

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

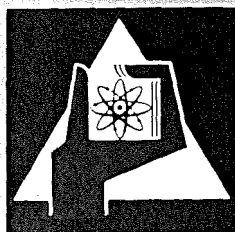
Oktober 1972

KFK 1680

Institut für Material- und Festkörperforschung  
Projekt Schneller Brüter

**Aushärtungserscheinungen an V-Ti, V-Ti-Si, V-Zr- und V-Hf-Le-  
gierungen unter Berücksichtigung der Metalloide N, O, B und C**

H. Scholz



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

September 1972

KFK-1680

Institut für Material- und Festkörperforschung  
Projekt Schneller Brüter

Aushärtungserscheinungen an V-Ti, V-Ti-Si, V-Zr- und V-Hf-Legierungen  
unter Berücksichtigung der Metalloide N, O, B und C

Hartmuth Scholz

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



## Zusammenfassung

Das Ausscheidungs- und Aushärtungsverhalten von V-Ti- sowie V-3Ti-Si-Legierungen und V-2Zr- und V-1Hf-Legierungen unter Berücksichtigung der Elemente N, O, B und C wurde untersucht. Es sollte festgestellt werden, ob Aushärtungsvorgänge in Abhängigkeit vom Gehalt der interstitiellen Legierungskomponenten auftreten, und ob sie bei der etwaigen Herstellung von Hüllrohren zu berücksichtigen sind. Weiterhin sollte beantwortet werden, ob sich aus den Aushärtungsvorgängen neue Anwendungsmöglichkeiten für die Vanadinlegierungen ergeben. Die Legierungssysteme V-Ti-O und V-Hf-C erwiesen sich als ausscheidungs- und aushärtbar. Kohlenstoff unterdrückt die Aushärtungsvorgänge im System V-Ti-O, während sie von Bor oder Silizium begünstigt werden. Die Aushärtungsvorgänge für sauerstoffhaltige V-Ti-Legierungen können für eine etwaige Verbesserung der Kriechfestigkeit nur bis höchstens 750°C ausgenutzt werden, da oberhalb dieser Temperatur die Überalterungsprozesse nach kürzester Zeit einsetzen. Beim Strangpressen von V-Ti-O-Legierungen sollte die Temperatur des Preßbolzens nicht unter 800°C sinken, um erhöhte Verformungswiderstände beim Preßvorgang zu vermeiden. Neue Anwendungsbereiche für Vanadinlegierungen, die außerhalb der Kerntechnik liegen, können zur Zeit nicht aufgezeigt werden.

## Abstract

An investigation was performed to determine the influence of N, O, B and C on the precipitation- and age-hardening-behaviour of the alloys V-Ti, V-3Ti-Si, V-2Zr and V-1Hf. The purpose of this study was to investigate what influence these interstitials have on the age-hardening processes and whether this influence has to be taken into account for fuel element cladding. In addition, the question had to be answered whether or not there are new applications possible for age-hardened vanadium alloys beyond the field of nuclear application. The alloys V-Ti-O and V-Hf-C showed an increase in hardness after temperature treatments. A high carbon content in the alloy V-Ti-O prevents age-hardening. Age-hardening was increased by additions of boron and silicon. The age-hardening processes can be used for a possible improvement of the creep strength to temperatures up to 750°C, as above this temperature overaging occurs after a short time. In order to avoid a too high resistance to deformation during the extrusion of V-Ti-O-alloys the extrusion temperature has to be higher than 800°C. New field of application for vanadium-base alloys beyond nuclear engineering could not be pointed out in time.

## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung
2. Ausscheidungshärtende Vanadinlegierungen
3. Versuchsdurchführung
  - 3.1 Versuchsmaterial
  - 3.2 Mechanische Werkstoffuntersuchungen
4. Versuchsergebnisse
  - 4.1 Auslagerungsversuche
  - 4.2 Zugversuche
  - 4.3 Metallographische Untersuchungen
5. Diskussion der Versuchsergebnisse
6. Zusammenfassung
7. Literatur

## 1. Einleitung

Reines Vanadin zeigt einige bemerkenswerte Eigenschaften, auf Grund derer es in den letzten beiden Jahrzehnten als Basismetall für die Legierungsentwicklung herangezogen wurde. Reines Vanadin ist bearbeitbar und schweißbar. Die Dichte  $\rho$  beträgt  $5,96 \text{ g/cm}^3$  und liegt damit zwischen den Dichtewerten von Titan ( $\rho = 4,51 \text{ g/cm}^3$ ) und Eisen ( $\rho = 7,88 \text{ g/cm}^3$ ). Der Elastizitätsmodul von reinem Vanadin wird mit 12000 bis  $15000 \text{ kp/mm}^2$  angegeben; der Schmelzpunkt mit  $1890^\circ\text{C}$ . Die Wärmeleitfähigkeit, die mit steigender Temperatur zunimmt, beträgt bei  $100^\circ\text{C}$   $0,047 \text{ cal/cm}^2/\text{cm}^\circ\text{C}/\text{sec}$  <sup>1)</sup>. Vanadin gehört zu den supraleitenden Metallen; die Sprungtemperatur  $T_c$  liegt zwischen  $4,3^\circ$  und  $5,3^\circ$  K. Zu den wichtigsten chemischen Eigenschaften von Vanadin gehören die Unlöslichkeit in Wasser, Salzsäure und Alkalien. Eigenschaften, die Vanadin für die Verwendung im Reaktorbau interessant gemacht haben, sind der geringe Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{\text{ny}}$  für schnelle Neutronen ( $\sigma_{\text{ny}} (100 \text{ keV}) = 4,5 \text{ mb}$ ) <sup>2)</sup> und das Fehlen von Erscheinungen der Hochtemperaturversprödung. Als Nachteil erweist sich jedoch die geringe Zunderbeständigkeit der Vanadinlegierungen, die sich aus dem niedrigen Schmelzpunkt von  $675^\circ\text{C}$  des Oxids  $\text{V}_2\text{O}_5$  ergibt. Versuche, Legierungssysteme zu entwickeln, die oberflächliche Oxidschichten mit höheren Schmelzpunkten bilden sollten, zeigten nur geringen Erfolg, so daß sich als Alternative nur die Aufbringung von korrosionsbeständigen Ummantelungen oder Einsatzschichten anbieten.

Die Absicht der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen war, die Fragen zu beantworten, ob Festigkeitserhöhungen durch Ausscheidungshärtungen bei Vanadinlegierungen zu erzielen und ob Voraussetzungen für eine Verbesserung der Zeitstandfestigkeitseigenschaften durch Aushärtungsercheinungen gegeben sind. Parallel dazu läuft die Beantwortung der Frage, ob bei der etwaigen Herstellung von Hüllrohren aus Vanadinlegierungen für natrium- bzw. heliumgekühlte schnelle Brutreaktoren auf Aushärtungsercheinungen Rücksicht genommen werden muß. Damit verbunden sollte geprüft werden, inwieweit Vanadin-Legierungen für Anwendungen außerhalb der Kerntechnik in Betracht kommen.

## 2. Ausscheidungshärtende Vanadinlegierungen

Nach der chemischen Zusammensetzung der sich ausscheidenden Phasen wird die Ausscheidungshärtung in zwei Arten unterteilt. Einmal in die Ausscheidungs-

härtung durch Oxid-, Nitrid-, Karbid- und Boridphasen, die bei der Zugabe von Gettermetallen, Ti, Zr, Hf in Vanadin auftreten können und zum anderen in die Ausscheidungshärtung durch intermetallische Phasen. Für die Ausscheidungshärtung durch intermetallische Phasen bieten sich alle Metalle an, die in Vanadin eine mit der Temperatur ansteigende Löslichkeit besitzen. Dazu sind die Elemente Zr, Hf, Fe, Co, Ni, Al, Si, Sn und Be zu zählen. Aus der Tabelle 1 gehen die Löslichkeitsgrenzen in Gew.-% der Elemente Zr, Hf, Fe, Co, Ni, Al, Si, Sn, Be bei erhöhten Temperaturen hervor. Die aufgeführten Gewichtsanteile müssen mindestens erreicht werden, um die Ausscheidung von intermetallischen Phasen in Vanadin zu ermöglichen. Ferner sind in der Tabelle 1 die zu erwartenden Ausscheidungen aufgeführt. Aus den oben genannten Systemen sind bisher jedoch noch keine ausscheidungshärtenden, vanadinreichen Legierungen bekannt. Auf den festigkeitssteigernden Einfluß der Elemente B, C, N, O auf Vanadin und Vanadinlegierungen ist bereits hingewiesen worden, wobei jedoch im einzelnen nicht geklärt ist, ob die Festigkeitssteigerung auf die Lösung der Elemente oder die Ausscheidung von Metallloidphasen zurückzuführen ist.

Aus dem Bild 1, nach D.R. Mathews, G.H. Keith, E.A. Loria<sup>3)</sup> geht die Streckgrenzenerhöhung in reinem Vanadin in Abhängigkeit vom B-, N-, O-, C-Gehalt bei Raumtemperatur hervor. Die stärkste Festigkeitssteigerung erfolgt durch Stickstoff und Sauerstoff. Stickstoff und Sauerstoff setzen bei gleichzeitiger Festigkeitssteigerung die Duktilität des Vanadins stark herab. Ferner ist es bei der Zugabe von N und O zu Vanadin nicht immer eindeutig zu entscheiden, ob die Festigkeitssteigerung durch die gelösten und/oder durch die ausgeschiedenen Nitride bzw. Oxide hervorgerufen wird. Der Einfluß von Kohlenstoff auf die Legierungen V-60Nb-Ti, Zr, Hf und V-40,60Nb-30,10Ta-1Zr,Hf ist in einer Arbeit von F.C. Holtz und L.B. Richard<sup>4)</sup> untersucht worden. Im Kurzzeitkriechversuch erwies sich bei einer Temperatur von 1090°C an Luft die silizierte Legierung V-60Nb-10Ta-1Zr-0,075 am kriechfestesten. Nähere Angaben über das Ausscheidungs- bzw. das Aushärtungsverhalten werden in der oben angeführten Arbeit nicht gemacht. Der Einfluß von Bor und Bor + Kohlenstoff auf das Verhalten von Vanadin wird von H.G. Iverson, D.R. Mathews und J.S. Winston<sup>5)</sup> beschrieben. Bor und Bor + Kohlenstoff setzen die Korngröße von Vanadin stark herab (Bild 2 und 3). Die Festigkeit von Vanadin wird durch Bor bei Raumtemperatur nur wenig erhöht, bei 77° K wird jedoch die Streckgrenze von Vanadin durch Borzusatz stark gesteigert (Bild 4 und 5).



Ferner konnte festgestellt werden, daß Vanadin zusammen mit Bor und Kohlenstoff eine Festigkeitssteigerung durch Auslagerung zeigt (Bild 6). Bor allein bewirkt in Vanadin allerdings kaum eine Festigkeitssteigerung durch Aushärtung. Der Einfluß von Bor auf das Werkstoffverhalten von Vanadinbasislegierungen ist bisher in der Literatur, soweit sie zur Verfügung stand, nicht untersucht worden.

### 3. Versuchsdurchführung

#### 3.1 Versuchsmaterial

In der vorliegenden Arbeit wurden 15 Vanadinbasislegierungen untersucht. Die Legierungen, ihre Zusammensetzungen gehen aus der Tabelle 2 hervor, kann man in drei Gruppen unterteilen. Einmal in die Gruppe der Vanadin-Titan-Legierungen mit Titangehalten von 1, 3, 5, 10 und 20%, Legierungsnummer 1 bis 5, in die Gruppe der V-3Ti-Legierungen mit Zusätzen von Silizium, Legierungsnummer 6 und 7 und in die Gruppe der Vanadinlegierungen mit Zusätzen von 3Ti, 2Zr, 1Hf, deren Sauerstoff- und Stickstoffgehalte in etwa konstant gehalten und deren Bor- und Kohlenstoffgehalte variiert wurden, Legierungsnummer 8 bis 15. Die Legierungen der Nummern 6 bis 15 waren von der Metallgesellschaft in Stäben von 10 mm  $\emptyset$  und 200 mm Länge angeliefert worden. Nach der Werksangabe wurden die Gußstäbe in drei Schmiedegängen jeweils 20% verformt und 1 Stunde bei 980°C im Vakuum von  $10^{-5}$  Torr geglüht. Für die Aushärtungsuntersuchungen sind die Stäbe in einem Vakuumabschreckofen der Firma Leybold-Heraeus bei 1250°C eine Stunde unter einem Vakuum von  $2 \times 10^{-5}$  Torr geglüht und in Wasser abgeschreckt worden. Die Legierungen mit unterschiedlichen Ti-Gehalten, Legierungsnummer 1 bis 5, sind nach der 980°C-Glühung zu Blechen von 1 bis 2 mm Dicke gewalzt worden. Die Bleche wurden unter Zugabe von Ti-Spänen, die zur Getterung dienten, unter einem Druck von  $10^{-4}$  Torr in Quarzröhrchen eingeschmolzen, 3 Stunden bei einer Temperatur von 1100°C homogenisiert und bei geöffneten Quarzröhrchen in Wasser abgeschreckt. Die Oxidschichten, die sich nach den Abschreckvorgängen auf allen hier untersuchten Legierungen befanden, wurden sorgfältig entfernt.

Die metallographischen Aufnahmen der Ti-haltigen Legierungen zeigen ein ge-seigertes Gefüge mit Bereichen höherer und niedriger Titangehalte. In dem als charakteristisch anzusehenden Schliffbild einer 800 ppm enthaltenden V-3Ti-Probe sind die Seigerungs-zonen als hell-dunkel abgegrenzte Bereiche zu erkennen (Bild 7a). Die unterschiedliche Ti-Verteilung ist an Hand einer

Elektronenrasteraufnahme nachgewiesen worden (Bild 7b).

Die Zr- und Hf-haltigen Legierungen zeigten keine Seigerungszone. Die Korngrößen der Titan und Zirkon enthaltenden Legierungen stimmen in etwa überein. Die Hf-haltigen Legierungen weisen hingegen ein feinkörniges Gefüge auf, wie es an Hand einer Kohlenstoff und Bor enthaltenden V-1Hf-Probe zu sehen ist (Bild 8).

