV-NEUTRONEN AN REINST-VANADIUM

- * Dosis $< 8 \times 10^{21}$ n/m², Bestrahlungstemperatur ~ 300 K
1 dpa = 0.25×10^{25} n_{fusion}/m² = 1×10^{25} n_{fission}/m²
- * Der Schwellwert fuer eine Strahlungshaertung liegt bei $1,3 \times 10^{21}$ n/m².
- * Eine Saettigung oder ein Plateau-Verhalten wird fuer die Haertung nicht beobachtet. Die Streckgrenze waechst linear mit der Dosis und faellt oberhalb 3×10^{21} n/m² mit der Zugfestigkeit zusammen.
- * Der Festigkeitszuwachs wird mittels eines Dispersions-Barrieren-Modells erklart; fuer den Festigkeitsparameter wird der Wert 0,4 gefunden.

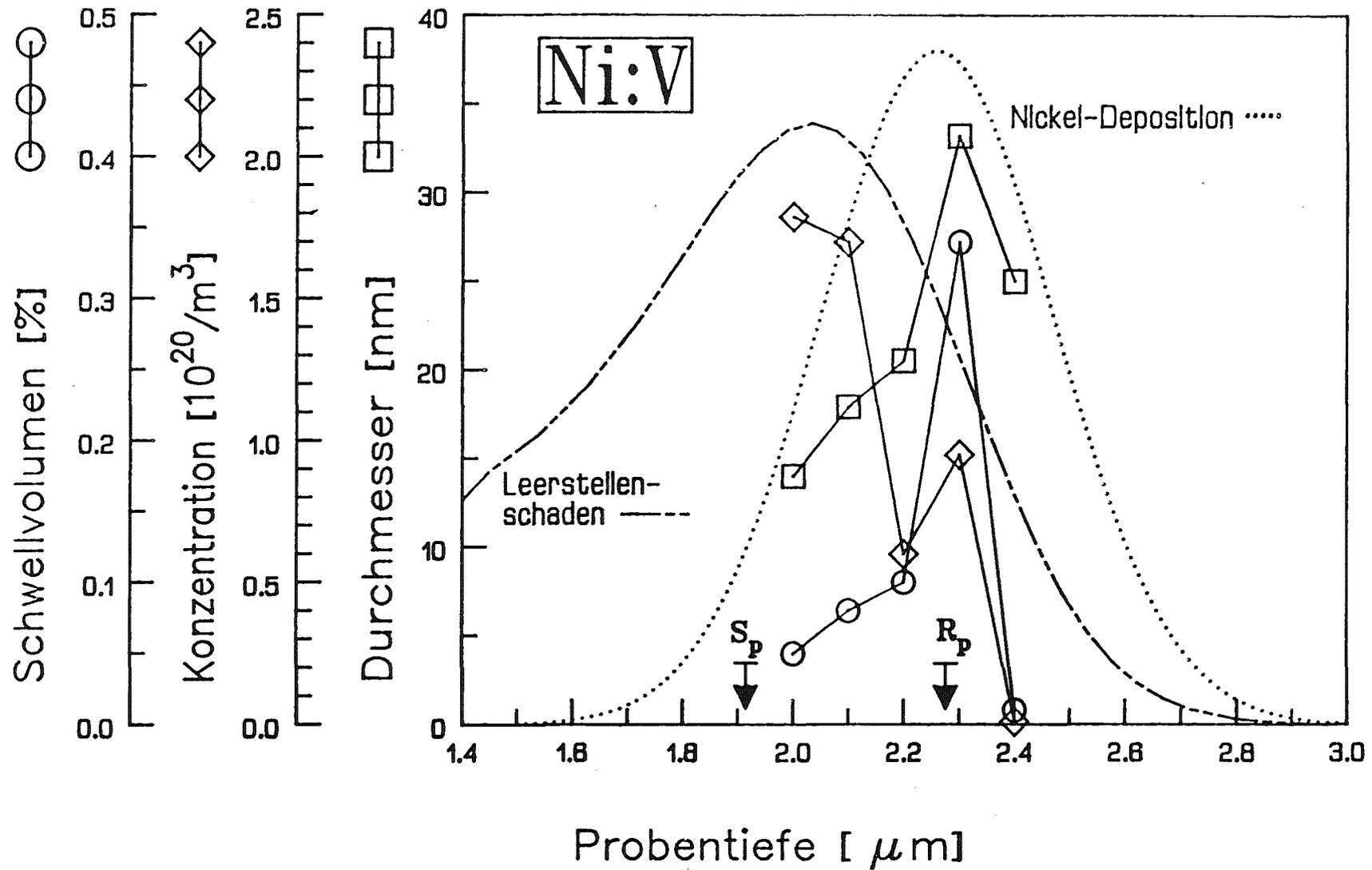
3.4 SIMULATIONSBESTRAHLUNGEN MIT IONEN

3.4.1 Schwerionen–Bestrahlungen

- *Das Problem der Simulationsbestrahlungen liegt selbst bei der Benutzung von Eigenionen, dh. V^+ auf V , darin, dass ein grosser Teil der zur Ruhe gekommenen Ionen in Zwischengitter–Positionen stecken kann, so dass der Bias der Senken fuer Punktdefekte in nicht trivialer Weise geandert werden kann.
- *Die Porenform ist kubisch, wobei der Grad der Perfektion mit der Temperatur waechst.
- *Maximales Schwellen wird bei 973 K und 60 dpa mit ca. 3% beobachtet. Eine Erhoehung des Fremdatomanteils verschiebt die Temperatur auf 1023 K infolge eines verzogerten Schwellbeginns (die Ueberschussleerstellen muessen sich mehr Nukleationsplaetze teilen).
- *Das Schwellen waechst nicht monoton mit der Dosis, sondern faellt oberhalb einer Schwellwertdosis (~ 60 dpa).
- *Vorimplantation von 3 ppm He erhoehrt die Porenbildung.
- *Zusaetze von Sauerstoff (bis 4 At.%) reduzieren das Porenschwellen und die Peaktemperatur auf 923 K. Bei 4 At.% O und 35 dpa wird kein Schwellen mehr beobachtet.

ERGEBNISSE AUS SCHWERIONENBESTRAHLUNGEN AN V UND SEINEN LEGIERUNGEN

- *Die ersten Ergebnisse zum Porenschwellen unter pulsierender Bestrahlung ergeben eine Reduktion des Porenschwellens.
- *Ausscheidungen unter Bestrahlung werden sowohl im Reinstmetall wie in V-C- und V-O-Legierungen beobachtet. Die Struktur ist oft plattenaehnlich auf $\{012\}$ -Ebenen mit langen Achsen in $\langle 100 \rangle$ -Richtung. V_2C wird in V-0,4At.%C gefunden, das als Gleichgewichtspraecipitat kein Ergebnis der Bestrahlung ist.
- *Die Bestrahlung von Vanadium mit Nickelionen fuehrt zu einer bisher nicht identifizierten, aber stark nickelhaltigen Ausscheidung, deren Morphologie stark von der raeumlichen Porenverteilung vs. Eindringtiefe abhaengt.
- *Im Falle der V-1Ti- und V-10Ti-Legierungen werden neben vereinzelt Poren bei 54 dpa und 973 K TiO-Ausscheidungen gefunden, deren Orientierungsbeziehungen die gleichen sind wie die der unbestrahlten Proben.
- *Eine Nickel-Bestrahlung bei 698–848 K fuehrt zu einer Matrixverfestigung von ca. 15%, die jedoch nahezu dosisunabhaengig ist.



KIK IMF 82-01-DK

Abb.16 Charakteristische Porenparameter als Funktion der Proben-tiefe nach 10-MeV-Ni-Ionen-Bestrahlung auf V bei $T=848$ K. S_p ist der Schadens-, R_p der Reichweitenpeak.

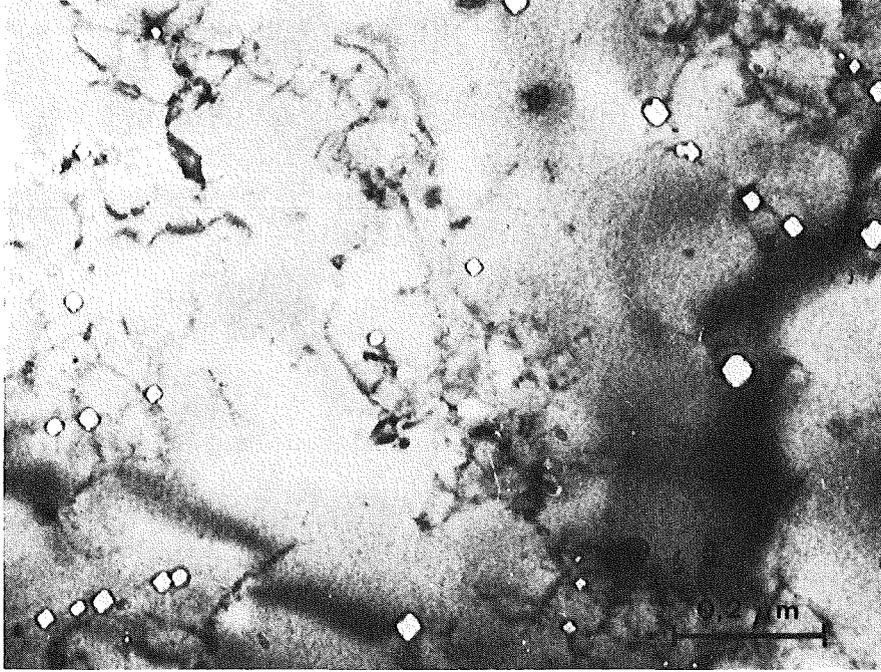


Abb. 17a TEM-Aufnahme einer mit 10-MeV-Nickel-
ionen bestrahlten V-Probe bei 848 K.
Probentiefe $x=2,1$ Mikrometer (79002).

