

EUR 1501.d

REPRINT

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT — EURATOM

**WASSERSTOFFAUFNAHME UND
WASSERSTOFFVERSPRÖDUNG
VON ZIRCALOY-2, ZrNb 1 UND ZrNb 2,5**

von

**H. RUBEL, W. DEBRAY und U. RÖSLER
(SIEMENS-SCHUCKERTWERKE AG)**

1965



Abkommen über Zusammenarbeit EURATOM/USA
EURAEK-Bericht Nr. 901 abgefaßt von
Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen, Deutschland
Euratom-Vertrag Nr. 024-61-10 RDD

Sonderdruck aus
NUKLEONIK

6. Band, 4. Heft — 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 "NUKLEONIK" - 6. Band, 4. Heft - 1964, S. 159-168. For further copies please apply to Springer-Verlag - Heidelberger Platz 3 - Berlin 31 (Deutschland).

Dieser Sonderdruck ist für eine beschränkte Verteilung bestimmt. Die Wiedergabe des vorliegenden in „NUKLEONIK“ - 6. Band, 4. Heft - 1964, S. 159-168 erschienenen Aufsatzes erfolgt mit freundlicher Genehmigung des Herausgebers. Bestellungen weiterer Exemplare sind an Springer-Verlag - Heidelberger Platz 3 - Berlin 31 (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 « NUKLEONIK » - 6. Band, 4. Heft - 1964, S. 159-168. Tout autre exemplaire de cet article doit être demandé à Springer-Verlag - Heidelberger Platz 3 - Berlin 31 (Deutschland).

Questo estratto è destinato esclusivamente ad una diffusione limitata. Esso è stato riprodotto, per gentile concessione dell'Editore, da « NUKLEONIK » - 6. Band, 4. Heft - 1964, S. 159-168. Ulteriori copie dell'articolo debbono essere richieste alla Springer-Verlag - Heidelberger Platz 3 - Berlin 31 (Deutschland).

Deze overdruk is slechts voor beperkte verspreiding bestemd. Het artikel is met welwillende toestemming van de uitgever overgenomen uit „NUKLEONIK“ - 6. Band, 4. Heft - 1964, S. 159-168. Meer exemplaren kunnen besteld worden bij Springer-Verlag - Heidelberger Platz 3 - Berlin 31 (Deutschland).

EUR 1501 . d

REPRINT

WASSERSTOFFAUFNAHME UND WASSERSTOFFVERSPRÖDUNG VON ZIRCALOY-2, ZrNb 1 UND ZrNb 2,5 von H. RUBEL*, W. DEBRAY* und U. RÖSLER* (* Siemens-Schuckertwerke AG)

Europäische Atomgemeinschaft - EURATOM

Abkommen über Zusammenarbeit EURATOM/USA

EURAEBC-Bericht Nr. 901 abgefaßt von Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen, Deutschland

Euratom-Vertrag Nr. 024-61-10 RDD

Sonderdruck aus „Nukleonik“

6. Band, 4. Heft - 1964, S. 159-168.

Die Wasserstoffaufnahme während der Korrosion in Heißdampf von 500°C und 1 ata wurde an Proben aus Zircaloy-2, ZrNb 1 und ZrNb 2,5 in Abhängigkeit von Erschmelzungsart und Wärmebehandlung näher untersucht. Es wurde eine Wasserstoffabsorptionskurve gefunden, die prinzipiell für alle drei Legierungen gilt. Die Wasserstoffabsorption beträgt bei Zircaloy-2 zwischen 50 und 75 %, bei ZrNb 1 um 40 %, bei ZrNb 2,5 um 30 % des bei der Korrosion entstehenden Wasserstoffes. Zwischen Wasserstoffabsorptionskurve und Korrosionskurve bestehen Zusammenhänge, die Rückschlüsse auf die Ausbildung der Oxidschicht zulassen. An Hand von Glühversuchen in reiner Wasserstoffatmosphäre konnte diese Vermutung bestätigt werden.

→

EUR 1501 . d

REPRINT

HYDROGEN PICK-UP AND EMBRITTLEMENT OF ZIRCALOY-2, ZrNb 1 AND ZrNb 2.5 by H. RUBEL*, W. DEBRAY* and U. RÖSLER* (* Siemens-Schuckertwerke AG)

European Atomic Energy Community - EURATOM

EURATOM/US Agreement for Cooperation

EURAEBC Report No. 901 prepared by Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen, Deutschland

Euratom Contract No. 024-61-10 RDD

Reprinted from "Nukleonik"

6. Band, 4. Heft - 1964, S. 159-168.

The hydrogen pick-up during corrosion in superheated steam at 500°C and 1 atm. abs. was investigated in detail in samples of Zircaloy-2, ZrNb 1 and ZrNb 2.5 as a function of the melting method and heat treatment used. A hydrogen pick-up curve was obtained which is fundamentally valid for all three alloys. In the case of Zircaloy-2, the pick-up totals 50-75 %, for ZrNb 1 about 40 % and for ZrNb 2.5 about 30 % of the hydrogen released during corrosion. There is a correlation between the hydrogen pick-up curve and the corrosion curve from which conclusions can be drawn concerning the formation of the oxide film. This assumption was corroborated by annealing tests in pure hydrogen atmosphere.

→

EUR 1501 . d

REPRINT

HYDROGEN PICK-UP AND EMBRITTLEMENT OF ZIRCALOY-2, ZrNb 1 AND ZrNb 2.5 by H. RUBEL*, W. DEBRAY* and U. RÖSLER* (* Siemens-Schuckertwerke AG)

European Atomic Energy Community - EURATOM

EURATOM/US Agreement for Cooperation

EURAEBC Report No. 901 prepared by Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen, Deutschland

Euratom Contract No. 024-61-10 RDD

Reprinted from "Nukleonik"

6. Band, 4. Heft - 1964, S. 159-168.

The hydrogen pick-up during corrosion in superheated steam at 500°C and 1 atm. abs. was investigated in detail in samples of Zircaloy-2, ZrNb 1 and ZrNb 2.5 as a function of the melting method and heat treatment used. A hydrogen pick-up curve was obtained which is fundamentally valid for all three alloys. In the case of Zircaloy-2, the pick-up totals 50-75 %, for ZrNb 1 about 40 % and for ZrNb 2.5 about 30 % of the hydrogen released during corrosion. There is a correlation between the hydrogen pick-up curve and the corrosion curve from which conclusions can be drawn concerning the formation of the oxide film. This assumption was corroborated by annealing tests in pure hydrogen atmosphere.

→

Die mechanischen Eigenschaften von Zircaloy-2, ZrNb 1 und ZrNb 2,5 wurden in Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt untersucht. Die unter den vorliegenden Bedingungen gefundenen Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß ZrNb-Legierungen weniger empfindlich gegen Versprödung sind als Zircaloy-2, wenn man als Versprödungsmaß die Verminderung der Bruchdehnung im Zugversuch benutzt.

Bei allen untersuchten Legierungen erwies sich der kaltverformte (25 %) Zustand sowohl hinsichtlich der Korrosionsrate als auch hinsichtlich der Wasserstoffversprödung als besonders günstig, der β -geglühte (langsam abgekühlte) Zustand als besonders ungünstig.

The mechanical properties of Zircaloy-2, ZrNb 1 and ZrNb 2.5 were examined as a function of the hydrogen content. The results obtained under the conditions described indicate that ZrNb alloys are less susceptible to embrittlement than Zircaloy-2, if the drop in the elongation on rupture in the tensile test is taken as a criterion of embrittlement.

In all the alloys investigated the cold-worked (25 %) state was found to be particularly favourable, with regard to both the corrosion rate and the hydrogen embrittlement, and the β -annealed (slowly cooled) state especially unfavourable.

The mechanical properties of Zircaloy-2, ZrNb 1 and ZrNb 2.5 were examined as a function of the hydrogen content. The results obtained under the conditions described indicate that ZrNb alloys are less susceptible to embrittlement than Zircaloy-2, if the drop in the elongation on rupture in the tensile test is taken as a criterion of embrittlement.

In all the alloys investigated the cold-worked (25 %) state was found to be particularly favourable, with regard to both the corrosion rate and the hydrogen embrittlement, and the β -annealed (slowly cooled) state especially unfavourable.

Wasserstoffaufnahme und Wasserstoffversprödung von Zircaloy-2, ZrNb 1 und ZrNb 2,5*

Von H. RUBEL, W. DEBRAY und U. RÜSLER

(Siemens-Schuckertwerke Aktiengesellschaft, Abteilung Reaktor-Entwicklung)

Mit 26 Textabbildungen

(Eingegangen am 6. März 1964)

Zusammenfassung. Die Wasserstoffaufnahme während der Korrosion in Heißdampf von 500° C und 1 ata wurde an Proben aus Zircaloy-2, ZrNb 1 und ZrNb 2,5 in Abhängigkeit von Erschmelzungsart und Wärmebehandlung näher untersucht. Es wurde eine Wasserstoffabsorptionskurve gefunden, die prinzipiell für alle drei Legierungen gilt. Die Wasserstoffabsorption beträgt bei Zircaloy-2 zwischen 50 und 75%, bei ZrNb 1 um 40%, bei ZrNb 2,5 um 30% des bei der Korrosion entstehenden Wasserstoffes. Zwischen Wasserstoffabsorptionskurve und Korrosionskurve bestehen Zusammenhänge, die Rückschlüsse auf die Ausbildung der Oxidschicht zulassen. An Hand von Glühversuchen in reiner Wasserstoffatmosphäre konnte diese Vermutung bestätigt werden.