### 3.2 Mechanische Werkstoffuntersuchungen

Das homogenisierte Material wurde zusammen mit Titanschwamm als Gettersubstanz in luftdicht abgeschlossene Quarzröhrchen ausgelagert, in denen ein Vakuum von  $10^{-4}$  Torr herrschte. Die Auslagerung erfolgte bei der ersten Legierungsgruppe, deren Titangehalte sich zwischen 1% und 20% beliefen, bis zu 20 Tagen bei Temperaturen von  $400^{\circ}\text{C}$ ,  $500^{\circ}\text{C}$ ,  $600^{\circ}\text{C}$ ,  $700^{\circ}\text{C}$  und  $800^{\circ}\text{C}$ . Die Auslagerung der Si-haltigen Legierungen erfolgte bei den Temperaturen von  $400^{\circ}\text{C}$ ,  $550^{\circ}\text{C}$ ,  $700^{\circ}\text{C}$ . Das Aushärtungsverhalten der dritten Legierungsgruppe wurde bei den Temperaturen  $250^{\circ}\text{C}$ ,  $450^{\circ}\text{C}$ ,  $600^{\circ}\text{C}$ ,  $750^{\circ}\text{C}$  und  $900^{\circ}\text{C}$  untersucht. Um bei den Härtemessungen Oberflächeneffekte auszuschließen, sind die Proben gründlich abgeschliffen worden. Die Härtemessungen erfolgten nach Vickers bei einer Last von 30 kp. Für die Ermittlung eines Meßpunktes diente jeweils eine Probe. Dabei stellte sich heraus, daß Proben der gleichen Legierung aus der Legierungsgruppe 1 im homogenen Zustand Unterschiede in den Härtewerten aufwiesen. Zur Ermittlung der Härtekurven wurden darum von den Härtewerten der homogenen Zustände einer Legierung jeweils ein Mittelwert gebildet; die Härteanstiege, die sich durch die Auslagerung ergaben, sind auf diese Mittelwerte bezogen worden. Bei den übrigen Legierungen, den Legierungsgruppen 2 und 3, konnten die Streuungen der Härtewerte vernachlässigt werden.

Zugversuche wurden an der Legierung V-1Ti und an den Legierungen mit den Legierungsnummern 8 bis 15, welche in unterschiedlichen Auslagerungszuständen vorlagen, bei Raumtemperatur und  $350^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Die Zugproben der Legierung V-1Ti lagen als Blechproben, die der übrigen Legierungen als Rundproben vor (Bild 9a und b). Für die Zugversuche wurde eine elektronische Zerreißmaschine der Firma INSTRON vom Typ TT-DM-L verwendet. Bei den Zugversuchen bei einer Temperatur von  $350^{\circ}\text{C}$  wurde Argon als Schutzgas zugeführt. Die Versuchstemperatur konnte in den Grenzen von  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  konstant gehalten werden. Die Querhauptgeschwindigkeit betrug  $0,2 \text{ mm/min}$ , welches ei-

ner Dehngeschwindigkeit von  $1,6 \cdot 10^{-4}$  1/sec bei den Blechproben und von  $2,4 \cdot 10^{-4}$  1/sec bei den Rundproben entspricht.

#### 4. Versuchsergebnisse

##### 4.1 Auslagerungsversuche

Die Aushärtungskurven der Legierungsgruppe 1, der Gruppe mit veränderten Ti-gehalten, sind in Bild 10a bis e aufgetragen. Die Kurvenverläufe sind dort, wo Meßwerte zu ihrer näheren Bestimmung fehlten, gemäß eines angenommenen Aushärtungsmechanismus ergänzt worden.

Die Auslagerungsversuche wurden bei den Temperaturen  $400^{\circ}\text{C}$ ,  $500^{\circ}\text{C}$ ,  $600^{\circ}\text{C}$ ,  $700^{\circ}\text{C}$  und  $800^{\circ}\text{C}$  und über Zeiten von 480 Stunden vorgenommen. Maximale Härtewerte werden bei einer Auslagerungstemperatur von  $600^{\circ}\text{C}$  erzielt. Die Härtemaxima verschieben sich mit zunehmendem Ti-Gehalt zu kürzeren Auslagerungszeiten. Eine Temperaturerniedrigung bei  $400^{\circ}\text{C}$  führt nur bei den titanreicheren Legierungen nach längeren Auslagerungszeiten zu Aushärtungseffekten. Eine Temperaturerhöhung auf  $700^{\circ}\text{C}$  veranlaßt nur bei den Legierungen mit niedrigem Ti-Gehalt eine Aushärtung; bei den titanreicheren Legierungen führt sie sofort in das Gebiet der Überalterung.

Die Auswirkung von Siliziumzusätzen, 1% und 1,5%, auf das Aushärtungsverhalten der ungefähr 1000 ppm Sauerstoff enthaltenden V-3Ti-Legierung wurde bei den Temperaturen  $400^{\circ}\text{C}$ ,  $500^{\circ}\text{C}$ ,  $550^{\circ}\text{C}$  und  $700^{\circ}\text{C}$  untersucht (Bild 11a und b). Wie aus den Diagrammen hervorgeht, bewirkt die Zugabe von Silizium im homogenisierten Zustand eine Härtesteigerung um  $40 \text{ kp/mm}^2$  bzw.  $70 \text{ kp/mm}^2$  gegenüber der V-3Ti-Legierung. Die Zugabe von Silizium beschleunigt das Aushärtungsverhalten der V-3Ti-Legierung. Maximale Härtewerte der Legierung V-3Ti-1Si und V-3Ti-1,5Si von  $210 \text{ kp/mm}^2$  bzw.  $250 \text{ kp/mm}^2$  wurden nach Wärmebehandlungen bei  $550^{\circ}\text{C}$  über 72 Stunden bzw. bei  $500^{\circ}\text{C}$  über 360 Stunden erreicht.

Der Einfluß unterschiedlicher Bor- und Kohlenstoffgehalte auf das Aushärtungsverhalten der Legierung V-3Ti mit Sauerstoffgehalten um 600 ppm und Stickstoffgehalten um 200 ppm wurde bei den Temperaturen  $450^{\circ}\text{C}$ ,  $600^{\circ}\text{C}$ ,  $750^{\circ}\text{C}$  und  $900^{\circ}\text{C}$  untersucht (Bild 12a bis c). Wird der Borgehalt auf 750 ppm erhöht und der Kohlenstoffgehalt auf 120 ppm erniedrigt, so laufen die bekann-

ten Aushärtungserscheinungen weiterhin ab; die Härtemaxima treten jedoch nach kürzeren Glühzeiten auf (Bild 12a). Wird der Kohlenstoffgehalt auf 900 ppm erhöht und der Borgehalt auf 4 ppm reduziert, so treten keine Aushärtungserscheinungen auf (Bild 12b). Eine Anhebung des Borgehalts auf 350 ppm läßt wieder leichte Aushärtungserscheinungen erkennen (Bild 12c).

Die Auslagerungsversuche an den V-2Zr-Legierungen mit Sauerstoffgehalten um 550 ppm und Stickstoffgehalten um 200 ppm bei veränderten Bor- und Kohlenstoffzusätzen führten bei den Temperaturen von 250°C, 450°C, 600°C, 750°C und 900°C zu keinen Aushärtungserscheinungen (Bild 13a-c).

Merkliche Aushärtungserscheinungen sind an der Legierung V-1Hf mit Sauerstoffgehalten um 500 ppm und Stickstoffgehalten um 150 ppm bei veränderten Bor- und Kohlenstoffzusätzen bei einer Auslagerungstemperatur von 250°C zu beobachten (Bild 13d-e). Eine mit 5 ppm Bor und 1050 ppm Kohlenstoff versetzte V-1Hf-Legierung erreichte nach einer Auslagerungszeit von 120 Std. bei einer Glühtemperatur von 250°C eine Härte von 180 kp/mm<sup>2</sup>, welches einer Härtesteigerung von 60 kp/mm<sup>2</sup> gegenüber dem homogenisierten Zustand entspricht. Bei gleicher Auslagerungstemperatur bewirkt eine Glühbehandlung über 3 Std. an einer mit 400 ppm Bor und 1000 ppm Kohlenstoff versetzten V-1Hf-Legierung eine Härtesteigerung von 70 kp/mm<sup>2</sup>. Auslagerungsversuche bei 450°C, 600°C, 750°C und 900°C führten mehr oder weniger zu einer Verringerung der Härtewerte im Vergleich zu den Härtewerten der homogenisierten Zustände.

#### 4.2 Zugversuche

An der Legierung V-1Ti wurden bei Raumtemperatur und 350°C Zugversuche durchgeführt. Von der Legierung lagen Proben im homogenisierten Zustand sowie Proben vor, die zusätzlich bei 600°C, 20d, 700°C, 3d und 700°C, 20d ausgelagert worden waren. Die Probe des homogenisierten Zustandes zeigt eine mit der Temperatur ansteigende Zugfestigkeit und Streckgrenze. Die Bruchdehnung liegt unverändert bei 15%. Höchste Zugfestigkeitswerte bei Raumtemperatur von 83 kp/mm<sup>2</sup> werden durch eine Auslagerung bei 600°C über 20 Tage erreicht. Die Bruchdehnungswerte der Proben mit den oben genannten Auslagerungszuständen liegen bei beiden Versuchstemperaturen um 10% (Bild 14).

Keine hohen Zugfestigkeitswerte wurden von den mit Kohlenstoff, Bor, Bor und Kohlenstoff versetzten V-3Ti-Legierungen und von den mit Bor versetz-

ten V-2Zr-Legierungen erzielt, die bei 600°C über 24 Stunden ausgelagert worden waren (Bild 15). Die Festigkeitswerte liegen unter 50 kp/mm<sup>2</sup>. Eine Festigkeit von wenig über 50 kp/mm<sup>2</sup> bei Raumtemperatur erreichte eine bei 700°C über 7 Std. ausgelagerte V-3Ti-1Si-Probe. Die Bruchdehnungswerte der genannten Legierungen liegen bei Raumtemperatur und 350°C zwischen 10% und 16%; die Brucheinschnürungswerte zwischen 45% und 70% (Bild 16).

Die höchsten Brucheinschnürungswerte werden von der Legierung V-3Ti-1Si erreicht. Bei den Brucheinschnürungswerten besteht allgemein die Tendenz mit steigender Temperatur zuzunehmen.

Bemerkenswert ist das Auftreten einer ausgeprägten Streckgrenze bei beiden Versuchstemperaturen der bei 700°C über 6 Std. ausgelagerten V-3Ti-1Si-Legierung (Bild 17), sowie an den bei 600°C über 1 Tag ausgelagerten V-3Ti-Legierung mit Bor- bzw. Kohlenstoffzusätzen (Bild 18 und 19). An V-3Ti-Legierungen mit Bor- und Kohlenstoffzusätzen wird keine ausgeprägte Streckgrenze mehr beobachtet (Bild 18 und 19).

An den V-1Hf-Legierungen wurden lediglich bei Raumtemperatur Zugversuche durchgeführt; die entsprechenden Last-Verlängerungsdiagramme zeigten keine ausgeprägten Streckgrenzen. Die an homogenisierten Zugproben und an zusätzlich bei 250°C über 45 min. ausgelagerten Zugproben der Legierung V-1Hf mit Zusätzen von Kohlenstoff sowie von Kohlenstoff und Bor erreichten Zugfestigkeits- und Bruchdehnungs- bzw. Brucheinschnürungswerte, die aus der Tab. 3 hervorgehen. Der maximale Festigkeitswert von 60,5 kp/mm<sup>2</sup> wird von der bei 250°C über 45 min. ausgelagerten V-1Hf-Legierung mit Bor- und Kohlenstoffzusätzen erreicht, welches einer Festigkeitssteigerung von ungefähr 65% gegenüber dem homogenisierten Zustand bedeutet; die Bruchdehnung fällt dabei lediglich von einem Wert von 16% auf 11% herab, der Brucheinschnürungswert jedoch von 77,8% auf 46,2%.

#### 4.3 Metallographische Untersuchungen

Die Schlibfbilder der homogenisierten Zustände der Legierungen V-1Ti und V-20Ti zeigen, daß mit zunehmendem Ti-Gehalt eine starke Vergröberung bereits ausgeschiedener Partikel eintritt (Bild 20a und b). Mit zunehmender Auslagerungstemperatur und -Zeit vergröberern sich die primär ausgeschiedenen Partikel. Daneben treten an den Korngrenzen und Subkorngrenzen starke

Ausscheidungen auf, die, wie es an einer bei 600°C über 10 Tage ausgelagerten V-3Ti- und einer bei 700°C über 10 Tage ausgelagerten V-20-Ti-Legierung gezeigt werden kann (Bild 21a und b), so dicht aneinandergereiht sind, daß durch die Oberflächenätzung nadelförmige Ausscheidungen in der Matrix vorgetäuscht werden. Daneben sind in der Matrix feinverteilte Ausscheidungen zu finden, die hauptsächlich nach Langzeitglühungen bei tieferen Temperaturen gleichmäßig jedoch mit Korngrenzensäumen versehene Ausscheidungsgefüge bilden (Bild 21c).

V-3Ti-Legierungen mit variierten Kohlenstoff- und Borgehalten, die bei 600°C über 24 Std. ausgelagert worden waren, weisen keine im Vergleich zu den bisher gezeigten Gefügebildern abweichende Erscheinungen auf; ebenso die mit 1% Si und 1,5% Si legierten V-3Ti-Legierungen. Bei den mit unterschiedlichen Bor- und Kohlenstoffgehalten versetzten und über 24 Stunden bei 600°C behandelten V-2Zr-Legierungen zeigen die C-haltigen Proben feindisperse, an den Subkorn Grenzen aufgereichte Ausscheidungen (Bild 22). Die Proben zeichnen sich ebenfalls durch starke Ausscheidungen an den Korngrenzen aus. Die Schlifffbilder der V-Hf-Legierungen zeigen im homogenisierten als auch im ausgelagerten Zustand gegenüber den mit Titan legierten Vanadinlegierungen keine neuartigen Erscheinungen.

##### 5. Diskussion der Versuchsergebnisse

Betrachtet man die zuvor beschriebenen Ergebnisse im Hinblick auf ihre technische Verwendbarkeit, so kommt man zu folgenden Aussagen:

Die Zugfestigkeit von niedrig legierten Vanadinbasislegierungen kann bei Raumtemperatur und leicht erhöhten Temperaturen über die Ausscheidungshärtung der TiO-Phase beträchtlich erhöht werden. Zusätze günstiger Mischkristallverfestiger, eine optimale Zusammensetzung der interstitiellen Beimengungen sowie Verformungsbehandlungen vor und nach der Ausscheidungshärtung werden es sicherlich ermöglichen, die Zugfestigkeit von niedrig legierten Vanadinbasislegierungen unter Beibehaltung einiger Prozent Dehnung auf etwa 100 kp/mm<sup>2</sup> zu erhöhen. Betrachtet man das Verhältnis der erhofften Zugfestigkeit zum spezifischen Gewicht der niedrig legierten Vanadinlegierungen gegenüber den entsprechenden Werten gebräuchlicher Legierungen, von z.B. Udimet 600 oder Ti-6Al-4V (Bild 23), so werden die Werte der Vanadinlegierungen von denen anderer Legierungen weit übertroffen. Im Bild 23 sind die Werte des Verhältnisses der Zugfestigkeit zum spezifischen Gewicht in dieser

Arbeit untersuchten V-Ti-Legierung eingezeichnet worden.

Die Nutzbarmachung der Aushärtungsvorgänge bei den Vanadinlegierungen zur Erhöhung der Kriechfestigkeit ist auf Temperaturen unterhalb von  $750^{\circ}\text{C}$  beschränkt, da oberhalb dieser Temperatur nach kurzer Zeit eine Überalterung eintritt.

