

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

April 1967

KFK 581

Institut für Material- und Festkörperforschung

Untersuchungen über das Zeitstand- und Kriechverhalten
binärer und ternärer Vanadin-Legierungen

H. Böhm, M. Schirra



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DAS ZEITSTAND- UND KRIECHVERHALTEN BINÄRER UND TERNÄRER VANADIN-LEGIERUNGEN*

H. BÖHM UND M. SCHIRRA

Institut für Material- und Festkörperforschung des Kernforschungszentrums, Karlsruhe (Deutschland)

(Eingegangen am 14. September 1966)

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde das Zeitstand- und Kriechverhalten binärer V-Ti- und ternärer V-Ti-Nb- und V-Ti-Mo-Legierungen bei 650°–800°C untersucht.

Sowohl in den binären als auch in den ternären Legierungen liegt ein starker Einfluss des Titan-Gehaltes auf die Kriech- und Zeitstandeigenschaften der Vanadin-Legierungen vor. Während die Kurzzeitwarmfestigkeit mit zunehmendem Titan-Gehalt ansteigt, wird die Zeitstandfestigkeit bei Titan-Gehalten über 5% mit steigendem Titan-Gehalt erniedrigt.

Die Aktivierungsenergie des Kriechvorganges zwischen 650° und 750°C entspricht bei Reinvanadin der der Selbstdiffusion; mit wachsendem Titan-Gehalt fällt sie zunächst ab und steigt auf über 100 kcal/gMol bei 20% Titan. Der Spannungsexponent n für den Kriechvorgang bei 650°C steigt mit dem Titan-Gehalt zunächst an und fällt oberhalb 5% Titan wieder ab. Der Niob-Gehalt von 20% beeinflusst weder die Aktivierungsenergie noch den Spannungsexponenten in merklichem Ausmass.

Alle Legierungen zeigen im untersuchten Temperaturbereich einen transkristallinen Bruch.

SUMMARY

The creep and stress-rupture behaviour of binary V-Ti and ternary V-Ti-Nb alloys were studied in the temperature range 650°–800°C.

A strong influence of the titanium content on the creep and stress-rupture properties was found in the binary alloys as well as in the ternary alloys. At titanium concentrations above 5% the stress-rupture strength is lowered with increasing titanium content, whereas the ultimate tensile strength at the same temperature shows an increase with increasing titanium content.

The activation energy for creep of pure vanadium in the temperature range 650°–800°C corresponds to the activation energy of diffusion; with increasing titanium content of the alloy the activation energy for creep at first decreases and then in-

* Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft und der Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe, auf dem Gebiet der schnellen Brutreaktoren durchgeführt.

creases to more than 100 kcal/gMol at a titanium concentration of 20%. The stress exponent for creep at 650°C has a maximum at about 5% titanium.

No influence of the niobium content on the activation energy and the stress exponent could be found.

All alloys show a transgranular fracture.

EINLEITUNG

Die Vanadin-Legierungen haben in den letzten Jahren, insbesondere im Hinblick auf ihre Anwendung in der Reaktortechnik, besonderes Interesse gefunden. Ihre günstigen neutronenphysikalischen Eigenschaften, in Verbindung mit sehr guter Warmfestigkeit, lassen sie zu einem interessanten Hüllwerkstoff für Brennelemente werden; wobei ihre Anwendungsmöglichkeiten allerdings durch die hohe Oxydationsanfälligkeit eingeschränkt werden.

Trotz des starken Interesses, das diesen Legierungen entgegengebracht wird, existieren in der Literatur nur relativ wenige Arbeiten über das Zeitstand- und Kriechverhalten von Vanadin-Legierungen. Die ersten Untersuchungen wurden von ROSTOKER und Mitarbeitern^{1,2} durchgeführt und betreffen das Zeitstandverhalten von Vanadin-Legierungen bei 500°–700°C mit Titan-Gehalten zwischen 40 und 60% und Zusätzen von Aluminium, Chrom und Kohlenstoff. Über die Zeitstandeigenschaften binärer V–Ti-Legierungen mit Titan-Gehalten bis 20% berichten SMITH UND VAN THYNE^{3,4}. Die 100-Stunden Zeitstandfestigkeit bei 650°C ist danach zwischen 5% und 20% Titan vom Titan-Gehalt weitgehend unabhängig und beträgt ≈ 35 kp/mm². VAN THYNE untersuchte in der Arbeit auch den Einfluss geringer ternärer Zusätze wie Tantal, Niob und Silizium auf das Zeitstandverhalten von Vanadin–Titan-Legierungen. Neben der Zeitstandfestigkeit werden für einige Legierungen auch Werte der minimalen Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Spannung mitgeteilt.

Für eine ganze Reihe von Vanadin-Legierungen auf der Basis V–5Ti–20Nb sowie V–1Ti–60Nb geben RAJALA UND VAN THYNE^{5–7} Zeitstandwerte für 1100°C und 650°C an. Insbesondere wurde auch der Einfluss geringer Mengen Kohlenstoff, Stickstoff und Bor auf das Zeitstandverhalten bestimmt, wonach bei V–5Ti–20Nb Kohlenstoffgehalte um 0.05% eine deutliche Erhöhung der Zeitstandfestigkeit zur Folge haben.

In den aufgeführten Arbeiten sind die Zeitstandfestigkeiten meist nur für relativ kurze Standzeiten ermittelt worden, so dass Werte für Standzeiten über 1000 Std. weitgehend fehlen. Neben der Aufgabe, das Zeitstandverhalten einiger Vanadin-Legierungen auch für längere Standzeiten zu bestimmen, sollte in der vorliegenden Arbeit insbesondere eine systematische Untersuchung des Zeitstand- und Kriechverhaltens durchgeführt werden, um genaue Aussagen über den Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die Zeitstandfestigkeit sowie auf die Temperatur- und Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit machen zu können.

VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Die Versuche wurden an den folgenden binären und ternären Vanadin-Legierungen durchgeführt (Angabe in Gew. %):

V-5Ti	V-5Ti-20Nb	V-5Ti-5Mo
V-20Ti	V-10Ti-20Nb	
	V-20Ti-20Nb	

Bei den Legierungen handelt es sich um homogene Mischkristalle, wenn man von der Ausscheidung der insbesondere durch die Sauerstoffverunreinigungen herührenden Oxydphasen absieht. Der Gehalt an interstitiellen Verunreinigungen lag für alle Legierungen bei ≈ 1000 p.p.m. Sauerstoff, ≈ 600 p.p.m. Kohlenstoff und ≈ 400 p.p.m. Stickstoff. Die Legierungen wurden bei der Metallgesellschaft AG, Frankfurt/Main, aus den reinen Komponenten im Lichtbogenofen erschmolzen und zu Stäben von ca. 8,5 mm diam. rundgehämmert, die anschliessend 1 Std. bei 900°C im Vakuum geglüht wurden.

