

EUR 1317.d

REPRINT

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

UNTERSUCHUNGEN IN DER ZIRKONIUMECKE
DER SYSTEME ZIRKONIUM-NIOB-CHROM
UND ZIRKONIUM-NIOB-VANADIUM

von

U. BENEDICT (Euratom)

und

J.J. HUET (C.E.N.)

1964



Abkommen über Zusammenarbeit EURATOM/U.S.A.
EURAEK Bericht Nr. 717 abgefasst vom
Centre d'Etude de l'Energie Nucléaire - C.E.N., Mol (Belgien)

Euratomvertrag Nr. 027-60-07 RDB

Sonderdruck aus
ZEITSCHRIFT FÜR METALLKUNDE
Band 55, Heft 5 - 1964

HINWEIS

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

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

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

This reprint is intended for restricted distribution only. It reproduces, by kind permission of the publisher, an article from "ZEITSCHRIFT FÜR METALLKUNDE", Band 55, Heft 5 - 1964, 261-265. For further copies please apply to Dr. Riederer - Verlag GmbH, 7 Stuttgart S - Mörikestrasse 17 (Deutschland).

Dieser Sonderdruck ist für eine beschränkte Verteilung bestimmt. Die Wiedergabe des vorliegenden in „ZEITSCHRIFT FÜR METALLKUNDE“, Band 55, Heft 5 - 1964, 261-265 erschienenen Aufsatzes erfolgt mit freundlicher Genehmigung des Herausgebers. Bestellungen weiterer Exemplare sind an Dr. Riederer - Verlag GmbH, 7 Stuttgart S - Mörikestrasse 17 (Deutschland), zu richten.

Ce tiré-à-part est exclusivement destiné à une diffusion restreinte. Il reprend, avec l'aimable autorisation de l'éditeur, un article publié dans «ZEITSCHRIFT FÜR METALLKUNDE», Band 55, Heft 5 - 1964, 261-265. Tout autre exemplaire de cet article doit être demandé à Dr. Riederer - Verlag GmbH, 7 Stuttgart S - Mörikestrasse 17 (Deutschland).

Questo estratto è destinato esclusivamente ad una diffusione limitata. Esso è stato riprodotto, per gentile concessione dell'Editore, da «ZEITSCHRIFT FÜR METALLKUNDE», Band 55, Heft 5 - 1964, 261-265. Ulteriori copie dell'articolo debbono essere richieste a Dr. Riederer - Verlag GmbH, 7 Stuttgart S - Mörikestrasse 17 (Deutschland).

Deze overdruk is slechts voor beperkte verspreiding bestemd. Het artikel is met welwillende toestemming van de uitgever overgenomen uit „ZEITSCHRIFT FÜR METALLKUNDE“, Band 55, Heft 5 - 1964, 261-265. Meer exemplaren kunnen besteld worden bij Dr. Riederer - Verlag GmbH, 7 Stuttgart S - Mörikestrasse 17 (Deutschland).

EUR 1317.d

REPRINT

UNTERSUCHUNGEN IN DER ZIRKONIUMECKE DER SYSTEME ZIRKONIUM-NIOB-CHROM UND ZIRKONIUM-NIOB-VANADIUM von U. BENEDICT (Euratom) und J.J. HUET (C.E.N.).

Europäische Atomgemeinschaft - EURATOM.

Abkommen über Zusammenarbeit EURATOM/U.S.A.

EURAEK Bericht Nr. 717 abgefasst vom Centre d'Etude de l'Energie Nucléaire - C.E.N., Mol (Belgien).

Euratomvertrag Nr. 027-60-07 RDB.

Sonderdruck aus „Zeitschrift für Metallkunde“, Band 55, Heft - 1964 - Seiten 261-265.

Zirkonium-Niob-Legierungen mit Vanadium bzw. Chrom mit einem höheren Umwandlungsbeginn als binäre Zirkonium-Niob-Legierungen liegen nur in unmittelbarer Nähe der binären Systeme Zirkonium-Chrom bzw. Zirkonium-Vanadium vor. Allerdings ist die Dimensionsänderung bei 600° C in einem

EUR 1317.d

REPRINT

STUDY OF ZIRCONIUM-RICH ALLOYS OF THE ZIRCONIUM-NIOBIUM-CHROMIUM AND ZIRCONIUM-NIOBIUM-VANADIUM SYSTEMS by U. BENEDICT (Euratom) und J.J. HUET (C.E.N.).

European Atomic Energy Community - EURATOM.

EURATOM/USA Agreement for Cooperation.

EURAEK Report No. 717 prepared by Centre d'Etude de l'Energie Nucléaire - C.E.N., Mol (Belgium).

Euratom Contract No. 027-60-07 RDB.

Reprinted from "Zeitschrift für Metallkunde", Vol. 55 - No. 5 - 1964 - pp. 261-265.

Study of Zirconium-Rich Alloys of the Zirconium-Niobium-Chromium and Zirconium-Niobium-Vanadium Systems. Ternary alloys with a higher transformation temperature than binary zirconium-niobium alloys exist only in the immediate vicinity of the binary zirconium-chromium and zirconium-vanadium systems. The dimensional change at 600° C in a considerable range of zirconium-

EUR 1317.d

REPRINT

STUDY OF ZIRCONIUM-RICH ALLOYS OF THE ZIRCONIUM-NIOBIUM-CHROMIUM AND ZIRCONIUM-NIOBIUM-VANADIUM SYSTEMS by U. BENEDICT (Euratom) und J.J. HUET (C.E.N.).