Für das Strangpressen von V-Ti-Legierungen ergibt sich daraus die Folgerung, daß die Preßbolzen beim Preßvorgang nicht unter  $800^{\circ}\text{C}$  abkühlen sollten, falls nicht erhöhte Verformungswiderstände in Kauf genommen werden können oder durch eine Verringerung des Sauerstoffgehaltes bzw. Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes auf ausscheidungshärtende Vorgänge im späteren Einsatz der Legierung verzichtet werden kann.

Die vorangegangenen Untersuchungen ergeben einige neue Aspekte zum wissenschaftlichen Verständnis über das Verhalten von Vanadinbasislegierungen.

Die Aushärtung von V-Ti- und V-Ti-Si-Legierungen wird sicherlich durch die Ausscheidung der  $\text{TiO}$ -Phase hervorgerufen, die in einer Arbeit von K.H.Kramer<sup>6)</sup> nachgewiesen wurde. Dabei ist zu berücksichtigen, daß bereits im homogenisierten Zustand eine große Anzahl primär ausgeschiedener Teilchen vorhanden ist, die mit zunehmendem Ti-Gehalt vergrößert vorliegen. Durch die Auslagerung wird dann weiter  $\text{TiO}$  sekundär ausgeschieden, welches zu einer beträchtlichen Härtesteigerung führt. Die Vermutung, daß die Härtesteigerung durch eine Aufnahme von Sauerstoff bzw. Stickstoff während der Glühbehandlung zustande kommt, konnte durch die chemische Analyse der ausgelagerten Proben widerlegt werden.

Unverstanden bleibt der Vorgang, daß Bor keinen negativen Einfluß auf das Aushärtungsverhalten der V-Ti-O-Legierungen ausübt, hingegen Kohlenstoff kaum nennenswerte Härtesteigerungen zuläßt; eine Borzugabe zu kohlenstoffhaltigen V-Ti-O-Legierungen wiederum eine Aushärtung ermöglicht. Überlegungen, die zu einer Klärung dieser Erscheinungen führen, werden sicherlich auf die gegenseitige Beeinflussung der Beweglichkeiten der Elemente B, C und O zu beruhen haben. Die Kohlenstoffatome werden dadurch, daß sie Zwischengitterplätze besetzen, die Beweglichkeit des Sauerstoffs beeinflussen und die durch thermische Konzentrationsschwankungen ermöglichte homogene Keimbildung der  $\text{TiO}$ -Phase beeinträchtigen.

Wenn angenommen wird, daß Bor im Vanadingitter substitutionell gelöst ist, dieser Vorgang ist wahrscheinlich, da Bor einen um 15% größeren Atomradius besitzt, als der Radius der größten Gitterlücke in Vanadin groß ist, so wird durch die Borzugabe die Gitterkonstante verringert, da der Atomradius von Bor kleiner ist als der des Vanadins. Durch die Verringerung der Gitterkonstante wird die Beweglichkeit der größeren Kohlenstoffatome stärker beeinflusst als die der etwas kleineren Sauerstoffatome. Die Borzugabe wirkt also bei Vorhandensein von Kohlenstoff wie eine Verringerung des Kohlenstoffgehaltes. Es können somit wieder leichte Aushärtungserscheinungen auftreten, wie sie auch tatsächlich beobachtet werden.

Es ist ebenfalls interessant, daß an den mit Kohlenstoff versetzten V-3Ti-Legierungen ausgeprägte Streckgrenzen auftreten, die in einer Arbeit von H. Böhm und F. Mir <sup>7)</sup> nicht nachgewiesen werden konnten. In der Arbeit von H. Böhm und F. Mir <sup>7)</sup> konnten lediglich ausgeprägte Streckgrenzen ab einem Ti-Gehalt von über 5% gefunden werden. Das Auftreten einer ausgeprägten Streckgrenze bei erhöhten Ti-Gehalten wird von K. H. Kramer <sup>6)</sup> darauf zurückgeführt, daß mit zunehmendem Ti-Gehalt die Gitterkonstante der V-Ti-Legierungen anwächst und hierdurch das Verhältnis vom gelösten zum ausgeschiedenen Sauerstoff mit steigendem Titangehalt zunimmt und die Blockierung der Versetzungen begünstigt wird. Die an dieser Stelle durchgeführten Untersuchungen weisen jedoch auf einen verstärkten Einfluß des Kohlenstoffs auf das Auftreten einer ausgeprägten Streckgrenze hin.

Wann eine ausgeprägte Streckgrenze bei V-Ti-Legierungen auftritt, wird neben der chemischen Zusammensetzung auch eine Frage des Auslagerungszustandes sein, d.h. je mehr Sauerstoff dem System durch eine TiO-Ausscheidung entzogen wird, um so eher kann Kohlenstoff für die Erscheinung der Lüdersdehnung wirksam werden. Zusätze von Silizium, welche beschleunigend auf die Aushärtung in V-Ti-Legierungen wirken, ergeben eine Verstärkung der ausgeprägten Streckgrenze und des Portevin-Le Chatelier-Effekts.

Die Tatsache, daß V-Ti-Legierungen mit 3% Titan ein optimales Langzeit-Zeitstandverhalten zeigen, H. Böhm und M. Schirra <sup>8)</sup>, kann als eine Überlagerung der Prozesse der Mischkristallverfestigung, der Ausscheidungshärtung und der beschleunigten Überalterung mit wachsendem Titangehalt gesehen werden.

Bisher wurde der Einfluß von Stickstoff auf das Aushärtungsverhalten sowie



auf die Ausbildung der ausgeprägten Streckgrenze nicht diskutiert. Ob und inwieweit Stickstoff einen Einfluß auf die oben genannte Erscheinung hat, müßte noch in gezielten Untersuchungen erarbeitet werden.

Untersuchungen über das Ausscheidungsverhalten von Stickstoff in Vanadin wurden von D. Potter und C. Altstetter<sup>9)</sup> durchgeführt. Die Autoren konnten an einer 3 Atom-% Stickstoff enthaltenden Vanadinprobe, die bei 350°C über 47 Stunden geglüht worden war, eine Überstruktur gemäß der stöchiometrischen Zusammensetzung  $V_{16}N$  nachweisen.

In der Arbeit von D. Potter und C. Altstetter<sup>9)</sup> wird ferner auf die Neigung der kubisch-raumzentrierten Metalle V, Nb, Ta hingewiesen, die interstitiell gelösten Elemente N, O und C in Cluster anzuordnen. Bei höheren Konzentrationen bilden die interstitiell gelösten Elemente mit den Metallen der VA-Gruppe Überstrukturen, wie sie bereits in den Systemen Ta-C, Ta-N, Ta-O, Nb-O und V-O nachgewiesen werden konnten.

Über das Ausscheidungsverhalten der V-Zr-Legierung sowie zur Klärung der Ausscheidungshärtung der V-Hf-Legierung konnten keine weiteren Untersuchungen mehr durchgeführt werden.

## 6. Zusammenfassung

Das Ausscheidungs- und Aushärtungsverhalten von V-Ti sowie V-3Ti-Si-Legierungen und V-2Zr- und V-1Hf-Legierungen unter Berücksichtigung der Elemente N, O, B und C wurde untersucht.

Als ausscheidungshärtende Systeme erwiesen sich die Legierung V-Ti-O und V-Hf-C. In dem System V-Ti-O bewirkt die semikohärente Ausscheidung von TiO die Aushärtung, während in dem System V-Hf die für die Aushärtung verantwortliche Phase noch bestimmt werden muß.

Die Zugabe von Bor oder Silizium beschleunigt die Aushärtungsvorgänge in der Legierung V-Ti-O, während Kohlenstoff die Aushärtung unterdrückt.

Für das Auftreten einer ausgeprägten Streckgrenze in V-Ti-O-Legierungen spielt der Kohlenstoff eine wesentliche Rolle. Eine Erhöhung des Kohlen-

stoffgehaltes sowie Glühbehandlungen im Aushärtungsbereich begünstigen das Auftreten von ausgeprägten Streckgrenzen.

Neue Anwendungsbereiche für Vanadinbasislegierungen, die außerhalb der Kerntechnik liegen, können zur Zeit nicht aufgezeigt werden.

## 7. Literatur

- 1) R. Kieffer, H. Braun  
"Vanadin, Niob, Tantal" 1963
- 2) H. Beißwenger, H. Blank  
"Die Entwicklung von Brennelementen Schneller Brutreaktoren", KFK 700, 1967
- 3) D.R. Matthews, G.H. Keith, E.A. Loria  
Bu Mines Rept. of Inv. 6637, 1965, 23pp
- 4) T.C. Holtz, L.B. Richard  
JJTRJ-B 6007-6, 1964, Final-Report
- 5) H.G. Werson, D.R. Matthews, J.S. Winston  
Rep. Invest. No. 7113, U.S. Dept. of the Interior, 1968
- 6) K.-H. Kramer  
Journal of the Less-Common Metals, 21,(1970) 365-382
- 7) H. Böhm, F. Mir  
KFK-524, 1966
- 8) H. Böhm, M. Schirra  
KFK-774, 1968
- 9) D. Potter, C. Altstetter  
Acta Metallurgica, 1971, Vol. 19, No. 9, S. 881-886
- 10) B.R. Rayaler u. R. J. van Thyne  
J. Less.-Common Metals, 1961, S. 489



Tabelle 1

Löslichkeitsgrenzen einiger Elemente in Vanadin bei höheren Temperaturen und mögliche binäre Phasen bei tieferen Temperaturen.

| Element | max.Löslichkeit<br>in Gew.-% | Temperatur<br>°C | Phase                          | Struktur  | Gitterkonstante      |
|---------|------------------------------|------------------|--------------------------------|-----------|----------------------|
| Zr      | 5                            | 600              | ZrV <sub>2</sub>               | hex.      | a = 5,288; c = 8,664 |
| Hf      | 1,2                          | 1200             | HfV <sub>2</sub>               | kub. MgCu | a = 7,386            |
| Fe      | 37                           | 600              | FeV                            | hex. CrFe | a = 8,95; c = 4,62   |
| Co      | 8                            | 600              | V <sub>3</sub> Co              | kub. β-W  | a = 4,675            |
| Ni      | 8                            | 600              | V <sub>3</sub> Ni              | kub. β-W  | a = 4,71             |
| Al      | 26                           | 600              | V <sub>5</sub> Al <sub>8</sub> | kub.      | a = 9,207            |
| Si      | 3                            | 1200             | V <sub>3</sub> Si              | kub. β-W  | a = 4,721            |
| Sn      | 20                           | 600              | V <sub>3</sub> Sn              | kub. β-W  | a = 4,91             |
| Be      | 0,8                          | 900              | Be <sub>2</sub> V              | hex.      | a = 4,394; c = 7,144 |

Tabelle 2

Gehalt der interstitiellen Beimengungen N, O, B und C

| Leg.-Nr. | Legierung   | N (ppm) | O (ppm) | B (ppm) | C (ppm) |
|----------|-------------|---------|---------|---------|---------|
| 1        | V-1Ti       | 260     | 850     | -       | 820     |
| 2        | V-3Ti       | 390     | 1200    | -       | 610     |
| 3        | V-5Ti       | 400     | 520     | -       | 470     |
| 4        | V-10Ti      | 370     | 540     | -       | 430     |
| 5        | V-20Ti      | 310     | 460     | -       | 360     |
| 6        | V-3Ti-1Si   | 250     | 950     | -       | 650     |
| 7        | V-3Ti-1,5Si | 365     | 1000    | -       | 410     |
| 8        | V-3Ti       | 300     | 500-690 | 750     | 120     |
| 9        | V-3Ti       | 180     | 530-600 | 4       | 900     |
| 10       | V-3Ti       | 145     | 550-770 | 350     | 915     |
| 11       | V-2Zr       | 240     | 500-640 | 900     | 120     |
| 12       | V-2Zr       | 165     | 500-610 | 4       | 920     |
| 13       | V-2Zr       | 165     | 490-600 | 400     | 880     |
| 14       | V-1Hf       | 170     | 490-580 | 5       | 1050    |
| 15       | V-1Hf       | 135     | 470-520 | 400     | 1000    |

Tabelle 3

Mechanische Eigenschaften der Legierung V-1Hf

| Legierung | Zustand                      | Festigkeit<br>(kp/mm <sup>2</sup> ) | Streckgrenze<br>(kp/mm <sup>2</sup> ) | Bruchdehnung<br>(%) | Brucheinschg.<br>(%) |
|-----------|------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------|----------------------|
| V-1Hf+B,C | homog.:<br>(1250°C,<br>1h/W) | 36,6                                | 27,7                                  | 16,4                | 77,8                 |
| "         | homog. +<br>250°C, 45'       | 60,5                                | 51,3                                  | 11,0                | 46,2                 |
| V-1Hf+C   | homog.:<br>(1250°C,<br>1h/W) | 33,5                                | 23,4                                  | 17,5                | 83,2                 |
|           | homog. +<br>250°C, 45'       | 55,3                                | 47,6                                  | 10,5                | 58,7                 |

$$T = 25^{\circ}\text{C}, \quad \dot{\epsilon} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ (1/sec)}$$





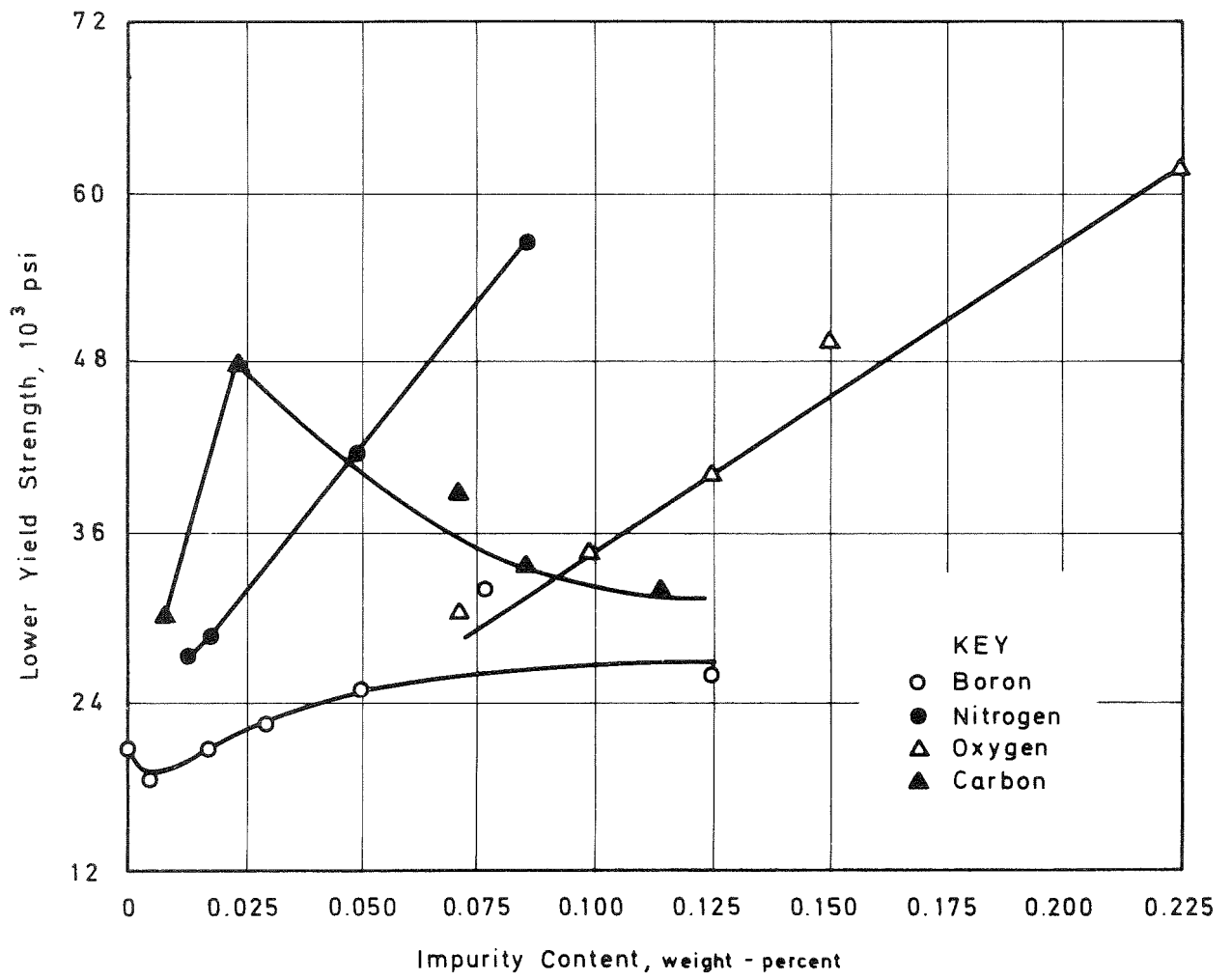


Bild 1: Der Einfluß von interstitiellen Verunreinigungen auf die Streckgrenze von Vanadium bei einer Temperatur von 273 °k<sup>3</sup>)