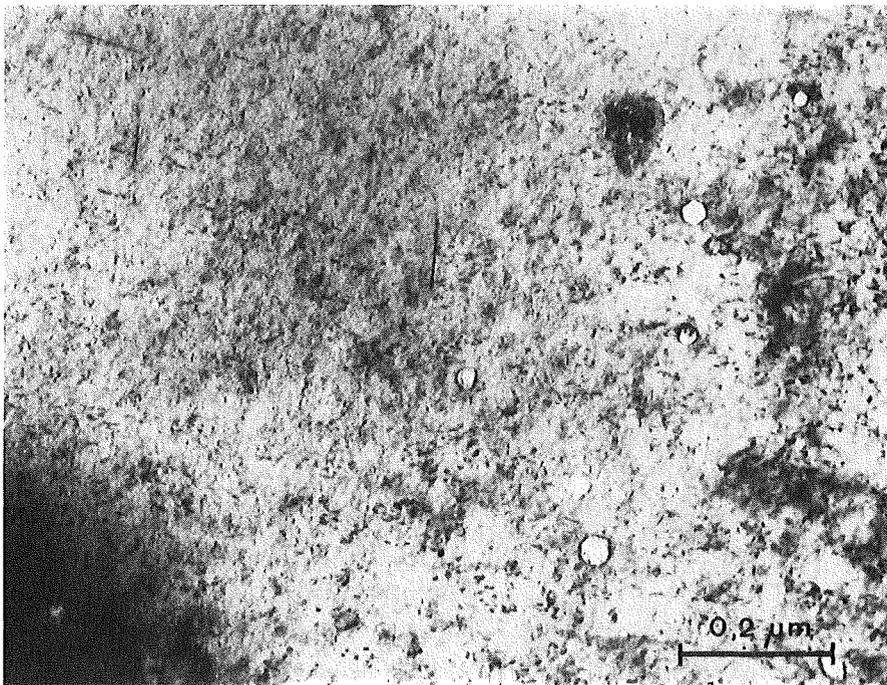


Abb. 17b TEM-Aufnahme einer mit 10-MeV-Nickel-
ionen bestrahlten V-Probe bei 848 K.
Probentiefe $x=2,2$ Mikrometer (79021).

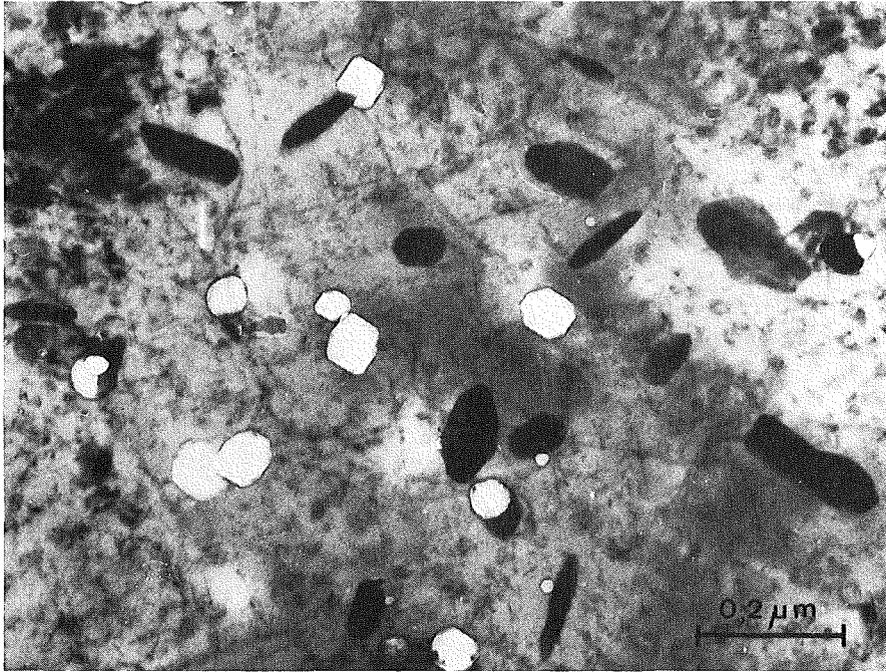


Abb. 17c TEM-Aufnahme einer mit 10-MeV-Nickel-
ionen bestrahlten V-Probe bei 848 K.
Probentiefe $x=2,3$ Mikrometer (79008).

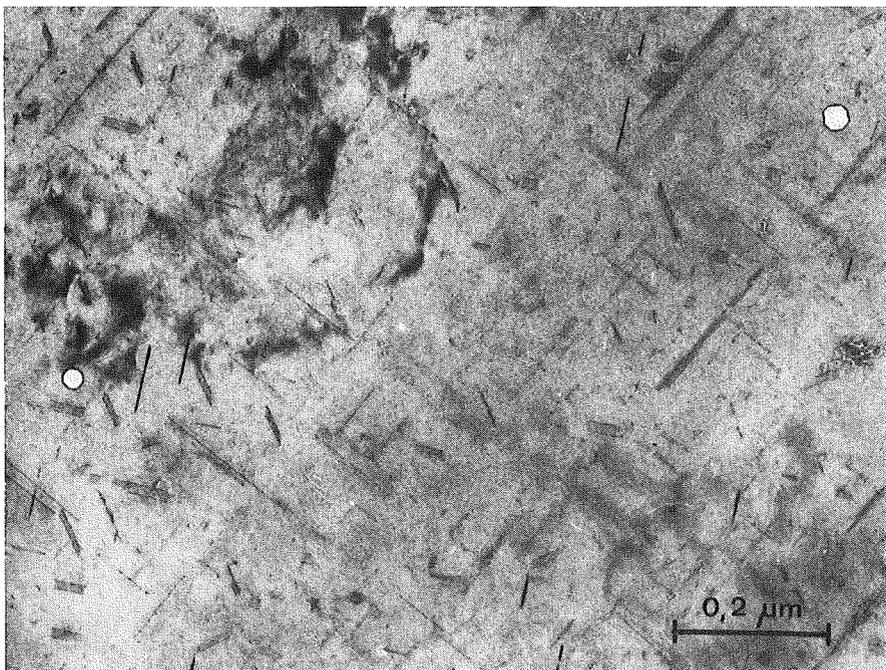
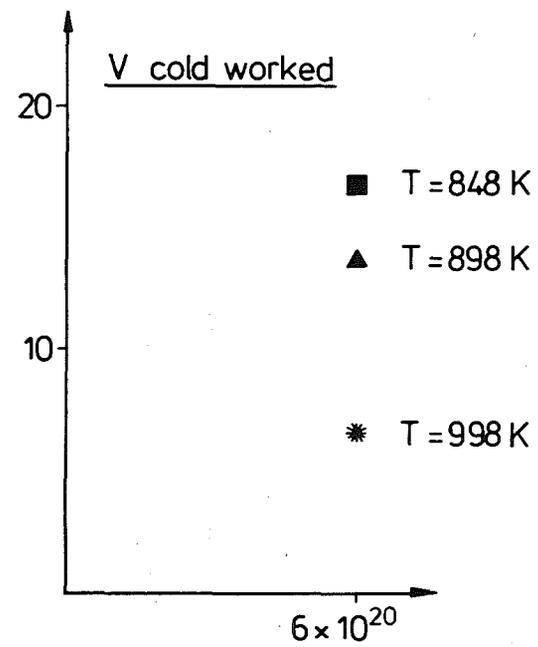
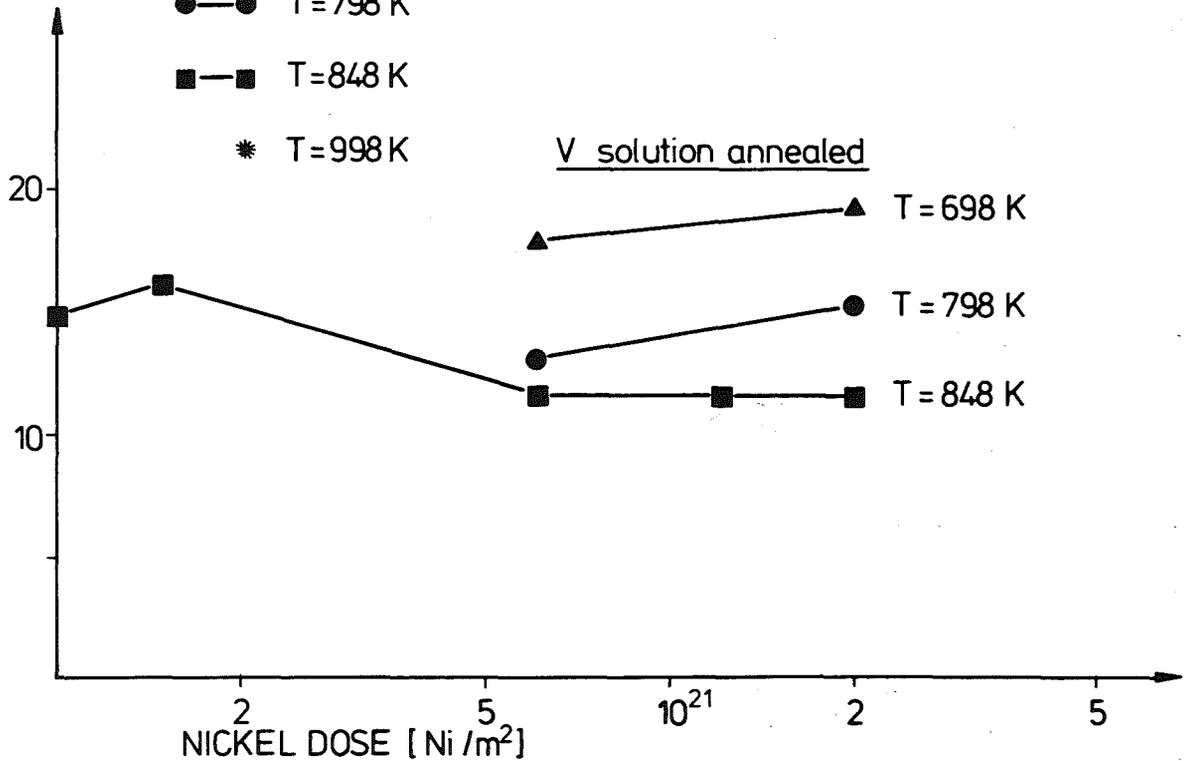
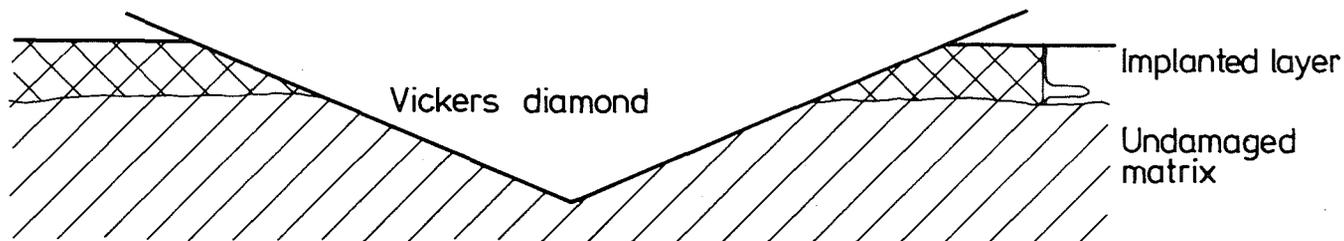


Abb. 17d TEM-Aufnahme einer mit 10-MeV-Nickel-
ionen bestrahlten V-Probe bei 848 K.
Probentiefe $x=2,4$ Mikrometer (79009).