European Atomic Energy Community - EURATOM.

EURATOM/USA Agreement for Cooperation.

EURAEK Report No. 717 prepared by Centre d'Etude de l'Energie Nucléaire - C.E.N., Mol (Belgium).

Euratom Contract No. 027-60-07 RDB.

Reprinted from "Zeitschrift für Metallkunde", Vol. 55 - No. 5 - 1964 - pp. 261-265.

Study of Zirconium-Rich Alloys of the Zirconium-Niobium-Chromium and Zirconium-Niobium-Vanadium Systems. Ternary alloys with a higher transformation temperature than binary zirconium-niobium alloys exist only in the immediate vicinity of the binary zirconium-chromium and zirconium-vanadium systems. The dimensional change at 600° C in a considerable range of zirconium-

EUR 1317.d

REPRINT

STUDY OF ZIRCONIUM-RICH ALLOYS OF THE ZIRCONIUM-NIOBIUM-CHROMIUM AND ZIRCONIUM-NIOBIUM-VANADIUM SYSTEMS by U. BENEDICT (Euratom) und J.J. HUET (C.E.N.).

European Atomic Energy Community - EURATOM.

EURATOM/USA Agreement for Cooperation.

EURAEK Report No. 717 prepared by Centre d'Etude de l'Energie Nucléaire - C.E.N., Mol (Belgium).

Euratom Contract No. 027-60-07 RDB.

Reprinted from "Zeitschrift für Metallkunde", Vol. 55 - No. 5 - 1964 - pp. 261-265.

Study of Zirconium-Rich Alloys of the Zirconium-Niobium-Chromium and Zirconium-Niobium-Vanadium Systems. Ternary alloys with a higher transformation temperature than binary zirconium-niobium alloys exist only in the immediate vicinity of the binary zirconium-chromium and zirconium-vanadium systems. The dimensional change at 600° C in a considerable range of zirconium-

grossen Gebiet der Zirkoniumecke so klein, dass man sich fragen muss, ob eine solche Dimensionsänderung wirklich von schädlichem Einfluss auf die mechanische Festigkeit eines Brennelementes ist. Eine beträchtliche Dimensionsänderung erfolgt für die Legierungen dieses Gebiets erst bei 660 bis 720° C je nach Zusammensetzung.

Nach den bisherigen Untersuchungen lassen sich die Teildiagramme Zirkonium-Niob-ZrV₂ und Zirkonium-Niob-ZrCr₂ als ternär eutektoid deuten. Die β -Phase kann durch Abschrecken bei den ternären Legierungen und bei Zirkonium-Vanadium-Legierungen in bestimmten Konzentrationsbereichen metastabil erhalten werden, nicht aber bei den Zirkonium-Chrom-Legierungen im untersuchten Konzentrationsbereich.

rich alloys is small and, consequently, it may be debated whether such a dimensional change impairs the mechanical strength of a full element. A considerable dimensional change results in alloys of this range only at 660 to 720° C depending on the composition.

From the investigation the partial diagrams zirconium-niobium-ZrV₂ and zirconium-niobium-ZrCr₂ may be interpreted as ternary eutectoids. The β -Phase may be retained metastable in ternary alloys and in binary zirconium-vanadium alloys, but not in zirconium-chromium alloys of the investigated range of compositions.

rich alloys is small and, consequently, it may be debated whether such a dimensional change impairs the mechanical strength of a full element. A considerable dimensional change results in alloys of this range only at 660 to 720° C depending on the composition.

From the investigation the partial diagrams zirconium-niobium-ZrV₂ and zirconium-niobium-ZrCr₂ may be interpreted as ternary eutectoids. The β -Phase may be retained metastable in ternary alloys and in binary zirconium-vanadium alloys, but not in zirconium-chromium alloys of the investigated range of compositions.

rich alloys is small and, consequently, it may be debated whether such a dimensional change impairs the mechanical strength of a full element. A considerable dimensional change results in alloys of this range only at 660 to 720° C depending on the composition.

From the investigation the partial diagrams zirconium-niobium-ZrV₂ and zirconium-niobium-ZrCr₂ may be interpreted as ternary eutectoids. The β -Phase may be retained metastable in ternary alloys and in binary zirconium-vanadium alloys, but not in zirconium-chromium alloys of the investigated range of compositions.

Untersuchungen in der Zirkoniumecke der Systeme Zirkonium-Niob-Chrom und Zirkonium-Niob-Vanadium *)

Von Ulrich Benedict **) und Jean-Jacques Huet ***) in Mol (Belgien)

Das binäre System Zirkonium-Niob ist im Hinblick auf bestimmte Anwendungen in der Kerntechnik bereits näher untersucht worden^{1) bis 18)}. Ein wesentlicher Nachteil der Legierungen dieses Systems, insbesondere im Hinblick auf die Verwendung als Matrix für Dispersions-Brennelemente, ist ihre niedrige Umwandlungstemperatur von etwa 600 °C. Andere binäre Zusätze wie z. B. Chrom oder Vanadium setzen die Umwandlungstemperatur des Zirkoniums nicht so weit herab. Die entsprechenden binären Systeme haben eutektoidische Temperaturen von 835 °C mit Chrom und 780 °C mit Vanadium, sie sind aber wegen ihrer mechanischen und nuklearen Eigenschaften nicht für Brennelemente geeignet.

Es erschien uns daher interessant, zu untersuchen, ob es durch ternäre Chrom- oder Vanadiumzusätze zu Zirkonium-Niob-Legierungen möglich ist, höher umwandelnde Materialien zu bekommen. Über diese Möglichkeit ließen sich a priori keine sicheren Aussagen machen, da die ternären Systeme und die quasibinären Schnitte $ZrCr_2-Nb$ und ZrV_2-Nb unbekannt waren.

