

EUR 2897.d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

**WEITERENTWICKLUNG DER ZIRKONIUMLEGIERUNG $ZrNb_3Sn_1$
IM HINBLICK AUF IHRE VERWENDUNG ALS HÜLLMATERIAL IN
WASSERGEKÜHLTEN KERNREAKTOREN**

von

**K. DREFAHL, H. RICHTER und W. RUCKDESCHEL
(Metallgesellschaft AG)**

1967



**Abkommen über Zusammenarbeit EURATOM/USA
EURAEK - Bericht Nr. 1725 abgefasst von der Metallgesellschaft AG
Frankfurt/Main, Deutschland**

Euratom-Vertrag Nr. 019-63-11 TEED

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 die in deren Namen handelnden Personen :

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;

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.

Dieser Bericht wird in den auf der vierten Umschlagseite genannten Vertriebsstellen

zum Preise von DM 10.—	FF 12.50	FB 125	Lit. 1.560	Fl. 9.—
------------------------	----------	--------	------------	---------

verkauft.

Es wird gebeten, bei Bestellungen die EUR-Nummer und den Titel anzugeben, die auf dem Umschlag jedes Berichts aufgeführt sind.

Gedruckt von Smeets
Brüssel, Februar 1967

Das vorliegende Dokument wurde an Hand des besten Abdruckes vervielfältigt, der zur Verfügung stand.

EUR 2897.d

FURTHER DEVELOPMENT OF THE ZIRCONIUM ALLOY
 $ZrNb_3Sn_1$ WITH A VIEW TO ITS USE AS CLADDING
MATERIAL IN WATER-COOLED NUCLEAR REACTORS
by K. DREFAHL, H. RICHTER and W. RUCKDESCHEL.
(Metallgesellschaft AG)

European Atomic Energy Community - EURATOM
EURATOM/US Agreement for Cooperation
EURAEK Report No. 1725 prepared by the Metallgesellschaft AG
Frankfurt/Main (Germany)
Euratom Contract No. 019-63-11 TEED
Brussels, February 1967 - 92 Pages - 40 Figures - FB 125

The alloy $ZrNb_3Sn_1$ developed by the Metallgesellschaft AG under the joint Euratom/USAEC development program has about the same corrosion resistance as Zircaloy-2 in pressurized water and steam at 400°C. but much higher heat resistance and

EUR 2897.d

FURTHER DEVELOPMENT OF THE ZIRCONIUM ALLOY
 $ZrNb_3Sn_1$ WITH A VIEW TO ITS USE AS CLADDING
MATERIAL IN WATER-COOLED NUCLEAR REACTORS
by K. DREFAHL, H. RICHTER and W. RUCKDESCHEL.
(Metallgesellschaft AG)

European Atomic Energy Community - EURATOM
EURATOM/US Agreement for Cooperation
EURAEK Report No. 1725 prepared by the Metallgesellschaft AG
Frankfurt/Main (Germany)
Euratom Contract No. 019-63-11 TEED
Brussels, February 1967 - 92 Pages - 40 Figures - FB 125

The alloy $ZrNb_3Sn_1$ developed by the Metallgesellschaft AG under the joint Euratom/USAEC development program has about the same corrosion resistance as Zircaloy-2 in pressurized water and steam at 400°C. but much higher heat resistance and

EUR 2897.d

FURTHER DEVELOPMENT OF THE ZIRCONIUM ALLOY
 $ZrNb_3Sn_1$ WITH A VIEW TO ITS USE AS CLADDING
MATERIAL IN WATER-COOLED NUCLEAR REACTORS
by K. DREFAHL, H. RICHTER and W. RUCKDESCHEL.
(Metallgesellschaft AG)

European Atomic Energy Community - EURATOM
EURATOM/US Agreement for Cooperation
EURAEK Report No. 1725 prepared by the Metallgesellschaft AG
Frankfurt/Main (Germany)
Euratom Contract No. 019-63-11 TEED
Brussels, February 1967 - 92 Pages - 40 Figures - FB 125

The alloy $ZrNb_3Sn_1$ developed by the Metallgesellschaft AG under the joint Euratom/USAEC development program has about the same corrosion resistance as Zircaloy-2 in pressurized water and steam at 400°C. but much higher heat resistance and

better creep behaviour. It can thus be contemplated as a possible replacement for Zircaloy-2 for certain nuclear purposes, e.g., as cladding material. In the present work an attempt has been made to effect a further improvement in the properties of this ZrNb alloy by altering the tin content and adding other alloy elements (Cu, Fe, Cr, Ge, V, Sb, Te) up to 0.5 wt.%.

The results show that the corrosion behaviour of the alloy ZrNb3Sn1 in steam at 400°C can only be slightly improved by variations in composition. In steam at 450°C, on the other hand, a reduction in the tin content leads to substantially more favourable corrosion properties. At these high corrosion temperatures additions of copper, iron, chromium or antimony are particularly advantageous.

Unfortunately a reduction in the tin content, which is desirable for corrosion reasons, leads to a drop in the strength and impairs the creep behaviour. Since the alloys containing 1 wt.% Sn and iron additions, which do particularly well in creep tests, fail at higher corrosion temperatures, it seems conceivable that a reasonable compromise between corrosion behaviour and strength may be found, on the one hand, with alloys with iron additions and low tin contents and, on the other hand, with tinfree alloys with antimony additions.

better creep behaviour. It can thus be contemplated as a possible replacement for Zircaloy-2 for certain nuclear purposes, e.g., as cladding material. In the present work an attempt has been made to effect a further improvement in the properties of this ZrNb alloy by altering the tin content and adding other alloy elements (Cu, Fe, Cr, Ge, V, Sb, Te) up to 0.5 wt.%.

The results show that the corrosion behaviour of the alloy ZrNb3Sn1 in steam at 400°C can only be slightly improved by variations in composition. In steam at 450°C, on the other hand, a reduction in the tin content leads to substantially more favourable corrosion properties. At these high corrosion temperatures additions of copper, iron, chromium or antimony are particularly advantageous.

Unfortunately a reduction in the tin content, which is desirable for corrosion reasons, leads to a drop in the strength and impairs the creep behaviour. Since the alloys containing 1 wt.% Sn and iron additions, which do particularly well in creep tests, fail at higher corrosion temperatures, it seems conceivable that a reasonable compromise between corrosion behaviour and strength may be found, on the one hand, with alloys with iron additions and low tin contents and, on the other hand, with tinfree alloys with antimony additions.

better creep behaviour. It can thus be contemplated as a possible replacement for Zircaloy-2 for certain nuclear purposes, e.g., as cladding material. In the present work an attempt has been made to effect a further improvement in the properties of this ZrNb alloy by altering the tin content and adding other alloy elements (Cu, Fe, Cr, Ge, V, Sb, Te) up to 0.5 wt.%.

The results show that the corrosion behaviour of the alloy ZrNb3Sn1 in steam at 400°C can only be slightly improved by variations in composition. In steam at 450°C, on the other hand, a reduction in the tin content leads to substantially more favourable corrosion properties. At these high corrosion temperatures additions of copper, iron, chromium or antimony are particularly advantageous.

Unfortunately a reduction in the tin content, which is desirable for corrosion reasons, leads to a drop in the strength and impairs the creep behaviour. Since the alloys containing 1 wt.% Sn and iron additions, which do particularly well in creep tests, fail at higher corrosion temperatures, it seems conceivable that a reasonable compromise between corrosion behaviour and strength may be found, on the one hand, with alloys with iron additions and low tin contents and, on the other hand, with tinfree alloys with antimony additions.

EUR 2897.d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

**WEITERENTWICKLUNG DER ZIRKONIUMLEGIERUNG $ZrNb_3Sn_1$
IM HINBLICK AUF IHRE VERWENDUNG ALS HÜLLMATERIAL IN
WASSERGEKÜHLTEN KERNREAKTOREN**

von

K. DREFAHL, H. RICHTER und W. RUCKDESCHEL
(Metallgesellschaft AG)

1967



Abkommen über Zusammenarbeit EURATOM/USA
EURAEK - Bericht Nr. 1725 abgefasst von der Metallgesellschaft AG
Frankfurt/Main, Deutschland

Euratom-Vertrag Nr. 019-63-11 TEED

ZUSAMMENFASSUNG

Die von der Metallgesellschaft AG im Rahmen des gemeinsamen Entwicklungsprogrammes EURATOM/USAEC entwickelte Legierung ZrNb3Sn1 besitzt in Druckwasser und Wasserdampf bei 400° C etwa den gleichen Korrosionswiderstand wie Zircaloy-2, aber eine wesentlich höhere Warmfestigkeit und ein besseres Zeitstandverhalten. Diese Legierung hat also Aussicht, bei bestimmten nuklearen Anwendungen, z.B. als Hüllmaterial, an Stelle von Zircaloy-2 zu treten. In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, durch Änderung des Zinngehaltes sowie Zulegierungen anderer Legierungselemente (Cu, Fe, Cr, Ge, V, Sb, Te) bis zu 0,5 Gew.-% die Eigenschaften dieser ZrNb-Legierung weiter zu verbessern.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich das Korrosionsverhalten der Legierung ZrNb3Sn1 durch Variation der Zusammensetzung in Wasserdampf von 400° C nur relativ geringfügig verbessern lässt. In Wasserdampf von 450° C dagegen führt eine Verringerung des Zinngehaltes zu wesentlich günstigeren Korrosionseigenschaften. Bei diesen hohen Korrosionstemperaturen erweisen sich besonders Zulegierungen von Kupfer, Eisen, Chrom oder Antimon als vorteilhaft.

Unglücklicherweise führt eine Verringerung des Zinngehaltes, die aus Korrosionsgründen erforderlich ist, zur Verringerung der Festigkeit und Verschlechterung des Zeitstandverhaltens. Da die beim Zeitstandversuch besonders qualifizierten Legierungen mit 1 Gew.-% Sn und Eisenzusätzen bei höheren Korrosionstemperaturen versagen, erscheint ein vernünftiger Kompromiss zwischen Korrosionsverhalten und Festigkeitseigenschaften einerseits bei Legierungen mit Eisenzusätzen und niedrigen Zinngehalten, andererseits bei zinnfreien Legierungen mit Antimonzusätzen denkbar.

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	<u>Seite</u>
1. Einleitung	6
2. Versuchsdurchführung	8
2.1 Legierungsherstellung	8
2.2 Vormaterial und Probenherstellung	9
2.3 Versuche	11
3. Versuchsergebnisse	13
3.1 Metallographische Untersuchungen	13
3.2 Korrosionsverhalten	16
3.2.1 Korrosionsversuche an den 51 Legierungen der Vorversuchsreihen	16
3.2.2 Korrosionsversuche an den 11 ausgewählten Legierungen	22
3.3 Mechanische Eigenschaften	24
3.3.1 Härten im Gußzustand	24
3.3.2 Kurzzeit-Zerreißversuche bei Raumtemperatur und 450°C	25
3.3.3 Zeitstandversuche bei 450°C	28
3.3.4 Kurzzeit-Zerreißversuche an korrodierten Proben	29
4. Diskussion der Ergebnisse	31
4.1 Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit von Legierungszusammensetzung und Wärmebehandlung	31
4.2 Prozentuale Wasserstoffaufnahme	32
4.3 Mechanische Eigenschaften	33
4.4 Zusammenfassende Beurteilung	38
Literaturübersicht	41
Tabellen	
Abbildungen	

Weiterentwicklung der Zirkoniumlegierung ZrNb₃Sn₁ im Hinblick auf ihre Verwendung als Hüllmaterial in wassergekühlten Kernreaktoren

Zusammenfassung

Die von der Metallgesellschaft AG im Rahmen des gemeinsamen Entwicklungsprogrammes EURATOM /USAEC entwickelte Legierung ZrNb₃Sn₁ besitzt in Druckwasser und Wasserdampf bei 400°C etwa den gleichen Korrosionswiderstand wie Zircaloy-2, aber ein wesentlich höheres Warmfestigkeit und ein besseres Zeitstandverhalten. Diese Legierung hat also Aussicht, bei bestimmten nuklearen Anwendungen, z.B. als Hüllmaterial, an Stelle von Zircaloy-2 zu treten. In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, durch Änderung des Zinngehaltes sowie Zulegierungen anderer Legierungselemente (Cu, Fe, Cr, Ge, V, Sb, Te) bis zu 0,5 Gew.-% die Eigenschaften dieser ZrNb-Legierung weiter zu verbessern. Da das Bestreben der Reaktorbauer aus Gründen des thermischen Wirkungsgrades dahin geht, die Betriebstemperaturen zu erhöhen, wurden besonders das Korrosionsverhalten in Wasserdampf von 400 und 450°C sowie die mechanischen Eigenschaften bei 450°C zum Gegenstand der Untersuchung gemacht.

Zunächst wurde das Korrosionsverhalten von 51 Legierungen untersucht. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden 11 ZrNb-Legierungen mit Zusätzen für eine vertiefte Untersuchung ausgewählt. Die Ergebnisse zeigen, daß sich das Korrosionsverhalten der Legierung ZrNb₃Sn₁ durch Variation der Zusammensetzung in Wasserdampf von 400°C nur relativ geringfügig verbessern läßt. In Wasserdampf von 450°C dagegen führt eine Verringerung des Zinngehaltes zu wesentlich günstigeren Korrosionseigenschaften. Bei diesen hohen Korrosions-

(*) Manuskript erhalten am 21 Oktober 1966.

temperaturen erweisen sich besonders Zulegierungen von Kupfer, Eisen, Chrom oder Antimon als vorteilhaft. Bei den ternären ZrNb-Legierungen mit Eisen, Chrom oder Antimon erwies sich auch die prozentuale Wasserstoffaufnahme als besonders niedrig. Die Bevorzugung dieser Elemente für erhöhte Anwendungstemperaturen ist auch aus den neueren amerikanischen Untersuchungen ersichtlich.

Unglücklicherweise führt eine Verringerung des Zinngehaltes, die aus Korrosionsgründen erforderlich ist, zur Verringerung der Festigkeit und Verschlechterung des Zeitstandverhaltens. Die Kurzzeitfestigkeit ist bei der Ausgangslegierung ZrNb₃Sn₁ am höchsten. Der Einfluß anderer Zulegierungen läßt sich nur schwer abschätzen, da der Niobgehalt der verschiedenen Legierungen unterschiedlich ist, um etwa gleiche Absorptionsquerschnitte für thermische Neutronen zu erreichen. Jedoch scheinen Antimonzusätze und Vanadinzusätze zu höheren Kurzzeitfestigkeiten zu führen, als Kupfer-, Eisen- und Chromzusätze. Antimon und Vanadin wirken sich auch günstig auf das Zeitstandverhalten aus. Da die beim Zeitstandversuch besonders qualifizierten Legierungen mit 1 Gew.-% Sn und Eisenzusätzen bei höheren Korrosionstemperaturen versagen, erscheint ein vernünftiger Kompromiß zwischen Korrosionsverhalten und Festigkeitseigenschaften einerseits bei Legierungen mit Eisenzusätzen und niedrigen Zinngehalten, andererseits bei zinnfreien Legierungen mit Antimonzusätzen denkbar. Besonders die binäre ZrNbSb-Legierung besitzt auch nach der Korrosion noch relativ hohe Dehnungswerte, während die eisenhaltigen Legierungen bereits bei einem Zinnzusatz von 0,3 Gew.-% bei Korrosion in Wasserdampf von 450°C einen starken Dehnungsabfall aufweisen. Eine Erhöhung des Zinngehaltes verstärkt die Korrosion und führt daher zu einer noch geringeren Dehnung.

1. Einleitung

Zirkoniumlegierungen haben aufgrund ihres geringen Absorptionsquerschnittes für thermische Neutronen, ihrer guten Korrosionsbeständigkeit in Wasser und Dampf und ihrer relativ guten Warmfestigkeit eine zunehmende Anwendung als Hüllmaterial in wassergekühlten Kernreaktoren gefunden. Die Warmfestigkeit der Standardlegierung Zircaloy-2 erlaubte jedoch bisher nur Reaktortemperaturen bis zu 300°C, da oberhalb dieser Temperatur die Festigkeit stark abfällt und der Korrosionsangriff ansteigt. Durch eine große Zahl von Forschungs- und Entwicklungsarbeiten ist es gelungen, Legierungen mit erhöhter Warmfestigkeit zu entwickeln, wobei Legierungen mit Niob (36-38) besonders gute Aussichten besitzen.

Im Rahmen von Forschungsverträgen mit der Europäischen Atomgemeinschaft*¹⁾ über den Einfluß des Niobgehaltes und eines zusätzlichen Zinngehaltes (2) auf die Korrosion in Wasser und Dampf, die die Untersuchung der Kurz- und Langzeitfestigkeit einschloß, wurde eine Legierung mit 3 % Nb und 1 % Sn als optimale Zusammensetzung ermittelt. Diese ternäre Legierung besitzt etwa die gleiche Oxydationsbeständigkeit in Druckwasser von 350°C und Dampf von 400°C wie die Standardlegierung Zircaloy-2 und zeichnet sich durch eine geringere Wasserstoffaufnahme und durch ein günstigeres Zeitstandverhalten bei 250 - 450°C aus. Demgegenüber waren binäre Zirkonium-Niob-Legierungen nur bei 250 und 350°C der Standardlegierung Zircaloy-2 im Zeitstandverhalten überlegen, während sie bei 450°C sogar unterlegen waren. Einen sehr wesentlichen Einfluß, besonders auf die Korrosionseigenschaften, übt die Wärmebehandlung aus. Das günstigste Korrosionsverhalten liegt nur nach Glühungen unterhalb des α_{Zr}/β_{Zr} -Umwandlungsbereiches bei etwa 580°C vor, während Glühbehandlungen im α_{Zr}/β_{Zr} -Umwandlungsbereich oder im homogenen β_{Zr} -Gebiet sich ungünstig auf die Korrosion auswirken.

*) EURATOM-Forschungsvertrag 009-60-4 RDA
 EURATOM-Forschungsvertrag 047-61-4 RDA
 EURATOM-Forschungsvertrag 092-62-7 RDD

Wenngleich die bisherigen Untersuchungen eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit gegenüber Zircaloy-2 bei Korrosionstemperaturen über 300°C erwiesen, so bedarf es doch noch einer weiteren Senkung der Gewichtszunahmen und der prozentualen Wasserstoffaufnahme, um ZrNb-Legierungen mit weiteren Zusätzen für höhere Einsatztemperaturen interessant erscheinen zu lassen. Bei Dampftemperaturen über 400°C nimmt die Korrosionsgeschwindigkeit mit steigendem Zinngehalt stark zu (2). Es erscheint daher denkbar, daß bei Verminderung des Zinngehaltes und gleichzeitiger Zulegierung eines vierten Elementes das Korrosionsverhalten wesentlich verbessert wird. In der vorliegenden Arbeit wurde daher der Zinngehalt bis 1 Gew.-% (0; 0,3; 0,6; 1,0 Gew.-%) variiert, während gleichzeitig ein viertes Legierungselement bis zu einem Gehalt von 0,5 Gew.-% zulegiert wurde. Bei diesen Änderungen der Legierungszusammensetzung war darauf zu achten, daß die vorteilhaften Festigkeitseigenschaften bei erhöhten Temperaturen möglichst nicht verschlechtert wurden.

Aufgrund der vorliegenden Daten über die Wirkung verschiedener Elemente auf die Korrosionsbeständigkeit von Zirkonium in Wasser und Dampf scheinen folgende Elemente interessant:

Chrom	Cr (2,9)
Kupfer	Cu (3,77)
Eisen	Fe (2,53)
Germanium	Ge (2,45)
Tellur	Te (2,5)
Antimon	Sb (5,5)
Vanadin	V (5,1)

Diese Elemente besitzen, wie die in Klammern angegebenen Werte zeigen, Absorptionsquerschnitte für thermische Neutronen, die kleine Zusätze dieser Elemente noch möglich machen, ohne daß der Absorptionsquerschnitt zu stark ansteigt. Ein Teil dieser Elemente wurde schon zusammen mit Niob zu Zirkonium zugesetzt (2, 34, 36, 39), wobei zum Teil ein günstiger Effekt auf die Korrosionsbeständigkeit deutlich erkennbar war. Eine günstige Wirkung auf die Festigkeit von niobhaltigen Zirkoniumlegierungen wurde bereits durch Zusätze von Chrom (36), Kupfer (39) und Eisen (36) gefunden.

Die Legierung ZrNb₃Sn₁ besteht im geglühten Zustand (Glühtemperatur 580°C) aus α_{Zr} und der niobreichen β_{Nb} -Phase. Die Löslichkeit der vorgeschlagenen Zusatzelemente in diesen beiden Phasen ist, mit Ausnahme von Antimon, gering, so daß die höchste Wirksamkeit schon bei sehr kleinen Zusätzen zu erwarten ist. Um eine Vergleichbarkeit der Legierungen bezüglich der Neutronenökonomie zu ermöglichen, wurde der Niobgehalt jeweils so variiert, daß sich der gleiche Absorptionsquerschnitt wie von der Vergleichslegierung ZrNb₃Sn₁ ergab.

Die Korrosionsprüfung wurde auf 400 und 450°C in Wasserdampf beschränkt, da bei noch höheren Korrosionstemperaturen kaum mit einem Einsatz von Zirkoniumlegierungen gerechnet werden kann. Neben der Festigkeit bei Raumtemperatur wurden vor allem die Kurzzeitfestigkeit und die Zeitstandfestigkeit bei 450°C geprüft. An Proben der für eine vertiefte Untersuchung ausgewählten 10 Legierungen wurde außerdem die Kurzzeitfestigkeit nach 2000stündiger Korrosion bestimmt.

2. Versuchsdurchführung

2.1 Legierungsherstellung

Für die ersten abtastenden Versuche wurden kleinere Proben von 21 Legierungen erschmolzen, die neben 1 % Zinn verschiedenen hohe Zusätze von Kupfer, Eisen, Chrom, Vanadin, Germanium, Antimon und Tellur enthielten. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die genauen Zusammensetzungen dieser Legierungen.

Die Legierungen wurden in Form von 100 g schweren Schmelzknöpfen im Lichtbogenofen unter Argon auf einer wassergekühlten Kupferkokille erschmolzen. Die hierfür verwendeten Ausgangsmetalle sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die in den Legierungen zu erwartenden Verunreinigungen stammen vorwiegend aus dem Zirkoniumschwamm, denn die niedrige Umschmelzhärte des verwendeten Niobmetalles zeigt, daß darin nur sehr wenige gasförmige Verunreinigungen^{ung} enthalten waren.

Nachdem die ersten Korrosionsergebnisse in Wasserdampf von 400 bis 450°C an Blechen, die aus diesen Schmelzknöpfen hergestellt wurden, vorlagen, wurde über die Zusammensetzung einer zweiten Legierungsreihe entschieden. Legierungen, bei denen bereits nach kurzen Korrosionszeiten weiße Oxidfilme auftraten, wurden aus der weiteren Reihe ausgeschieden. Darunter fielen z.B. die Legierungen mit Tellur sowie die Legierungen mit höheren Vanadin- und Antimongehalten. Da auch Aussagen über den Einfluß des Zinngehaltes bei diesen Mehrstofflegierungen erwünscht waren, wurde bei jeder dieser Legierungen der Zinngehalt in drei Stufen (bis 0,6 Gew.-%) variiert. Eine Übersicht über diese 2. Legierungsreihe findet sich in Tabelle 2. Das Erschmelzen der neuen Legierungsknöpfe erfolgte, wie oben beschrieben, in einem Lichtbogenofen unter Argonatmosphäre. Nachdem Blechproben der 51 Legierungen längere Korrosionszeiten erreicht hatten, wurden die 10 besten Legierungen für eine vertiefte Untersuchung ausgewählt. Nebendiesen in Tabelle 3 aufgeführten Legierungen wurden zu Vergleichszwecken die Legierungen ZrNb₃Sn₁ und Zircaloy-2 bzw. Zircaloy-4 untersucht. Von diesen insgesamt 12 Legierungen wurden in einem Vakuum-Lichtbogen-Schmelzofen Gußbolzen mit einem Einzelgewicht von ca. 10 kg erschmolzen. Der Durchmesser dieser Bolzen betrug 75 mm.

2.2 Vormaterial und Probenherstellung

Die Schmelzknöpfe der ersten 51 Legierungen wurden zunächst bei einer Temperatur von ca. 850°C zu Blechen von 3 mm Dicke gewalzt und der dabei gebildete Zunder durch Sandstrahlen und Schleifbehandlungen entfernt. Anschließend wurde durch eine Röntgengrobstrukturuntersuchung die Homogenität der Proben sichergestellt. Zur Verringerung der Gußeigerungen erfolgte eine zweistündige Homogenisierungsglühung der warmgewalzten Bleche bei 1000°C im Vakuum ($< 10^{-4}$ Torr). Diese wurden später auf 2 mm Dicke kaltgewalzt und anschließend bei 750°C mit anschließender Ofenabkühlung im Vakuum rekristallisiert. Nach dieser Zwischenglühung wurde um weitere 50 % auf die Enddicke von 1 mm kaltgewalzt.

In unseren früheren Untersuchungen hatte es sich gezeigt, daß die Schlußglühung von entscheidendem Einfluß auf das Korrosionsverhalten der Bleche ist. Glühungen unterhalb der monotektoiden Temperatur, die bei der Legierung $ZrNb_3Sn_1$ bei ca. $590^{\circ}C$ anzunehmen ist, wirkten sich günstig auf das Korrosionsverhalten aus, während Glühungen oberhalb der monotektoiden Temperatur das Korrosionsverhalten verschlechterten. Zur Ermittlung des Einflusses der Wärmebehandlung auf die Korrosionseigenschaften dienten systematische Veränderungen der Schlußglühtemperatur. Von jeder Legierung wurden Blechproben 16 Stunden bei 580, 590, 600 und $610^{\circ}C$ gegläht.

Nach Entfernung der Gußhaut durch Überdrehen wurden die Gußbolzen der 12 ausgewählten Legierungen einstrangig auf einer 400-t-Strangpresse bei $850^{\circ}C$ auf einen Strangdurchmesser von 16,2 mm verpreßt. Anschließend erwies sich eine Glühung bei $750^{\circ}C$ im Vakuum mit Ofenabkühlung als notwendig, um die Kaltverformbarkeit zu erhöhen. Die Preßstangen wurden in einer Rundhämmermaschine auf einen Durchmesser von 13,8 mm kaltgehämmt. Die mit diesem Hämmergang verbundene Kaltverformung betrug also ca. 28 %, an die sich eine 16stündige Vakuumglühung bei $580^{\circ}C$ anschloß. Dieses Material diente zur Herstellung der Proben für die Kurzzeiterreißversuche und Zeitstandversuche. Ein Teil der Preßstangen wurde nicht rundgehämmt, sondern zunächst bei 800 bis $850^{\circ}C$ auf 2 mm Dicke warmgewalzt. Nach mechanischem Entzundern und Überschleifen folgte eine 50%ige Kaltverformung durch Walzen auf 1 mm Blechdicke. Diese für die Herstellung von Korrosionsproben und Flachzerreißstäben bestimmten Bleche wurden abschließend 16 Stunden bei $580^{\circ}C$ gegläht. Die Abmessungen der Rundproben für die Zugversuche und Zeitstandversuche sowie der Flachproben für die Korrosionsversuche zeigt Abbildung 1.

2.3 Versuche

Die für metallographische Untersuchungen vorgesehenen Proben wurden elektrolytisch poliert und anschließend mit einem Ätzmittel, bestehend aus

50 ml H_2O_2
25 ml HNO_3
25 ml Äthylalkohol
2 Tropfen HF

geätzt.

Die Korrosionsversuche fanden in Wasserdampf von 400 und 450°C in Edelstahlautoklaven mit 0,5 und 1 l Inhalt statt. Das hierfür verwendete ionitgereinigte Wasser entsprach den üblichen Korrosionsspezifikationen für Hüllmaterial und hatte einen spezifischen elektrischen Widerstand unter 500 $k\Omega cm$ sowie einen pH-Wert von $7,0 \pm 1,0$. Das Wasser wurde nach jeder Wägung der Proben, die etwa in Wochenabstand durchgeführt wurde, ausgewechselt. Die Temperaturmessung erfolgte mit Ni-CrNi-Thermoelementen, die sich, ähnlich den von J. Boulton (22) beschriebenen, in einem Stahlrohr befanden, das in das Druckgefäß hineinragte. Dieses Meßrohr befindet sich in der Mitte des zylindrischen Autoklavengefäßes und reicht bis zum Boden des Korrosionsraumes. An einem Teil der Proben wurden nach der Korrosion Wasserstoffanalysen nach der Methode der Vakuumheißextraktion durchgeführt.

Die KurzzerreiBversuche an den nichtkorrodierten Rundproben bei Raumtemperatur und 450°C sowie an den verschieden lang korrodierten Flachproben bei Raumtemperatur wurden auf einer 10-Mp-Zug-Prüfmaschine des Typs "Testatron" der Firma Wolpert durchgeführt. Diese Maschine ermöglicht es, durch einen stufenlos regelbaren, elektronisch gesteuerten Motor, die gewünschte Dehngeschwindigkeit sehr genau und gleichbleibend einzustellen, zumal der Antrieb mechanisch und damit schlupffrei ist.

Die Ausführung der Zugversuche erfolgte bei Raumtemperatur und 450 C gemäß den Richtlinien nach DIN 50 112 und DIN 50 145. Verwendet wurde die in Abbildung 1 gezeigte Probenform. Die Dehngeschwindigkeit betrug bei allen verwendeten Proben 10 mm/min bis zur $\sigma_{0,2}$ -Grenze und 15 mm/min von der $\sigma_{0,2}$ -Grenze bis zum Bruch. Bei Raumtemperatur erfolgte die Ermittlung der $\sigma_{0,2}$ -Grenze durch einen Setzdehnungsmesser (induktiver Aufnehmer), der die genaueste Feststellung dieses Wertes durch eine maximale Übersetzung der Längenänderung der Probe auf das 4000fache erlaubt. Bei 450°C wurde auf diese Art der Feindehnungsmessung verzichtet und die $\sigma_{0,2}$ -Grenze mit ausreichender Genauigkeit dem nun mechanisch aufgezeichneten Maschinen-Diagramm entnommen.

Für die Zugversuche in der Wärme stand ein elektrisch beheizter, aufklappbarer Röhrenofen mit einer konstanten Temperaturzone von maximal 150 mm zur Verfügung. Die Anheizdauer und die Verweilzeit der Probestäbe auf 450°C betragen bis zum Beginn des Zugversuches 20 bzw. 10 min. Als Prüftemperatur gilt der Mittelwert der von 3 an der Probe befestigten Ni-CrNi-Thermoelementen angezeigten Temperaturen. In allen Fällen waren die Temperaturdifferenzen $\leq 1\%$, bezogen auf die Prüftemperatur von 450°C.