RELATIVE CHANGE OF HARDNESS NUMBER ($H_{IRR} - H_{UNIRR}$) / H_{UNIRR} [%]

10 MeV Ni = V

- ▲—▲ T=698 K
- T=798 K
- T=848 K
- * T=998 K



KIK IMF 81-12-DK

VICKERS HARDNESS NUMBER OF VANADIUM BEFORE AND AFTER IRRADIATION WITH 10-MEV NICKEL AT DIFFERENT TEMPERATURES.
 LOAD = 1 N $H_{S.A.}^{UNIRR} = 825$ MPa ; $H_{C.W.}^{UNIRR} = 1330$ MPa

D. KALETTA

ERGEBNISSE AUS IONENBESTRAHLUNGEN AN VANADIUM UND SEINEN LEGIERUNGEN

Zusammenfassung der Schwerionen-Bestrahlungen

- * Die Ionenbestrahlungen bestaetigen bzgl. des Poren –
schwellens die Neutronenbestrahlungen: Ti unterdrueckt
die Porenbildung.

- * Die ersten Ergebnisse zur zyklischen Bestrahlung von V
indizieren eine Abnahme des Porenschwellens mit der
Zyklenzahl.

- * Die Ausscheidungsphaenomene in unlegiertem V wie in
V-Basislegierungen sind – soweit die wenigen Ergebnisse
diese Aussage zulassen – fuer Ionen- und Neutronenbestrahl-
tes Material konsistent.
Unterschiede treten auf, wenn nicht mit Eigenionen implan-
tiert wird.

3.4.2 HELIUMIONEN—BESTRAHLUNGEN

Ergebnisse aus Heliumbestrahlungen
an Vanadium und seinen Legierungen

*Es lassen sich drei Wachstum—Moden fuer Blasen in V beobachten:

- (i) spannungsinduziertes Wachstum ($0,35-0,37T_M$)
- (ii) Wachstum durch Leerstellen— oder Helium— Absorption ($0,37-0,40T_M$)
- (iii) Wachstum infolge Koaleszenz ($0,39-0,41T_M$)

*Bei Hochdosisbestrahlungen von V kann nur ein Bruch— teil des implantierten Heliums in sichtbaren Blasen wiedergefunden werden:

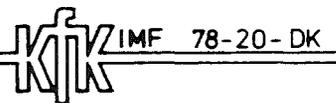
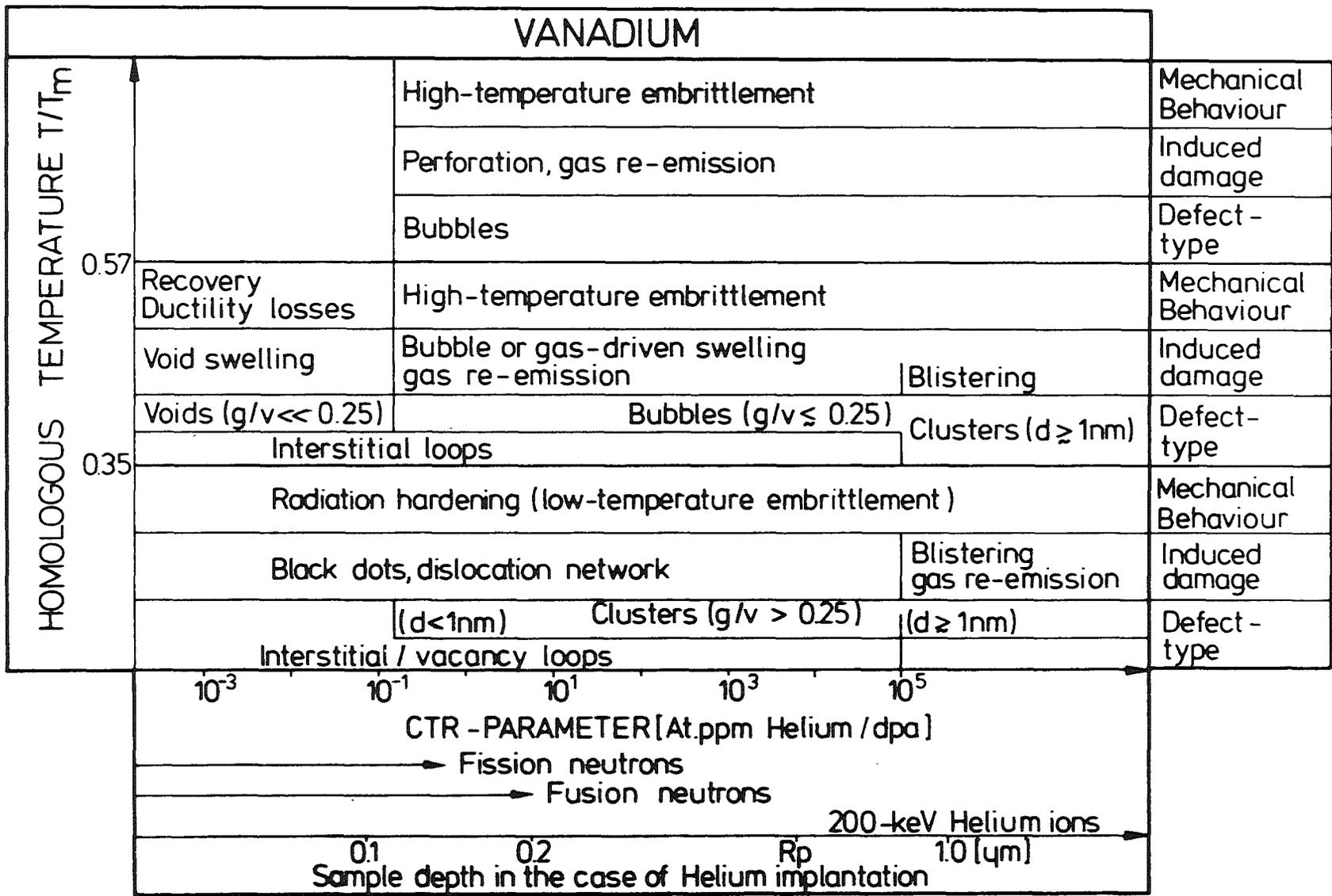
=> bimodale Blasenverteilung (Nukleations— & Koaleszenzpeak)

*Kontraer zur Schwerionenbestrahlung werden in Ti—legiertem Vanadium grosse Blasen und signifikantes Blasenschwellen (>3%) gefunden, die ueberwiegend an grossen Ausscheidungen (Titanoxid?) oder an Korngrenzen in prismatischer Form zu beobachten sind. Der Ti—Zusatz unterdrueckt nicht die Blasenbildung.

