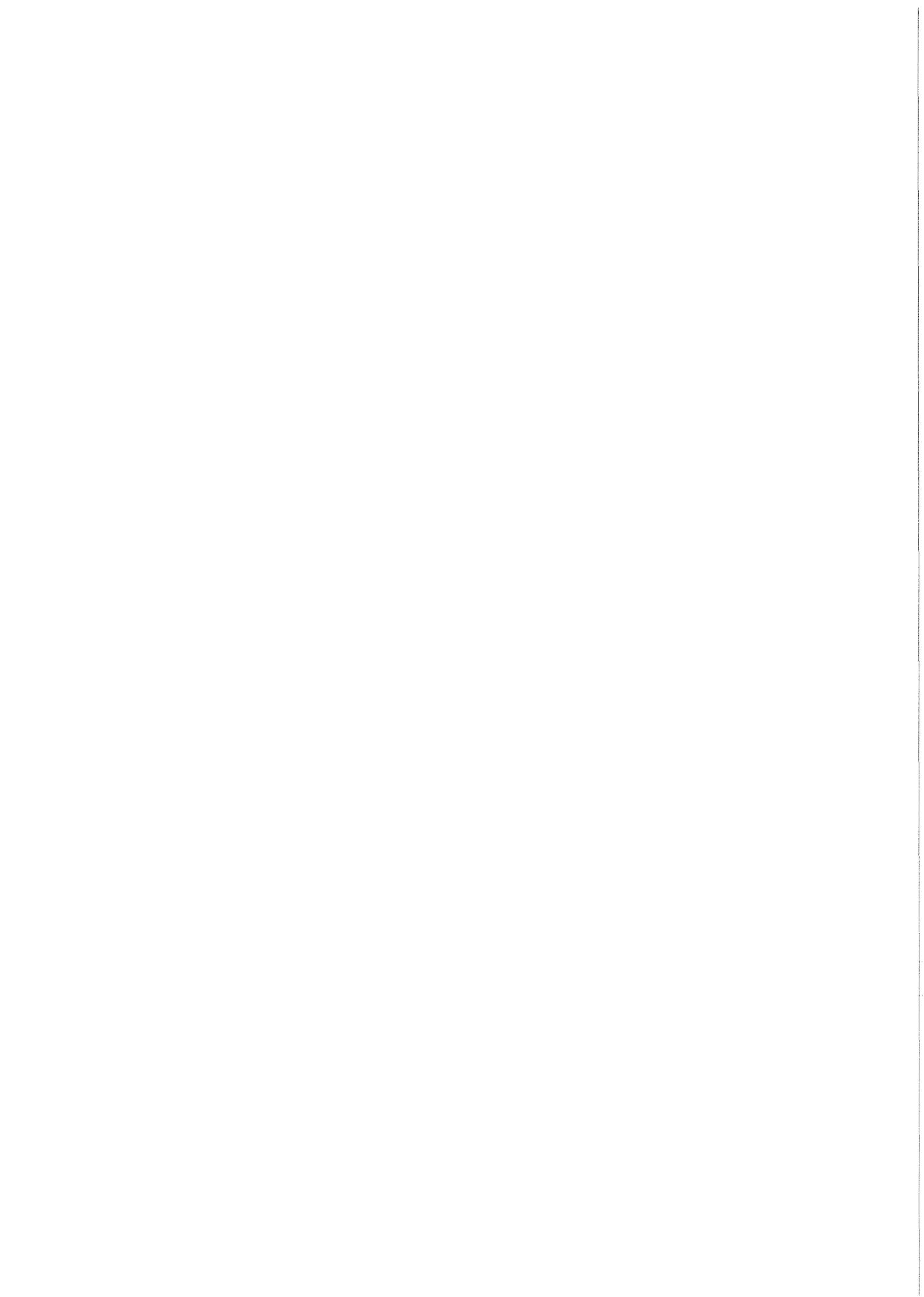


KfK 3283
Oktober 1982

Durch Korrosion geförderter Kriechbruch von Cr-Ni-Stahlhüllrohren bei hohen Temperaturen

V. Gibs
Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Schneller Brüter

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Material- und Festkörperforschung

Projekt Schneller Brüter

KfK 3283

Durch Korrosion geförderter Kriechbruch von
Cr-Ni-Stahlhüllrohren bei hohen Temperaturen⁺)

Volker Gibs

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

⁺) Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität
Karlsruhe (TH) genehmigte Dissertation

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Im Hinblick auf die Bedingungen in Schnellbrüterbrennstäben wurde der Einfluß abgestufter Halogenpotentiale (Cr-, Fe-, Ni-, Cu-Halogenide), elementarer Chalkogene sowie deren entsprechende Mischungen mit CuO/Cu auf das Kriechverhalten von Brennstabhüllrohren untersucht.

Die Versuche wurden an Flach- bzw. Rohrproben vor allem mit dem austenitischen Cr-Ni-Stahl X10CrNiMoTiB1515 (DIN-Werkstoff Nr. 1.4970) bei 500 °C und 700 °C durchgeführt, was ungefähr dem Hülltemperaturbereich im Reaktor entspricht. Die Spannungen wurden den Standzeitanforderungen von ca. 100-500 h für Leerproben angepaßt. Es wurden mit Rohrproben Berstversuche, aber hauptsächlich Zugkriechversuche durchgeführt, weil der Einfluß eines definierten chemischen Systems im Rohrrinnern auf das mechanische Verhalten der Rohrproben durch die Dehnungsaufzeichnung über der Zeit erfaßt werden konnte. Die konventionell verwendeten Meßdaten (Standzeit, Bruchdehnung und sekundäre Kriechgeschwindigkeit) wurden durch die Dehnung bei Beginn des tertiären Kriechens und durch die Dehnungswerte bei auffälliger Formänderung der tertiären Kriechkurve erweitert. Mit Hilfe dieser Meßdaten lassen sich die chemischen Reagenzien in fünf Verhaltensgruppen einordnen:

- Die Cr-Halogenide bleiben ohne Einfluß.
- Die Fluoride verursachen durch gleichmäßigen Oberflächenangriff bzw. gleichmäßige Oberflächenrißbildung eine Erhöhung der Kriechgeschwindigkeit.
- Durch Chalkogene und durch Halogene auf dem Fe-Halogenid-Potentialniveau wird zusätzlich die Bruchdehnung durch selektive Rißausbreitung am Ende des tertiären Kriechbereiches reduziert.
- Bei weiter steigendem Halogen-Potential (Ni- und Cu-Halogenide) und bei Zugabe von CuO/Cu zu Fe-Halogeniden/Fe bzw. Chalkogenen erfolgt die selektive Rißbildung schon zu Beginn des tertiären Kriechens.
- Die hohen Potentiale der Cu-Halogenide in Kombination mit CuO/Cu bewirken eine selektive Rißbildung schon im sekundären Kriechbereich, wobei hier die Bruchdehnung von ca. 20% auf ca. 2% reduziert wird, was als spannungsrißkorrosionsähnlicher Effekt interpretiert werden kann.

An Hand von durchgeführten Potentialberechnungen läßt sich zeigen, daß unter sehr ungünstigen Voraussetzungen die oben genannten kritischen Bedingungen für stark reduzierte Kriechbruchdehnung im Brennstab erfüllt sein können.

Abstract

Corrosion-enhanced creep-rupture of Cr-Ni-steel cladding tubes at high temperatures

The influence of well-defined halogen potentials (of Cr-, Fe-, Ni-, Cu-halides), chalcogens, and mixtures with CuO/Cu on the creep behavior of fuel pin cladding materials was investigated with respect to the conditions in fast breeder reactors.

The experiments were carried out on flat and tube specimens, especially of the austenitic Cr-Ni-steel X10CrNiMoTiB1515 (1.4970), at 500 °C and 700 °C according to the temperature range in the reactor. The tensile or pressure load was chosen to reach certain life-times of the reference specimens (100 h - 500 h). Also with the tube specimens mainly tensile creep tests were performed to examine the influence of a definite chemical system in the interior of the tube specimen on the creep behavior. To analyze the creep behavior the usual evaluation of the time to rupture total elongation and secondary creep rate was refined by evaluating also the elongation at the beginning of the tertiary creep phase and the elongation, at which the tertiary creep curve is bending. As a consequence of the results the reactive species used can be classified in five behavior groups:

- The Cr-halides have no influence
- The fluorides cause a higher creep rate by uniform surface attack or uniform surface crack formation, respectively.
- Chalcogens and halogens on the Fe-halide potential level cause a reduction of total elongation by selective crack formation at the end of the tertiary creep phase.
- A selective crack formation at the beginning of the tertiary creep phase is caused by increased halogen potential (of Ni- and Cr-halides), and by addition of CuO/Cu to Fe-halides/Fe or to chalcogens, respectively.
- The high chemical potential of the Cu-halides in combination with CuO/Cu causes selective crack formation already during the secondary creep phase, reducing the total elongation from about 20% to 2%. This kind of rupture can be interpreted like stress corrosion cracking.

A calculation of corresponding chemical potentials shows that under unfavourable assumptions critical conditions for reduced rupture elongation can be realized in fuel pins.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1	Problemstellung	1
1.2	Zielsetzung	2
2.	Grundlagen	3
2.1	Mechanisches Materialverhalten bei hohen Temperaturen	3
2.1.1	Zeitstandbeanspruchung	4
2.1.1.1	Kriechkurve	4
2.1.1.2	Sekundäre Kriechgeschwindigkeit	5
2.1.1.3	Gleichung zur Beschreibung der Kriechkurve	7
2.1.1.4	Monkman-Grant-Beziehung	9
2.1.1.5	Spannungsberechnung	10
2.1.2	Bruchverhalten	12
2.1.2.1	Bruchtypen	12
2.1.2.2	Kerbwirkung	13
2.1.2.3	Rißfortpflanzung	14
2.2	Chemisches Verhalten	15
2.2.1	Oxidation und Heißkorrosion	15
2.2.2	Thermodynamische Grundlagen	19
2.3	Chemisch-mechanische Wechselwirkung	21
2.3.1	Spannungsrißkorrosion	21
2.3.1.1	Prüfmethoden	22
2.3.1.2	Spannungsrißkorrosionsmechanismen	24
2.3.2	Kriechen in korrosiver Heißgasatmosphäre	26
2.3.2.1	Auswirkungen der Korrosion auf das Kriechen	27
2.3.2.2	Auswirkungen des Kriechens auf die Korrosion	29
3.	Literatur	31
3.1	Chemisches Verhalten (Korrosion)	31
3.1.1	Halogen-Korrosion	33
3.1.1.1	Fluor	33
3.1.1.2	Chlor	33
3.1.1.3	Brom	34
3.1.1.4	Jod	35
3.1.2	Chalkogen-Korrosion	35
3.1.2.1	Sauerstoff	35
3.1.2.2	Schwefel	36
3.1.2.3	Selen und Tellur	36
3.2	Chemisch-mechanische Wechselwirkung	37
3.2.1	Halogene	38
3.2.1.1	Fluor	38
3.2.1.2	Chlor	38
3.2.1.3	Jod	39
3.2.2	Chalkogene	40
3.2.2.1	Sauerstoff	40
3.2.2.2	Schwefel	41

3.2.2.3	Tellur	42
3.2.3	Kombinierte Einwirkung verschiedener Reagenzien	42
3.3	Schlußfolgerungen aus der Literaturrecherche	44
4.	Beschreibung der Versuchstechnik	50
4.1	Probenpräparation	50
4.1.1	Flachproben	50
4.1.2	Rohrproben	51
4.2	Glühversuche mit vorgespannten Biegeproben	51
4.3	Rohrberstversuche	53
4.4	Zugversuche	55
5.	Verwendete Probenmaterialien	58
5.1	Auswahl der Werkstoffe	58
5.2	Vorbehandlungszustand der Werkstoffe	58
5.3	Mechanische Kurzzeiteigenschaften der Materialien	62
5.4	Vergleichbare Kriechdaten aus der Literatur	64
6.	Verwendete chemische Reagenzien	65
7.	Angewandte Nachuntersuchungsmethoden	70
7.1	Lichtmikroskopie	70
7.2	Rasterelektronenmikroskopie und Elektronenstrahl- mikrosonden-Analyse	70
8.	Versuchsergebnisse	71
8.1	Glühversuche mit vorgespannten Biegeproben	71
8.1.1	Chemikalien- bzw. Materialvorauswahl bei 500 °C (Versuchsserie 1)	71
8.1.1.1	Mechanisches Verhalten	73
8.1.1.2	Korrosionsverhalten	73
8.1.2	Material- bzw. Chemikalienauswahl bei der niedrigsten Versuchstemperatur von 400 °C (Versuchsserie 2)	76
8.1.2.1	Mechanisches Verhalten	76
8.1.2.2	Korrosionsverhalten	76
8.1.3	Kaltverformungs- und Cu-Halogenid- einfluß mit und ohne Sauerstoff bei 500 °C (Versuchsserie 3)	77
8.1.3.1	Mechanisches Verhalten	78
8.1.3.2	Korrosionsverhalten	80

8.2	Rohrberstversuche	84
8.2.1	Versuche bei 500 °C	86
8.2.2	Versuche bei 700 °C	90
8.3	Zugkriechversuche	91
8.3.1	Versuche mit Flachproben	91
8.3.2	Versuche mit Rohrproben	96
8.3.2.1	Leerproben	96
8.3.2.2	Kriechkurven unter Halogeneinwirkung	100
8.3.2.3	Wirkung bei zusätzlicher CuO- Eingabe	104
8.3.2.4	Einfluß der Spannung (Standzeit)	111
8.3.3	Ordnung der verwendeten Chemikalien entsprechend ihres Einflusses auf das Kriechverhalten der Rohrzugproben	112
8.3.4	Metallographische Nachuntersuchungen	115
9.	Diskussion der Ergebnisse	125
9.1	Zugkriechversuche	125
9.1.1	Rohrproben	125
9.1.1.1	Einflußmöglichkeit der Chemikalien auf das Kriechen	125
9.1.1.2	Halogenideinfluß (Potentialeinfluß)	129
9.1.1.3	Einfluß von Sauerstoff(CuO) auf die Halogenidwirksamkeit	130
9.1.1.4	Einfluß von Chalkogenen und deren Mischungen mit CuO	132
9.1.1.5	Spannungseinfluß (Standzeiteinfluß)	132
9.1.1.6	Verhaltensgruppeneinteilung der Chemi- kalien entsprechend ihrer Einflußnahme auf das Kriech- bzw. SRK-Verhalten	133
9.1.2	Flachproben	136
9.2	Rohrberstversuche	140
9.3	Biegeprobenglühversuche	142
10.	Bestimmung des Jod- bzw. Chlorpotentials im Brennstab mit Modellrechnungen	146
10.1	Jodpotentialbestimmung	147
10.2	Chlorpotentialbestimmung	151
10.2.1	Chloreintrag vor dem Sinterprozeß	151
10.2.2	Chloreintrag nach dem Sinterprozeß	154
10.2.2.1	Chlorpotentialeinstellung durch UOCl ₃	155
10.2.2.2	Chlorpotentialeinstellung durch UO ₂ Cl ₂	157
10.3	Zusammenfassende Darstellung der Halogen- potentialberechnung	158
11.	Schlußfolgerungen	159
12.	Zusammenfassung	164
	Literaturverzeichnis	167

1. Einleitung

1.1 Problemstellung

Kernreaktor-Oxidbrennstäbe sind unter Betriebsbedingungen von Schnellbrütern thermischen, mechanischen und chemischen Belastungen ausgesetzt, die bei Versuchsbestrahlungen des öfteren durch Hüllrisse zum Versagen geführt haben /1,2/.

Mechanisch werden die Stäbe vor allem durch Brennstoffschwellung belastet, denn der Brennstoff vergrößert sein Volumen durch Einlagerung von Spaltproduktatomen, die bei den Uran- oder Plutonium-Spaltungen im Verlauf des Brennstoffabbrandes entstehen /3/. Außerdem werden sie durch die verschiedene thermische Ausdehnung von Brennstoff und Hülle belastet, die sich aufgrund der sehr hohen Temperatur des Brennstoffinneren ergibt. Bei fortschreitender Bestrahlung des anfangs häufig unterstöchiometrischen Oxidbrennstoffes $(U,Pu)O_2$ wird ein Sauerstoffpotential erreicht, welches die Brennstoffschwellung durch lokale Volumenzunahme bei der Bildung von Cäsium-Uranaten (zusätzliche Reaktionschwellung) mit dem Spaltprodukt Cäsium verstärkt.

Durch das Sauerstoffpotential des Brennstoffs wird stets eine Oxidation der Stahlhülle ermöglicht. Dieser chemische Angriff wird durch die entstehenden reaktiven Spaltprodukte (Cs, Te, I) noch beschleunigt /4,5/. Durch diesen Angriff wird die Bruchdehnung der Hüllmaterialien reduziert, d.h. die Ribneigung wird erhöht /6/.

In einigen Fällen traten Hüllschäden ohne beträchtliche Reaktionsproduktschwellung auf. Es dürfte sich hierbei um einen ähnlichen Effekt, wie bei der wässrigen Spannungsrißkorrosion handeln, d.h. es muß hier mit der Förderung verformungsarmer Ribbildung durch das Zusammenwirken von mechanischer Belastung und chemischer Wechselwirkung mit heißen Gasen gerechnet werden /1/.

1.2 Zielsetzung

In dieser Arbeit sollte daher der Einfluß verschiedener chemischer Affinitäten, die durch die Verwendung verschiedener Reagenzien bei Einstellung unterschiedlicher chemischer Potentiale erreicht werden, auf das Spannungsrißkorrosionsverhalten mit heißen Gasen untersucht werden. Im Gegensatz zu ähnlichen Untersuchungen in wässrigen Lösungen sollten diese Versuche bei $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt werden, wo hauptsächlich gasförmige Träger der chemischen Potentiale in Frage kamen. Für die Spannungsaufbringung sollten drei Methoden in Betracht gezogen werden:

1. Vorspannung durch mechanische Verformung (geeignet für Temperaturen, bei denen noch keine wesentliche thermisch aktivierte Spannungsrelaxation eintritt).
2. Innendruckbelastung rohrförmiger Proben.
3. Einachsige Zugbelastung von Flach- oder Rundproben. Hier wird die Dehnung der Probe kontinuierlich während des Versuchs gemessen.

Als Reagenzien sollten im Hinblick auf die Verhältnisse in Oxidbrennstäben mit den korrosiven Spaltprodukten Jod und Tellur, die Halogene und Chalkogene, z.T. mit Sauerstoffzusatz verwendet werden. Die Auswahl der Probenmaterialien sollte sich besonders an den Legierungen für Schnellbrüter-Brennstabhüllrohre und deren Komponenten orientieren.

2. Grundlagen

Das Thema der Arbeit bezieht sich auf eine gleichzeitige mechanische und chemische Wechselwirkung. Sowohl die Auswirkung der mechanischen Belastung (Kriechen) als auch der chemischen Belastung (Korrosion) sind zwei Gebiete, die in der Literatur intensiv abgehandelt wurden. Kombinationen dieser beiden Belastungen finden sich hauptsächlich beim Kriechen von Materialien in korrosiven Verbrennungsgasen und bei der Spannungsrißkorrosion in wässrigen Lösungen. Die Flüssigmetallversprödung und das Kriechen in C, N, O verunreinigter Gas- bzw. Flüssigphasenumgebung sind am Rande zu erwähnen.

Um den komplexen Vorgang der sich bei gleichzeitiger chemischer und mechanischer Belastung abspielt, besser zu verstehen, und weil in der Literatur die chemisch-mechanische Wechselwirkung in heißen Gasen wenig behandelt worden ist, sollen Kriechen und Korrosion in ihren Grundlagen zuerst getrennt abgehandelt werden. Die Korrosion durch Chalkogene und Halogene soll dabei besonders hervorgehoben werden.