Die meisten Zeitstandversuche erfolgten in elektrisch beheizten Vielprobenöfen (Abb. 30), wie sie für Stähle entwickelt und bekannt sind. Die für diese Anlage benutzte automatische Temperaturregelung läßt keine Schwankungen $> 1\%$ bezogen auf 450°C an den Proben zu. Ein Ofen enthält insgesamt 8 Prüfstränge zu jeweils 4 Proben (Probenform s. Abb. 1), die durch geeichte Schraubenfedern, deren Kennlinie von Zeit zu Zeit überprüft wird, beansprucht werden. Durch ständiges Nachmessen der durch die Kriechdehnung vergrößerten Federhöhe und entsprechende Nachstellung war es möglich, die gewünschten Beanspruchungen in Grenzen von $\pm 1\%$ konstant zu halten. Die Ermittlung der Kriechdehnung erfolgte in bestimmten Zeitabständen nach der Entnahme der Proben aus den Öfen durch Ausmessung des Meßmarkenabstandes mit Hilfe eines Komparators in einem temperaturkonstanten

Raum bei 21°C. Die Ablesegenauigkeit des verwendeten Meßgerätes erreicht im ungünstigsten Falle $\pm 0,005$ mm. Der Meßmarkenabstand der verwendeten Proben von 8 mm Durchmesser betrug 45 mm.

Im Gegensatz zu dieser diskontinuierlichen Ermittlung der Kriechdehnung wurde in ebenfalls elektrisch beheizten Einstrang-Röhrenöfen (Abb. 31) die Dehnung kontinuierlich mit Hilfe von Martens-Spiegelgeräten sowie von Mohr&Federhaff-Meßuhren abgelesen. Um absolut gleiche Beanspruchungsbedingungen sowohl temperatur- als auch lastmäßig zu gewährleisten, wurden parallel zu den in Vielprobenöfen geprüften Proben mehrere Proben aus der gleichen Legierung auch in Einzelöfen geprüft. Es sei vorweggenommen, daß keine prüfmethodenbedingten Unterschiede zu erkennen waren.

3. Versuchsergebnisse

3.1 Metallographische Untersuchungen

Es ist bekannt, daß bei niobhaltigen Zirkoniumlegierungen das günstigste Korrosionsverhalten nach einer Glühung unterhalb des β_{Zr} enthaltenden Phasenbereiches erfolgt. Während im binären System ZrNb die maximale Löslichkeit des α_{Zr} -Mischkristalls ca. 4 Gew.-% Niob beträgt (23), fällt diese Maximallöslichkeit im ternären System ZrNbO bei einem Sauerstoffgehalt von 800 ppm, der dem von uns verwendeten reactor-grade-Schwamm entspricht, auf 1,5 bis 2,0 % Niob. Diese Angaben beruhen auf älteren, im Rahmen eines EURATOM-Forschungsprogrammes (24) durchgeführten Untersuchungen (25), aus denen ein Schnitt durch die Zirkonumecke des ZrNbO-Systems bei konstantem Sauerstoffgehalt abgebildet wird (Abb. 2). Die von uns untersuchten Legierungen besitzen Niobgehalte von 0,61 bis 2,79 Gew.-%. Bei den hier angewendeten Abschlußglühungen von 580 bis 610°C, im Bereich der monotektoiden Temperatur, wo die Maximallöslichkeit von Niob im α_{Zr} vorliegt, könnten im ternären System ZrNbO Gefüge mit α_{Zr} , $\alpha_{Zr} + \beta_{Zr}$, $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb}$ sowie $\alpha_{Zr} + \beta_{Nb} + \beta_{Zr}$ auftreten. Berücksichtigt man weiterhin die Zinnzusätze sowie die Gehalte an anderen Legierungselementen, so sind

außerdem in diesem Temperaturbereich Mehrphasenräume mit Anteilen verschiedener intermetallischer Verbindungen, wie ZrV_2 , Zr_4Sn , $ZrCr_2$ u. ä., zu erwarten.

Die Schliffuntersuchungen sollten Hinweise darauf geben, wo die Ausscheidung der für das Korrosionsverhalten ungünstigen Phasen einsetzt. Die metallographischen Untersuchungen beschränkten sich auf ZrNb-Legierungen mit 1 Gew.-% Zinn.

Die α_{Zr}/β_{Zr} -Umwandlung in der Basislegierung ZrNb3Sn1 kann in den Abbildungen 3 bis 6 verfolgt werden. Bei 580°C (Abb. 3) scheidet sich in der α_{Zr} -Grundmasse entlang den Korngrenzen in feiner Verteilung β_{Nb} aus. Innerhalb dieser Ausscheidungsänder entstehen bereits bei 590°C (Abb. 4) kleinere Anteile der β_{Zr} -Phase (helle Lappen). Die Auflösung der β_{Nb} -Phase zugunsten der β_{Zr} -Phase schreitet bei 600°C fort und ist bei 620°C abgeschlossen (Abb. 6).

Bei einem Eisenzusatz von 0,5 % (Legierung ZrNb1,90Sn1,0Fe0,5) tritt daneben die Phase $ZrFe_2$ auf, da die Löslichkeit von Eisen in α_{Zr} sehr niedrig ist (17). Die Abbildungen 7 - 10 zeigen den α_{Zr}/β_{Zr} -Übergang, der hier bei 600°C beginnt und bei 610°C abgeschlossen ist. Der β_{Nb} -Anteil unter 600°C ist geringer als bei ZrNb3Sn1, da der Niobgehalt verringert wurde. Bei Verringerung des Eisenanteils auf 0,1 % (Legierung ZrNb2,78Sn1,0Fe0,1) sind immer noch geringe Anteile der eisenreichen Phase vorhanden (Abb. 13).

Bei Kupferzusatz von 0,5 % treten Anteile der Phase Zr_2Cu auf (Abb. 11), da die Löslichkeit von Kupfer in α_{Zr} unter 0,18 % liegt (26). Chromzusätze von 0,5 % führen wegen einer ähnlich niedrigen Löslichkeit von Chrom in α_{Zr} (18) zur Ausscheidung der Phase $ZrCr_2$ (Abb. 12). Auch hier beginnt die α_{Zr}/β_{Zr} -Umwandlung knapp über 590°C . Die $ZrCr_2$ -Phase verschwindet bei Verringerung des Chromgehaltes unter 0,2 %, während die Zr_2Cu -Phase selbst bei 0,1 % Cu-Gehalt noch zu erkennen ist.

Germaniumzusätze und Tellurzusätze von 0,5 % (Legierungen $ZrNb1,93Sn1,0Ge0,5$ und $ZrNb1,04Sn1,0Te0,5$) sind gleichfalls nur in kleinen Mengen in α_{Zr} löslich (27). Es treten daher auch hier intermetallische Verbindungen auf, die als Sphäroide in feiner Verteilung vorliegen (Abb. 14, 16). Die β_{Nb} -Ausscheidungen nach der $580^{\circ}C$ -Glühung sind spärlich, da der Niobgehalt der beiden Legierungen die Löslichkeit des α_{Zr} nur noch wenig übersteigt. Auch eine Erniedrigung des Ge-Gehaltes auf 0,1 % führt nicht zum Verschwinden der germaniumreichen Phase.

Die Legierung mit 0,5 % Vanadin enthält nur 0,77 % Niob. Dementsprechend ist die β_{Nb} -Phase bei $580^{\circ}C$ nur in Spuren vorhanden (Abb. 17), während nach der $610^{\circ}C$ -Glühung neben der Phase ZrV_2 (gleichfalls geringe Löslichkeit von V, vgl. (28)) nur α_{Zr} vorliegt (Abb. 18). Die Legierungen mit niedrigerem V-Gehalt ($ZrNb2,11Sn1,0V0,2$ und $ZrNb2,56-Sn1,0V0,1$) enthalten wesentlich höhere Niobzusätze. Dementsprechend ist hier auch der Anteil der β_{Nb} -Phase nach Glühungen unter $590^{\circ}C$ größer (Abb. 15).

Schließlich soll noch der Einfluß eines Antimonzusatzes auf das Gefüge besprochen werden. Da die Legierung mit 0,5 % Antimon nur 1,04 % Niob enthält und mehr als 0,5 % Antimon im α -Mischkristall löslich sind (29), besteht das Gefüge im Temperaturbereich zwischen 580 und $610^{\circ}C$ nahezu homogen aus α_{Zr} . Bei den vereinzelt Korngrenzenausscheidungen könnte es sich um Oxide handeln. Da in der Legierungsreihe eine Senkung des Antimongehaltes mit einer Erhöhung des Niobgehaltes parallel geht, ähnelt das Gefüge der 0,1 % Antimon enthaltenden Legierung ($Zr^{Nb}2,52Sn1,0Sb0,1$) demjenigen der Legierung $ZrNb3Sn1$, wobei gleichfalls zwischen 590 und $600^{\circ}C$ die α_{Zr}/β_{Zr} -Umwandlung beginnt.

Zusammenfassend kann, soweit die variierten Niobgehalte einen Vergleich zulassen, festgestellt werden, daß die Zulegierungen vierter Elemente die monotektoide Temperatur nur geringfügig oder überhaupt nicht verändern. Die Maximallös-

lichkeit des α -Zirkoniums dagegen scheint durch die Zulegierungen teilweise erniedrigt zu werden, da auch unter 1,5 % Niobgehalt noch Anteile der β_{Nb} -Phase feststellbar waren. Zulegierungen von Kupfer, Eisen, Germanium von 0,1 % führen bereits zur Ausscheidung neuer Phasen (z.B. ZrFe_2), während Chrom- und Vanadinzusätze erst über 0,1 % die Löslichkeit im Mischkristall übersteigen. Bei Tellurgehalten von 0,5 % scheidet sich gleichfalls eine tellurreiche Phase aus. Antimongehalte dagegen sind im untersuchten Konzentrationsbereich bis 0,5 % in α_{Zr} löslich. Eine Variation der Glühbehandlung zwischen 580 und 610°C hat auf Form und Anordnung dieser Phasen nur geringen Einfluß.

3.2 Korrosionsverhalten

3.2.1 Korrosionsversuche an den 51 Legierungen der Vorversuchsreihen

Die Ergebnisse der ersten Legierungsreihe (Tabelle 1) geben Aufschluß über den Einfluß unterschiedlicher Gehalte von vierten Elementen auf die Korrosion von ZrNb-Legierungen mit 1 Gew.-% Zinn. Die Gewichtszunahmen dieser Proben nach 1008 Stunden Korrosion in Wasserdampf von 400 und 450°C sind in Tabelle 5 enthalten, die auch die Ergebnisse an den weiteren 30 Legierungen des zweiten Probensatzes enthält. In Abbildung 19 werden die Gewichtszunahmen des ersten Legierungssatzes nach 168 Stunden Korrosion bei 400°C graphisch dargestellt. Diese Werte stellen, ebenso wie die in Abbildung 20 und in den Abbildungen 25 - 29 aufgetragenen Werte, Mittelwerte aus den Gewichtszunahmen von mehreren (bis zu 3) Proben dar. Neben dem Einfluß des Legierungszusatzes kann man aus dieser Darstellung den Einfluß der Temperatur der Abschlußglühung entnehmen:

Gegenüber ZrNb_3Sn_1 führen Kupfer-, Eisen-, Germanium-, Chrom- und Tellurzusätze von 0,1 % bereits zu einer Verschlechterung des Korrosionsverhaltens. Legierungen mit 0,1 Gew.-% Vanadin und Legierungen mit höheren Antimongehalten dagegen sind mit ZrNb_3Sn_1 vergleichbar. Die Größe des Legierungszusatzes ist bei Abschluß-

glühungen unter 600°C bei Kupfer-, Eisen-, Germanium- und Tellurzusätzen ohne gravierenden Einfluß, bei den Legierungen mit Chrom und Antimon nehmen bei gleicher Abschlußglühung die Gewichtszunahmen mit steigendem Legierungsgehalt ab, bei Vanadin dagegen zu. Die Abschlußglühungen bei 600 und 610°C führen bei einem Teil der Legierungen zu anderen Tendenzen. Hier führt eine Erhöhung des Kupfergehaltes von $0,2$ auf $0,5\%$ zu einer wesentlichen Verbesserung des Korrosionsverhaltens, das Gleiche gilt bei Germaniumzusätzen. Ebenso führt hier eine Erhöhung des Chrom-, Antimon- und Tellurzusatzes zu einer Verbesserung des Korrosionsverhaltens.

Die Gewichtszunahmen der Legierungen mit 1% Zinn nach 168 Stunden Korrosion in Wasserdampf von 450°C sind in Abbildung 20 graphisch dargestellt. Gegenüber den bei 400°C korrodierten Proben läßt sich hier nur bei Chrom-, Vanadin- und Tellurzusätzen generell eine Verschlechterung des Korrosionsverhaltens gegenüber ZrNb_3Sn_1 feststellen. Die Größe des Legierungszusatzes ist nach Abschlußglühungen unter 600°C , ähnlich wie in Abbildung 19 bei Zulegierung von Eisen, Germanium und Tellur, ohne merklichen Einfluß. Höhere Kupferzusätze nach diesen Abschlußglühungen vergrößern die Korrosionsgeschwindigkeit, während Chrom- und Vanadinzusätze erst über $0,2\%$ die Korrosionsgeschwindigkeit erhöhen. Die Abschlußglühungen bei 600 und 610°C zeigen auch hier häufig andere Tendenzen. Zunächst ist festzustellen, daß in allen Fällen, außer bei den Legierungen mit $0,5\%$ Te und $0,5\%$ Sb, die Gewichtszunahmen bei Glühungen über 590°C merklich zunehmen. Bei diesen Abschlußglühungen führt eine Erhöhung des Kupfer-, Germanium- und besonders des Tellurzusatzes zu einer Verringerung der Gewichtszunahmen. Chromzusätze ab $0,2\%$ erhöhen ebenso wie bei Glühungen unter 600°C die Korrosionsgeschwindigkeit in starkem Maße. Bei eisen-, vanadin- und antimonhaltigen Legierungen laufen die Tendenzen nach der 600 - und 610°C -Glühung entgegengesetzt.

Wie zu erwarten, besteht zwischen der Größe der Gewichtszunahmen und dem Aussehen der oxidierten Oberfläche häufig ein Zusammenhang. Bei hoher Korrosionsgeschwindigkeit treten meist heller graue Korrosionsfilme auf. Abbildung 21 gibt einen Überblick über das Aussehen der bei 580°C geglühten Proben nach Korrosion in Wasserdampf von 450°C. Die Korrosionszeiten sind unterschiedlich lang; die Proben, die bereits nach 168 Stunden Korrosion sehr hohe Gewichtszunahmen zeigten, wurden nicht mehr länger korrodiert, die Grautonkontraste hätten sich jedoch bei Verlängerung der Korrosion höchstens verstärkt, nicht aber abgeschwächt. Zircaloy-2 besitzt einen fleckig hellgrauen Korrosionsfilm, während bei ZrNb₃Sn₁ nur etwa halb so hohe Gewichtszunahmen, verbunden mit einem dunkelgrauen Korrosionsfilm, auftreten. Die Legierungen mit 0,5 % Cr und 0,5 % V, die besonders schnell korrodierten, weisen sehr helle Oxidfilme auf. Ähnliche Zusammenhänge bestehen auch nach Korrosion in Wasserdampf von 400°C (Abb. 22). Nach der 610°C-Glühung besitzen nur noch sehr wenige Proben dunkle Korrosionsfilme. Dies ist nach der 400°C-Korrosion (Abb. 23) bei Zircaloy-2 sowie den Legierungen mit 0,2 und 0,5 % Sb der Fall, die nach dieser Wärmebehandlung auch die niedrigsten Gewichtszunahmen besitzen. In Wasserdampf von 450°C (Abb. 24) treten noch hellere Grautöne der Korrosionsfilme auf. Auch hier sind die dunkelsten Proben (mit 0,5 % Sb, 0,2 % Sb; 0,5 % Fe und 0,5 % Te) diejenigen mit den niedrigsten Gewichtszunahmen.

Wesentlich längere Korrosionszeiten, die besser gesicherte Aussagen über Einflußgrößen zulassen, erreichten nur die Proben mit der 580- und 590°C-Abschlußglüfung, da die anderen Proben aus Platzgründen aussortiert werden mußten. Aus Abbildung 25 ist zu entnehmen, daß auch nach 1008 Stunden Korrosion in Wasserdampf von 400°C die antimonhaltigen Legierungen die niedrigsten Gewichtszunahmen aufweisen. Eisen-, Tellur- und Vanadinzusätze erscheinen bei dieser Temperatur wenig empfehlenswert. Das Gleiche gilt für höhere Kupfer- und Chromzusätze.

In Wasserdampf von 450°C schieden die meisten Proben infolge zu hoher Gewichtszunahmen und Abplatzens der Korrosionsfilme bereits vor 1008 Stunden Korrosionsdauer aus. ZrNb_3Sn_1 korrodiert ebenso wie Zircaloy-2 bei diesen hohen Dampftemperaturen sehr schnell, dies gilt auch für die meisten anderen Legierungen. Angenehm überraschen die drei eisenhaltigen Legierungen, die bedeutend niedrigere Gewichtszunahmen als die anderen Legierungen aufweisen. Der Unterschied zwischen der 580°C - und 590°C -Glühung ist geringfügig, jedoch scheint sich das Korrosionsverhalten bei Senken der Glühtemperatur zu verbessern (vgl. neuere Ergebnisse bei ZrNb_3Sn_1 , (30)).

Bei neueren Korrosionsuntersuchungen (vgl. (33)) werden bei Legierungsvergleichen weniger die Absolutwerte der Gewichtszunahmen zugrunde gelegt, sondern die Exponenten der Gewichtszunahme/Zeit-Funktion vor und nach dem "transition point". Für detailliertere Aussagen in dieser Richtung liegen zu wenige Meßpunkte vor. Jedoch wurde in den Abbildungen 26 und 27 eine Auswahl von Gewichtszunahme-Zeit-Kurven zusammengestellt, um wenigstens einen Überblick über die Korrosionskinetik zu gestatten. In Abbildung 26 wurde die Korrosionskinetik der beiden Legierungen $\text{ZrNb}_{2,5}\text{Sn}_{1,0}$ mit 0,1 Gew.-% Vanadin bzw. mit 0,1 Gew.-% Antimon in Abhängigkeit von der Temperatur der Abschlußglühung ($580 - 610^{\circ}\text{C}$) dargestellt. Soweit die wenigen Zeitpunkte eine Aussage zulassen, kann geschlossen werden, daß die Erhöhung der Glühtemperatur über die monotektoide Temperatur zu einer Vorverlegung des "transition point" führt. Deutlich ist auch die beschleunigende Wirkung der Erhöhung der Korrosionstemperatur von 400 auf 450°C zu erkennen, die Knickpunkte treten bei 450°C wesentlich früher auf, auch die Exponenten der Korrosionsfunktionen nehmen zu.

In Abbildung 27 wurden die Gewichtszunahme-Zeit-Kurven der ZrNb -Legierungen mit Zinn- und Eisenzusätzen zusammengestellt. Während bei Korrosion in Wasserdampf von 400°C

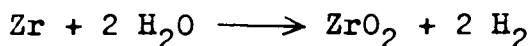
nach etwa 2 Wochen ein Kinetikknick auftritt, ist dieser Knick bei einer Dampftemperatur von 450°C bereits vor 200 Stunden zu erwarten. Sowohl die Erhöhung des Zinngehaltes wie des Eisengehaltes scheint bei einer Korrosionstemperatur von 400°C die erste Kinetikperiode zu verkürzen. Der Einfluß auf die Exponenten der Korrosionsfunktion vor und nach dem "transition point" geht weniger klar hervor. In Wasserdampf von 450°C treten ungewöhnliche Kurvenformen auf, die wohl auf den Einfluß der Versuchsdurchführung zurückzuführen sind.

Bisher war nur von Legierungen mit 1 % Zinn die Rede. Da zu erwarten war, daß sich besonders bei höheren Dampftemperaturen die Verringerung des Zinngehaltes bezüglich der Korrosion vorteilhaft bemerkbar machen würde, wurde im Rahmen der zweiten Legierungsserie (Tabelle 2) der Zinngehalt in Stufen (0,6 %, 0,3 %) bis auf 0 % gesenkt. Die Auswahl der Gehalte des 4. Legierungselementes basierte auf den Ergebnissen der ersten Versuchsreihe. Demnach waren tellurhaltige Legierungen auszuscheiden, ebenso höher kupfer- und vanadinhaltige Legierungen. Die Gewichtszunahmen nach 1008 Stunden Korrosion sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die Diskussion soll anhand der graphischen Darstellung (Abb. 28) erfolgen. Der Einfluß des Zinngehaltes ist besonders in Wasserdampf von 450°C sehr deutlich. Fast überall führt eine Senkung des Zinngehaltes zu einer wesentlichen Verlangsamung der Korrosion. Germaniumhaltige Legierungen machen hier als einzige die Ausnahme. Bei 0,1 % Ge-Gehalt ist die Verlangsamung der Korrosion bei Senkung des Zinngehaltes gering, bei 0,5 % Ge-Gehalt scheint sich sogar die Tendenz umzukehren. Jedoch ist dieser Sonderfall ohne Bedeutung, da bereits geringe Germaniumzusätze das Korrosionsverhalten nachteilig beeinflussen. In Wasserdampf von 400°C ist Zinn offenbar nicht gleichermaßen ungünstig wie bei 450°C , jedoch ist zumeist auch hier eine Verringerung der Gewichtszunahmen bei Senkung des Zinngehaltes zu konstatieren. Einige Ausnahmen sind fest-

zustellen: Die Legierungen mit 0,2 % Cu, 0,1 % Fe, 0,5 % Ge und 0,5 % Cr weisen offenbar bei 0,6 % Zinngehalt die geringsten Korrosionsgeschwindigkeiten auf.

In dem Diagramm läßt sich, ähnlich wie bei der ersten Versuchsreihe, ein bemerkenswerter Einfluß der Zusatzelemente erkennen. Die vorteilhaftesten Zulegierungen bei Korrosion in Wasserdampf von 400°C sind 0,2 % Cu, 0,1 % Fe, 0,1 % Cr, 0,1 % V sowie 0,1 und 0,2 % Sb. Alle diese Zulegierungen führen bei optimal gewählten Zinnkonzentrationen zu gleich großen oder niedrigeren Gewichtszunahmen als bei ZrNb3Sn1. Bei einer Korrosionstemperatur von 450°C sind die Einflüsse der Zulegierungen noch bedeutsamer. Besonders deutliche Verbesserungen des Korrosionsverhaltens gegenüber ZrNb3Sn1 und Zircaloy-2 stellen Legierungen mit 0,2 % Cu, 0,1 bis 0,5 % Fe oder 0,1 bis 0,2 % Sb dar, wobei, wie bereits erwähnt, die zinnfreien Legierungen die niedrigsten Gewichtszunahmen aufweisen.

An einer Auswahl von 1008 Stunden korrodierten Proben wurden Wasserstoffanalysen durchgeführt. Aus diesen Werten wurde die "prozentuale Wasserstoffaufnahme" berechnet, die den Prozentsatz des Wasserstoffes angibt, der durch die Oxidschicht in das Metall hineindiffundiert, wobei der gesamte durch die Reaktion



freigesetzte Wasserstoff 100 % gleichgesetzt wird. Tabelle 6 und 7 enthalten die Wasserstoffaufnahmen bei Korrosion in Wasserdampf von 400 und 450°C. Die prozentuale Wasserstoffaufnahme hängt in starkem Maße von der Legierungszusammensetzung ab und schwankt bei 400°C zwischen 8 und 23 %, bei 450°C zwischen 18 % und 44 %. Sowohl in Wasserdampf von 400 wie von 450°C weisen offenbar Zircaloy-2 und ZrNb3Sn1 die niedrigsten Prozentsätze auf. Lediglich die Legierung ZrNb2,75Sn1,0Fe0,1 unterschreitet diese Werte und die Zehnprozent-Marke, jedoch ist hier die relativ große Meßungenauigkeit zu berücksichtigen.

Um eine Beurteilung der 51 zuerst untersuchten Legierungen zu erleichtern, wurden in Tabelle 16 die Legierungen nach vier Gesichtspunkten qualifiziert: Die Legierungen wurden jeweils in Qualitätsreihenfolge durchnummeriert, die Legierung mit der niedrigsten Gewichtszunahme erhielt die Ziffer 1, ebenso erhielt in der betreffenden Rubrik die Legierung mit der niedrigsten prozentualen Wasserstoffaufnahme die Ziffer I, die schlechtesten Legierungen erhielten die höchsten Platzziffern. Die Gewichtszunahmen nach 168 Stunden geben einen Anhaltspunkt für das Korrosionsverhalten vor dem "transition point", die Gewichtszunahmen nach 1008 Stunden dagegen lassen Rückschlüsse auf das Korrosionsverhalten nach dem "transition point" zu.

3.2.2 Korrosionsversuche an den 11 ausgewählten Legierungen

Die Proben der 11 ausgewählten Legierungen wurden insgesamt bis über 2000 Stunden in Wasserdampf von 400 und 450°C korrodiert. Jeder Korrosionszeit entsprach dabei eine Probe (Flachzerreißstab), die nach der Korrosionsbehandlung ausgewogen und anschließend zerrissen wurde. Zuletzt wurde an dieser Probe der Wasserstoffgehalt bestimmt.

Die Gewichtszunahmen und Wasserstoffaufnahmen dieser Proben sind in Tabelle 8 (Korrosion bei 400°C) und 9 (Korrosion bei 450°C) zusammengestellt.

In Abbildung 29 wurden die Gewichtszunahmen in Abhängigkeit von der Korrosionsdauer aufgetragen. Hieraus und aus den beiden Tabellen ist zu ersehen, daß in Wasserdampf von 400°C Zircaloy-4 die niedrigsten Gewichtszunahmen aufweist, ZrNb₃Sn₁ dagegen die höchsten. Letzteres widerspricht den Ergebnissen der Vorversuchsreihen, bei denen ZrNb₃Sn₁ besonders nach längeren Korrosionszeiten immerhin besser als die Legierungen ZrNb_{2,78}Sn_{1,0}Fe_{0,1} und ZrNb_{1,90}Sn_{1,0}Fe_{0,5} war. Dies mag vielleicht darauf zurückzuführen sein, daß die Abschlußglühung bei geringfügig verschiedenen Temperaturen durchgeführt wurde. Generell

ist festzustellen, daß die Gewichtszunahmen jetzt höher sind als bei den Vorversuchsreihen. Dies könnte auf Schwankungen der Korrosionstemperatur zurückzuführen sein. Einer Erklärung entzieht sich die Tatsache, daß sich der Kurvenverlauf gegenüber den Vorversuchsreihen so beträchtlich verändert hat. Bei 400°C ist kein "transition point" mehr festzustellen, während bei 450°C dieser Kinetikknick erst nach über 1000 Stunden aufzutreten scheint. Diese starken Abweichungen legen es nahe, für die Diskussion vorwiegend die Gewichtszunahmen nach gleichen Korrosionszeiten, z.B. nach 2000 Stunden, zugrunde zu legen. Da für den Vergleich vor allem die Unterschiede und weniger die Absolutwerte von Interesse sind, können hier die Einflüsse der Versuchsdurchführung eher vernachlässigt werden, da die Proben gemeinsam im gleichen Autoklaven korrodiert wurden.

Dieser Vergleich der in den Tabellen 8 und 9 aufgeführten Werte wurde in Tabelle 17 durchgeführt, hier wurden, wie bereits in Tabelle 16, die Legierungen mit Platzziffern bezeichnet, die von den niedrigsten Gewichtszunahmen bzw. prozentualen Wasserstoffaufnahmen zu den höchsten und damit schlechtesten Werten durchnummeriert sind. Auch hier zeigt sich, ähnlich wie bei den Vorversuchsreihen, daß die Verringerung des Zinngehaltes sowohl auf die Gewichtszunahmen wie auf die Wasserstoffaufnahme von Vorteil ist. Die zinnfreien Legierungen mit 0,5 Gew.-% Chrom, 0,1 Gew.-% Eisen oder 0,2 Gew.-% Antimon weisen in Wasserdampf von 400°C besonders niedrige Gewichtszunahmen auf. Eine Erhöhung der Korrosionstemperatur auf 450°C ändert die Vorzüge dieser Legierungen nicht, jedoch scheint sich die zinnfreie, kupferhaltige Legierung bei 450°C besser zu bewähren als bei 400°C . Die prozentualen Wasserstoffaufnahmen sind bei den aufgeführten zinnfreien Legierungen gleichfalls besonders niedrig. Aus der Platzierung geht klar hervor, daß sich eine Erhöhung des Zinngehaltes auch auf die prozentuale Wasserstoffaufnahme nachteilig auswirkt. Zwischen den Gewichtszunahmen und den prozentualen Wasserstoffaufnahmen besteht jedoch nicht immer ein

qualitativer Zusammenhang. Die Legierung $ZrNb_{2,04}Sb_{0,2}$ z.B. nimmt bei $450^{\circ}C$ am wenigsten Wasserstoff auf, liegt aber bezüglich der Gewichtszunahmen erst an fünfter Stelle. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden in Tabelle 17 auch die Ergebnisse der Vorversuche aufgeführt (Werte in Klammern). Die Ergebnisse sind hier gelegentlich widersprüchlich, besonders bei der relativ ungenauen Wasserstoffbestimmung. Um diese Schwankungen möglichst zu eliminieren, wurde in der Rubrik "zusammenfassende Beurteilung" die Quersumme aller 4 Platzierungsziffern zur Beurteilung herangezogen. Die hier durchgeführte Wertung, die in der Diskussion weiter oben bereits vorweggenommen wurde, dürfte am zuverlässigsten sein.

3.3 Mechanische Eigenschaften

3.3.1 Härten im Gußzustand

Von allen hergestellten 51 ZrNb-Legierungen mit den verschiedenen Zusätzen wurde an den Schmelzknöpfen nach Abarbeitung der Gußhaut die Gußhärte nach der Bedingung HB30/2,5 mit jeweils 3 Eindrücken ermittelt. Die gefundenen Werte sind in den Tabellen 1 und 2 vermerkt und in vergleichender Weise in der Abbildung 32 dargestellt. Aus Gründen der besseren Übersicht sind hier die einzelnen Legierungskomponenten zahlenmäßig auf der Abszisse in 1/10 % angeführt und in Gruppen, bestimmt durch das Zusatzelement, wie beispielsweise Cu, Fe, Ge usw., zusammengestellt.