Für die Zeitstanduntersuchungen wurden Gewindekopfproben mit einer Messlänge von 25 mm bei einem Probendurchmesser von 5 mm gewählt. Die Untersuchungen erfolgten in Vakuum-Zeitstandprüfständen (Bauart Mohr & Federhaff*) bei einem Vakuum von $\approx 1 \times 10^{-5}$ mm Hg. Die Dehnung der Proben wurde während des Versuches kontinuierlich mit Messuhren gemessen. Die Versuchstemperatur, die bei den meisten Versuchen 650°C betrug, wurde über die gesamte Probenlänge während der ganzen Versuchsdauer auf $\pm 2^\circ\text{C}$ konstant gehalten.

VERSUCHSERGEBNISSE

Zeitstandverhalten

Von allen aufgeführten Legierungen wurde das Zeitstandschaubild für eine Temperatur von 650°C bestimmt. Aus Abb. 1, in dem die Ergebnisse dieser Untersuchungen wiedergegeben sind, kann man entnehmen, dass die Legierungen V-5Ti-20Nb und V-10Ti-20Nb die höchsten Werte der Zeitstandfestigkeit aufweisen. Sie liegen in der gleichen Höhe, wie die der mischkristallgehärteten hochwarmfesten Nickel-Legierungen. Auffallend ist, dass die Legierungen mit 20% Titan einen wesentlich stärkeren Abfall der Festigkeit mit der Zeit zeigen, als die der titanärmeren Legierungen. Dieser Befund deutet sich auch schon in den von VAN THYNE⁴ mitgeteilten Ergebnissen an binären V-Ti-Legierungen an. Da die Kurzzeitwarmfestigkeit mit dem Titan-Gehalt ansteigt, führt dies dazu, dass sich die Zeitstandkurven der Legierungen V-5Ti und V-20Ti bei ≈ 200 Std., die der Legierungen V-5Ti-20Nb und V-20Ti-20Nb bei 5-10 Std. schneiden. Man kann somit bei den hier untersuchten homogenen Vanadin-Titan-Legierungen aus der Kurzzeitwarmfestigkeit nicht einmal auf die relativen Werte der Zeitstandfestigkeit der verschiedenen Legierungen schliessen. Anschaulich wird dies in Abb. 2, in dem die Zugfestigkeit der binären Vanadin-Titan- und ternären V-20Nb-Ti-Legierungen bei 650°C und die 1000-Std.-Zeitstandfestigkeit bei der gleichen Temperatur in Abhängigkeit vom Titan-Gehalt aufgetragen sind.

Wie aus Abb. 1 zu entnehmen ist, wurde die Zeitstandfestigkeit bis etwa 4000 Std. ermittelt. Da für einen Einsatz im Reaktorbau das Verhalten nach mehr als 10000 Std. interessiert, wurden Zeitstandversuche bei Temperaturen bis 800°C durchgeführt, um die Möglichkeiten einer Extrapolation der Zeitstandfestigkeit bei 650°C zu prüfen. Für viele Werkstoffe hat sich die Extrapolation nach LARSON UND

* Fa. Mohr & Federhaff, Druckschrift St 1/2-B5 V Nr. 946, Mannheim, S. 1-10.

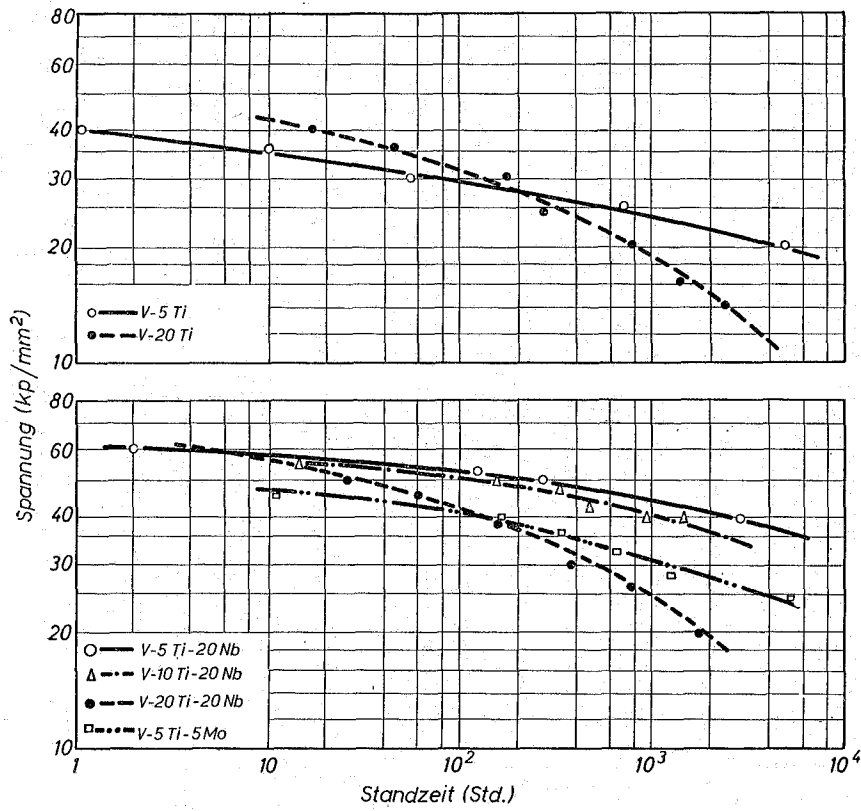


Abb. 1. Zeitstandschaubild für verschiedene binäre und ternäre Vanadin-Legierungen bei 650°C Vakuum $\sim 1 \times 10^{-5}$ Torr.

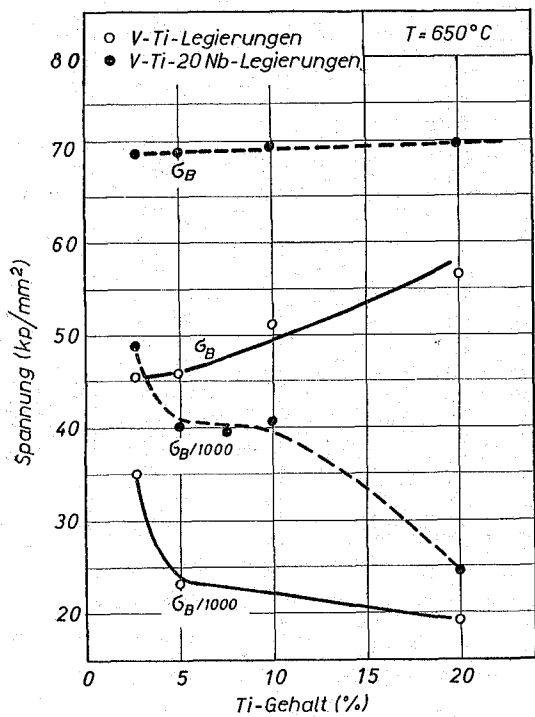


Abb. 2. Einfluss des Ti-Gehaltes auf Zugfestigkeit und 1000-Std.-Zeitstandfestigkeit bei 650°C.