2.1 Mechanisches Materialverhalten bei hohen Temperaturen

Das mechanische Verhalten der Materialien ist von unterschiedlichen Parametern abhängig. Die wichtigsten davon sind: Chemische Zusammensetzung, Vorbehandlungszustand, Prüftemperatur und Prüfspannung. Zur Beurteilung des Materialverhaltens werden die unterschiedlichsten Verfahren herangezogen. Die Kurzzeitversuche geben Auskunft über Festigkeit und Dehnvermögen des Materials (Arbeitsfähigkeit), die Kriechversuche geben Auskunft über das zeitabhängige Festigkeits- und Dehnverhalten. Außerdem bieten Bruchflächenanalysen und bruchmechanische Verfahren Möglichkeiten zur Untersuchung mikroskopischer (Rißbildungs)-Effekte.

2.1.1 Zeitstandbeanspruchung

Konstante mechanische Belastungen führen bei niedrigen Temperaturen zwischen $\sigma_{0,2}$ und σ_B zu einer begrenzten Formänderung, die sich auch nach langen Zeiten nicht vergrößert, weil die im Werkstoff ablaufenden inneren Verfestigungsvorgänge der angelegten Spannung entgegenwirken /7/. Bei hohen Temperaturen bewirken thermisch aktivierte Verformungsprozesse eine zeitabhängige Dehnung, die durch die bekannte Zeit-Dehnkurve (Kriechkurve) (Abb. 1) graphisch dargestellt werden kann. Weitere Zusammenhänge lassen sich durch entsprechende Kriechgleichungen beschreiben.

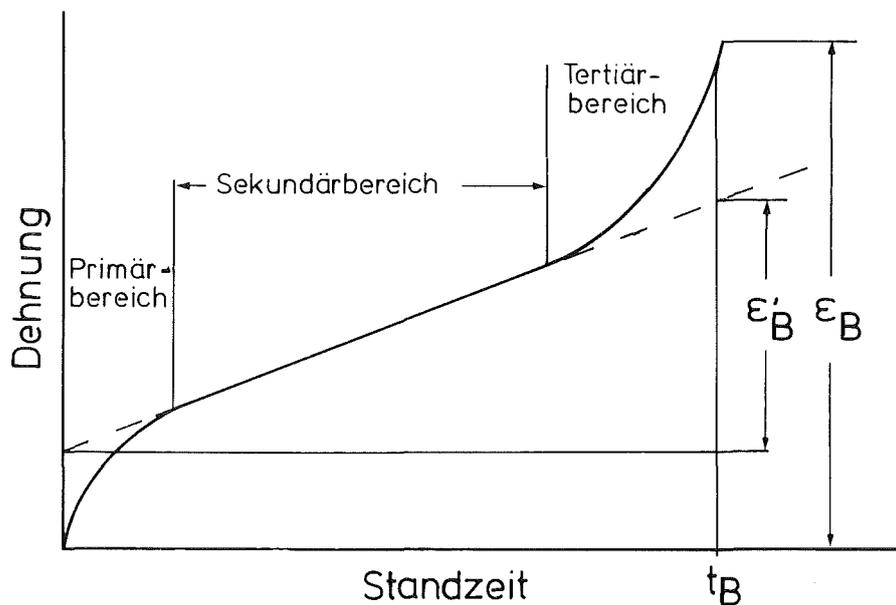


Abb. 1: Darstellung einer Kriechkurve aus /11/

2.1.1.1 Kriechkurve

Man kann die Kriechkurve (Abb. 1) in folgende Bereiche unterteilen:

- a. Primär- oder Übergangsbereich
- b. Sekundär- oder stationärer Bereich
- c. Tertiärbereich

Im Primärbereich wird die anfänglich hohe Verformungsrate durch Verfestigungsprozesse (Versetzungverdichtung) solange vermindert, bis die Erholungsprozesse (Versetzungvernichtung) mit der Erzeugung von neuen Versetzungen Schritt halten können, wobei verstärkt Substrukturen ausgebildet werden. Im Sekundärbereich herrscht ein entsprechendes dynamisches Gleichgewicht, und das Material verformt sich mit konstanter Kriechgeschwindigkeit. Der Tertiärbereich ist durch beginnende Porenbildung geprägt. Dabei wird die Dehnungsgeschwindigkeit durch die Porenbildung beschleunigt.

2.1.1.2 Sekundäre Kriechgeschwindigkeit

Die sekundäre Kriechgeschwindigkeit ist geprägt durch eine Parallelschaltung von versetzungsgesteuerten Verformungsvorgängen im Korninnern und von viskosen Gleitprozessen längs der Kornfläche. Sie läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken /7/.

$$\dot{\epsilon}_s = f_k C_k D_v \left(\frac{\sigma - \sigma_i}{1 - \lambda} \right)^n + f_g C_g D_g \sigma \quad (1)$$

Der erste mit $n \geq 5$ stark spannungsabhängige Term beschreibt die Kornverformung (Index k), der zweite linear von der Spannung abhängige, das Korngrenzengleiten (Index g).

f ist ein Anteilsfaktor ($f_k + f_g = 1$)

C ist ein Proportionalitätsfaktor

D ist der Selbstdiffusionskoeffizient

n ist der Spannungsexponent

λ beschreibt die Zeitstandschädigung durch Korrosionsangriff, Porenbildung und Gefügeänderung

Im Ashby-Diagramm (Abb. 2), welches vor allem von Ashby ausgebaut worden ist /8/, ist die Abhängigkeit der versetzungsgesteuerten Verformung bzw. des Korngrenzengleitens von der Spannung und der Temperatur dargestellt. Man kann den unterschiedlichen Bereichen des Diagramms verschiedene Kriechmechanismen zuordnen. Wenn das Kriechverhalten dem Bereich der versetzungsgesteuerten Verformung

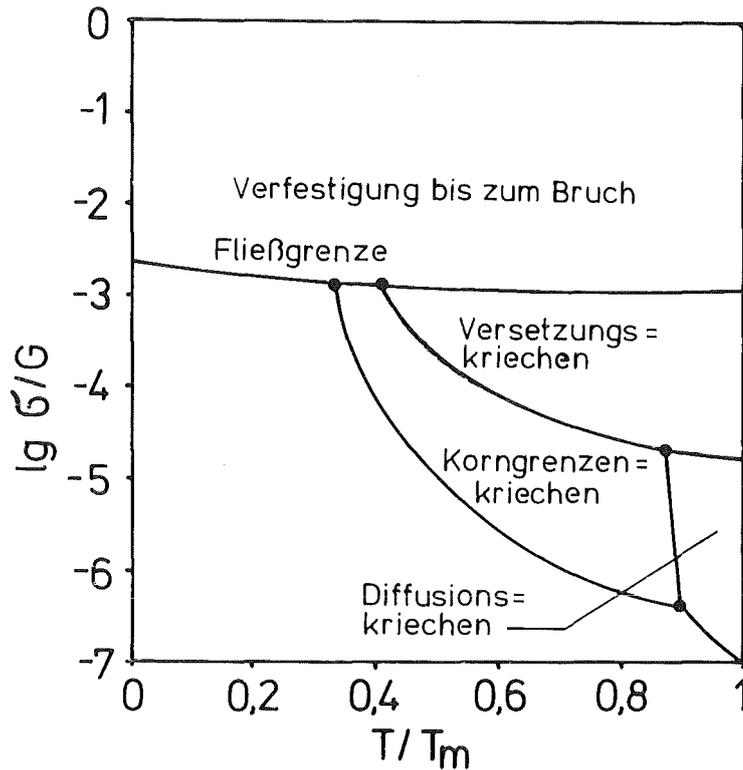


Abb. 2: Schematisierte Zusammenhänge zwischen Zugspannung, Temperatur und vorherrschendem Kriechmechanismus (Ashby-Diagramm) aus /7/

zugeordnet werden kann, und wenn das Material bzw. das Gefüge beim Kriechen nicht verändert wird, so läßt sich die Gleichung für die sekundäre Kriechgeschwindigkeit auf den Norton'schen Kriechansatz vereinfachen.

$$\dot{\epsilon}_s = A \exp(-Q/R \cdot T) \cdot \sigma^n \quad (2a)$$

Bei konstanter Temperatur kann man den Term $A \exp(-Q/R \cdot T)$ mit der Temperatur T , der Aktivierungsenergie Q , der Gaskonstante R und der Konstante A durch die neue Konstante k ersetzen. Daraus folgt:

$$\dot{\epsilon}_s = k \sigma^n \quad (2b)$$

2.1.1.3 Gleichung zur Beschreibung der Kriechkurve

Lobb und Jones /9/ beschreiben die Abhängigkeit der Dehnung ϵ von der Zeit t mit der folgenden Kriechgleichung /10/:

$$\epsilon = \epsilon_T \left[1 - \exp(-m \cdot t) \right] + \dot{\epsilon}_S \cdot t + \epsilon_L \exp\{p(t-t_t)\} \quad (3)$$

ϵ = Dehnung in Abhängigkeit von der Zeit

ϵ_T = Maximale Dehnung im primären Kriechbereich

m = Konstante

$\dot{\epsilon}_S$ = Sekundäre Kriechgeschwindigkeit

$\left. \begin{matrix} \epsilon_L \\ p \end{matrix} \right\}$ = tertiäre Kriechparameter

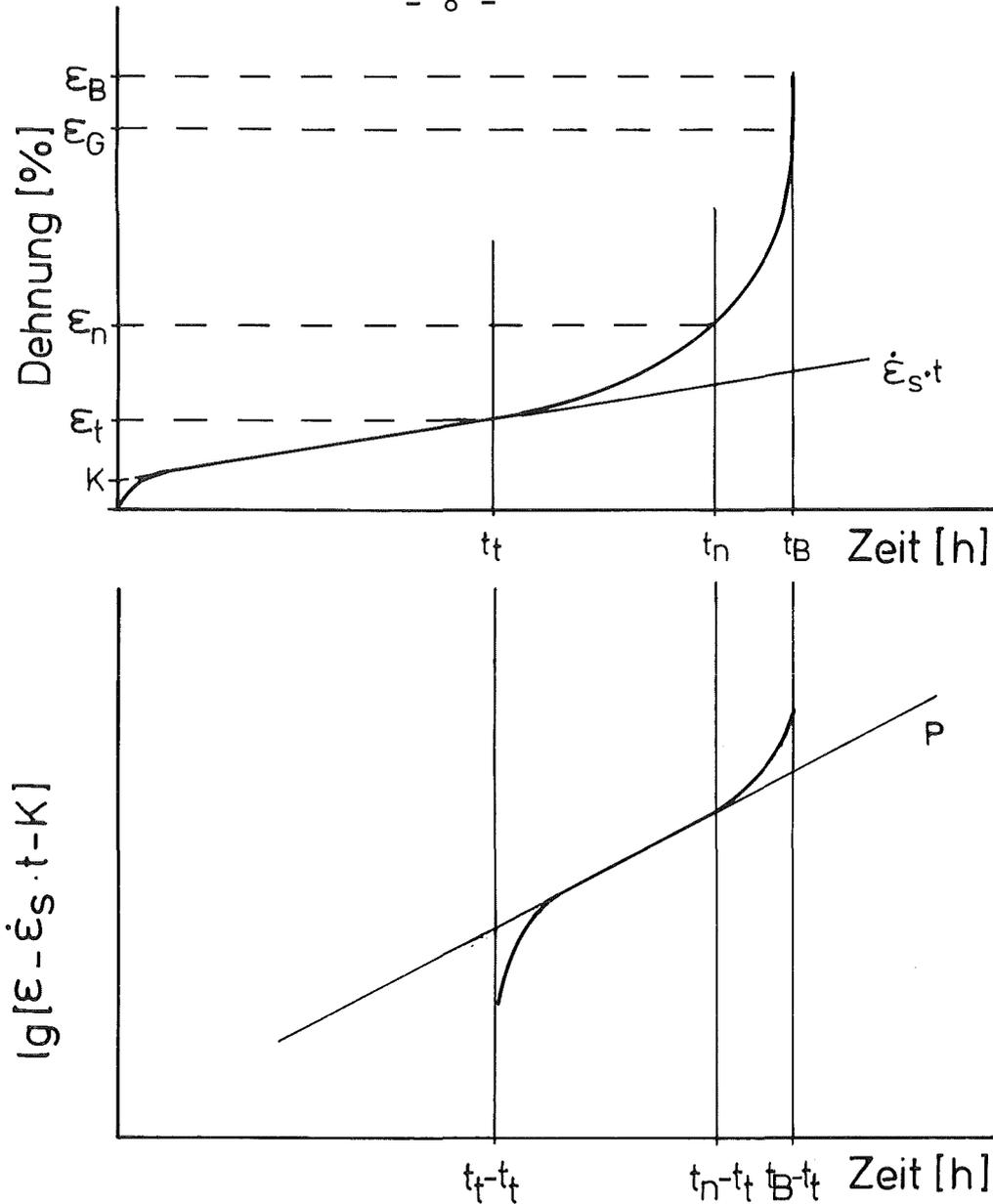
t_t = Zeit bis zum tertiären Kriechbeginn.

Wenn der zeitliche Verlauf im Primärbereich vernachlässigt werden kann, reduziert sich die obige Gleichung (3) zu:

$$\epsilon = K + \dot{\epsilon}_S \cdot t + \epsilon_L \exp\{p(t-t_t)\} \quad (4)$$

Bei der Auswertung der eigenen Kriechversuche mit Rohrproben aus 1.4970/15% k.v. unter axialer Zugspannung bei 700 °C wurde neben den konventionellen Daten (Standzeit, Bruchdehnung und sekundäre Kriechgeschwindigkeit) die Dehnung bei tertiärem Kriechbeginn verwendet, und des weiteren konnte ausgehend von Gleichung (4) durch Auftragung von $\lg(\epsilon - \dot{\epsilon}_S \cdot t - K)$ über $t - t_t$ der Formfaktor p der tertiären Kriechkurve ermittelt werden (Abb. 3). Dabei fiel eine Krümmungsänderung auf, die bei einer Dehnung stattfindet, die mit ϵ_n bezeichnet wird und durch welche der Tertiärbereich in zwei Bereiche unterteilt werden kann (siehe Kapitel 8.3.2.1). Am Ende des tertiären Kriechens schließt sich noch der Gewaltbruchbereich an.

1.) Der Bereich, der bei einer Standzeit t_t und einer Dehnung ϵ_t beginnt, läßt sich mit dem Beginn der Porenbildung in Zusammenhang bringen. Nur dieser Bereich kann mit der Gleichung (4) beschrieben werden und hat bei Auftragung von $\lg(\epsilon - \dot{\epsilon}_S \cdot t - K)$ über $t - t_t$ die Steigung p



- ϵ = Dehnung als Funktion der Zeit
- t_t = Zeit bis zum tertiären Kriechbeginn
- ϵ_t = Dehnung bei tertiärem Kriechbeginn
- t_n = Zeit bis zur Formänderung der tertiären Kriechkurve
- ϵ_n = Dehnung bei Formänderung
- t_G = Zeit bis zum Beginn des Gewaltbruches
- ϵ_G = Dehnung bei Beginn des Gewaltbruches
- t_B = Zeit bis zum Bruch (Standzeit)
- ϵ_B = Bruchdehnung
- $\dot{\epsilon}_s$ = Sekundäre Kriechgeschwindigkeit
- p = Formfaktor der tertiären Kriechkurve

Abb. 3: Beschreibung des Kriechverhaltens von Cr-Ni-Stahl-Rohrzugproben unter Verwendung von Gleichung 4 und der eigens entwickelten Auswertetechnik

- 2.) Der folgende Bereich läßt sich nicht mehr mit der Gleichung (4) beschreiben, denn die Kriechkurve erfährt eine Formänderung. Sie beginnt nach der Zeit t_n und der Dehnung ϵ_n und sollte sich mit dem beginnenden Zusammenwachsen von Poren zu Rissen korrelieren lassen.
- 3.) Diesem Bereich schließt sich der Gewaltbruch an, der innerhalb kürzester Zeit durch duktiles Abscheren der Proben verwirklicht wird. Die Dehnung bei Beginn des Gewaltbruchs ϵ_G liegt etwas unterhalb der Bruchdehnung, während die Zeit t_G mit der Standzeit t_B identisch ist.

Für die Versuchsauswertung sind die Größen $\dot{\epsilon}_s$; t_B , ϵ_B ; (t_n) , ϵ_n ; (t_t) , ϵ_t ; wichtig. Die sekundäre Kriechgeschwindigkeit wird durch Bestimmung der Steigung des linearen Anteils der Kriechkurve ermittelt. Diese Steigung kann auch nur einer Tangente am Wendepunkt der Kriechkurve entsprechen. Die Größen t_t und ϵ_t lassen sich an der Stelle ermitteln, an welcher die Kriechkurve zuerst von der Geraden nach oben abweicht. Die Größen ϵ_B und t_B werden am Ende der Kriechkurve ermittelt. Die Größe t_n ergibt sich bei der Auftragung von $\lg (\epsilon - \dot{\epsilon}_s \cdot t - K)$ über $t - t_t$ bei Abweichung der Kurve von der Geraden mit der Steigung p . Durch Einsetzen dieser Zeit t_n in die Kriechkurve ergibt sich der Dehnungswert ϵ_n .

2.1.1.4 Monkman-Grant-Beziehung

Die sekundäre Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_s$ und die Bruchzeit t_B können sich für bestimmte Proben je nach Belastung bzw. Temperatur um viele Zehnerpotenzen ändern /11/. Dagegen verbleibt erfahrungsgemäß $\epsilon'_B = \dot{\epsilon}_s \cdot t_B$ innerhalb eines engen Wertebereichs (Abb. 1). Diese Größe darf daher in erster Näherung als Konstante betrachtet werden, so daß nach Monkman und Grant /12/ gilt:

$$\lg t_B + m \lg \dot{\epsilon}_s = \lg \epsilon'_B \quad (5)$$

Bei $m = 1$ sollte die Bruchdehnung standzeitunabhängig sein, bei $m < 1$ sollte sie mit der Standzeit abnehmen und bei $m > 1$ zunehmen /13/. Korreliert man diese Gleichung mit dem Norton'schen Kriechansatz (aus Gleichung 2a), so ergibt sich für $m = 1$

$$\lg t_B = \lg (\varepsilon'_B/A) + 0,434 Q/R \cdot T - n \lg \sigma \quad (6)$$

die Gleichung für die Zeitbruchlinie. Wenn die Zeitbruchlinie gegeben ist, läßt sich durch Spannungsvorgabe die Standzeit ermitteln.

2.1.1.5 Spannungsberechnung

Für die einachsige Beanspruchung von Zugproben bestimmt sich die Spannung σ aus der Zugkraft F und der Querschnittsfläche A zu:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (7)$$

Bei Rohrproben, die durch Innendruck belastet werden, lassen sich für jeden Ort der Rohrwand drei Hauptspannungen berechnen /14/. Bei dünnwandigen Rohren sind die Ortsabhängigkeiten vernachlässigbar und es genügt die mittleren Hauptspannungen zu berechnen. Die Hauptspannungen nehmen folgende Werte an:

Tangentialspannung:
$$\sigma_t = P_i \frac{d_i}{d_a - d_i} \quad (8)$$

Axialspannung:
$$\sigma_{ax} = P_i \frac{1}{(d_a/d_i)^2 - 1} \quad (9)$$

Radialspannung:
$$\sigma_r = - 1/2 P_i \quad (10)$$

Die Hauptspannungen sind also abhängig von dem Innendruck P_i , vom Rohraußendurchmesser d_a und vom Rohrinne Durchmesser d_i . Zum Vergleich von Rohrinne Druck und Zugbelastung muß streng genommen aus den drei Hauptspannungen eine Vergleichsspannung berechnet werden. Dazu muß eine Festigkeitshypothese ausgewählt werden, die dem Material, insbesondere dem Bruchverhalten am besten entspricht.