Anhand der Abbildung 32 erkennt man, daß im allgemeinen die Wirkung der kleinen, von 0,1 bis 0,5 % ansteigenden Zusätze auf die Gußhärte gering ist und auch keine systematische Abhängigkeit zeigt. Demgegenüber ergibt ein von 0 auf 1 % anwachsender Sn-Gehalt im Durchschnitt - wenn auch nur geringfügig - eine erhöhte Gußhärte. Der deutlichste Härtungseffekt tritt bei einem Zusatz von 0,2 % (235 kp/mm^2) und 0,1 % Germanium (224 kp/mm^2) bei jeweils 1 % Zinn ein. Es folgen mit sichtbarem Abstand

die Legierung mit 0,2 % Chrom und 1 % Sn sowie die Richtlegierung $ZrNb_3Sn_1$ (202 kp/mm^2). Die niedrigsten Härtewerte wurden an Legierungen mit jeweils 0 % Zinn und einem Zusatzelement von 0,5 % Chrom (166 kp/mm^2) und 0,5 % Vanadin (170 kp/mm^2) gemessen. Die mit Rücksicht auf einen gleichen Absorptionsquerschnitt gemäß Abschnitt 1. oft erheblich verminderten Niobgehalte haben offenbar keine Härteverminderung zur Folge.

An den Gußbolzen der für weitere Untersuchungen vorgesehenen 11 Legierungen wurde ebenfalls die Härte bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle 3 eingetragen. Man erkennt, daß die jetzt gefundenen Werte um rund 20 kp/mm^2 niedriger liegen als die an den Knöpfen gemessenen. Der Grund hierfür dürfte die kleinere Abkühlgeschwindigkeit der Gußbolzen sein. Ansonsten bestätigt das Ergebnis die an den Schmelzknöpfen ermittelten Härterelationen.

3.3.2 Kurzzeit-Zerreißversuche bei Raumtemperatur und 450°C

Wie in Abschnitt 2.1 schon ausführlich berichtet, geschah die Auswahl der Legierungen für die mechanischen Untersuchungen derart, daß alle Zusammensetzungen, deren Gewichtszunahmen im Korrosionsversuch die günstigsten Werte aufwiesen, herausgegriffen wurden. Als aussichtsreich sowohl für Kurzzerreiversuche bei Raumtemperatur und 450°C als auch für die in einem späteren Abschnitt beschriebenen Zeitstandversuche bei 450°C wurden 10 der insgesamt 51 Legierungen angesehen.

Die aus jeweils 2 Versuchen gebildeten Mittelwerte der Zerreieigenschaften bei Raumtemperatur und 450°C sind in den Tabellen 10 und 11 eingetragen und in den Abbildungen 33 und 34 vergleichsweise dargestellt. Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, sind die hier angeführten Toleranzen der Eigenschaften erfreulich gering, was auf eine entsprechende Homogenität des Versuchsmaterials schließen läßt. Betrachtet man zunächst die in Abbildung 33 aufge-

tragenen Werte der Zugfestigkeit und Streckgrenze, so ist zu erkennen, daß in Übereinstimmung zu dem in Abschnitt 3.3.1 über die Gußhärte Gesagten, eine Verminderung des Zinngehaltes der 10 untersuchten Legierungen doch zu einem gewissen, wenn auch geringen Rückgang dieser Kenngrößen geführt hat. Überraschend in der Höhe der σ_B -Grenze und besonders der $\sigma_{0,2}$ -Grenze ist die Richtlegierung ZrNb3Sn1. Ihr am nächsten kommen die Legierungen mit 0,1 % Eisen, mit 0,2 % Antimon und die vanadinhaltige Legierung mit jeweils 1, 0,3 bzw. 0,3 % Zinnanteilen. Ohne Berücksichtigung der Zusatzelemente sind Legierungen mit den höchsten Festigkeitswerten jeweils die, bei denen der Niobgehalt nur unwesentlich geringer als 3 % ist oder aber, wie im Falle der Legierung mit Antimon, wo dieses Element in gelöster Form vorwiegend eine Mischkristallhärtung ermöglicht.

Die geringste Festigkeit besitzen die zinnfreien Legierungen mit 0,2 % Cu und 0,5 % Cr. Im Vergleich zu Zircaloy-2 sind die Zugfestigkeitseigenschaften aller 10 Legierungen wesentlich höher, wie der ebenfalls in Tabelle 10 und den Abbildungen 33 und 34 mitangeführte Mittelwert der Eigenschaften - entnommen aus dem Forschungsvertrag 029-62-7 RDD - zeigt. Diese Zircaloy-2-Vergleichsproben waren unter denselben Bedingungen wie die in den Tabellen 1 und 2 angeführten Legierungen und unter Verwendung der gleichen Ausgangsmaterialien erschmolzen worden. Die sonstigen Versuchsbedingungen waren die gleichen wie die in Abschnitt 2.3 beschriebenen. Geprüft wurde in den damaligen Versuchen nur bei Raumtemperatur und nicht bei 450°C.

Die gleiche Rangordnung der Legierungen bezüglich ihrer Festigkeitseigenschaften wie sie bei Raumtemperatur zuvor angeführt wurde, findet sich auch bei 450°C wieder. Wurde da schon mit der Verminderung des Niobgehaltes eine Verringerung der Zugfestigkeit und Streckgrenze vermerkt, die durch Zulegieren von Zusatzelementen nicht kompensiert

werden konnte, so trifft dieser Effekt bei erhöhter Temperatur in einem noch ausgeprägteren Maße zu. Von den zulegierten Elementen verhalten sich wiederum hinsichtlich ihres Einflusses auf die Kurzzeitfestigkeit 0,1 % Eisen, 0,2 % Antimon und 0,1 % Vanadin bei jeweils 1; 0,3 bzw. 0,3 % Zinnanteilen am günstigsten. Die schlechtesten Festigkeitseigenschaften besitzen, wieder übereinstimmend zu den bei Raumtemperatur gefundenen Werten, die zinnfreien Legierungen mit 0,2 % Cu und 0,5 % Cr. Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse der Kurzzerreifestigkeiten, ermittelt bei Raumtemperatur und 450°C, zeigt, daß die Streckgrenze bei erhöhter Temperatur mit durchschnittlich 50 - 60 % erheblich stärker abfällt als die Bruchfestigkeit mit rund 40 %. Diese Erscheinung ist keine Besonderheit, sie wird in der Regel an allen Metallen gefunden.

Eine Gegenüberstellung der Bruchdehnung und Brucheinschnürung der Legierungen untereinander sowie mit ZrNb3Sn1 vorerst bei Raumtemperatur zeigt mit 2 Ausnahmen eine weitgehende Übereinstimmung dieser Eigenschaften. Bei diesen Ausnahmen handelt es sich um die beim Zugfestigkeits- und Streckgrenzenvergleich durchaus nicht aus dem Rahmen fallenden Zusammensetzungen mit 0,5 % Cr und 0,5 % Fe bei 1 bzw. 0 % Zinn. Das verminderte Verformungsvermögen dieser beiden Legierungen ist besonders erkennbar an der erheblich gesenkten Einschnürung, aber auch an der relativ stark herabgesetzten Bruchdehnung.

Bei 450°C hat die Duktilität aller untersuchten Legierungen etwas im Widerspruch zur Höhe des Abfalls der σ_B - und $\sigma_{0,2}$ -Grenze relativ geringfügig zugenommen. Die beiden oben erwähnten Ausnahmen mit 0,5 % Cr und 0,5 % Fe weisen sogar gegenüber Raumtemperatur eine verminderte Einschnürung auf.

3.3.3 Zeitstandversuche bei 450°C

Alle Legierungen, die aufgrund ihrer günstigen Korrosionseigenschaften für die Kurzerreißversuche bei Raumtemperatur und 450°C ausgewählt worden waren, wurden auf ihr Zeitstandverhalten bei 450°C untersucht. Von jeder Legierung wurden dafür 1 Probe oder mitunter aus Kontrollgründen 2 Proben einer Beanspruchung von jeweils 3 und 4,5 kp/mm² ausgesetzt. Abbildung 35 zeigt die aufgenommenen Zeitdehnlinien bis zu einer Versuchszeit von knapp 2000 Stunden. Die Auswertung dieser Zeitdehnlinien in der Weise, daß die bleibende Dehnung als Funktion der Beanspruchung aufgetragen wird, ist in Abbildung 36 wiedergegeben. Dieser Abbildung wiederum sind aus Gründen der besseren Übersicht die in Tabelle 12 angeführten und in Abbildung 37 dargestellten Zeitdehngrenzen $\sigma_{0,2/1000}$ und $\sigma_{0,2/2000}$ entnommen.

Betrachtet man die Zeitdehnlinien für eine Beanspruchung von 3 kp/mm², so ist zu erkennen, daß die 1 % Zinn enthaltenden Legierungen mit 0,1 und 0,5 % Eisen, weiterhin die Legierungen mit 0,1 % Vanadin und 0,2 % Antimon bei jeweils 0,3 % Zinnanteilen der Richtlegierung ZrNb3Sn1 eindeutig überlegen sind. Eine vergleichsweise höhere Kriechdehnung wird insbesondere bei den eisenhaltigen Proben ohne und mit kleinem Zinngehalt beobachtet. Unter der höheren Beanspruchung von 4,5 kp/mm² werden, bei absolut gleicher Rangordnung, die geschilderten Unterschiede noch ausgeprägter. Insbesondere zeigen die Proben mit Antimon, Vanadin und Eisen bei hohen Zinngehalten eine abnehmende Neigung der Kriechkurve mit zunehmender Prüfzeit, d.h. die Dehngeschwindigkeit wird geringer. Die höchsten Kriechdehnungen weisen wiederum die eisenhaltigen Proben mit kleinem Zinngehalt auf. Ein bemerkenswertes Verhalten zeigt die Legierung mit 0,2 % Cu; als einzige weist sie bei einer Beanspruchung von 4,5 kp/mm² eine praktisch konstante Kriechgeschwindigkeit auf. Unter den zinnfreien Legierungen verhält sich die antimonhaltige am günstigsten,

in der das Zusatzelement in gelöster Form vorliegt. In der Abbildung 36, in der die Beanspruchungs-Dehnungskurven für 1000 und 2000 Stunden Versuchszeit gezeigt werden, sind auch die im Rahmen einer anderen Untersuchung (2) ermittelten Werte für Zircaloy-4 eingezeichnet. Aus der auffallend zunehmenden Verflachung der Kurven dieser Legierung geht hervor, daß der Kriechwiderstand mit ansteigenden Beanspruchungen rapide abnimmt, und zwar vergleichsweise stärker als bei allen anderen Legierungen. Besonders eindrucksvoll geht dies aus der Abbildung 37 hervor. Rangiert Zircaloy-4 bezüglich seiner Zeitdehngrenzen für 0,2 % bleibende Dehnung noch in der Spitzengruppe der untersuchten Legierungen, so ist sie im Hinblick auf die Zeitdehngrenzen $\sigma_{0,4/1000}$ und $\sigma_{0,4/2000}$ nur noch im unteren Mittelfeld zu finden.

B.3.4 Kurzzeit-ZerreiBversuche an korrodierten Proben

Die Korrosionsproben, die als kleine FlachzerreiBstäbe gemäß Abbildung 1 ausgebildet waren, wurden nach verschiedenen langen Korrosionszeiten in Wasserdampf von 400 und 450°C bei Raumtemperatur zerrissen, um anhand von möglichen Eigenschaftsänderungen den Grad der eingetretenen bleibenden Schädigung nachweisen zu können. Ermittelt wurden die Zugfestigkeit und als besonderes Kriterium für diese Art von Untersuchung die Bruchdehnung. Auf eine Messung der Streckgrenze mußte wegen der kleinen Versuchslänge der Proben von nur 10 mm verzichtet werden. Die Brucheinschnürung wurde nur nach 2160 Stunden bei 400°C und 542 Stunden bei 450°C bestimmt.

Die Einzelergebnisse für eine Korrosionstemperatur von 400°C sind in Tabelle 13 und von 450°C in Tabelle 14 angeführt und in Abbildung 38 als Funktion der Korrosionsdauer dargestellt. Dieser Darstellung wiederum sind aus Vergleichsgründen die Eigenschaften der Proben nach 1000 und 2000 Stunden Korrosionszeit entnommen, in Tabelle 15 zusammengefaßt und in den Abbildungen 39 und 40 gezeigt.

Man erkennt, daß während der 400°C-Korrosion mit zunehmender Versuchszeit die Zugfestigkeit im allgemeinen geringfügig ansteigt. Bei allen Legierungen, einschließlich ZrNb3Sn1 und Zircaloy-4, liegt die σ_B -Grenze nach der maximalen Versuchsdauer von ungefähr 2000 Stunden höher als die der Zusammensetzungen im Ausgangszustand. Die Dehnungswerte

hingegen fallen bereits in der Regel nach kurzer Versuchszeit ab und nähern sich dann einem Wert, der sich nur noch wenig ändert. Der Dehnungsabfall ist insgesamt nicht sehr erheblich; er ist am geringsten bei den 0,2 % antimonhaltigen Legierungen mit 0 bzw. 0,3 % Zinn. Recht günstig, allerdings nicht in der absoluten Höhe der Dehnung, zeigen sich auch die zinnfreie Zusammensetzung mit 0,5 % Cr und Zircaloy-4. Vergleichsweise schlecht verhalten sich ZrNb₃Sn₁ und die zinnfreie Legierung mit 0,5 % Cr. Mit Ausnahme der Legierungen mit Eisenzusatz scheint kein systematischer Zusammenhang zwischen den Zinnanteilen und der Bruchdehnung zu existieren. Diese Ausnahme bilden die 0,1 % eisenhaltigen Legierungen, die mit ansteigendem Zinnanteil eine verminderte Dehnung aufweisen.

Gegenüber der Korrosionstemperatur von 400°C treten bei 450°C nach ungefähr 1000 h sehr viel stärkere Veränderungen der Eigenschaften gegenüber dem Ausgangszustand auf. Allerdings muß man den 2021-Stundenwert zurückhaltend beurteilen, da die hier verwendeten Flachzerreißstäbe nur eine Gesamtlänge von 25 mm hatten und zudem gelegentlich Schlagzahlen, die zur Kennzeichnung der Probe dienten, innerhalb der Versuchslänge aufwiesen. Dies sollte man jedoch nicht überbewerten, da auch nicht derart geschädigte Proben den starken Dehnungsabfall, der mit einem Absinken der Zugfestigkeit verbunden ist, aufweisen. Bezüglich der σ_B -Grenze verhält sich die Richtlegierung ZrNb₃Sn₁ ungleich schlechter als alle anderen Legierungen, die nach 2000 Stunden praktisch alle dieselbe Zugfestigkeit aufweisen, wie Abbildung 40 zeigt. Hinsichtlich der Bruchdehnung tritt jedoch eine stärkere Differenzierung zutage. Allgemein ist der Abfall der Dehnung erheblich und strebt früher oder später offensichtlich dem Wert 0 zu. Ein noch relativ günstiges Verformungsvermögen nach 2000 Stunden weisen die zinnfreien Legierungen mit 0,1 % Eisen und 0,5 % Chrom ($\sigma_B = 15,0$ bzw. $14,0$ %) auf. Eine praktisch totale Versprödung zeigen ZrNb₃Sn₁ ($\sigma_B = 1$ %) und die 1 % zinnhal-

tige Legierung mit 0,1 % Fe ($\sigma_B = 2\%$). Im großen und ganzen deckt sich die Klassifizierung der Legierungen bei 450°C mit der bei 400°C. So ist auch hier wieder erkennbar, daß die 0,1 % eisenhaltigen Legierungen mit ansteigendem Zinnanteil ein vermindertes Verformungsvermögen aufweisen.

4. Diskussion der Ergebnisse

Eine Diskussion der Ergebnisse der metallographischen Untersuchungen, die im Rahmen dieses Programmes nur in geringem Umfang zur Ergänzung durchgeführt wurden, wurde bereits in Abschnitt 3.1 vorgenommen. Die Diskussion kann sich daher auf das Korrosionsverhalten und die mechanischen Eigenschaften beschränken.

4.1 Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit von Legierungszusammensetzung und Wärmebehandlung

Es wurde bereits mehrfach darauf hingewiesen (2, 8, 30), daß bei ZrNb-Legierungen mit Zinn, ähnlich wie bei binären ZrNb-Legierungen, aber im Gegensatz zu Zircaloy-2, ein starker Einfluß der Wärmebehandlung auf das Korrosionsverhalten besteht. Glühungen über der monotektoiden Temperatur führen zu hohen Gewichtszunahmen, eine technische Anwendung ist daher nur nach einer Abschlußglühung unter der monotektoiden Temperatur denkbar. Über der monotektoiden Temperatur entstehen Anteile der β_{Zr} -Phase. Selbst durch rasches Abschrecken kann die Umwandlung der β_{Zr} -Gefügeanteile in nadeliges α_{Zr} nicht unterdrückt werden (31). Bei höheren Niobgehalten (über etwa 7 %) kann die β_{Zr}/α_{Zr} -Umwandlung unterdrückt werden. Stattdessen entsteht auf diffusionslose Weise die metastabile ω -Phase (32). Da bei Glühungen knapp über 590°C, der vermutlichen Lage der monotektoiden Temperatur, die β_{Zr} -Phase hohe Niobgehalte besitzt, ist zu vermuten, daß nach dem Abkühlen ω -Ausscheidungen entstanden sind. Sie könnten vielleicht die Verschlechterung des Korrosionsverhaltens bewirken.

Die Gefügeuntersuchungen zeigten, daß unabhängig von der Art der Zulegierung die monotektoide Temperatur im Bereich von 590°C

bis 610°C liegt. Dementsprechend führen Glühungen bei 600 und 610°C bei fast allen Legierungen zu einer Verschlechterung des Korrosionsverhaltens. Die Schlifffuntersuchungen zeigen, daß bei allen Legierungen, außer mit Antimonzusätzen, Ausscheidungen einer weiteren Phase, zumeist intermetallischer Verbindungen, entstanden sind. In welcher Weise jedoch die Art und Verteilung dieser Ausscheidungen das Korrosionsverhalten beeinflussen, ist aufgrund der vorliegenden Untersuchungen nicht zu klären.

Durch Variation der Legierungszusammensetzung kann das Korrosionsverhalten stark verändert werden. Eine Verringerung des Zinngehaltes führt in Wasserdampf von 400°C zu einer geringfügigen Abnahme der Gewichtszunahmen, bei 450°C verstärkt sich diese Tendenz so sehr, daß bei diesen Dampftemperaturen zinnhaltige Legierungen für eine technische Anwendung kaum in Frage kommen. Diese Ergebnisse sind mit unseren älteren Arbeiten identisch (2).

Besonders niedrige Gewichtszunahmen weisen zinnfreie Legierungen mit Chrom-, Eisen- oder Antimonzusätzen auf. Hier ist besonders ein Vergleich mit den kürzlich abgeschlossenen Forschungen der Pa. General Electric sowie der Armour Research Foundation von Interesse. H. H. Klepfer (33) eliminiert zwar die Nb-Zulegierungen, empfiehlt aber für Hochtemperaturanwendungen chrom- und eisenhaltige Legierungen etwa der Zusammensetzung $ZrCr_{2,0}Fe_{0,16}$. Die Chrom- und Eisenzusätze bewirken sowohl geringe Gewichtszunahmen wie niedrige prozentuale Wasserstoffaufnahmen. Die Untersuchungen der Armour Research Foundation (34) zeigen gleichfalls, daß in Wasserdampf von 400 und 450°C Zr-Legierungen mit Fe- und Cr-Zusätzen die größten Erfolgchancen besitzen.

4.2 Prozentuale Wasserstoffaufnahme

Von besonderer Bedeutung für die Anwendbarkeit als Hüllmaterial ist die prozentuale Wasserstoffaufnahme. Es ist zwar bekannt, daß nicht allein die Wasserstoffkonzentration im Hüllmaterial über das Ausmaß der Versprödung entscheidet, sondern auch die Orientierung der bei Abkühlung von der Korrosionstemperatur entstehenden Hydride (vgl. (35)), jedoch wird mangels ausreichen-

der Kenntnisse über den Einfluß der Legierungselemente auf die Art der Hydridausscheidung zumeist nur die prozentuale Wasserstoffaufnahme diskutiert.

Die Ergebnisse dieses Forschungsvertrages zeigen, daß zwischen der Korrosionsgeschwindigkeit und der prozentualen Wasserstoffaufnahme zumeist ein Zusammenhang feststellbar ist. Ganz analog zu den Gewichtszunahmen vergrößert die Erhöhung des Zinngehaltes die prozentualen Wasserstoffaufnahmen; dementsprechend besitzen die zinnfreien ternären Legierungen die niedrigsten prozentualen Wasserstoffaufnahmen. H. H. Klepfer (33) weist darauf hin, daß die Verringerung der Korrosionsgeschwindigkeit bei Zulegierung von Eisen oder Chrom vor allem auf die Vergrößerung der Plastizität und Haftfestigkeit der Oxidschichten zurückzuführen ist. Die mechanischen Eigenschaften der Oxidschicht scheinen also in gleicher Weise die Wasserstoffaufnahme zu beeinflussen. Wieweit daneben noch die elektrischen Eigenschaften der Oxidschicht eine Rolle spielen, läßt sich nicht entscheiden. Aus Tabelle 17 geht hervor, daß die zinnfreie Legierung mit 0,1 Gew.-% Eisen bei 450°C die niedrigsten Gewichtszunahmen aufweist, gefolgt von Legierungen mit 0,2 Gew.-% Kupfer, 0,5 Gew.-% Chrom und 0,2 Gew.-% Antimon. Die Auswertung der prozentualen Wasserstoffaufnahme ergibt hier eine Verschiebung der Reihenfolge; am besten ist ein Antimonzusatz von 0,2 Gew.-%, gefolgt von 0,1 Gew.-% Eisen, 0,5 Gew.-% Chrom und 0,2 Gew.-% Kupfer. Diese Unterschiede zeigen, daß neben gleichartigen Einflüssen doch auch unterschiedliche Faktoren zum Wachstum der Oxidschicht bzw. zur Wasserstoffdiffusion in der Oxidschicht beitragen müssen.

4.3 Mechanische Eigenschaften

Die noch vor ein paar Jahren in wassergekühlten Reaktoren verwendeten nichtrostenden Stähle sind durch intensive Forschungsarbeiten auf dem Zirkoniumgebiet heute weitgehend durch Zircaloy-2 und in geringerem Maße durch Zircaloy-3 und -4 ersetzt worden. Diese Legierungen besitzen neben relativ günstigem Korrosionsverhalten und niedrigem Neutronenabsorptionsquerschnitt bei Betriebstemperaturen von etwas über 300°C noch ausreichende

mechanische Eigenschaften. In bisher zahlreichen Untersuchungen, von denen nur einige hier genannt sein sollen (1 - 11), wurden die optimalen Möglichkeiten der Zircaloy-Legierungen in den verschiedensten Behandlungszuständen (Einfluß der Wärmebehandlung, des Verformungsgrades, der Neutronenbestrahlung usw.) erkannt. Auf der Suche nach noch günstigeren mechanischen Eigenschaften erwiesen sich die ZrNb-Zusammensetzungen mit 2 bis 4 % Niobanteilen sowie die ternäre Legierung ZrNb_3Sn_1 als besonders aussichtsreich. So fanden W. Jung-König et al. (3), daß ZrNb_2 und ZrNb_3 nach entsprechender Wärmebehandlung bemerkenswert bessere Zugfestigkeitseigenschaften sowie einen erhöhten Kriechwiderstand aufweisen. Dieses Ergebnis wird durch Versuche von C. R. Cupp (12) bestätigt, der $\text{ZrNb}_{2,5}$ und Zircaloy-2 und -4 im unbestrahlten und bestrahlten Zustand untersuchte. Auch W. Evans (13) kam bei seinen Arbeiten über den Einfluß der Wärmebehandlung auf $\text{ZrNb}_{2,5}$ auf ein ähnliches Resultat. Diese Verbesserung der Festigkeitseigenschaften gegenüber Zircaloy hat besonders bei $\text{ZrNb}_{2,5}$ zur Verwendung für Druckrohre (hohe mechanische Beanspruchung) in "Druckröhrenreaktoren" geführt.

Von K. Anderko et al. (2) wurden von ZrNb_3Sn_1 , ZrNb_2 und Zircaloy-2 die Warmzugfestigkeitseigenschaften bei 250, 350 und 450°C sowie das Zeitstandverhalten bei gleichen Temperaturen geprüft und festgestellt, daß sowohl im Kurzzerreißversuch als auch im Zeitstandversuch die ternäre Legierung ZrNb_3Sn_1 der binären Legierung ZrNb_2 geringfügig und Zircaloy-2 erheblich überlegen ist. Weitere Untersuchungen von W. Jung-König et al. (1, 3, 21) an den gleichen Legierungen, u.a. auch im bestrahlten Zustand, untermauern diese Ergebnisse. Es lag daher nahe, die Eigenschaften der Zusammensetzung ZrNb_3Sn_1 durch weitere Legierungszusätze verschiedener Elemente zu verbessern, und zwar insbesondere im Hinblick auf die Verwendbarkeit bei hohen Temperaturen, bei denen Zirkoniumlegierungen bisher noch nicht verwendet wurden.

Die im Abschnitt 3.3 beschriebenen Versuchsergebnisse beweisen, daß man die Legierung ZrNb_3Sn_1 durch weitere kleine Zusätze

von Fe, Cu, Cr, V und Sb in Anteilen von 0,1 bis 0,5 % sowie durch Variation der Zinnanteile von 0 bis 1 % im Hinblick auf ihre mechanischen Eigenschaften merklich ändern kann.

Das wesentliche Ergebnis ist die Tatsache, daß die Richtlegierung $ZrNb_3Sn_1$ zwar im Kurzzerreiversuch bei Raumtemperatur und $450^{\circ}C$ allen anderen Varianten überlegen ist, im Zeitstandversuch bei $450^{\circ}C$ jedoch gegenüber den 1 % Sn enthaltenden Zusammensetzungen mit Eisen und den 0,3 % Sn enthaltenden Zusammensetzungen mit Antimon und Vanadin ein erheblich ungünstigeres Verhalten zeigt und gar in ihrem Verformungsvermögen im Zugversuch nach 2000 Stunden Korrosion in Wasserdampf von $450^{\circ}C$ mit weitem Abstand hinter allen anderen Legierungen zurückbleibt.

Vorerst ist ohne Berücksichtigung der Zusatzelemente allgemein zu sagen, daß mit einem von 0 auf 1 % ansteigenden Zinngehalt die $\sigma_{0,2}$ -Grenze und die Bruchfestigkeit merklich erhöht werden und das Verformungsvermögen etwas absinkt. L. Bangert (9) sowie R. F. Smart (14) bestätigen diese Tendenz durch grundsätzliche Untersuchungen an binären ZrSn-Legierungen. So steigt nach ihrer übereinstimmenden Aussage die $\sigma_{0,2}$ -Grenze und σ_B -Grenze von Reinzirkonium bei Raumtemperatur unter dem Einfluß von 1 % Sn von 16 bzw. 32 kp/mm^2 auf 20 bzw. 45 kp/mm^2 an. Die Bruchdehnung hingegen fällt von 50 auf ungefähr 44 % ab. Diese Legierungseffekte bleiben auch bei erhöhten Temperaturen erhalten, wie eine Untersuchung von W. Chubb (15) an Reinzirkonium und an ZrSn-Legierungen mit bis zu 4 % Zinnanteilen bei einer Prfemperatur von $500^{\circ}C$ beweist.

Von gleichen Autoren (13, 14, 15) sowie von Schwope (16) wurde die Wirkung der Zusätze Nb, Fe, V und Cr auf Jodidzirkonium untersucht und ebenfalls ihr festigkeitssteigernder Einfluß erkannt. So erreicht die binäre Legierung $ZrNb_3$ eine Bruchfestigkeit von 60 kp/mm^2 bei ungefähr 38 % Bruchdehnung.

Dieser festigkeitssteigernde Einfluß von Sn und Nb führte letztlich zu der Richtlegierung $ZrNb_3Sn_1$, deren Kurzzerreiß-eigenschaften durch weitere Zusatzelemente nicht mehr verbessert werden können, wie die Ergebnisse in Abschnitt 3.3.2 und in den Tabellen 33 und 34 beweisen. Die Zugfestigkeitseigenschaften aller Zusammensetzungen liegen deutlich niedriger als die der Richtlegierung, die Dehnungswerte annähernd gleich. Bemerkenswert erscheint nur das stark verminderte Verformungsvermögen der Zusammensetzungen mit 0,5 % Cr und 0,5 % Fe bei 1 bzw. 0 % Sn. Diese Erscheinung mag dadurch begründet sein, daß ein Zusatz von 0,5 % Cr oder Fe zum Auftreten größerer Anteile der Phasen $ZrCr_2$ (17) und $ZrFe_2$ (18), die eine gewisse Versprödung verursachen könnten, führt.

Alle diese aus der Literatur zitierten Untersuchungen wie auch die vorliegenden eigenen dienen und dienen letztlich nicht dazu, die Zugfestigkeitswerte bei akzeptabler Bruchdehnung zu erhöhen, sondern um nachhaltig das Zeitstandverhalten zu verbessern. Im Rahmen des zugrunde liegenden Forschungsvertrages war es nur möglich, anhand von jeweils 2 Zeitdehnlinien (Beanspruchung 3 und 4,5 kp/mm²) das Kriechverhalten der Legierungen bis 2000 Stunden bei 450°C zu bestimmen und zu vergleichen. Brüche von Proben traten während dieser Zeit nicht auf, so daß keine Aussage über die Zeitstandfestigkeit gemacht werden kann. Eine Beurteilung des Zeitstandverhaltens eines Werkstoffes bleibt unvollständig, wenn nur das Kriechverhalten und damit die Zeitdehngrenzen, nicht aber die Zeitstandfestigkeit und auch seine Neigung zur Zeitstandversprödung beachtet werden. Leider wurden - wie eine Literaturrecherche bestätigt - noch kaum irgendwelche Versuche unter diesen Gesichtspunkten an ähnlichen Legierungen durchgeführt.

Schon genannte Autoren (1, 2, 3, 8, 9, 13-16) untersuchten an binären Zirkoniumlegierungen nicht nur die Wirkung der Zusatzelemente auf die Zugfestigkeitseigenschaften, sondern auch die auf das Kriechverhalten. So fanden sie, daß der Kriechwiderstand durch Legieren von Zirkonium mit Niob, Zinn, Eisen, Vanadin sowie Titan, Aluminium, Molybdän oder Zink er-

heblich zunimmt. Weiterhin entdeckten sie in der Regel einen gewissen Zusammenhang zwischen den Kurzzerreißwerten und den Zeitstandeigenschaften bei jeweils gleichen Prüftemperaturen. So weisen die Legierungen mit den höchsten Zugfestigkeitseigenschaften auch meist den höchsten Widerstand gegen Kriechen auf. Daraus darf jedoch nun keineswegs geschlossen werden, daß speziell bei diesen Legierungstypen der Zugversuch ein Ersatz für die aufwendigen Zeitstandversuche ist; auch dann nicht, wenn diese Untersuchungen nur Vergleichszwecken dienen. Den höchsten Widerstand gegen Verformung weisen die Zusammensetzungen mit Fe, V und Sb bei jeweils höchstem Zinngehalt auf. Die Richtlegierung $ZrNb_3Sn_1$, im Zugversuch bei Raumtemperatur und $450^\circ C$ allen anderen Legierungen überlegen, zeigt im Zeitstandversuch gegenüber den zuvor genannten Zusammensetzungen mit Fe, V und Sb einen vergleichsweise geringen Kriechwiderstand. Die höchste Kriechdehnung weisen, wiederum in Übereinstimmung zum unvorteilhaften Verhalten im Zugversuch, die eisen- oder chromhaltigen Proben ohne Zinn auf. Wie die Abbildung 37 zeigt, nimmt Zircaloy-4 bezüglich der Zeitdehngrenzen $\sigma_{0,2/1000}$ und $\sigma_{0,2/2000}$ einen hervorragenden Platz ein. Jedoch ändert sich das Verhalten dieser Legierung bei höherer Beanspruchung entscheidend. Wie man aus den Beanspruchungs-Dehnungskurven für 1000 und 2000 Stunden Versuchszeit in Abbildung 36 erkennt, läßt mit zunehmender Beanspruchung der Widerstand gegen Verformung von Zircaloy-4 erheblich nach, und zwar in einem vergleichsweise stärkeren Maße als bei allen anderen 11 untersuchten Legierungen.