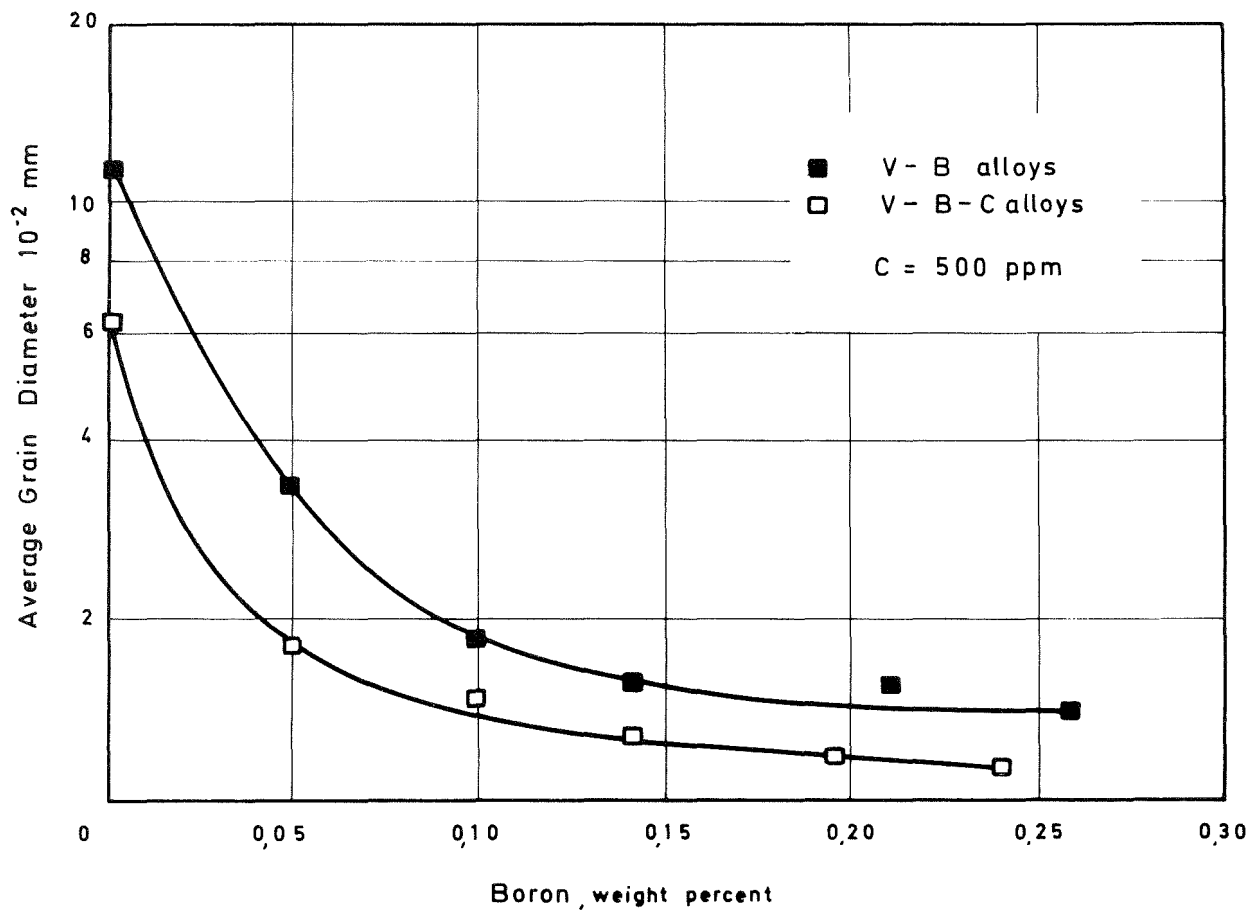


Bild 2: Durchschnittlicher Korndurchmesser nach 90% iger Verformung und anschließender Rekristallisation ( $T_R = 800 - 1100^\circ\text{C}$ ;  $t_R = 5 - 150$  min )<sup>5)</sup>

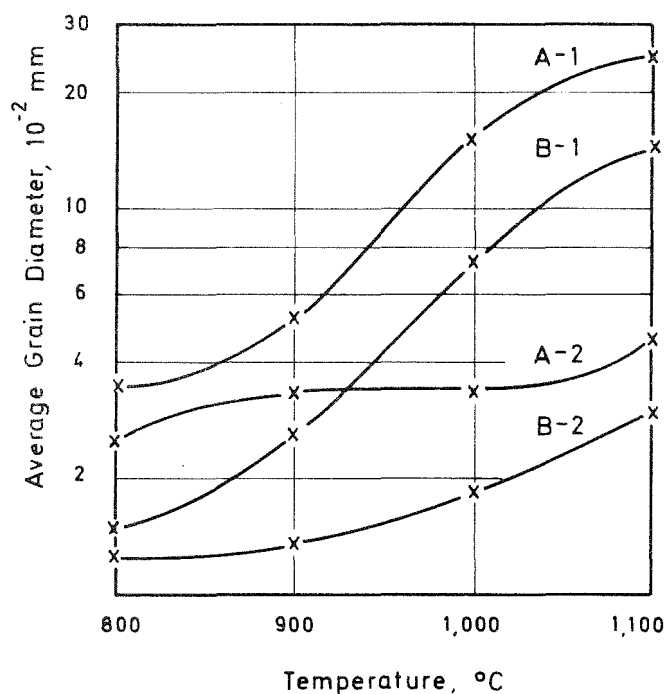


Bild 3: Durchschnittlicher Korndurchmesser nach 90 % iger Verformung und anschließender Rekristallisation in Abhängigkeit von der Rekristallisationstemperatur. <sup>5)</sup>

|     | B (ppm) | C (ppm) | O (ppm) | N (ppm) |
|-----|---------|---------|---------|---------|
| A-1 | —       | 180     | 49      | 40      |
| A-2 | 480     | 170     | 41      | 10      |
| B-1 | —       | 520     | 45      | 20      |
| B 2 | 470     | 550     | —       | 20      |

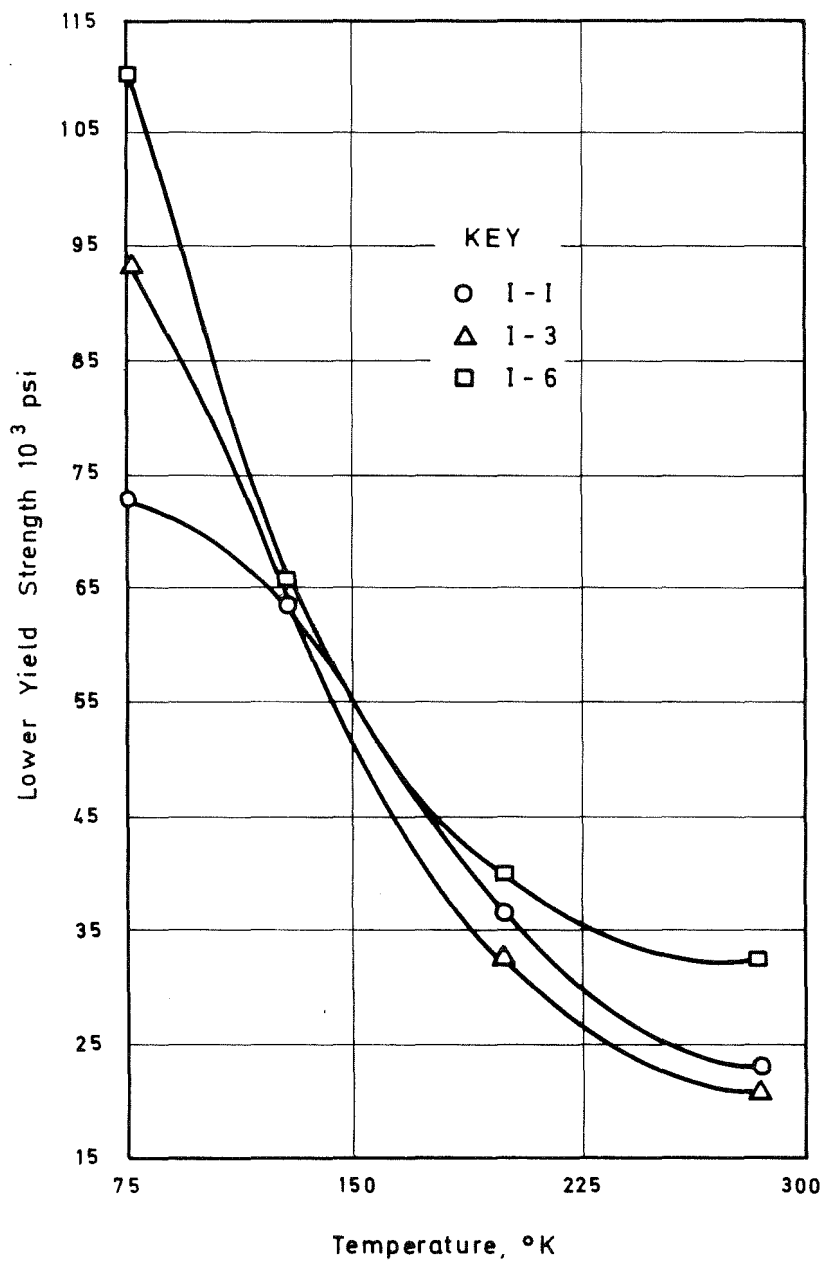


Bild 4: Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze bei Vanadium und Vanadium-Bor-Legierungen 5)

|     | B (ppm) | C (ppm) | O (ppm) | N (ppm) |
|-----|---------|---------|---------|---------|
| I-1 | -       | 95      | 345     | 35      |
| I-3 | 180     | 60      | 430     | 25      |
| I-6 | 760     | 65      | 480     | 25      |

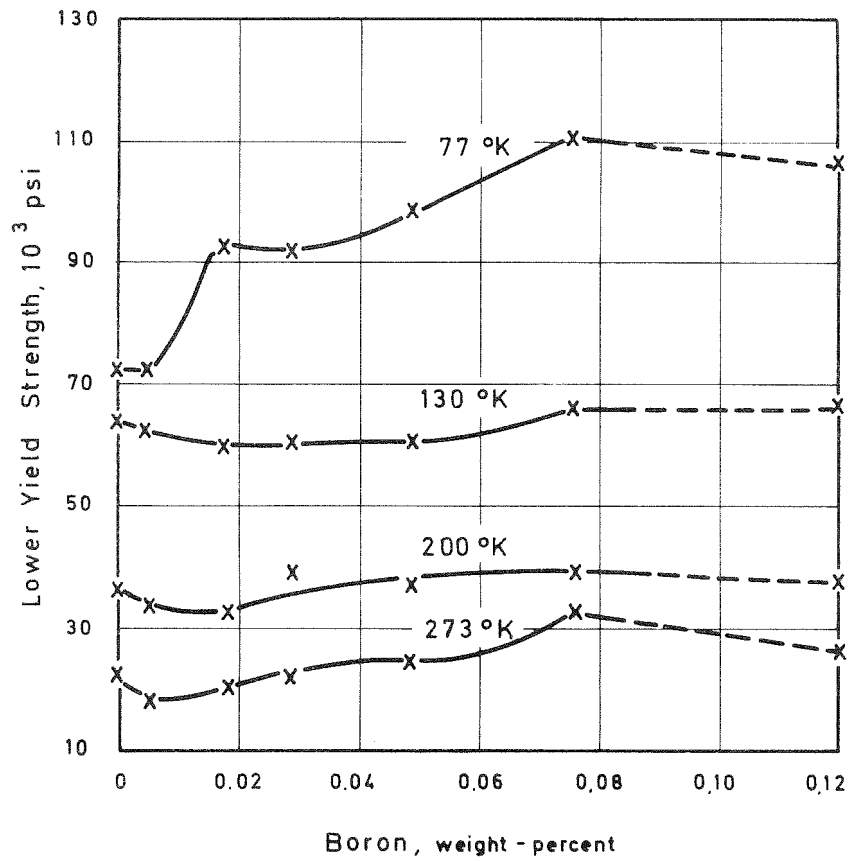


Bild 5: Einfluß des Borgehaltes auf die Streckgrenze von Vanadium bei verschiedenen Temperaturen 5)