Zu den günstigen Eigenschaften der Zirkonium-Niob-Legierungen, die dabei erhalten bleiben sollten, gehört insbesondere die Abschreckbarkeit der β -Phase, die bei kleinen Niobgehalten metastabil bei Raumtemperatur erhalten bleibt und nur durch geeignete Glühbehandlung in die α -Phase umgewandelt werden kann. In bestimmten Konzentrationsbereichen des binären Systems Zirkonium-Niob geht ferner die β -Phase in die metastabile ω -Phase über, die dann ebenfalls durch geeignete Glühbehandlung in die α -Phase überführt werden kann.

Diese Verhältnisse erlauben, die Partikelgröße der α -Ausscheidung und damit die mechanischen Eigenschaften sowie eventuell die Korrosionseigenschaften durch die Wahl der Ausscheidungstemperatur zu beeinflussen. Es interessierte uns daher ebenfalls, ob ähnliche Verhältnisse bei unseren ternären Legierungen und in den binären Systemen Zirkonium-Chrom und Zirkonium-Vanadium zu beobachten sind, insbesondere ob dort ebenfalls Konzentrationsbereiche existieren, in denen die β -Phase abschreckbar ist.

*) Auszugsweise vorgetragen am 13. Juni 1963 auf der Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde in Berlin.

**) Europäische Atomgemeinschaft EURATOM.

***) Centre d'Etude de l'Energie Nucléaire C.E.N./S.C.K.

¹⁾ M. Hansen und K. Anderko, Constitution of Binary Alloys 2nd ed. McGraw-Hill, New York (1958).

²⁾ S. M. Shelton, AF-TR-5932 (1949); Met. Abstr. 21 (1954) 869; Zit. ¹⁾.

³⁾ C. R. Simcoe und W. L. Mudger, WAPD-38 (1951); Zit. ¹⁾.

⁴⁾ E. S. Hodge, TID-5061 (1952) S. 461 ff.; Zit. ¹⁾.

⁵⁾ B. A. Rogers und D. F. Atkins, TID-5084, S. 357 ff. (1953); ISC-500 (1954); J. Metals, Trans. Suppl. 5 (1955) 1034; J. Metals, Trans. Suppl. 6 (1956) 620.

⁶⁾ R. F. Domagala und D. J. McPherson, J. Metals, Trans. Suppl. 6 (1956) 619.

⁷⁾ Yu. F. Bychkov, A. N. Rozanov und D. M. Sko-rov, Soviet J. At. Energy 2, Nr. 2 (1957) 165 ff.; Chem. Abstr. 54 (1960) 5404c-5405b; Atom. Energiya 2, Nr. 2, (1957) 146 ff.

⁸⁾ O. S. Ivanov und V. K. Grigorovich, A/CONF. 15/P/2046, 5 (1958) S. 34 ff.

⁹⁾ V. S. Emelyanov, Y. G. Godin und A. I. Evst-yukhin, A/CONF. 15/P/2055, 5 (1958) S. 69 ff.

¹⁰⁾ Yu. F. Bychkov, Symp. Metallurgia metalloed. chist. Metalloy, Moskau 1959, S. 179; Abstr. J. Metallurgy A 11-12 (1961) 28.

¹¹⁾ Yu. F. Bychkov und A. N. Rozanov, Symp. Metallurgiya metalloed. chist. metalloy, Moskau 1959, S. 224 ff.; Abstr. J. Metallurgy A 11-12 (1961) S. 31.

¹²⁾ D. J. Cometto, Interim Tech. Rep. nrs. 2, 3 und 4. Case Inst. Technology Nr. 27 (1959-60); TID-6445; TID-13 496; Nucl. Sci. Abstr. 15 (1961) 633 und 15 (1961) 29 721; Met. Abstr. 30 (1962/63) 31.

¹³⁾ C. E. Lundin und R. H. Cox, AECU-4284 (1959); AECU-4402 (1959); TID-11 919 (1960); TID-11 295 (Suppl.), S. 29 ff. (1961).

¹⁴⁾ A. E. Dwight, in „Columbium Metallurgy“, Inter-science, New York (1961) S. 383 ff.

¹⁵⁾ A. G. Knapton, J. Less Common Metals 2 (1960) 113 ff.

¹⁶⁾ F. W. Kunz und F. K. Blechinger, KAPL-2000-13 (1961); Met. Abstr. 30 (1962/63) 31.

¹⁷⁾ H. Richter, P. Wincierz, K. Anderko und U. Zwickler, EURAEC-137 (1961); J. Less Common Metals 4 (1962) 252.

¹⁸⁾ D. Quataert, EURAEC 281 (1962) (= Blg 98 = BN-6203/11).

Versuchsdurchführung

Die Untersuchung erstreckte sich dementsprechend einerseits auf Proben der binären Systeme des Zirkoniums mit Chrom und Vanadium, andererseits auf ternäre Legierungen mit Niob. Es wurden mikroskopische, dilatometrische und Röntgenuntersuchungen durchgeführt sowie Härtemessungen vorgenommen. Dabei lag der Schwerpunkt für die binären Legierungen auf der

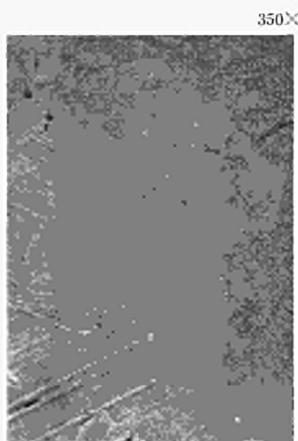


Bild 1. Gefüge von $ZrCr_2$ im Gußzustand



Bild 2. Eutektikum $Zr-ZrCr_2$ mit einigen Primär-Kristallen

Metallographie, für die ternären auf der Dilatometrie.