Unglücklicherweise zeigen die Legierungen mit den besten Zugfestigkeitseigenschaften und dem höchsten Kriechwiderstand, also in der Regel die Zusammensetzungen mit den jeweils höchsten Zinnanteilen, nach 2000stündiger Korrosion in Wasserdampf bei $400^\circ C$ und besonders bei $450^\circ C$ einen enormen Rückgang der Bruchdehnung. Als Ursache für das verminderte Verformungsvermögen sind der verringerte Korrosionswiderstand und damit das verstärkte Wachstum der Oxidhaut sowie in besonderem Maße die erhöhte Neigung zur Wasserstoffaufnahme anzusehen. Eine

Gegenüberstellung der Dehnungswerte mit der Wasserstoffaufnahme beweist die systematische Abhängigkeit (vgl. Tabelle 17).

Immer in diesem Zusammenhang gesehen, verhält sich die Richtlegierung $ZrNb_3Sn_1$ bezüglich der Versprödung am ungünstigsten. So weist sie nach 2000stündiger Korrosion in Wasserdampf von $450^{\circ}C$ noch eine Bruchdehnung von 1 % auf, gegenüber einer solchen von 34 % im Ausgangszustand. Es folgt die Legierung mit 0,5 % Fe bei 1 % Sn mit ungefähr 2 % Bruchdehnung. Ein vergleichsweise günstiges Verformungsvermögen weisen die zinnfreien Zusammensetzungen mit 0,1 % Fe und 0,5 % Cr mit 15 bzw. 14 % Dehnung auf. Mit an der Spitze liegen ebenfalls die antimonhaltigen Zusammensetzungen ohne und mit 0,3 % Sn, die auch im Hinblick auf ihre mechanischen Eigenschaften im Ausgangszustand ein recht vorteilhaftes Verhalten zeigen.

Die Tatsache, daß die Gegenwart von Sn den Korrosionswiderstand herabsetzt sowie die Aufnahme von Wasserstoff begünstigt und damit zu einer Bruchdehnungsverarmung führt, wird durch Untersuchungen von Douglas et al. (19, 20) an ternären Legierungen der Zusammensetzung $ZrSnCb$ sowie $ZrSnCr$ bestätigt. Der Autor variierte die Zinnanteile von 0 bis 3 %.

4.4 Zusammenfassende Beurteilung

Bei der Diskussion der Korrosionseigenschaften und der mechanischen Eigenschaften wurde jeweils bereits ein Legierungsvergleich durchgeführt, der aber nur die Korrosionseigenschaften bzw. die mechanischen Eigenschaften berücksichtigte. Eine Verwendung in der Kerntechnik setzt jedoch gute Korrosionseigenschaften bei gleichzeitig ausreichender Festigkeit voraus. Es soll daher anhand der Tabelle 17 noch einmal eine zusammenfassende Beurteilung vorgenommen werden.

Zunächst ist festzustellen, daß der Zinngehalt sowohl auf das Korrosionsverhalten wie auf die mechanischen Eigenschaften von maßgebendem Einfluß ist. Aus der Platzierung der Legierungen

in Tabelle 17 ist zu entnehmen, daß mit steigendem Zinngehalt sowohl die Korrosionsgeschwindigkeit wie die prozentualen Wasserstoffaufnahmen zunehmen. Dies gilt für Korrosion in Wasserdampf von 400°C, in besonderem Maße aber für 450°C. Es erscheint also bei Berücksichtigung des Korrosionsverhaltens wünschenswert, den Zinngehalt möglichst weit zu senken. Jedoch zeigt es sich, daß gerade das im Reaktorbetrieb entscheidende Zeitstandverhalten bei Verringerung des Zinngehaltes sich sehr verschlechtert. Die Kurzzeitfestigkeit, die jedoch für den Einsatz der Legierungen weniger entscheidend ist, spricht auf den Zinngehalt in weit geringerem Maße an.

Bei der Diskussion des Korrosionsverhaltens wurden zinnfreie Legierungen mit 0,2 Gew.-% Antimon, 0,1 Gew.-% Eisen oder mit 0,5 Gew.-% Chrom sowie nur bei 450°C die zinnfreie Legierung mit 0,5 Gew.-% Kupfer als besonders vorteilhaft herausgestellt. Dagegen wurde bei der Besprechung der mechanischen Eigenschaften festgestellt, daß diese zinnfreien Legierungen mit 0,1 Gew.-% Kupfer, 0,1 Gew.-% Eisen oder 0,5 Gew.-% Chrom sehr niedrige Zeitdehngrenzen und hohe Kriechgeschwindigkeiten nach 2000 h bei 450°C besitzen und damit für einen Einsatz bei 450°C kaum in Frage kommen. Die ternäre ZrNbSb-Legierung dagegen liegt, wie aus Tabelle 17 zu entnehmen ist, bezüglich der Kriechgeschwindigkeit immerhin an fünfter Stelle. Sie stellt also einen Kompromiß zwischen sehr gutem Korrosionsverhalten und annehmbarem Zeitstandverhaltendar. Unsere Ergebnisse zeigen, daß hier ein Zusatz von 0,3 Gew.-% Zinn das Korrosionsverhalten in erträglichem Maße verschlechtert, gleichzeitig aber das Zeitstandverhalten wesentlich verbessert. Auch ZrNbSnSb-Legierungen mit niedrigen Zinngehalten müßten daher in die engere Auswahl genommen werden.

Eine andere Kompromißmöglichkeit zeichnet sich bei Legierungen mit Eisenzusätzen und niedrigen Zinngehalten ab. Aufgrund der 4 untersuchten eisenhaltigen Zusammensetzungen muß geschlossen werden, daß der Zinngehalt über 0,3 Gew.-% betragen muß, um akzeptable Zeitstandeigenschaften zu gewährleisten. Andererseits empfiehlt sich mit Rücksicht auf das Korrosionsverhalten

ein Zinngehalt unter 1 %. Da aus den Vorversuchen hervorging, daß eine Erhöhung des Eisengehaltes auf 0,5 Gew.-% das Korrosionsverhalten nur geringfügig verschlechtert, könnten auch Legierungen etwa der Zusammensetzung $ZrNb_3Sn_{0,3}Fe_{0,5}$ günstige Eigenschaften besitzen.

Alle anderen untersuchten Zusammensetzungen weisen entweder einen mittelmäßigen oder niedrigen Korrosionswiderstand oder aber derart ungünstige mechanische Eigenschaften auf, daß eine Anwendung nicht denkbar erscheint.

Das Ziel der Untersuchung war, die Ausgangszusammensetzung $ZrNb_3Sn_1$ durch Änderung des Zinngehaltes bei gleichzeitiger Zulegierung vierter Komponenten bezüglich der Korrosionseigenschaften und mechanischen Eigenschaften nachhaltig zu verbessern. Es wurde eine Reihe von neuen Zusammensetzungen gefunden, die eine wesentliche Verbesserung des Korrosionsverhaltens darstellen. Während Zugfestigkeit und Streckgrenze nicht weiter erhöht werden können, wurden Verbesserungen bezüglich der Langzeiteigenschaften erreicht.

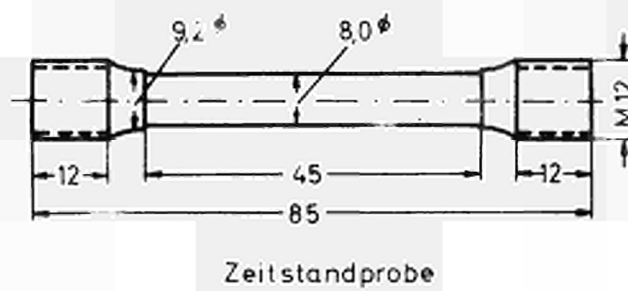
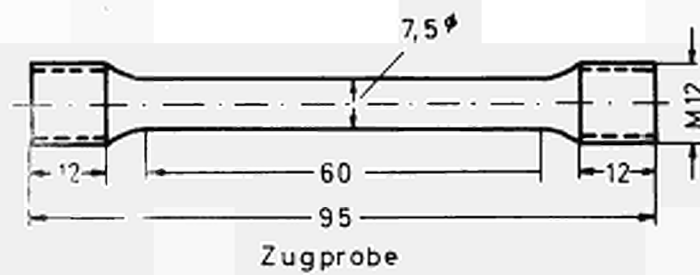
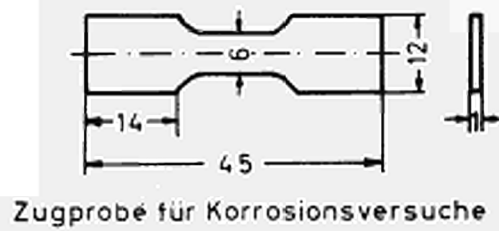
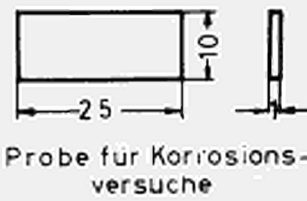
Literaturübersicht

- (1) L. M. Howe und W. R. Thomas,
J. of Nuclear Materials 6 (1962) 248
- (2) K. Anderko, W. Jung-König, H. Richter, H.W. Schleicher,
U. Zwicker,
Z. Metallkde. 53 (1962) 503
- (3) W. Jung-König, H. Richter, U. Zwicker,
Metall 1 (1963) 1
- (4) H. Richter, J. C. Tverberg,
Metall 7 (1963) 678
- (5) G. Österberg und R. Attermo,
J. of Nuclear Materials 5 (1962) 120
- (6) W. L. Mudge Jr.,
ASM (1953) 146
- (7) R. J. Thyne und D. J. McPherson,
ASM (1956) 795
- (8) W. Jung-König, H. Richter, J. C. Tverberg, P. Wincierz,
Z. Zwicker,
Bericht EUR 86d (1963), EURATOM-Vertrag Nr. 047-61-4 RDD
- (9) L. Bangert,
Z. Metallkde. 50 (1959) 269
- (10) G. Österberg und B. Lektinen,
J. of Nuclear Materials 16 (1965) 79
- (11) W. J. O'Donnell und B. F. Langer,
Nuclear Science and Engineering 20 (1964) 1
- (12) C. R. Cupp,
J. of Nuclear Materials 6 (1962) 241
- (13) W. Evans und L. G. Bell,
Report No. AECL-1395 (1961)
- (14) R. F. Smart,
Metal Industry 75 (1957) 535
- (15) W. Chubb,
ASM 48 (1954) 805
- (16) A. D. Schwope, L. L. Marsh,
USAEC Document Nr. BMI 79, 1951
- (17) R. F. Domagala, J. J. McPherson und M. Hansen,
Trans. AIME 197 (1953) 279
- (18) E. T. Hayes, A. H. Robertson, W. L. O'Brien,
ASM 43 (1951) 888

- (19) D. L. Douglas,
The Creep and Corrosion Behavior of Some High-Strength
Zirconium Alloys (Sonderdruck)
- (20) D. L. Douglas,
Report KAPL 2071, Jan. 1960
- (21) W. Jung-König, H. Richter,
EUR 2071.d (1965), EURATOM-Vertrag Nr. 092-62-7 RDD
- (22) J. Boulton,
I.A.E.A Conf. on the Corr. of React. Mat., Salzburg 1962
- (23) B. A. Rogers, D. F. Atkins,
Trans. AIME 203 (1955) 1034
- (24) EURATOM-Forschungsvertrag 047-61-4 RDA
- (25) H. Richter, P. Wincierz, K. Anderko, U. Zwicker,
J. Less Common Metals 4 (1962) 252
- (26) C. E. Lundin, D. J. McPherson, M. Hansen,
Trans. AIME 197 (1953) 273
- (27) O. N. Carlson, P. E. Armstrong, H. A. Wilhelm,
Trans. ASM 48 (1956) 843
- (28) J. T. Williams,
Trans. AIME 203 (1955) 345
- (29) J. O. Betterton, W. M. Spicer,
Trans. AIME 212 (1958) 456
- (30) EURATOM-Forschungsvertrag 029-64-3 TEED,
1. bis 7. Vierteljahresbericht
- (31) R. T. Hehemann,
Proc. USAEC Symp. on Zirconium Alloy-Development ; Castlewood,
Pleasanton, Calif., 1962
- (32) C. E. Lundin, R. H. Cox,
wie 31, 9 - 0
- (33) H. H. Klepfer,
Bericht EUR 2683.e (1966)
- (34) US/EURATOM-Programm, Contract No. AT(11-1)-578
- (35) H. H. Klepfer, D. L. Douglas,
AED-Conf. 1963, 225-2
- (36) D. S. Ivanov, V. K. Grigorovich,
Proc. 2nd. Intern. Conf. Atom. Energy, Genf 1958, 5, 34

- (37) R. S. Ambartsumyan, A. A. Kiselev, R. V. Grebennikov,
V. A. Myshkin, L. J. Tsuprun, A. F. Nikulina,
Proc. 2nd. Intern. Conf. Atom. Energy, Genf 1958, 5, 34
- (38) S. B. Dalgaard,
Cr. Met. Abstr. 811
- (39) S. B. Dalgaard,
Vortrag Intern. Konf. über Korrosion in der Kerntechnik,
Salzburg 1962

Abb.1 Probenformen für korrosive und mechanische Untersuchungen



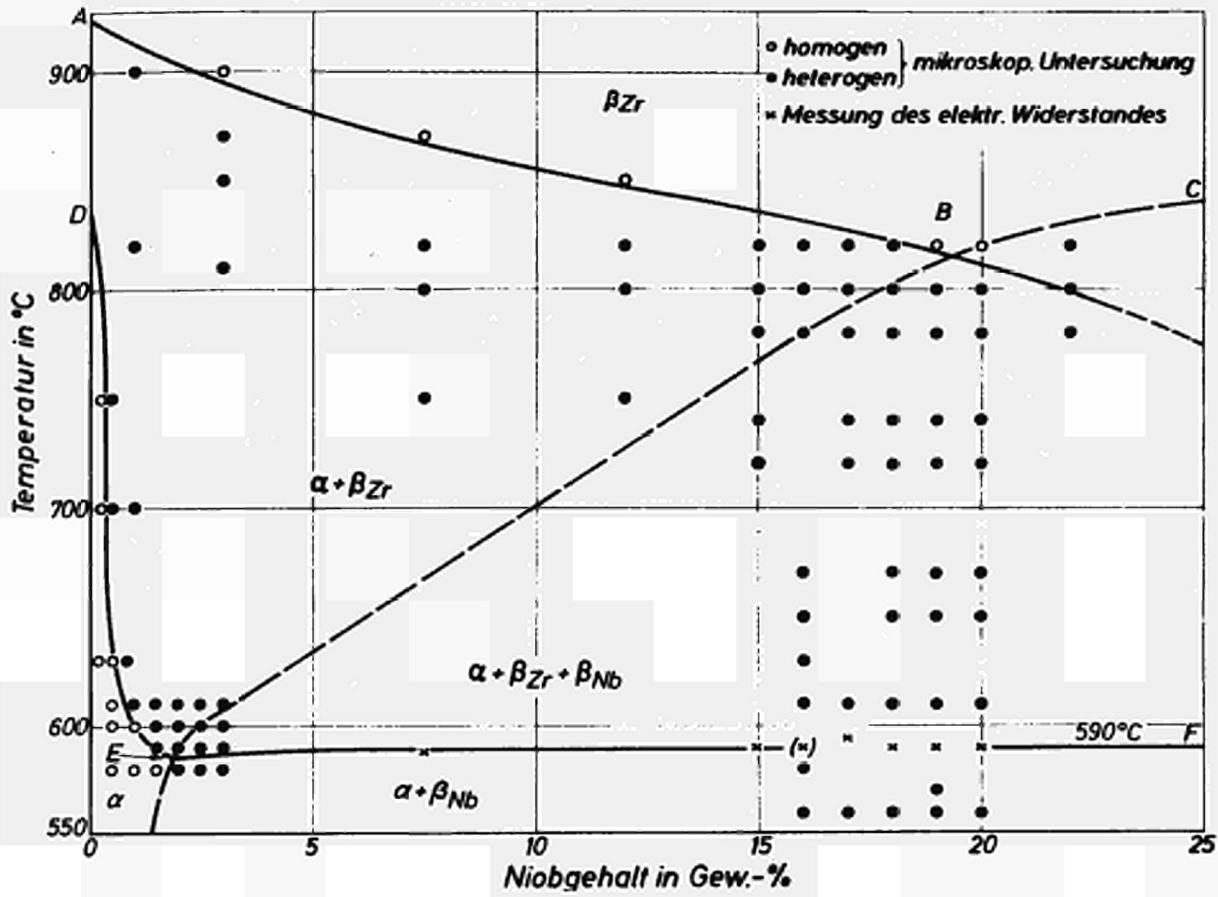


Abb. 2 Schnitt im System ZrNbO bei
 konstantem Sauerstoffgehalt
 (800 ppm)



Abb. 3
 ZrNb_3Sn_1
 16 Std. 580°C
 $V = 1000$



Abb. 4
 ZrNb_3Sn_1
 16 Std. 590°C
 $V = 1000$



Abb. 5
 ZrNb_3Sn_1
 16 Std. 600°C
 $V = 1000$



Abb. 6
 ZrNb_3Sn_1
 16 Std. 610°C
 $V = 1000$

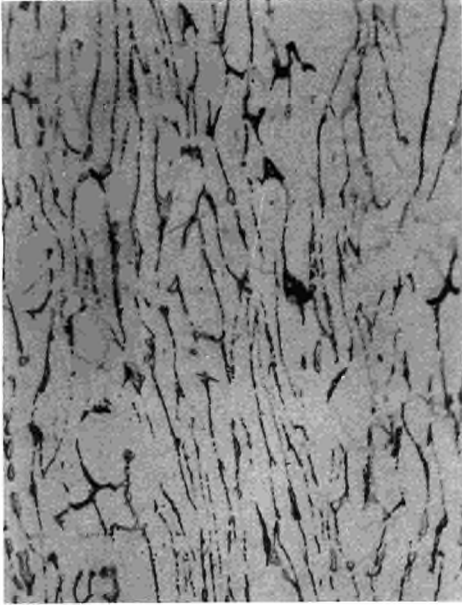


Abb. 7
 $\text{ZrNb}_{1,90}\text{Sn}_{1,0}\text{Fe}_{0,5}$
 16 Std. 580°C
 $V = 1000$

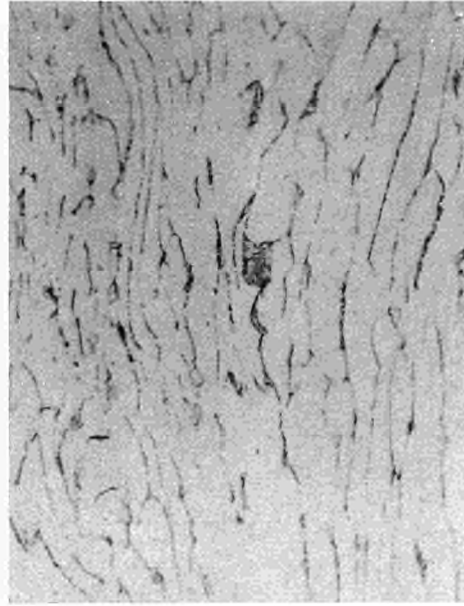


Abb. 8
 $\text{ZrNb}_{1,90}\text{Sn}_{1,0}\text{Fe}_{0,5}$
 16 Std. 590°C
 $V = 1000$

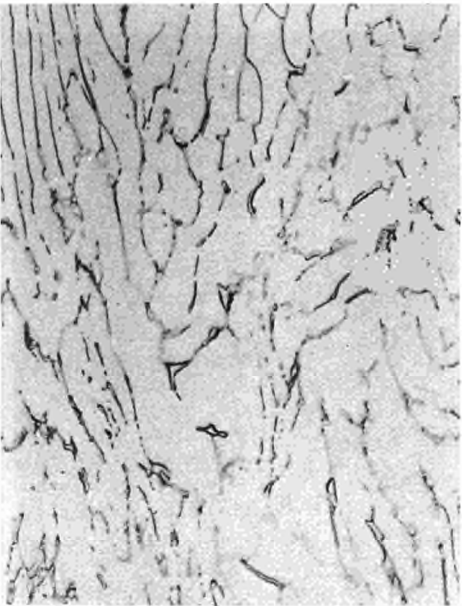


Abb. 9
 $\text{ZrNb}_{1,90}\text{Sn}_{1,0}\text{Fe}_{0,5}$
 16 Std. 600°C
 $V = 1000$

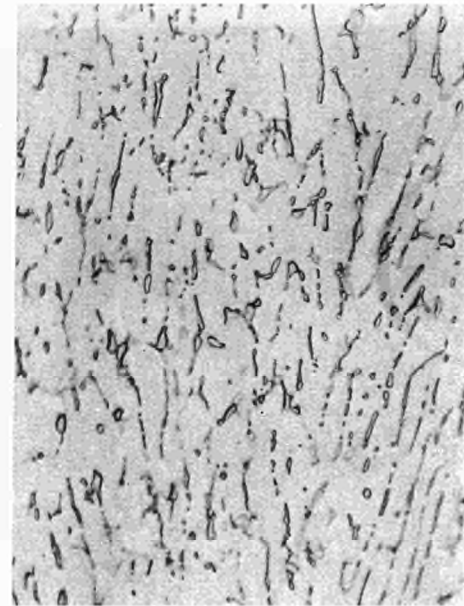


Abb. 10
 $\text{ZrNb}_{1,90}\text{Sn}_{1,0}\text{Fe}_{0,5}$
 16 Std. 610°C
 $V = 1000$



Abb. 11

ZrNb_{1,36}Sn_{1,0}Cu_{0,5}
 16 Std. 580 °C
 V = 1000

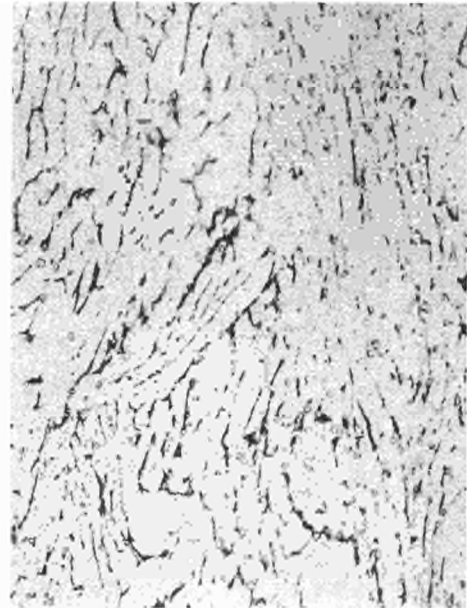


Abb. 12

ZrNb_{1,74}Sn_{1,0}Cr_{0,5}
 16 Std. 580 °C
 V = 1000



Abb. 13

ZrNb_{2,78}Sn_{1,0}Fe_{0,1}
 16 Std. 580 °C
 V = 1000



Abb. 14

ZrNb_{1,93}Sn_{1,0}Ge_{0,5}
 16 Std. 580 °C
 V = 1000

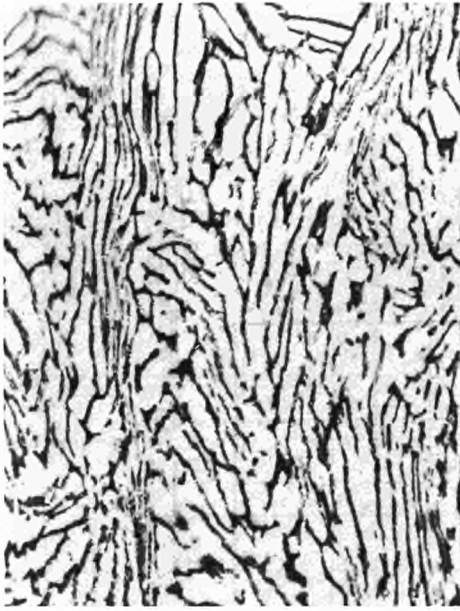


Abb. 15

$\text{ZrNb}_{2,56}\text{Sn}_{1,0}\text{VO}_{,1}$
16 Std. 580°C
 $V = 1000$

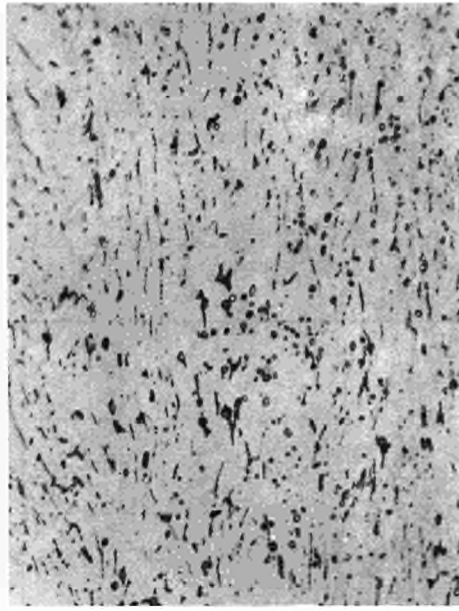


Abb. 16

$\text{ZrNb}_{1,04}\text{Sn}_{1,0}\text{Te}_{0,5}$
16 Std. 580°C
 $V = 1000$

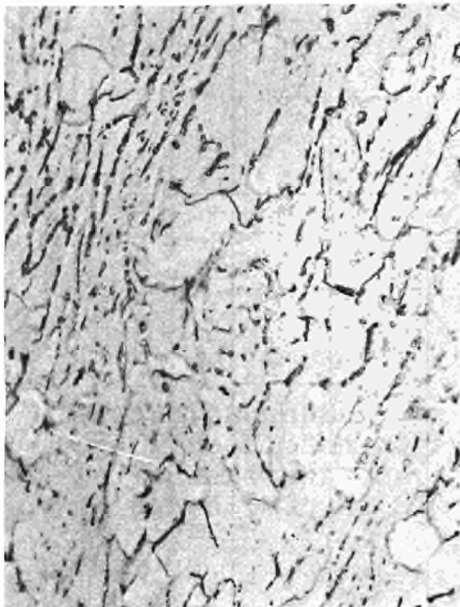


Abb. 17

$\text{ZrNb}_{0,77}\text{Sn}_{1,0}\text{VO}_{,5}$
16 Std. 580°C
 $V = 1000$



Abb. 18

$\text{ZrNb}_{0,77}\text{Sn}_{1,0}\text{VO}_{,5}$
16 Std. 610°C
 $V = 1000$

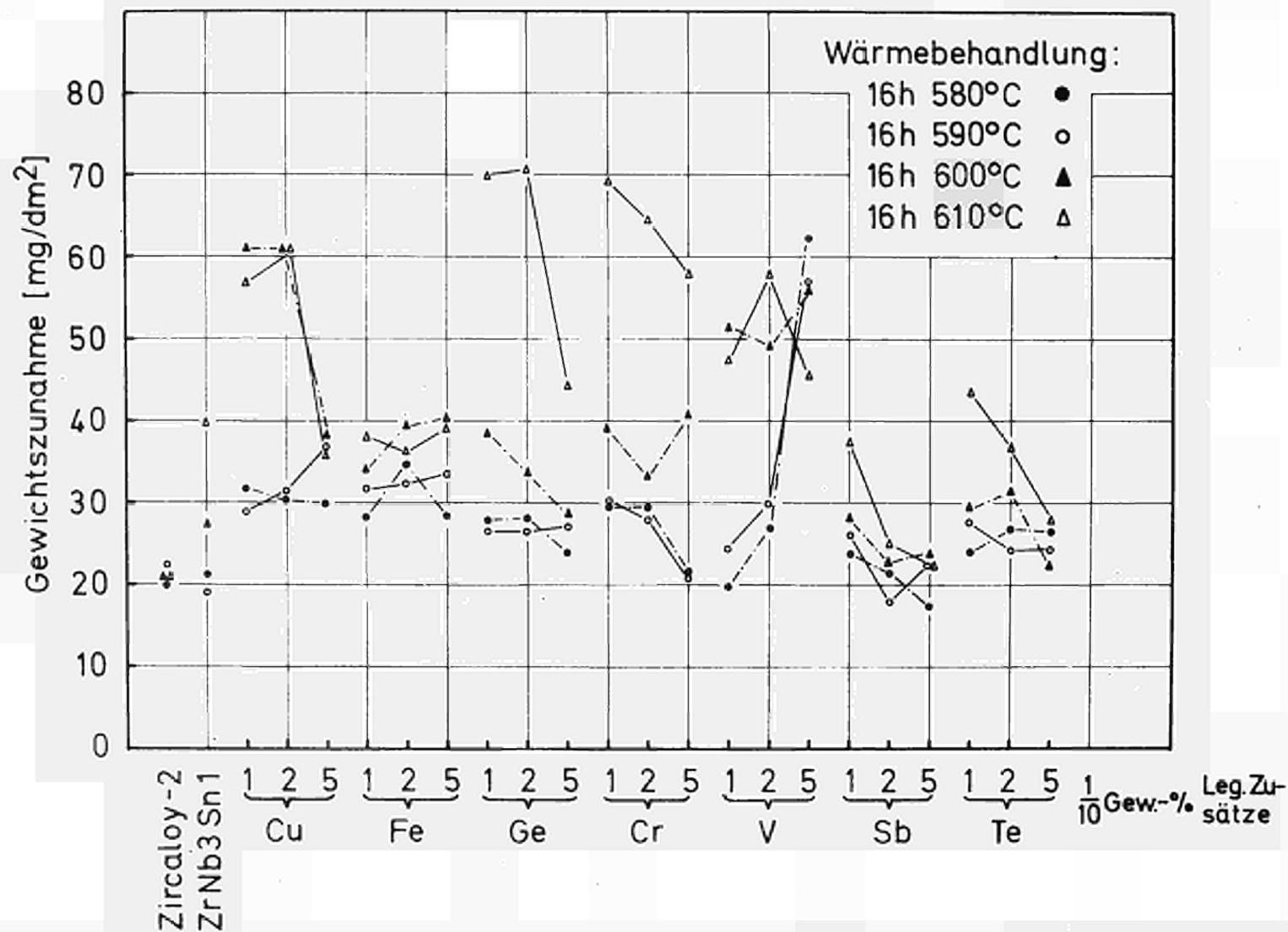


Abb. 19 Gewichtszunahmen von ZrNb-Legierungen mit 1 % Zinn und verschieden hohen Gehalten eines vierten Elementes in Wasserdampf von 400°C (Variation der Abschlußglühung zwischen 580 und 610°C; Korrosionsdauer 168 h)