MILLER⁸ als geeignet erwiesen, bei der die Spannung gegen einen Parameter $P = T \cdot (C + \log t_B)$ aufgetragen wird, wobei T die Temperatur, t_B die Standzeit und C eine legierungsabhängige Konstante ist, die in den meisten Fällen jedoch bei 20 liegt. Wie auch bei anderen Extrapolationsverfahren wird davon ausgegangen, dass ein kürzerer Versuch bei höherer Temperatur einem längeren Versuch bei niedrigerer Temperatur entspricht, d.h. Voraussetzung für dieses Verfahren ist, dass die im Werkstoff ablaufenden Vorgänge während des Zeitstandversuchs bei den verschiedenen in Betracht gezogenen Temperaturen grundsätzlich gleich sind. Bei den homogenen Vanadin-Legierungen wird dies für den Bereich von 650°–800°C sicherlich zutreffen. Aus den bei 650°, 700° und 800°C gemessenen Zeitstandfestigkeiten ergibt sich 15 als günstigster Wert für C . In Abb. 3 sind die Zeitstandwerte der sechs Legierungen mit Hilfe des Larson–Miller-Parameters unter Verwendung des ermittelten C -Wertes aufgetragen. Der stärkere Abfall der Zeitstandfestigkeit mit steigendem Larson–Miller-

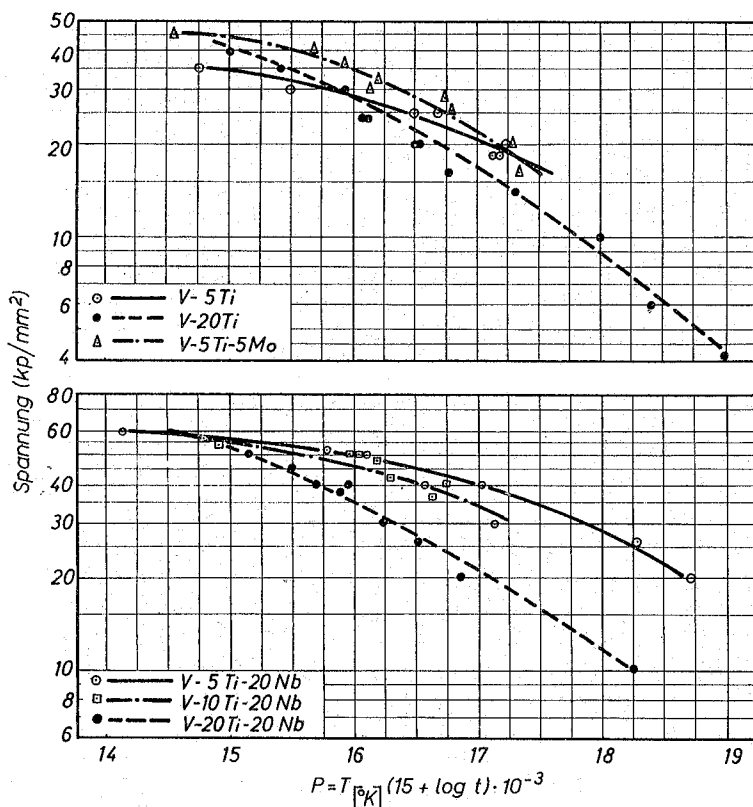


Abb. 3. Zeitstandfestigkeit binärer und ternärer Vanadin-Legierungen in Abhängigkeit vom Larson–Miller-Parameter.

Parameter der Legierungen mit 20% Titan gegenüber den Legierungen mit 5% Titan zeigt, dass erwartungsgemäss nicht nur die Zeitabhängigkeit, sondern auch die Temperaturabhängigkeit der Zeitstandfestigkeit mit steigendem Titan-Gehalt zunimmt. Aus den Larson–Miller-Kurven ergibt sich, dass die Legierung V–20Ti–20Nb bei 650°C und 10000 Std. nur noch etwa die Hälfte der Zeitstandfestigkeit der Legierung V–5Ti–20Nb aufweist.

Kriechverhalten

Neben der Zeitstandfestigkeit sind insbesondere die Kriecheigenschaften für

das Langzeitverhalten eines Werkstoffes massgebend. Für eine Analyse des Kriechverhaltens ist die Kenntnis sowohl der Spannungsabhängigkeit als auch der Temperaturabhängigkeit der sekundären Kriechgeschwindigkeit erforderlich. Da sich die sekundäre Kriechgeschwindigkeit im allgemeinen recht gut durch den Ansatz

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n e^{-Q_k/RT} \quad (I)$$

beschreiben lässt, (A ist eine strukturabhängige Konstante), bedeutet dies eine Ermittlung des Spannungsexponenten n sowie der Aktivierungsenergie Q_k des Kriechens.

Aus den bei verschiedenen Spannungen ermittelten Kriechgeschwindigkeiten bei 650°C ergeben sich die in Abb. 4 in Abhängigkeit vom Titangehalt aufgezeichneten Werte des Spannungsexponenten n . Zur besseren Interpretation der Ergebnisse wurden auch Messungen an Reinvanadin und einer binären Legierung mit 2.8% Titan durchgeführt.

Für die Bestimmung der Aktivierungsenergie wurde die Kriechgeschwindigkeit

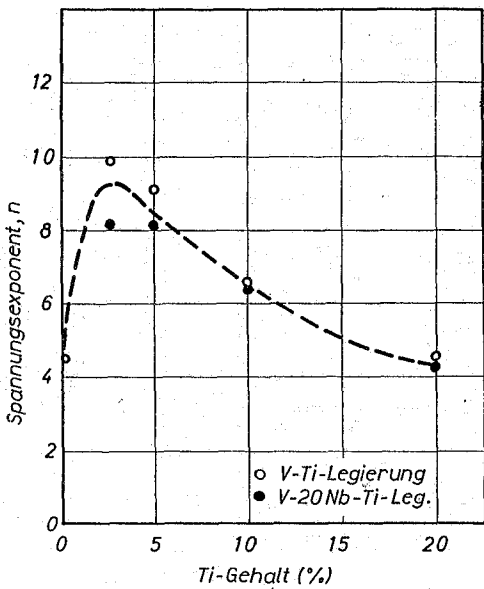


Abb. 4. Abhängigkeit des Spannungsexponenten vom Ti-Gehalt; $T = 650^\circ\text{C}$.