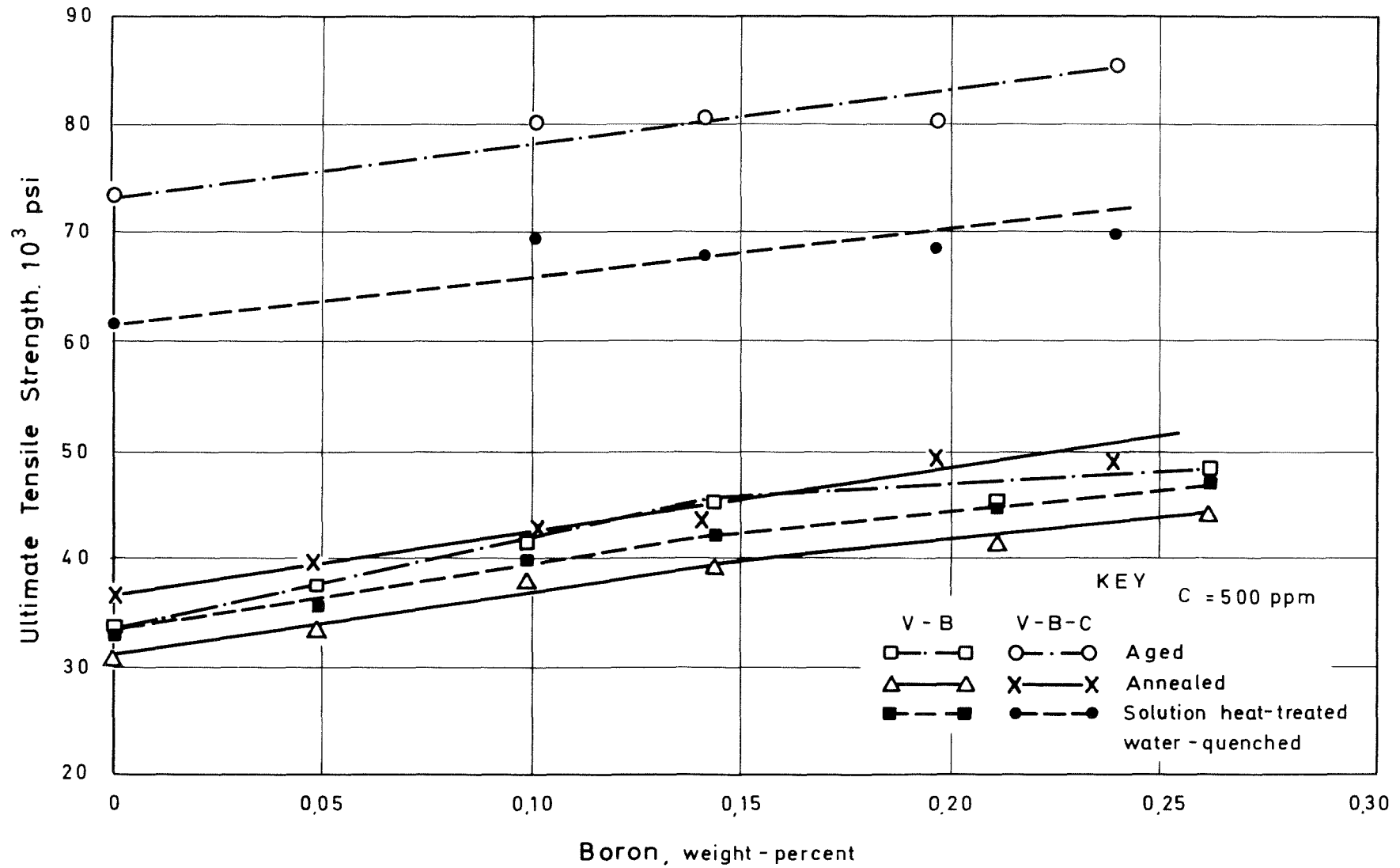


Bild 6: Einfluß von Bor und Bor + Kohlenstoff auf die Festigkeit von Vanadium bei 298 °k <sup>5)</sup>

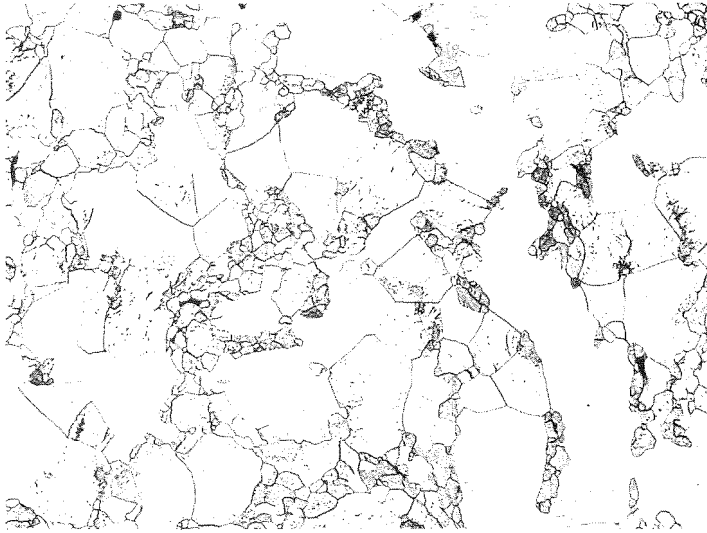


Bild 7a

Legierung: V-3Ti + 800 ppm C

Zustand: homog. + 600°C, 1d

x 100

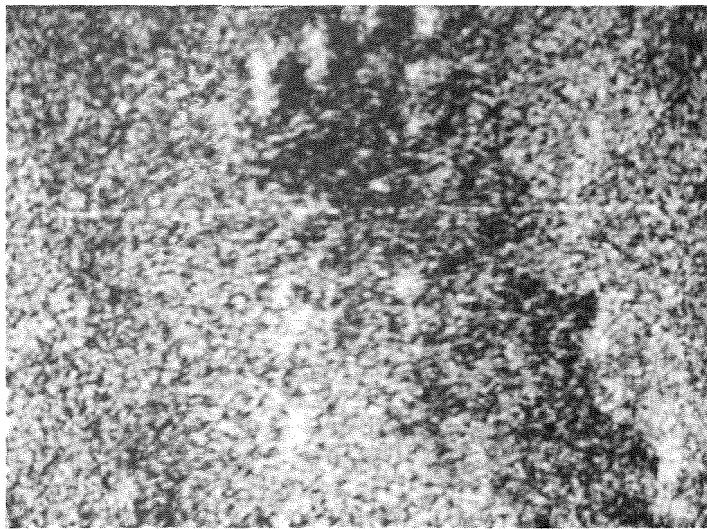


Bild 7b

Elektronenrasteraufnahme  
der Ti-Röntgenstrahlung

Legierung: V-3Ti

Zustand: homog. + 500°C, 20d

x 2000

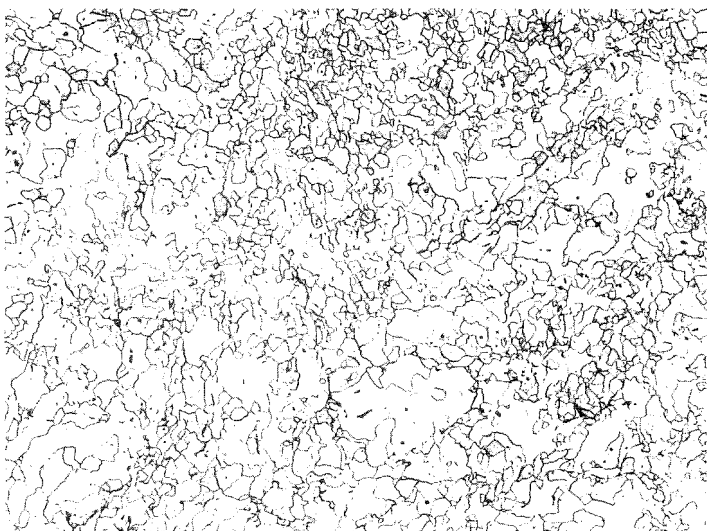


Bild 8

Legierung: V-1Hf + 800 ppm C  
+ 400 ppm B

Zustand: homog. + 600°C, 1d

x 100

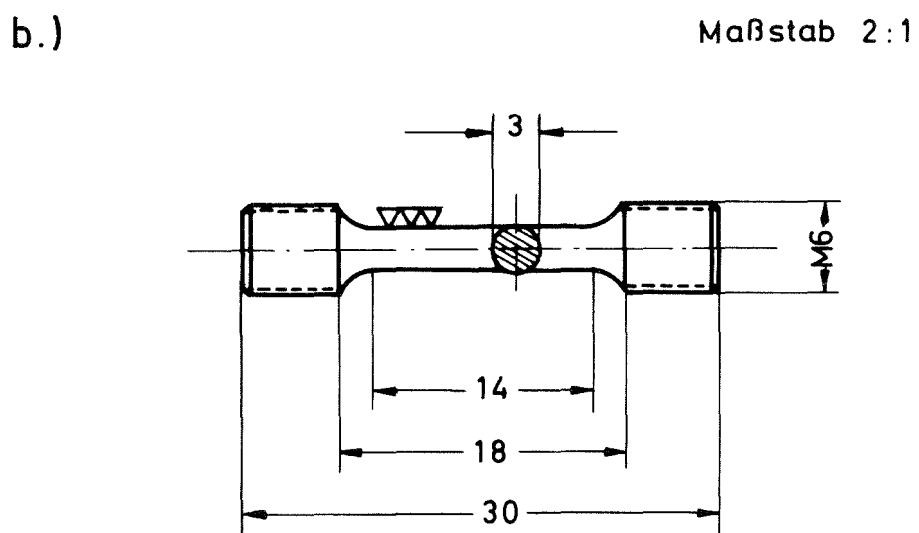
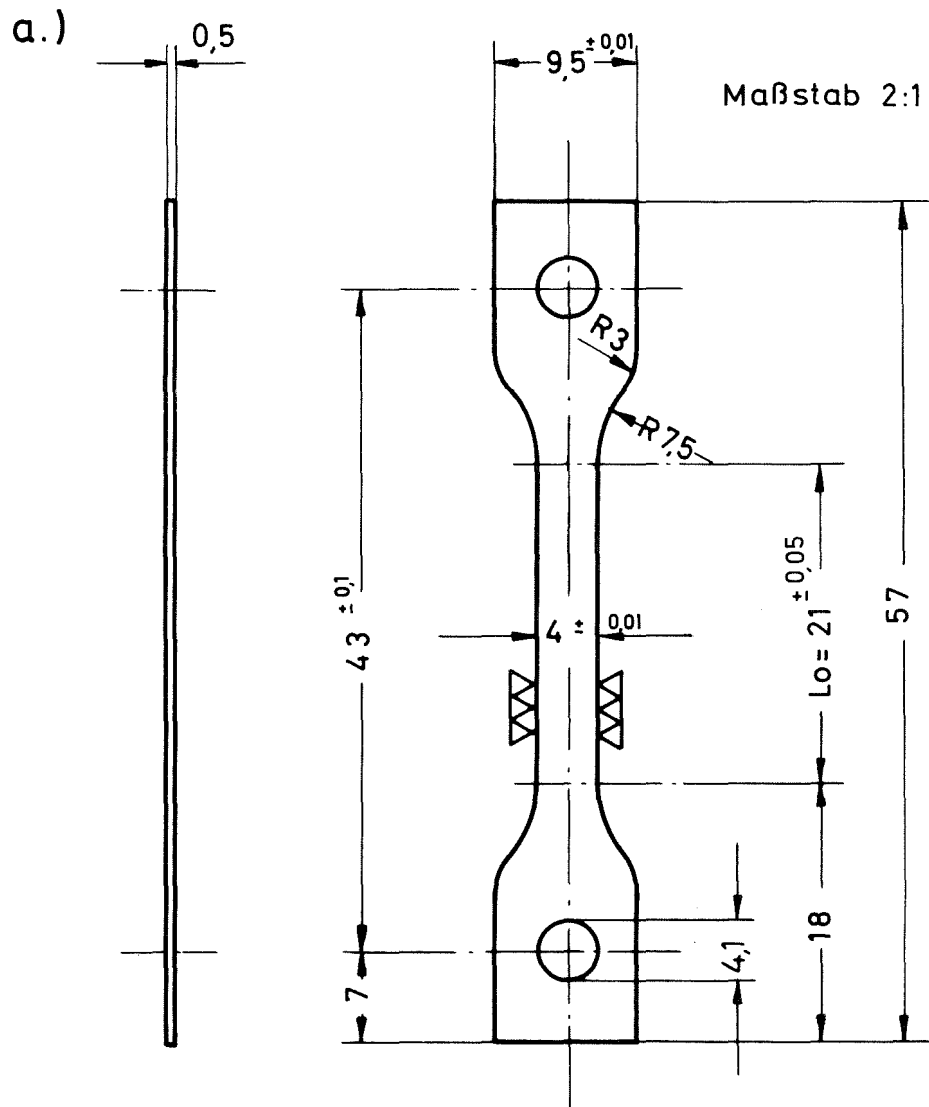


Bild 9a u. b.: Zugproben



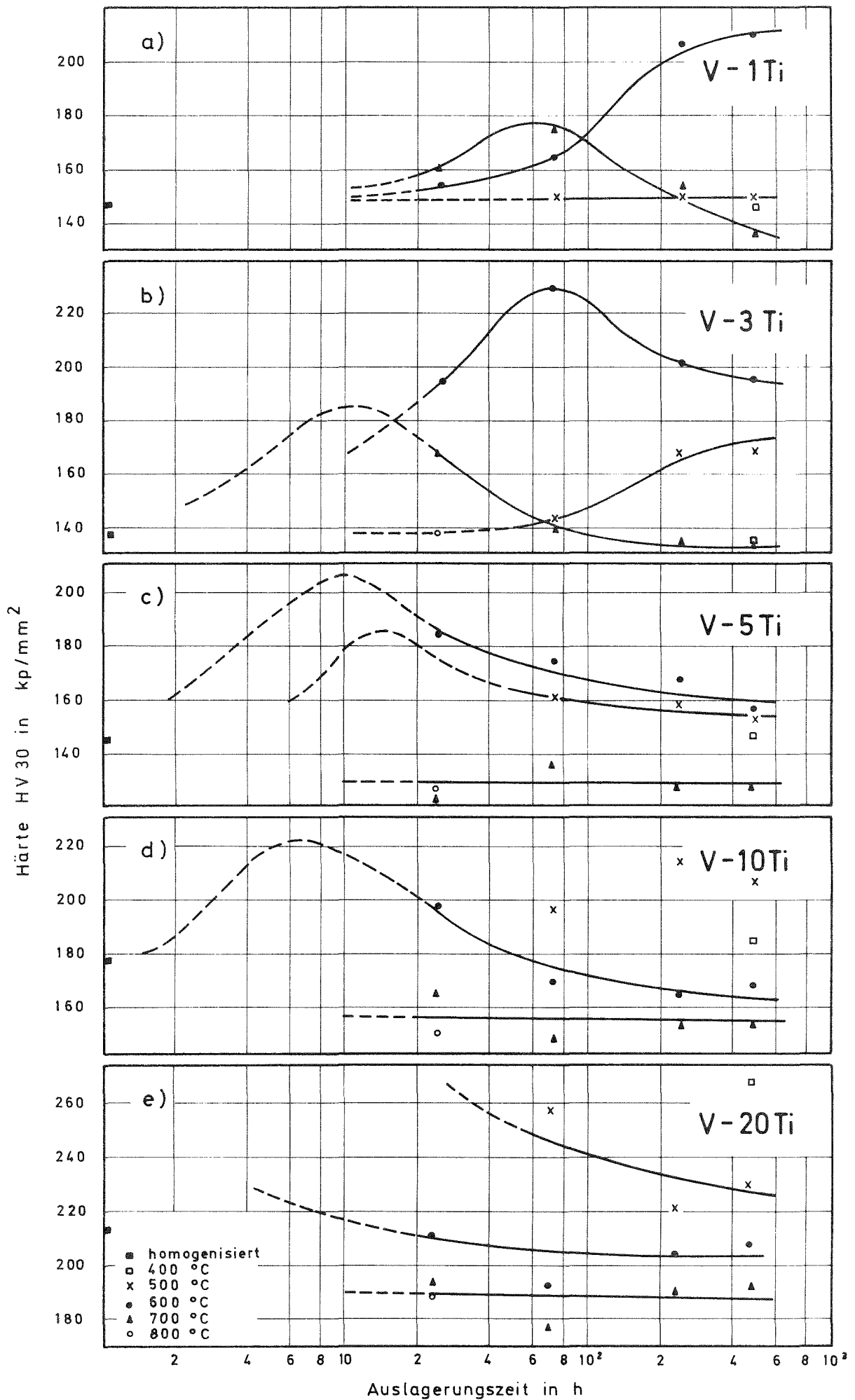


Bild 10a - e: Härteverlauf in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit und der Auslagerungstemperatur