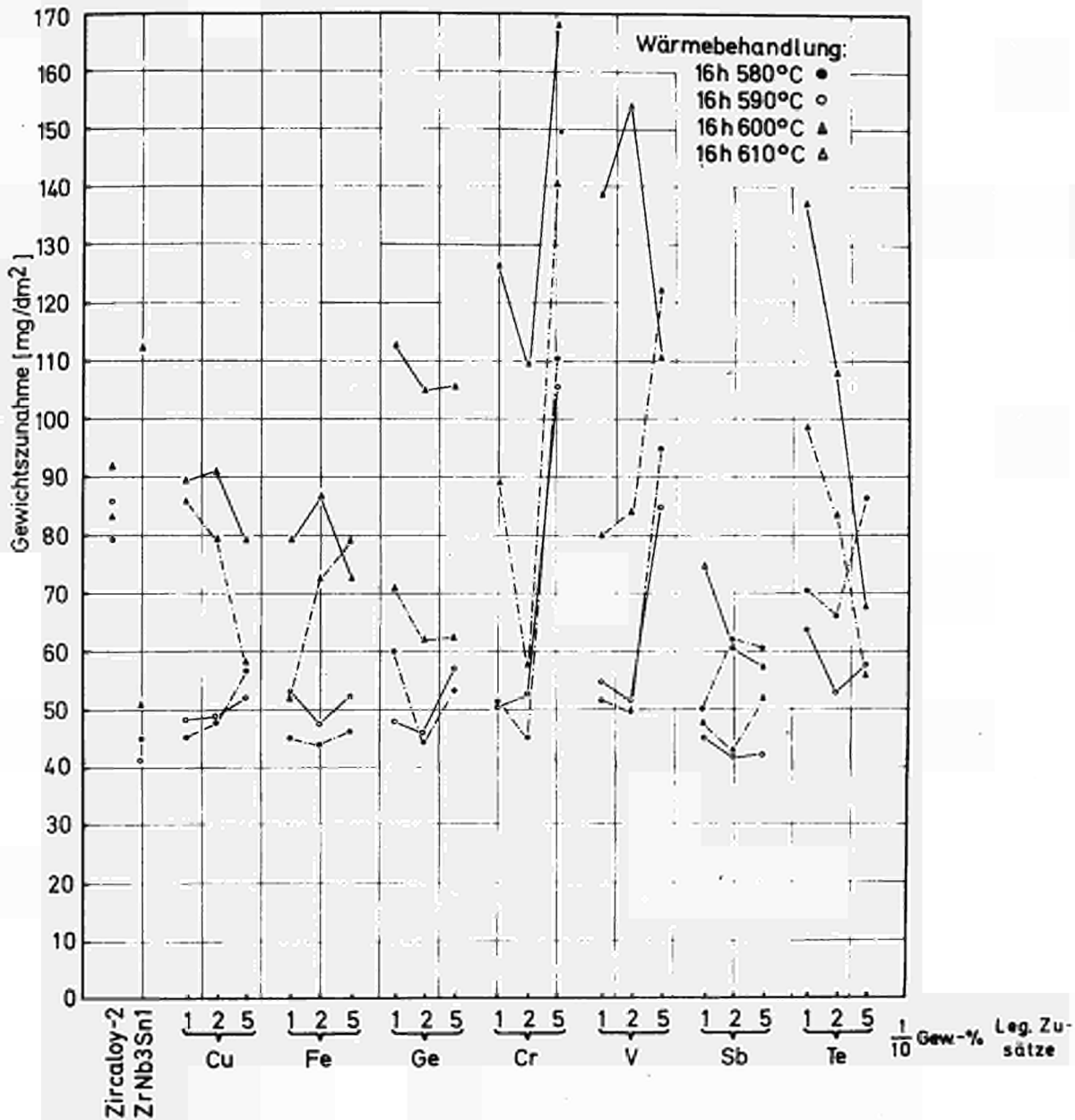


Abb. 20 Gewichtszunahmen von ZrNb-Legierungen mit 1 % Zinn und verschiedenen hohen Gehalten eines vierten Elementes in Wasserdampf von 450°C (Variation der Abschlußglühung zwischen 580 und 610°C; Korrosionsdauer 168 h)




























Gew.-%	0,1	0,2	0,5
Cu			
Fe			
Cr			
V			
Ge			
Sb			
Te			
Zircaloy-2			
Zr Nb3Sn1			

Abb. 21 Blechproben von ZrNb-Legierungen mit 1 Gew.-% Zinn und verschieden hohen Zusätzen eines vierten Elementes nach Korrosion in Wasserdampf von 450°C (Abschlußglühung 16 h 580°C)




























Gew.-%	0,1	0,2	0,5
Cu			
Fe			
Cr			
V			
Ge			
Sb			
Te			
Zircaloy-2			
ZrNb3Sn1			

Abb. 22 Blechproben von ZrNb-Legierungen mit 1 Gew.-% Zinn und verschieden hohen Zusätzen eines vierten Elementes nach Korrosion in Wasserdampf von 400°C (Abschlußglühung 16 h 580°C)
























Gew.-%	0,1	0,2	0,5
Cu			
Fe			
Cr			
V			
Ge			
Sb			
Te			
Zircaloy-2			
Zr.Nb3SnI			

Abb. 23 Blechproben von ZrNb-Legierungen mit 1 Gew.-% Zinn und verschieden hohen Zusätzen eines vierten Elementes nach Korrosion in Wasserdampf von 400°C (Abschlußglühung 16 h 610°C)






















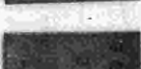

Gew.-%	0,1	0,2	0,5
Cu			
Fe			
Cr			
V			
Ge			
Sb			
Te			
Zircaloy-2			
ZrNb3Sn1			

Abb. 24 Blechproben von ZrNb-Legierungen mit 1 Gew.-% Zinn und verschieden hohen Zusätzen eines vierten Elementes nach Korrosion in Wasserdampf von 450°C (Schlußglühung 16 h 610°C)

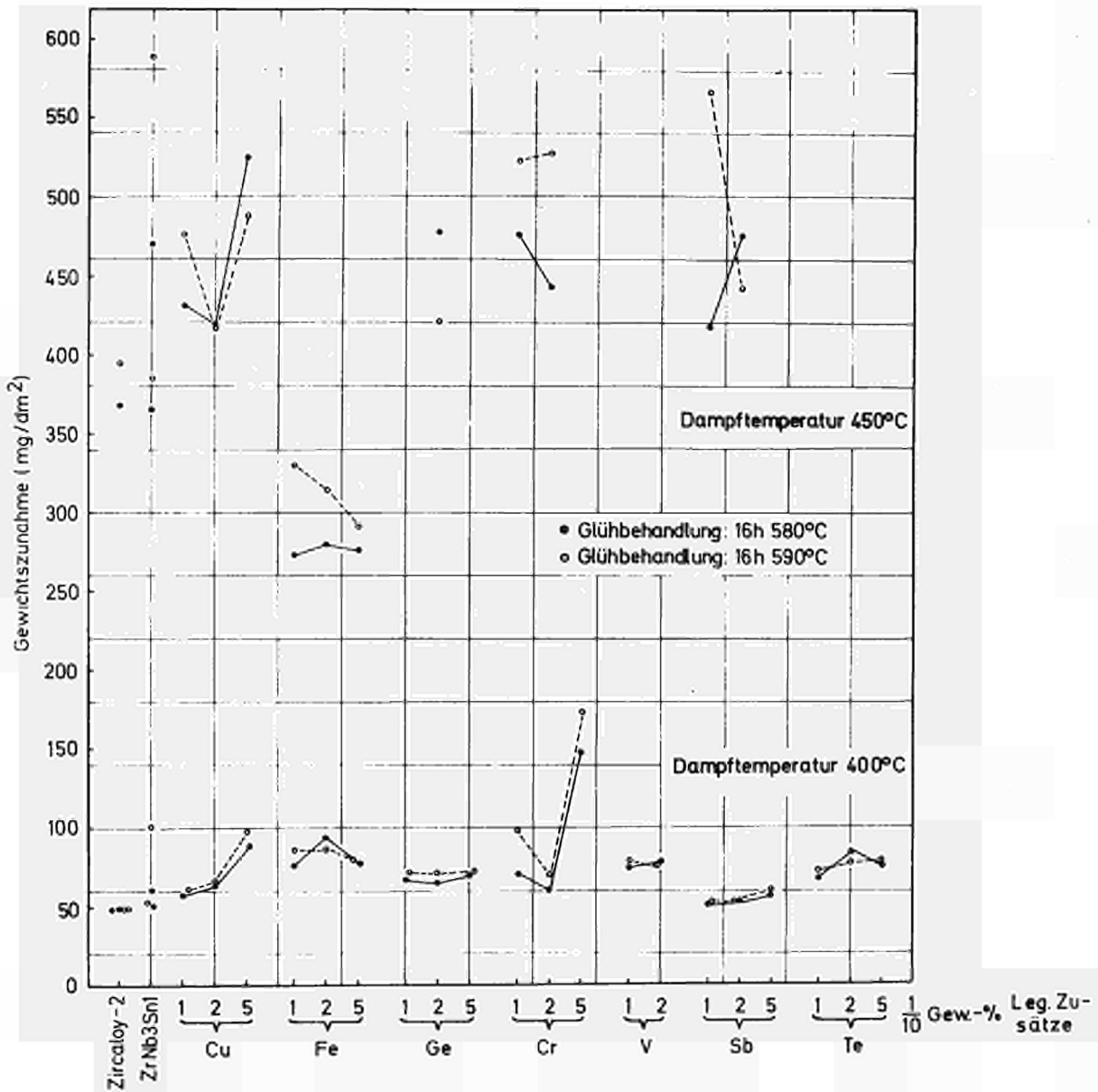


Abb. 25 Gewichtszunahmen von ZrNb-Legierungen mit 1 % Zinn und verschieden hohen Gehalten eines vierten Elementes nach 1008-stündiger Korrosion in Wasserdampf von 400 und 450°C (Abschlußglühung bei 580 und 590°C)

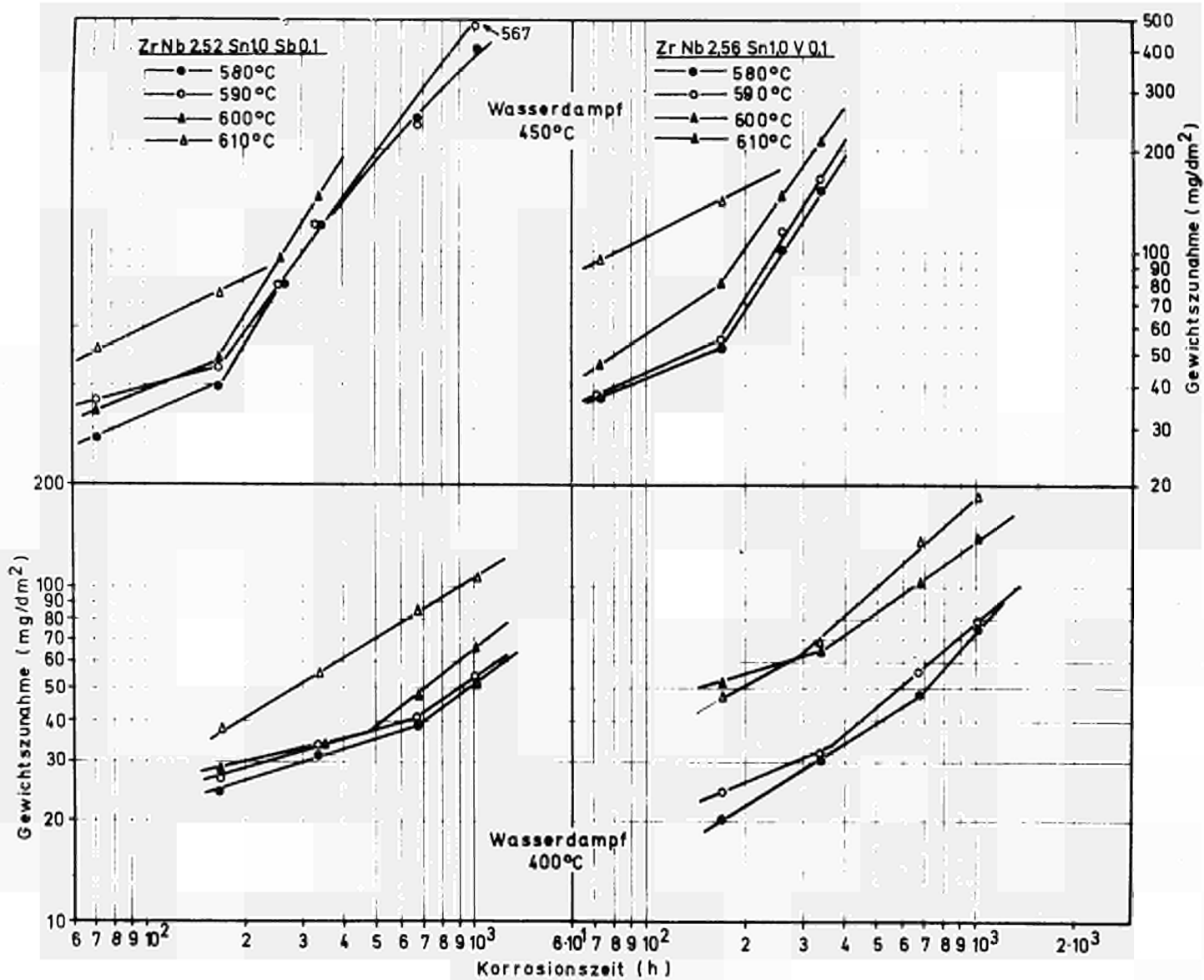
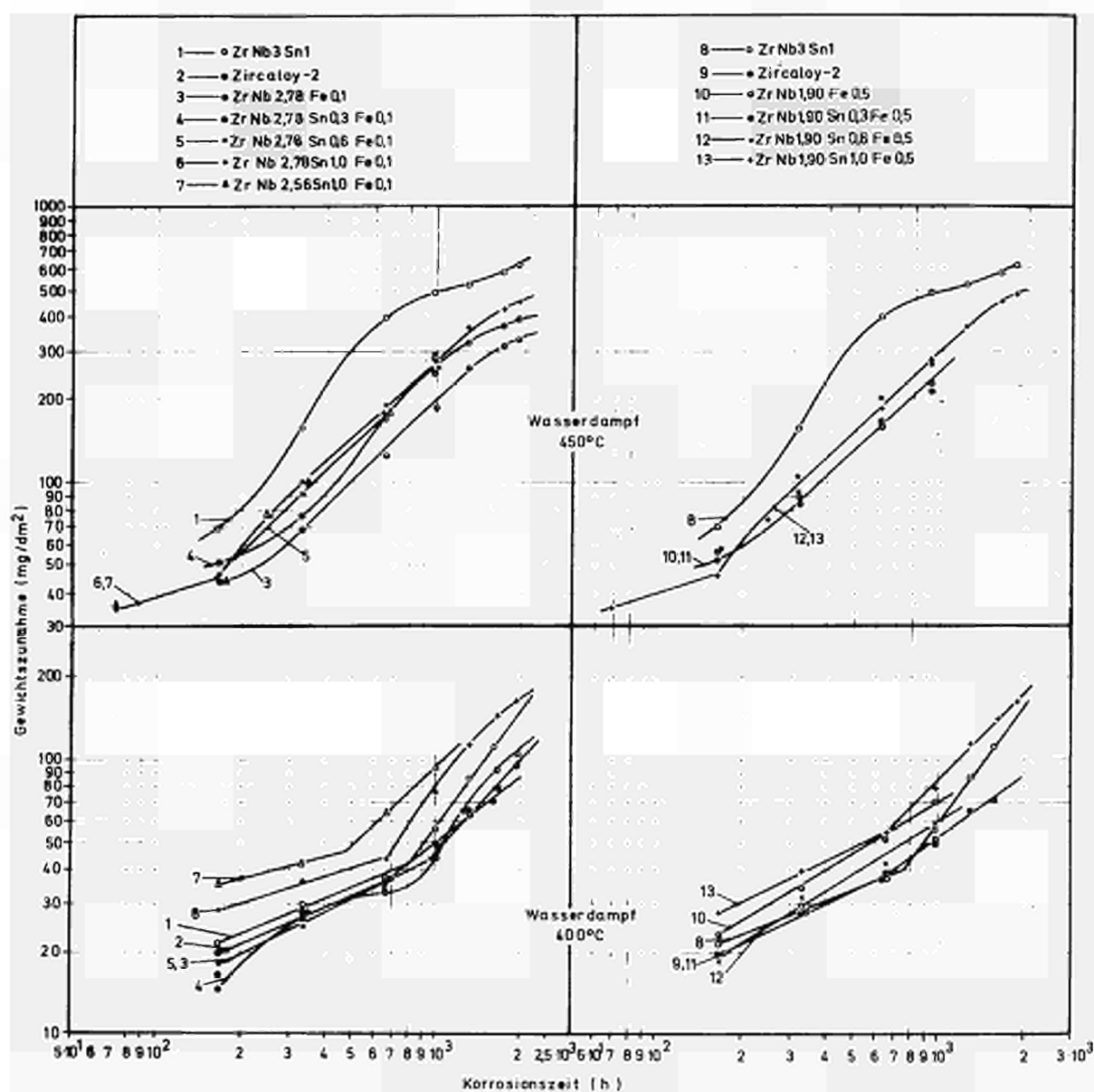


Abb. 26 Gewichtszunahme-Zeit-Kurven der Legierungen ZrNb_{2,52}Sn_{1,0}Sb_{0,1} und ZrNb_{2,56}Sn_{1,0}V_{0,1} nach Variation der Glüh­temperatur in Wasserdampf von 400 und 450°C



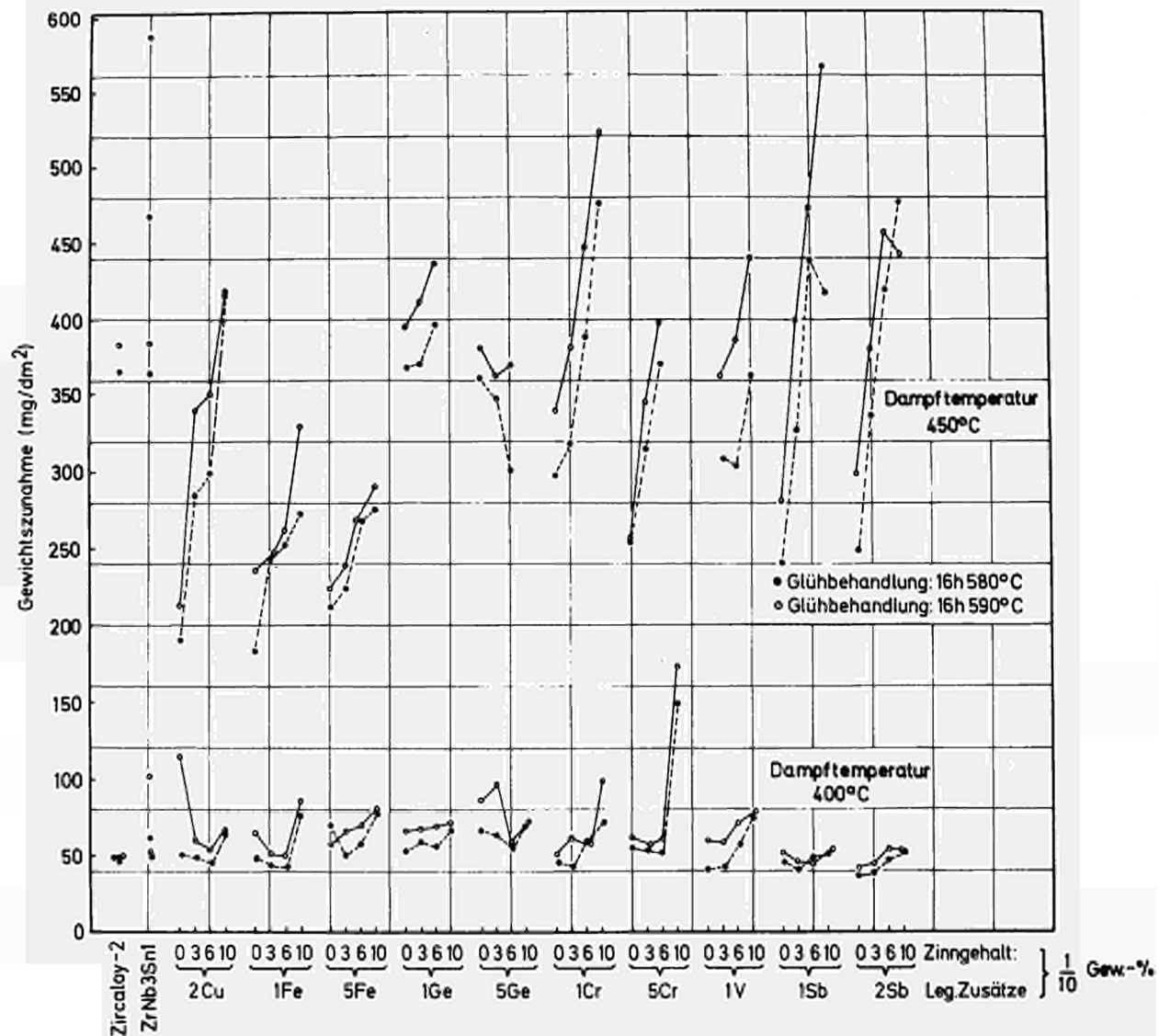


Abb. 28 Gewichtszunahmen von ZrNb-Legierungen der zweiten Vorversuchsreihe mit verschiedenen Gehalten an Zinn und einem vierten Element bei Korrosion in Wasserdampf von 400 und 450°C (Abschlußglühung bei 580 und 590°C)

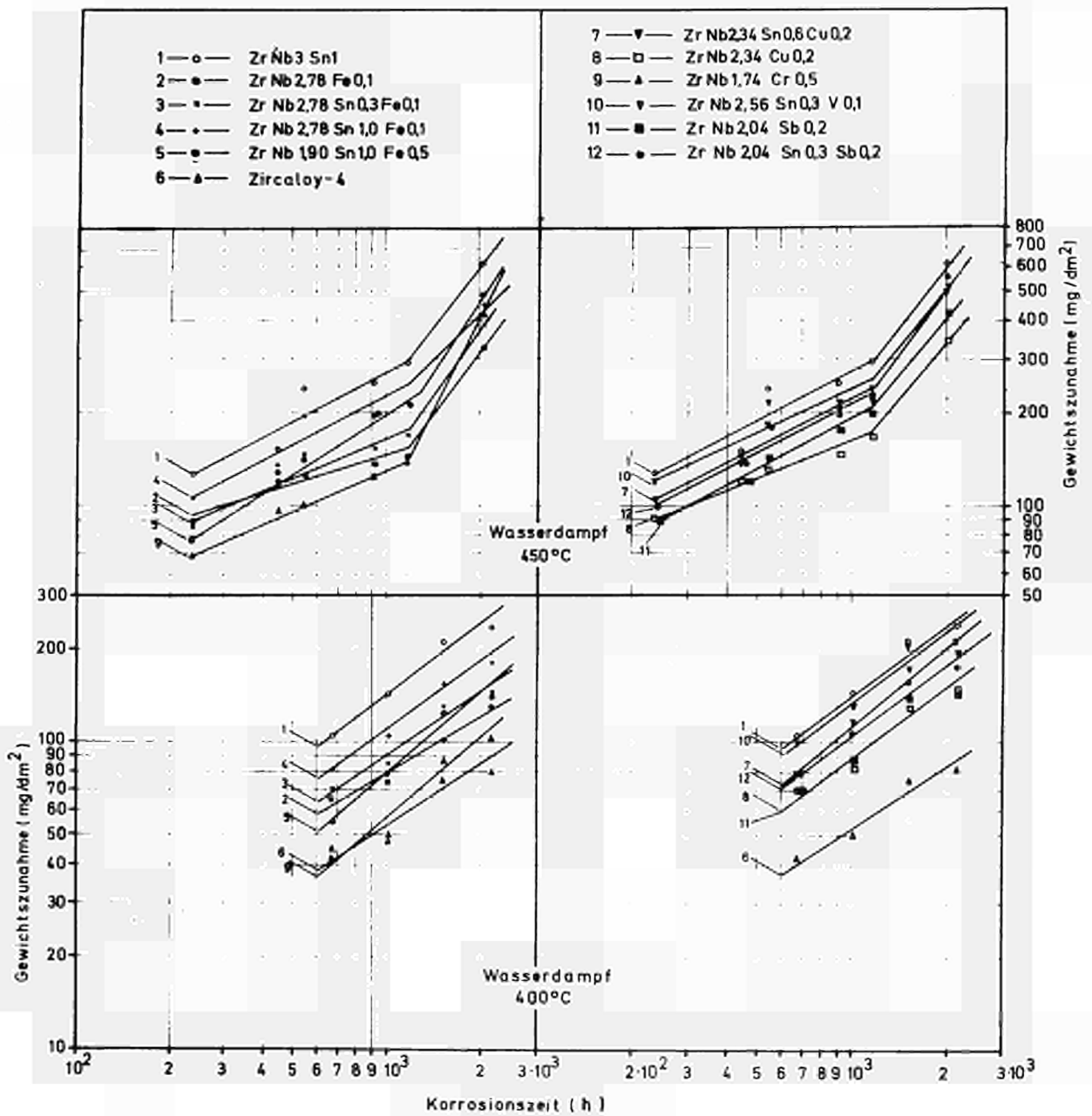


Abb. 29 Gewichtszunahme-Zeit-Kurven von ZrNb3Sn1, Zircaloy-4 und von den ausgewählten 10 Legierungen in Wasserdampf von 400 und 450°C (Abschlußglühung 16 h 580°C)