Die mechanischen Eigenschaften von Zircaloy-2, ZrNb 1 und ZrNb 2,5 wurden in Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt untersucht. Die unter den vorliegenden Bedingungen gefundenen Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß ZrNb-Legierungen weniger empfindlich gegen Versprödung sind als Zircaloy-2, wenn man als Versprödungsmaß die Verminderung der Bruchdehnung im Zugversuch benutzt.

Bei allen untersuchten Legierungen erwies sich der kaltverformte (25%) Zustand sowohl hinsichtlich der Korrosionsrate als auch hinsichtlich der Wasserstoffversprödung als besonders günstig, der β -geglühte (langsam abgekühlte) Zustand als besonders ungünstig.

1. Einleitung

Neben dem Oxydationsverhalten ist es vor allem die mit der Wasserstoffaufnahme verbundene Versprödung, welche die Verwendbarkeit und Lebensdauer von Zirkoniumlegierungen in wasser- oder dampfgekühlten Kernreaktoren begrenzt. Bei den amerikanischen Standard-Zirkonium-Legierungen für wassergekühlte Reaktoren, Zircaloy-2 und Zircaloy-4¹, ist als maximale Einsatztemperatur ca. 350° C anzusehen. Beim Übergang zu höheren Kühlmitteltemperaturen — wegen besserer Wirtschaftlichkeit angestrebt — scheiden diese Legierungen auf Zr-Sn-Basis wegen zu hoher Korrosionsgeschwindigkeit und zu ausgeprägter Wasserstoffversprödung aus. Ansatzpunkte für korrosionsbeständigere Legierungen sind in den russischen Arbeiten über ZrNb-Legierungen [1], [2] sowie in neueren amerikanischen, kanadischen, englischen und deutschen Arbeiten [3] bis [17] vorhanden.

Besonderes Interesse verdienen die binären Legierungen ZrNb 1 und ZrNb 2,5. Sie sind sowohl hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften als auch ihrer Oxydationsbeständigkeit und Wasserstoffversprödung wegen bei Temperaturen oberhalb 400° C dem Zircaloy wesentlich überlegen. Außerdem bilden diese Typen die Grundlage für die Entwicklung von ZrNb-Mehrstofflegierungen mit erhöhter Korrosionsbeständigkeit in überhitztem Wasserdampf von 400 bis 500° C [12], [13], [17].

* Diese Untersuchung stellt einen Teil eines Forschungsauftrages dar, der im Rahmen des Abkommens USA/Euratom der Europäischen Atomgemeinschaft von den Siemens-Schuckertwerken AG., Erlangen, übernommen wurde.

¹ Zircaloy-2: 1,45% Sn, 0,12% Fe, 0,10% Cr, 0,05% Ni, Rest Zr. Zircaloy-4: 1,45% Sn, 0,21% Fe, 0,10% Cr, Rest Zr (Angaben in Gewichts-Prozent).

Die vorliegende Untersuchung soll dazu beitragen für die Legierungen ZrNb 1, ZrNb 2,5 und die zum Vergleich eingesetzte Standardlegierung Zircaloy-2, die Kenntnisse über die Wasserstoffaufnahme und die damit verbundene Änderung der mechanischen Eigenschaften zu erweitern.

2. Versuche

2.1. Versuchsmaterial und Probenvorbehandlung

Jede der untersuchten Legierungen — Zircaloy-2, ZrNb 1 und ZrNb 2,5 — wurde in gleicher Weise von drei verschiedenen Herstellern mit unterschiedlichem Erschmelzungsverfahren bezogen. Damit war die Möglichkeit gegeben, den Einfluß der Erschmelzungsart auf Korrosion und Wasserstoffversprödung zu untersuchen. Für Zircaloy-2 waren das Argon- und Vakuum-Lichtbogen-Erschmelzung sowie Elektronenstrahl-Erschmelzung, für ZrNb 1 und ZrNb 2,5 Argon- und Vakuum-Lichtbogen-Erschmelzung (s. Tabelle). Im Lichtbogenofen wurde mit selbstverzehrender Elektrode doppelt geschmolzen; bei Argon-Erschmelzung wurde ein Druck von ca. 200 Torr angewandt. Für die Vakuum-Zwischenglühungen bei der Blechherstellung waren den Herstellern folgende Temperaturen vorgeschrieben: 750° C für Zircaloy-2, 700° C für ZrNb-Legierungen. Vor jeder Glühung wurden die Walzflächen abgeschliffen, entfettet und gebeizt. Das Versuchsmaterial wurde einheitlich in Form von 0,7 mm dickem Blech im 25% kaltgewalzten Zustand angeliefert.

Die metallographische Kontrolle des Anlieferungszustandes ließ erkennen, daß insbesondere die ZrNb-Legierungen — trotz gleicher Zwischenglühtemperatur und gleichem Kaltverformungsgrad — je nach Hersteller verschiedene Gefügeausbildung besitzen.

Mit dieser Beladungsmethode wird die Beziehung zwischen Wasserstoffaufnahme und Oxydationsrate erfaßt. Es stellt sich keinerlei Wasserstoffgradient ein; die Hydridausscheidung nach Überschreiten der Sättigung erfolgt sehr langsam.

Die Korrosionsversuche wurden in Heißdampfstrecken mit geringer Dampfgeschwindigkeit bei 500° C unter Atmosphärendruck durchgeführt. Zur Ermittlung der Wasserstoffaufnahme wurden in bestimmten Zeitintervallen Proben entnommen und in einer Vakuumheißextraktionsanlage mit angeschlossenen Gaschromatographen auf Wasserstoff analysiert.

b) Glühung in reiner H₂-Atmosphäre.

Mit dieser Methode läßt sich der Wasserstoff einbringen, ohne daß eine Oxidschicht entsteht, die bei der Ermittlung der mechanischen Eigenschaften Störungen hervorrufen kann. Außerdem ist in diesem Falle die Beladungszeit konstant, so daß bei den kaltgewalzten Proben die infolge der hohen Versuchstemperaturen auftretende Kristallerholung — im Gegensatz zur Beladung im Korrosionsversuch — stets etwa gleich weit abläuft.

Die Beladung wurde mit einer modifizierten Sieverts-Apparatur ausgeführt. Der Reinstwasserstoff wurde im Hochvakuum durch Erhitzen von kathodisch mit Wasserstoff beladenem Palladium dargestellt. Die absorbierte Gasmenge wurde über den Druckabfall in der Apparatur beobachtet und gravimetrisch sowie gasanalytisch kontrolliert.

Vorversuche ergaben, daß ab 530° C eine störungsfreie Wasserstoffabsorption stattfindet. Als Beladungstemperatur wurde 560° C gewählt und ein H₂-Partialdruck von 100 bis 300 Torr verwendet. Damit ist zur Beladung einer 0,7 mm-Blechprobe mit 3000 ppm Wasserstoff eine Glühzeit von 15 min erforderlich. Eine anschließende Glühung über 14 Std bei gleicher Temperatur schafft eine homogene Wasserstoffverteilung, die über den Querschnitt nicht mehr als 5% von dem gravimetrisch ermittelten Wert abweicht, wie an schichtweise abgebeizten Proben analytisch festgestellt wurde.

2.3. Mechanische Prüfung

Im Zugversuch wurden die Raumtemperaturwerte für Zugfestigkeit, 0,2-Dehngrenze und Bruchdehnung ermittelt; ferner wurde die Härte gemessen.

Als Probenform fand eine Kleinzugprobe mit 0,7 × 5 mm² Prüfquerschnitt und 30 mm Meßlänge Verwendung.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Korrosion in überhitztem Dampf

Das Korrosionsverhalten der untersuchten Legierungen ist in den Abb. 4—9 dargestellt. Die Abb. 4—6 zeigen für jede der untersuchten Legierungen im 25% kaltverformten Zustand den Einfluß der Erschmelzungsart, die Abb. 7—9 für die vakuumerschmolzenen Legierungen (Hersteller 2) den Einfluß der Kaltverformung bzw. Wärmebehandlung.

Ein starker Einfluß der Erschmelzungsart ergab sich nur bei Zircaloy-2 (Abb. 4). Das argonerschmolzene, stringer-durchsetzte Material zeigte ein ausgesprochen schlechtes Korrosionsverhalten; schon nach ca. 150 Std

begann die Oxidschicht abzubrockeln. Die Elektronenstrahl-Erschmelzung brachte nur eine geringe Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit gegenüber der Lichtbogen-Vakuumererschmelzung. Dieser Befund bestätigte sich auch bei Korrosionsuntersuchungen in Wasser von 350° C.