Für den bei den eigenen Rohrzugversuchen verwendeten Werkstoff ist die Gestaltsänderungshypothese (von Mises Yield Criterion) am geeignetsten /15,16,17/. Sie ergibt für die Vergleichsspannung σ_v :

$$\sigma_v = 1/\sqrt{2} \left[(\sigma_t - \sigma_{ax})^2 + (\sigma_t - \sigma_r)^2 + (\sigma_{ax} - \sigma_r)^2 \right]^{1/2} \quad (11)$$

Mit den Vereinfachungen $\sigma_{ax} \approx 1/2 \sigma_t$ und $\sigma_r \approx 0$ ergibt sich folgende Näherungslösung:

$$\sigma_v \approx \frac{\sqrt{3}}{2} \sigma_t = \frac{\sqrt{3}}{2} P_i \frac{1}{(d_a/d_i) - 1} \quad (12)$$

Eine analoge Betrachtung ergibt ausgehend von der Tangentialdehnung ϵ_{B_t} die Vergleichsdehnung ϵ_v .

$$\epsilon_v = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \epsilon_{B_t} \quad (13)$$

Für dünnwandige Rohre aus zwei ferritischen und einem austenitischen Stahl wurde experimentell gezeigt /18/, daß die Bruchspannungen von unter Innendruck P_i stehenden Rohrproben, bei Verwendung der folgenden Formel mit axial beanspruchten Zugproben verglichen werden können.

$$\sigma_v = \sigma_t = \frac{P_i \cdot d_m}{2 s} \quad (14)$$

Wobei d_m der mittlere Durchmesser und s die Wandstärke der Rohrproben ist. Die angegebenen Gleichungen (8-10) zeigen, daß die Hauptspannungen abhängig sind vom Druck und dem Innen- und Außendurchmesser, aber nicht von der Länge der Probe. Dieser Sachverhalt wurde von /19/ an unterschiedlich langen Rohrproben experimentell bestätigt.

2.1.2 Bruchverhalten

Im vorigen Kapitel wurden Gleichungen aufgestellt an Hand derer man bei gegebener Spannung und Temperatur Rückschlüsse auf die Bruchzeit ziehen kann. Diese sagen aber nichts über das Bruchverhalten aus.

2.1.2.1 Bruchtypen

Das Bruchverhalten von Materialien läßt sich zwischen den beiden Extremfällen des Spaltbruches und des duktilen Bruches einordnen /20/.

Das duktile Bruchverhalten wird bei Wachsen eines Anrisses geprägt durch die abstumpfende Wirkung der plastischen Verformung /21/. Im Verformungsbereich vor der Rißspitze werden dann Poren gebildet, die schließlich durch Zusammenwachsen einen neuen Anriß entstehen lassen. Deshalb hat die resultierende Bruchoberfläche die Form zusammengewachsener und aufgebrochener Poren (Abb.67b S.116).

Beim Spaltbruch breitet sich ein Riß längs einer Spaltbruchebene aus (Abb.84b, S.140). Die Spaltbruchebene, entweder eine kristallographische Spaltebene oder eine Korngrenze, ist diejenige Ebene längs der die Trennfestigkeit des Materials vor der Rißspitze und bezüglich der auftretenden Normalspannungen am geringsten ist.

Das Auftreten dieser Bruchformen hängt davon ab, ob zuerst die Trennfestigkeit am Rißgrund σ_0 erreicht wird oder die Schubspannung τ_0 , welche nötig ist um Abgleitung in der günstigst orientierten Gleitebene S an der Rißspitze zu erzeugen /21,22/ (Abb. 4). Nach dieser Hypothese steigt die Tendenz zur Spaltbruchbildung an, wenn das Verhältnis σ_0/τ_0 abnimmt, so durch Verfestigung bei Verformung, Neutronenbestrahlung, Mischkristallbildung und Aushärtung, kann aber auch durch Abnahme der verfügbaren Gleitsysteme (z.B. bei sinkender Temperatur oder durch

2.1.2.3 Rißfortpflanzung

Griffith /24/ stellte für sehr spröde Materialien eine Gleichung auf, welche die Spannung σ beschreibt, die man aufbringen muß, damit sich ein Riß ausbreitet.

$$\sigma = \left(\frac{E \cdot \gamma}{a}\right)^{1/2} \quad (15)$$

Diese Spannung hängt vom Elastizitätsmodul E , der Oberflächenenergie γ und der Rißlänge a ab. Das Gesetz besagt, daß ein Riß dann instabil wird, wenn die bei seiner Ausbreitung freiwerdende elastische Spannungsenergie gleich oder größer wird als die Zunahme der Oberflächenenergie der entstehenden Rißwände.

Die Rißausbreitung ist jedoch bei metallischen Werkstoffen stets von plastischer Verformung an der Rißspitze begleitet. Die dadurch gespeicherte Energie der plastischen Verformung muß bei der Herleitung der Griffith-Gleichung in die Energiebilanz mit einbezogen werden, wie Orowan gezeigt hat /25/. In der neuen Gleichung hat deshalb γ die Bedeutung einer Summe von Oberflächenenergie und der durch die plastische Verformung gespeicherten Energie, wobei die Verformungsarbeit die Oberflächenenergie um mehrere Größenordnungen übertrifft /26/.

Den Rißfortpflanzungsuntersuchungen ist in der Zwischenzeit ein weites Untersuchungsfeld gewidmet worden. Es ist nämlich interessant zu wissen, ab welcher kritischen Rißlänge bzw. Spannung ein mechanisch belastetes Bauteil durch Rißausbreitung zerstört wird. Dazu bedient man sich der Bruchmechanik, die das Spannungsfeld in der Nähe der Rißspitze mit Hilfe des Spannungsintensitätsfaktors K_I in Abhängigkeit von der Spannung σ , der Rißlänge a und dem Geometriefaktor y beschreibt /27/.

$$K_I = y\sigma \cdot \sqrt{a} \quad (16)$$

Jedes Material besitzt einen kritischen Spannungsintensitätsfaktor $K_I = K_{IC}$, der als Materialkonstante für ebene Dehnungsbrüche angesehen werden kann. In SRK verursachenden Medien kann schon bei $K_{I_{SCC}} < K_{IC}$ dauerndes langsames Rißwachstum verursacht werden /28,29/. Wieso es dazu kommt, soll im nächsten Kapitel diskutiert werden.

2.2 Chemisches Verhalten

2.2.1 Oxidation und Heißkorrosion

Die Hochtemperaturkorrosion /30/ technischer Legierungen hängt von der chemischen Affinität der beteiligten Stoffe und von der Kinetik, d.h. von den Phasengrenzreaktionen und der Diffusion ab. Ein Maß für die Affinität stellt die freie Bildungsenthalpie der Reaktionsprodukte dar (s. Kapitel 2.2.2). Bei der Diffusion durch Deckschichten unterscheidet man zwischen anionischen, kationischen oder gemischt anionisch-kationischen Diffusionsvorgängen /7,31,32/ (Abb. 5).

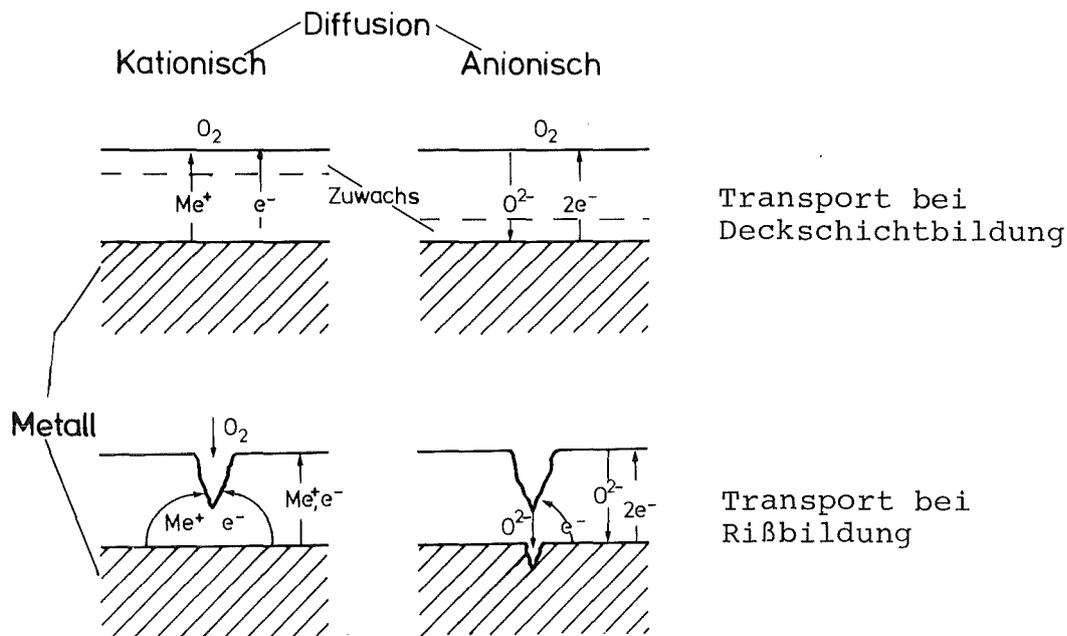


Abb. 5: Grenzfälle des Materietransportes bei Deckschicht- bzw. deren Rißbildung /7/

Bei der kationischen Diffusion wächst eine Deckschicht durch Wanderung von Metallionen und Elektronen von innen nach außen, wodurch in der Deckschicht entstandene Risse wieder ausheilen können. Dieser nach außen gerichtete Materietransport hat bevorzugt an Korngrenzen eine Ansammlung von Mikroporen zur Folge (Legierungen der Fe-Gruppe: Cr, Fe, Co, Ni).

Bei der anionischen Diffusion wächst die Deckschicht durch Wanderung von Nichtmetallionen von außen nach innen, wodurch entstandene Risse nicht wieder ausheilen können und der Rißgrund bevorzugt korrodiert wird (Refraktäre Metalle: Ti, Zr, Nb, Ta).

Das Wachstum von Korrosionsschichten kann experimentell durch die manometrische, gravimetrische und photometrische Methode sowie durch elektrische Widerstandsmessung bestimmt werden /33/. Aus den Meßergebnissen lassen sich das Potenzgesetz (Gl. 17) und das logarithmische Gesetz (Gl. 18) herleiten (Abb. 6).

$$x^n = K_n \cdot t \quad (17)$$

$$x = K_e \ln(t_0 + a \cdot t) \quad (18)$$

Die meßbare Filmdicke oder der meßbare Gewichtsgewinn x hängt von der Zeit t und den Systemkonstanten K_n , K_e und t_0 ab. Ist der Exponent n im Potenzgesetz gleich 1 so wird die Korrosion von der Phasengrenzreaktion bestimmt. Nimmt er etwa den Wert 2 an, so wird die Diffusion durch die Schicht geschwindigkeitsbestimmend, und die Korrosionsgeschwindigkeit ist abhängig von der Schichtdicke. Werden die Schichten während des Wachstums undurchlässiger, so treten angenähert kubische ($n = 3$) oder logarithmische Bildungsgesetze auf (Abb. 6). Bei hohen Temperaturen kommen meist Kombinationen dieser Gesetze zum Tragen. Es kann beispielsweise zunächst eine nach einem parabolischen Zeitgesetz wachsende dichte Schicht in eine nach einem linearen Gesetz weiter wachsende, äußerlich poröse und nicht schützende Korrosionsschicht übergehen oder die Schichtdicke kann durch Sublimieren begrenzt werden.

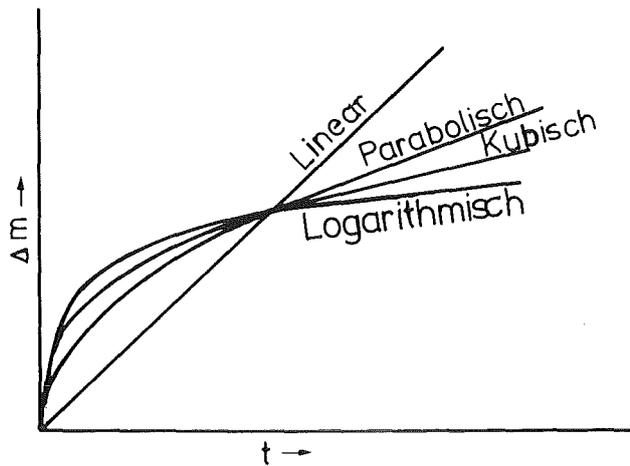


Abb. 6: Oxidation-Zeit-Funktionen (Zeitgesetze)

Vom Erscheinungsbild lassen sich folgende Reaktionstypen unterscheiden /7,36/: Gleichmäßiges oder ungleichmäßiges Schichtwachstum oder gar Schichtverdampfung, ferner innere Korrosion und Korngrenzenkorrosion ohne oder mit äußerem Schichtwachstum (Abb. 7). Das Zustandekommen dieser Reaktionstypen soll an Hand des Schichtbildungsverhaltens von binären Legierungen A-B in Luft erläutert werden /33/. Hinsichtlich der Konzentration der reaktiveren Komponente B, welche meistens die geringere Diffusionsgeschwindigkeit besitzt, sind drei Fälle zu unterscheiden:

Wenn die Legierung weniger als 10% B-Atome enthält, kommt es unter einer A-Oxid-Schicht zur Bildung kleiner B-Oxid-Teilchen. Liegt der Konzentrationsbereich von B zwischen 10 und 20 Atom-% wird ein ternäres (A,B)-Oxid gebildet. Außerdem entstehen darunter noch eine Schicht aus B-Oxid und B-Oxid-Teilchen in den Korngrenzen unter diesen Schichten. In Legierungen in denen sich mehr als 20% an B-Atomen befinden, wird eine Deckschicht aus einem B-Oxid gebildet.

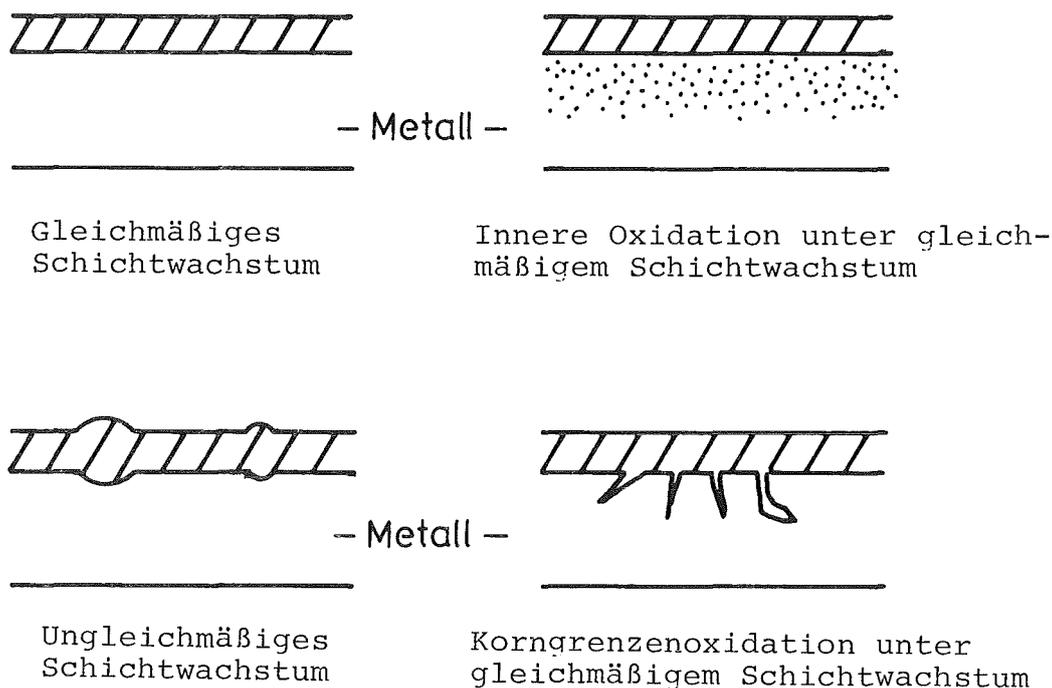
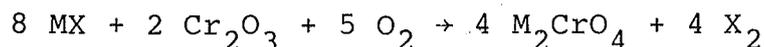


Abb. 7: Erscheinungsformen der Heißgaskorrosion nach /7/

Da nur wenige Daten über die Löslichkeit und die Diffusion von Halogenen in Metallen bekannt sind, kann man nur bedingt die vorhandenen Kenntnisse über die Oxidation von Metallen und Legierungen bei der Betrachtung der Halogenierung verwerten. Wahrscheinlich wird das Ausmaß der inneren Ausscheidungsbildung bei der Halogenierung geringer sein als bei der Oxidation /33/.

Überzieht man die Hochtemperaturwerkstoffe mit Alkalimetallhalogeniden, so läuft nur im Beisein von Sauerstoff nach folgender vorgeschlagener Reaktionsgleichung eine starke Korrosionsreaktion ab /37,38/.



Das entstehende nichtschützende Chromat M_2CrO_4 ist für den Fortgang der Reaktion verantwortlich. Ohne Sauerstoff könnte keine Reaktion ablaufen, weil die Stabilität von MX größer ist als diejenige von CrX_2 . Mit Sauerstoff läuft die angegebene Reaktion

ab, weil die Differenz der freien Bildungsenthalpien größer ist. Beim Vergleich der Angriffsstärke der Na-Halogenide NaF, NaCl und NaBr /37/ wurde ein deutlicher Abfall mit abnehmender Elektronegativität der beteiligten Halogenide festgestellt. Das bedeutet, daß nicht allein die Chromatbildungsreaktion durch das Alkalimetall, sondern auch die Beteiligung des Halogens für den Angriff wichtig ist.

Anwendung finden die in diesem Kapitel diskutierten theoretischen Grundlagen besonders bei der Untersuchung der Heißkorrosion im allgemeinen und der Brennstoff-Hüllmaterial-Wechselwirkung im Schnell-Brüter-Oxidbrennstab.

2.2.2 Thermodynamische Grundlagen

Für den Ablauf eines chemischen Angriffes ist eine treibende Kraft (die chemische Affinität) zwischen den beteiligten Reaktionspartnern notwendig. Diese wird wie oben schon erwähnt durch die Differenz der freien Enthalpien ΔG ausgedrückt. Nachdem im letzten Kapitel einige Grundlagen über die Kinetik der Korrosion diskutiert wurden, sollen jetzt die thermodynamischen Grundlagen in Bezug auf das Korrosionsverhalten diskutiert werden /39,40,41,42/.

Liegt ein System mit einer oder mehreren Phasen vor (eingefülltes chemisches Reagenz, Dampfphase, Hüllmaterial) so wird das thermodynamische Gleichgewicht bei konstantem Druck durch die freie Enthalpie G , die einen Minimalwert einnimmt, charakterisiert /42/. Die in Arbeit umwandelbare freie Enthalpie G und die an das System gebundene Energie TS bilden die gesamte oder innere Enthalpie H

$$H = G + TS \quad (19)$$

Durch Umstellung ergibt sich:

$$G = H - TS \quad (20)$$

Das chemische Potential der Komponente i in einer Phase ist:

$$\left(\frac{\delta G}{\delta n_i}\right)_{T,p,n_i} = \mu_i \quad (21)$$

Diese Größe ist mit der Aktivität a_i nach der Lewis'schen Definition durch folgende Beziehung verknüpft:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i \quad (22)$$

Dabei ist μ_i° das chemische Potential der Komponente i im Standardzustand, das als absoluter Wert nicht meßbar ist; jedoch wird häufig die relative partielle freie Enthalpie verwendet:

$$\mu_i - \mu_i^{\circ} = \Delta \bar{G}_i = RT \ln a_i \quad (23)$$

Bei Gasen wird die Aktivität a_i durch den Partialdruck p_i ersetzt.

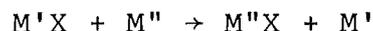
$$\Delta \bar{G}_i = RT \ln p_i \quad (24)$$

Die Differenz zweier Energiezustände bei derselben Temperatur wird durch das Symbol Δ angegeben. Die Enthalpie der reinen Elemente in ihrer stabilen Form bei 25 °C und 1 atm Druck wird null gesetzt /39/.