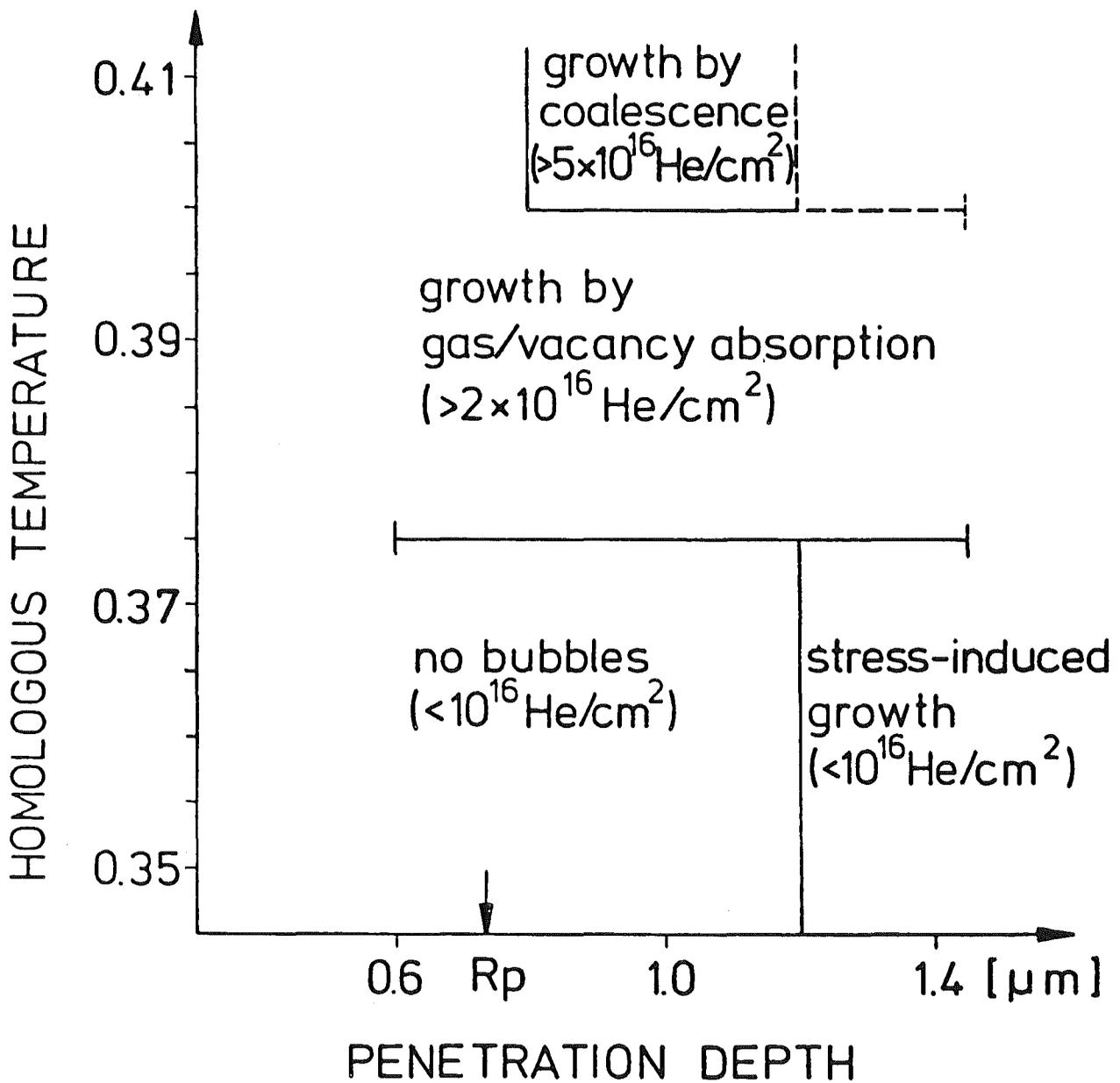
*Kontraer zur Schwerionenbestrahlung wird bei pulsierender Bestrahlung ein Blasenwachstum sowie eine Zunahme des Blasenschwellens beobachtet. Der Effekt wird auf die bimodale Verteilung zurueckgefuehrt, wonach in den Haltezeiten die Koaleszenz der Blasen in dem ersten Peak signifikant zum Koaleszenzpeak beitraegt.

ERGEBNISSE AUS HELIUMBESTRAHLUNGEN AN VANADIUM UND SEINEN LEGIERUNGEN

- *Die Helium-Implantation führt im Fall von V zu einer Matrixverfestigung. Kontraer zur Schwerionenbestrahlung zeigt die Oberflächenhärte jedoch ein mit der Dosis oszillierendes Verhalten, das in Termen der Mikrostruktur teilweise erklärbar ist.
- *Die Legierungen V-3Ti-1Si und V-20Ti zeigen bis zum Auftreten beobachtbarer Blasen eine Materialverfestigung, die jedoch dann mit zunehmender Dosis beim V-20Ti abnimmt und sogar zu einer Matrixentfestigung verglichen mit dem unbestrahlten Zustand führt.



THE DEFECT STRUCTURE IN VANADIUM AS A FUNCTION OF THE CTR-PARAMETER AND THE TEMPERATURE (SCHEMATICALLY)
 g = number of helium atoms, v = number of vacancies, d = cluster diameter