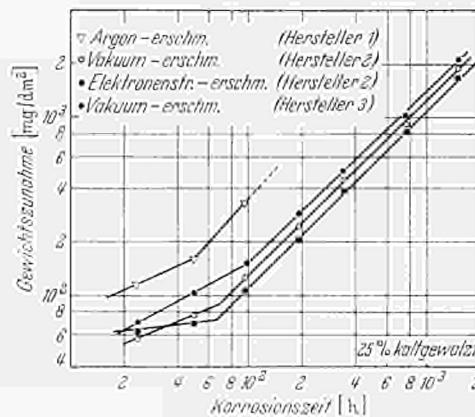


Abb. 4. Korrosion von Zircaloy-2 in Heißdampf (500° C, 1 ata)

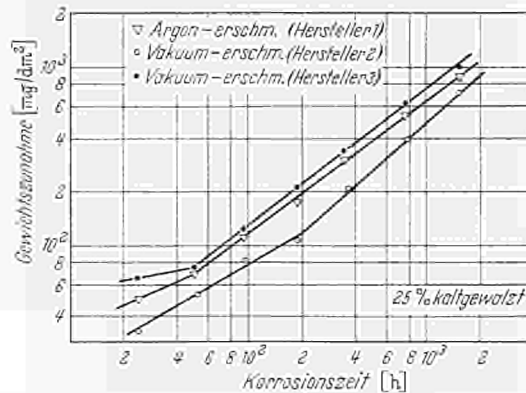


Abb. 5. Korrosion von ZrNb 1 in Heißdampf (500° C, 1 ata)

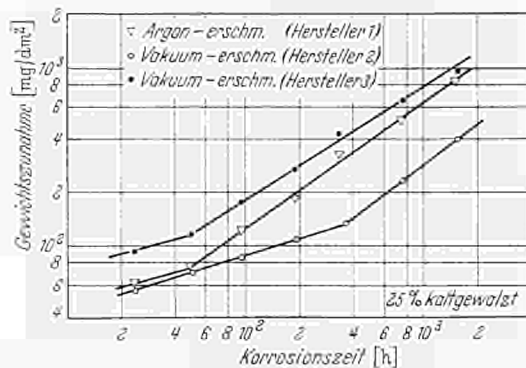


Abb. 6. Korrosion von ZrNb 2,5 in Heißdampf (500° C, 1 ata)

Bei den Legierungen ZrNb 1 (Abb. 5) und ZrNb 2,5 (Abb. 6) ließ sich kein systematischer Unterschied zwischen argonerschmolzenem und vakuumerschmolzenem Material erkennen. Die Kurven für argonerschmolzenes Material liegen zwischen denen für vakuumerschmolzenes Material zweier verschiedener Hersteller, wobei letztere beträchtlich voneinander abweichen, insbesondere bei ZrNb 2,5 (Abb. 6). Besonders auffallend sind die starken Unterschiede in der zeitlichen Lage des Umschlagpunktes (bei ZrNb 2,5 ca. 50 bzw. 400 Std).

Für den rekristallisierten und den β -geglühten Zustand der drei Legierungen ergab sich bezüglich des Einflusses der Erschmelzungsart keine Änderung in der Reihenfolge der Korrosionsbeständigkeit. Die Unterschiede wurden jedoch sehr klein, insbesondere in β -geglühtem Zustand. Die entsprechenden Korrosionskurven sind deshalb hier nicht dargestellt.

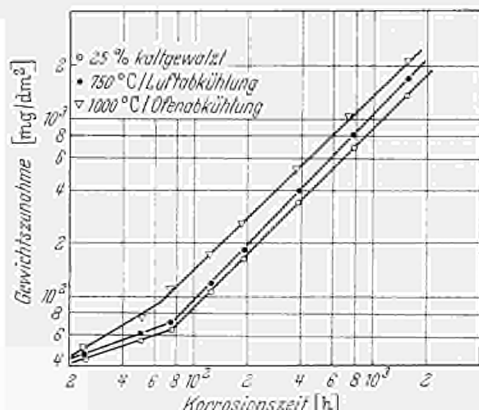


Abb. 7. Korrosion von Zircaloy-2 in Heißdampf (500° C, 1 ata)

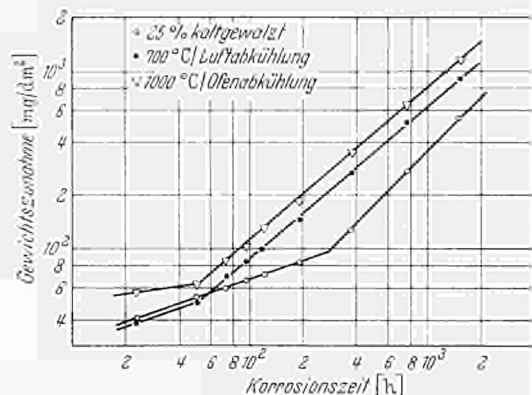


Abb. 8. Korrosion von ZrNb 1 in Heißdampf (500° C, 1 ata)

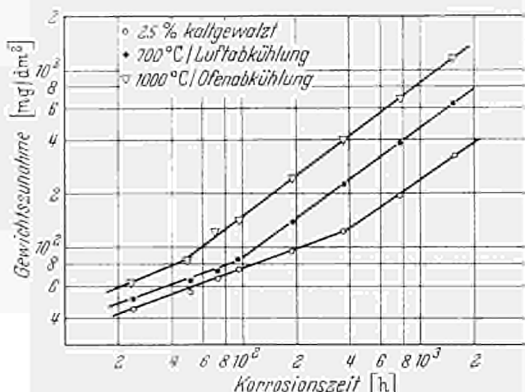


Abb. 9. Korrosion von ZrNb 2,5 in Heißdampf (500° C, 1 ata)

Den Einfluß der Wärmebehandlung auf das Korrosionsverhalten zeigen die Abb. 7–9 am Beispiel der vakuumschmolzenen Chargen des Herstellers 2, die in jedem Zustand korrosionsbeständiger waren als die Chargen der beiden anderen Hersteller.

Zircaloy-2 (Abb. 7) hat im 25% kaltgewalzten Zustand die kleinste Korrosionsrate. Es folgen mit abnehmender Korrosionsbeständigkeit der rekristallisierte und der β -geglühte Zustand. Gute Übereinstimmung haben diese Ergebnisse mit Arbeiten von

B. Cox [18], der unter gleichen Versuchsbedingungen ähnliche Korrosionsraten und den zeitlich sehr frühen Umschlagpunkt zwischen 70 und 100 Std fand. Nach dem Umschlagpunkt (transition) verlaufen die Korrosionskurven in doppeltlogarithmischer Darstellung unter einem Winkel von 45° ($\text{tg}\alpha = 1$), d. h. sie folgen einem linearen Gesetz der allgemeinen Form $\Delta m = kt$ ($\Delta m =$ Gewichtszunahme, $t =$ Zeit, $k =$ Konstante). Die Korrosionskurven der ZrNb-Legierungen hingegen haben nach dem Umschlagpunkt eine Neigung $\text{tg}\alpha < 1$ und erfüllen damit ein quasi-parabolisches Zeitgesetz der Form $\Delta m = kt^n$ mit $0 < n < 1$.

Auch bei ZrNb 1 und ZrNb 2,5 (Hersteller 2) ist die Korrosionsbeständigkeit des 25% kaltgewalzten Materials am besten, dann folgen mit abnehmender Beständigkeit wiederum das rekristallisierte und das β -geglühte Material (Abb. 8 und 9). Die gleiche Reihenfolge wurde am Material der Hersteller 1 und 3 beobachtet. Der Umschlagpunkt liegt für alle Zustände etwa bei der gleichen Korrosionszeit. Eine auffällige Ausnahme bildet das kaltgewalzte Material des Herstellers 2. Hier erfolgt der Umschlag wesentlich später.

Die in Abb. 9 für ZrNb 2,5 dargestellten Korrosionsbefunde stimmen sowohl in der Reihenfolge der Werkstoffzustände als auch in den Absolutwerten der Gewichtszunahme sehr gut überein mit Ergebnissen von B. COX et al. [12], die ZrNb 2,5 unter den gleichen Versuchsbedingungen (Dampf 500° C, 1 at) in verschiedenen Wärmebehandlungszuständen (30% kaltverformt, rekristallisiert und β -geglüht) untersuchten. S. B. DALGAARD [7] hingegen fand — allerdings bei einer Dampftemperatur von nur 400° C — für den β -geglühten Zustand (von 1000° C abgeschreckt) bessere Korrosionsbeständigkeit als für den rekristallisierten Zustand (650° C).