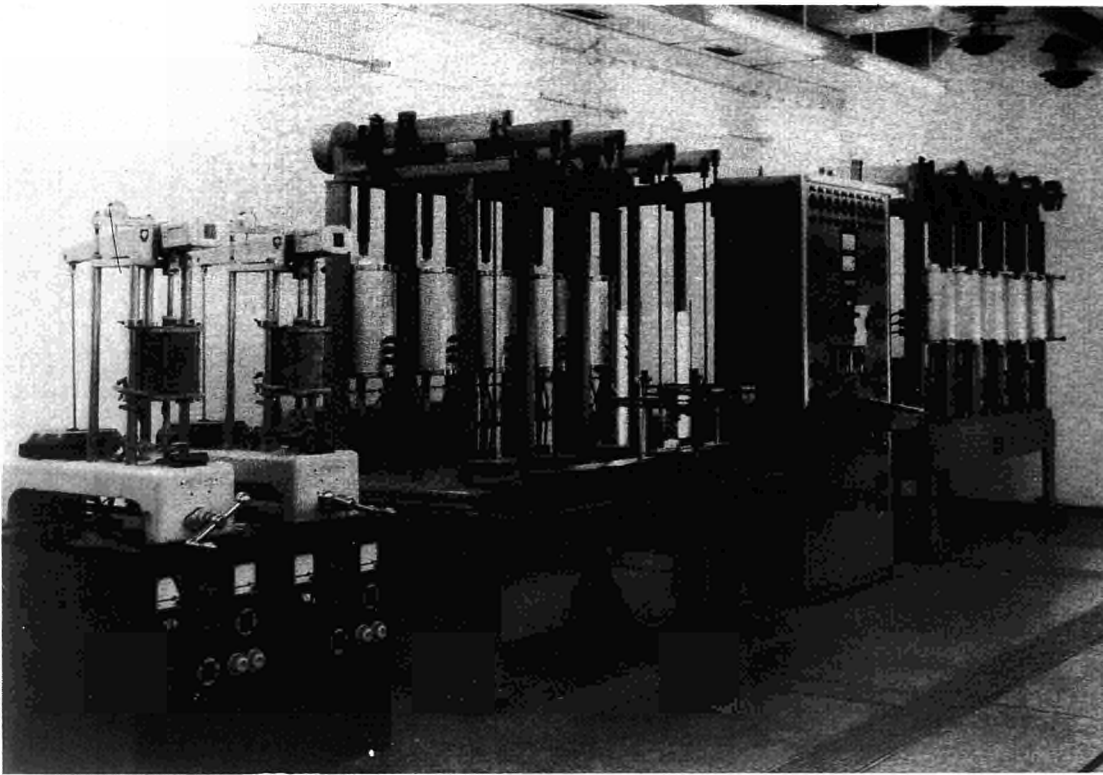
Zeitstandanlagen

Abb. 30 Zeitstandanlagen mit Einzelprobenaufhängung

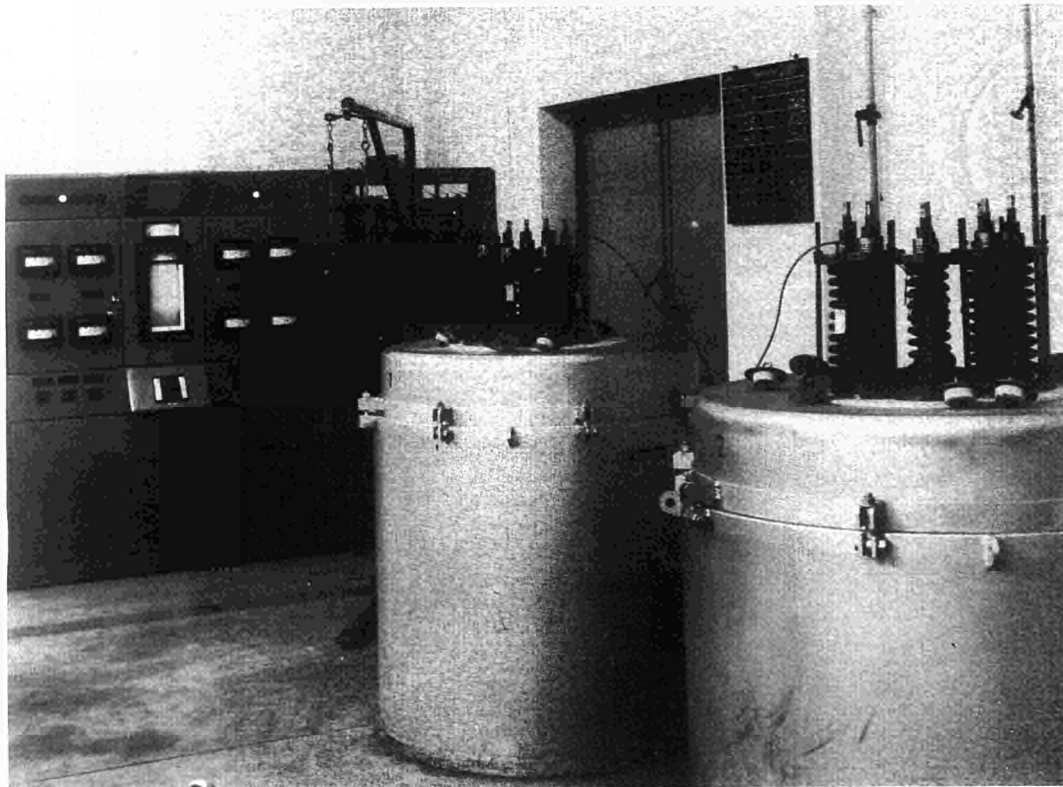


Abb. 31 Zeitstandanlagen für Vielprobenaufhängung

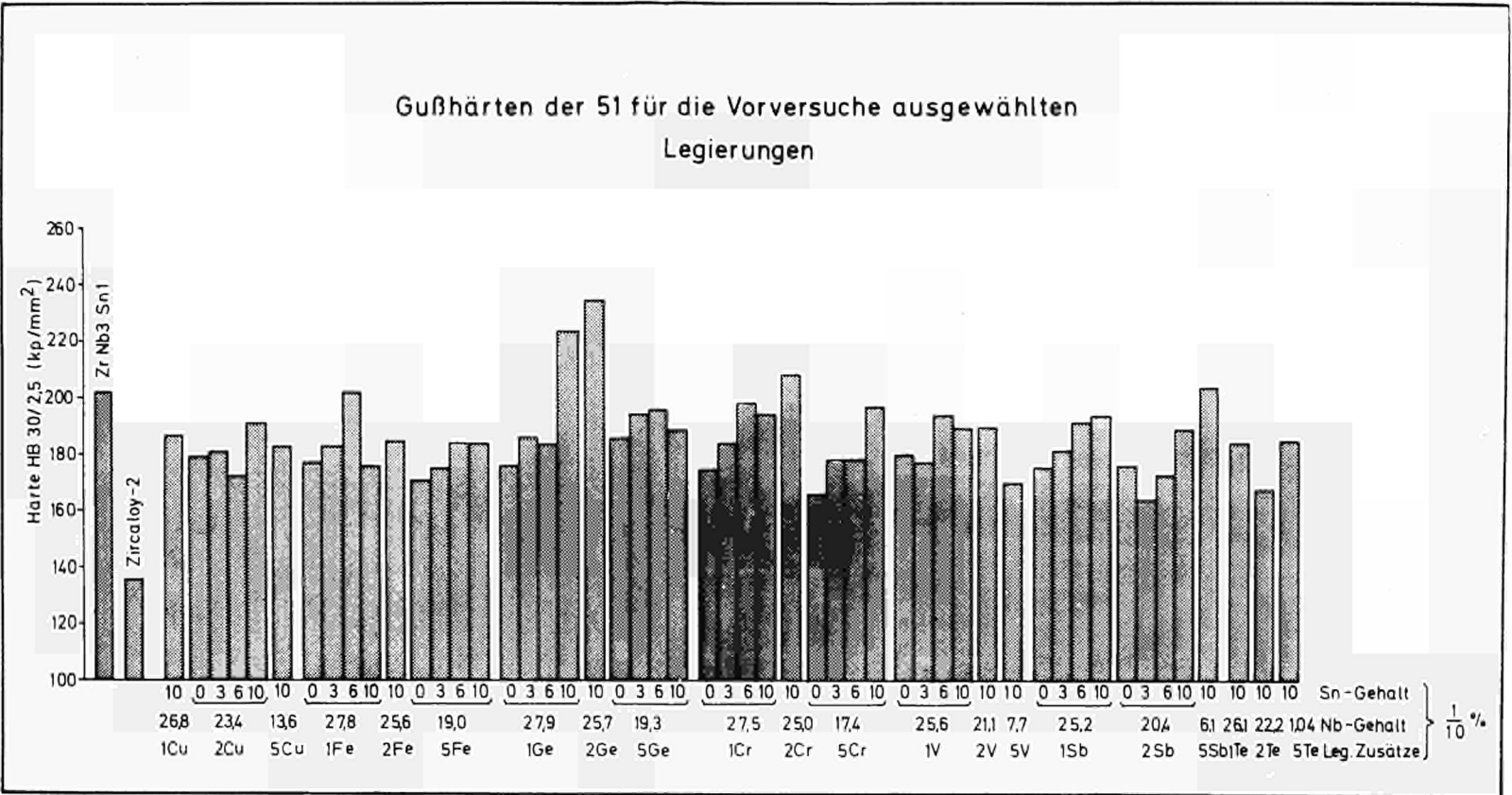


Abb. 32 Gußhärten der 51 für die Vorversuche ausgewählten Legierungen

Abb. 33 Zugfestigkeit und Streckgrenze der für die Zeitstandversuche ausgewählten 10 Legierungen sowie von ZrNb3Sn1 bei Raumtemperatur und 450°C (Prüfung erfolgte an Rundstäben, die 16 h 580°C wärmebehandelt waren)

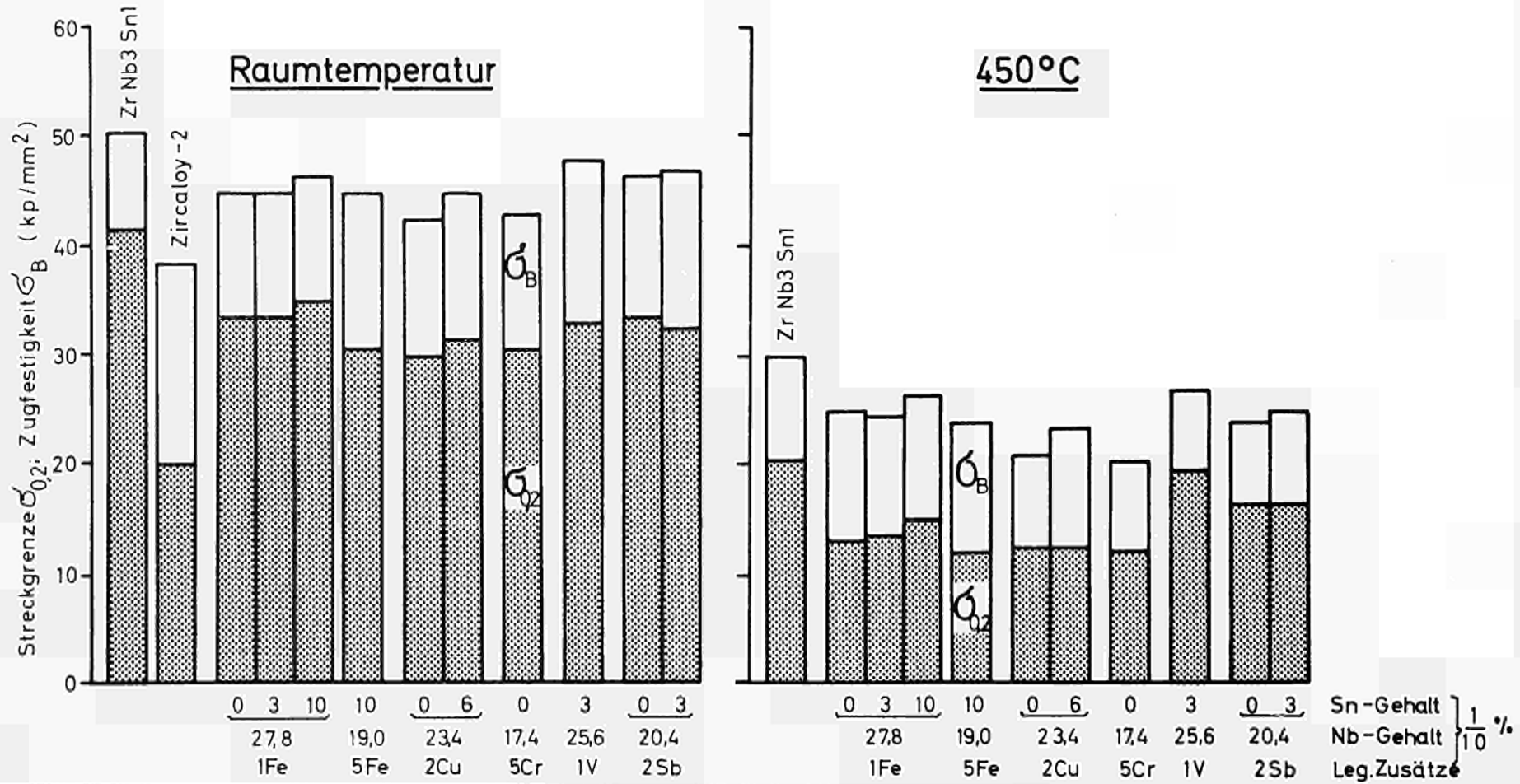


Abb. 34 Bruchdehnung und Brucheinschnürung der für die Zeitstandversuche ausgewählten 10 Legierungen sowie von ZrNb3Sn1 bei Raumtemperatur und 450°C
 (Prüfung erfolgte an Rundstäben, die 16 h 580°C wärmebehandelt waren)

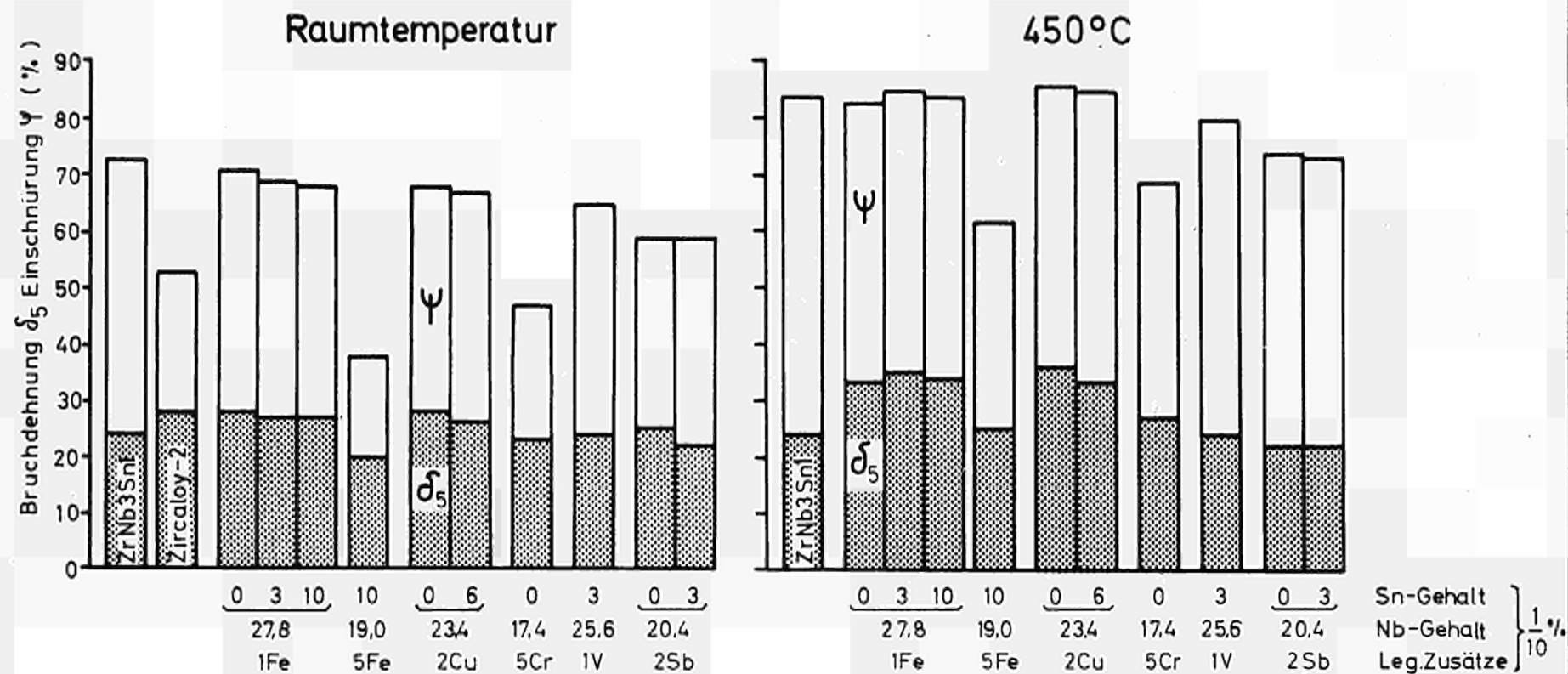


Abb. 35 Zeitdehnlinien der 10 ausgewählten Legierungen sowie von ZrNb₃Sn₁ bei 450 °C. (Prüfung erfolgte an Rundstäben)

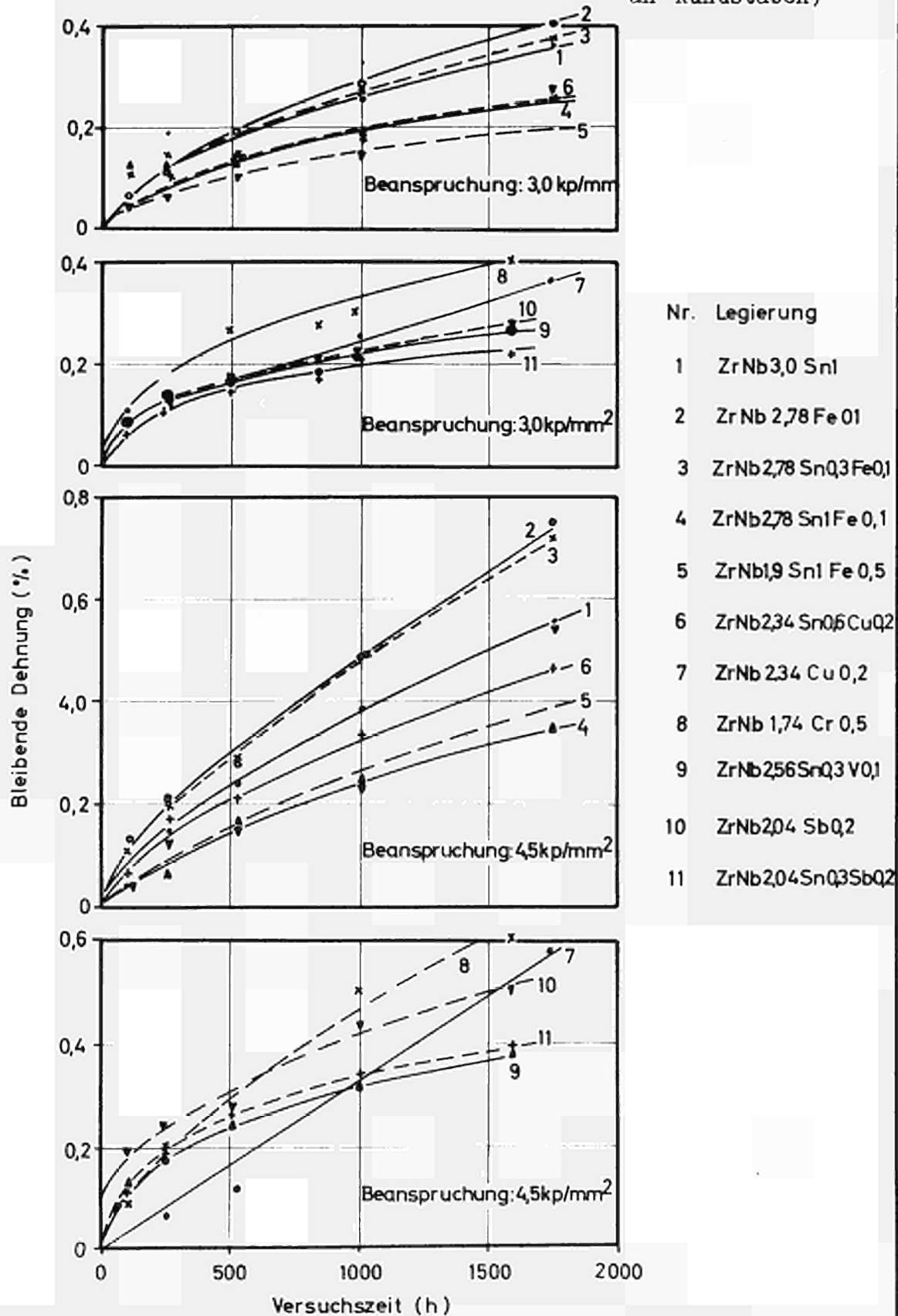
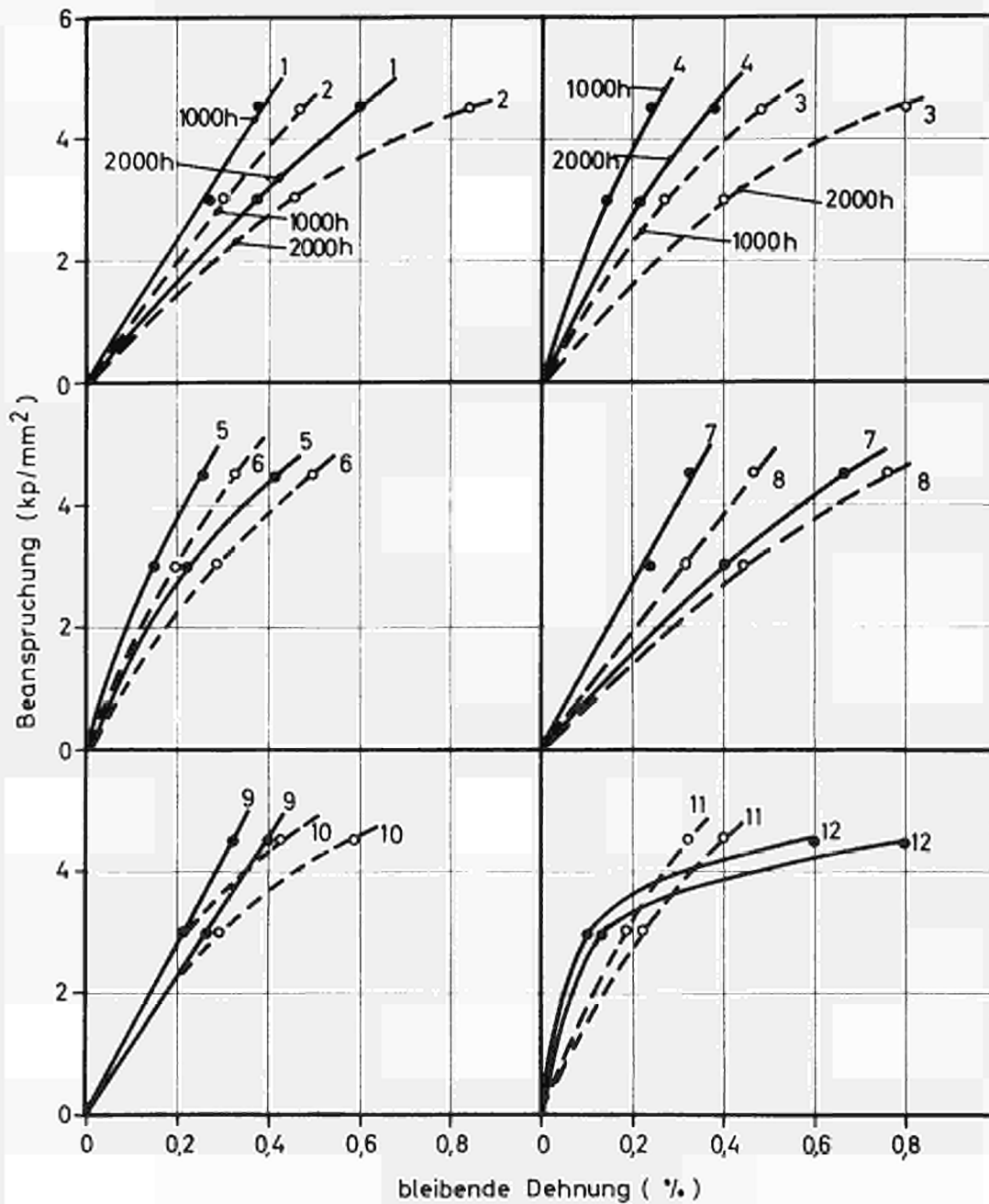


Abb. 36 Beanspruchungs-Dehnungs-Kurven der 10 ausgewählten Legierungen sowie ZrNb₃Sn₁ und Zircaloy-4 für 1000 und 2000 h bei 450°C



- 1 Zr Nb_{3,0} Sn_{0,1}
- 2 Zr Nb_{2,78} Fe_{0,1}
- 3 Zr Nb_{2,78} Sn_{0,3} Fe_{0,1}
- 4 Zr Nb_{2,78} Sn₁ Fe_{0,1}
- 5 Zr Nb_{1,9} Sn₁ Fe_{0,5}
- 6 Zr Nb_{2,34} Sn_{0,6} Cu_{0,2}

- 7 Zr Nb_{2,34} Cu_{0,2}
- 8 Zr Nb_{1,74} Cr_{0,5}
- 9 Zr Nb_{2,56} Sn_{0,3} V_{0,1}
- 10 Zr Nb_{2,04} Sb_{0,2}
- 11 Zr Nb_{2,04} Sn_{0,3} Sb_{0,2}
- 12 Zircaloy-4

Abb. 37 Verschiedene Zeitdehngrenzen der 10 ausgewählten Legierungen sowie von ZrNb3Sn1 und Zircaloy-4 bei 450°C

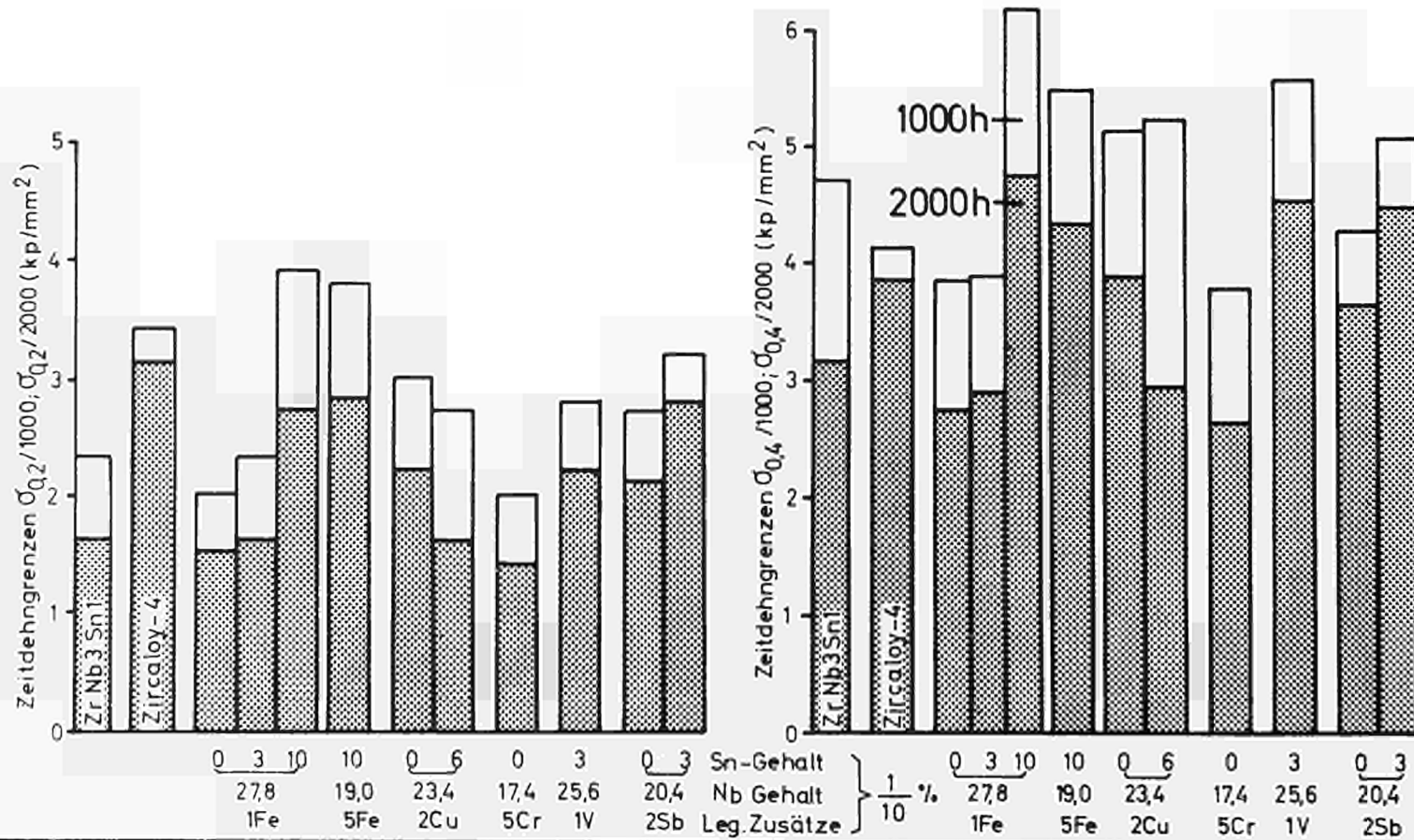


Abb. 38 Zugfestigkeit und Bruchdehnung der 10 ausgewählten Legierungen sowie von ZrNb3Sn1 und Zircaloy-4 in Abhängigkeit von der Korrosionszeit in Wasserdampf von 400 und 450°C

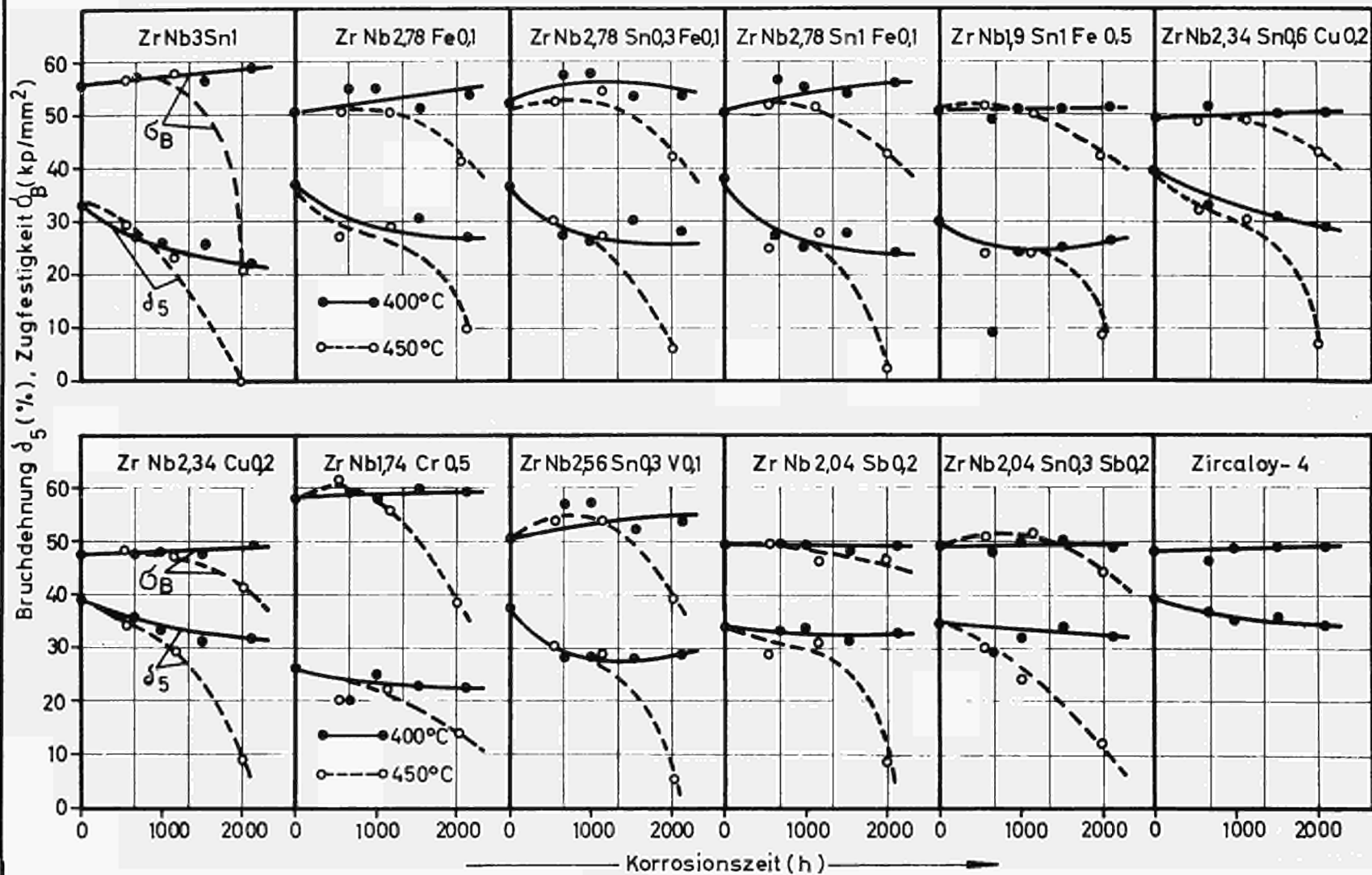


Abb. 39 Zugfestigkeit und Bruchdehnung der 10 ausgewählten Legierungen sowie von ZrNb3Sn1 und Zircaloy-4 im unkorrodierten Zustand sowie nach 2000-stündiger Korrosion in Wasserdampf von 400°C
 (Abschlußglühung vor der Korrosion 16 h 580°C; Prüfung erfolgte an Flachproben)