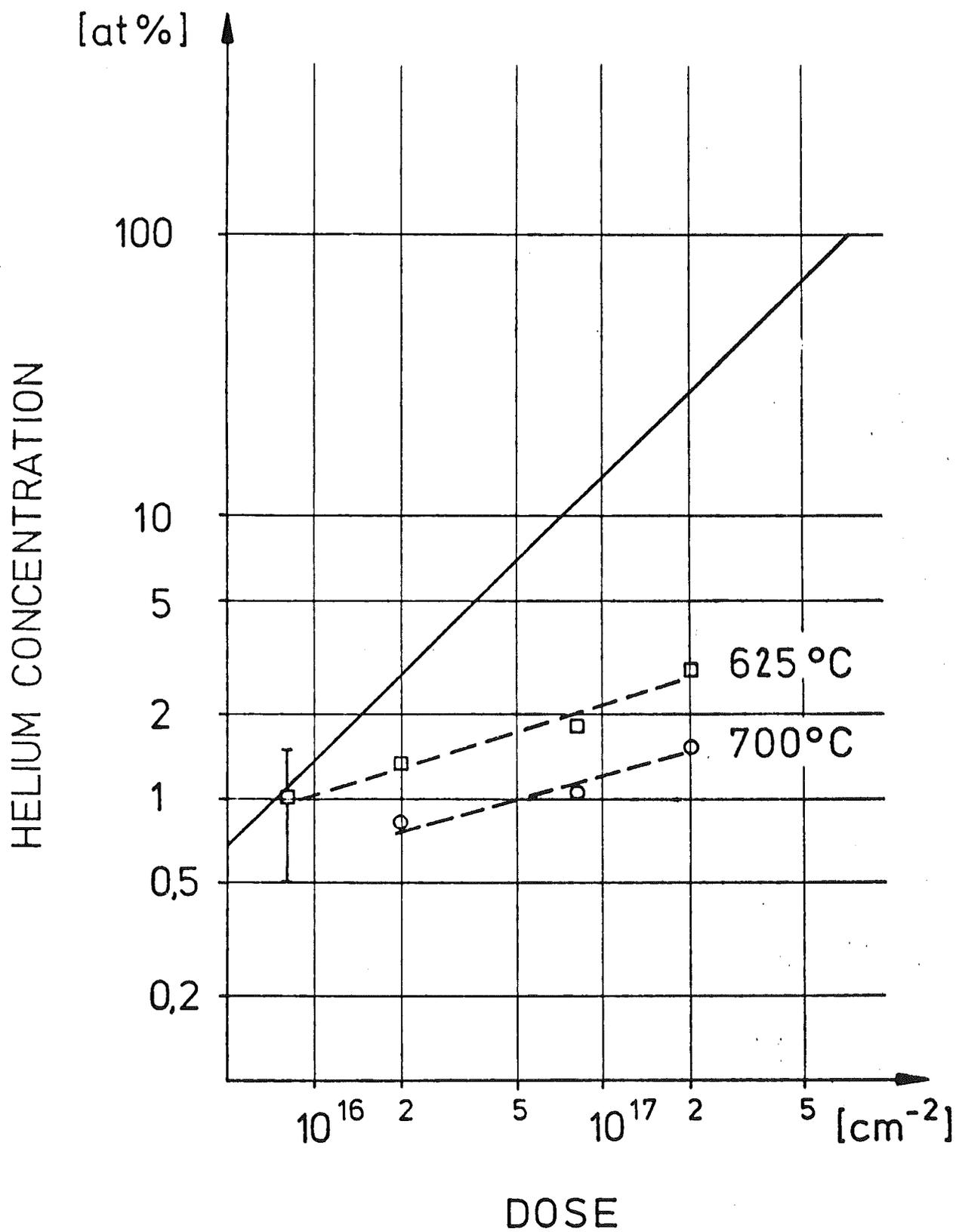
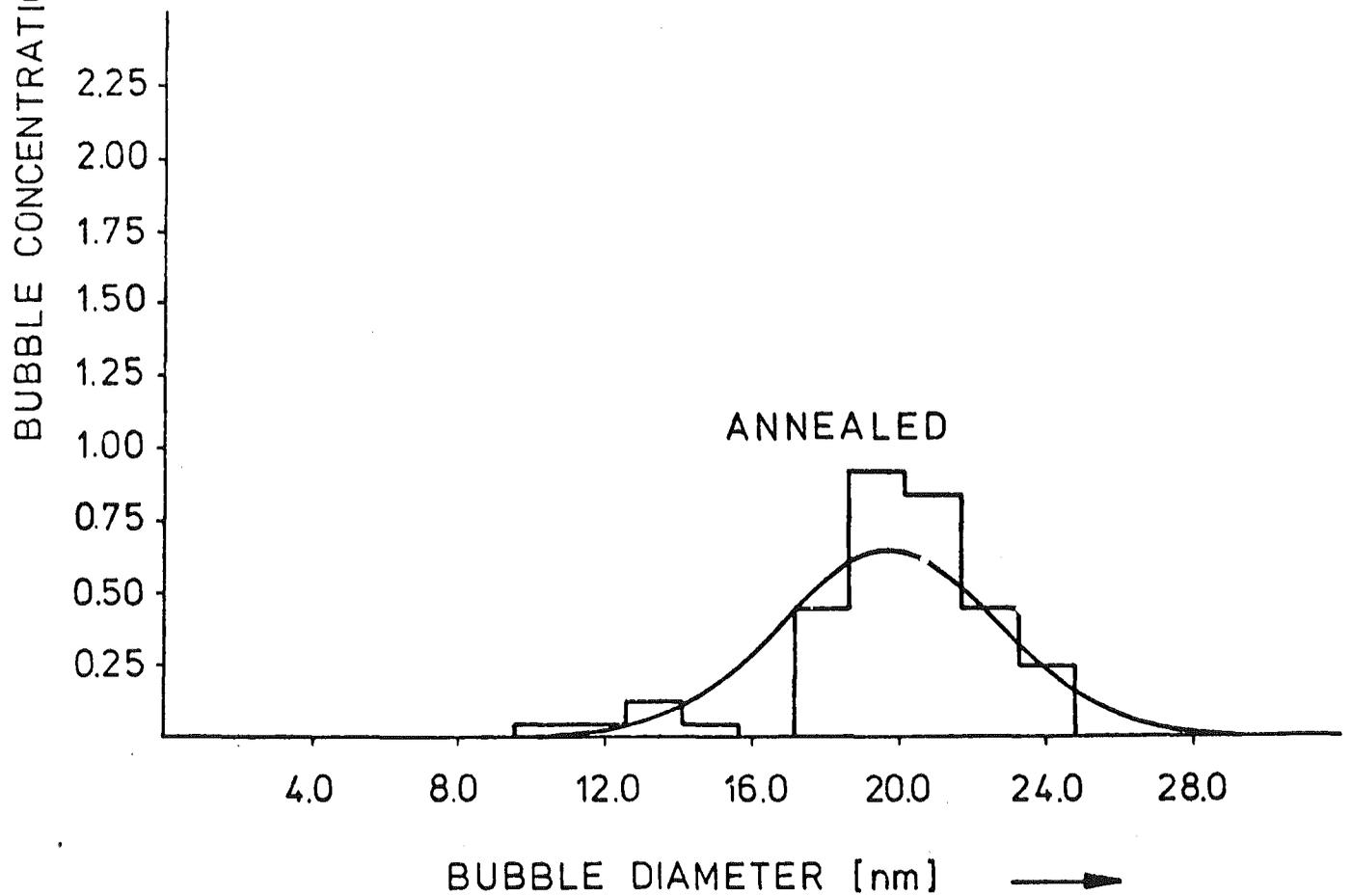
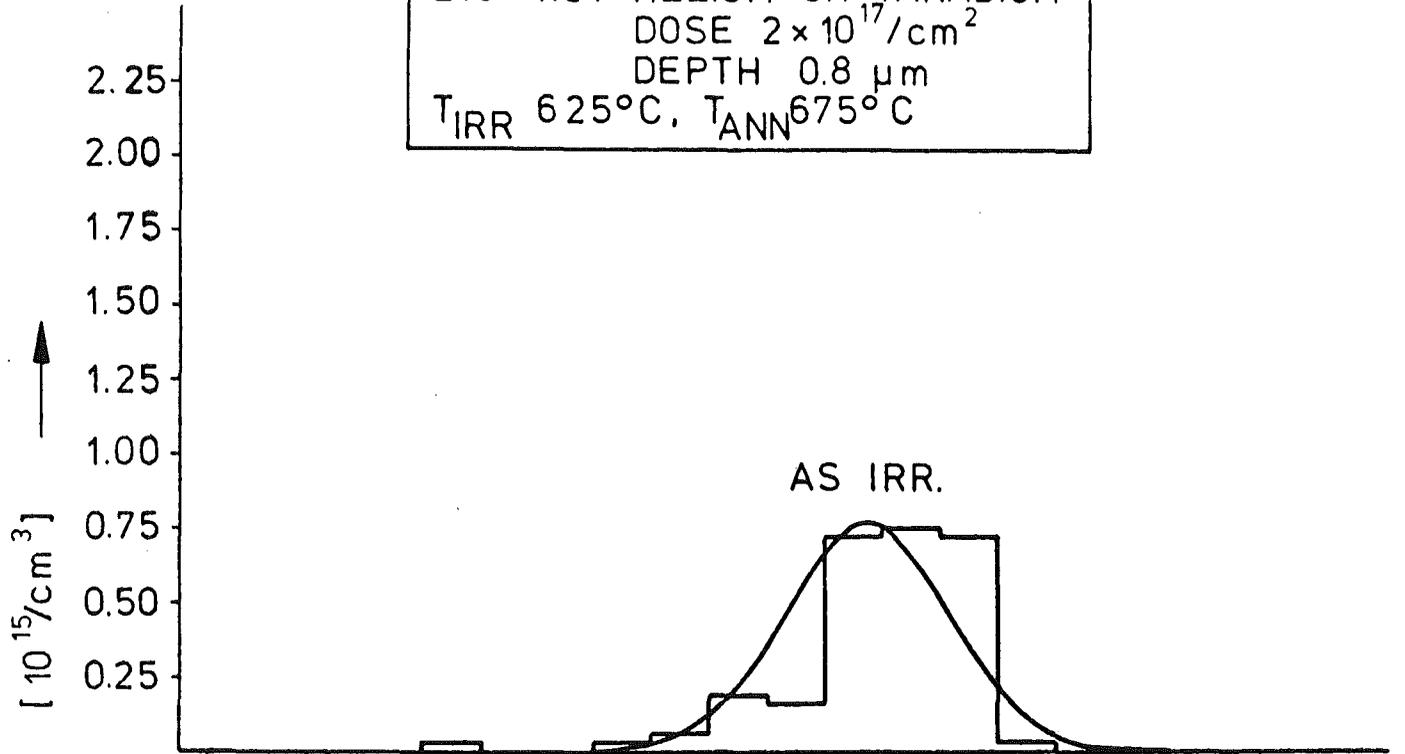
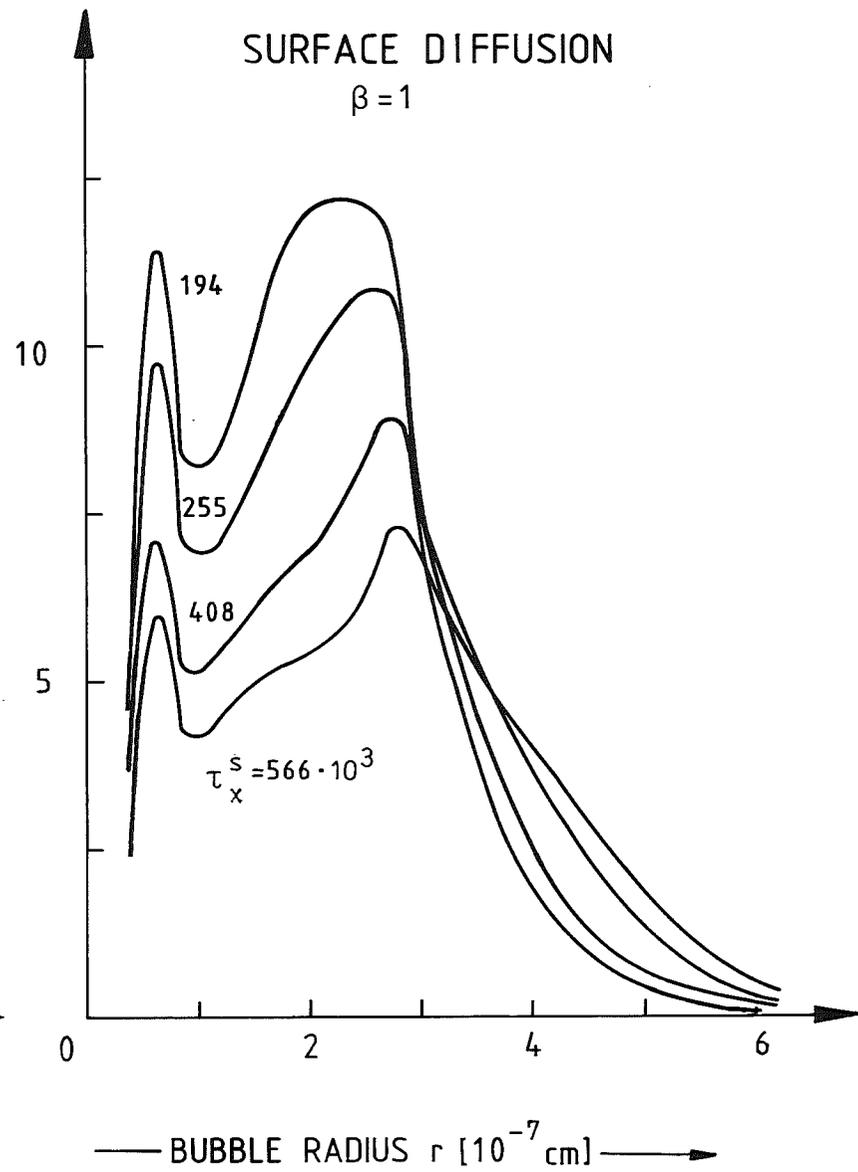
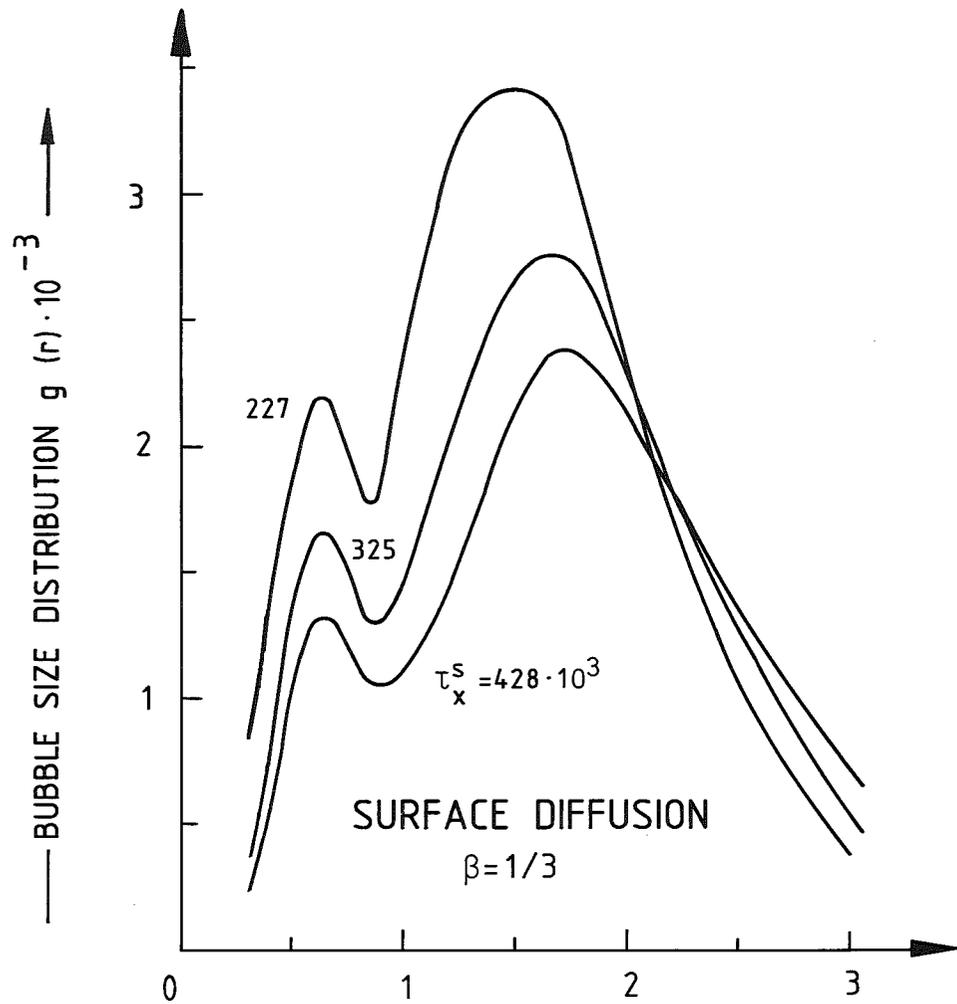