Das Kriterium für den Ablauf einer Reaktion /43/ bei Vernachlässigung des Aktivierungszustandes ist der Unterschied zwischen der freien Enthalpie G nach und vor der Reaktion.

$$\Delta G = G_{\text{End}} - G_{\text{Anf}} < 0 \quad (25)$$

Die Differenz der freien Enthalpiewerte ΔG muß negativ sein, wenn im betrachteten System eine Reaktion stattfinden soll. Für die Reaktion



erhält man:

$$\Delta G = G(M''X) + G(M') - G(M'X) - G(M'') < 0 \quad (26)$$

und mit:

$$G(M'X) = G(M') + G(X) + \Delta G(M'X) \quad (27)$$

$$G(M''X) = G(M'') + G(X) + \Delta G(M''X) \quad (28)$$

eingesetzt in (26) ergibt:

$$\begin{aligned} \Delta G = G(M'') + G(X) + \Delta G(M''X) + G(M') - G(M'X) \\ - G(X) - \Delta G(M'X) - G(M'') < 0 \end{aligned} \quad (29)$$

$$\Delta G = \Delta G(M''X) - \Delta G(M'X) < 0 \quad (30)$$

Aus Kriterium (25) wird, wenn Komponententausch stattfindet, Kriterium (30). Dieses besagt, daß eine Reaktion spontan abläuft, wenn der Unterschied zwischen den freien Bildungsenthalpien der End- und der Ausgangsprodukte einen negativen Wert ergibt.

2.3 Chemisch-mechanische Wechselwirkung

Nach der getrennten Betrachtung der mechanischen und chemischen Belastung soll nun auf die kombinierte Einwirkung eingegangen werden.

2.3.1 Spannungsrißkorrosion

Die Spannungsrißkorrosion (SRK) wird durch die kombinierte Wirkung einer vorhandenen Spannung und von angreifenden chemischen Reagenzien ausgelöst. Die Standzeit und die Bruchdehnung des Materials werden durch selektive Rißfortpflanzung stark verringert. Die SRK kann in unterschiedlichen Metall/Umgebungs-Systemen stattfinden:

- Metall/Flüssigmetall /44/
- Metall/wässrige Lösung /45/
- Metall/gasförmiges Korrosionsmedium /46/

Speziell aus der Literatur über wässrige Korrosion kann man entnehmen, daß SRK nur eintreten kann, wenn das aus Metall und Angriffsmittel bestehende System gewisse spezifische Eigenschaften besitzt /45/. Gräfen und andere geben kritische wässrige Korrosionssysteme an /47/.

2.3.1.1 Prüfmethoden

Die Testproben (z.B. austenitischer Cr-Ni-Stahl) werden in eine Prüflösung (z.B. siedende $MgCl_2$ -Lösung) eingetaucht /48,49/. Zwischen der Probe und der Lösung wird die vorhandene Potentialdifferenz bestimmt. Ähnlich wie die an der Probe anliegende mech. Spannung kann auch ein bestimmtes Potential dem System von außen aufgeprägt werden. Als Maß für die SRK-Empfindlichkeit werden die Ribinationszeit /48,50/, die Standzeit /45/, die Bruchenergie (Fläche unter der Spannungs-Dehnungskurve) /51/ und die Bruchdehnung angesehen.

Die Einsatzbedingungen der Materialien haben naturgemäß die Prüfmethoden stark beeinflußt /45,52/:

- Um Bearbeitungsspannungen im Gefüge zu simulieren, werden Biegeproben durch konstante elastische Verformung belastet (Abb. 8) /53/. Der Nachteil der schlechten Reproduzierbarkeit des Spannungsniveaus wird dadurch ausgeglichen, daß man ohne komplizierte Technik schnell viele Materialien testen und hinsichtlich des Auftretens eines durchgehenden Bruches in SRK-empfindliche und SRK-unempfindliche Materialien einteilen kann.

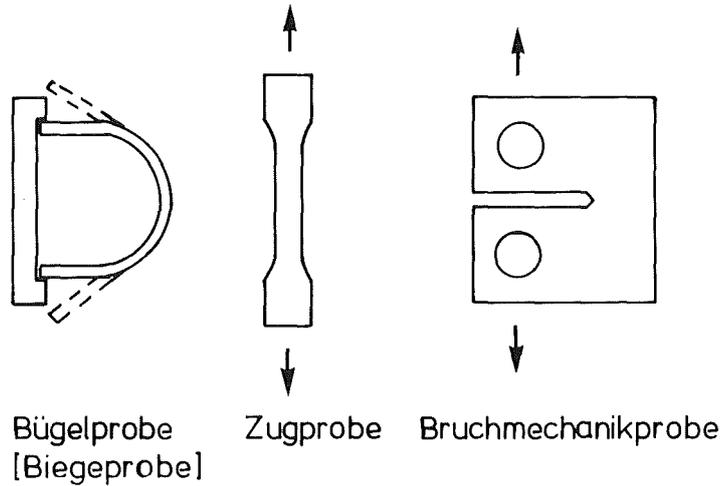


Abb. 8: Probenformen für SRK-Prüfungen nach /53/

- Um Belastungsspannungen zu simulieren werden die Proben konstant belastet (Abb. 8) /53/. Eine komplizierte und aufwendige Technik bietet die Möglichkeit, die in den oben genannten Biegeprobenversuchen aussortierten Materialien unter schärfer definierten Bedingungen zu testen und gleichzeitig den Dehnungs-Zeit-Verlauf zu bestimmen. Diese Methode ermöglicht es kritische Grenzspannungen /54/ und mit Hilfe der Dehnungsmessung die Riß-initiationszeiten zu bestimmen /48/.
- Um eine schnelle Prüfmethode zur Hand zu haben, bei der die Proben immer zu Bruch gehen, werden diese mit konstanter Dehngeschwindigkeit geprüft. Mit Hilfe dieser Methode kann man für den Spannungsrißkorrosionseintritt kritische Dehngeschwindigkeiten bestimmen /52/.
- Durch Zugprüfung vorgekerbter sogenannter Bruchmechanikproben /55/ ist es möglich, den Spannungsintensitätsfaktor K_{Isc} zu bestimmen, bei welchem das durch den chemischen Angriff induzierte Rißwachstum einsetzt.
- Durch Variation des aufgeprägten Potentials läßt sich ein kritischer SRK-empfindlicher Potentialbereich bestimmen /56/.

2.3.1.2 Spannungsrißkorrosionsmechanismen

Im folgenden sollen an Hand der zusammengestellten SRK-Mechanismen die Vorgänge der SRK diskutiert werden. Die verschiedenen Mechanismen lassen sich in zwei Gruppen einordnen /57/: In der ersten ist die Auflösung /58/ von Materie vor der Rißspitze ein notwendiges Kriterium für die Rißfortpflanzung. In der zweiten Gruppe wird das Material vor der Rißspitze nur geschwächt /59,60/. Es werden auch Mechanismen vorgeschlagen, bei denen sowohl der Abtransport, als auch eine Materialschwächung wichtig sind. Man spricht dann von gemischten Mechanismen /61,62/.

1.) Auflösungsmechanismen /58/:

- Filmbruch:

Ein Passivierungsfilm auf dem metallischen Material reißt durch plastische Verformung immer wieder auf. Ein Riß pflanzt sich durch lokale Auflösung des Metalles vor der Rißspitze fort. Die plastische Verformung verhindert die Passivierung vor der Rißspitze.

- Spannungsbeschleunigte Auflösung:

Ein Riß pflanzt sich durch lokalisierte anodische Auflösung fort. Die Auflösung wird durch die Spannungskonzentration vor der Rißspitze gefördert.

2.) Mechanische Mechanismen:

- Wasserstoffversprödung:

Durch elektrochemische Umwandlung des Wassers gebildeter Wasserstoff sammelt sich vor dem Rißspitzenbereich im Metall an. Dies führt zu einer lokalen Schwächung einmal durch Porenbildung und zum anderen durch Verringerung der Kohäsionskräfte der Metallatome. Der Riß pflanzt sich durch Bruch des geschwächten Bereiches fort /59/.

- Adsorption:

Oberflächenaktive Reagenzien werden adsorbiert und wirken auf gedehnte atomare Bindungen vor der Rißspitze ein. Dies führt zu einer Erniedrigung der Bindungskräfte und zur erleichterten Rißfortpflanzung /60/.

3.) Gemischte Mechanismen:

- Sprödfilmbruch:

Es werden spröde Oberflächenfilme gebildet, die durch plastische Verformung wiederholt aufreißen, nachdem das freigelegte Metall vor der Rißspitze wieder korrodiert ist /61/.

- Keilbildung durch Korrosionsprodukte:

Es werden Korrosionsprodukte mit einem im Vergleich zum Metall größeren Volumenbedarf gebildet. Ein Riß wird auseinandergedrückt und pflanzt sich infolgedessen fort /62/.

- Lokal spannungsbeschleunigte Korngrenzenkorrosion:

Die Korngrenzen an der Oberfläche werden lokal, spannungsbeschleunigt angegriffen /9/. Dadurch wird eine Verringerung der Kohäsionskräfte mit nachfolgender Rißbildung und Rißfortpflanzung bewirkt.

Die Gruppierung dieser SRK-Mechanismen ist entsprechend dem maßgeblichen Kriterium für die Rißfortpflanzung erfolgt. Es läßt sich nun auch eine Zuordnung bezüglich der vorhandenen Korrosionssysteme treffen. Bei Betrachtung der Korrosionssysteme Metall/Flüssigmetall, Metall/wässrige Lösung, Metall/gasförmiges Medium lassen sich gewisse Unterschiede bei der Anwendbarkeit dieser SRK-Mechanismen erkennen.

Da sich bei der Flüssigmetallversprödung keine chemischen Veränderungen der Legierungen erkennen lassen, sind die Auflösungs- und gemischten Mechanismen zur Beschreibung dieses SRK-Systems auszuschließen /44/. Es verbleiben die mechanischen Mechanismen, unter denen die Wasserstoffversprödung ebenfalls auszuschließen ist. Übrig bleibt der Adsorptionssprödbbruchmechanismus /63/.

Die reinen Auflösungsmechanismen lassen sich im Prinzip nur für wässrige Lösungen diskutieren, weil sie an elektrochemische Vorgänge gekoppelt sind. Dabei kann die Rißinitiation sowohl chemisch durch Lochfraß und interkristalline Korrosion als auch mechanisch durch Verformung und nachfolgendes Aufreißen von Korrosionsschichten erfolgen. Dabei durchstoßen hohe Gleitstufen die schützenden Korrosionsschichten. Nachfolgend wird lokal begrenzt an dieser Stelle das Material angegriffen /20/.

Für das zur SRK erforderliche elektrochemische Potential gibt es eine untere und obere Grenze hinsichtlich der Deckschichtbildung bzw. Vermeidung von Lochfraß. Genauso gibt es wahrscheinlich eine minimal erforderliche mechanische Spannung, um das Material lokal zu verformen, und eine maximale Spannung, oberhalb deren die Verformung des Materials so schnell abläuft, daß die chemischen Reagenzien keine Zeit zum Angriff haben /45/. Für das Auftreten von SRK-Vorgängen muß die Verformungsgeschwindigkeit in einem geeigneten Verhältnis zur Geschwindigkeit der Repassivierungsvorgänge stehen /20,45/.

Die Wasserstoffversprödung ist in den meisten Fällen ebenfalls an wässrige Lösungen gebunden, weil Wasserstoff durch elektrochemische Vorgänge entsteht. Er kann sich selektiv vor der Rißspitze ansammeln. In der Literatur wird die entsprechende Schwächung atomarer Bindungen als wichtiger Mechanismus der wässrigen SRK diskutiert /59/. Weitaus seltener werden die gemischtem Mechanismen angesprochen, die aber nicht auszuschließen sind.

Bei den Korrosionssystemen Metall/gasförmiges Medium haben die reinen Auflösungsmechanismen und die Wasserstoff-Versprödung keine Bedeutung. Die SRK-Wirkung solcher Systeme könnte durch Adsorption der gasförmigen Reagenzien mit entsprechender Schwächung atomarer Bindungen in Oberflächennähe /64/ durch Sprödfilmbruch /65/ durch Keilbildung /62/ und schließlich durch lokal spannungsbeschleunigte interkristalline Korrosion /9/ erklärt werden.

2.3.2 Kriechen in korrosiver Heißgasatmosphäre

Für den Gasturbinenbau ist die Standzeit von Werkstoffen bei Einsatztemperaturen zwischen 700 °C und 1000 °C von großem Interesse. Die Werkstoffe wurden zunächst nach ihrem mechanischen Verhalten in Luft ausgewählt. Inzwischen stellte man fest, daß durch Verunreinigungen in der angesaugten Luft und im Brennstoff (Na, Cl, S) eine im bezeichneten Temperaturbereich beträchtliche zusätzliche chemische Belastung auf die Materialien zukommt. Deshalb wurden die Versuchsbedingungen und theoretischen Betrachtun-

gen in letzter Zeit stärker auf die Kombination von mechanischer Belastung und chemischer Einwirkung ausgerichtet.

2.3.2.1 Auswirkungen der Korrosion auf das Kriechen

Im folgenden sollen sowohl die positiven als auch die negativen Einflüsse der Korrosion auf den Kriechwiderstand diskutiert werden /7/.

Erhöhung des Kriechwiderstandes:

- Behinderung der Versetzungsbewegung durch eine äußere Korrosionsschicht:

Die Versetzungsbewegung wird behindert, wenn der Schubmodul der Deckschicht größer ist als der des Grundmaterials /66/.

- Höhere Festigkeit des Werkstoff/Deckschicht-Verbundsystems:
Dieser Effekt kann sich nur auswirken, wenn die Festigkeit der Korrosionsschicht deutlich die Festigkeit des Werkstoffes überwiegt, und die Deckschicht einen merklichen Anteil am gesamten Querschnitt besitzt /67/. Spinellphasen tendieren im Gegensatz zu einfachen Metalloxiden ($M_{1-x}O$) zu höheren Festigkeiten. Im allgemeinen ertragen Deckschichten nur Druckspannungen.

- Ausscheidungshärtung:

Durch die Diffusion von C, N und O in das Metall entstehen Ausscheidungen, welche die Versetzungsbewegung hemmen.

- Verringerung des Korngrenzengleitens:

Bei niedrigen Spannungen können sich Korrosionsprodukte auf den Korngrenzen verformungshemmend auswirken /68/.

Erniedrigung des Kriechwiderstandes:

- Porenbildung durch Deckschichtwachstum über Kationenwanderung:
Durch Wanderung von Metallionen nach außen entstehen Leerstellen unterhalb der Deckschicht, die zu Poren kondensieren können. Die Haftung der Deckschicht und die Festigkeit des Metalls werden dadurch negativ beeinflusst (Rißkeimbildung) /69,70/.

- Verarmung der Matrix an ausscheidungshärtenden Elementen:
Durch Abgabe von härtenden, reaktiven Legierungskomponenten an das Reaktionsprodukt verliert das Material an Festigkeit.
- Verstärktes Korngrenzengleiten durch Korngrenzendiffusion schädigender Elemente:
In die Korngrenzen eindringender Schwefel kann wegen der Bildung niedrig schmelzender Ni-Ni₃S₂ Eutektika zu verstärktem Korngrenzengleiten führen /71/.
- Erhöhung der Spannung:
Eine Querschnittsverminderung durch Korrosion bei vernachlässigbarer Festigkeit der Korrosionsproduktschicht führt zur Erhöhung der Spannung im Restquerschnitt /7/. Unter Verwendung des Norton'schen Kriechansatzes (s. Gl. 2)

$$\dot{\epsilon}_s = A\sigma^n \quad (31)$$

und eines Wachstumsgesetzes für eine durch Korrosion geschädigte Metallrandzone x ,

$$x = K \cdot t^m \quad (32)$$

in welchem die Korrosionsschichtdicke x als Potenzfunktion (Potenz m) der Standzeit t ausgedrückt wird, ergibt sich für die zeitliche Änderung der sekundären Kriechgeschwindigkeit bei zeitlich sich ändernder Spannung $\sigma(t)$:

$$\dot{\epsilon}_s(t) = \left(\frac{\sigma(t)}{\sigma_0}\right)^n \dot{\epsilon}_{s,0} \quad (33)$$

σ_0 ist die Spannung bei $t = 0$ und $\dot{\epsilon}_{s,0}$ die sekundäre Kriechgeschwindigkeit ohne Korrosionsangriff. Die Spannung ist bei konstanter Last und einer Zugprobe mit kreisförmigem Querschnitt proportional $1/d^2$.

Die Änderung des Ausgangsdurchmessers d_0 durch Korrosion ist unter Berücksichtigung von Gleichung (32).

$$d = d_0 - 2 K t^m \quad (34)$$

Somit folgt aus Gleichung (33):

$$\dot{\epsilon}_s(t) = \left(\frac{d_0}{d_0 - 2 K \cdot t^m} \right)^{2n} \cdot \dot{\epsilon}_{s,0} \quad (35)$$

Eine Kriechkurve läßt sich unter Vernachlässigung des tertiären Kriechbereiches durch Integration über der Zeit t berechnen.

$$\epsilon(t) = \epsilon_1 + \dot{\epsilon}_{s,0} \int_0^t (1 - 2 K t^m / d_0)^{-2n} dt \quad (36)$$

- Wachstumsspannungen von Deckschichten:

Durch Diffusion von Nichtmetallionen von außen zur Metall-Korrosionsschicht und/oder Volumenvergrößerung der Korrosionsschicht im Vergleich zu dem Metallvolumen ergeben sich Wachstumsspannungen, die zum Aufreißen der Schicht führen können /69,72/.

2.3.2.2 Auswirkungen des Kriechens auf die Korrosion

Nachdem der Einfluß der Korrosion auf das Kriechverhalten der Materialien diskutiert wurde, sollen im folgenden die Auswirkungen des Kriechens auf die Korrosion beschrieben werden /7/.

Das Kriechen kann zum Aufreißen von Deckschichten führen, wodurch frische Metalloberfläche freigelegt und eine gleichmäßige Flächenkorrosion in eine lokal verstärkte Korrosion oder bevorzugte Korngrenzenkorrosion übergehen kann. Bei bevorzugtem Korngrenzen gleiten können Risse über den Korngrenzen entstehen /73/. Dadurch können folgende Korrosionsprozesse bevorzugt im Korngrenzenbereich ablaufen, was zu einem Versagen unter Duktilitätsverlust führen kann.

Es gibt Andeutungen, wonach bei Überschreitung einer kritischen Dehngeschwindigkeit die Korrosionsrate erhöht wird. Bei einer bestimmten Kriechgeschwindigkeit bricht die Oxidschicht auf, und es entstehen Risse mit nachfolgender lokaler Korrosion (Sprödfilmbruch) /74/. Das unterschiedliche Verformungsverhalten von Oxidschicht und Grundmetall erfordert diesen Akkomodationsprozeß. Die Rißabstände sollten ziemlich gleich sein und die Rißdichte sollte sich entsprechend der Kriechgeschwindigkeit erhöhen. In einer Flugtriebwerks-Atmosphäre wird die Rißdichte und die sekundäre Kriechgeschwindigkeit im Vergleich zu den Proben in Luft erhöht /71/. In dieser Atmosphäre setzt die Rißbildung früher ein, was sich an dem vergleichbaren Korrosionsaufbau der Probenoberfläche und der Rißflanken erkennen läßt. Die sekundäre Kriechgeschwindigkeit wird durch die Bildung von Oberflächenrissen und Kerbeffekte (Wedging) der Korrosionsprodukte erhöht. Huff und Schreiber /75/ stellten eine Erhöhung der sekundären Kriechgeschwindigkeit infolge frühzeitiger Rißbildung fest.