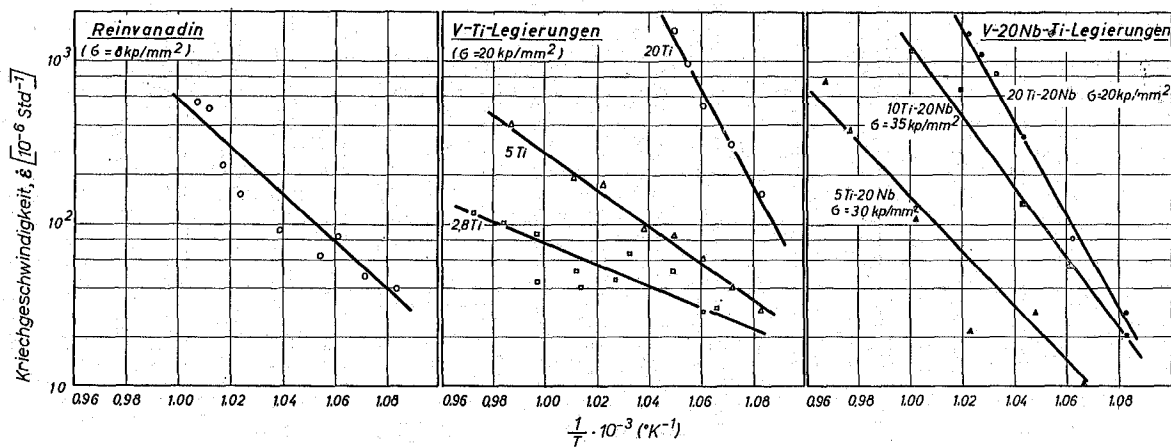


Abb. 5. Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur (Vakuum 1×10^{-5} Torr).

unter konstanter Spannung bei verschiedenen Temperaturen zwischen 650° und 750°C gemessen. In Abb. 5 ist die Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ von Reinvanadin sowie den binären Vanadin-Titan- und den ternären V-Ti-Nb-Legierungen gegen $1/T$ aufgetragen. Auf Grund der unterschiedlichen Festigkeit der Legierungen konnten nicht alle Versuche bei gleicher Spannung durchgeführt werden. Wie an mehreren Vanadin-Legierungen nachgewiesen werden konnte, hat die Spannung jedoch ebenso wie der Verformungszustand keinen merklichen Einfluss auf die Aktivierungsenergie.

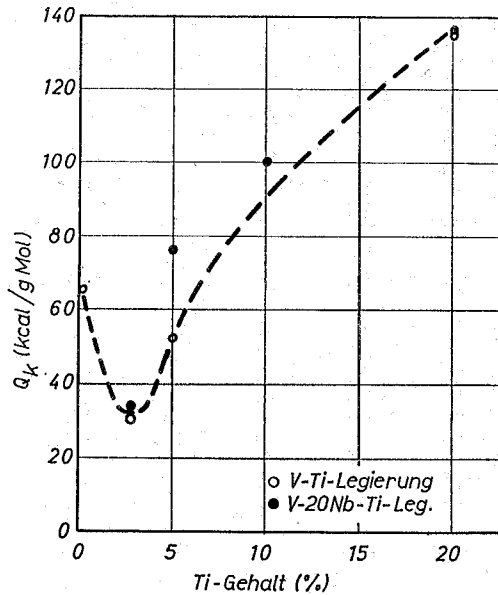


Abb. 6. Abhängigkeit der Aktivierungsenergie des Kriechens vom Ti-Gehalt.

In Abb. 6 sind die aus Abb. 5 ermittelten Werte der Aktivierungsenergie des Kriechens für den Temperaturbereich von 650° – 750°C in Abhängigkeit vom Titan-Gehalt der Legierung aufgetragen. Der stark ausgeprägte Einfluss des Titan-Gehaltes tritt sowohl in den binären als auch in den ternären Legierungen deutlich zutage. Der Niob-Gehalt macht sich demgegenüber weder bei der Aktivierungsenergie noch beim Spannungsexponenten n stark bemerkbar.

Bruchdehnung im Zeitstandversuch

Neben der Zeitstandfestigkeit und der Kriechgeschwindigkeit ist die Bruchdehnung eine weitere wichtige Grösse zur Beurteilung des Langzeitverhaltens. In allen Fällen lag die Bruchdehnung über 10%, d.h. die Legierungen besitzen eine gute Duktilität. Trotz der grossen Streuungen, die man bei der Bestimmung der Bruchdehnung beobachtet, lassen die Ergebnisse eine deutliche Systematik erkennen. Während die Bruchdehnung bei V-5Ti, dies gilt auch für ternäre Legierungen mit gleichem Titan-Gehalt, von der Standzeit weitgehend unabhängig ist, zeigt sich bei V-20Ti und den entsprechenden ternären Legierungen eine deutliche Zunahme der Bruchdehnung mit der Standzeit. Der mit steigendem Titan-Gehalt stärker werdenden Abnahme der Zeitstandfestigkeit mit der Zeit geht damit eine Zunahme der Bruchdehnung parallel.