Fig.4

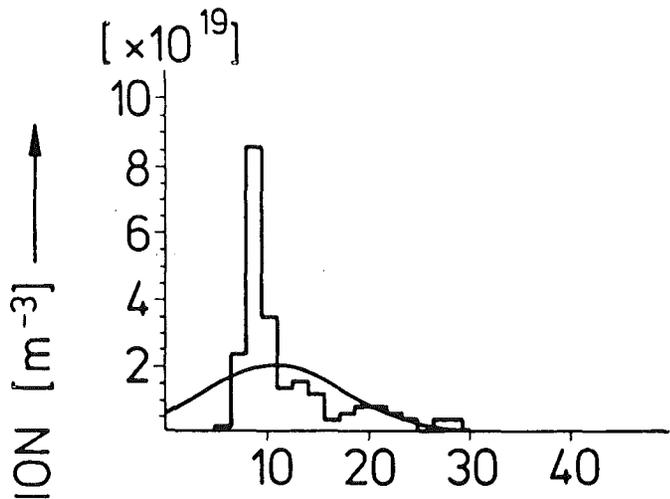
210 - keV HELIUM ON VANADIUM
DOSE $2 \times 10^{17} / \text{cm}^2$
DEPTH $0.8 \mu\text{m}$
 $T_{\text{IRR}} 625^\circ\text{C}$, $T_{\text{ANN}} 675^\circ\text{C}$



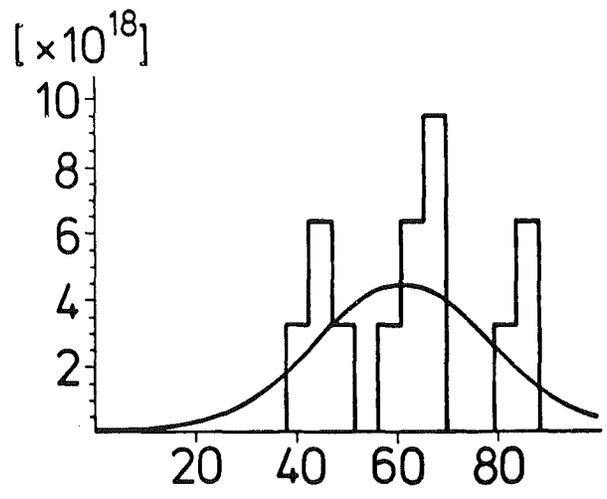


BUBBLE SIZE DISTRIBUTIONS AT VARIOUS GAS PRODUCTION RATES AND TIMES

T=848 K

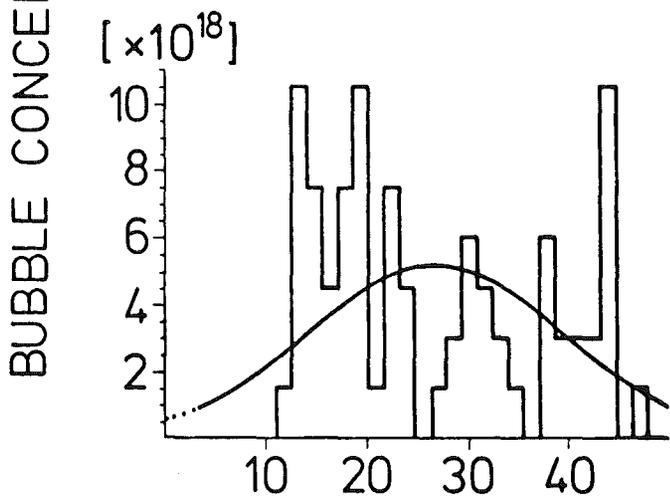


a) Total dose: six units, one shot

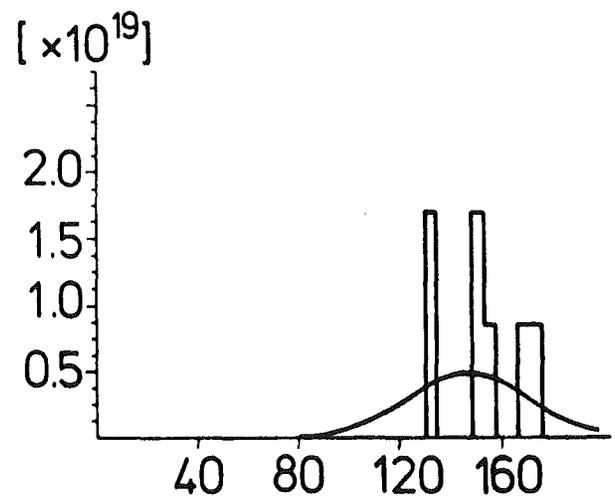


b) Total dose: six units, six shots

T=948 K



c) Total dose: six units, one shot



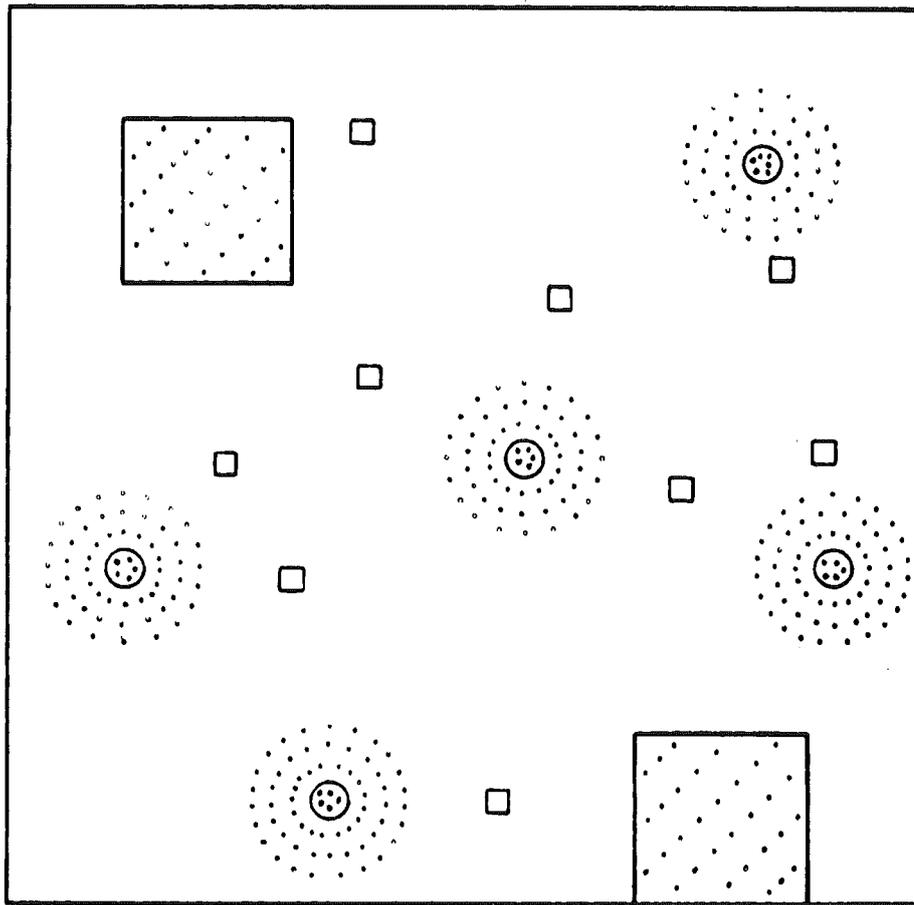
d) Total dose: six units, three shots

BUBBLE DIAMETER [nm] →



IMF2 79-02-DK

1. Beam on

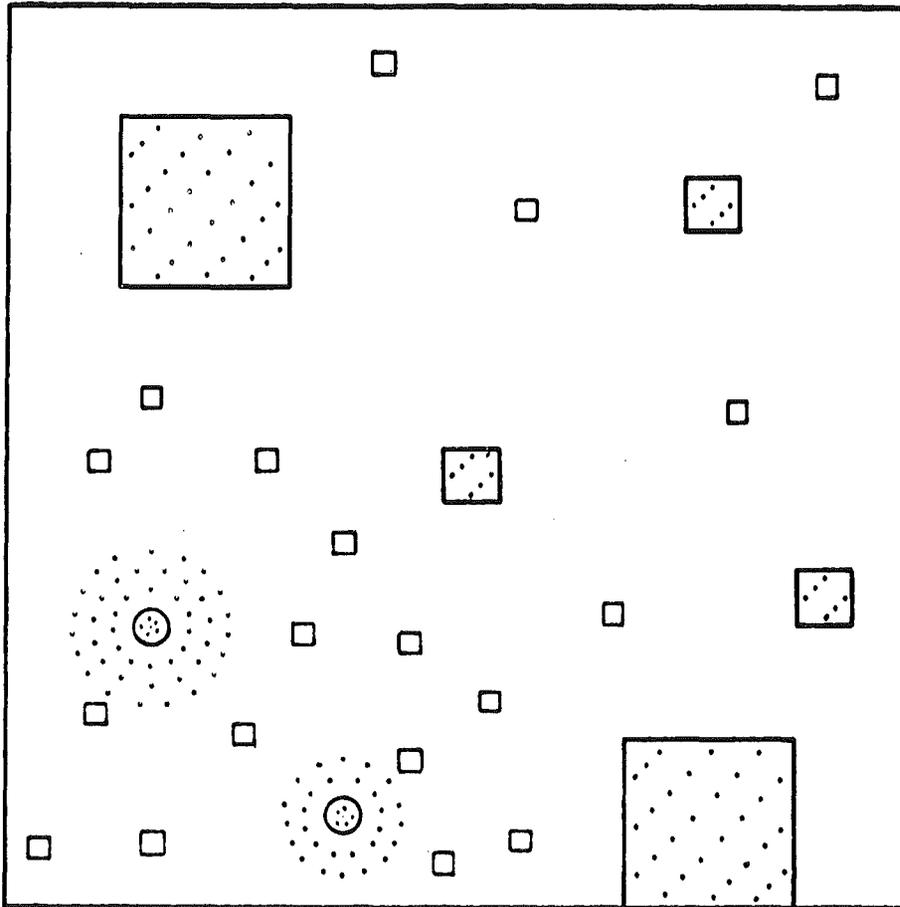


Formation of clusters (o) pinned due to self-strains, relaxed bubbles (\square) of cubic shape, and single vacancies (\square)