Die Proben wurden im Lichtbogenofen unter Argon aus den reinsten erhältlichen Ausgangsmaterialien erschmolzen¹⁹⁾. Vor der Probenherstellung wurde jeweils ein Getter aufgeschmolzen, um letzte Reste Sauerstoff



Bild 3. Nadelförmiges Gefüge des beim Abschrecken entstandenen α -Zirkoniums in Zirkonium mit 1,5 Gew.-% Cr

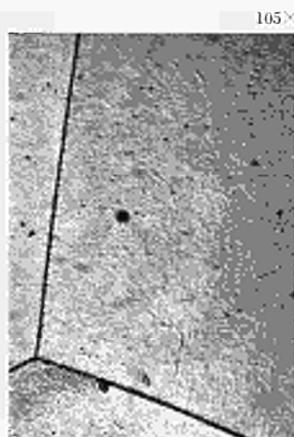


Bild 4. Zirkonium mit 2 Gew.-% Cr, von 1100 °C abgeschreckt



Bild 5. Zirkonium mit 2,5 Gew.-% Cr, von 1100 °C abgeschreckt

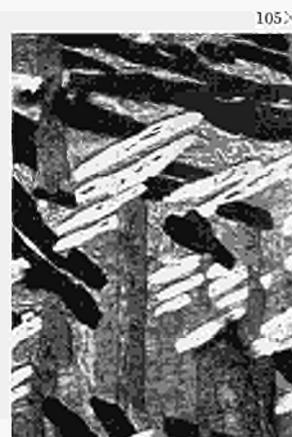


Bild 6. Zirkonium mit 0,5 Gew.-%, aus dem ($\alpha+\beta$)-Gebiet (850 °C) abgeschreckt (polarisiertes Licht)

und Stickstoff aus der Argonatmosphäre zu entfernen. Die Proben wurden sechs- bis zwölfmal umgedreht und neu aufgeschmolzen, um die größtmögliche Homogenität zu erreichen. Die länglichen Schmelzproben, die zur Herstellung der 50 mm langen Dilatometerproben verwendet wurden, wurden zwecks Konzentrationsausgleich zwischen den beiden Enden zusätzlich längs durchge-

¹⁹⁾ „crystal-bar“-Zirkonium (Wah Chang Corporation), Niobium 99,7 Gew.-% mit 0,05 Gew.-% Ta (Société Générale Métallurgique de Hoboken), Vanadium 99,5 bis 99,8 Gew.-% (Vanadium Corporation of America), Iodid-Chrom 99,99 Gew.-% (Chromalloy Corporation).

sägt, eine Hälfte wurde umgedreht, und die Probe auf neue mehrere Male aufgeschmolzen. Die Kontrollanalysen ergaben, daß bei der Probenherstellung leichte Verdampfungsverluste an Chrom und Vanadium eintreten können, daß aber die Homogenität der Proben gut war.

Binäre Legierungen

Zirkonium-Chrom-Legierungen

Es wurden zunächst einige Stichproben zur Nachprüfung des von R. F. Domagala, D. J. McPherson und M. Hansen²⁰⁾ angegebenen Zustandsdiagramms bis zu den Grenzen 2,5 Gew.-% Cr und 1100 °C gemacht, wobei besonders auf eine eventuelle Abschreckbarkeit der β -Phase geachtet wurde. Auch Proben der Zusammensetzung $ZrCr_2$ (53,3 Gew.-% Cr) und mit 18 Gew.-% Cr (Eutektikum $Zr-ZrCr_2$ nach²⁰⁾) wurden untersucht.

Eine $ZrCr_2$ -Probe (chemische Analyse 52,33 Gew.-% Cr) im Gußzustand hat das Aussehen von Bild 1, das gut übereinstimmt mit der Annahme eines nahezu einphasigen Zustandes. Die Längsstreifung der Kristallite könnte von einer martensitischen Umwandlung herühren, die das $ZrCr_2$ während der Abkühlung erlitten hat und die von anderen Autoren röntgenographisch festgestellt wurde¹⁾. Eine andere $ZrCr_2$ -Probe (chemische Analyse 52,44 Gew.-% Cr), 48 h bei 800 °C gegläht, ähnelte im Aussehen sehr Bild 12 aus²⁰⁾, zeigte also etwas größere Mengen einer zweiten Phase.

$ZrCr_2$ erweist sich als äußerst spröde und hart. An der zweiten Probe wurde eine Vickershärte HV_{20} von über 1200 kp/mm² gemessen. Die Sprödeheit des Ma-

terials geht so weit, daß einmal die Probe nach dem Schmelzen beim Abkühlen auf der wassergekühlten Kupferplatte des Lichtbogenofens infolge der Abkühlungsspannungen entzweisprang. Auch die fertigen Proben haben makroskopisch sichtbare Risse. Die Proben zerspringen beim Daraufschlagen zu Pulver. Außerdem wurde beim Schlagen und Zerschneiden starke Funkenbildung festgestellt.