Metallographische Untersuchung

Zur Vervollständigung der Zeitstand- und Kriechuntersuchungen wurden

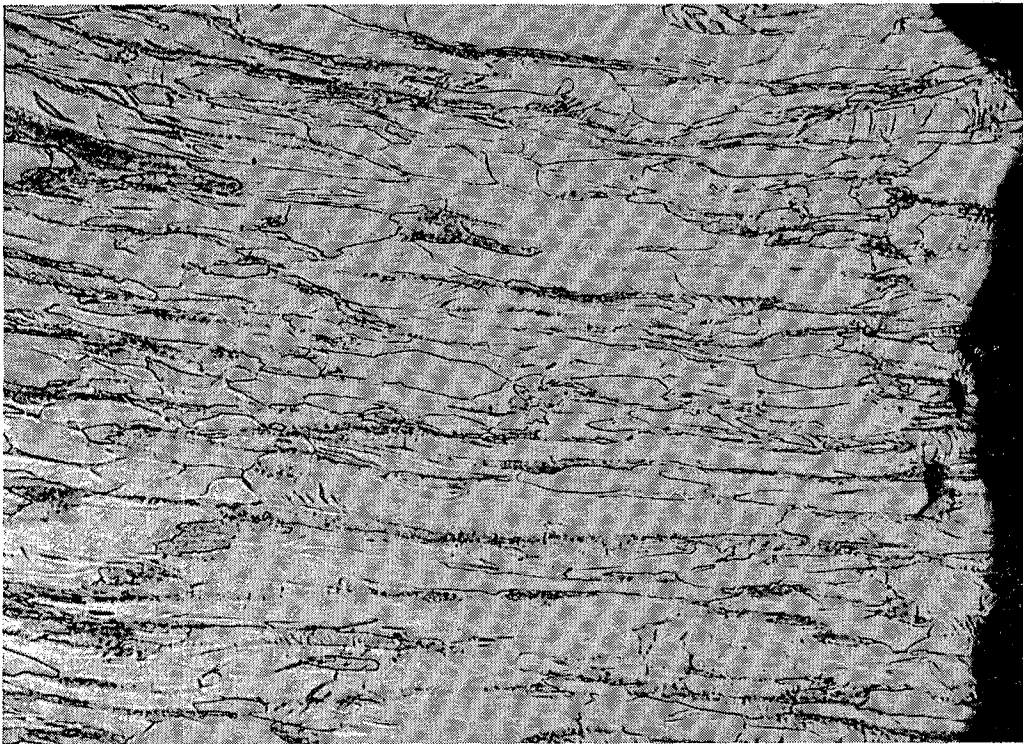


Abb. 7. Gefüge einer Zeitstandprobe im Bereich der Bruchzone; V-10Ti-20Nb-Legierung, $T = 650^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 50 \text{ kp/mm}^2$, Vakuum $\sim 1 \times 10^{-5}$ Torr. ($\times 100$)



Abb. 8. Gefüge einer Zeitstandprobe im Bereich der Bruchzone; V-20Ti-Legierung, $T = 800^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 10 \text{ kp/mm}^2$, Vakuum $\sim 1 \times 10^{-5}$ Torr. ($\times 400$)

metallographische Untersuchungen an den Zeitstandproben durchgeführt, einmal um Änderungen im Gefüge während des Kriechvorganges festzustellen, zum anderen um Aussagen über das Bruchverhalten der Legierungen machen zu können.

Bei Versuchstemperaturen von 650° und 700°C beobachtet man bei allen Legierungen nach dem Zeitstandversuch in Zugrichtung langgestreckte Körner (Abb. 7), die auf Verformungsvorgänge unterhalb der Rekristallisationstemperatur hinweisen. Bei einer Versuchstemperatur von 800°C laufen bei Legierungen mit hohem Titan-Gehalt dagegen bereits in starkem Masse Rekristallisationsvorgänge ab, die, wie Abb. 8 zeigt, zu einer im Vergleich zur Ausgangskorngröße von $\approx 100 \mu$ extrem kleinen Korngröße (von $\approx 3 \mu$) führen. Die Rekristallisation in diesen Legierungen bewirkt einen sehr starken Anstieg der Bruchdehnung, die Werte über 150% erreicht. Mit abnehmendem Titan-Gehalt ist die Rekristallisation während des Kriechvorganges bei 800°C weniger ausgeprägt und lässt sich bei 5% Titan nur noch an Hand einiger Rekristallisationskeime (Abb. 9) nachweisen. Es ist zu vermuten, dass die bei diesen Titan-Gehalten und Temperaturen zahlreich auftretenden sägezahnartigen Korngrenzen (Abb. 9) ebenfalls auf beginnende Rekristallisation zurückzuführen sind. Die früher einsetzende Rekristallisation bei höheren Titan-Gehalten bestätigt das bereits aus den Kriechuntersuchungen resultierende Ergebnis, dass bei höheren Titan-Gehalten die Platzwechselforgänge leichter ablaufen. Untersuchungen über die Ausheilung von Strahlenschäden an den genannten Legierungen lassen in gleicher Weise den Einfluss des Titans auf die Diffusionsvorgänge erkennen⁹.

Hinsichtlich des Bruchverhaltens zeigen alle Legierungen im untersuchten Temperaturbereich von 650°–800°C einen eindeutigen transkristallinen Bruch (Abb. 7). Selbst bei Temperaturen von 950°C weisen die Proben im Zugversuch noch einen

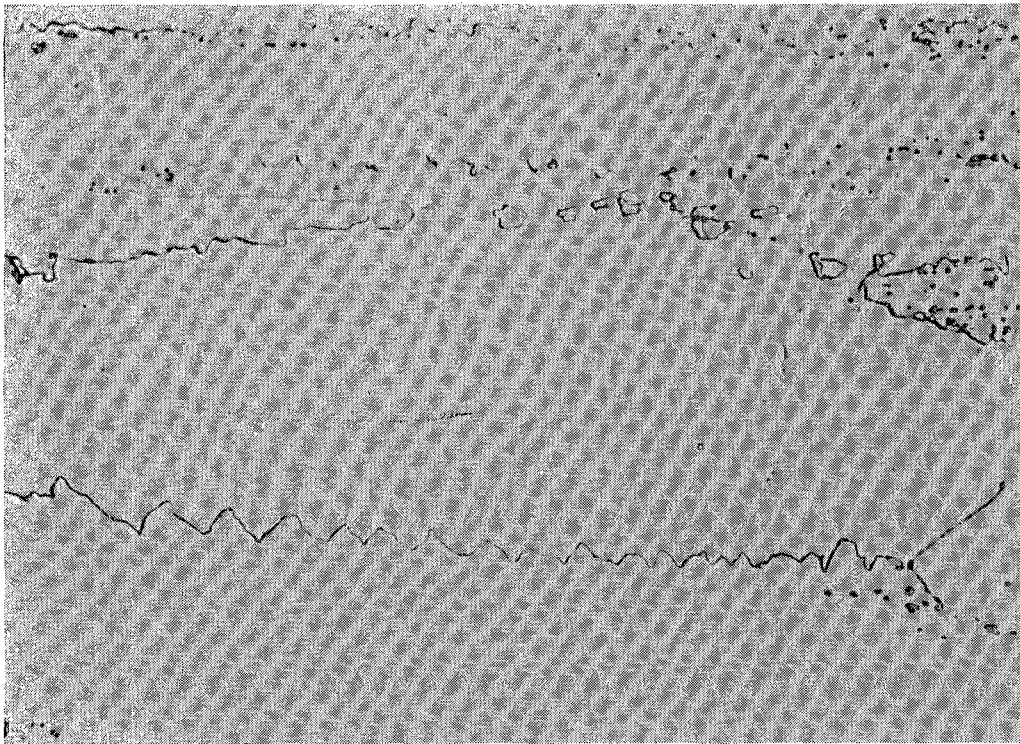


Abb. 9. Gefüge einer Zeitstandprobe; V-5Ti-20Nb-Legierung, $T = 800^\circ\text{C}$, $\sigma = 26 \text{ kp/mm}^2$, Vakuum $\sim 1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$. ($\times 1000$)

transkristallinen Bruch auf, d.h. der z.B. bei austenitischen Stählen und Nickel-Legierungen auftretende Übergang vom trans- zum interkristallinen Bruch mit steigender Temperatur liegt bei den kubisch-raumzentrierten Vanadin-Legierungen zumindest bis 950°C nicht vor, ein Ergebnis, das hinsichtlich der Hochtemperaturversprödung dieser Legierungen durch Neutronenbestrahlung von grosser Bedeutung ist.