Nach Rißinitiierung kann die Oxidbildung folgenden Einfluß auf die Rißfortpflanzungsgeschwindigkeit ausüben /76/: Eine Reduktion der Rißfortpflanzungsgeschwindigkeit kann sich durch lasttragende und Rißspitzen abstumpfende Oxidfüllungen ergeben. Eine Erhöhung der Rißfortpflanzungsgeschwindigkeit kann dagegen durch "Oxid Wedging" (Aufspaltung eines Risses durch das größere Volumen der gebildeten Oxide (Keilwirkung) im Vergleich zum Metall) am Rißgrund und durch Sprödbbruch des gebildeten Oxides stattfinden. Es können auch Unterschichtrisse durch Leerstelleninjektion während der Oxidation entstehen.

3. Literatur

Anwendung finden die in Kapitel 2 diskutierten theoretischen Grundlagen besonders bei der Untersuchung der Heißkorrosion /77/ im allgemeinen und der Brennstoff-Hüllmaterial-Wechselwirkung in Kernreaktoroxidbrennstäben. Nach Stringer /78/ ist die Heißkorrosion eine beschleunigte Oxidation von Legierungen, die heißen Verbrennungsgasen ausgesetzt sind, welche bestimmte Verunreinigungen enthalten. Es sind die folgenden korrosiven Elemente hervorzuheben: Na, O, S, Cl, (V) (Abb. 19, S. 66). Betroffen sind vor allem die hochwarmfesten Ni- und Co-Legierungen, im besonderen beim Einsatz in Gasturbinen (Tab. 1). Bei der Kernbrennstoff-Hüllmaterial-Wechselwirkung sind der Sauerstoff des $(U,Pu)O_2$, die Spaltprodukte Cs, I, Se, Te (O) /79/ und die Brennstoffverunreinigungen F und Cl /80/ die korrosionsverursachenden Elemente (s. Abb.19, S. 66); betroffen sind die austenitischen Cr-Ni-Stähle (Tab. 1) als Hüllmaterialien. Im folgenden sollen Angaben über den Korrosionseinfluß und den Einfluß bei der chemisch-mechanischen Wechselwirkung der allgemein wichtigen, auch bei den eigenen Versuchen verwendeten, Halogene und Chalkogene aus der Literatur zusammengestellt werden.

3.1 Chemisches Verhalten (Korrosion)

Das chemische Verhalten der Halogene (Fluor, Chlor, Brom, Jod) und der Chalkogene (Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur) sowie deren Metallverbindungen wird bezüglich der Hochtemperaturwerkstoffe und deren Komponenten dargestellt, wobei auch der Einfluß von Sauerstoff berücksichtigt wird.

Hochtemperatur-Legierungen	DIN-Bezeichnung	US-Bezeichnung bzw. Werkstoff-Nr.	Fe	Cr	Ni	Co	Al	Mo	Mn	Ti	C	Sonstige	Literatur
Austenitische Stähle	X5CrNiMn 189	304	rest	18,2	8,8				1,4		0,03		/37/ /100/
	X5CrNiMo 1713	316	rest	17,5	11,5			2,5	1,2		<0,07		/89/ /100/
	X10CrNiMoTiB 1515	1.4970	rest	16,1	14,9			1,1	1,9	0,57	0,06		/79/
	X8CrNiMoVNb 1613	1.4988	rest	17,4	12,8			1,4	1,2		0,08	0,9 Nb	/79/
	X8CrNiMoNb 1616	1.4981	rest	17,2	16,7			1,77	1,2		0,09	0,7 V	/79/ /109/
	X8NiCrNb 2520		rest	20	25					0,7		0,5 Nb	/91//87//108/
Nickel-Legierungen	NiCr 16 AlTi	Inconel 702	0,3	15,8	79,4		3,54			0,6	0,05		/38/
	NiCr18Fe18Nb	Inconel 718	18	19	53			3		0,8		5,2 Nb	/101/
	NiCr15FeTi	Inconel X	6,8	15,1	72,7	0,12	0,76		0,6	2,5	0,04		/38/
	NiCr22Mo9Nb	Inconel 625	4	22	60			9				3,5 Nb	/101/
	NiCr16CoWAl	Inconel 738		16	rest	8,5	3,4	1,8		3,4	0,17	2,6W, 0,8Nb	/98//99/
	NiCr24CoTiMo	Inconel 597	0,6	24,4	48,3	19,5	1,12	1,6		2,6	0,05	1,1 Nb	/105/
	NiCr19CoMoTi	M-252	0,3	18,6	rest	9,8	1,3	10		2,7	0,13		/38/
	NiCr19Co11MoTi	Rene 41	0,5	19,2	rest	11	1,5	9,8		3	0,05		/38//101/
	NiCo17Cr15MoAlTi	Udimet 700	<4	15	52	17	4,2	5		3,3	0,1		/78/
	NiCo20Cr15MoAlTi	Nimonic 105	<1	15	53	20	4,6	5		1,2	0,1		/105/
NiCo20Cr15MoAl	Nimonic 108	1	15	rest	20	5	5	<1	1,3	0,15		/100/	
Cobalt-Legierungen	CoCr22Ni22W	Haynes 188	3	22	22	40						14 W	/101/
	CoCr20W15Ni	WF11	2,3	20,3	9,8	rest			1,5		0,08	14,6 W	/38/

Tab. 1: Zusammensetzung von Hochtemperaturwerkstoffen

1
32
1

3.1.1 Halogen-Korrosion

3.1.1.1 Fluor

Fluorierungsmessungen wurden meistens in reiner Fluoratmosphäre an den Metallen Eisen und Nickel vorgenommen. Bei der Fluorierung von Eisen wird oberhalb von 300 °C eine nicht schützende Korrosionsschicht beschrieben /81/. Dabei wird die Korrosionsgeschwindigkeit durch Zugabe von Sauerstoff noch erhöht. Die FeF_3 -Schicht hat ein 4,9x größeres Volumen als Fe /82/, was zum Abplatzen der Schicht führt. Bei 700 °C führt die Fluorierung von Nickel zu einer NiF_2 -Schicht, die sich über einer 5-8 mal dickeren porigen Metallschicht ausbildet /83/. Es kann bei dieser Temperatur sowohl Anionen-, als auch Kationendiffusion in der Deckschicht stattfinden. Sauerstoff erhöht auch hier die Schichtbildungsrate.

Nur beschränkte Informationen existieren über das Fluorierungsverhalten von Legierungen. Chrom reduziert den Fluorierungswiderstand von Eisen-Basis-Legierungen durch die Bildung von flüchtigen Cr-Fluoriden oberhalb 200 °C /33/. Durch NaF-Einwirkung auf rostfreiem 18-8-Cr-Ni-Stahl entstehen bei 600-750 °C Poren /37/.

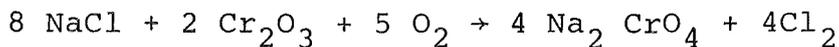
LiF -Überzüge bewirken auf voroxidierten Ni-Basis- und Co-Basis-Legierungen bei hohen Temperaturen unter Luftzutritt die Bildung von komplexen Zwischenprodukten, welche sich zu einfachen Oxiden und Spinellen zersetzen und ein nichtschützendes, voluminöses und nichthaftendes Korrosionsprodukt bilden /38/.

3.1.1.2 Chlor

Aus anwendungstechnischen Gründen ist die Chlorkorrosion unter den verschiedenen Halogenkorrosionsarten an Hochtemperaturwerkstoffen (Co+Ni-Legierungen) am intensivsten untersucht worden. Dabei lag der Schwerpunkt bei Untersuchungen in Luftatmosphäre. Unterhalb von 500 °C bildet Chlor auf Nickel eine

schützende NiCl_2 -Schicht, die oberhalb von 450°C zu verdampfen beginnt /84/. Rostfreie Stähle sind bei Chlorierung weitaus stabiler als Eisen /85/.

Im folgenden soll kurz auf die vorgeschlagenen Angriffsmechanismen eingegangen werden. Es wird davon ausgegangen, daß entweder die normale Cr_2O_3 -Schutzschichtbildung behindert wird /38/ oder daß durch Rekristallisation des Cr_2O_3 -Schutzfilms unter NaCl -Einwirkung eine poröse Cr_2O_3 -Schicht gebildet wird /86/. Bereits vorhandene Oxidschichten können bei Salzaufbringung durch die schon diskutierte Chromatbildungsreaktion (Kapitel 2.2.1) zerstört werden:



Durch Einbau des Chlors in die Cr-Oxidschicht wird die Kationendiffusion beschleunigt. Die Bildung flüchtiger Chloride (z.B. CrCl_2 , CrO_2Cl_2) führt zum Abblättern der Oxidschicht /1/.

3.1.1.3 Brom

Brom bildet auf Nickel eine relativ gut schützende NiBr_2 -Schicht, die aber bei relativ niedrigen Temperaturen zu verdampfen beginnt (s. Tab. 6, S. 69). Auf Eisen gebildete Fe-Bromide verdampfen ebenfalls frühzeitig /33/.

Die durch Brom beschleunigte Oxidation von austenitischem rostfreiem Stahl bei 750°C wird von /87/ beschrieben. Nur wenn Brom bei Beginn der Oxidation vorhanden ist, oder wenn die Oxidenschutzschicht aufbricht, damit Brom freien Zugang zum Metall hat, tritt eine beschleunigte Oxidation auf. Dabei treten die Metallhalogenide als Zwischenprodukte bei der Bildung von Oxidschichten auf, wodurch diese porös werden. Durch den angreifenden Sauerstoff wird dieses Metallhalogenid in stabilere Oxide umgewandelt. Es entstehen, sowohl mit als auch ohne Sauerstoff, Poren an der Stahloberfläche, weil Cr unter Hinterlassung von

Leerstellen selektiv nach außen diffundiert. Nach /79/ führt der Brom-Angriff zu starker Cr-Verarmung in der Reaktionszone von austenitischem Stahl. Durch Korngrenzenangriff wird der Kornverband so stark gelockert, daß sich einzelne Körner herauslösen.

3.1.1.4 Jod

Jod bildet bei niedrigen Temperaturen auf Ni eine schützende NiI_2 -Schicht, die aber bei 500-600 °C merklich verdampft /33/. Nach /79/ führt Jod ähnlich wie Brom bei hohen Temperaturen (500-800 °C) zu starker Cr-Verarmung in der Reaktionszone von austenitischem Stahl, wobei Korngrenzenangriff zum Auflockern des Kornverbandes führt. Bei hohem Sauerstoffpotential verstärkt sich der Reaktionsumfang erheblich, wobei eine durch das Jod beschleunigte Oxidation stattfindet. Rostfreier 18-8-Cr-Ni-Stahl wird nach /88/ bis 300 °C durch trockenen Joddampf kaum, aber schon bei Raumtemperatur durch feuchten Joddampf angegriffen /33/.

3.1.2 Chalkogen-Korrosion

3.1.2.1 Sauerstoff

Hales /89/ schlägt ein Modell zur Hochtemperaturkorrosion von austenitischen Cr-Ni-Stählen zwischen 600-800 °C vor. Anfänglich bildet sich eine Fe_3O_4 -Schicht und es werden Leerstellen unterhalb der Fe_3O_4 -Schicht injiziert. Der niedrige O_2 -Partialdruck an der Grenzfläche induziert eine zunehmende Cr-Oxidation. Die Leerstellenübersättigung bedingt vielleicht die Erzeugung von Löchern in denen das Oxid wächst. Es ist ein Fe-Cr-Oxid (Spinell Struktur). Es wird generell angenommen, daß die Bildungsenthalpie des Spinells mit zunehmendem Cr-Gehalt erhöht wird, bis die ideale FeCr_2O_4 -Zusammensetzung erreicht ist. Bei hinreichendem Cr-Gehalt bildet sich schließlich reines Cr_2O_3 unter der Spinellschicht. An dieser Stelle soll noch einmal auf die kinetischen Aspekte bei der Oxidation in Kap. 2.2.1 hingewiesen werden.

3.1.2.2 Schwefel

Ähnlich wie die Chlorierung wird die Schwefelkorrosion aus anwendungstechnischen Gründen intensiv untersucht. Aus den bisherigen Veröffentlichungen über die Korrosion von Hochtemperaturwerkstoffen (Co- und Ni-Legierungen) /78/ lassen sich folgende Vorstellungen und Mechanismen der Schwefelkorrosion in Luft herauskristallisieren: Nach /91/ bewirkt eine Cr_2S_3 -Bildung eine Cr-Verarmung der Matrix, welche schnell oxidiert wird und anschließend abblättert. Nachfolgende Oxidation gebildeter Chromsulfide setzt den Schwefel für weiteren Angriff frei.

Der Temperaturbereich der Korrosionswirkung von Na_2SO_4 kann möglicherweise mit dessen Schmelz- bzw. Taupunkt in Verbindung gebracht werden ($T_m = 824 \text{ }^\circ\text{C}$) /78,92/. Bei der Bildung von Alkalimetall-Eisen-Doppelsulfaten liegt der Schmelzpunkt unter ungünstigen Bedingungen sogar bei $620 \text{ }^\circ\text{C}$ /90/, was bei entsprechend niedrigeren Temperaturen zu einem ähnlich katastrophalen Angriff führen kann, wie bei der Bildung von niedrigschmelzenden Ni/ Ni_3S_2 -Eutektika ($T_m = 645 \text{ }^\circ\text{C}$) /93/.

Spuren von SO_2 bzw. O_2 in S erhöhen die Korrosionsgeschwindigkeit bei Stählen erheblich /94/. Dieser beschleunigte Angriff von Metallen wird von Gesmundo /95/ wegen der Bildung einer Doppelschicht aus Sulfiden und Oxiden diskutiert. Bei der Eisensulfidierung entstehen durch Metallionendiffusion Hohlräume, die den Kontakt zwischen Metall und Zunderschicht allmählich unterbrechen /96/.

3.1.2.3 Selen und Tellur

Die Selen- bzw. Tellurkorrosion spielt nur für das Verhalten von Kernreaktorbrennstäben eine Rolle. Deshalb sind entsprechende Daten aus der Literatur nur auf die betreffenden Untersuchungen an austenitischen Cr-Ni-Stählen zurückzuführen /79/. Bei der Selenkorrosion wurde ab $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ein Übergang von einer homogenen zu einer Korngrenzenreaktion festgestellt. An der

Reaktionsfront bilden sich bei niedrigen Se-Potentialen Cr-Sele-nide, während bei hohen Se-Potentialen Fe-Selenide entstehen.

Die etwas schwächere Te-Reaktivität bewirkt einen flächenhaf-ten Angriff, der an der Reaktionsfront durch Aktivitätsabsenkung zu einem selektiven Korngrenzenangriff führt, da über die Korn-grenzen der Cr-Zustrom am schnellsten ist.

Bei Einstellung eines Sauerstoffpotentials, welches nicht in der Lage ist eine schützende Cr_2O_3 -Schicht auf dem Stahl zu bil-den, wird in Gegenwart von Se und Te bereits bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ eine chemische Reaktion sichtbar. Bei höheren Sauerstoffpotentialen dagegen bildet sich auf der Hüllmaterialoberfläche eine dünne schützende Cr_2O_3 -Schicht. Bricht diese Schicht durch mechani-sche Spannungen auf, so sind starke lokale Angriffe durch Se bzw. Te zu beobachten.

3.2 Chemisch-mechanische Wechselwirkung

Zwei einschlägige Konferenzen in Petten zeigten einen Quer-schnitt durch die Forschungsthemen auf dem Sektor Kombination von Heißkorrosion mit mechanischer Belastung /77,97/. Die Un-tersuchungen wurden meistens mit Gasturbinenwerkstoffen auf Ni-Basis und mit hoch Cr-haltigen Stählen durchgeführt (s. Tab. 1, S. 32). Die Temperaturen lagen zwischen $700\text{ }^\circ\text{C}$ und $900\text{ }^\circ\text{C}$. Die korrosiven Reagenzien enthielten meistens Na, Cl, S und O, gelegentlich auch V. Die mechanischen Belastungen der Proben wurden an Standzeiten von 10-1000 h orientiert. Als Meßgrößen wurden die Standzeit, die sekundäre Kriechgeschwin-digkeit und die Bruchdehnung verwendet. In Kombination mit Lichtmikroskop- und REM-Gefüge-Aufnahmen wurden Rückschlüsse auf die Mechanismen bei der chemisch-mechanischen Wechselwir-kung gezogen.

Im folgenden soll der Einfluß der Halogene und Chalkogene auf das mechanische Verhalten einzeln erläutert werden, wobei Ergebnisse sowohl vom konventionellen Heißkorrosionsgebiet als auch aus der Kerntechnik gemeinsam zusammengefaßt wurden.

3.2.1 Halogene

3.2.1.1 Fluor

Moskowitz et al. /38/ beschreiben die Wirkung eines LiF-Überzuges auf das mechanische Verhalten von voroxidierten Ni-Basis-Legierungen und einer Co-Basis Legierung bei hohen Temperaturen. Nur in Gegenwart von Sauerstoff (Luft) sind starke Einflüsse auf das mechanische Verhalten erkennbar. Dabei spielt die in (Kapitel 2.2.1) beschriebene Bildung von nichtschützendem Chromat eine wichtige Rolle. Die Lochbildung unterhalb der Korrosionsschicht läßt sich mit dem Cr-Verbrauch durch die Korrosion korrelieren. Beim größten Teil der verwendeten Materialien wird ein interkristalliner Angriff durch eine katastrophale schnelle Oberflächenkorrosion verhindert. Die Standzeit und die Bruchdehnung werden dadurch stark vermindert und zwar teilweise durch Verringerung des tragenden Querschnittes und durch schädliche Kerbeffekte.

3.2.1.2 Chlor

Hochwarmfeste Gasturbinenwerkstoffe erleiden durch Chlorid-Zugabe zum Verbrennungsgas eine Schädigung korngränzennaher Bereiche, wodurch Standzeit und Bruchdehnung stark reduziert werden /98/. Nach /77,99/ bewirkt ein Seesalzüberzug bei Ni-Basis-Legierungen einen starken Abfall der Standzeit und Bruchdehnung, wobei die Standzeitreduktion teilweise von der Belagstärke abhängig ist. Der Einfluß eines NaCl-Überzugs auf die Zeitstandfestigkeit der Ni-Legierung Nimonic 108 in Luft wird von /100/ diskutiert. Die Standzeit und die Bruchdehnung werden stark reduziert. Interkristallin gebildete Risse reichen

nicht aus, um die daraus resultierende Querschnittsverringerng allein als lebensdauervermindernd anzusehen. Der Angriff ist normalerweise begrenzt auf den Durchbruch der schützenden Oxidschicht und nachfolgende verstärkte Korrosion, wodurch eine dicke mit Mulden versehene Oxidschicht erzeugt wird. Der rostfreie Cr-Ni-Stahl 316 wird unter ähnlichen Bedingungen an den Korngrenzen, wo sich nach langer Standzeit intermetallische Verbindungen und grobe Karbide bilden, bevorzugt angegriffen /100/.

Paton et al. /101/ stellen den Einfluß von NaCl-Überzügen unter variiertem Sauerstoff-Partialdruck auf das mechanische Verhalten von Hochtemperaturwerkstoffen dar. In Argon-Atmosphäre sind wenig Einflüsse vorhanden, während bei steigendem Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre die Standzeit und die Bruchdehnung immer stärker erniedrigt werden. Der verstärkte Einfluß von Salz mit zunehmendem Sauerstoffdruck zeigt, daß Sauerstoff mit dem Salz in Wechselwirkung steht und die Probe angreift. Ohne Salz bildet sich eine schützende Oxidschicht. Ohne Sauerstoff greift das Salz das Material kaum an. Wie die von NaCl umhüllten voroxidierten Proben zeigen, kann das Salz mit der Oxidschicht, sowohl während als auch nach der Oxidschichtbildung, reagieren.