Die Legierung mit 18 Gew.-% Cr (chemische Analyse 17,54 Gew.-% Cr) zeigt einige geradlinig be-

²⁰⁾ R. F. Domagala, D. J. McPherson und M. Hansen, J. Metals, Trans. Suppl. 5 (1953) 279 ff.

grenzte Primärkristalle in einer eutektischen Grundmasse (Bild 2) und liegt also nahe bei der eutektischen Zusammensetzung. Die Härte dieser Legierung wurde zu $HV_{20} = 249 \text{ kp/mm}^2$ gemessen.

Abschrecken der Proben mit 0,5 bis 2,5 Gew.-% Cr von 1100°C , also aus dem Existenzgebiet des β -Zirkonium führte stets zu vollständiger Umwandlung in α -Zirkonium. Im Röntgendiagramm konnte nirgends ein Anzeichen für β -Zirkonium gefunden werden. Auch eine der ω -Phase der Zirkonium-Niob-Legierungen ähnliche Übergangsphase wurde nicht gefunden. Die mikroskopische Untersuchung dieser abgeschreckten Proben zeigt für 0,5, 1,0 und 1,5 Gew.-% Cr das nadelförmige Gefüge von Bild 3 mit bestimmten Vorzugsrichtungen der Nadeln. Die Legierungen mit 2,0 und 2,5 Gew.-% Cr zeigen kein nadelförmiges Gefüge, sondern eine ziemlich gleichförmige, glatte Struktur (Bild 4 und 5). Ein ähnliches Gefüge wurde von R. F. Domagala²⁰) und Mitarbeiter als abgeschreckte β -Phase angesehen. Unsere Röntgenuntersuchungen zeigen jedoch, daß auch dieses Erscheinungsbild der α -Phase entspricht.

Bild 6 gibt das Aussehen einer Probe mit 0,5 Gew.-% Cr im polarisierten Licht wieder, die nach Vorglühung bei 1100°C 1 d auf 850°C gehalten und von dieser Temperatur abgeschreckt wurde. Der Punkt dieser Legierung liegt im Bereich $\alpha + \beta$ des Diagramms nach²⁰). Demnach sind die breiten nadelförmigen Kristalle als primär bei 850°C ausgeschiedene α -Phase zu deuten, während man zwischen diesen Kristallen die feinen Nadeln wie in Bild 3 erkennt, die der Umwandlung des restlichen β während des Abschreckens entsprechen. Auch die breiten Nadeln zeigen Vorzugsorientierung in drei bestimmten Richtungen. Die Härte der von 1100°C abgeschreckten Proben (s. Bild 7) nimmt mit dem Chromgehalt zu. Dies kann auf Legierungsverfestigung und vielleicht auch auf der Zunahme des ZrCr_2 -Anteils beruhen.

Zirkonium-Vanadium-Legierungen

Bei diesen Legierungen wurde je eine Serie von Proben mit 1, 3, 7 und 9 Gew.-% V von 1050°C bzw. nach Vorglühung bei 1050°C von 800°C wasserabgeschreckt. Dabei ergab sich nach den mikroskopischen Untersuchungen das folgende:

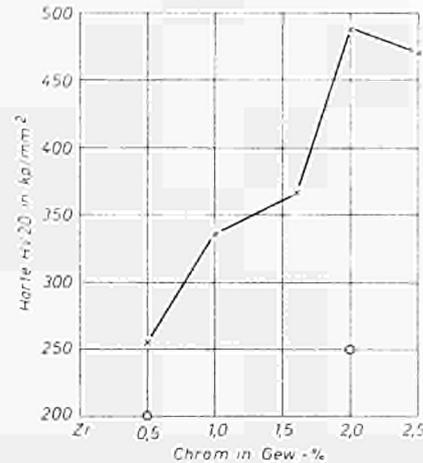


Bild 7. Härte in Abhängigkeit vom Chromgehalt für die von 1100°C abgeschreckten Proben. Die mit Kreisen markierten Vergleichswerte stammen von Proben, die erst bei 1100°C und dann bei 850°C (0,5 Gew.-% Cr) bzw. 870°C (2 Gew.-% Cr), also unterhalb des reinen β -Feldes, geglüht wurden.

In den Proben mit 1 und 3 Gew.-% V läßt sich durch Abschrecken die β -Phase nicht erhalten. Schreckt man die Proben mit 7 und 9 Gew.-% V von 1050°C ab, so zeigen sie das charakteristische Aussehen der abgeschreckten β -Phase (Bild 8). Wenn man jedoch die Proben mit den gleichen Legierungsgehalten von 800°C abschreckt, so ist im Mikroskop diese Phase nicht zu entdecken (Bild 9 und 10). Es ist also anzunehmen, daß