Härtemessungen

Auf Grund der sehr starken Affinität des Vanadins zu Stickstoff und Sauerstoff erschien es zweckmässig, die während des Versuches eingetretene Sauerstoff- bzw. Stickstoffaufnahme der Zeitstandproben durch Kleinlasthärtemessungen nach dem Versuch absuschätzen, da selbst bei der sehr geringen Leckrate der Zeitstandbatterien mit einer geringen O₂- bzw. N₂-Aufnahme insbesondere bei Langzeitversuchen gerechnet werden muss. Während bei kurzen Standzeiten keine Zunahme der Härte im Bereich der Oberfläche festgestellt werden konnte, beobachtet man bei langen Standzeiten eine bis etwa 0,1 mm dicke Schicht, in der die Härte deutlich erhöht ist und an der Oberfläche Werte von > 800 kg/mm² erreicht. Ohne Zweifel handelt es sich hierbei um eine mit Sauerstoff und Stickstoff stark angereicherte Schicht.

Für die Beurteilung und Interpretation der Zeitstandwerte sind derartige Diffusionsschichten aus zwei Gründen zu berücksichtigen:

- (1) Erniedrigung des tragenden Querschnittes und
- (2) mögliche Begünstigung der Rissbildung durch die harte und spröde Schicht.

Eine Verfälschung der Zeitstandwerte durch Verminderung des tragenden Querschnittes bei Bildung von Diffusionsschichten kann im vorliegenden Fall

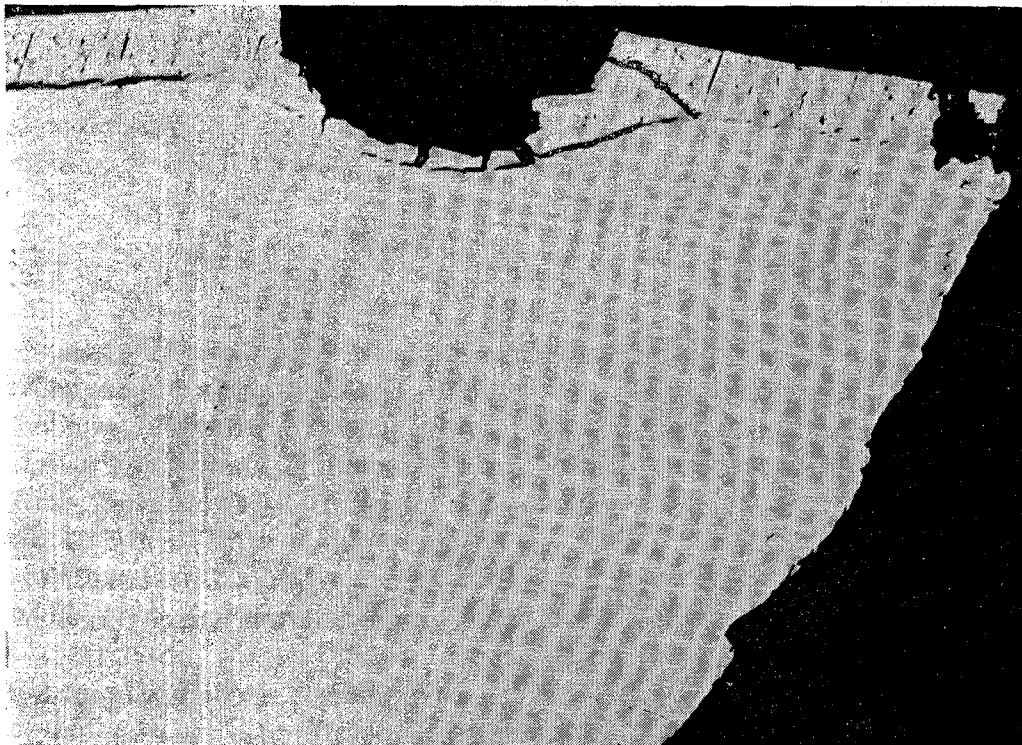


Abb. 10. Oxydationsschicht einer Zeitstandprobe (133 Std. bei 700°C); V-5Ti-Legierung. ($\times 30$)

praktisch ausgeschlossen werden, da die Schichtbildung erst während des Versuchs erfolgt und die volle Verminderung des tragenden Querschnittes von maximal 10% erst am Schluss zum Tragen kommt. Die effektive Querschnittsreduktion wird also erheblich unterhalb 10% liegen und kommt damit in den Streubereich der Zeitstandwerte. Da die Schicht darüberhinaus eine gewisse Festigkeit aufweist, wird der Einfluss noch geringer sein. So konnte selbst in Fällen relativ dicker Schichten keine Abweichung der Werte von der normalen Zeitstandkurve beobachtet werden. Dieses Ergebnis zeigt zugleich, dass die spröden Randschichten auch nicht über eine Begünstigung der Rissbildung zu einem vorzeitigen Bruch führen. Bestätigt wird dies durch Abb. 10, aus dem man an einer Probe mit dicker Schicht ersieht, dass die Risse in der Randschicht nur bis an die Grenzschicht reichen und sich nicht im Grundmaterial fortsetzen.

DISKUSSION DER VERSUCHSERGEBNISSE

Die Ergebnisse der Zeitstanduntersuchungen bestätigen die sehr guten Festigkeitseigenschaften der Vanadin-Legierungen bei höheren Temperaturen. Soweit Zeitstandwerte der in dieser Arbeit untersuchten Legierungen in der Literatur vorliegen, dies trifft insbesondere auf V-5Ti und V-20Ti zu⁴, stimmen sie mit den eigenen Messungen gut überein.

Auffallend ist der starke Einfluss des Titan-Gehaltes auf das Zeitstandverhalten, der, wie in Abb. 2 gezeigt wurde, nicht dem Einfluss auf die Kurzzeitwarmfestigkeit entspricht. Während bei Titan-Gehalten oberhalb 5% die für die Kurzzeitfestigkeit massgebenden Gleitvorgänge mit steigendem Titan-Gehalt erschwert werden, begünstigen hohe Titan-Gehalte die für das Langzeitverhalten entscheidenden Platzwechselforgänge. In ternären V-Ti-20Nb-Legierungen ist ein Einfluss des Titans zwischen 5 und 20% auf die Kurzzeitfestigkeit kaum noch vorhanden, die Verschlechterung der Zeitstandfestigkeit bei hohen Titan-Gehalten ist jedoch in gleicher Weise wie in binären Legierungen ausgeprägt.