Die Auswirkung der Wärmebehandlung auf die Korrosion ist bei den ZrNb-Legierungen stärker als bei Zircaloy-2, die Tendenz jedoch gleich. Es liegt nahe, den starken Einfluß der Wärmebehandlung auf das Korrosionsverhalten der ZrNb-Legierungen auf die Gefügeausbildung zurückzuführen. Nach neueren Arbeiten von H. RICHTER et al. [19] sowie C. LUNDIN und R. COX [20] über das binäre Zustandsdiagramm Zr-Nb liegen in dem interessierenden Konzentrationsbereich von 1 bis 2,5% Nb bei 700° C α -Zirkon und niob-reiches β -Zirkon nebeneinander vor. Das schlechtere Korrosionsverhalten der bei 700° C rekristallisierten gegenüber den kaltverformten ZrNb-Legierungen kann nach Untersuchungen von K. ANDERKO et al. [21] darauf beruhen, daß β -Zirkon bei Abkühlung von 700° C als metastabile Phase erhalten bleibt. Diese Phase verhält sich korrosionsmäßig ungünstig, während die β -Niob-Phase, die sich bei den kaltverformten und im Laufe der Korrosion nachträglich bei 500° C rekristallisierten Legierungen als Gleichgewichtsphase ausbildet, nach ANDERKO keinen nachteiligen Einfluß auf die Korrosionsbeständigkeit ausübt.

Die metallographische Untersuchung ergab bei chemisch geätzten ZrNb-Proben Bilder, die auf ein zweiphasiges Gefüge hindeuten. Es konnte jedoch nachgewiesen werden, daß es sich dabei in sehr starkem Maße um einen Ätzeffekt handelte. Auf dem Schliiff blieb beim Ätzen ein unlöslicher, schwarzbrauner Belag zurück. Röntgenographisch und chemisch wurde festgestellt, daß es sich um quasi-amorphes Nb handelt.

Aus den Vertiefungen des beim Ätzen entwickelten Reliefs ließ sich das Nb nicht mehr vollständig entfernen. Einschlüsse und Bereiche verstärkten Ätzmittelangriffes erscheinen deshalb im Schlibbild schwarz. Je nach Schlibpräparation erhält man kleinere oder größere schwarze Stellen, die leicht zu Fehldeutungen über Menge bzw. Anteil der zweiten Phase Anlaß geben können. Langzeitglühungen von kaltverformten ZrNb 2,5, einmal bei 575° C, einmal bei 650° C, jeweils über eine Zeitdauer von 48 Std mit folgender Wasserabschreckung, die nach K. ANDERKO et al. [21] zur Ausbildung der β -Niob- bzw. der β -Zirkon-Phase führen müßten, ergaben keine metallographisch feststellbaren Unterschiede des Gefüges.

Auch H.H. KLEFFER et al. [22] haben in ZrNb-Legierungen mit bis zu 3,5% Nb röntgenographisch weder die nach dem Zustandsdiagramm zu erwartende Phase β -Nb noch die unterkühlte β -Zr-Phase nachweisen können. Wenn diese Phasen vorhanden sind, dann in einem Prozentsatz, der unter der röntgenographischen Nachweisgrenze liegt. Das ist im untersuchten Nb-Konzentrationsbereich wahrscheinlich für die Phase β -Nb, jedoch nicht für die β -Zr-Phase. Die von H.H. KLEFFER festgestellte Verbreiterung der Röntgeninterferenzen wird mit einer Störung des α -Zr-Gitters erklärt. Es scheint ein Zusammenhang zu bestehen zwischen Korrosionsbeständigkeit und Störung der Struktur: Je breiter die Röntgeninterferenzen, d.h. je größer die Gitterstörungen, um so ungünstiger ist das Korrosionsverhalten des Materials.

3.2. Wasserstoffaufnahme

Die Wasserstoffaufnahme während der Korrosion in Wasser bzw. Dampf wird bestimmt durch die Korrosionsgeschwindigkeit der Legierung und durch den Wasserstoffaufnahmebruchteil, der angibt, wieviel Prozent des durch Korrosion gebildeten Wasserstoffs in das Metall aufgenommen werden. Es ist bekannt, daß auch dieser Aufnahmebruchteil stark von der Legierungszusammensetzung abhängt [23], [24].

In Abb. 10 ist der zeitliche Verlauf der analytisch ermittelten Korrosions-Wasserstoffaufnahme für die untersuchten Legierungen Zircaloy-2, ZrNb 1 und ZrNb 2,5 (jeweils im rekristallisierten Zustand) einander gegenübergestellt. Die Darstellungsweise zeigt deutlich, daß die Wasserstoffaufnahme bei den ZrNb-Legierungen sehr viel langsamer erfolgt als bei Zircaloy-2. Die Faktoren, die die Korrosions-Wasserstoffaufnahme maßgeblich bestimmen, also einmal die Oxydationsgeschwindigkeit, zum anderen der Wasserstoffaufnahmebruchteil, werden jedoch nicht getrennt; eventuell auftretende Gesetzmäßigkeiten überdecken sich und lassen sich daher nicht eindeutig erkennen. Klare Aussagen erhält man erst, wenn man die Wasserstoffaufnahme ($\Delta G H_2$ in mg/dm^2) in Abhängigkeit von der Sauerstoffzunahme ($\Delta G O_2$ in mg/dm^2) aufträgt (letztere ergibt sich aus der Differenz der experimentell ermittelten Gesamtgewichtszunahmen und Wasserstoffaufnahmemengen). Bei doppelt-logarithmischer Darstellung lassen sich Linien konstanten Wasserstoffaufnahmebruchteils als Schar paralleler Geraden einzeichnen. In den Abb. 11–13 ist auf diese Weise die Wasserstoffaufnahme der korrodierten Zirkonlegierungen im rekristallisierten Zustand dargestellt, der sich als typisch für alle untersuchten Wärmebehandlungszustände erwies.

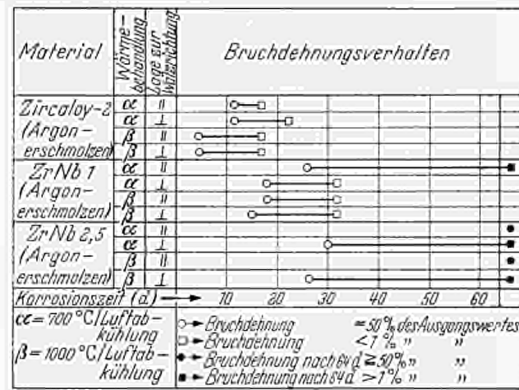


Abb. 10. Bewertungsskala der Legierungen Zircaloy-2, ZrNb 1 und ZrNb 2,5 nach dem Verhalten der Bruchdehnung (Dampf 500° C, 1 ata)

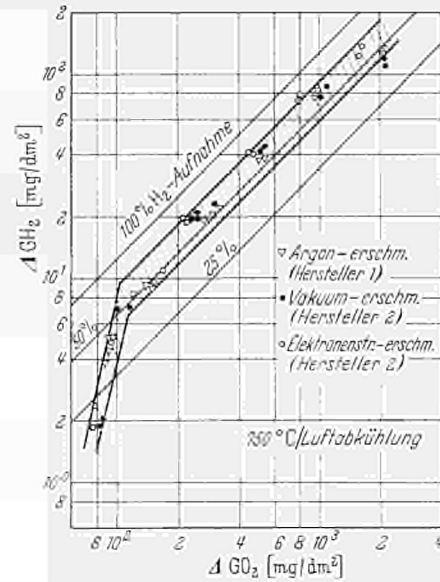


Abb. 11. Wasserstoffaufnahme von Zircaloy-2 bei Korrosion in Heißdampf (500° C, 1 ata)

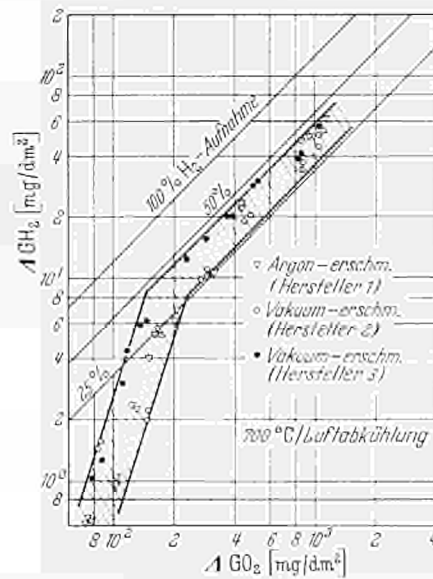


Abb. 12. Wasserstoffaufnahme von ZrNb 1 bei Korrosion in Heißdampf (500° C, 1 ata)

Der grundsätzliche Kurvenverlauf ist bei allen untersuchten Legierungen ähnlich. Er läßt sich zunächst in zwei Abschnitte unterteilen. Im ersten Teil

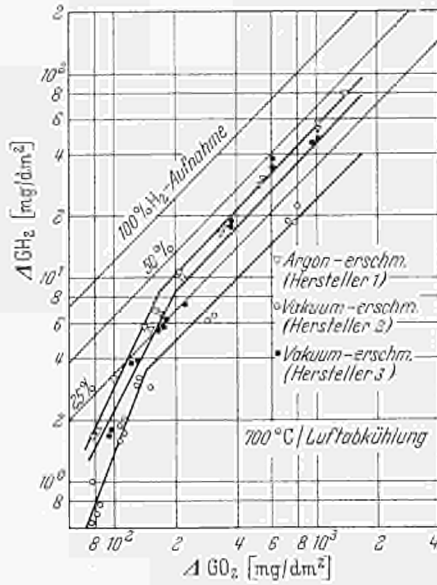


Abb. 13. Wasserstoffaufnahme von ZrNb 2,5 bei Korrosion in Heißdampf (500° C, 1 ata)