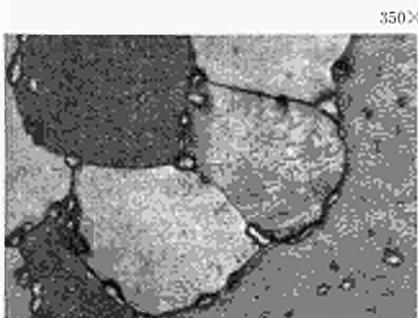


Bild 8. Abgeschreckte β -Phase in Zirkonium mit 7 Gew.-% V



Bild 9. Zirkonium mit 3 Gew.-% V, von 800°C abgeschreckt

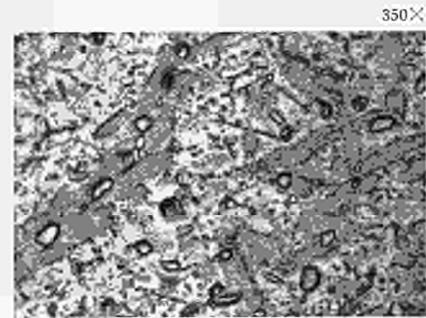


Bild 10. Zirkonium mit 7 Gew.-% V, von 800°C abgeschreckt

Da die ursprünglich zur Identifizierung der Phasen verwendeten Röntgendiagramme infolge des Grobkorns der Proben nicht ganz eindeutig waren, wurden in fünf der Proben²¹) durch starke Verformung die Körner fragmentiert und die Proben anschließend zum Abbau der Verformungsspannungen kurze Zeit im gleichen Temperaturbereich geglüht, in dem auch die letzte Glühung vor der Aufnahme des Röntgendiagrammes stattgefunden hatte. Nach dieser Behandlung ergaben die Proben weitaus bessere Röntgendiagramme, die die Ergebnisse der ersten Diagrammserie bestätigen.

²¹) Die restlichen Proben zerbrachen beim Versuch, sie zu verformen.

Umwandlung der β -Phase eingetreten ist, denn nach dem Diagramm von J. T. Williams²²) liegt die Temperatur von 800°C deutlich über der eutektoiden Temperatur. Die Nachprüfung durch Röntgenanalyse bestätigte diese Resultate im wesentlichen. Die von 1050°C abgeschreckten Proben mit 7 und mit 9 Gew.-% V enthalten hauptsächlich β , daneben aber auch schon etwas α -Phase. In allen anderen Proben war keine β -Phase festzustellen.

Es wird angenommen, daß die $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung bei den genannten Legierungen mit hoher Geschwindig-

²²) J. T. Williams, J. Metals, Trans. Suppl. 7 (1955) 345 ff.

keit abläuft. Dies wurde auch von J. T. Williams²²⁾ festgestellt, der bei Legierungen, die von unterhalb 780 °C abgeschreckt waren, nur α und fast kein β fand. Unsere Versuche zeigen jedoch, daß unter bestimmten Bedingungen die β -Phase mindestens zu einem Teil erhalten werden kann, und zwar für Vanadiumgehalte von etwa 6 bis 10 Gew.-%, wenn man sie von 1050 °C, also aus dem Gebiet des reinen β -Mischkristalls abschreckt. Für die Tatsache, daß dieselben Legierungen sich beim Abschrecken von 800 °C vollständig umwandeln, halten wir zwei Erklärungen für möglich. Einmal liegt die Temperatur von 800 °C für die Legierung mit 9 Gew.-% V im heterogenen Bereich $\beta + \text{ZrV}_2$, für die Legierung mit 7 Gew.-% V wahrscheinlich im heterogenen Bereich $\beta + \alpha$. Daher ist eine Keimwirkung der bereits im Gleichgewicht vorhandenen Bestandteile ZrV_2 und α denkbar, die die Umwandlung während des Abschreckens weiter beschleunigt hat. Andererseits ist es möglich, daß gerade der Temperaturbereich zwischen 800 und 770 °C besonders rasch durchlaufen werden muß, wenn man β einfrieren will, und daß die Abkühlungsgeschwindigkeit in diesem Bereich bei der für die 800 °C-Proben verwendeten experimentellen Technik nicht hoch genug war.

Ternäre Legierungen

Die Zusammensetzung der untersuchten ternären Legierungen ist in Tabelle 1 gegeben. Für ihre Untersuchung wurde hauptsächlich die dilatometrische Me-

Tabelle 1. Legierungsgehalte der dilatometrisch untersuchten Legierungen (in Klammern Werte der chemischen Analyse)

Bezeichnung der Legierung	Gehalt in Gew.-%		Gehalt in At.-%	
	Niob	Vanadium	Niob	Vanadium
ZrNb3V3	3	3	2,88	5,25
ZrNb5V5	5	5 (4,70)	4,73	8,62
ZrNb10V2	10	2	9,68	3,54
ZrNb10V5	10	5	9,49	8,61
ZrNb14V2	14	2	13,59	3,51
ZrNb2V1	2	1	1,99	1,80
ZrNb2,5V3	2,5	3 (2,70)	2,41	5,26
ZrNb3,5V2	3,5	2	3,41	3,50
ZrNb3,5V4	3,5	4	3,36	6,99
ZrNb6V4,5	6	4,5	5,73	7,76
ZrNb2V4	2	4	1,95	6,98
ZrNb3V6	3	6	2,79	10,28
	Niob	Chrom	Niob	Chrom
ZrNb3Cr1	3	1	3,08	1,83
ZrNb6Cr1	6 (6,02)	1 (0,95)	5,89	1,72
ZrNb9Cr1	9	1	8,79	1,72
ZrNb9Cr0,5	9 (9,02)	0,5 (0,48)	8,82	0,91
ZrNb12Cr0,5	12 (11,97)	0,5 (0,47)	10,68	0,83
ZrNb15Cr0,5	15	0,5 (0,48)	13,34	0,83
ZrNb8Cr3	8 (8,16)	3 (2,93)	7,69	5,09
ZrNb3Cr2,5	3	2,5	2,87	4,30
ZrNb2Cr5	2 (2,04)	5 (4,87)	1,93	8,44

thode angewandt. Es standen ein Chevenard-Dilatometer mit photographischer Registrierung und ein Dilatometer mit induktivem Aufnehmer zur Verfügung. Mit beiden Instrumenten wurden Kurven der wahren Ausdehnung aufgenommen. Vom größten Teil der Legierungen wurde jedoch die Ausdehnungsdifferenz gegen eine Molybdänprobe mit dem hochempfindlichen Meßkopf HSS18 des Chevenard-Dilatometers registriert. Die Auf-

heiz- und Abkühlungsgeschwindigkeiten betragen im interessanten Temperaturbereich über 500 °C 40 °C/h, 10 °C/h und 5 °C/h für die Kurven der wahren Ausdehnung, 5 °C/h und 3 °C/h für die Differenzkurven.