Besonders stark ist auch der Einfluss des Titans auf die Aktivierungsenergie des Kriechens. Für diffusionsgesteuerte Kriechvorgänge lässt sich die sekundäre Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ am besten durch den Ansatz

$$\dot{\epsilon} = A' \left(\frac{\sigma}{E} \right)^n e^{-Q_D/RT} \quad (2)$$

beschreiben, wobei A' eine legierungsabhängige Konstante, E der Elastizitätsmodul und Q_D die Aktivierungsenergie der Diffusion sind^{10,11}. Die Temperaturabhängigkeit von $\dot{\epsilon}$ wird damit nicht allein durch die Aktivierungsenergie Q_D bestimmt, sondern auch durch die Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls. Daraus ergibt sich, dass die Aktivierungsenergie Q_k des Kriechens, wie sie nach Gl (1) ermittelt wird, stets grösser als Q_D sein muss und zwar ist die Differenz durch $n(RT^2/E)dE/dT$ gegeben. Im hier zur Diskussion stehenden Temperaturbereich ($\approx 0.5 T_s$) ist die Differenz jedoch sehr klein, so dass im Falle eines diffusionsgesteuerten Kriechvorganges $Q_k \approx Q_D$ sein sollte.

Die für Reinvanadin ermittelte Aktivierungsenergie des Kriechens stimmt mit der Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion^{12,13} für Temperaturen $< 1400^\circ\text{C}$ tatsächlich gut überein, so dass ein diffusionsgesteuerter Kriechvorgang angenommen werden

kann. Über die Diffusion in Vanadin-Titan-Legierungen liegt nur eine Arbeit von MURDOCK¹⁴ vor, der die Diffusion von Titan in einer V-20Ti-Legierung untersuchte. Aus den dort angegebenen Werten errechnet sich eine Aktivierungsenergie für diesen Vorgang von ≈ 64 kcal/gMol, die damit ganz erheblich unter den für den Kriechvorgang in diesen Legierungen ermittelten Werten liegt. Im Falle eines diffusionsgesteuerten Kriechprozesses in einer binären V-Ti-Legierung ist selbstverständlich neben der Diffusion des Titans auch die des Vanadins in dieser Legierung zu berücksichtigen. Da hierüber keine Werte vorliegen, ist auch ein genauer Vergleich der Werte für Diffusion und Kriechen nicht möglich. Obwohl man auf Grund der Ausheilversuche an bestrahlten Proben⁹ und der während des Kriechvorganges bei 800°C ablaufenden Rekristallisation der Legierung V-20Ti mit einer merklichen Diffusion auch im Bereich von 650°–750°C rechnen kann, lassen die Werte der Aktivierungsenergie des Kriechens es fraglich erscheinen, ob der Kriechvorgang ausschliesslich diffusionsgesteuert ist.

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass Titan mit seiner ausgeprägten Affinität zu den interstitiellen Verunreinigungen Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff die Aktivierungsenergie des Kriechens stark beeinflusst, während Niob und Molybdän dies nicht tun. Bei einem diffusionsbeeinflussten Kriechvorgang wäre dies erklärlich, wenn die Diffusion der Metalle mit ungewöhnlichem Diffusionsverhalten, zu denen auch Vanadin gehört, durch interstitielle Verunreinigungen mitbestimmt wird¹⁵. In einem solchen Fall ist ein Zusammenhang zwischen den auf den scavenger-Effekt zurückgeführten Extremwerten der Festigkeit bei 3–5% Titan und den Extremwerten der Aktivierungsenergie im gleichen Konzentrationsbereich nicht unwahrscheinlich. Die geringe Aktivierungsenergie bei den genannten Titan-Gehalten ist auch erklärlich, wenn der Kriechvorgang in dem untersuchten Temperaturbereich von 650°–750°C nicht ausschliesslich diffusionsgesteuert ist. Für diese Vermutung sprechen Ausheilversuche an bestrahlten Vanadin-Legierungen, aus denen sich eine gegenüber hochtitanhaltigen Legierungen deutlich verringerte Diffusionsgeschwindigkeit bei 3–5% Titan ergibt⁹.

Die ternären Zusätze von Niob und Molybdän haben, wie bereits erwähnt, keinen starken Einfluss auf die Aktivierungsenergie des Kriechens, sie bewirken jedoch eine deutliche Verminderung der Kriechgeschwindigkeit.

Die Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ wird durch den Spannungsexponenten n bestimmt, der sich aus einem Versetzungsmodell für das stationäre Kriechen zu etwa 5 ergibt¹⁶, was in guter Übereinstimmung mit zahlreichen Messungen an Reinmetallen aber auch an Legierungen steht. Mechanismen, die auf Legierungen evtl. besser zutreffen, führen zu einem n -Wert¹⁶ von 3, so dass ausgehend vom Reinmetall bei Legierungsbildung unter Umständen eine Verminderung des Spannungsexponenten erwartet werden kann. Während sich der Spannungsexponent bei Reinvanadin sowie der Legierung mit 20% Titan im dem der Theorie entsprechenden Bereich befindet, liegt er bei 2.8% und 5% Titan deutlich darüber. Der hohe n -Wert ist erklärlich, wenn man, wie bereits bei der Besprechung der Aktivierungsenergie, davon ausgeht, dass bei der Temperatur von 650°C der Kriechvorgang nicht ausschliesslich diffusionsgesteuert ist. Hierfür spricht, dass bei Erhöhung der Temperatur auf 700°C bei V-5Ti ein n -Wert von 5.5 gemessen wird.

Die sekundäre Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ und die Standzeit t_B sind nun keineswegs unabhängig voneinander, vielmehr besteht, wie MONKMAN UND GRANT¹⁷ gezeigt

haben, in einer grossen Zahl von Fällen eine Beziehung der Form

$$\log t_B + m \log \dot{\epsilon} = K$$

wobei K und m Konstanten sind.

Wie Abb. 11 zeigt, in dem alle Werte für die verschiedenen Legierungen eingetragen sind, ist die obige Beziehung auch für die Vanadin-Legierungen gut erfüllt und zwar lässt sich der Zusammenhang zwischen Standzeit und Kriechgeschwindigkeit für alle untersuchten Legierungen bei 650°C durch

$$\log t_B + 1.1 \log \dot{\epsilon} = -1.55$$

beschreiben.

Die bei höheren Temperaturen gemessenen Werte liegen nicht mehr im Bereich der Geraden, sie deuten vielmehr daraufhin, dass der Wert für K mit steigender Temperatur grösser wird.