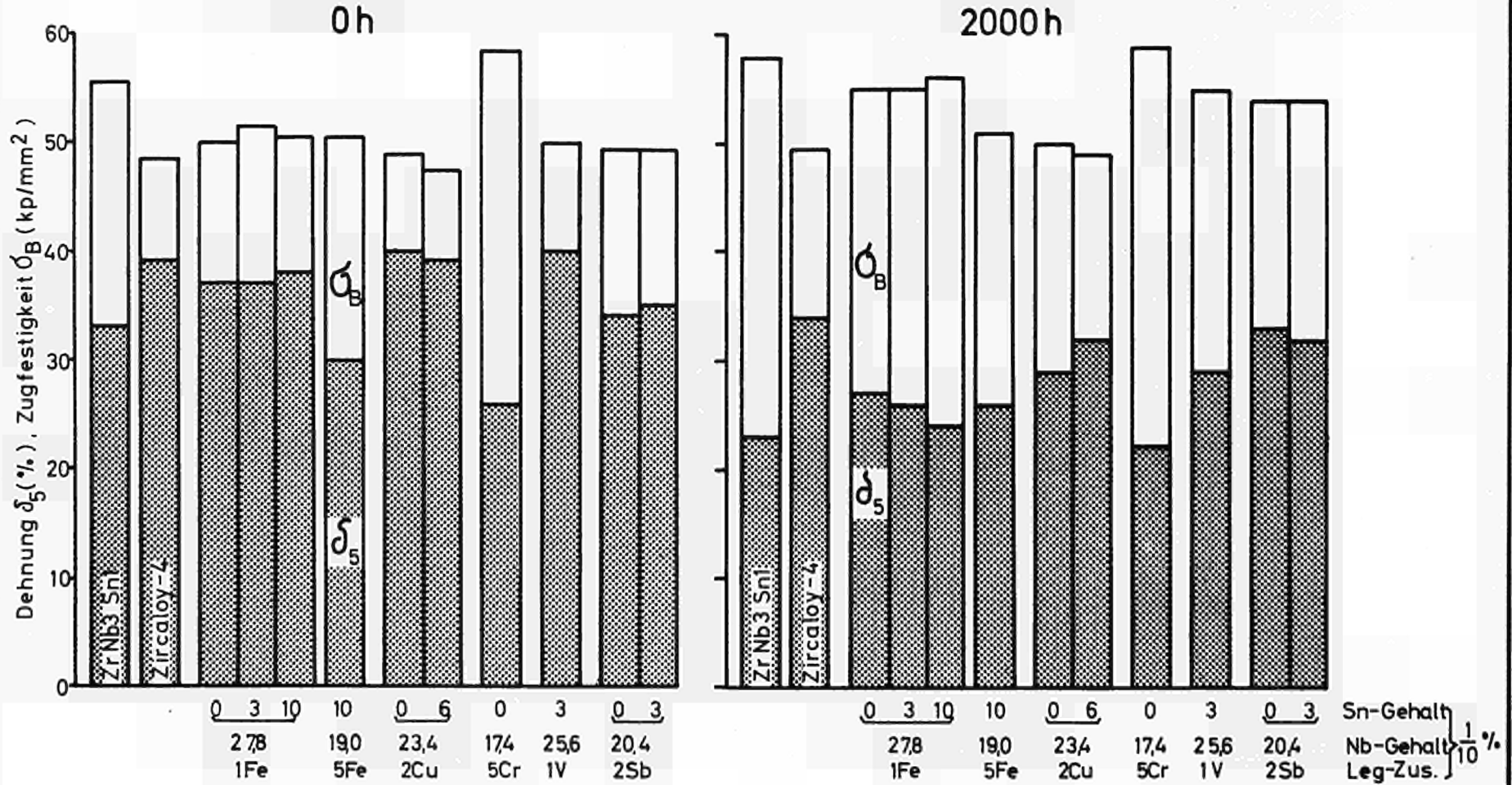


Abb. 40 Zugfestigkeit und Bruchdehnung der 10 ausgewählten Legierungen sowie von ZrNb3Sn1 und Zircaloy-4 im unkorrodierten Zustand sowie nach 2000-stündiger Korrosion in Wasserdampf von 450°C
 (Abschlußglühung vor der Korrosion 16 h 580°C; Prüfung erfolgte an Flachproben)

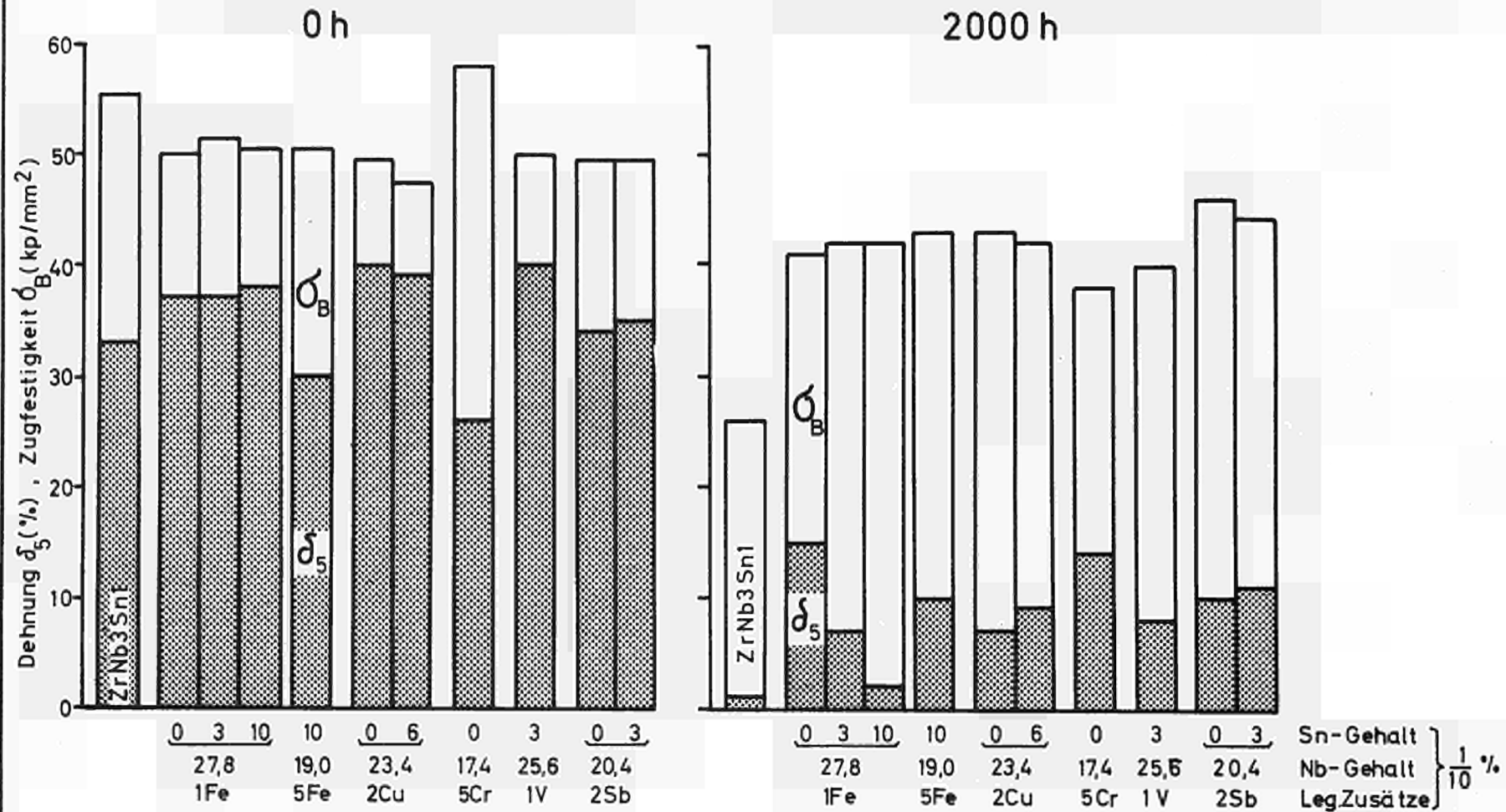


Tabelle 1

Zusammenstellung der für die ersten Vorversuche ausgewählten 21 ZrNb-Legierungen mit Zusatzelementen.

(Angaben über Schmelz-Nummer, Gußhärte sowie durchgeführte Korrosionsversuche).

Legierungszusammensetzung (Gew.%; Rest: Zirkonium)			Schmelz- Nr.	Gußhärte HB 30/2,5 [kp/mm ²]	Korrosionsversuch in Wasserdampf 400°C		Korrosionsversuch in Wasserdampf 450°C	
Niob- Gehalt	Zinn- Gehalt	Gehalt eines weiteren Legierungs- elementes			längste Korro- sions- zeit [Std.]	Korrosions- zeiten, nach denen Wasser- stoffanalysen durchgeführt wurden	längste Korro- sions- zeit [Std.]	Korrosions- zeiten, nach denen Wasser- stoffanalysen durchgeführt wurden
2,68	1,0	Cu 0,1	9729	187	1008		1008	
2,34	1,0	Cu 0,2	9730	191	1008		1008	
1,36	1,0	Cu 0,5	9731	183	1008		1008	
2,78	1,0	Fe 0,1	9732	176	1970	1008	2021	1008
2,56	1,0	Fe 0,2	9733	185	1008		1008	
1,90	1,0	Fe 0,5	9734	184	1970	1008	2021	1008
2,75	1,0	Cr 0,1	9735	194	1008		1008	
2,50	1,0	Cr 0,2	9736	208	1008		1008	
1,74	1,0	Cr 0,5	9737	197	1008		168	
2,79	1,0	Ge 0,1	9741	224	1008		336	
2,57	1,0	Ge 0,2	9742	235	1008		1008	
1,93	1,0	Ge 0,5	9743	189	1008		336	
2,56	1,0	V 0,1	9738	189	1008		336	
2,11	1,0	V 0,2	9739	189	1008		336	
0,77	1,0	V 0,5	9740	170	336		168	
2,52	1,0	Sb 0,1	9744	194	1008		1008	
2,04	1,0	Sb 0,2	9745	189	1008		1008	
0,61	1,0	Sb 0,5	9746	194	1008		336	
2,61	1,0	Te 0,1	9747	184	1008		336	
1,04	1,0	Te 0,5	9748	168	1008		336	
2,22	1,0	Te 0,2	9749	185	1008		336	
3,0	1,0	-	9751 (ZrNb3Sn1)	202	1634		1008	1008
-	1,5	0,3Fe+Cr+ Ni	9750 (Zircaloy-2)	136	1634		1008	1008

Tabelle 2

Zusammenstellung der für die zweite Vorversuchsreihe ausgewählten 30 ZrNb-Legierungen mit Zusatzelementen.

(Angaben über Schmelz-Nummer, Gußhärte sowie durchgeführte-Korrosionsversuche)

Legierungszusammensetzung (Gew.%; Rest: Zirkonium)			Schmelz- Nr.	Gußhärte HB 30/2,5 [kp/mm ²]	Korrosionsversuch in Wasserdampf 400°C		Korrosionsversuch in Wasserdampf 450°C	
Niob- Gehalt	Zinn- Gehalt	Gehalt eines weiteren Legierungs- elementes			längste Korro- sionszeit [Std.]	Korrosions- zeiten, nach denen Wasser- stoffanalysen durchgeführt wurden	längste Korro- sionszeit [Std.]	Korrosions- zeiten, nach denen Wasser- stoffanalysen durchgeführt wurden
2,34	-	Cu 0,2	9782	179	1970	1008	2021	1008
2,34	0,3	Cu 0,2	9783	181	1008		1008	
2,34	0,6	Cu 0,2	9784	172	1970	1008	2021	1008
2,78	-	Fe 0,1	9785	177	1970	1008	2021	1008
2,78	0,3	Fe 0,1	9786	183	1970	1008	2021	1008
2,78	0,6	Fe 0,1	9787	202	1008		1008	
1,9	-	Fe 0,5	9788	171	1008		1008	
1,9	0,3	Fe 0,5	9789	175	1008		1008	
1,9	0,6	Fe 0,5	9790	184	1008		1008	
2,75	-	Cr 0,1	9797	175	1008		1008	
2,75	0,3	Cr 0,1	9798	184	1008		1008	
2,75	0,6	Cr 0,1	9799	198	1008		1008	
1,74	-	Cr 0,5	9800	166	1970	1008	2021	1008
1,74	0,3	Cr 0,5	9801	178	1008		1008	
1,74	0,6	Cr 0,5	9802	178	1008		1008	
2,79	-	Ge 0,1	9791	176	1008		1008	
2,79	0,3	Ge 0,1	9792	186	1008		1008	
2,79	0,6	Ge 0,1	9793	183	1008		1008	
1,93	-	Ge 0,5	9794	186	1008		1008	
1,93	0,3	Ge 0,5	9795	194	1008		1008	
1,93	0,6	Ge 0,5	9796	196	1008		1008	
2,56	-	V 0,1	9803	180	1008		1008	
2,56	0,3	V 0,1	9804	177	1970	1008	2021	1008
2,56	0,6	V 0,1	9805	194	1008		1008	
2,52	-	Sb 0,1	9806	175	1008		1008	
2,52	0,3	Sb 0,1	9807	181	1008		1008	
2,52	0,6	Sb 0,1	9808	191	1008		1008	
2,04	-	Sb 0,2	9809	176	1970	1008	2021	1008
2,04	0,3	Sb 0,2	9810	164	1970	1008	2021	1008
2,04	0,6	Sb 0,2	9811	173	1008		1008	

Tabelle 3 Zusammenstellung der für die vertieften Untersuchungen ausgewählten 11 ZrNb-Legierungen mit Zusatzelementen.

Die Auswahl erfolgte aufgrund des Korrosionsverhaltens der in Tabelle 1 und 2 aufgeführten 51 Legierungen.

Legierungszusammensetzung in Gew.% (Rest:Zirkonium)			Schmelz- Nr.	Gußhärte *) HB 30/25 kp/mm ²
Nb	Sn	Zusatzelemente		
3,0	1,0	-	9751	210
2,78	-	0,1 Fe	9785	158
2,78	0,3	0,1 Fe	9786	163
2,78	1,0	0,1 Fe	9732	164
1,9	1,0	0,5 Fe	9734	162
2,34	-	0,2 Cu	9782	156
2,34	0,6	0,2 Cu	9784	157
1,74	-	0,5 Cr	9800	156
2,56	0,3	0,1 V	9804	164
2,04	-	0,2 Sb	9809	156
2,04	0,3	0,2 Sb	9810	164

*) an Gußbolzen ermittelt

Tabelle 4 Zur Legierungsherstellung verwendete Metalle

Metall	Herstellungsverfahren	Reinheit %	Verunreinigungen %
Zirkonium	reactor-grade-Schwamm	99,7	0,96 Fe; 0,82 O; 0,008 Hf
Niob	elektronenstrahl- geschmolzen	99,7- 99,8	0,03 Fe; 0,2 Ta; 0,02 Ti; 0,01 C (Härte: 55 kp/mm ²)
Zinn	Fein-Zinn	99,99	-
Kupfer	Elektrolyt-Kupfer 3x elektrolysiert	99,99	-
Eisen	Armco-Eisen		
Chrom	Elektrolyt-Chrom	99,8	-
Vanadin	elektronenstrahl- geschmolzen	99,9	-
Antimon	zonengereinigt	99,999	-
Germanium	zonengereinigt	99,9999	-
Tellur	zonengereinigt	99,999	-

Tabelle 5

Gewichtszunahmen nach 1008-stündiger Korrosion in Wasserdampf von 400°C und 450°C

Proben- bezeichnung	Legierungszusammensetzung			Wärmebe- handlung 16 Std. bei	Wasserdampf	
	Nb-Gehalt	Sn-Gehalt	Gehalt eines weiteren Le- gierungs- elements		400°C Gewichts- zunahmen	450°C Gewichts- zunahmen
	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%		°C	mg/dm ²
29 A/1	2,68	1,0	Cu 0,1	580	60,5	456
29 A/2	"	"	"	580	55,0	408
29 B	"	"	"	590	61,2	477
82 A/1	2,34	-	Cu 0,2	580	51,1	200
82 A/2	"	-	"	580	50,3	181
82 B	"	-	"	590	115	213
83 A/1	2,34	0,3	Cu 0,2	580	47,8	297
83 A/2	"	"	"	580	49,5	273
83 B	"	"	"	590	59,7	341
84 A/1	2,34	0,6	Cu 0,2	580	45,8	293
84 A/2	"	"	"	580	46,5	305
84 B	"	"	"	590	54,3	351
30 A/1	2,34	1,0	Cu 0,2	580	60,0	408
30 A/2	"	"	"	580	68,8	428
30 B	"	"	"	590	66,5	417
31 A/1	1,36	1,0	Cu 0,5	580	88,8	519
31 A/2	"	"	"	580	88,8	530
31 B	"	"	"	590	97,8	488
85 A/1	2,78	-	Fe 0,1	580	48,4	192
85 A/2	"	-	"	580	48,4	176
85 B	"	-	"	590	64,9	236
86 A/1	2,78	0,3	Fe 0,1	580	42,5	249
86 A/2	"	"	"	580	44,6	238
86 B	"	"	"	590	51,3	248
87 A/1	2,78	0,6	Fe 0,1	580	44,0	258
87 A/2	"	"	"	580	43,3	248
87 B	"	"	"	590	50,5	262
32 A/1	2,78	1,0	Fe 0,1	580	78,0	275
32 A/2	"	"	"	580	74,2	271
32 B	"	"	"	590	86,0	330
33 A/1	2,56	1,0	Fe 0,2	580	92,2	287
33 A/2	"	"	"	580	96,2	274
33 B	"	"	"	590	86,2	314
88 A/1	1,9	-	Fe 0,5	580	77,0	207
88 A/2	"	-	"	580	63,2	216
88 B	"	-	"	590	57,6*	224
89 A/1	1,9	0,3	Fe 0,5	580	58,0*	219
89 A/2	"	"	"	580	44,2*	229
89 B	"	"	"	590	66,0*	239
90 A/1	1,9	0,6	Fe 0,5	580	55,5*	269
90 A/2	"	"	"	580	60,7	268
90 B	"	"	"	590	70,0	269
34 A/1	1,9	1,0	Fe 0,5	580	78,2	282
34 A/2	"	"	"	580	77,7	271
34 B	"	"	"	590	79,5	291
97 A/1	2,75	-	Cr 0,1	580	44,8	323
97 A/2	"	-	"	580	45,7	273
97 B	"	-	"	590	50,9	340

* Abbröckelnde Oxidschicht

Tabelle 5 (1. Forts.)

Gewichtszunahmen nach 1008-stündiger Korrosion in Wasserdampf von 400°C und 450°C

Proben- bezeichnung	Legierungszusammensetzung			Wärmebehand- lung 16 Std. bei	Wasserdampf	
	Nb-Gehalt	Sn-Gehalt	Gehalt eines weiteren Le- gierungs- elements		400°C	450°C
	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%		Gewichts- zunahmen	Gewichts- zunahmen
				°C	mg/dm ²	mg/dm ²
98 A/1	2,75	0,3	Cr 0,1	580	43,5	311
98 A/2	"	"	"	580	42,9	327
98 B	"	"	"	590	60,8	381
99 A/1	2,75	0,6	Cr 0,1	580	60,8	392
99 A/2	"	"	"	580	59,4	386
99 B	"	"	"	590	58,2	447
35 A/1	2,75	1,0	Cr 0,1	580	70,2	470
35 A/2	"	"	"	580	71,8	483
35 B	"	"	"	590	98,5	523
36 A/1	2,5	1,0	Cr 0,2	580	61,2	453
36 A/2	"	"	"	580	61,0	433
36 B	"	"	"	590	71,3	528
00 A/1	1,74	-	Cr 0,5	580	51,2	264
00 A/2	"	-	"	580	58,5	248
00 B	"	-	"	590	61,8	256
01 A/1	1,74	0,3	Cr 0,5	580	54,9	313
01 A/2	"	"	"	580	51,8	317
01 B	"	"	"	590	56,7	346
02 A/1	1,74	0,6	Cr 0,5	580	46,7	363
02 A/2	"	"	"	580	57,8	380
02 B	"	"	"	590	60,4	398
37 A/1	1,74	1,0	Cr 0,5	580	152,5	-
37 A/2	"	"	"	580	145,7	-
37 B	"	"	"	590	173,5	-
91 A/1	2,79	-	Ge 0,1	580	45,2	368
91 A/2	"	-	"	580	62,0	369
91 B	"	-	"	590	66,6	395
92 A/1	2,79	0,3	Ge 0,1	580	63,3	367
92 A/2	"	"	"	580	54,4	375
92 B	"	"	"	590	68,0	411
93 A/1	2,79	0,6	Ge 0,1	580	55,2	409
93 A/2	"	"	"	580	57,3	386
93 B	"	"	"	590	69,4	436
41 A/1	2,79	1,0	Ge 0,1	580	68,8	-
41 A/2	"	"	"	580	65,7	-
41 B	"	"	"	590	71,0	-
42 A/1	2,57	1,0	Ge 0,2	580	67,0	511
42 A/2	"	"	"	580	63,3	442
42 B	"	"	"	590	70,8	421
94 A/1	1,93	-	Ge 0,5	580	64,3	354
94 A/2	"	-	"	580	68,0	369
94 B	"	-	"	590	86,3	381
95 A/1	1,93	0,3	Ge 0,5	580	49,2	348
95 A/2	"	"	"	580	77,2	349
95 B	"	"	"	590	96,0	363
96 A/1	1,93	0,6	Ge 0,5	580	56,5	296*
96 A/2	"	"	"	580	55,0	306*
96 B	"	"	"	590	59,3	370

* Abbröckelnde Oxidschicht

Tabelle 5 (2. Forts.)

Gewichtszunahmen nach 1008-stündiger Korrosion in Wasserdampf von 400°C und 450°C

Proben- bezeichnung	Legierungszusammensetzung			Wärmebe- handlung 16 Std. bei	Wasserdampf	
	Nb-Gehalt	Sn-Gehalt	Gehalt eines weiteren Legierungs- elements		400°C Gewichts- zunahmen	450°C Gewichts- zunahmen
	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%		mg/dm ²	mg/dm ²
43 A/1	1,93	1,0	Ge 0,5	580	74,0	-
43 A/2	"	"	"	580	66,0	-
43 B	"	"	"	590	73,3	-
03 A/1	2,56	-	V 0,1	580	42,5	308
03 A/2	"	-	"	580	41,5	309
03 B	"	-	"	590	59,7	363
04 A/1	2,56	0,3	V 0,1	580	43,0	314
04 A/2	"	"	"	580	43,2	296*
04 B	"	"	"	590	58,7	387
05 A/1	2,56	0,6	V 0,1	580	57,3	339
05 A/2	"	"	"	580	57,2	388
05 B	"	"	"	590	71,8	441
38 A/1	2,56	1,0	V 0,1	580	77,0	-
38 A/2	"	"	"	580	72,2	-
38 B	"	"	"	590	78,8	-
39 A/1	2,11	1,0	V 0,2	580	79,2	-
39 A/2	"	"	"	580	78,0	-
39 B	"	"	"	590	77,2	-
06 A/1	2,52	-	Sb 0,1	580	46,2	247
06 A/2	"	-	"	580	46,1	235
06 B	"	-	"	590	52,1	281
07 A/1	2,52	0,3	Sb 0,1	580	42,5	337
07 A/2	"	"	"	580	40,2	320
07 B	"	"	"	590	45,5	399
08 A/1	2,52	0,6	Sb 0,1	580	49,7	435
08 A/2	"	"	"	580	47,4	443
08 B	"	"	"	590	44,4	474
44 A/1	2,52	1,0	Sb 0,1	580	49,7	402
44 A/2	"	"	"	580	52,2	436
44 B	"	"	"	590	53,2	567
09 A/1	2,04	-	Sb 0,2	580	37,7	250
09 A/2	"	-	"	580	36,6	249
09 B	"	-	"	590	41,5	300
10 A/1	2,04	0,3	Sb 0,2	580	37,7	328
10 A/2	"	"	"	580	39,6	348
10 B	"	"	"	590	45,2	381
11 A/1	2,04	0,6	Sb 0,2	580	46,3	409
11 A/2	"	"	"	580	48,0	434
11 B	"	"	"	590	54,0	458
45 A/1	2,04	1,0	Sb 0,2	580	53,7	453
45 A/2	"	"	"	580	53,2	498
45 B	"	"	"	590	53,3	443
46 A/1	0,61	1,0	Sb 0,5	580	57,0	-
46 A/2	"	"	"	580	57,2	-
46 B	"	"	"	590	60,2	-
47 A/1	2,61	1,0	Te 0,1	580	70,0	-
47 A/2	"	"	"	580	65,0	-
47 B	"	"	"	590	73,2	-
49 A/1	2,22	1,0	Te 0,2	580	87,2	-
49 A/2	"	"	"	580	82,0	-
49 B	"	"	"	590	78,4	-

* Abbröckelnde Oxidschicht

Tabelle 5 (3. Forts.)

Gewichtszunahmen nach 1008-stündiger Korrosion in Wasserdampf von 400°C und 450°C

Proben- bezeichnung	Legierungszusammensetzung			Wärmebe- handlung 16 Std. bei	Wasserdampf	
	Nb-Gehalt	Sn-Gehalt	Gehalt eines weiteren Legierungs- elements		400°C	450°C
					Gewichts- zunahmen	Gewichts- zunahmen
Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	°C	mg/dm ²	mg/dm ²	
48 A/1	1,04	1,0	Te 0,5	580	76,7	-
48 A/2	"	"	"	580	76,7	-
48 B	"	"	"	590	78,3	-
51 A/1	3,00	1,0	-	580	50,5	372
51 A/2	"	"	-	580	50,5	358
73 A/1	"	"	-	580	59,2	485
73 A/2	"	"	-	580	63,8	454
51 B	"	"	-	590	52,2	385
73 B	"	"	-	590	101	588
50 A/1	-	1,5	(Zircaloy-2)	580	52,4	375
50 A/2	-	"	"	580	47,2	359
74 A/1	-	"	"	580	48,6	-
74 A/2	-	"	"	580	48,2	-
50 B	-	"	"	590	48,7	384
74 B	-	"	"	590	49,2	-

Tabelle 6 Wasserstoffaufnahmen nach 1008-stündiger Korrosion in Wasserdampf von 400°C

Probenbezeichnung	Legierungszusammensetzung			Gewicht n. Korrosion	Gewichtszunahme		Analys. Wasserst. Gehalt ppm	Wasserstoffaufnahme			Prozent. Wasserst. Aufnahme %
	Nb Gew. %	Sn Gew. %	weitere Zusatz- elemente Gew. %		mg	mg/dm ²		ppm	mg	mg/dm ²	
B . 15	3,00	1,0	-	1,51	5,2	92,6	60	50	0,077	1,38	12
B . 14	3,00	1,0	-	1,53	5,1	89,5	60	51	0,078	1,38	12
85 A/2	2,78	-	Fe 0,1	1,59	2,8	48,4	40	30	0,048	0,84	14
86 A/2	2,78	0,3	Fe 0,1	1,87	2,6	44,6	40	30	0,056	0,96	17
32 A/2	2,78	1,0	Fe 0,1	1,07	4,1	74,2	50	40	0,043	0,78	8
34 A/2	1,90	1,0	Fe 0,5	1,06	4,0	77,7	80	70	0,074	1,44	15
82 A/2	2,34	-	Cu 0,2	1,67	2,9	50,3	60	50	0,083	1,47	23
84 A/2	2,34	0,6	Cu 0,2	1,78	2,7	46,5	50	40	0,071	1,22	20
00 A/2	1,74	-	Cr 0,5	1,79	3,4	58,5	50	40	0,072	1,23	17
04 A/2	2,56	0,3	V 0,1	1,77	2,5	43,2	40	30	0,053	0,92	17
09 A/2	2,04	-	Sb 0,2	1,66	2,1	36,6	30	20	0,033	0,57	13
10 A/2	2,04	0,3	Sb 0,2	1,68	2,3	39,6	40	30	0,067	1 16	23

Abkürzungen in Tabelle 6 und 7:

n = nach
 Analys. = analysierter
 Wasserst. = Wasserstoff
 Prosent. = prozentuale

Tabelle 7 Wasserstoffaufnahme nach 1008-stündiger Korrosion in Wasserdampf von 450°C

Probenbezeichnung	Legierungszusammensetzung			Gewicht n. Korrosion	Gewichtszunahmen		Analys. Wasserst. Gehalt ppm	Wasserstoffaufnahme			Prozent. Wasserst. Aufnahme %
	Nb Gew.%	Sn Gew.%	weitere Leg. Elemente Gew.%		g	mg		mg/dm ²	ppm	mg	
73 A/2	3,0	1,0	-	1,58	25,9	454	405	395	0,623	10,93	19
50 A/2	-	1,5	(Zircaloy-2)	1,75	20,6	359	270	260	0,455	8,0	18
85 A/2	2,78	-	Fe 0,1	1,69	10,1	176	180	170	0,287	5,0	23
86 A/2	2,78	0,3	Fe 0,1	1,88	13,9	238	300	290	0,545	9,33	31
32 A/2	2,78	1,0	Fe 0,1	1,51	15,4	271	570	560	0,846	14,82	44
34 A/2	1,90	1,0	Fe 0,5	1,65	15,8	271	460	450	0,743	12,72	37
82 A/2	2,34	-	Cu 0,2	1,57	10,4	181	270	260	0,408	7,12	31
84 A/2	2,34	0,6	Cu 0,2	1,73	17,8	305	400	390	0,674	11,55	30
00 A/2	1,74	-	Cr 0,5	1,73	14,4	248	290	280	0,483	8,35	27
04 A/2	2,56	0,3	V 0,1	1,80	17,4	296	380	370	0,667	11,33	31
09 A/2	2,04	-	Sb 0,2	1,73	14,4	249	260	250	0,432	7,47	24
10 A/2	2,04	0,3	Sb 0,2	1,71	20,1	348	330	320	0,547	9,44	22
51 A/2	3,0	1,0	-	1,61	20,4	358	335	325	0,523	9,20	21

Tabelle 8

Gewichtszunahmen und Wasserstoffaufnahmen von 11 ausgewählten Legierungen sowie von Zircaloy-4 bei Korrosion in Wasserdampf von 400°C.