Die ersten Legierungen wurden zur Homogenisierung und Gleichgewichtseinstellung 10 h bei 500 °C geglüht. Es zeigte sich jedoch, daß diese Wärmebehandlung bei der Legierung ZrNb3V3 nicht ausreichte, um die beim Abkühlen im Lichtbogenofen metastabil eingefrorene β -Phase in α überzuführen. Die mit dieser Legierung erhaltene Dilatometerkurve zeigt in der Aufheizkurve eine bei 500 bis 550 °C erfolgende Ausdehnung, die der Gleichgewichtseinstellung der abgeschreckten β -Phase entspricht. Daher wurde bei allen folgenden Legierungen eine Glühbehandlung im β -Bereich bei 800 oder 900 °C durchgeführt und anschließend durch sehr langsames Abkühlen im Bereich der Umwandlungstemperatur eine möglichst weitgehende Gleichgewichtseinstellung herbeigeführt. Auch diese Behandlung reichte bei den Legierungen ZrNb12Cr0,5, ZrNb15Cr0,5 und ZrNb14V2 noch nicht aus, um die Ausdehnung im α -Gebiet auf der Dilatometerkurve zum Verschwinden zu bringen. Selbst bei der langsamen Temperatursenkung, wie sie im Dilatometer stattfindet, war die Umwandlung in die α -Phase in den Legierungen ZrNb14V2 und ZrNb15Cr0,5 nicht vollständig.

Schon diese Beobachtungen zeigen, daß die ternären Legierungen mit 12 bis 15 Gew.-% Nb und kleinen Chrom- oder Vanadiumzusätzen eine ähnliche große Neigung zur Ausbildung metastabiler Zustände besitzen wie die binären Zirkonium-Niob-Legierungen von 6 bis 25 Gew.-% Nb¹⁸⁾. Darüber hinaus besteht diese Neigung auch bei niedrigeren Niobgehalten, wie die Unterkühlung der β -Phase bei ZrNb3V3 zeigt. Die Kurven der wahren Ausdehnung zeigen durchweg eine einzige Stufe mit unscharfem Anfang und unscharfem Ende. Betrachtet man jedoch die im Chevenard-Dilatometer aufgenommenen Kurven der Ausdehnungsdifferenz gegen Molybdän, so ist bei vielen Kurven noch eine sehr kleine Stufe oder ein schwacher Knick unterhalb der großen Stufe festzustellen. Oft ist auch ein kontinuierlicher Übergang zwischen den zwei Stufen zu beobachten. Die große Stufe ist im allgemeinen schärfer begrenzt als bei den Kurven der wahren Ausdehnung, vor allem nach den höheren Temperaturen hin.

In Raummodellen der beiden ternären Diagramme wurden nun Anfang und Ende der beiden Stufen für jede untersuchte Legierung markiert. Es wurden dabei die Werte der Aufheizkurve zugrundegelegt, da bei der Abkühlungskurve leicht Unterkühlung eintritt und die untere, kleine Stufe überhaupt nicht erscheint.

System Zirkonium-Niob-Chrom

Im Bereich (7 bis 14 At.-% Nb/0 bis 5 At.-% Cr) zeigen die Dilatometerkurven nur eine Stufe, deren unteres Ende in der Gegend von 600 °C, also auf der gleichen Höhe wie der Umwandlungsbeginn im binären Zirkonium-Niob-System liegt. In der Zirkoniumecke mit Legierungsgehalten unter 7 At.-% Nb und 9 At.-% Cr sind jedoch zwei Stufen vorhanden. Die untere liegt ebenfalls in der Gegend von 600 °C, während die große Hauptstufe höher beginnt und in der Gegend von 800 °C endet. Verbindet man die oberen Enden der Umwandlung für alle Legierungen miteinander und die der chromärmsten Legierungen mit der oberen Grenze

des ($\alpha + \beta$)-Bereichs im binären Zirkonium-Niob-System, so ergibt sich eine gewölbte Fläche, die ein Tal als Verbindungslinie zwischen dem eutektoiden Punkt des Zirkonium-Chrom-Systems und der Gegend des monotektoiden Punktes des Zirkonium-Niob-Systems erkennen läßt. Andererseits sieht man, daß eine annähernd ebene, horizontale Fläche ungefähr von der monotektoiden Temperatur des Zirkonium-Niob-Systems ausgehend sich weit in das ternäre Gebiet hinein erstreckt. Das Vorhandensein dieser isothermen Ebene zeigt, daß ein Vierphasengleichgewicht existiert. Die in den Dilatometerkurven festgestellten Knickpunkte lassen sich mit der Annahme eines ternären Eutektoids und einem isothermen Gleichgewicht zwischen β -Zirkonium, α -Zirkonium, β -Niob und $ZrCr_2$ erklären. In einem ternären Diagramm mit ternärem Eutektoid muß theoretisch eine mit steigender Temperatur aufgenommene Dilatometerkurve für eine Zusammensetzung innerhalb der eutektoiden Ebene folgenden Verlauf aufweisen:

1. Ansteigen der Kurve im dreiphasigen Gebiet unterhalb der eutektoiden Ebene.

2. Horizontale Stufe beim Durchstoßen der eutektoiden Ebene, entsprechend der Reaktion $\alpha-Zr + \beta-Nb + ZrCr_2 \rightarrow \beta-Zr$.