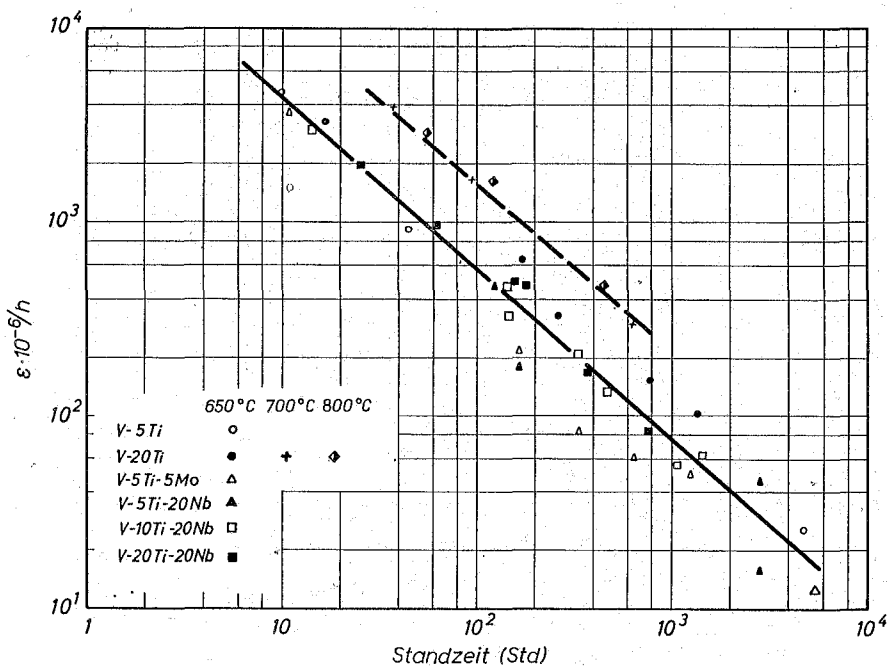


Abb. 11. Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Standzeit.

Das Produkt $t_B \dot{\epsilon}$ entspricht dem theoretischen Wert der Dehnung im sekundären Kriechbereich unter der Annahme, dass der sekundäre Bereich von 0 bis t_B geht. Das Produkt $t_B \dot{\epsilon}$ ist auf Grund der Vernachlässigung der Dehnung im primären und tertiären Kriechbereich deutlich geringer als die gemessene Gesamtdehnung, so dass es kaum möglich sein wird, aus dem Produkt $t_B \dot{\epsilon}$ auf die Gesamtdehnung zu schliessen. Ein zumindest qualitativer Zusammenhang zwischen dem auch als Duktilitätskriterium bezeichneten Produkt $t_B \dot{\epsilon}$ und der Gesamtdehnung ist jedoch nicht unwahrscheinlich. Nimmt man eine Proportionalität $t_B \dot{\epsilon}$ und ϵ_{ges} an, so sollte bei $m = 1$ die Bruchdehnung von der Standzeit unabhängig sein, bei $m < 1$ sollte sie mit der Standzeit abnehmen und bei $m > 1$ mit der Standzeit zunehmen. Dieser qualitative Zusammenhang liegt, wie die Ergebnisse erkennen lassen, tatsächlich vor. So beobachtet man bei austenitischen Stählen und Nickel-Legierungen, deren Bruchdehnung mit der Standzeit abfällt, ein $m < 1$, bei den Vanadin-Legierungen in Übereinstimmung

mit den wiedergegebenen Ergebnissen ein $m > 1$. Wie bereits ausgeführt, wird die Abhängigkeit der Bruchdehnung von der Standzeit in der Weise vom Titan Gehalt beeinflusst, dass bei Legierungen mit 5% Titan eine von der Standzeit weitgehend unabhängige Bruchdehnung vorliegt, während sie bei 20% Titan mit der Standzeit deutlich ansteigt. Dieser Unterschied ist in der $t_{B\dot{\epsilon}}$ -Kurve nicht zu erkennen, so dass das verschiedene Verhalten im wesentlichen auf Unterschiede im tertiären Kriechbetrag zurückzuführen ist.

LITERATUR

- 1 *Armour Research Foundation, WADCTR 52-145*:
W. ROSTOKER UND M. HANSEN, *AD 13776*, 1952;
W. ROSTOKER, D. J. MCPHERSON UND M. HANSEN, *AD 56083*, 1964;
A. S. YAMAMOTO UND W. ROSTOKER, *AD 58609*, 1955.
- 2 W. ROSTOKER, A. S. YAMAMOTO UND R. E. RILEY, *Trans. Am. Soc. Metals*, 48 (1956) 560-78.
- 3 K. F. SMITH UND R. S. VAN THYNE, *Argonne Natl. Lab., ANL-5661, W-31-109-eng-38*, 1957.
- 4 R. J. VAN THYNE, in W. R. CLOUGH, *Reactive Metals*, Interscience, New York/London, 1959, S. 403.
- 5 B. R. RAJALA UND R. J. VAN THYNE, *Armour Research Foundation, Summary Rept. 2165-6, AD 231512, NDas 59-6050-C*, Dez. 1959.
- 6 B. R. RAJALA UND R. J. VAN THYNE, *Armour Research Foundation, Final Rept. 2191-6*, Dez. 1960.
- 7 *Armour Research Foundation, Final Rept. 2210-6*, Dez. 1961.
- 8 F. R. LARSON UND J. MILLER, *Trans. ASME*, 74 (1952) 765.
- 9 H. BÖHM, W. DIENST, H. HAUCK UND H. J. LAUE, *ASTM-Spec. Tech. Publ.*, demnächst.
- 10 O. D. SHERBY, *Acta Met.*, 10 (1962) 135.
- 11 C. R. BARRETT, A. J. ARDELL UND O. D. SHERBY, *Trans. AIME*, 230 (1964) 200.
- 12 R. F. PEART, in *Diffusion in Body-centered Cubic Metals*, Am. Soc. Metals, Cleveland, Ohio, 1965, S. 3.
- 13 T. LUNDY UND C. MCHARGUE, *Trans. AIME*, 233 (1965) 243.
- 14 J. F. MURDOCK, *ORNL-3870*, 1965, S. 16.
- 15 D. LAZARUS, in *Diffusion in Body-centered Cubic Metals*, Am Soc. Metals, Cleveland, Ohio, 1965, S. 155.
- 16 J. WEERTMAN, *J. Appl. Phys.*, 28 (1957) 1185.
- 17 F. C. MONKMAN UND N. J. GRANT, *Proc. ASTM*, 56 (1956) 593.

J. Less-Common Metals, 12 (1967) 280-293