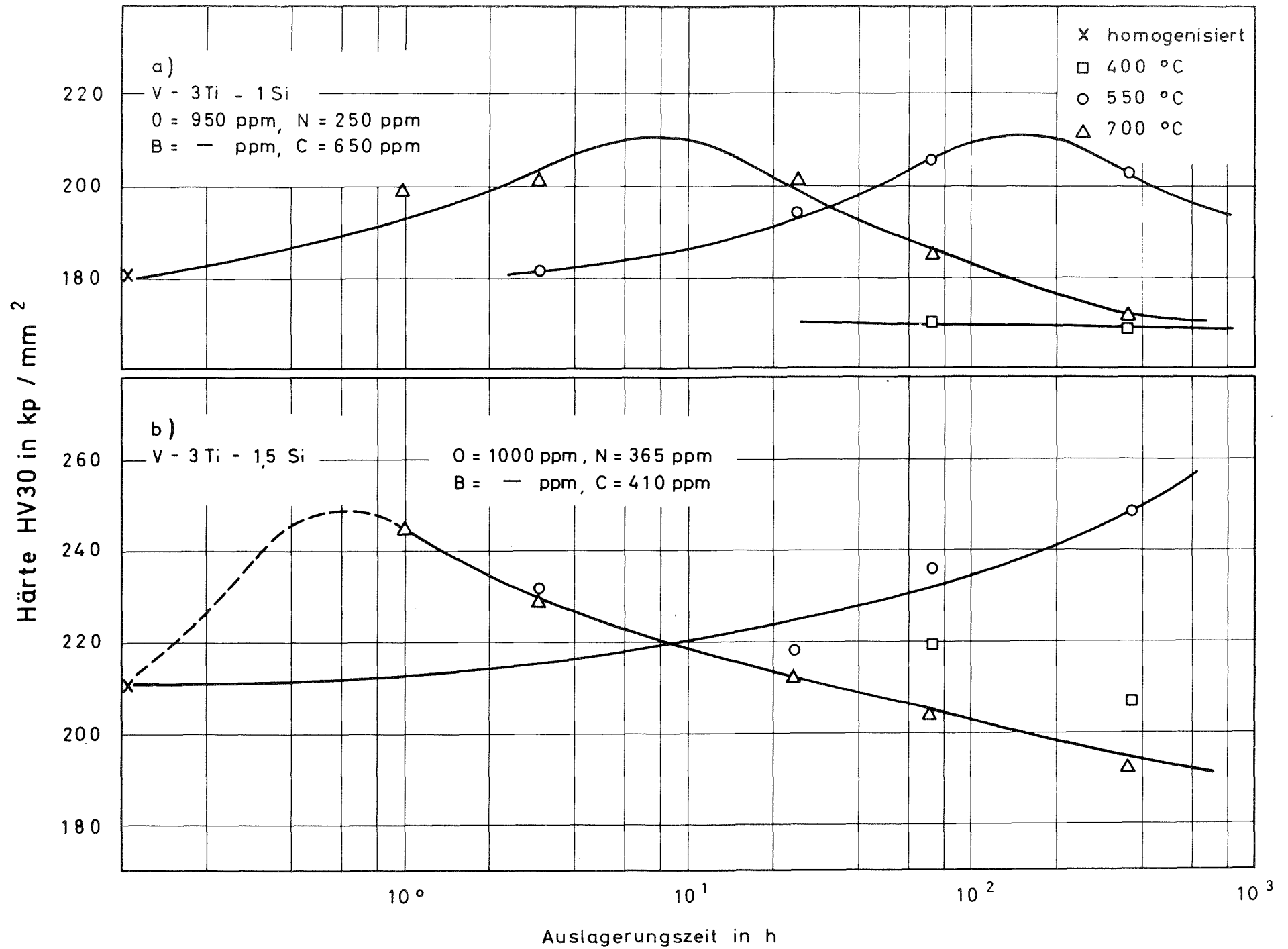


Bild 11 a u. b: Härteverlauf in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit und

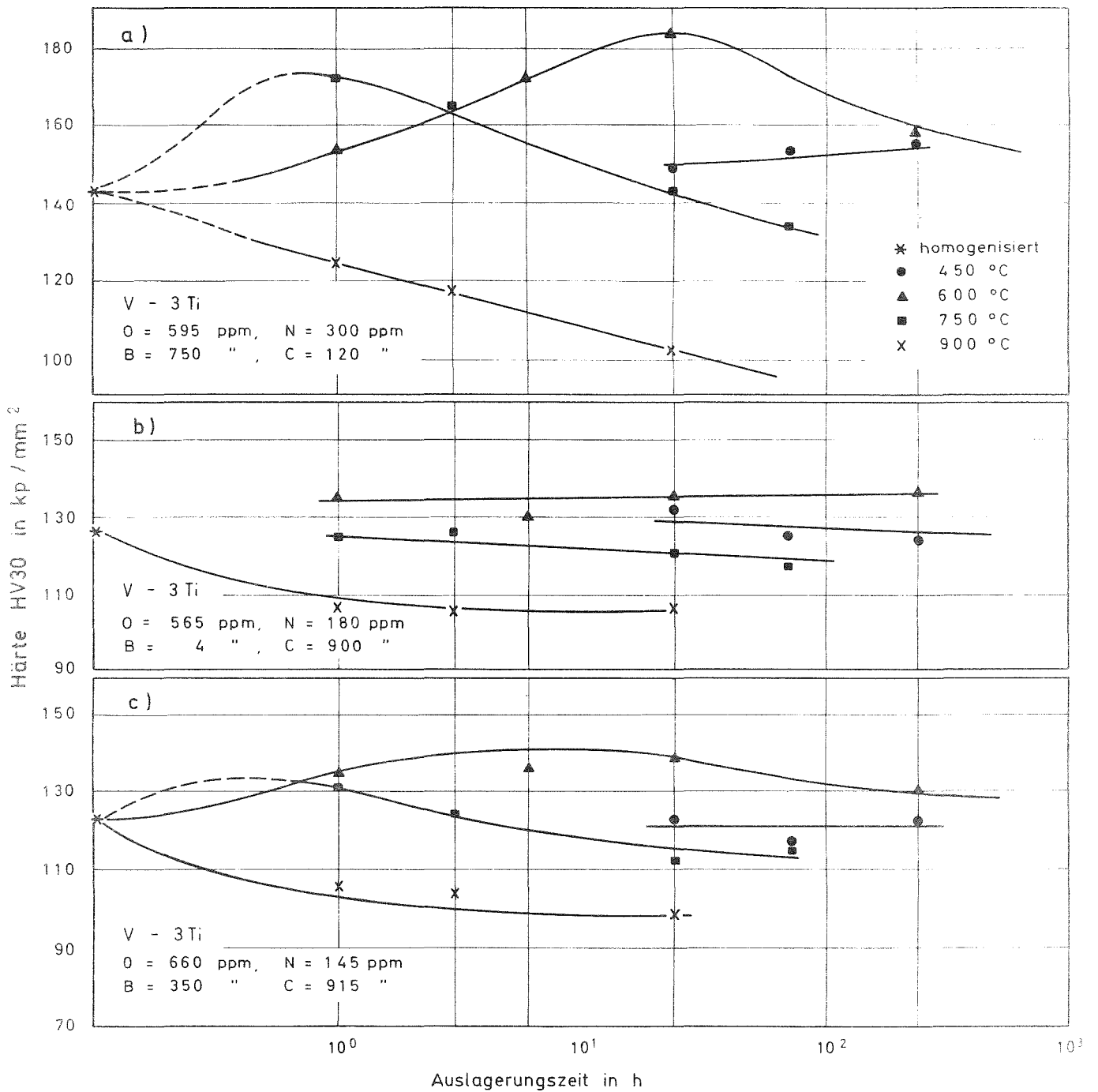


Bild 12a-c : Härteverlauf in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit und der Auslagerungstemperatur

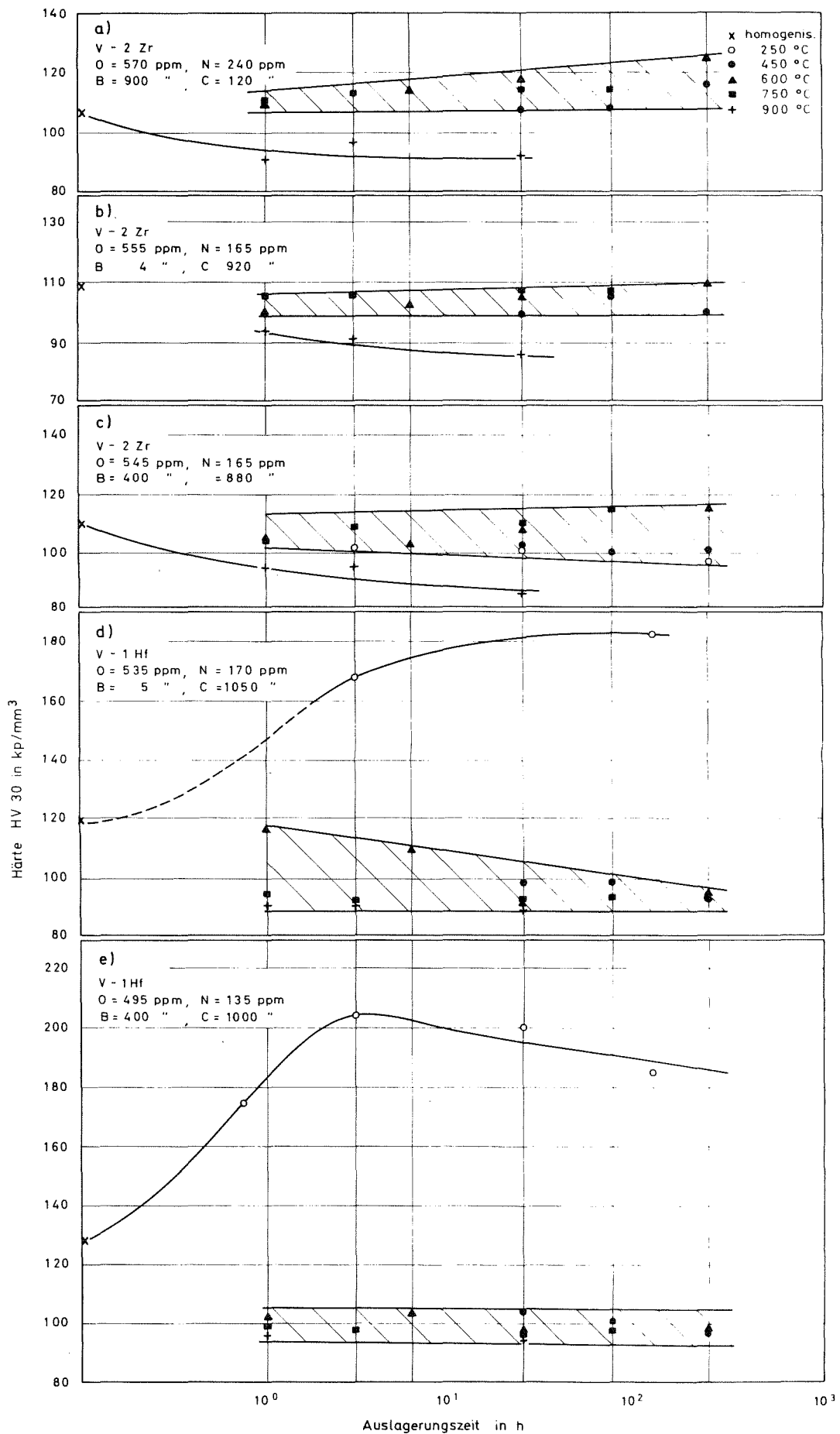


Bild 13a-e: Härteverlauf in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit und der Auslagerungstemperatur

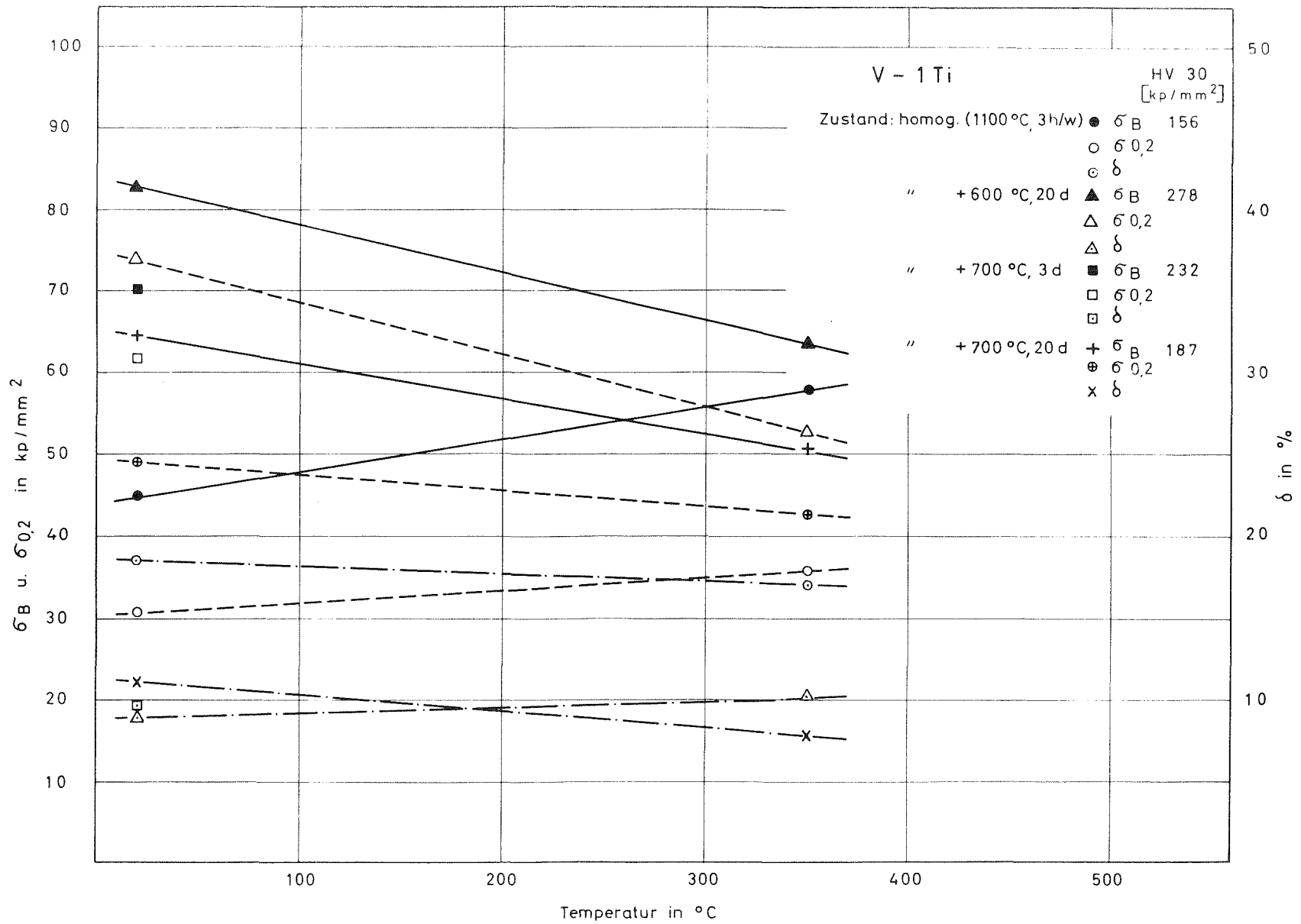


Bild 14: Zugfestigkeit,  $\sigma_B$ , Streckgrenze,  $\sigma_{0,2}$  und Bruchdehnung,  $\delta$ , in Abhängigkeit von der Temperatur