KJK IMF 80-10-DK

THE EFFECT OF BEAM-CYCLING D. KALETTA
 $T_{irr} < T_{coalescence} = 898 \text{ K}$

2. Beam off



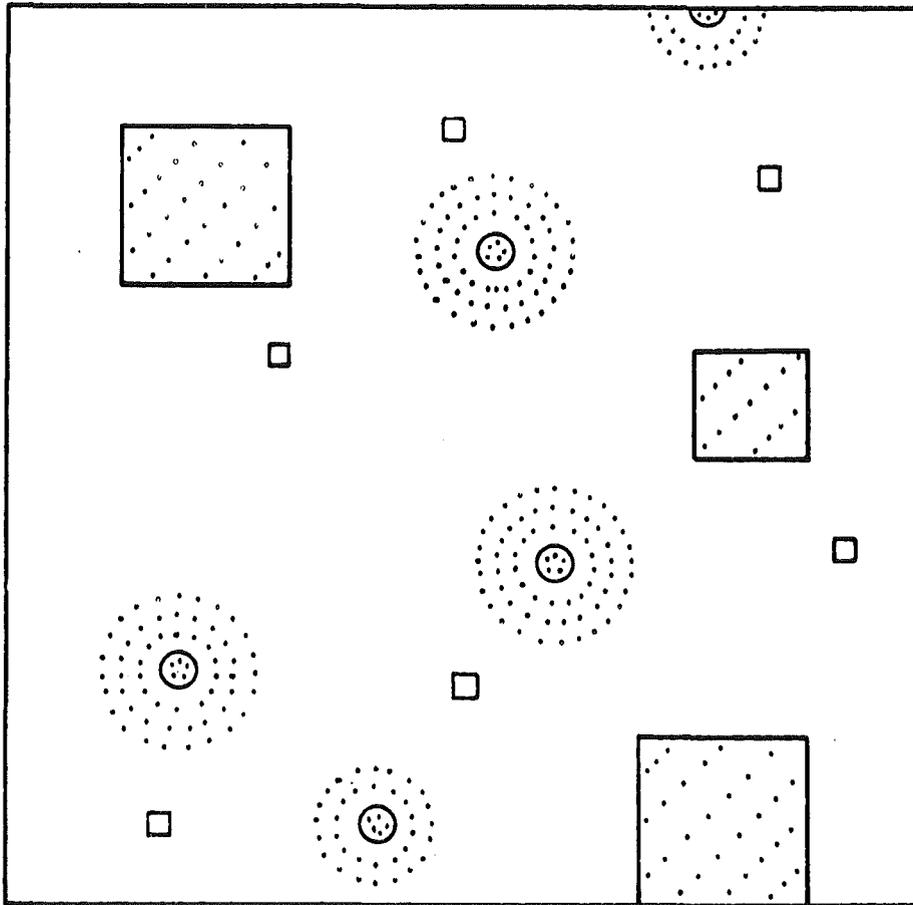
Formation of small mobile bubbles due to absorption of thermally created vacancies by the clusters leading to an increase in the mobile bubble concentration



IMF 80-11-DK

THE EFFECT OF BEAM-CYCLING D.KALETTA
 $T_{irr} < T_{coalescence} = 898 \text{ K}$

3. Beam on



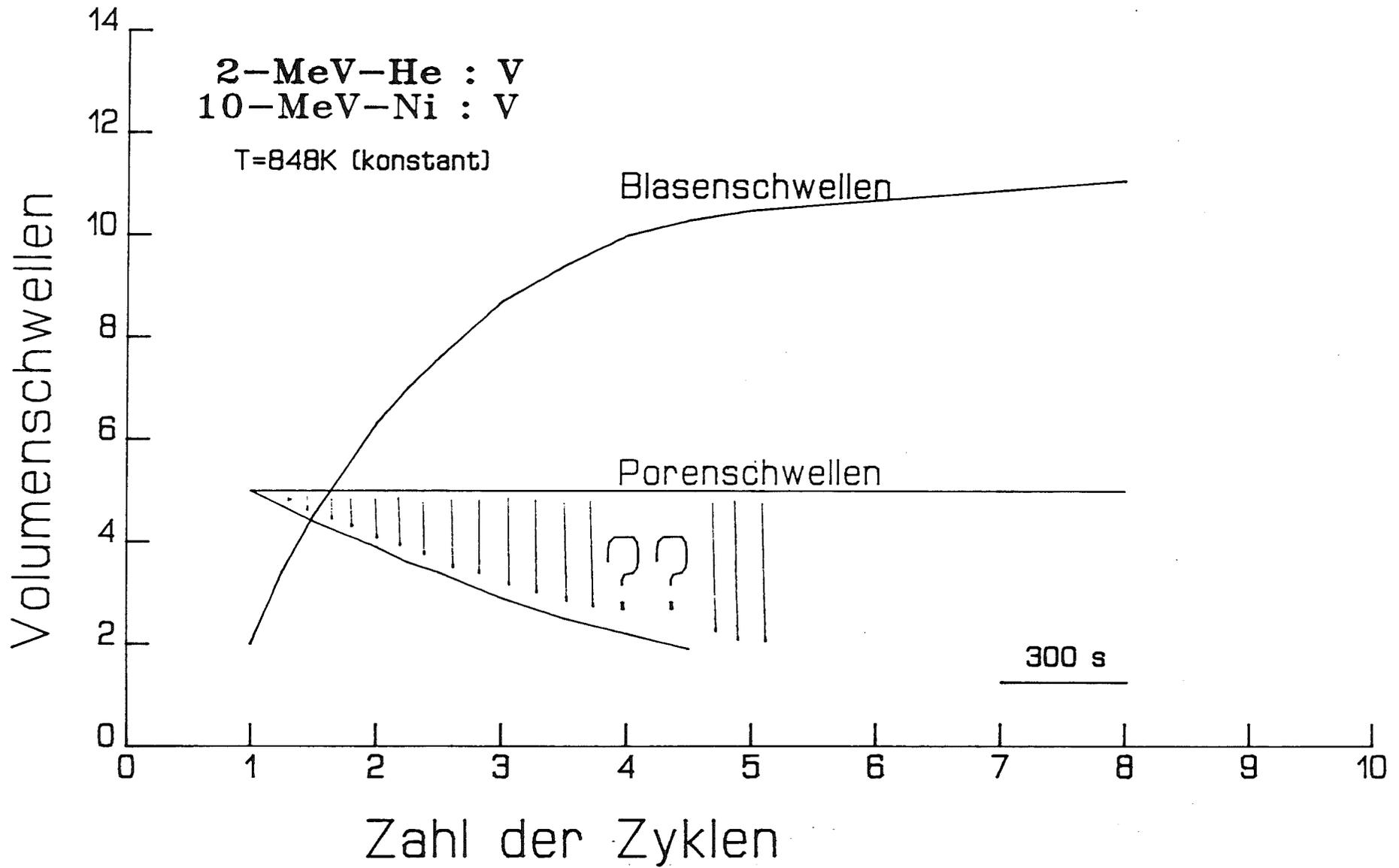
Strong migration of mobile bubbles due to an irradiation induced vacancy concentration leading to coalescence, i.e. large-size bubbles