Nach /38/ ist der Einfluß von KCl-Überzügen auf Ni-Basis-Legierungen in Luft weitaus größer als in Argon. Die Rißdichte der mit KCl-Coatings versehenen Proben liegt höher als ohne Coatings. Vereinzelt tiefer gehende Risse reduzieren die Bruchdehnung und führen schließlich zum Bruch.

3.2.1.3 Jod

Lobb et al. /102/ berichten über den Einfluß von Joddampf auf das Kriechverhalten des Cr-Ni-Stahles M316 bei 750 °C. Sowohl die Standzeit als auch die Bruchdehnung werden reduziert. Der selektive Jodangriff bewirkt die Bildung zahlreicher inter-

kristalliner Anrisse an der Oberfläche. Diese Rißinitiiierung wird von einem transkristallinen Endbruch ergänzt. Es existiert eine Grenzspannung, oberhalb derer ungenügend Zeit für eine entsprechende Versprödung vorhanden ist, d.h. bei Reduktion der Spannung wird die Versprödung immer ernster. Es besteht daher ein größerer Einfluß auf die Rißinitiiierung als auf die Rißwachstumsgeschwindigkeit.

In /9/ wird der Einfluß von Joddampf auf das Kriechverhalten von XCrNiNb 2025 bei 750 °C beschrieben. Hier wird ebenfalls die Standzeit und die Bruchdehnung reduziert. Das interkristalline Aufreißen und der transkristalline Endbruch ähneln den oben geschilderten Bruchcharakteristika. Die Standzeit ist vom Jodpartialdruck abhängig. Bei einem relativ niedrigen Partialdruck von $p_{I_2} = 4 \text{ Pa}$ wird hauptsächlich die Bruchdehnung und kaum die Standzeit beeinflusst. Einer Fe- und Ni-reichen äußeren Korrosionsschicht ist eine Cr-reiche innere Schicht unterlagert. Darunter ist der Stahl an Cr verarmt. Unterhalb dieser Schicht liegen Cr-verarmte Korngrenzen. Es wird folgende Vorstellung über den Versprödungsmechanismus unterbreitet: Die Versprödung wird durch selektive Korngrenzenkorrosion an der Oberfläche bewirkt (Spannungsbeschleunigter chemischer Angriff).

Der Einfluß von Jod auf das mechanische Verhalten der Zirkonlegierung Zircaloy 4 bei hohen Temperaturen /46/ wird durch eine verkürzte Standzeit und eine sehr starke Bruchdehnungsreduktion dokumentiert. Man spricht hier von einem SRK-Effekt (s. Kapitel 2.3.1).

3.2.2 Chalkogene

3.2.2.1 Sauerstoff

Der Einfluß von Sauerstoff (meistens Luft) auf das Kriechverhalten von Nickelbasis-Legierungen und austenitischen Stählen wurde meistens oberhalb von 700 °C untersucht. Es werden systembedingt sowohl Standzeiterhöhungen als auch Standzeiterniedrigungen, die teilweise von Bruchdehnungserniedrigungen beglei-

tet werden, beschrieben. Eine Standzeiterhöhung ist durch Nitrierung und durch festigkeitssteigernde Oxidbildung /102/ möglich. Eine Schwächung kann durch Wechselwirkung zwischen durch Kationendiffusion im Metall hinterlassenen Leerstellen und Versetzungen entstehen /103/. Außerdem kann eine spannungsbeschleunigte Korngrenzenoxidation stattfinden /104/, was zur Reduktion von Standzeit und Bruchdehnung durch bevorzugte Ribfortpflanzung in korrodierten Korngrenzen führen kann.

3.2.2.2 Schwefel

Der Einfluß von S bei hohen Temperaturen auf das mechanische Verhalten von Hochtemperaturwerkstoffen wird meistens mit Na_2SO_4 -Überzügen auf den Proben getestet. Dabei wird die Schwächung der Materialien oft auf korrosionsbedingte Querschnittsverminderung zurückgeführt /98,105/. Außerdem werden Korngrenzendekorationen mit niedrig schmelzenden Sulfiden für verstärktes Korngrenzengleiten verantwortlich gemacht /106/.

Nach /100/ bewirken Na_2SO_4 -Überzüge auf Proben der Ni-Legierung Nimonic 108 bei ca. 900 °C eine Erniedrigung der Standzeit und eine geringe Bruchdehnungsreduktion. Erklärt werden können diese Effekte durch bevorzugte Sulfidierung entlang der Korngrenzen und in Kornrandschichten. Bereiche innerer Sulfidierung an Korngrenzen öffnen sich unter Belastung zu Rissen, was zu einer Reduktion des lasttragenden Querschnitts führt. Na_2SO_4 -Überzüge auf dem rostfreien Cr-Ni-Stahl 316 bei 800 °C bewirken sowohl eine Standzeit- als auch eine Bruchdehnungserniedrigung. Nach langer Standzeit bilden sich intermetallische Verbindungen und grobe Karbide an den Korngrenzen. Diese werden von Na_2SO_4 bevorzugt angegriffen, was zu Korngrenzenrissen und zum weiteren Eindringen der Substanz führt.

Von /107/ durchgeführte Ermüdungsversuche an Weicheisen (ASTM A36) unter H_2S - und SO_2 -Einfluß zeigen, daß die Ribinitiation und das Ribwachstum durch chemische Reaktionen beschleunigt werden. Bei sehr hohem Spannungsniveau haben die S-haltigen Gase wegen des schnellen Ribwachstums keinen Einfluß mehr.

3.2.2.3 Tellur

Kriechversuche an Nb-stabilisiertem rostfreiem Stahl in Tellur-Atmosphäre /108/ zeigen eine Reduktion der Bruchdehnung und der Standzeit ohne Änderung der sekundären Kriechgeschwindigkeit. Für den Mechanismus wird folgende Vorstellung unterbreitet: Unter Spannung führt ein interkristalliner Te-Angriff zur Bildung von kleinen Oberflächenrissen. Diese reduzieren dabei den lasttragenden Querschnitt und vergrößern die lokale Spannung an der Rißspitze, was zum Rißwachstum führt, dabei wird dem Te-Dampf neue Angriffsfläche geboten. Es konnten Cr- und Te-reiche Taschen in den Korngrenzen und vor den Rißspitzen nachgewiesen werden. Durch spannungslose Glühversuche konnten von der Glühzeit abhängige Versprödungen festgestellt werden. Wobei durch längere Glühzeit das Tellur in die Korngrenzen eindringen, mit Cr reagieren und in tieferen Bereichen Poren hinterlassen konnte (Rißinitiationsstellen).

3.2.3 Kombinierte Einwirkung verschiedener Reagenzien

Bisher wurde der Einfluß von einzelnen Halogenen und Chalkogenen teilweise in Kombination mit Sauerstoff auf das Kriechverhalten von Hochtemperaturwerkstoffen dargestellt. Im technischen Einsatz kommt es aber öfters vor, daß diese Reagenzien kombiniert auf die Werkstoffe einwirken. Im Bereich der konventionellen Heißkorrosion sind das die Elemente O, S, Cl und bei der chemisch-mechanischen Wechselwirkung an Kernreaktor-Brennelementhüllen sind es vor allem die Elemente O, (Se), Te, (Cl), I. Daher soll hier auch auf Literaturangaben eingegangen werden, die extrem praxisnahe Untersuchungen vorstellen.

Bei der konventionellen Heißkorrosion besteht die verwendete Chemikalienkombination meistens aus NaCl, Na₂SO₄ und Sauerstoff (Luft). Diese Kombination ergibt die stärkste Beeinflussung der Standzeit und der Bruchdehnung. Nichols et al. /100/ beschreiben dafür einen möglichen Mechanismus: NaCl zerstört die schützende

Oxidschicht. Na_2SO_4 begünstigt die innere Oxidation. Die Schwächung der Proben kann nicht allein mit Hilfe der Querschnittsverminderung durch Oberflächenkorrosion und Ribbildung erklärt werden. Die zusätzliche Schwächung wird durch Korn-grenzenoxidation vor den wachsenden Rissen hervorgerufen.

Bei der Untersuchung der chemisch-mechanischen Wechselwirkung mit Kernreaktor-Brennelementhüllen wurden die Hüllmaterialien in Gegenwart einer Mischung aus den reaktivsten Spaltprodukten (Se, Te, I, Cs mit UO_{2+x}) eine bestimmte Zeit bei hohen Temperaturen geglüht und anschließend auf die Zugeigenschaften hin geprüft. Es stellte sich heraus, daß die Bruchdehnung mit höherem Abbrand, d.h. bei höherem Angebot an Spaltprodukten immer stärker abnimmt /109/.

Nachuntersuchungen von teilweise abgebrannten Brennstäben /1/ zeigen einmal einen ungeborstenen Brennstab (Abb. 9), der eine dicke poröse Korrosionsschicht trägt und der darunter mit einer gleichmäßig die Körner umgebenden interkristallinen Korrosion versehen ist. Wahrscheinlich war die Spannungseinwirkung gering und der Festigkeitsverlust des Hüllmaterials

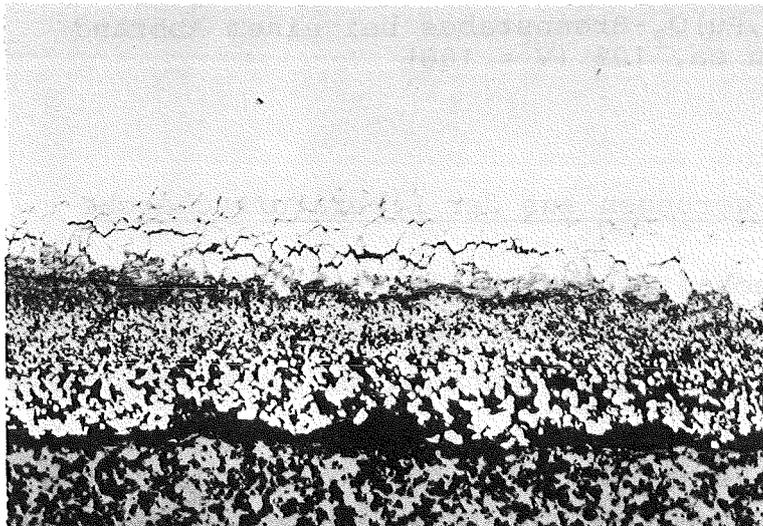


Abb. 9: Reaktionszone zwischen $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ -Brennstoff und Cr-Ni-Stahlhülle nach 5% (U,Pu)-Abbrand bei einer Hüllinnentemperatur von 650 °C (V = 200)

ist mit der Querschnittsverringering korrelierbar. Beim zweiten defekten Brennstab (Abb. 10) sind gleichmäßig über die Probenoberfläche verteilte Anrisse erkennbar, die wahrscheinlich durch spannungsgerichtete interkristallin korrodierte Korngrenzen entstanden sind. Eine gewisse erkennbare Anrißtiefe war notwendig um eine selektive Rißfortpflanzung zu ermöglichen, die schließlich zum vorzeitigen, verformungsarmen Bruch geführt hat.

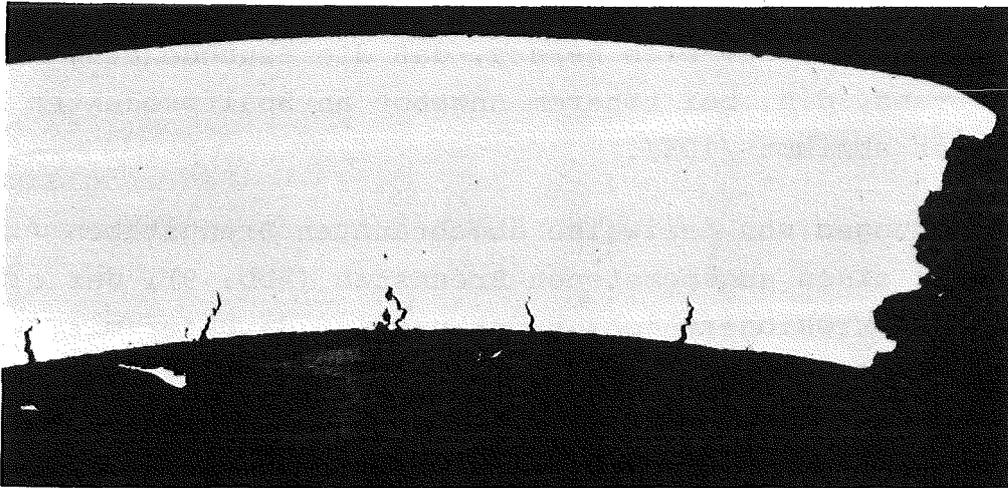


Abb. 10: Spröde Rißbildung ($\epsilon_B \sim 0,3\%$) im Cr-Ni-Stahl-Hüllrohr eines Schnellbrüter-(U,Pu) O_2 -Brennstabes bei einem Abbrand von ca. 10% ($V = 100$)

3.3 Schlußfolgerungen aus der Literaturrecherche

Die chemisch-mechanische Wechselwirkung hängt von mechanischen Spannungen und einem chemisch aggressiven Medium ab. Während sich das mechanische rein spannungsbedingte Materialverhalten (z.B. Kriechen) allein recht gut voraussagen läßt, sind bei der chemischen Beeinflussung die unterschiedlichsten Effekte zu erwarten. Die Korrosion, die grundsätzlich von der chemischen Potentialdifferenz der beteiligten Reaktionspartner abhängt, ist in ihrem Ablauf von kinetischen Bedingungen abhängig (Transport des chemischen Reagenz zum Hüllmaterial,

Diffusion der Reaktionspartner durch die Reaktionsschicht). Bei Temperaturerhöhung steht einem starken Abbau von kinetischen Barrieren nur eine geringfügige Senkung der Potentialdifferenz entgegen. Die Vielfalt und Veränderlichkeit der Korrosionsmöglichkeiten macht eine Voraussage schwierig.

Für die gleichmäßige Oberflächenkorrosion können eventuell Bildungsgesetze ermittelt werden. Gefährlicher für das Material und schwieriger vorauszusagen sind aber die selektiven Korrosionsarten, wobei die Muldenkorrosion, die interkristalline Korrosion und die innere Korrosion zu nennen wären. Technisch stabile Materialzustände können nur durch die Bildung von schützenden, nicht aufreißenden Korrosionsschichten erreicht werden.

Im Vergleich zur Oxidation von austenitischen Cr-Ni-Stählen werden bei der Halogenierung schlechter schützende, leichter flüchtige und niedriger schmelzende Reaktionsproduktschichten gebildet. Die Schutzwirkung wird mit abnehmender Elektronegativität der beteiligten Halogene geringer. Bei den betreffenden Halogeniden erniedrigen sich die Schmelzpunkte und die Dampfdrücke erhöhen sich in gleicher Reihenfolge (s. Tab. 6, S. 69). Die vorherrschende Kationendiffusion konkuriert bei den Fluoriden noch mit der Anionendiffusion. Durch die Chalkogene werden innere oder Korngrenzenchalkogenide unter schlecht schützenden Cr-Chalkogenid-Schichten gebildet.

Oxidschichten können in Gegenwart von Halogenen beim Einbau von Halogen-Ionen durch Beschleunigung der Kationendiffusion durchlässiger gemacht werden. Bei nachträglicher Zugabe wird dieser Mechanismus für Brom verneint. Bei gleichzeitiger S- und O-Einwirkung scheint aus kinetischen Gründen, z.B. wegen der verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeiten in Reaktionsproduktschichten, alternierende Oxidation und Sulfidation stattzufinden, wobei die nachträgliche Oxidation von Sulfiden eine Oxidschuttbildung verhindert, eventuell kann die Sulfidbildung auch zur Abblätterung der Oberflächenoxidschicht führen. Se und Te sind

ohne mechanische Spannungen nicht in der Lage die schützenden Oxidschichten zu durchbrechen. Die Halogene und Chalkogene mit hohen Elektronegativitäten können Schutzschichten durchbrechen, während diejenigen mit niedrigen Elektronegativitäten weniger in der Lage sind.

Das reaktive Kollektiv mit den Elementen Cs, (Se), Te, (Cl), I bewirkt den chemischen Hüllangriff in Kernreaktorbrennstäben, die Elemente Na, O, S, Cl dagegen die sogenannte Heißkorrosion in nichtnuklearen Maschinen und Apparaten wie Gasturbinen oder Heizkesseln. Diese verantwortlichen Reagenzienkollektive sind ihrem Charakter nach ähnlich. Cs reagiert wahrscheinlich mit der Cr, Fe-Oxidschicht zu Cs-Chromatbestandteilen, welche diese Schicht durchlässig machen. Da besonders Te, teilweise auch Jod, zum Korngrenzenangriff austenitischer Cr-Ni-Stähle neigen und da es bei diesem Angriff zur selektiven Bildung von Cr-Telluriden bzw. -Jodiden kommt, könnten diese Elemente die Korngrenze letztendlich für eine tief eindringende Oxidation anfällig machen. Vergleicht man dazu die Kenntnisse über die Heißkorrosion, so kann man bei den entsprechenden Korrosionsmechanismen Parallelen erkennen. Die Reaktion von Na mit der Fe-Cr-Oxidschicht läßt ebenfalls Chromate entstehen, die die Schicht durchlässiger machen. S diffundiert durch die Schicht und bindet Cr in relativ groben Cr-Sulfid-Teilchen. In der Umgebung dieser Sulfid-Teilchen kommt es zu einer schnell eindringenden Oxidation der Cr-verarmten Stahlmatrix.

Das Materialverhalten bei der chemisch-mechanischen Wechselwirkung wird einmal durch gleichmäßige Querschnittsverringerung aufgrund des Korrosionsabtrages geprägt, deren alleiniger Einfluß auf die Standzeit sich relativ gut voraussehen läßt, und zum anderen durch selektive Ribbildung, wodurch Standzeit und Bruchdehnung in unberechenbarer Weise reduziert werden. Eine extrem selektive Ribbildung liegt bei der SRK in wässrigen Lösungen vor. Dies ist unter anderem bedingt durch ein hohes Potentialgefälle zwischen den Reaktionspartnern und durch Anwesenheit einer Flüssigphase, welche eine hohe Verfügbarkeit

der Reagenzien gewährleistet. Ähnliche Voraussetzungen sind bei der SRK von Zircaloy-Hüllrohren in Jodatmosphäre gegeben. Für die Diskussion der eigenen Versuchsergebnisse in heißen Gasen sind von den vorgeschlagenen Ribbildungsmechanismen im Prinzip nur der Adsorptionsmechanismus, der Sprödfilmbruch, die Keilbildung und die spannungsbedingte selektive Korngrenzenkorrosion interessant.

Der Halogen- bzw. Chalkogeneinfluß auf das Verhalten mechanisch belasteter Proben bei hohen Temperaturen dokumentiert sich in einem Korngrenzenangriff, der bei hoher Elektronegativität der beteiligten Chemikalien in verstärktem Maße durch Oberflächenangriff überdeckt wird (z.B. Oxidation und Fluorierung). Durch interkristalline Korrosion unter vorwiegender Bildung von Cr-Verbindungen und entsprechender Cr-Verarmung werden Risse gebildet, die bei selektivem Wachstum zu einem frühzeitigen, dehnungsarmen Bruch führen. Die Einwirkung von Halogenen und Sauerstoff führt zu einer durchlässigen Korrosionsschicht, unter der schließlich die Korngrenzen teilweise spannungsgerichtet oxidiert werden, mit den gleichen Folgen bezüglich eines frühzeitigen und verformungsarmen Bruches.

Da bei den eigenen Versuchen keine Alkalimetalle eingesetzt werden, ist die zitierte Chromatbildungsreaktion, mit der Zerstörung der Oxidschicht und nachfolgender interkristalliner Korrosion mit den entsprechenden Folgen für Bruchdehnung und Standzeit, nicht relevant.

Gemäß dem Überblick über die möglichen Ursachen für eine Erhöhung bzw. Erniedrigung des Kriechwiderstandes durch äußere chemische Einflüsse, sollte eine Erhöhung des Kriechwiderstandes im Werkstoff (Deckschicht-Verbundsystem) nur bei reiner Oxidation möglich sein, weil die Oxidschicht den anderen in Frage kommenden Korrosionsschichten bezüglich Haftvermögen, Festigkeit und Dichte überlegen ist.