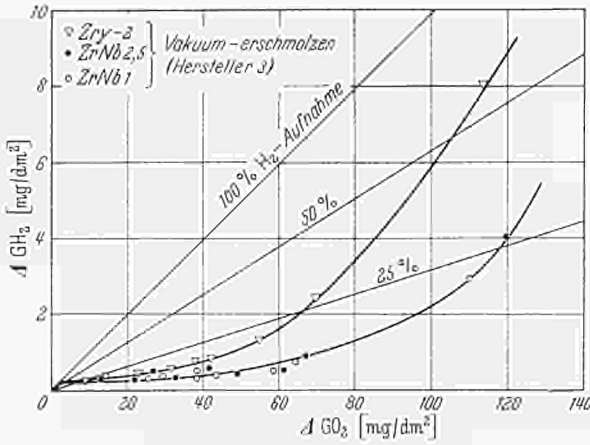


Abb. 14. Wasserstoffaufnahme von Zircaloy-2, ZrNb 1 und ZrNb 2,5 bei Korrosion in Heißdampf (500° C, 1 ata)

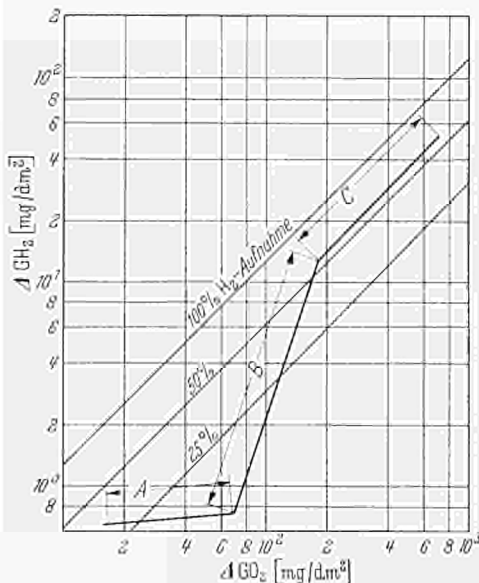


Abb. 15. Wasserstoffaufnahme (schematisch) einer Zirkonlegierung bei Korrosion in Heißdampf (500° C, 1 ata)

erfolgt eine starke Zunahme des Wasserstoffaufnahmebruchteils (gerechnet in Prozenten des gesamten bei der Korrosion entstehenden Wasserstoffes), während nach dem Knickpunkt ein konstanter prozentualer Anteil absorbiert wird. Die wesentlichen Unterschiede zwischen den einzelnen Legierungen treten im zweiten Teil auf, und zwar in der Höhe der konstanten prozentualen Wasserstoffaufnahme: Die untersuchten Zircaloy-Chargen absorbieren noch zwischen 50 und 75% des entstehenden Wasserstoffes (Abb. 11); besser verhalten sich die ZrNb 1-Legierungen (Abb. 12), die zwischen 30 und 45% aufnehmen, während der Betrag bei den ZrNb 2,5-Legierungen (Abb. 13) auf 15 bis 40% absinkt.

Der prozentuale Wasserstoffaufnahmeanteil wird durch die untersuchten Wärmebehandlungszustände nur geringfügig beeinflusst.

Bei einem Vergleich des hier gefundenen Verlaufs der Wasserstoffabsorptionskurve mit Ergebnissen von B. Cox [18] ergibt sich zunächst nur teilweise Übereinstimmung. Ergänzende Korrosionskurzzeitversuche bis zu max. 24 Std, die bei 500° C und 1 ata an je einer Charge der drei Legierungen Zircaloy-2, ZrNb 1 und ZrNb 2,5 durchgeführt wurden, zeigten jedoch bei den entsprechend kleinen Gewichtszunahmen das von B. Cox beschriebene Plateau (Abb. 14). Damit lassen sich die Ergebnisse über die Wasserstoffabsorption in einem Kurvenzug zusammenfassen, der prinzipiell für alle hier untersuchten Legierungen gültig ist und dessen schematischen Aufbau Abb. 15 zeigt. Die Kurve läßt sich in 3 Abschnitte (A, B, C) gliedern. An den 1. Abschnitt, das sog. „Plateau“, schließt sich im 2. Abschnitt ein steiler Anstieg der prozentualen Wasserstoffaufnahme bis zu einem bestimmten Betrag an, dessen Höhe charakteristisch für jede Legierung ist, um dann in den 3. Abschnitt abzuknicken. In diesem Abschnitt absorbiert die Legierung einen konstanten prozentualen Wasserstoffanteil bis zu sehr hohen Wasserstoffgehalten in der Größenordnung von 5000 ppm.

Zwischen Knickpunkten der Wasserstoffabsorptionskurve und dem Umschlagpunkt der Korrosionskurve bestehen Zusammenhänge, die Rückschlüsse auf die Ausbildung der Oxidschicht zulassen.

Der Beginn des steilen Anstiegs der prozentualen Wasserstoffabsorption (Knickpunkt zwischen 1. und 2. Abschnitt der Wasserstoffabsorptionskurve) fällt in bezug auf die dabei erreichte Sauerstoffzunahme mit dem Umschlagpunkt der Korrosionskurve zusammen. Das bedeutet, daß die Veränderung der Oxidschicht im Bereich des Umschlagpunktes plötzlich eine erhöhte Wasserstoffaufnahme zuläßt, sie also quasi für Wasserstoff durchlässiger wird. Die Korrosionsschicht, die sich im „Plateau“ des 1. Bereiches ausbildet, verhindert in weit höherem Maße die Wasserstoffaufnahme als die des 2. Bereiches. Im 3. Bereich der Absorptionskurve spielt sich dann offenbar ein gewisses Gleichgewicht der prozentualen Wasserstoffaufnahme ein, das durch die weitere Dickenzunahme der Oxidschicht nicht mehr beeinflusst wird, aber für jede Legierung spezifisch ist.

Ein gutes Maß für die Geschwindigkeit, mit der sich der Fehlordnunggrad der Oxidschicht in diesem Bereich ändert, bildet die Steigung des 2. Abschnittes der Wasserstoffabsorptionskurve. Bei Zircaloy-2 ist die Steigung am größten; der Zusammenbruch der

Schutzwirkung und damit die Erhöhung des Fehlordnungsgades der Oxidschicht ist auf einen schmalen Bereich der Korrosionskurve zusammengedrängt und erfolgt fast momentan. Bei ZrNb 1 tritt der Zusammenbruch nicht mehr so plötzlich auf, der Anstieg ist weniger groß, und bei ZrNb 2,5 ist die Steigung abermals kleiner geworden.

Der Einfluß der Oxidschicht auf die Höhe der Wasserstoffabsorption konnte durch Ergebnisse der Beladungsversuche in reiner Wasserstoffatmosphäre bestätigt werden. Die Wasserstoffaufnahme bei Beladung aus der Gasphase verhält sich bei nahezu oxidfreien Oberflächen von Zircaloy-2, ZrNb 1 und ZrNb 2,5 etwa wie 1:1,3:1,6, d.h. die Wasserstoffaufnahme durch ZrNb 2,5 war unter gleichen Bedingungen 1,6mal größer als die von Zircaloy-2. Die weitgehend oxidfreien Oberflächen wurden in der Art hergestellt, daß trocken geschliffene Proben (Papier 320) bei der Beladungstemperatur von 560°C zunächst im Hochvakuum (10^{-5} Torr) geglüht und anschließend der Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt wurden. Ändert man die Bedingungen und läßt dünne Oxidschichten zu, wie sie beim Naßschleifen und zusätzlichem Fortfall der erwähnten Hochvakuumglühung entstehen, so ändert sich das Verhältnis auf etwa 1:1,2:1,3. Oxydiert man die Proben an Luft vor (30 min, 280°C), so erhält man Absorptionsraten, die sich etwa wie 1:1,1:1 verhalten. Bei stärkerer Luftydation (30 min, 350°C) ändert sich dann das Verhältnis auf 1:0,9:0,8. Dabei wird allerdings die insgesamt wirksam werdende Verlangsamung der Absorptionsgeschwindigkeit, von der bei Zircaloy-2 schon GULBRANSEN [25] berichtet, nicht berücksichtigt.

3.3. Mechanische Eigenschaften nach Wasserstoffbeladung

Die Wasserstoffbeladung aus der Gasphase wurde an kaltgewalzten und β -geglühten Kleinzugproben ($0,7 \times 5 \text{ mm}^2$ Querschnitt, 30 mm Meßlänge) in der beschriebenen Weise bei 560°C durchgeführt. In Schritten von etwa 200 ppm wurden Wasserstoffgehalte bis ca. 2500 ppm eingebracht. Im Zugversuch wurden jeweils 2 Proben mit nahezu gleichen Wasserstoffgehalten geprüft. Die Längsachse der Proben lag parallel zur ursprünglichen Walzrichtung.