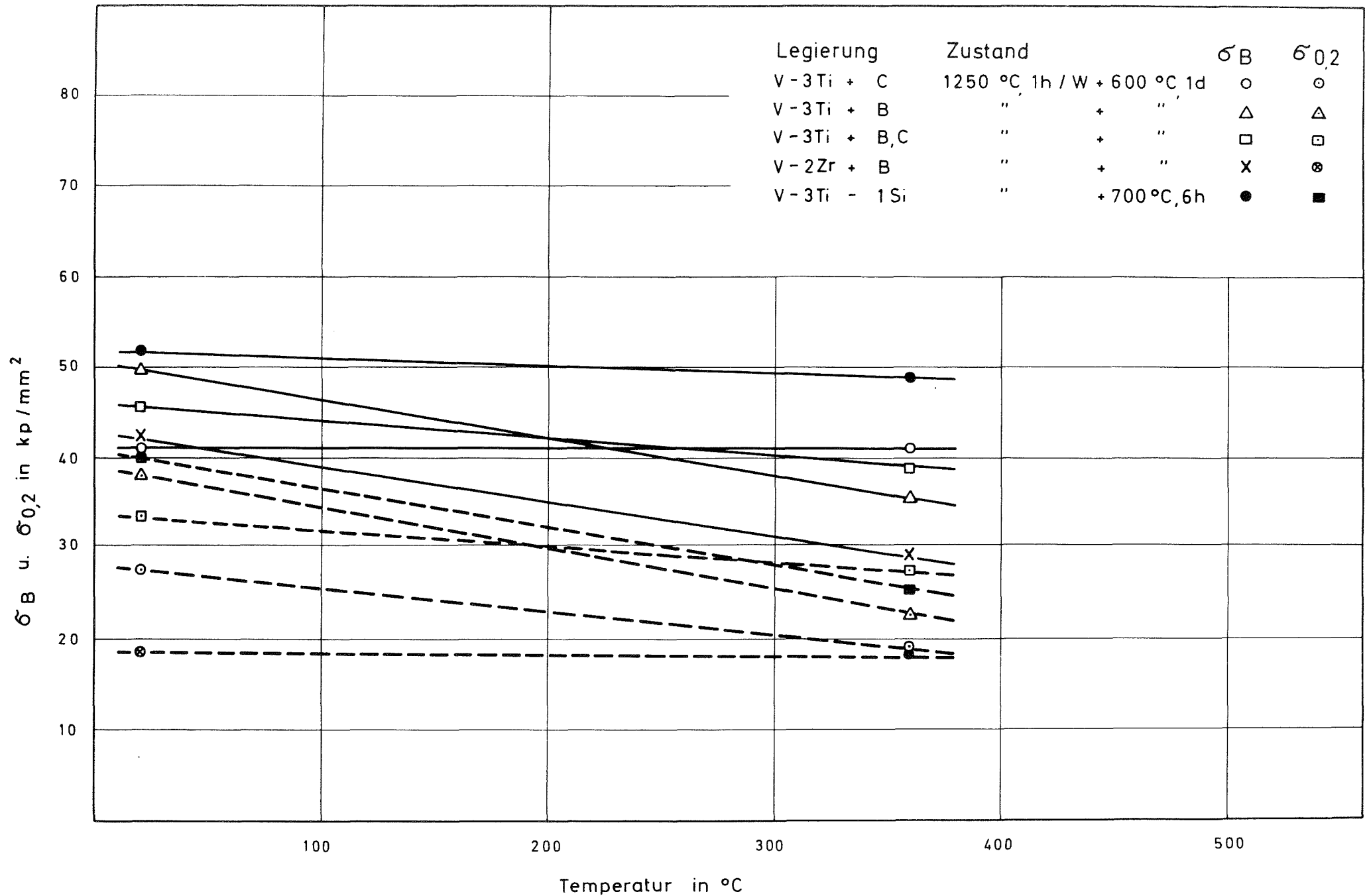


Bild 15: Zugfestigkeit,  $\sigma_B$ , Streckgrenze,  $\sigma_{0,2}$ , in Abhängigkeit von der Temperatur

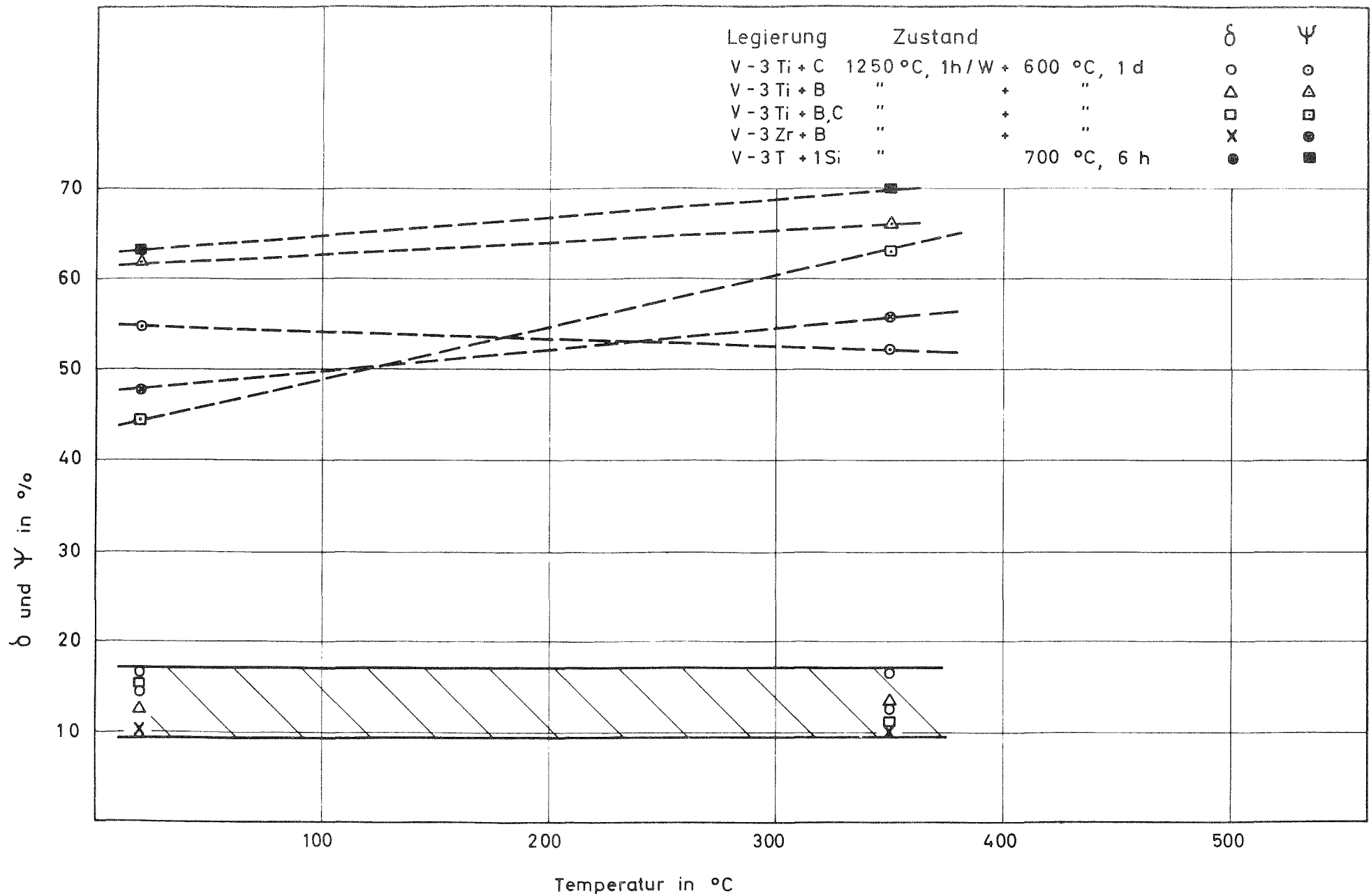


Bild 16: Bruchdehnung,  $\delta$ , Brucheinschnürung,  $\Psi$ , in Abhängigkeit von der Temperatur