Eine Erniedrigung des Kriechwiderstandes durch Porenbildung bei Deckschichtwachstum ist wegen der meistens vorwiegenden Kationendiffusion immer möglich. Verstärktes Korngrenzen Gleiten wäre nur denkbar, wenn speziell die Chalkogene einen

großen Teil der Korngrenzen mit einer Flüssigphase, z.B. einem Ni-Ni₃S₂-Eutektikum in Ni-Legierungen, belegen würden. Es wird aber eher angenommen, daß die verunreinigten Korngrenzen wegen der Reduktion der Kohäsionskräfte aufreißen. Querschnittsverringerungen durch nichttragende Korrosionsschichten sind in jedem Fall möglich. Durch Deckschichten entstehende Wachstumsspannungen könnten die Reißinitiierung fördern.

Aus Nachuntersuchungsergebnissen von Brennstäben kann man ersehen, daß starke gleichmäßige Korrosion weniger problematisch für das Hüllmaterial ist, während ein selektiver Angriff durch kombinierte Spannungs- und Korrosionseinwirkung viel größere Probleme aufwirft. Diese Selektivität erfordert wahrscheinlich eine hinreichend große Spannung als auch ein begrenztes Reaktionspotential.

In Verbindung mit der Literaturrecherche werden im folgenden die Bedingungen der eigenen Versuchsführung diskutiert. Ausgehend von den Verhältnissen in einem Kernreaktor-Brennstab, sollten durch den Einsatz der verschiedenen Chalkogene und Halogene und der systematischen Variation des Halogenpotentials die Bedingungen eingegrenzt werden, die zu einem verformungsarmen, spannungsrißkorrosionsähnlichen Bruch führen können.

Die Recherchen zeigten, daß Stahlproben ohne Chemikalienüberzug, bei denen das chemische Reagenz über die Gasphase zum Material diffundieren muß, im Zeitbereich von 1 h ($T = 750^{\circ}\text{C}$) kaum angegriffen werden, so daß die mechanischen Eigenschaften nur unbedeutend beeinflusst werden /102/. Deshalb sollten bei der Wahl des Spannungsniveaus der eigenen Versuche Kriechverformungen mit einer Standzeit im Größenbereich von einigen 100 h angestrebt werden.

Die Kriechkurve besteht aus unterschiedlichen Bereichen, die durch verschiedene Verformungsvorgänge geprägt sind. Die Versuchsauswertung sollte es ermöglichen, den Beginn eines selektiven Reißwachstumsprozesses einem bestimmten Kriechbereich zuzuordnen. Die bei der Recherche genannten Autoren geben sich mit der Veränderung der Standzeit bzw. der sekundären Kriechgeschwindigkeit und der Bruchdehnung als Maß für die chemische Beeinflussung des mecha-

nischen Verhaltens zufrieden. Es werden Mechanismen vorgeschlagen, die kaum einer bestimmten Phase der Kriechdehnung zuzuordnen sind. Das eigene Verfahren sollte hier eine Lücke schließen.

Die Recherche ließ erkennen, daß nur schwerpunktmäßig Untersuchungen durchgeführt wurden. Das heißt, es wurde die Wirksamkeit praxisrelevanter Chemikalienkombinationen untersucht. Bei den eigenen Versuchen sollte in erster Linie die Wirkung einzelner Reagenzien untersucht und mehr Klarheit über die ablaufenden Mechanismen und eventuell SRK-Vorgänge geschaffen werden. Aus Handhabungsgründen sollten die zu untersuchenden Reagenzien ähnlich wie bei den praxisrelevanten Untersuchungen als Metallverbindungen zum Einsatz kommen, wobei durch Änderung des Metallträgers das chemische Potential zu varrieren war. Die Recherche zeigte den wichtigen Einfluß von Oxid/Chalkogen- bzw. Oxid/Halogenid-Mischungen auf. Dieser sollte deshalb bei den eigenen Versuchen einer systematischen Untersuchung unterzogen werden.

4. Beschreibung der Versuchstechnik

Zur Realisierung der kombinierten chemisch-mechanischen Beanspruchung war es notwendig, entsprechende Prüfmethode auszuwickeln und apparativ zu verwirklichen. Im Prinzip wurden die Prüfmethode bereits in Abschnitt 1.2 erwähnt. Im folgenden wird eine detaillierte Darstellung gegeben.

4.1 Probenpräparation

4.1.1 Flachproben

Die Versuche wurden zum Teil mit Flachproben durchgeführt, die aus 0,5 mm dicken Blechen gestanzt und anschließend bis auf eine Stegbreite von 4 mm gefräst wurden. Die Meßlänge betrug 25 mm (Abb. 11b).

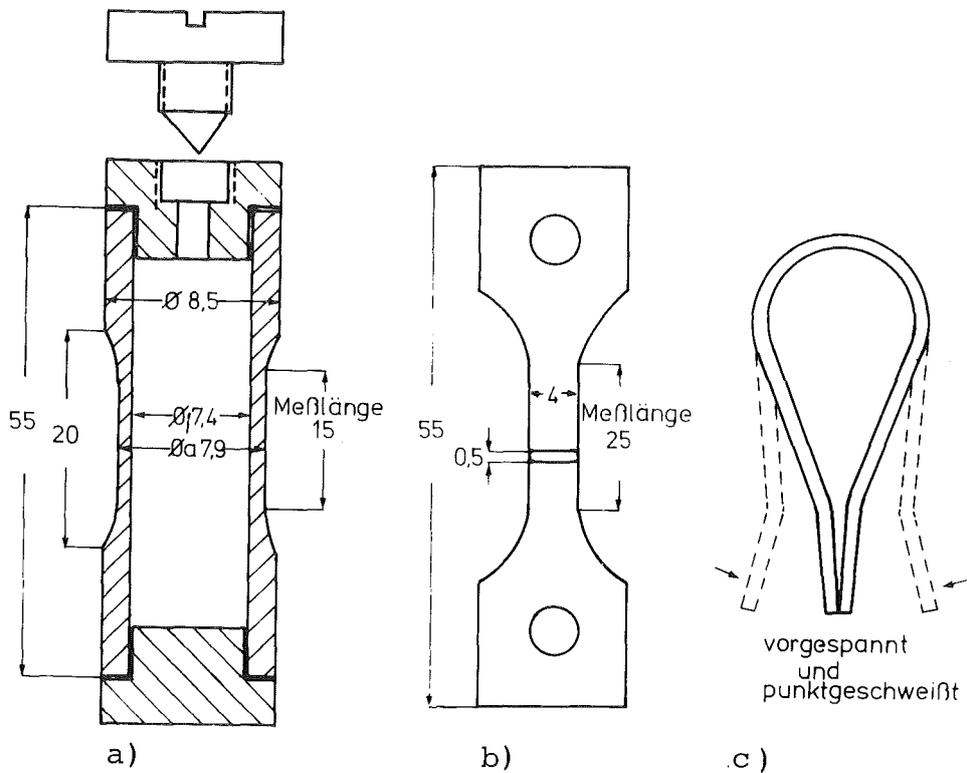


Abb. 11: Verwendete Probenformen

4.1.2 Rohrproben

Für einen Teil der Zugversuche und für die Rohrberstversuche wurden Rohrproben verwendet. Ausgangsmaterialien waren Schnellbrüter-Hüllrohre mit einem Durchmesser von 8,5 mm und einer Wandstärke von 0,55 mm, die auf eine Länge von 55 mm abgestochen wurden (Abb. 11a). Anschließend wurde die Wandstärke der Rohre durch Abschleifen auf 0,25 mm reduziert. Die Restwandstärke wurde auf einer speziell für Hüllrohre eingerichteten Meßbank und mit Hilfe eines Innenmikrometers bestimmt. Beide Geräte haben eine Meßgenauigkeit von $\pm 1 \mu\text{m}$. Danach wurden diese Rohre mit Stopfen versehen und elektronenstrahlverschweißt. Einer der beiden Stopfen (Abb. 11a) hatte eine Öffnung zum Einfüllen der Chemikalien. Die Rohrzugproben wurden am oberen und unteren Ende noch mit einem Gewinde zur Aufhängung in der Zuanlage versehen.

4.2 Glühversuche mit vorgespannten Biegeproben

Es wurden Flachproben präpariert (s. Kap. 4.1.1, Abb. 11c), anschließend umgebogen und in elastisch vorgespanntem Zustand punktgeschweißt. Die Proben wurden in eine speziell aus Nickel gefertigte Glühkapsel eingelegt (Abb. 12). Am Stopfen dieser

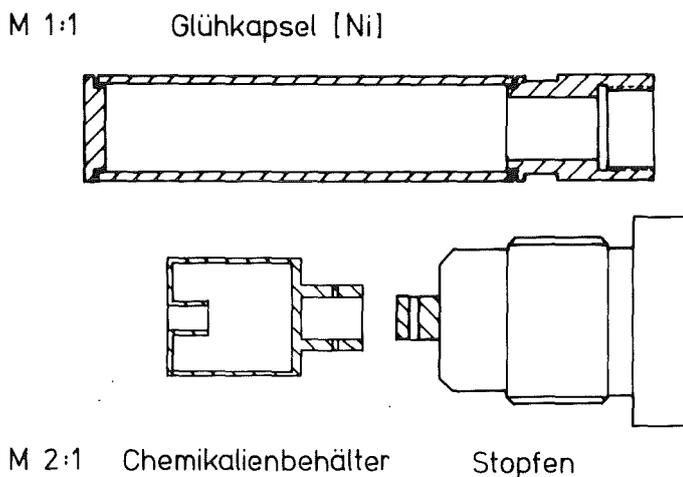


Abb. 12: Für die Biegeprobenversuche verwendete Glühkapsel

Glühkapsel befand sich ein Chemikalienbehälter, der durch seine Konstruktion die Chemikalien am Herausfallen hinderte, so daß diese nur über die Dampfphase mit den Proben in Berührung kommen konnten. Jede Kapsel wurde mit unterschiedlichen Probenmaterialien und mit einer bestimmten chemischen Substanz bestückt. Danach wurde die Kapsel fest verschraubt, wobei die auftretende Kaltverschweißung und das zusätzliche Einschmelzen dieser Kapsel in eine mit Argon gefüllte Quarzampulle für das notwendige Abdichten sorgten. Der anschließende Glühvorgang fand in einem Muffelofen mit einer Temperaturkonstanz von ± 5 °C statt.

Dieser Versuchstyp findet hauptsächlich Anwendung zur Untersuchung der wässrigen Spannungsrißkorrosion /52/, wobei er nur eine grobe und schnelle Aussage über die relative Spannungsrißkorrosionsempfindlichkeit von unterschiedlichen Materialien in verschiedenen Lösungen geben soll. Das eindeutige Kriterium für die Spannungsrißkorrosionsempfindlichkeit ist ein totales Durchreißen der Proben.

Um die Temperatur von etwa $0,5 T_m$, bei welcher merkliche Spannungsrelaxation zu erwarten ist, nicht zu überschreiten, wurde die maximale Versuchstemperatur auf 500 °C festgelegt (s. Kapitel 5.3). Folgende Vorgänge spielen sich ab /53/: Ein Teil der elastischen Anfangsdehnung wird durch Spannungsrelaxation in plastische Verformung umgewandelt. Bei Verringerung des Probenquerschnittes durch gleichmäßige Korrosion wird das Widerstandsmoment /110/ und infolgedessen die Restspannkraft reduziert. Ein einzelner Anriß bewirkt schnelles Versagen /52/, während mehrere Anrisse zunächst tiefer wachsen müssen um Versagen herbeizuführen.

Wie schon gesagt, wurden unterschiedliche Chemikalien-Materialien-Kombinationen eingesetzt. Es sollten Systeme, in denen ein Bruch der Probe auftritt, herausgefunden werden. Flankierend wurden die Restspannungen bzw. Restdehnungen und die Gewichtsänderungen der Proben bestimmt und durch mikroskopische Untersuchungen ergänzt.

4.3 Rohrberstversuche

Wegen der besseren Simulation des Brennstabverhaltens im Reaktor und wegen der guten Fixierbarkeit des chemischen Potentials im Probeninnern wurden Rohrproben in Berstversuchen untersucht (s. Kapitel 4.1.2, Abb. 11a, S. 51). Vor ihrem Einsatz wurden die Rohrproben mit dem Helium-Lecksuchgerät Alcatel ASM7 nach der Schnüffelmethode auf Dichtheit geprüft. Die Nachweisgrenze lag bei 1×10^{-7} mbar·l/s. Die Füllung der Proben wurde mit eingewogenen und eigens getrockneten Chemikalien in einer Hand- schuhbox unter hochreinem Inertgas vorgenommen. Der Trocknungs- prozeß wurde zuvor in einem Vakuumtrockenschrank bei $T = 100$ °C und $t = 1/2$ h durchgeführt. Die leicht verschraubten Rohrproben wurden anschließend gewogen und in einer Druckkammer (Abb. 13)

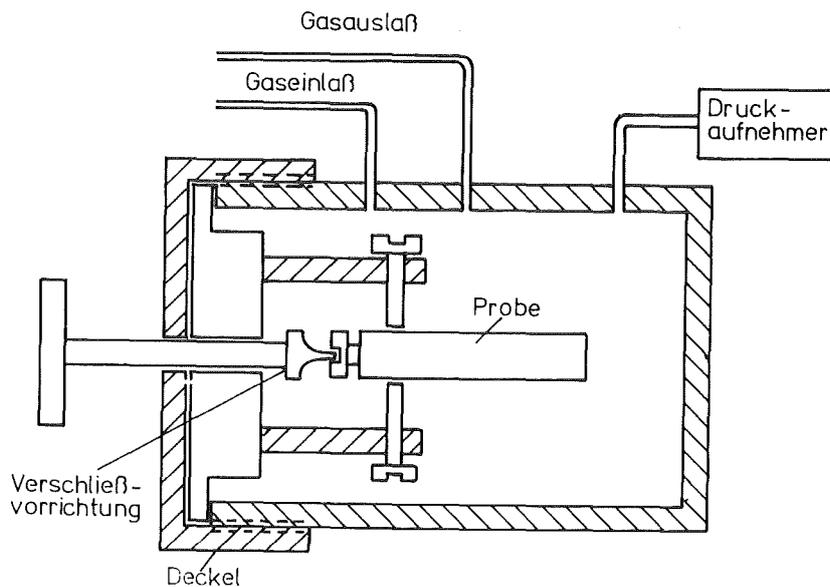


Abb. 13: Druckkammer zum Füllen der Rohrberstproben

mit Argon gefüllt. Mit Hilfe der Beziehung

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (37)$$

wurde, ausgehend vom notwendigen Druckniveau zur Einhaltung der vorgegebenen Standzeit, der erforderliche Raumtemperaturfülldruck errechnet und unter Verwendung eines geeigneten Druckaufnehmers eingestellt. Der Druckaufnehmer hatte einen Meßbereich von 0 bis 140 bar. Bei einer Speisespannung von 18 V betrug die Spannungsanzeige 0,13 mV/bar Druckänderung. Nach dem festen Verschrauben der Probe in der Druckkammer wurde sie sofort in Wasser eingetaucht, um eventuelle Undichtigkeiten mit Hilfe der Gasblasenbildung festzustellen. Die eingefüllte Argonmenge konnte durch Gewichtsvergleich vor und nach dem Einfüllen kontrolliert werden. Die Elektronenstrahlverschweißung des Schraubenkopfes blieb ohne Einfluß auf das Gewicht der Probe, so daß die Argonfüllung weiterhin kontrollierbar blieb.

Die Verminderung der Rohrwanddicke (s. Kapitel 4.1) war notwendig, um das bevorzugte Bersten der Proben am unteren Stopfen, wo sich die Chemikalien befanden, zu vermeiden, und um bei beschränktem Einfülldruck die notwendige Tangentialspannung bei Versuchstemperatur zu erreichen. Außerdem blieb durch die Begrenzung des sich dehnenden Rohrabschnittes die Volumenvergrößerung der Probe vernachlässigbar klein, so daß sich der Innendruck während des Versuchs kaum änderte.

Zur Versuchsdurchführung wurde eine Rohrberstprüfanlage aufgebaut (Abb. 14). Unter Innendruck stehende Rohrproben wurden in Glühkapseln gelegt und in einen aufklappbaren Rohrofen gebracht. Jeweils vier Glühkapseln befanden sich in einem Ofen, welche über Verbindungsrohre mit Druckaufnehmern außerhalb des Ofens gekoppelt waren. Eine durch das Bersten der Rohrproben bedingte Druckerhöhung wurde durch einen Zeitschreiber aufgezeichnet. Die Ofentemperatur wurde mit Hilfe von Temperaturstellern geregelt, wodurch eine Temperaturkonstanz mit kaum meßbarer Abweichung erzielt wurde. Zwei Thermoelemente (NiCr-Ni), an einer oberen und einer unteren Glühkapsel angebracht, zeigten ein Temperaturgefälle von 1,5 °C an. Die Wärmekonvektion nach oben wurde durch die Wärmeleitung der vier dickwandigen dicht anein-

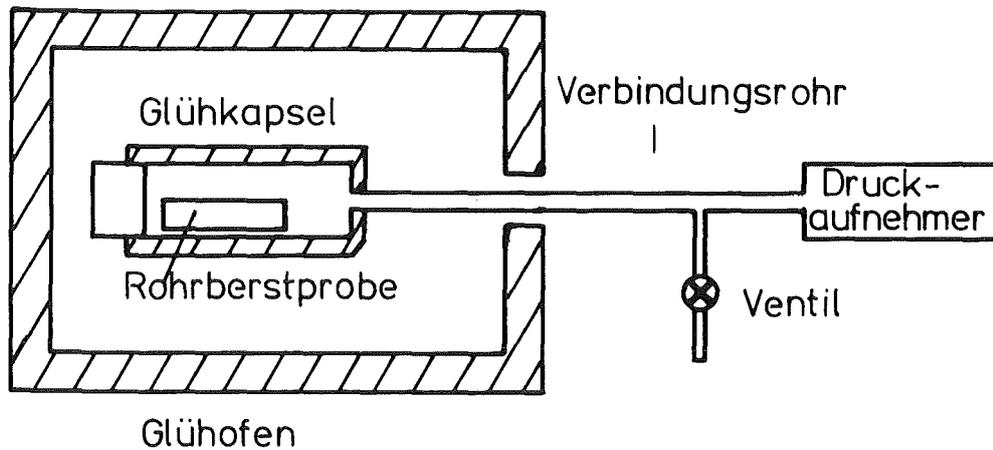


Abb. 14: Rohrberstprüfanlage

ander gepreßten Glühkapseln teilweise wieder kompensiert. Von der Außenwand der Glühkapsel bis zur Rohrberstprobe im Innern stellte sich ein Temperaturgefälle wegen des Wärmeabflusses über das Druckkontrollrohr von 1,5-2 °C ein.