Probenbezeichnung	Legierung	Korrosionsdauer Std.	Gewicht nach Korrosion g	Gewichtszunahme		Analytischer Wasserstoffgehalt ppm	Wasserstoffaufnahme			Prozentuale Wasserstoffaufnahme %
				mg	$\frac{mg}{dm^2}$		ppm	mg	$\frac{mg}{dm^2}$	
A 1	ZrNb _{3,0} Sn _{1,0}	672	2,50	10,5	105	89	79	0,198	1,98	15
A 5		1008	2,50	14,3	143	120	110	0,250	2,50	14
A 2		1511,5	2,55	21,1	211	150	140	0,357	3,57	13
A 6		2159,5	2,60	23,6	236	150	140	0,363	3,63	12
B 1	ZrNb _{2,78} Fe _{0,1}	672	2,66	6,5	65	54	44	0,117	1,17	14
B 9		1008	2,63	7,3	73	70	60	0,158	1,58	17
B 4		1511,5	2,55	10,2	102	95	85	0,217	2,17	17
B 5		2159,5	2,46	13,1	131	110	100	0,246	2,46	15
C 1	ZrNb _{2,78} Fe _{0,1} Sn _{0,3}	672	2,58	7,0	70	75	65	0,168	1,68	19
C 9		1008	2,48	8,5	85	90	80	0,198	1,98	19
C 7		1511,5	2,69	13,1	131	140	130	0,350	3,50	21
C 10		2159,5	2,49	14,6	146	145	135	0,336	3,36	18
D 8	ZrNb _{2,78} Fe _{0,1} Sn _{1,0}	672	2,43	8,2	82	78	68	0,165	1,65	16
D 7		1008	2,37	10,4	104	110	100	0,237	2,37	18
D 2		1511,5	2,46	15,7	157	150	140	0,344	3,44	18
D 5		2159,5	2,36	18,2	182	175	165	0,390	3,90	17
E 10	ZrNb _{1,90} Fe _{0,5} Sn _{1,0}	672	2,45	5,6	56	72	62	0,152	1,52	22
E 6		1008	2,74	8,0	80	80	75	0,206	2,06	21
E 4		1511,5	2,71	12,5	125	125	115	0,312	3,12	20
E 8		2159,5	2,66	14,1	141	140	130	0,346	3,46	20
F 6	ZrNb _{2,34} Cu _{0,2} Sn _{0,6}	672	2,70	7,9	79	98	88	0,240	2,40	24
F 8		1008	2,74	11,6	116	130	120	0,329	3,29	23
F 3		1511,5	2,73	17,4	174	230	220	0,600	6,00	28
F 2		2159,5	2,73	19,4	194	210	200	0,546	5,46	23
G 6	Zircaloy-4	672	2,57	4,2	42	67	57	0,147	1,47	28
G 7		1008	2,38	5,0	50	80	70	0,167	1,67	27
G 2		1511,5	2,33	7,5	75	115	105	0,245	2,45	26
G 1		2159,5	2,58	8,1	81	115	105	0,271	2,71	27
H 1	ZrNb _{2,34} Cu _{0,2}	672	2,69	7,0	70	74	64	0,172	1,72	20
H 10		1008	2,68	8,2	82	110	100	0,268	2,68	26
H 2		1511,5	2,71	12,8	128	125	115	0,312	3,12	20
H 4		2159,5	2,64	14,7	147	190	180	0,475	4,75	26
I 9	ZrNb _{1,74} Cr _{0,5}	672	2,48	4,5	45	49	39	0,097	0,97	17
I 5		1008	2,64	4,8	48	60	50	0,132	1,32	22
I 3		1511,5	2,65	8,7	87	80	70	0,186	1,86	17
I 6		2159,5	2,60	10,3	103	85	75	0,195	1,95	15
J 7	ZrNb _{2,56} Vo _{0,1} Sn _{0,3}	672	2,61	10,0	100	75	65	0,170	1,70	14
J 8		1008	2,43	13,0	130	120	110	0,268	2,68	17
J 2		1511,5	2,46	20,7	207	170	160	0,393	3,93	15
J 5		2159,5	2,45	20,9	209	160	150	0,368	3,68	14
K 1	ZrNb _{2,04} Sb _{0,2}	672	2,69	7,0	70	57	47	0,126	1,26	14
K 9		1008	2,69	8,8	88	85	75	0,202	2,02	18
K 3		1511,5	2,68	13,8	138	105	95	0,255	2,55	15
K 8		2159,5	2,71	14,2	142	110	100	0,271	2,71	15
L 2	ZrNb _{2,04} Sb _{0,2} Sn _{0,3}	672	2,56	7,9	79	60	50	0,128	1,28	13
L 5		1008	2,55	10,7	107	90	80	0,204	2,04	15
L 4		1511,5	2,58	15,6	156	125	115	0,297	2,97	15
L 9		2159,5	2,56	17,3	173	125	115	0,295	2,95	14

Tabelle 9 Gewichtszunahmen und Wasserstoffaufnahmen von 11 ausgewählten Legierungen bei Korrosion in Wasserdampf von 450 °C.

Proben- bezeichnung	Legierung	Korro- sions- dauer	Gewicht nach Korrosion g	Gewichtszunahme		Analysierter Wasserstoff- gehalt ppm	Wasserstoffaufnahme			Prozentuale Wasserstoff- aufnahme %
				mg	mg dm ²		ppm	mg	mg dm ²	
A 10	ZrNb3,0Sn1,0	542	2,47	23,9	239	215	205	0,507	5,07	17
A 7		1153	2,40	29,1	291	200	190	0,456	4,56	13
73		2021	2,00	34,8	610	530	520	1,040	18,19	24
B 10	ZrNb2,78Fe0,1	542	2,45	12,5	125	120	110	0,269	2,69	17
B 8		1153	2,36	14,4	144	95	85	0,201	2,01	11
85		2021	1,71	18,4	324	380	370	0,633	11,11	28
C 6	ZrNb2,78Fe0,1Sn0,3	542	2,61	14,4	144	170	160	0,418	4,18	23
C 8		1153	2,31	16,9	169	205	195	0,451	4,51	21
86		2021	1,81	22,6	385	450	440	0,796	13,56	28
D 10	ZrNb2,78Fe0,1Sn1,0	542	2,58	19,5	195	215	205	0,528	5,28	22
D 3		1153	2,45	21,5	215	200	190	0,466	4,66	17
32		2021	1,12	24,5	446	905	895	1,003	18,23	33
E 9	ZrNb1,90Fe0,5Sn1,0	542	2,57	14,1	141	260	250	0,643	6,43	36
E 3		1153	2,42	21,4	214	230	220	0,533	5,33	20
34		2021	1,52	27,1	482	915	905	13,77	24,42	41
F 10	ZrNb2,34Cu0,2Sn0,6	542	2,41	18,3	183	280	270	0,652	6,52	29
F 9		1153	2,30	21,8	218	265	255	0,587	5,87	21
34		2021	1,67	29,4	513	675	665	1,110	19,38	30
H 9	ZrNb2,34Cu0,2	542	2,53	13,2	132	145	135	0,342	3,42	21
H		1153	3,87	24,7	167	145	135	0,523	3,64	17
82		2021	1,75	20,2	348	445	435	0,761	13,09	30
I 7	ZrNb1,74Cr0,5	542	2,56	10,0	100	120	110	0,282	2,82	23
I		1153	3,31	18,6	140	110	100	0,331	2,49	14
0		2021	1,76	24,7	427	390	380	0,669	11,52	22
J 9	ZrNb2,56V0,1Sn0,3	542	2,50	21,8	218	195	185	0,462	4,62	17
J 10		1153	2,40	24,0	240	170	160	0,384	3,84	13
4		2021	1,81	29,5	503	550	540	0,977	16,63	26
K 6	ZrNb2,04Sb0,2	542	2,57	14,4	144	170	160	0,472	4,12	23
K 10		1153	2,49	19,8	198	140	130	0,324	3,24	13
9		2021	1,77	24,7	423	305	295	0,522	8,94	17
L 10	ZrNb2,04Sb0,2Sn0,3	542	2,48	18,0	180	205	195	0,484	4,84	21
L 6		1153	2,39	22,7	227	185	175	0,418	4,18	15
10		2021	1,65	31,9	554	450	440	0,726	12,61	18

Tabelle 10 Ergebnisse der Zugversuche¹⁾ an den 11 ausgewählten Legierungen sowie Zircaloy-2 bei Raumtemperatur (Die Prüfung erfolgte an Rundstäben).

Legierung	Schmelz-Nr.	Proben-bez.	$\sigma_{0,2}$ kp/mm ²	σ_B	δ_5 %	ψ %
ZrNb3Sn1	9751	A	41,7 [±] 0,3	50,7 [±] 0,6	24	70
Zircaloy-2 *)			19,8	38,6	28	53
ZrNb2,78Fe0,1	9785	B	33,5 [±] -0,3	45,4 [±] 0,4	28	71
ZrNb2,78Sn0,3Fe0,1	9786	C	33,8 [±] 0,2	45,3 [±] 0,3	27	69
ZrNb2,78Sn1Fe0,1	9732	D	35,2 [±] 0,1	46,5 [±] 0,3	27	68
ZrNb1,90Sn1Fe0,5	9734	E	30,5 [±] 0,5	44,7 [±] 0,5	20	38
ZrNb2,34Cu0,2	9782	G	29,9 [±] 0,1	42,9 [±] 0,1	28	68
ZrNb2,34Sn0,6Cu0,2	9784	F	31,8 [±] 0	44,5 [±] 0,2	26	67
ZrNb1,74Cr0,5	9800	I	30,5 [±] 1,3	43,3 [±] 0,9	23	47
ZrNb2,56Sn0,3V0,1	9804	J	36,2 [±] 0,2	48,2 [±] 0,5	24	65
ZrNb2,04Sb0,2	9809	K	33,6 [±] 0	46,5 [±] 0	25	59
ZrNb2,04Sn0,3Sb0,2	9810	L	35,1 [±] 1	47,1 [±] 0,3	22	59

1) Mittelwert aus je 2 Versuchen

*) Werte entnommen aus Bericht Nr. 092-62-7 RDD

Tabelle 11 Ergebnisse der Zugversuche¹⁾ an den 11 ausgewählten Legierungen bei 450°C

(Die Prüfung erfolgte an Rundstäben)

Legierung	Schmelz-Nr.	Proben-bez.	$\sigma_{0,2}$ kp/mm ²	σ_B	δ_5 %	ψ %
ZrNb3Sn1	9751	A	22,3 \pm 0,7	29,8 \pm 0,2	23	84
ZrNb2,78Fe0,1	9785	B	13,2 \pm 0,8	25,5 \pm 0,3	33	83
ZrNb2,78Sn0,3Fe0,1	9786	C	13,6 \pm 0,2	24,6 \pm 0,3	34	85
ZrNb2,78Sn1Fe0,1	9732	D	14,5 \pm 0,2	26,0 \pm 0,2	34	84
ZrNb1,90Sn1Fe0,5	9734	E	11,9 \pm 0	24,1 \pm 0,2	25	62
ZrNb2,34Cu0,2	9782	G	12,2 \pm 0,3	21,1 \pm 0,2	36	86
ZrNb2,34Sn0,6Cu0,2	9784	F	12,3 \pm 0	23,6 \pm 0,6	33	85
ZrNb1,74Cr0,5	9800	I	12,1 \pm 0,2	20,5 \pm 0,1	27	69
ZrNb2,56Sn0,3V0,1	9804	J	19,2 \pm 0,1	27,3 \pm 0,3	24	80
ZrNb2,04Sb0,2	9809	K	16,4 \pm 0,1	24,0 \pm 0	22	74
ZrNb2,04Sn0,3Sb0,2	9810	L	16,6 \pm 0,2	25,0 \pm 0,2	22	79

1) Mittelwert aus je 2 Versuchen

Tabelle 12

Zeitdehngrenze $\sigma_{0,1}$, $\sigma_{0,2}$ und $\sigma_{0,4}$ für 1000 h und 2000 h von den 11 ausgewählten Legierungen sowie Zircaloy-4 bei 450°C

Legierung	$\sigma_{0,1}$ kp/mm ²		$\sigma_{0,2}$ kp/mm ²		$\sigma_{0,4}$ kp/mm ²	
	1000h	2000h	1000h	2000h	1000h	2000h
ZrNb _{3,0} Sn _{1,0}	1,2	0,9	2,3	1,6	4,7	3,2
ZrNb _{2,78} Fe _{0,1}	1,0	0,8	2,0	1,5	3,9	2,8
ZrNb _{2,78} Sn _{0,3} Fe _{0,1}	1,2	0,8	2,3	1,6	3,9	2,9
ZrNb _{2,78} Sn ₁ Fe _{0,1}	2,2	1,5	3,9	2,7	6,2	4,8
ZrNb _{1,9} Sn ₁ Fe _{0,5}	2,3	1,6	3,8	2,8	6,0	4,4
ZrNb _{2,34} Sn _{0,6} Cu _{0,2}	1,8	1,2	3,0	2,2	5,2	3,9
ZrNb _{2,34} Cu _{0,2}	1,4	0,8	2,7	1,6	5,3	3,0
ZrNb _{1,74} Cr _{0,5}	1,0	0,7	2,0	1,4	3,8	2,7
ZrNb _{2,56} Sn _{0,3} V _{0,1}	1,5	1,2	2,8	2,2	5,6	4,6
ZrNb _{2,04} Sb _{0,2}	1,5	1,2	2,7	2,1	4,3	3,7
ZrNb _{2,04} Sn _{0,3} Sb _{0,2}	1,8	1,6	3,2	2,8	5,1	4,5
Zircaloy-4	3,0	2,6	3,4	3,1	4,2	3,9

Tabelle 13 Ergebnisse der Zugversuche an den unkorrodierten und bei 400°C in Wasserdampf korrodierten 11 ausgewählten Legierungen sowie Zircaloy-4
(Die Prüfung erfolgte an Flachzerreißstäben bei Raumtemp.)

Legierung	Proben- bez.	Korrosions- dauer Std.	σ_B kp/mm ²	σ_5 %	γ %
ZrNb3Sn1	A 3	0	55,7	33,0	-
	A 1	672	57,8	27,0	-
	A 5	1008	56,2	26,0	-
	A 2	1511,5	56,9	26,0	-
	A 6	2159,5	58,5	22,0	39,8
Zircaloy-4	G 8	0	48,4	39,0	-
	G 6	672	46,0	37,0	-
	G 7	1008	48,4	35,0	-
	G 2	1511,5	48,9	36,0	-
	G 1	2159,5	49,1	34,0	46,9
ZrNb2,78Fe0,1	B 7	0	50,2	37,0	-
	B 1	672	55,3	29,0	-
	B 9	1008	55,2	27,0	-
	B 4	1511,5	51,5	31,0	-
	B 5	2159,5	53,6	27,0	41,3
ZrNb2,78Sn0,3Fe0,1	C 2	0	51,6	37,0	-
	C 1	672	57,3	27,0	-
	C 9	1008	57,1	26,0	-
	C 7	1511,5	53,3	30,0	-
	C 10	2159,5	53,2	28,0	44,3
ZrNb2,78Sn1Fe0,1	D 9	0	50,7	38,0	-
	D 8	672	56,1	27,0	-
	D 7	1008	55,0	25,0	-
	D 2	1511,5	53,7	28,0	-
	D 5	2159,5	56,2	24,0	37,8
ZrNb1,9Sn1Fe0,5	E 7	0	50,3	30,0	-
	E 10	672	49,8	8,0	-
	E 6	1008	51,3	24,0	-
	E 4	1511,5	51,0	25,0	-
	E 8	2159,5	51,0	27,0	37,2
ZrNb2,34Sn0,6Cu0,2	F 4	0	49,2	40,0	-
	F 6	672	51,6	33,0	-
	F 8	1008	49,4	33,0	-
	F 3	1511,5	49,8	31,0	-
	F 2	2159,5	50,4	29,0	43,1
ZrNb2,34Cu0,2	H 3	0	47,7	39,0	-
	H 1	672	47,7	36,0	-
	H 10	1008	47,7	33,0	-
	H 2	1511,5	47,5	31,0	-
	H 4	2159,5	49,8	32,0	44,6
ZrNb1,74Cr0,5	I 8	0	58,2	26,0	-
	I 9	672	59,8	20,0	-
	I 5	1008	57,6	25,0	-
	I 3	1511,5	60,5	23,0	-
	I 6	2159,5	58,8	23,0	40,0
ZrNb2,56Sn0,3V0,1	J 6	0	50,2	40,0	-
	J 7	672	57,4	28,0	-
	J 8	1008	57,6	28,0	-
	J 2	1511,5	52,4	28,0	-
	J 5	2159,5	53,9	29,0	44,2
ZrNb2,04Sb0,2	K 7	0	49,5	34,0	-
	K 1	672	49,5	33,0	-
	K 9	1008	48,8	34,0	-
	K 3	1511,5	48,3	31,0	-
	K 8	2159,5	49,1	33,0	50,7
ZrNb2,04Sn0,3Sb0,2	L 1	0	49,5	35,0	-
	L 2	672	47,5	29,0	-
	L 5	1008	50,2	32,0	-
	L 4	1511,5	50,8	34,0	-
	L 9	2159,5	49,0	32,0	52,5

Tabelle 14 Ergebnisse der Zugversuche an den unkorrodierten und bei 450°C in Wasserdampf korrodierten 11 ausgewählten Legierungen.
(Die Prüfung erfolge an Flachzerreißstäben bei Raumtemp.)

Legierung	Proben- bez.	Korrosions- dauer Std.	σ_B kp/mm ²	σ_5 %	ψ %
ZrNb3Sn1	A 3	0	55,7	33,0	-
	A 10	542	56,6	29,0	44,8
	A 7	1153	57,2	24,0	-
	73 A	2021	21,6	-	-
ZrNb2,78Fe0,1	B 7	0	50,2	37,0	-
	B 10	542	50,9	27,0	40,2
	B 8	1153	51,2	29,0	-
	85 A	2021	41,8	10,0	-
ZrNb2,78Sn0,3Fe0,1	C 2	0	51,6	37,0	-
	C 6	542	52,4	30,0	42,1
	C 8	1153	54,1	27,0	-
	86 A	2021	41,9	6,0	-
ZrNb2,78Sn1Fe0,1	D 9	0	50,7	38,0	-
	D 10	542	52,2	25,0	41,4
	D 3	1153	51,2	28,0	-
	32 A	2021	42,5	2,0	-
ZrNb1,9Sn1,0Fe0,5	E 7	0	50,3	30,0	-
	E 9	542	51,1	24,0	36,1
	E 3	1153	50,5	24,0	-
	34 A	2021	42,4	9,0	-
ZrNb2,34Sn0,6Cu0,2	F 4	0	49,2	40,0	-
	F 10	542	49,0	31,0	47,9
	F 9	1153	49,5	30,0	-
	84 A	2021	43,2	7,0	-
ZrNb2,34Cu0,2	H 3	0	47,7	39,0	-
	H 9	542	48,0	34,0	44,2
	H	1153	46,9	29,0	-
	82 A	2021	40,8	9,0	-
ZrNb1,74Cr0,5	I 8	0	58,2	26,0	-
	I 7	542	61,8	20,0	35,3
	I	1153	55,6	23,0	-
	00 A	2021	38,7	14,0	-
ZrNb2,56Sn0,3V0,1	I 6	0	50,2	40,0	-
	I 9	542	53,9	31,0	46,7
	I 10	1153	54,0	29,0	-
	04 A	2021	39,0	5,0	-
ZrNb2,04Sn0,2	K 7	0	49,5	34,0	-
	K 6	542	49,8	29,0	45,9
	K 10	1153	45,6	31,0	-
	09 A	2021	46,5	8,0	-
ZrNb2,04Sn0,3Sb0,2	L 1	0	49,5	35,0	-
	L 10	542	50,2	30,0	44,1
	L 6	1153	51,9	24,0	-
	10 A	2021	44,4	12,0	-

Tabelle 15 Gegenüberstellung der Zugfestigkeit und Dehnung bei Raumtemperatur von unkorrodierten sowie von 1000 h und 2000 h bei 400°C und 450°C in Wasserdampf korrodierten Proben

Legierung	Korrosions- temperatur °C	Zugfestigkeitseigenschaften nach					
		0 Std.		1000 Std.		2000 Std.	
		σ_B kp/mm ²	δ_5 %	σ_B kp/mm ²	δ_5 %	σ_B kp/mm ²	δ_5 %
ZrNb3Sn1	400	55,7	33,0	57,0	26,0	58,0	23,0
	450			57,0	23,0	26,0	1,0
Zircaloy-4	400	48,4	39,0	49,0	36,0	49,0	34,0
	450			-	-	-	-
ZrNb2,78Fe0,1	400	50,2	37,0	52,0	29,0	55,0	27,0
	450			51,0	27,0	41,0	15,0
ZrNb2,78Sn0,3Fe0,1	400	51,6	37,0	56,0	27,0	55,0	26,0
	450			53,0	26,0	42,0	7,0
ZrNb2,78Sn1Fe0,1	400	50,7	38,6	54,0	27,0	56,0	24,0
	450			52,0	26,0	42,0	2,0
ZrNb1,9Sn1Fe0,5	400	50,3	30,0	51,0	25,0	51,0	26,0
	450			51,0	25,0	43,0	10,0
ZrNb2,34Sn0,6Cu0,2	400	49,2	40,0	50,0	33,0	50,0	29,0
	450			49,0	30,0	43,0	7,0
ZrNb2,34Cu0,2	400	47,7	39,0	48,0	34,0	49,0	32,0
	450			47,0	36,0	42,0	9,0
ZrNb1,74Cr0,5	400	58,2	26,0	59,0	23,0	59,0	22,0
	450			58,0	22,0	38,0	14,0
ZrNb2,56Sn0,3V0,1	400	50,2	40,0	53,0	28,0	55,0	29,0
	450			54,0	27,0	40,0	8,0
ZrNb2,04Sb0,2	400	49,5	34,0	49,0	32,0	49,0	33,0
	450			48,0	30,0	46,0	10,0
ZrNb2,04Sn0,3Sb0,1	400	49,5	35,0	49,0	33,0	49,0	32,0
	450			52,0	26,0	44,0	11,0

Tabelle 16 Ergebnisse des Legierungsvergleiches bei den 51 Legierungen der Vorversuchsreihen.

Die Legierungen wurden getrennt nach jeder Eigenschaft durchnummeriert. Die der Rangfolge entsprechende Bewertung beginnt beim besten Eigenschaftswert mit 1. Der jeweils schlechteste Eigenschaftswert erhält die höchste Platznummer.

Legierungszusammensetzung (Gew.-%)			Korrosion in H ₂ O-Dampf von 400°C				Korrosion in H ₂ O-Dampf von 450°C			
Niob-Gehalt	Zinn-Gehalt	Gehalt eines weiteren Legierungselementes	Gewichtszunahme nach 168 Std.	Gewichtszunahme nach 1008 Std.	prozentuale Wasseraufnahme nach 1008 Std.	Einfluß der Glüh-temperatur auf die Gewichtszunahme	Gewichtszunahme nach 168 Std.	Gewichtszunahme nach 1008 Std.	prozentuale Wasseraufnahme nach 1008 Std.	Einfluß der Glüh-temperatur auf die Gewichtszunahme
3,0	1,0	-	35	26	II	groß	38	33	II	groß nicht vorhanden
-	1,5	(Zirca-loy-2)	28	16			51	27	I	
2,68	1,0	Cu 0,1	51	30		groß	13	37		groß
2,34	-	Cu 0,2	29	17	XI		50	2	VIII	
2,34	0,3	Cu 0,2	33	15			37	14		
2,34	0,6	Cu 0,2	9	10	IX		33	16	VII	
2,34	1,0	Cu 0,2	50	36		groß	16	34		groß
1,36	1,0	Cu 0,5	48	50		sehr ger.	11	43		
2,78	-	Fe 0,1	10	13	IV		25	1	IV	
2,78	0,3	Fe 0,1	1	7	VII		35	6	IX	
2,78	0,6	Fe 0,1	18	8			30	8		
2,78	1,0	Fe 0,1	45	45	I	gering	8	11	XIII	
2,56	1,0	Fe 0,2	52	51		sehr ger.	12	13		groß
1,90	-	Fe 0,5	36	42			46	3		
1,90	0,3	Fe 0,5	26	19*			39	4		
1,90	0,6	Fe 0,5	23	31*			47	10		
1,90	1,0	Fe 0,5	46	47	V	gering	9	12	XI	
2,75	-	Cr 0,1	25	9			41	15		
2,75	0,3	Cr 0,1	7	5			34	21		
2,75	0,6	Cr 0,1	31	33			48	31		
2,75	1,0	Cr 0,1	49	43		groß	17	41		groß
2,50	1,0	Cr 0,2	47	34		groß	10	39		groß
1,74	-	Cr 0,5	27	24	VIII		40	9	VI	
1,74	0,3	Cr 0,5	24	21			29	20		
1,74	0,6	Cr 0,5	4	20			36	30		
1,74	1,0	Cr 0,5	32	52		groß	53	-		groß
2,79	-	Ge 0,1	13	23			28	28		
2,79	0,3	Ge 0,1	22	32			43	29		
2,79	0,6	Ge 0,1	19	27			44	32		
2,79	1,0	Ge 0,1	43	39		groß	21	-		groß
2,75	1,0	Ge 0,2	44	37		groß	4	42		groß
1,93	-	Ge 0,5	12	38			24	25		
1,93	0,3	Ge 0,5	21	35			22	24		
1,93	0,6	Ge 0,5	11	25			6	17*		
1,93	1,0	Ge 0,5	37	41			5	-		groß
2,56	-	V 0,1	8	4			32	19		
2,56	0,3	V 0,1	3	6	VI		23	18*	X	
2,56	0,6	V 0,1	20	29			31	26		
2,56	1,0	V 0,1	30	44		groß	15	-		groß
2,11	1,0	V 0,2	40	48		groß	7	-		groß
0,77	1,0	V 0,5	53	-		sehr ger.	52	-		gering
2,52	-	Sb 0,1	17	11			42	5		
2,52	0,3	Sb 0,1	5	3			27	22		
2,52	0,6	Sb 0,1	16	14			49	38		
2,52	1,0	Sb 0,1	38	18		gering	1	35		gering
2,04	-	Sb 0,2	15	1			18	7	V	
2,04	0,3	Sb 0,2	2	2	III		26	23	III	
2,04	0,6	Sb 0,2	6	12	X		45	36		
2,04	1,0	Sb 0,2	34	22		sehr ger.	3	40		sehr ger.
0,61	1,0	Sb 0,5	14	28		" "	2	-		" "
2,61	1,0	Te 0,1	39	40			19	-		groß
2,22	1,0	Te 0,2	41	49		gering	20	-		groß
1,04	1,0	Te 0,5	42	46		sehr ger.	14	-		gering
Numerierung:			1-53	1-52	I-XI		1-53	1-43	I-XII	

Alle Gewichtszunahmen nach der 580°C-Glühung; die Beurteilung des Einflusses der Glüh-temperatur bezieht sich nur auf den Temperaturbereich 580°C - 610°C und auf eine Korrosionsdauer von 168 Stunden.

* Wert unsicher, weil bereits Teile des Oxidfilmes abgeplatzt waren.

Wörterklärung: ger. = gering

Tabelle 17 Ergebnisse des Legierungsvergleiches bei den 11 ausgewählten Legierungen sowie Zircaloy-2 bzw. Zircaloy-4.

Die Legierungen wurden getrennt nach jeder Eigenschaft durchnummeriert. Die der Rangfolge entsprechende Bewertung beginnt beim besten Eigenschaftswert mit 1. Der jeweils schlechteste Eigenschaftswert erhält die höchste Platznummer.

Legierungsgehalt (Gew.%)			Korrosionseigenschaften						Mechanische Eigenschaften							
Niob-Gehalt	Zinn-Gehalt	Gehalt eines weiteren Legierungselementes	Wasserdampf 400°C			Wasserdampf 450°C			KurzzerreiBversuch bei 450°C				Zeitstandverhalten bei 450°C		Dehnungswerte nach 2000 Std. Korrosion	
			Gewichtszunahmen über 2000 Std.	prozentuale Wasserstoffaufnahme	zusammenfassende Beurteilung	Gewichtszunahmen über 2000 Std.	prozentuale Wasserstoffaufnahme	zusammenfassende Beurteilung	Zugfestigkeit σ_B	Streckgrenze $\sigma_{0,2}$	Dehnung ϵ_5	Bruch ψ	Zeitdehnungsgrenze $\epsilon_{0,2/2000}$	Kriechgeschwindigkeit nach 2000 Std.	Wasserdampf 400°C	Wasserdampf 450°C
3,0	1,0	-	12 (10)	8 (2)	9	11 (12)	3 (2)	7	1	1	9	4	8	6	11	11
-	1,5	(Zircaloy)	1 (7)	3 (-)	-	- (11)	- (1)	-	-	-	-	-	1	12*)	1	-
2,34	-	Cu 0,2	6 (8)	11 (11)	10	2 (2)	5 (3)	3	10	9	1	1	8	11	3	6
2,34	0,6	Cu 0,2	10 (5)	12 (9)	10	8 (8)	10 (7)	7	9	8	4	2	5	7	5	7
2,78	-	Fe 0,1	3 (6)	2 (4)	2	1 (1)	2 (4)	1	3	7	4	6	11	9	7	1
2,78	0,3	Fe 0,1	7 (4)	6 (7)	5	3 (3)	6 (9)	5	6	6	2	2	8	10	8	9
2,78	1,0	Fe 0,1	9 (11)	10 (1)	8	6 (6)	9 (12)	7	3	5	2	4	4	1	10	10
1,90	1,0	Fe 0,5	4 (12)	7 (5)	5	7 (7)	11 (11)	11	7	11	7	11	2	4	8	4
1,74	-	Cr 0,5	2 (9)	1 (8)	3	4 (5)	3 (6)	4	11	10	6	10	12	8	12	2
2,56	0,3	V 0,1	11 (3)	9 (6)	7	9 (9)	7 (10)	10	2	2	8	7	5	2	5	7
2,04	-	Sb 0,2	5 (1)	4 (3)	1	5 (4)	1 (5)	2	7	4	10	9	7	5	2	4
2,04	0,3	Sb 0,2	8 (2)	5 (10)	4	10 (10)	4 (3)	6	3	3	11	8	2	3	3	3

*) Zircaloy-4 zeigte nach älteren Versuchen bei höheren Beanspruchungen einen sehr geringen Kriechwiderstand.
Werte in Klammern stammen aus den beiden Vorversuchsreihen.

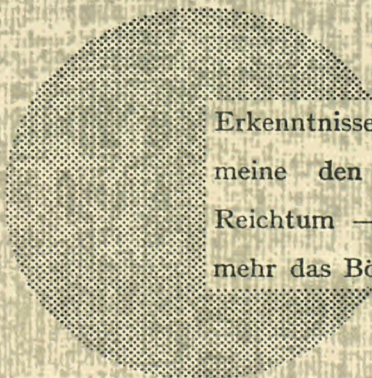
AN UNSERE LESER

Alle Euratom-Berichte werden nach Erscheinen in der von der Zentralstelle für Information und Dokumentation (CID) herausgegebenen Monatszeitschrift **EURATOM INFORMATION** angezeigt. Abonnements (1 Jahr : DM 60) und Probehefte sind erhältlich bei :

Handelsblatt GmbH
"Euratom Information"
Postfach 1102
D-4 Düsseldorf (Deutschland)

oder

Office central de vente des publications
des Communautés européennes
2, Place de Metz
Luxembourg



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

VERTRIEBSSTELLEN

Alle Euratom-Berichte sind bei folgenden Stellen zu den auf der ersten Rückseite des Umschlags angegebenen Preisen erhältlich (bei schriftlicher Bestellung bitte die EUR-Nummer und den Titel, die beide auf der ersten Umschlagsseite jedes Bericht stehen, deutlich angeben).

OFFICE CENTRAL DE VENTE DES PUBLICATIONS DES COMMUNAUTES EUROPEENNES

2, place de Metz, Luxembourg (Compte chèque postal N° 191-90)

BELGIQUE — BELGIË

MONITEUR BELGE
40-42, rue de Louvain - Bruxelles
BELGISCH STAATSBLAD
Leuvenseweg 40-42, - Brussel

LUXEMBOURG

OFFICE CENTRAL DE VENTE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTES EUROPEENNES
9, rue Goethe - Luxembourg

DEUTSCHLAND

BUNDESANZEIGER
Postfach - Köln 1

NEDERLAND

STAATSDRUKKERIJ
Christoffel Plantijnstraat - Den Haag

FRANCE

SERVICE DE VENTE EN FRANCE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTES EUROPEENNES
26, rue Desaix - Paris 15^e

ITALIA

LIBRERIA DELLO STATO
Piazza G. Verdi, 10 - Roma

UNITED KINGDOM

H. M. STATIONERY OFFICE
P. O. Box 569 - London S.E.1

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