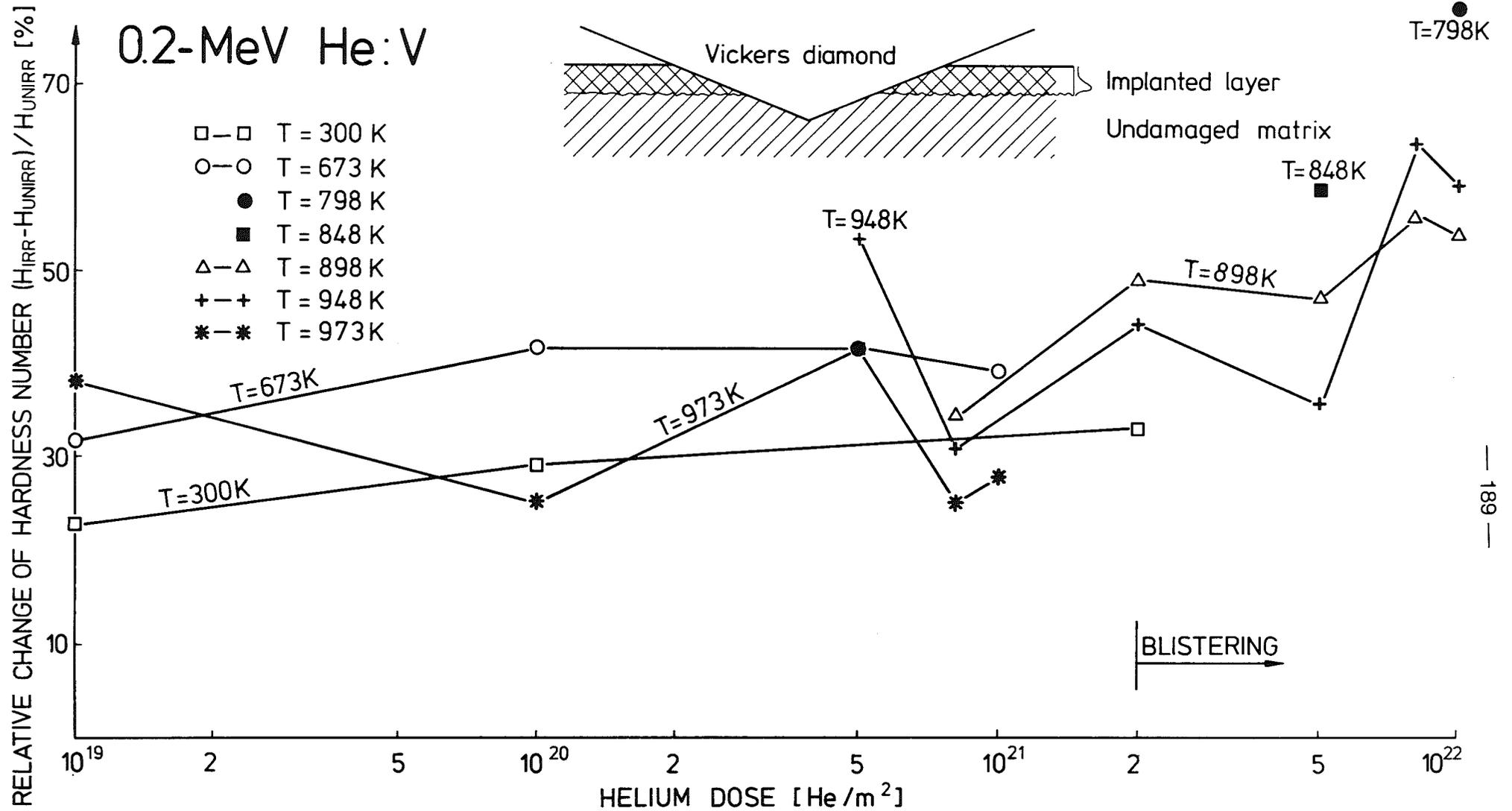
IMF 80-12-DK

THE EFFECT OF BEAM CYCLING D. KALETTA

$T_{\text{irr}} < T_{\text{coalescence}} = 898 \text{ K}$



D.Kaletta, KfK, 22.Okt.1981



4. Zusammenfassung

Auf der Basis der bisher vorliegenden Daten fuehren folgende Faktoren dazu, hochwarmfeste V-Basislegierungen als Strukturmaterial fuer eine Erste Wand und den Blanketbereich zu empfehlen:

- * ihre ueberlegenen mechanischen Eigenschaften oberhalb 873 K (600 °C)
- * ihre bessere Strahlenresistenz
- * ihre erheblich besseren physikalischen und thermischen Eigenschaften
- * ihre wahrscheinlich ueberlegene Vertraeglichkeit in mit mit fluessigem Li gekuehlten Systemen bei hohen Temperaturen

Die Nachteile der V-Basislegierungen liegen in erster Linie verglichen mit nichtrostenden Staehlen im kommerziellen Bereich (Herstellungskosten, Fehlen einer etablierten Industrie).

Unabhaengig vom Einsatzbereich bei hoeheren Temperaturen bieten die hochwarmfesten V-Legierungen eine substantiell verlaengerte Standzeit bei niedrigeren Temperaturen an.

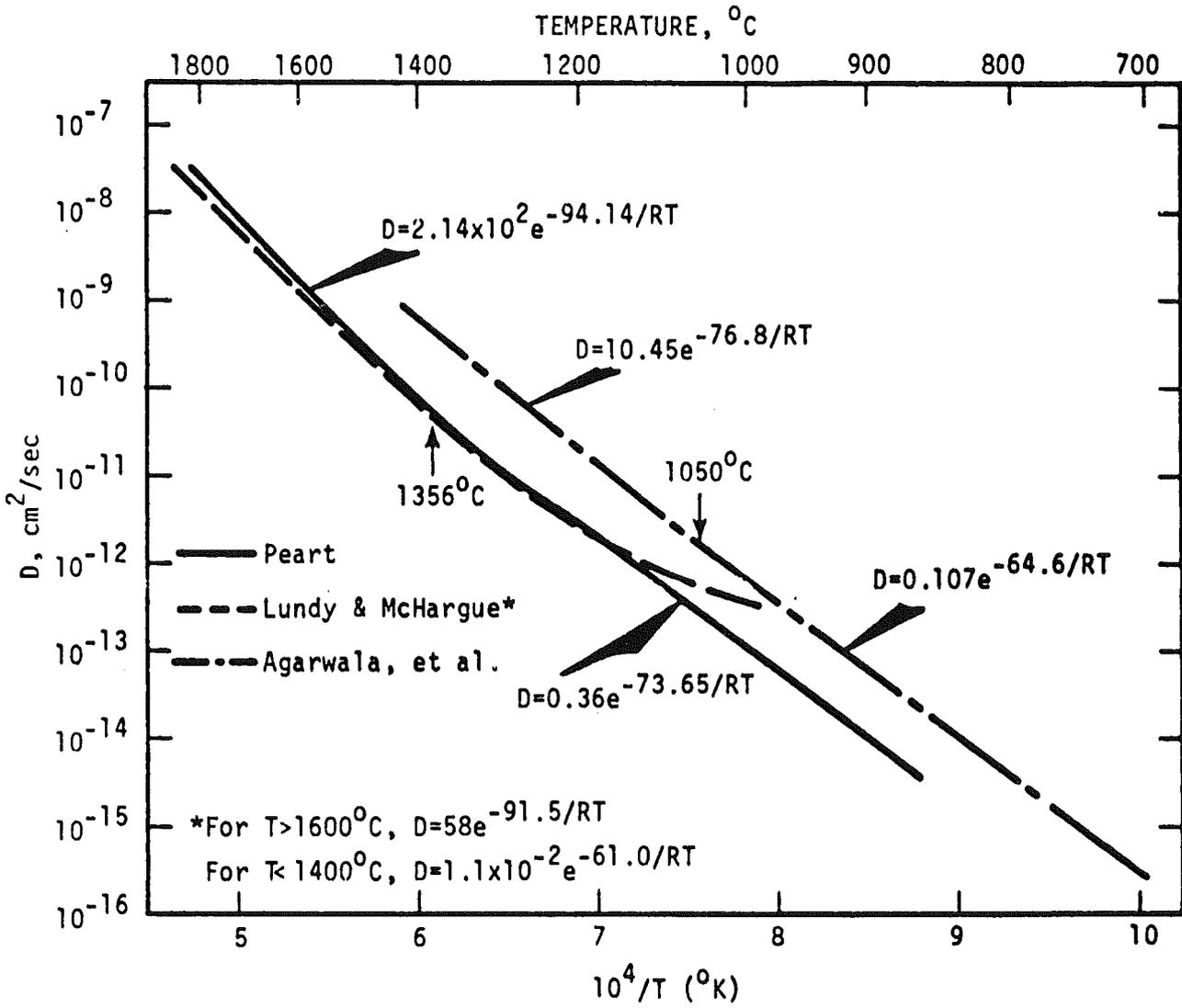


Figure B-1. Self diffusion data for vanadium.

	Vanadium	Stainless Steel
Melting temperature (K)	2163	1823
Density (kg/m^3 , 300 K)	6.1×10^{-3}	8×10^{-3}
Thermal expansion at 873 K (K^{-1})	9.6×10^{-6}	21×10^{-6}
Thermal conductivity at 873 K ($\text{J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-1}$)	37.7	20.9
Specific heat ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-1}$)	5×10^{-4}	6×10^{-4}
Young's Modulus (GPa, 300 K)	130	140
Recrystallization temperature (K)	1173	923

	V-Alloys	Stainless Steel
Mechanical properties	(300-1400 K)	(300-973 K)
Tensile / Creep strength	high	high
Fatigue strength	good	good
DBTT	< 300 K	-
Chemical properties		
Liquid metal compatibility	good	good
Gas metal interaction	poor	good
14-MeV Neutronic properties	good	poor
Fabricability	good	good
Costs	high	low
Availability	high	high

Material	Irrad. Service	Fluence (particle/m ²)	Temperature (K)	Cavity density (m ⁻³)	Mean Diameter (mm)	Swelling (%)
Vanadium	0.2-MeV He	2 x 10 ²¹	898	18.2 x 10 ²¹	20.2	8.1
V-20Ti	0.2-MeV He	4 x 10 ²¹	848	9.2 x 10 ²⁰	36.9	3.5
Vanadium	2.0-MeV He	5 x 10 ²¹	973	8.2 x 10 ²⁰	62.0	12.4
Vanadium	3.0-MeV V	3 x 10 ²⁰	973	3 x 10 ²⁰	38	2.0
Vanadium	10.0-MeV Ni	1.2 x 10 ²¹	848	2.9 x 10 ²⁰	48.8	2.4
Vanadium	Fission neutrons (E > 0.1 MeV)	5.4 x 10 ²⁶	923	5.5 x 10 ²⁰	42.1	3.6
V-20Ti	Fission neutrons (E > 0.1 MeV)	5.4 x 10 ²⁶	923	-	-	-

Microstructural Results

(maximum values obtained from TEM investigations)

5. LITERATUR (Uebersichtsartikel)

- [1] D.Steiner, Nuclear Performance of Vanadium as a Structural Material in Fusion Reactor Blankets, ORNL-TM-4353 (1973)
- [2] G.Hoerz, Eigenschaftsaenderungen von Metallen der Va-Gruppe durch geloesten Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff oder Kohlenstoff. 1. Vanadium-Systeme Metall, 23 (1969) 554-559 und 30 (1976) 728-731
- [3] M.Schirra, Das Zeitstandfestigkeits- und Kriechverhalten von Vanadin-Basis-Legierungen, KfK-Bericht 2240 (1977)
- [4] R.E.Gold et al., Technical Assessment of Vanadium-Base Alloys for Fusion Reactor Applications, Westinghouse Electric Corporation, C00-4540-1 (1978)
- [5] D.Kaletta, Light Element Implantations, Radiat.Eff. 47 (1980) 237-252
- [6] H.U.Borgstedt, Metall 33 (1979) 264-266