3. Ansteigen der Kurve beim Durchlaufen eines der drei Dreiphasengebiete $\beta-Zr + \alpha-Zr + \beta-Nb$, $\beta-Zr + \beta-Nb + ZrCr_2$, $\beta-Zr + ZrCr_2 + \alpha-Zr$.

4. Knick beim Übergang von diesem Dreiphasengebiet zum Zweiphasengebiet $\beta-Zr + \alpha-Zr$, $\beta-Zr + \beta-Nb$ oder $\beta-Zr + ZrCr_2$.

5. Ansteigen der Kurve bis zum Eintritt in das Einphasengebiet der Phase β , entsprechend der Umwandlung des verbleibenden $\alpha-Zr$, $\beta-Nb$ bzw. $ZrCr_2$ in den β -Mischkristall.

6. Knick beim Übergang in das β -Gebiet.

7. Weiteres Ansteigen entsprechend der Ausdehnung von β .

In unseren Kurven entspricht nun die kleine Stufe in der Gegend von 600 °C dem Stadium 2 und die große Stufe dem Stadium 5. Die Tatsache, daß in dem obengenannten Gebiet (7 bis 14 At.-% Nb, 0 bis 5 At.-% Cr) nur eine Stufe sichtbar ist, oder besser gesagt, zwei ineinander übergehende Stufen, heißt dann, daß dort das Dreiphasengebiet mit Beteiligung von β -Zirkonium sehr flach ist.

System Zirkonium-Niob-Vanadium

Die Zirkonumecke dieses Systems ist qualitativ völlig gleich derjenigen im System Zirkonium-Niob-Chrom. Die quantitativen Unterschiede sind die Auswirkungen der quantitativen Unterschiede der binären Systeme, d. h. der verschiedenen Lage von Temperatur und Zusammensetzung des Eutektoids.

Aus den vorliegenden Resultaten läßt sich in keinem der beiden Systeme die Lage des ternären Eutektoids

bestimmen. Der Verlauf des oben erwähnten Tales im System Zirkonium-Niob-Chrom macht es jedoch wahrscheinlich, daß der ternäre eutektoiden Punkt dieses Systems nicht weit vom monotektoiden Punkt des Systems Zirkonium-Niob entfernt ist.

Zusammenfassung

Zirkonium-Niob-Legierungen mit Vanadium bzw. Chrom mit einem höheren Umwandlungsbeginn als binäre Zirkonium-Niob-Legierungen liegen nur in unmittelbarer Nähe der binären Systeme Zirkonium-Chrom bzw. Zirkonium-Vanadium vor. Allerdings ist die Dimensionsänderung bei 600 °C in einem großen Gebiet der Zirkonumecke so klein, daß man sich fragen muß, ob eine solche Dimensionsänderung wirklich von schädlichem Einfluß auf die mechanische Festigkeit eines Brennelementes ist. Eine beträchtliche Dimensionsänderung erfolgt für die Legierungen dieses Gebiets erst bei 660 bis 720 °C je nach Zusammensetzung.

Nach den bisherigen Untersuchungen lassen sich die Teildiagramme Zirkonium-Niob-ZrV₂ und Zirkonium-Niob-ZrCr₂ als ternär eutektoid deuten. Die β -Phase kann durch Abschrecken bei den ternären Legierungen und bei Zirkonium-Vanadium-Legierungen in bestimmten Konzentrationsbereichen metastabil erhalten werden, nicht aber bei den Zirkonium-Chrom-Legierungen im untersuchten Konzentrationsbereich.

Für die Durchführung der Röntgenuntersuchungen danken wir Herrn J. Pelsmaekers.

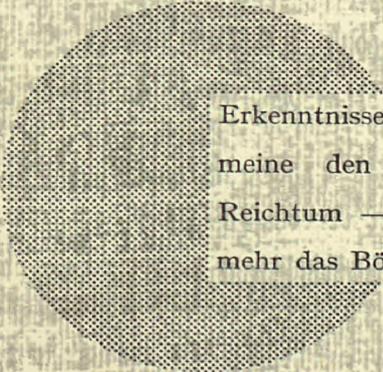
Summary

Study of Zirconium-Rich Alloys of the Zirconium-Niobium-Chromium and Zirconium-Niobium-Vanadium Systems. Ternary alloys with a higher transformation temperature than binary zirconium-niobium alloys exist only in the immediate vicinity of the binary zirconium-chromium and zirconium-vanadium systems. The dimensional change at 600 °C in a considerable range of zirconium-rich alloys is small and, consequently, it may be debated whether such a dimensional change impairs the mechanical strength of a full element. A considerable dimensional change results in alloys of this range only at 660 to 720 °C depending on the composition.

From the investigation the partial diagrams zirconium-niobium-ZrV₂ and zirconium-niobium-ZrCr₂ may be interpreted as ternary eutectoids.

The β -Phase may be retained metastable in ternary alloys and in binary zirconium-vanadium alloys, but not in zirconium-chromium alloys of the investigated range of compositions.

(Eingegangen am 30. Juni 1963)



Erkenntnisse verbreiten ist soviel wie Wohlstand verbreiten — ich meine den allgemeinen Wohlstand, nicht den individuellen Reichtum — denn mit dem Wohlstand verschwindet mehr und mehr das Böse, das uns aus dunkler Zeit vererbt ist.

Alfred Nobel

CDNA01317DEC