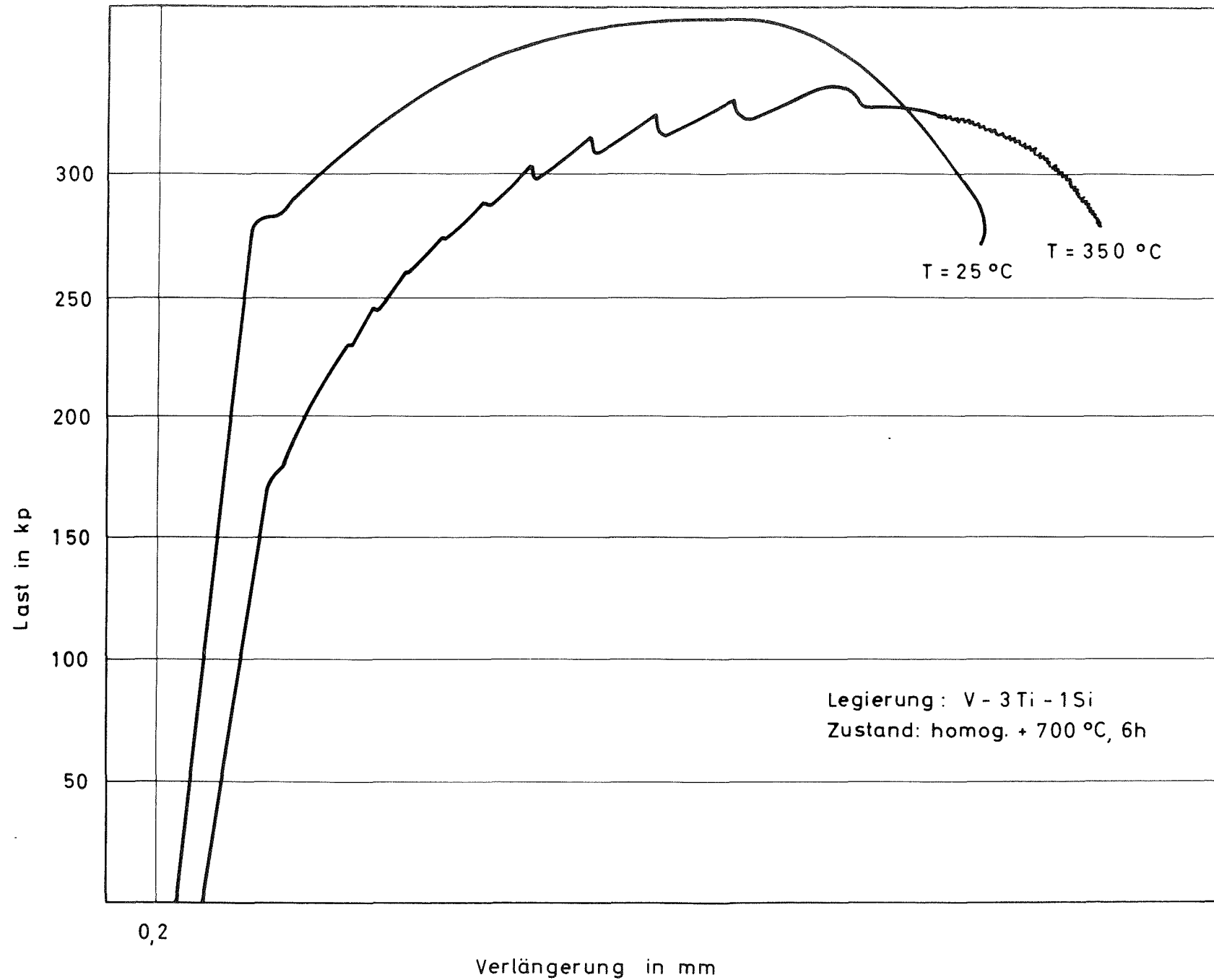


Bild 17: Last - Verlängerungsdiagramme bei verschiedenen Temperaturen



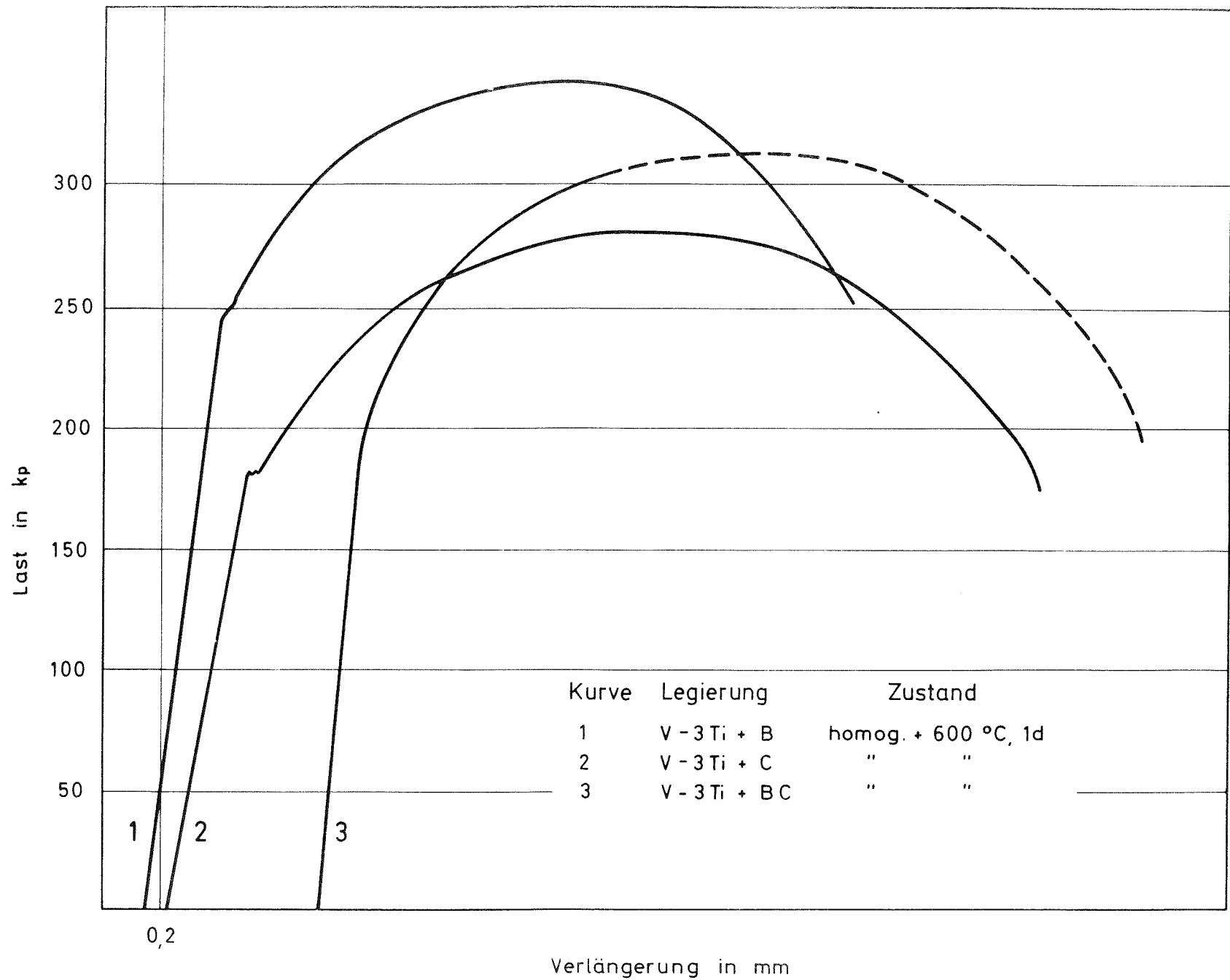


Bild 18: Last - Verlängerungsdiagramme bei Raumtemperatur

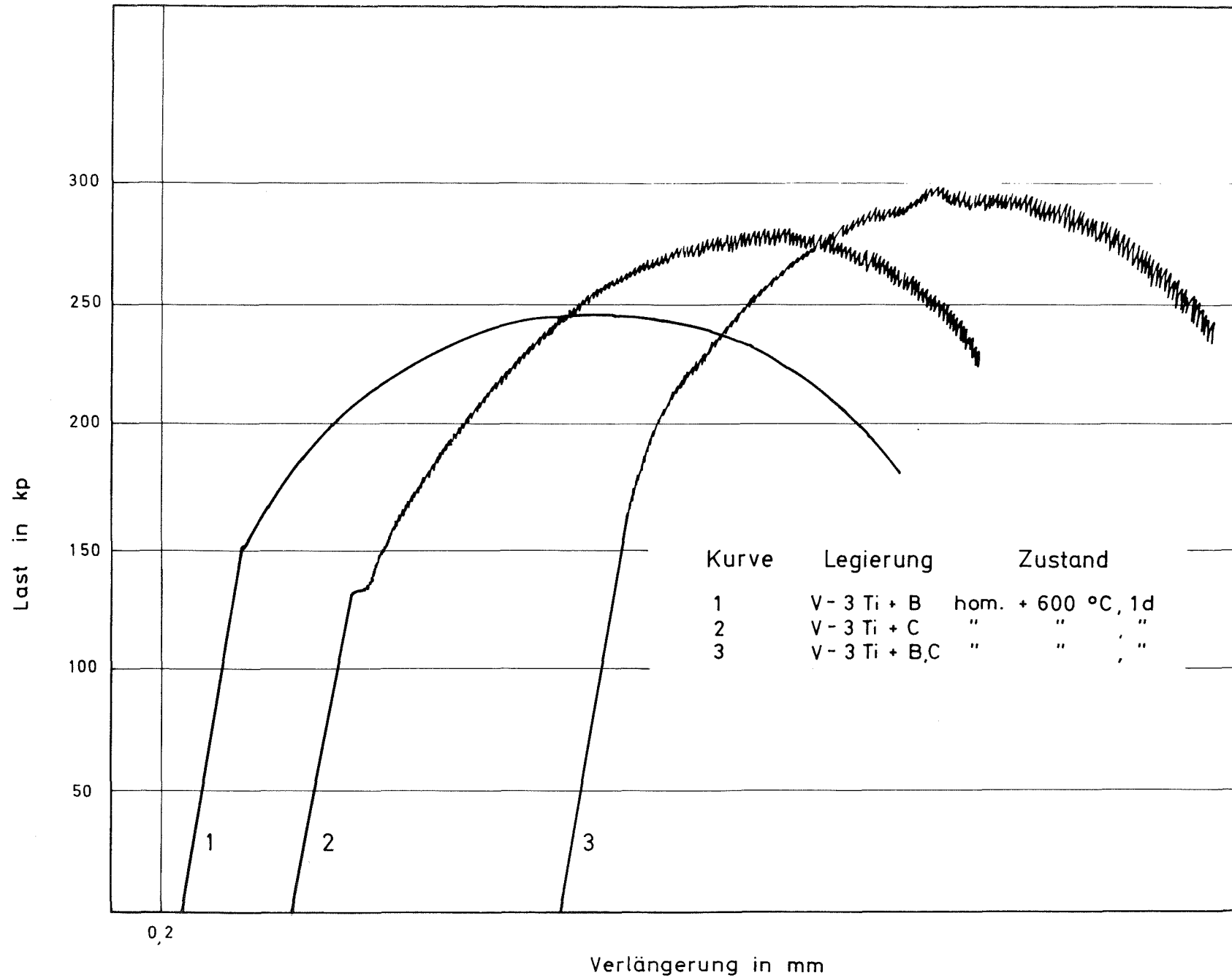


Bild 19: Last - Verlängerungsdiagramme bei 350 °C

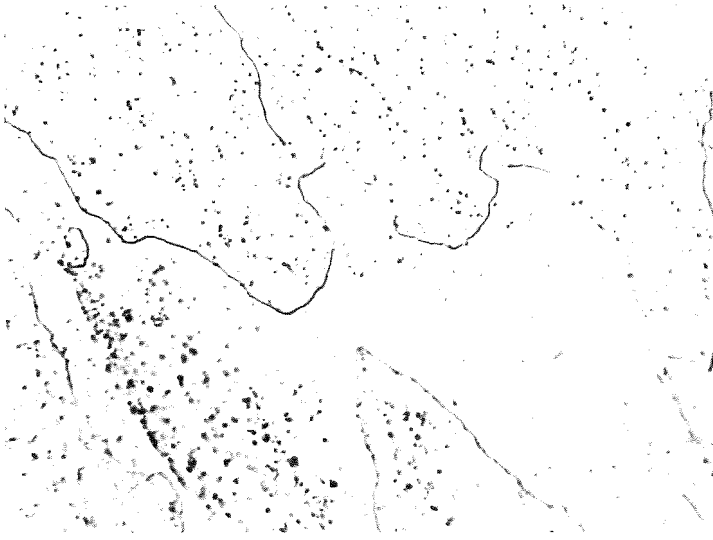


Bild 20a

Legierung: V-1Ti

Zustand: 1100°C, 3h/W

x 1000

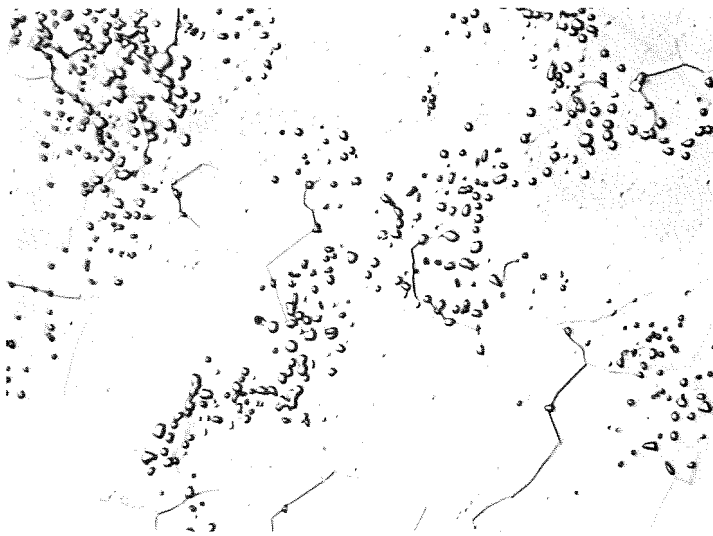


Bild 20b

Legierung: V-20Ti

Zustand: 1100°C, 3h/W

x 1000

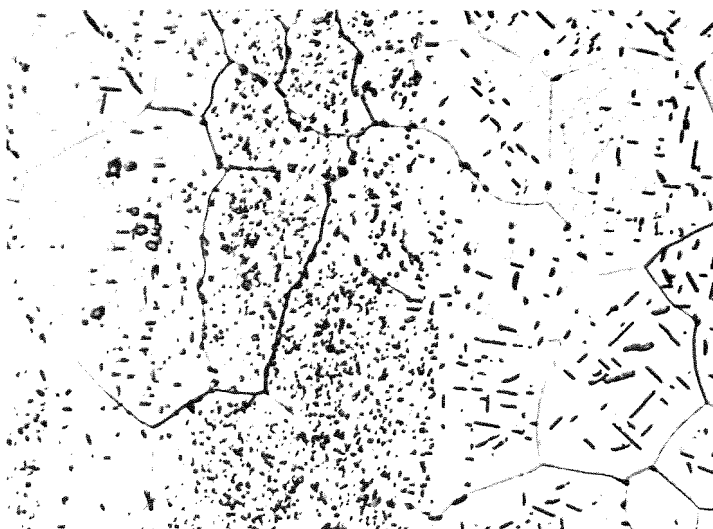


Bild 21a

Legierung: V-3Ti

Zustand: 1100°C, 3h/W +  
600°C, 10d/W

x 1000

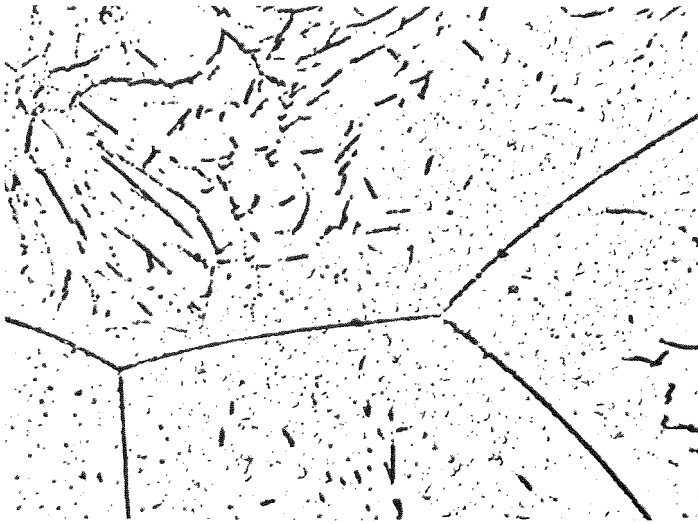


Bild 21b

Legierung: V-20Ti

Zustand: 1100°C, 3h/W +  
700°C, 10d/W

x 1000

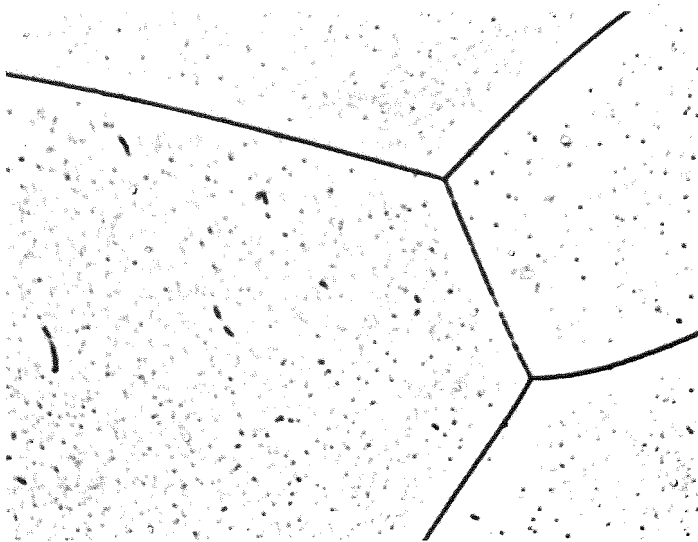


Bild 21c

Legierung: V-20Ti

Zustand: 1100°C, 3h/W +  
400°C, 20d/W

x 1000

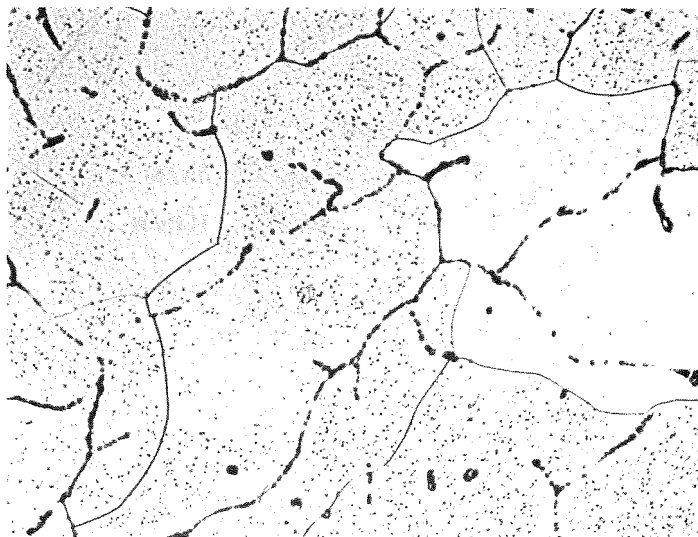


Bild 22

Legierung: V-2Zr + 800 ppm C

Zustand: homog. + 600°C, 1d/W

x 500

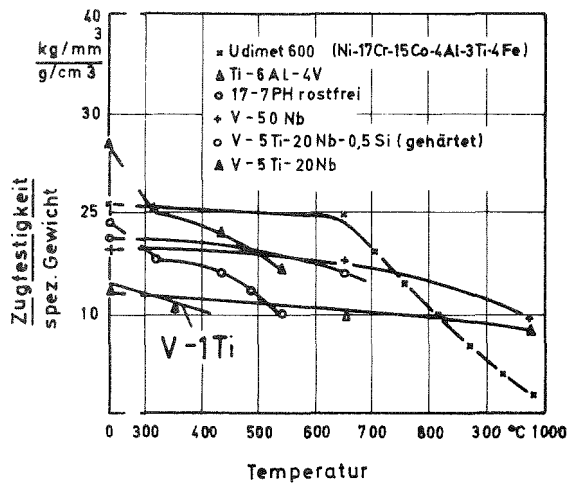


Bild 23

Auf das spez. Gewicht bezogene  
 Warmfestigkeit einiger Vanadi-  
 umlegierungen im Vergleich zu  
 Ni-Cr-Co-Superlegierungen  
 (nach Rajala und van Thyne) <sup>10)</sup>