Die Abb. 16–18 zeigen den Einfluß des Wasserstoffgehaltes auf die Zugfestigkeit (σ_B), die 0,2-Dehngrenze ($\sigma_{0,2}$), die Bruchdehnung (δ) und die Härte (HV 10) bei Raumtemperatur.

3.3.1. Kaltgewalzter Zustand. Bei Zircaloy-2 im 25% kaltgewalzten Zustand ist der Einfluß des Wasserstoffgehaltes auf Zugfestigkeit, 0,2-Dehngrenze und Härte relativ gering. Die einzelnen Erschmelzungsarten verhalten sich in bezug auf die prozentuale Erhöhung dieser Werte nahezu gleich, wenn auch die Absolutwerte etwas schwanken. Den typischen Verlauf der Kurven zeigt Abb. 16 am Beispiel vakuumerschmolzenen Materials des Herstellers 2. Im Gegensatz zu den Festigkeitswerten hängt die Bruchdehnung sehr stark von der Erschmelzungsart ab. Der steilste Abfall der Bruchdehnung tritt bei der im Argonlichtbogenofen erschmolzenen Legierung auf, die schon bei 1000 ppm Wasserstoffgehalt sehr spröde ist, d.h. eine Bruchdehnung von weniger als 1% aufweist während die drei anderen, unter Vakuum er-

schmolzenen Chargen bei dem gleichen Wasserstoffgehalt noch Bruchdehnungen zwischen 8 und 15% erreichen.

Das Verhalten der ZrNb 1-Legierungen gibt Abb. 17 (Hersteller 2) wieder. Gegenüber Zircaloy-2 ist ein

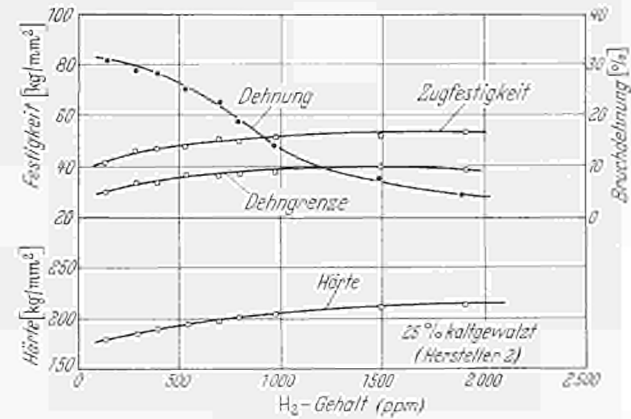


Abb. 16. Zugfestigkeit, Dehnung und Härte von Zircaloy-2 in Abhängigkeit vom H₂-Gehalt

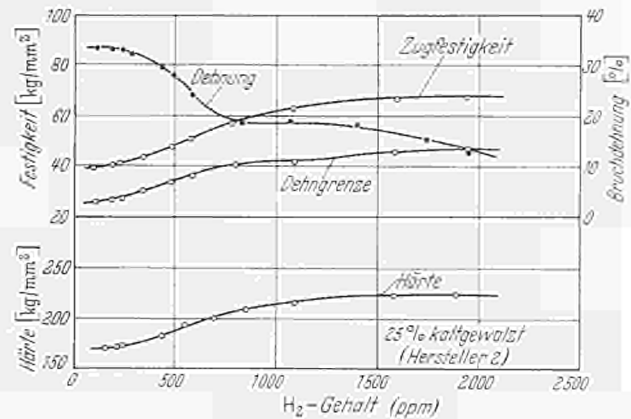


Abb. 17. Zugfestigkeit, Dehnung und Härte von ZrNb 1 in Abhängigkeit vom H₂-Gehalt

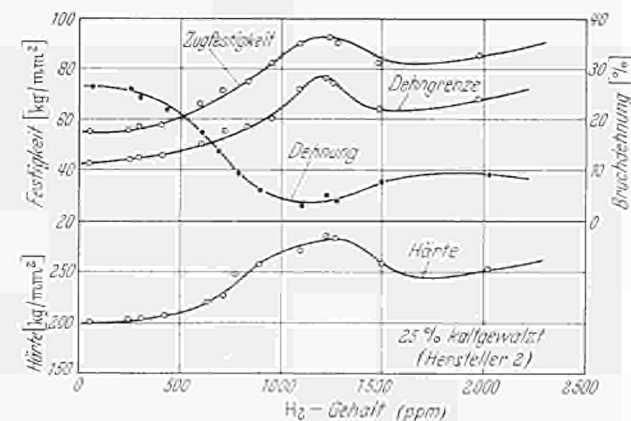


Abb. 18. Zugfestigkeit, Dehnung und Härte von ZrNb 2,5 in Abhängigkeit vom H₂-Gehalt

verstärkter Einfluß des Wasserstoffgehaltes auf die mechanischen Eigenschaften festzustellen. Mit zunehmendem H₂-Gehalt erhöhen sich 0,2-Dehngrenze, Zugfestigkeit und Härte um mehr als 50% des Ausgangswertes; einheitlich bei allen drei Chargen ist der Höchstwert bei ca. 1200 ppm nahezu erreicht. Analog verhält sich die Bruchdehnung, deren Steilabfall bis

zu einem Wasserstoffgehalt von ca. 800 ppm reicht, um dann nur noch geringfügig abzunehmen. Bemerkenswert ist dabei, daß die Bruchdehnung auch bei Wasserstoffgehalten von 2500 ppm nicht unter 10% absinkt, von einer völligen Versprödung wie bei Zircaloy-2 also nicht gesprochen werden kann. Der Einfluß der Erschmelzungsart ist bei ZrNb 1 unbedeutend.

Bei ZrNb 2,5 ist der Einfluß des Wasserstoffgehaltes auf die mechanischen Eigenschaften noch ausgeprägter als bei ZrNb 1. Den typischen Verlauf zeigt

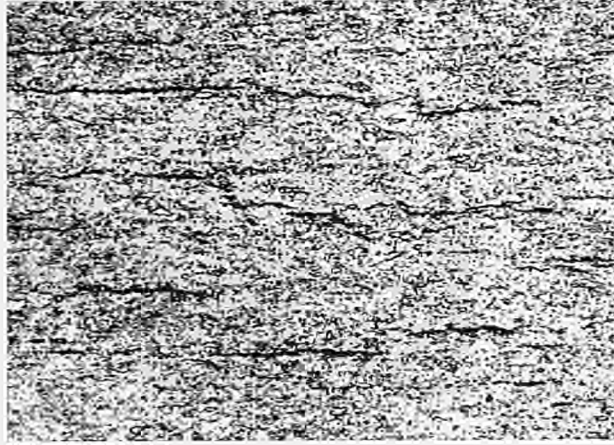


Abb. 19. ZrNb 2,5 kaltgewalzt (25%) aus der Gasphase beladen (250 ppm H₂)

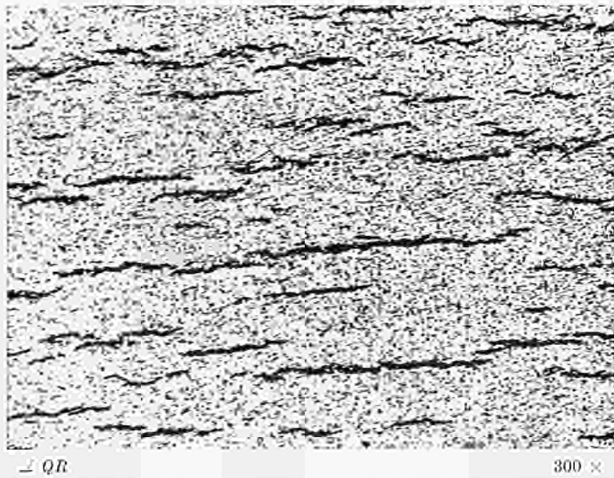


Abb. 20. ZrNb 2,5 kaltgewalzt (25%), korrodiert, 500° C 1 ata (240 ppm H₂)

Abb. 18 wiederum am Beispiel des vakuumerschmolzenen Materials (Hersteller 2). Alle Kurven weisen ausgesprochene Maxima bzw. Minima bei Wasserstoffgehalten von etwa 1200 ppm auf. Zugfestigkeit und 0,2-Dehngrenze steigen fast auf das Doppelte des Ausgangswertes. Die Bruchdehnung fällt bei den beiden vakuumerschmolzenen Legierungen (Hersteller 2 und 3) gleichzeitig auf Absolutwerte von 5 bis 10%, steigt allerdings mit weiter zunehmenden Wasserstoffgehalten wieder geringfügig an. Ungünstiger verhält sich die Bruchdehnung der im Argonlichtbogenofen erschmolzenen Legierung, die frühzeitig auf ein Minimum fällt und zwischen 1000 und 2000 ppm nur noch Werte zwischen 2 und 4% zeigt, wobei man allerdings berücksichtigen muß, daß die Ausgangsbruchdehnung mit nur 20% erheblich unter den Werten der beiden anderen ZrNb 2,5-Legierungen (ca. 30%) liegt.

Als Ursache für die guten mechanischen Eigenschaften der ZrNb-Legierungen, insbesondere für die auch bei hohen Wasserstoffgehalten noch erstaunlich große Bruchdehnung, ist die Ausscheidungsform der Hydride anzunehmen. Sie bilden in der ehemaligen Verformungsrichtung zeilenförmige Ausscheidungen, die naturgemäß bei der gewählten Probenlage (Längsachse parallel zur Walzrichtung) die Bruchdehnung wenig beeinflussen. Vergleichsproben, deren Längsachsen senkrecht zur Walzrichtung liegen, weisen eine erheblich verminderte Bruchdehnung auf und bestätigen damit die Bedeutung der Hydridorientierung. Die Abb. 19 und 20 zeigen solche zeiligen Hydride in ZrNb 2,5 (Hersteller 2), einmal als Ergebnis einer Beladung aus der Gasphase, zum anderen durch Korrosion hervorgerufen. Bei Vergleich der beiden Gefügebilder ist zu erkennen, daß die Ausscheidungsform der Hydride durch die unterschiedliche Beladungsmethode nicht wesentlich beeinflusst wird, wenn die resultierenden Wasserstoffgehalte übereinstimmen. Dies bedeutet, daß man die Auswirkung der Korrosions-Wasserstoffaufnahme auf die mechanischen Eigenschaften an Proben untersuchen kann, die aus der Gasphase beladen wurden. Diese Beladungsmethode bietet gegenüber dem Korrosionsversuch die Vorteile einfacher dosierbarer und reproduzierbarer Wasserstoffgehalte, oxidfreier Oberflächen sowie kurzer (vom gewünschten Wasserstoffgehalt nahezu unabhängiger) Versuchszeiten.

3.3.2. β -geglühter Zustand. Den Einfluß des Wasserstoffgehaltes auf die mechanischen Eigenschaften von Zircaloy-2, ZrNb 1 und ZrNb 2,5 im β -geglühten Zustand zeigen die Abb. 21–23 am Beispiel der Legierungen von Hersteller 2.

Bei Zircaloy-2 (Abb. 16) steigt die Zugfestigkeit bis 500 ppm Wasserstoff geringfügig an, um dann nach einem leichten Abfall ab 1000 ppm konstant zu bleiben. Die 0,2-Dehngrenze steigt ebenfalls leicht bis etwa 500 ppm an, bleibt dann gleich und geht bei etwa 1000 ppm in den Kurvenverlauf der Zugfestigkeit über. Ab 1200 ppm war keine 0,2-Dehngrenze mehr feststellbar, da die Zugfestigkeit schon vor Überschreiten einer Dehnung von 0,2% erreicht war. Die Bruchdehnung liegt schon bei Wasserstoffgehalten von 600 und 800 ppm unter 1%, das Material verhält sich also schon von diesen Gehalten ab spröde. Die Härte fällt im Gegensatz zur Zugfestigkeit auch bei sehr hohen Wasserstoffgehalten nicht ab, sondern bleibt ab etwa 1000 ppm konstant, wenn auch das Streuband breiter wird.

Bei ZrNb 1 (Abb. 22) weist die Zugfestigkeit mit steigendem Wasserstoffgehalt eine Zunahme von ca. 50% auf, die bei etwa 1200 ppm erreicht wird. Gleichartig verhält sich die 0,2-Dehngrenze. Bei dem Abfall der Bruchdehnung ist wesentlich, daß zwar bei 1000 ppm Wasserstoffgehalt nur noch Werte von 2% erreicht werden, diese aber bis zu sehr hohen Wasserstoffgehalten gleichbleiben; es erfolgt also keine totale Versprödung. Die Härte verläuft ähnlich wie die Zugfestigkeit und 0,2-Dehngrenze, d.h. der Anstieg ist bei 1200 ppm nahezu beendet.

Bei ZrNb 2,5 (Abb. 23) tritt wieder wie bei Zircaloy-2 die Erscheinung des Ineinanderlaufens von Zugfestigkeit und 0,2-Dehngrenze auf. Während die Zugfestigkeit über den ganzen Bereich annähernd

konstant bleibt, steigt die 0,2-Dehngrenze bis zum Einmündungspunkt bei etwa 500 ppm steil an. Ab 500 ppm ließ sich keine 0,2-Dehngrenze mehr ermitteln. Die Bruchdehnung weist einen ausgesprochenen Steilabfall auf und erreicht bei 400 ppm schon

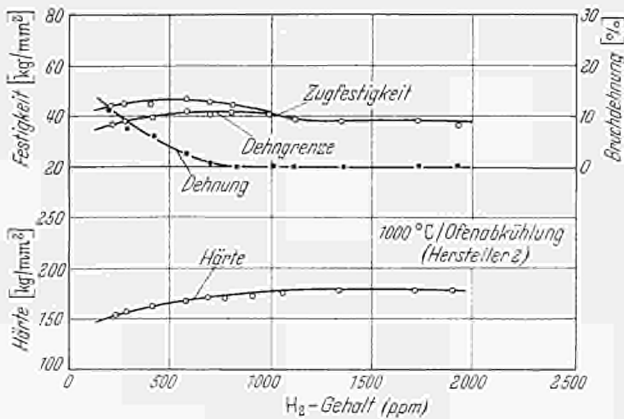


Abb. 21. Zugfestigkeit, Dehnung und Härte von Zircaloy-2 in Abhängigkeit vom H₂-Gehalt

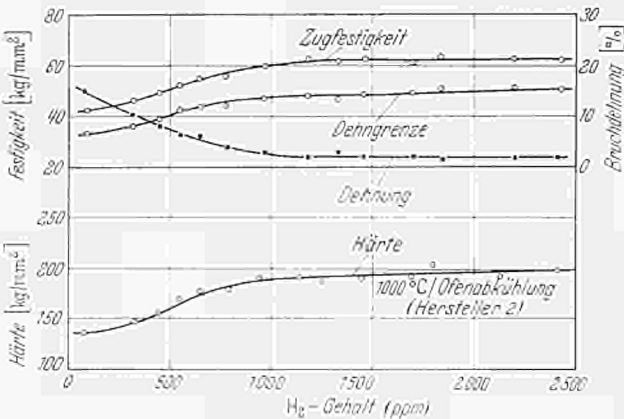


Abb. 22. Zugfestigkeit, Dehnung und Härte von ZrNb 1 in Abhängigkeit vom H₂-Gehalt

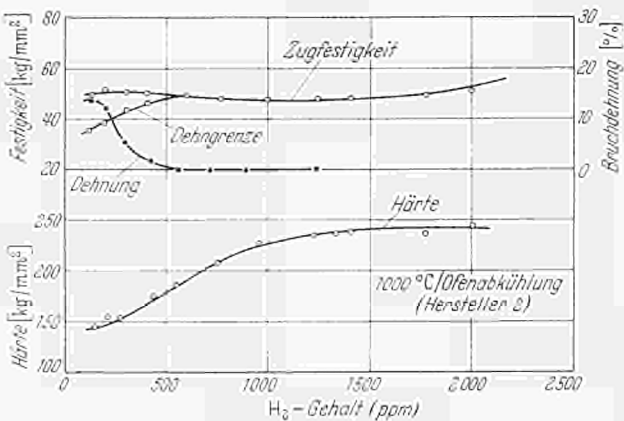


Abb. 23. Zugfestigkeit, Dehnung und Härte von ZrNb 2.5 in Abhängigkeit vom H₂-Gehalt

Werte von unter 1%; ab 500 ppm tritt praktisch Sprödbbruch auf. Im Gegensatz zu der gleichbleibenden Zugfestigkeit steigt die Härte stark an, bleibt aber ab etwa 1200 ppm konstant. Auch hier ist für das schlechte Bruchdehnungsverhalten vor allem die Ausscheidungsrichtung der Hydride verantwortlich. Abb. 24 und 25 zeigen wieder am Beispiel einer aus der Gasphase beladenen Probe (Abb. 24) und einer korrodierten

Probe (Abb. 25) die typischen Hydridformen, die diesmal nadelig auf kristallographischen Vorzugsebenen ausgeschieden sind. Die ehemalige Walzrichtung hat keinen Einfluß auf die Ausscheidungsrichtung mehr.

Beim Vergleich der an kaltgewalzten und β -geglühten Proben erhaltenen Ergebnisse ist sehr deutlich zu sehen, daß der β -geglühte Zustand nicht nur bezüglich der Korrosionsgeschwindigkeit wesentlich ungünstiger ist als der kaltverformte oder der rekristallisierte Zustand, sondern auch bezüglich der Versprödung infolge Wasserstoffaufnahme und Hydridbildung.



Abb. 24. ZrNb 2.5 β -geglüht (1000°C Ofenabkühlung) aus der Gasphase beladen (340 ppm H₂)



Abb. 25. ZrNb 2.5 β -geglüht (1000°C Ofenabkühlung), korrodiert, 500°C 1ata (250 ppm H₂)

Dieser Befund stimmt überein mit Ergebnissen von KLEPPER, CUNNINGHAMS und BLOOD [22], die binäre ZrNb-Legierungen (1, 1,5 und 3,5% Nb) verschiedener Wärmebehandlung durch Korrosion in Dampf von 500°C mit Wasserstoff beladen und die resultierende Versprödung im Kerbschlagversuch ermittelten. Die β -geglühten (teils abgeschreckten, teils langsam abgekühlten) Proben waren schon nach 10tägiger Korrosion völlig versprödet, während die rekristallisierten Proben (8 h 600°C) nur eine geringfügige Abnahme der Kerbschlagzähigkeit zeigten.

3.3.3. Anisotropie der Wasserstoffversprödung. Neben der Wärmebehandlung hat auch die Orientierung der Hauptspannungsrichtung zur Walzrichtung einen Einfluß auf die Wasserstoffversprödung. In dem vorliegenden Versuchsprogramm wurden Zugversuche mit

Probenlagen quer zur Walzrichtung nur in sehr begrenztem Umfang durchgeführt. Jedoch konnten auch dabei frühere Feststellungen [16] bestätigt werden, die folgendes Bild ergeben hatten:

Bei Zircaloy-2 ist die Versprödung annähernd richtungsunabhängig. Bei den Zr-Nb-Legierungen hingegen, insbesondere bei ZrNb 2,5 erfolgt die Versprödung bei Zug parallel zur Walzrichtung wesentlich langsamer als bei Zug senkrecht zur Walzrichtung.

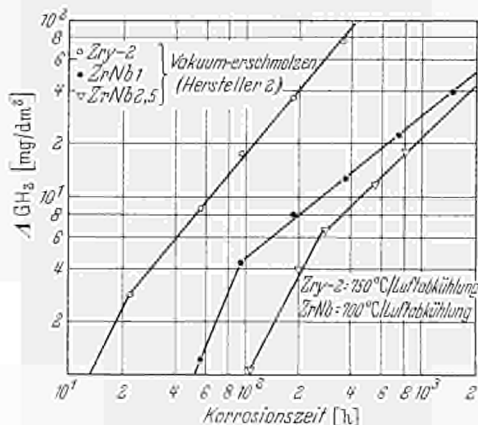
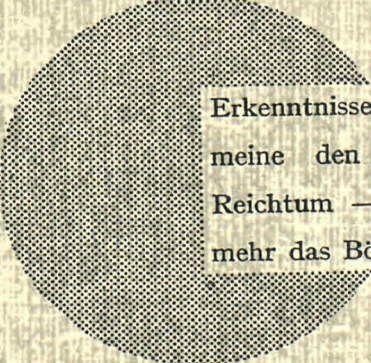


Abb. 26. Wasserstoffaufnahme von Zircaloy-2, ZrNb 1 und ZrNb 2,5 bei Korrosion in Heißdampf (500° C, 1 ata)

In Abb. 26 ist die Versprödungsneigung in Abhängigkeit von Legierungszusammensetzung, Wärmebehandlung und Zugrichtung in einer Bewertungsskala dargestellt, die allerdings in früheren Versuchsläufen und an anderen als den oben angeführten Chargen gewonnen wurden. Aufgetragen ist die Korrosionszeit in Dampf von 500° C und das zeitliche Intervall der Versprödung von 50% des Ausgangswertes der Bruchdehnung bis auf 1% dieses Wertes, d. h. bis zur völligen Versprödung. Neben der starken Anisotropie der Versprödung bei den ZrNb-Legierungen ist aus der Abbildung nochmals deutlich die Überlegenheit der ZrNb-Legierungen gegenüber Zircaloy-2 sowie die verstärkte Versprödungsneigung des β -geglühten Zustandes zu erkennen.

Literatur: [1] AMBARTSUMYAN, R. S., A. A. KISELEV, R. V. GREBENNIKOV, V. A. MYSHKIN, L. J. TSUPRUN, and A. F. NIKULINA: Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Zirconium and its Alloys in water, steam and gases at Elevated Temperatures. 2nd Geneva Conference (1958) 15/P/2044. — [2] JVANOV, D. S., and V. K. GRIGOROVICH: Structure and Pro-

perties of Zirconium Alloys, 2nd Geneva Conference (1958) 15/P/2046. — [3] PEMSLER, J. P.: The corrosion of Zirconium Alloys in 900° F Steam. NMI-1208 (1958). — [4] KLEFFER, H. H.: Zirconium Alloys for Steam Service. GEAP-3462 (1960). — [5] DOUGLASS, D. L.: Corrosion Problems in the use of Zr and Nb Alloys in Nuclear Reactors, 10th Annual AEC Corrosion Symposium (May 1961). — [6] THOMAS, W. R.: Zirconium Alloys for Water-cooled Power Reactors. Symposium on Fuel Elements, Wien (May 1960), FE/20/I.1. — [7] DALGAARD, S. B.: The Corrosion Resistance of Zr-Nb and Zr-Nb-Sn Alloys in High-Temperature Water and Steam. AECL-993 (1960). — [8] COX, B., M. J. DAVIES, and T. JOHNSTON: The Oxidation and Corrosion of Zirconium and its Alloys. XI. The Oxidation Kinetics of Zr-Nb Binary Alloys in Steam at 300–500° C. AERE-R 3257 (1960). — [9] WANKLYN, J. N., J. T. DEMANT, and D. JONES: The Corrosion of Zirconium and its Alloys by High Temperature Steam, Part I: The Effect of Alloys Composition. AERE-R 3655 (1961). — [10] ANDERKO, K.: Z. Metallk. 50, 681–686 (1959). — [11] SCHLEICHER, H. W.: Z. Metallk. 50, 687–690 (1959). — [12] COX, B., P. G. CHADD, and J. F. SHORT: The Oxidation and Corrosion of Zirconium and its Alloys. XV. Further studies of Zr-Nb alloys. AERE-R 4134 (1962). — [13] DALGAARD, S. B.: Corrosion and Hydriding Behaviour of some Zr 2.5 wt. % Nb Alloys in Water, Steam and Various Gases at High Temperature. I.A.E.A. Conference on Corrosion of Reactor Materials, Salzburg, June 1962 (AECL-1513). — [14] WEINSTEIN, D., F. C. HOLTZ, and R. J. VAN THYNE: Improved Zirconium Alloys. ARF 2198-13 (1961), US. Euratom Contract No. AT (11-1)-578. — [15] ANDERKO, K., W. JUNG-KÖNIG, H. RICHTER, H. W. SCHLEICHER u. U. ZWICKER: Z. Metallk. 53, 503–512 (1962). — [16] RÖSLER, U.: Studies on the Corrosion of Zirconium Alloys in Superheated Steam. Internationales Symposium für Korrosion in der Kerntechnik. Paris 1961. — [17] RÖSLER, U.: Corrosion Resistance of Improved Zirconium Alloys in High Temperature Steam. Proceedings of USAEC Symposium on Zirconium Alloys Development, Pleasanton (Calif.), Nov., 1962, GEAP-4089 (1962), paper no. 7. — [18] COX, B.: The Oxidation and Corrosion of Zirconium and its Alloys. XII. Hydrogen Absorption by Zircaloy-2 and some other Alloys during Corrosion in Steam. AERE-R 3556 (1961). — [19] RICHTER, H., P. WINCIEZ, K. ANDERKO u. U. ZWICKER: J. Less-Common Metals 4, 252 bis 265 (1962). — [20] LUNDIN, C., and R. COX: The Determination of the Equilibrium Phase Diagram Zirconium-Niobium. Proceedings of USAEC Symposium on Zirconium Alloy Development, Pleasanton (Calif.), Nov. 1962, GEAP-4089 (1962), paper no. 9. — [21] ANDERKO, K., W. JUNG-KÖNIG, H. RICHTER, H. W. SCHLEICHER u. U. ZWICKER: Z. Metallk. 53, 503 bis 512 (1962). — [22] KLEFFER, H. H., W. V. CUMMINGS, and R. E. BLOOD: The Effect of Heat Treatment on the corrosion Resistance and Corrosion Hydrogen Embrittlement of Some Zr-Nb Binary Alloys. GEAP-3729 (1961). — [23] BIEFER, G. J., L. M. HOWE, A. ŠAWATZKY, and F. H. KRENZ: Hydrogen Pickup in Zirconium Alloys. A Review of Data up to June 1, 1959. AECL-919 (1959). — [24] BERRY, W. E., D. A. VAUGHAN, and E. L. WHITE: Corrosion 17, 109t–117t (1961). — [25] GULBRANSEN, E. A., and K. F. ANDREW: J. Metals 9, 394–400 (1957). — [26] WEINSTEIN, D., and F. C. HOLTZ: Susceptibility of Zirconium and Zirconium Alloys to Delayed Failure Hydrogen Embrittlement. (To be published.)



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

CDNA01501DEC

EURATOM — C.I.D.
51-53, rue Belliard
Bruxelles (Belgique)