4.4 Zugversuche

Um den Dehnungsverlauf von Proben bei konstanter Last unter der Einwirkung eines bestimmten chemischen Potentials zu erhalten, wurden Zeitstandtests durchgeführt. Dazu wurde folgende Anlage konzipiert (Abb. 15): Ein Gerüst wird zum Halten der Gaskammer und des Ofens sowie zum Aufbringen einer konstanten Kraft, über die Zugstangen zur Probe, verwendet. Die Kraft wird mit Hilfe eines Hebelarmes, dessen Länge dreifach verstellbar ist, übersetzt. Der Rezipient ist oben fest mit der Zugstange verbunden, während die untere Zugstange keine feste Verbindung mit dem Rezipienten hat. Ein verschiebbarer Behälter an der unteren Zugstange nimmt die chemischen Reagenzien auf. Zwei Wärmedämmbleche an der oberen und unteren Zugstange verhindern

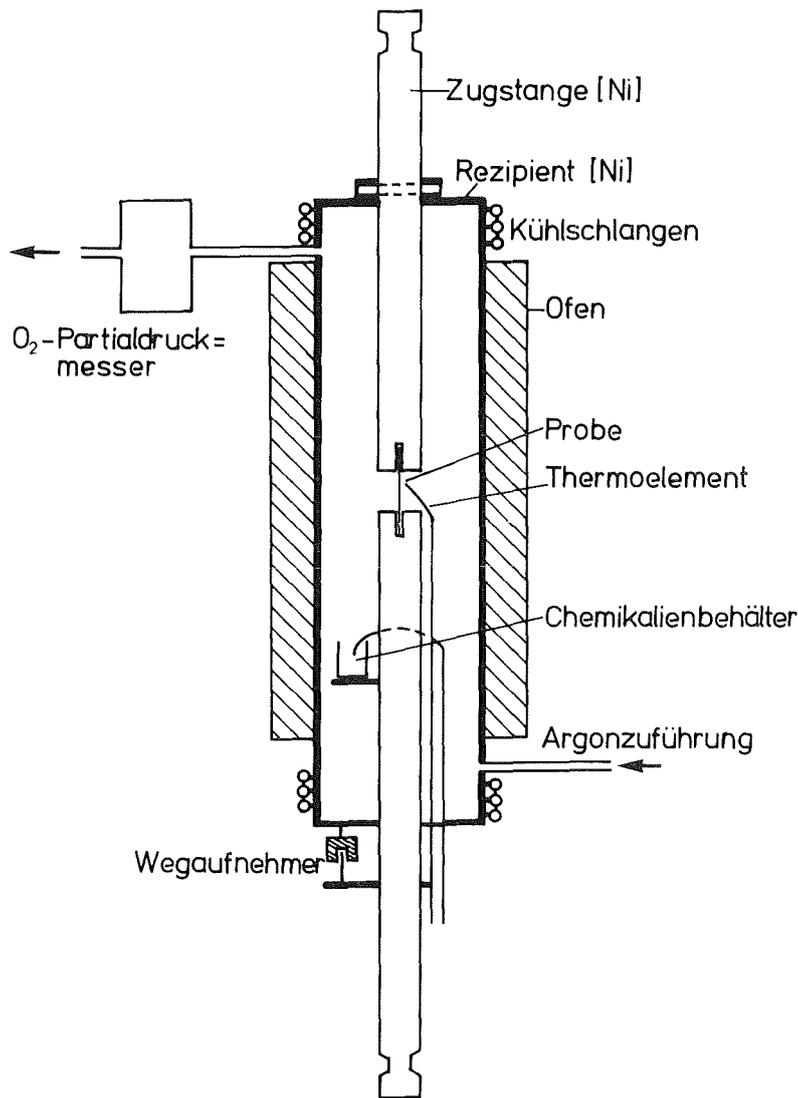


Abb. 15: Zuganlage

eine große Wärmeabstrahlung nach oben und unten. Sämtliche Teile im Bereich der heißen Zone des Ofens sind aus Nickel gefertigt, um die Verschiebung des Reaktionspotentials so gering wie möglich zu halten. Der Ofen besteht aus Keramikhalbschalen mit Heizdrähten, welche über Halterungen mit dem Rezipienten verbunden sind. An der Ober- und Unterseite des Rezipienten angelötete Cu-Kühlschlangen sollen eine Überhitzung der Dichtungen verhindern. Ein induktiver Wegaufnehmer ist an der Unterseite des Rezipienten und an der unteren Zugstange befestigt und zeigt

deren gegenseitige Verschiebung und somit die Längenänderung der Probe an. Der maximale Meßweg beträgt $\pm 6,65$ mm. Die Eichung ergab einen linearen Verlauf der elektrischen Spannungsanzeige im Bereich von ± 4 mm, d.h. im Bereich von ± 20 V, entsprechend 5 V/mm. Der Schreiberausschlag betrug 62,5 mm/mm Probenlängenänderung für Flachproben und 135 mm/mm für Rohrzugproben. Von den zwei Ni/Cr-Ni-Thermoelementen, welche an der Probe befestigt waren, führte eines zu einem Temperaturregler. Die Temperaturkonstanz betrug $\pm 0,5$ °C. Ein weiteres Ni/Cr-Ni-Thermoelement zeigte die Temperatur des Chemikalienbehälters an. Der Rezipient wurde kontinuierlich von Argon durchströmt. Zur Bestimmung des Sauerstoffpartialdruckes im Argon wurde am Ausgang aus der Apparatur ein Meßgerät angeschlossen.

Bei der Umstellung auf die Rohrzugversuche wurde der Chemikalienbehälter herausgenommen und die Steckbolzenverbindung der Probenhalterung zu einer Schraubenverbindung umfunktioniert.

5. Verwendete Probenmaterialien

5.1 Auswahl der Werkstoffe

Als Brennstab-Hüllmaterialien für den Schnellen Brüter werden heute rostfreie Cr-Ni-Stähle /79/ verwendet, die bei den hohen Einsatztemperaturen die erforderlichen mechanischen und chemischen Eigenschaften (diese besonders bezüglich der Na-Korrosion) besitzen und brauchbare neutronenphysikalische Werte aufweisen.

Nach /111/ zeichnet sich der Ti-stabilisierte Cr-Ni-Stahl mit der Werkstoff-Nr. 1.4970 gegenüber den Nb-stabilisierten Stählen mit den Werkstoffnummern 1.4988 und 1.4981 (Zusammensetzung s. Tabelle 2) durch eine höhere Zeitstandfestigkeit, eine stärker ausgeprägte Tendenz zum transkristallinen Bruch und eine höhere Rekristallisationstemperatur aus. Infolgedessen bleibt eine Kaltverfestigung auch zur Erhöhung der Warmstreckgrenze wirksam.

Es wurden drei Hüllmaterialien mit eindeutigem Schwerpunkt auf 1.4970 ausgesucht. Zum Vergleich wurden in den Glühversuchen an Biegeproben auch Inc 718, Armcoeisen und Zircaloy 4 getestet (Zusammensetzung und Vorbehandlung s. Tab. 2 und 3). Zircaloy 4 wird als Hüllmaterial für den Leichtwasserreaktor eingesetzt. Inconel 718 ist eine hochwarmfeste Ni-Basis-Legierung, die noch als Rohrmaterial in der Kerntechnik benutzt werden kann. Bei den Rohrberstversuchen wurde nur der als Hüllmaterial für den Schnellen Brüter favorisierte Stahl 1.4970 lösungsgeglüht, kaltverformt und ausgelagert eingesetzt. Für Zugversuche an Flachproben war dieser Stahl nur lösungsgeglüht.

5.2 Vorbehandlungszustand der Werkstoffe

Für die Eigenschaften von Materialien ist nicht nur die Materialzusammensetzung, sondern auch die Wärmebehandlung und Kaltverformung von großer Bedeutung. Um Spannungen und Inhomogenitäten abzubauen, wurden alle Materialien lösungsgeglüht

Material	Fe	Cr	Ni	Mo	V	Ti	Nb	Si	Mn	C	Sn	Zr
1.4970	rest	14.9	15	1.19	0.05	0.43	-	0.4	1.61	0.092	-	-
1.4988	rest	16.02	13.62	1.34	0.8	-	0.9	0.29	1.1	0.075	-	-
Inc.718	19.2	18.63	51.92	3.14	-	0.86	5.05	0.3	0.19	0.04	-	-
1.4981	rest	16.85	16.43	1.82	-	-	0.84	0.52	1.36	0.053	-	-
Armcoeisen	rest	-	-	-	-	-	-	-	-	0.015	-	-
Zircaloy 4	0.22	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	1.45	rest

Tab. 2: Zusammensetzung der verwendeten Werkstoffe

Material	Wärmebehandlung	Kaltverformung
1.4970	1050 °C 1 h/V	0%
		15%
		30%
		50%
1.4988	1050 °C 1 h/V	0%
		30%
		50%
1.4981	1050 °C 1 h/V	0%
Zircaloy	700 °C 1 h/V	0%
		30%
		50%
Armcoeisen	1050 °C 1 h/V	0%
		30%
		50%
		80%
Inc 718	1040 °C 1 h/L	0%
	760 °C 10 h/O	
	650 °C 8 h/L	

V = Abkühlung im Vakuum
O = Abkühlung im Ofen
L = Abkühlung in Luft

Tab. 3: Materialien und deren Wärmebehandlungs- und Kaltverformungszustände für die Glühversuche mit Biegeproben

(s. Tab. 3). Ausgehend von diesem Zustand wurden Wärmebehandlungen und mit Ausnahme von Inc 718 zum Teil auch Kaltverformungen durchgeführt. Die Kaltverformungen sollten bei den Biegeproben einerseits die Vorspannung (s. Kapitel 8.1.3) und andererseits die Tendenz zu Spannungsrißkorrosionseffekten erhöhen.

Inc 718 wurde nach dem Lösungsglühen bei 760 °C bzw. 650 °C ausgelagert (s. Tab. 3), wodurch eine Ausscheidungshärtung stattfindet. Durch diese Aushärtung wird die maximale elastische Vorspannung stark erhöht, und außerdem verstärkt die Existenz von Ausscheidungsteilchen nach Engell et al. /20/ die SRK-Empfindlichkeit.

Die Behandlung der Rohrproben (Lösungsgeglüht, mäßig kaltverformt und ausgelagert) wird durch den Hersteller vorgegeben und entspricht dem Materialzustand, welcher beim Schnellbrüter-Hüllmaterial eingestellt ist (s. Tab. 4).

Versuchstechnik	Probenform	Material	Wärmebehandlung	Kaltverformung
Berstversuche Zugversuche	Rohrproben	1.4970	1100°C 8 min/V 15% k.v. + 800 °C 2 h/L	15%
Zugversuche	Flachproben	1.4970	1050 °C 1 h/V	0%

Tab. 4: Materialien und deren Wärme- und Kaltverformungszustände für die Berst- und Zugversuche

5.3 Mechanische Kurzzeiteigenschaften der Materialien

Zur besseren Orientierung bei der Erstellung des eigenen Versuchsprogrammes wurden die Zugfestigkeitseigenschaften der verwendeten Materialien, auch im kaltverformten Zustand im Versuchstemperaturbereich von 300-700 °C ermittelt. Die Auftragung der Zugfestigkeit über der Temperatur (Abb. 16) zeigt bei den sieben verschiedenen Materialzuständen im wesentlichen zur zwei Kurventypen. Die austenitischen Cr-Ni-Stähle weisen bis 500 °C eine etwa konstante Zugfestigkeit auf und verlieren erst oberhalb dieser Temperatur merklich an Festigkeit. Zircaloy 4 und Armcoeisen zeigen schon von der tiefsten Versuchstemperatur (300 °C) an eine starke Festigkeitsabnahme.

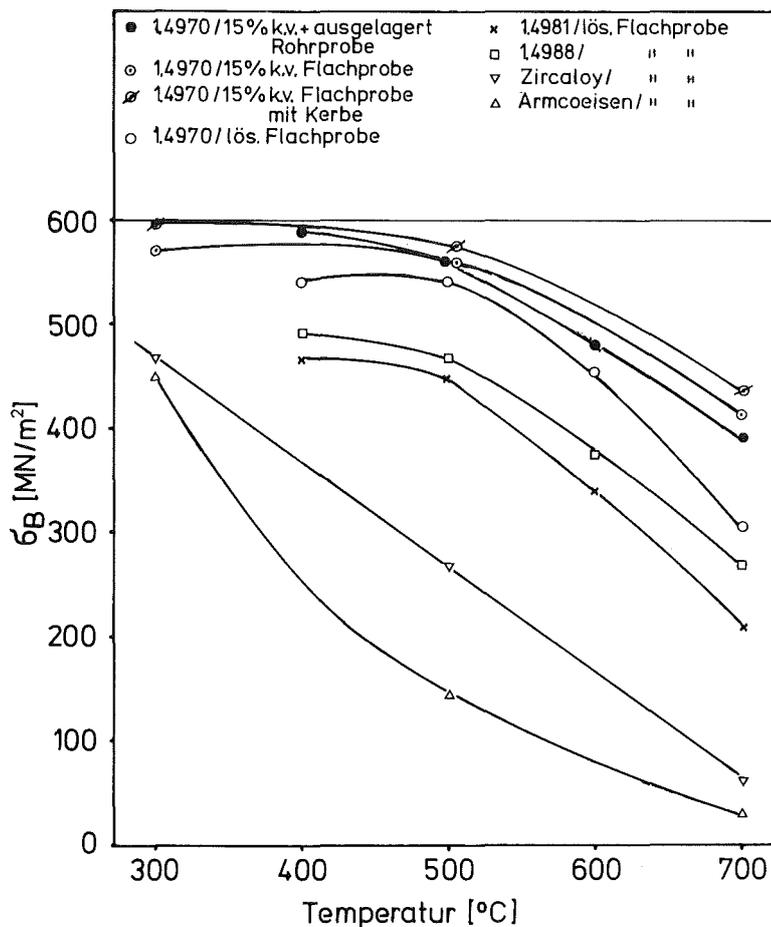


Abb. 16: Zugfestigkeit als Funktion der Temperatur

Die Kurvenverläufe bei Auftragung der Streckgrenze $\sigma_{0,2}$ (Abb. 17) zeigen die starke Erhöhung des Verformungswiderstandes durch Kaltverfestigung, während die geglähten Materialien alle ähnliche Werte aufweisen.

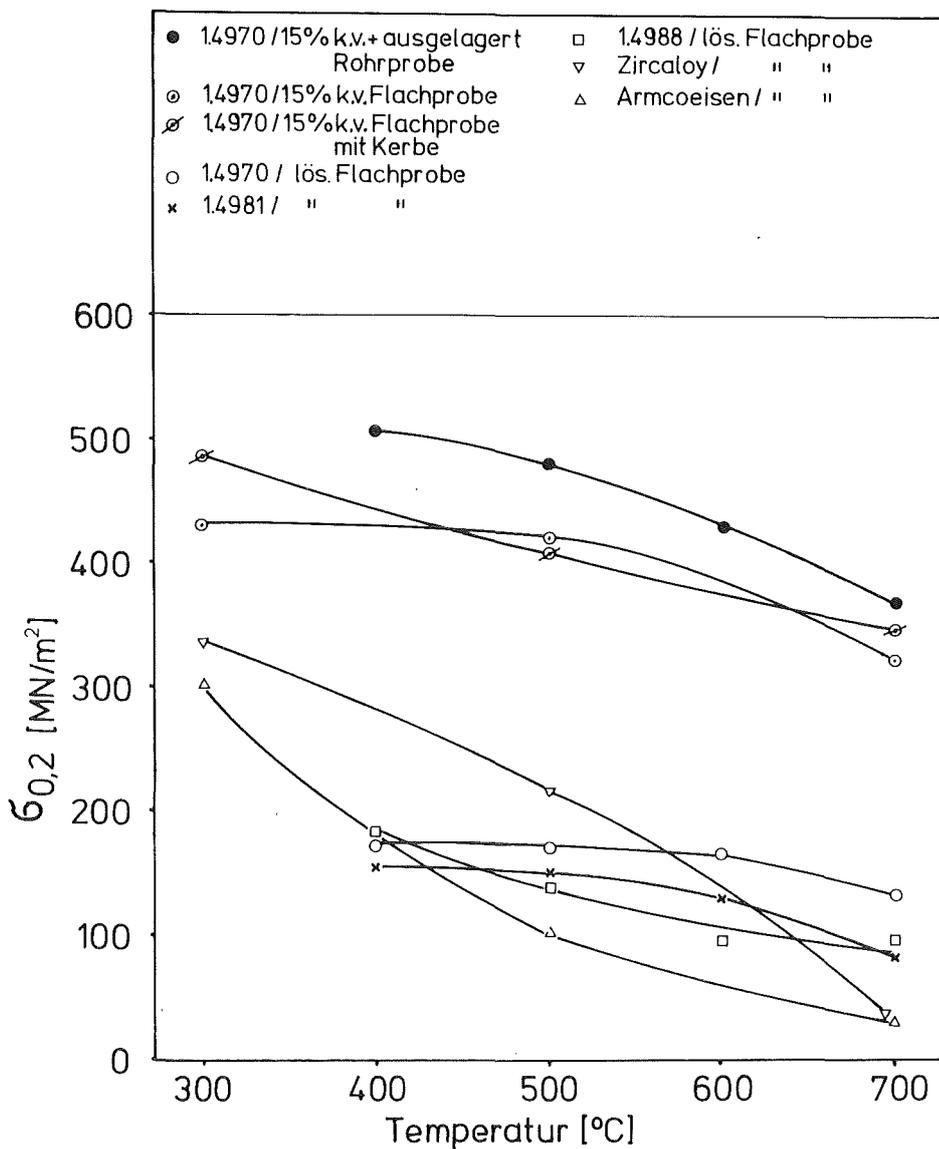


Abb. 17: $\sigma_{0,2}$ als Funktion der Temperatur

Abb. 18 zeigt die Bruchdehnung. Sie ist für die gekerbte Flachprobe aus 1.4970/15% k.v. nur halb so groß, wie für das gleiche ungekerbte Material. Sowohl die Zugfestigkeiten (Abb. 16) als

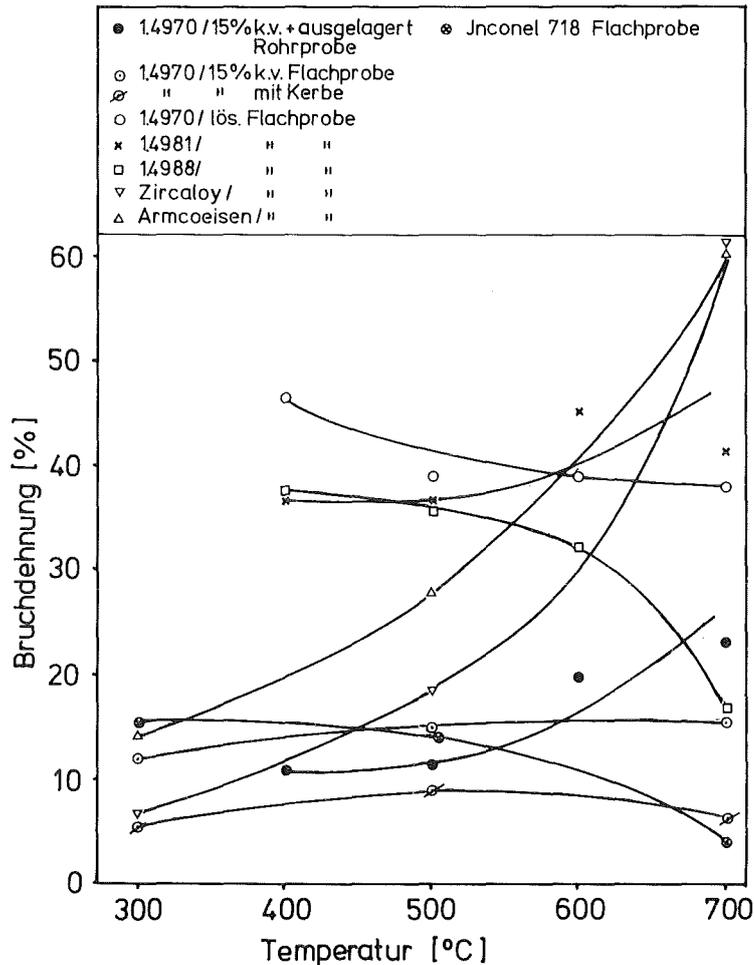


Abb. 18: Bruchdehnung als Funktion der Temperatur

auch die Streckgrenzen $\sigma_{0,2}$ (Abb. 17) der beiden Proben sind fast gleich. Der Verformungsvorgang hat also selektiv die gekerbte Stelle beansprucht, wobei das Porenwachstum und anschließend die innere Rißbildung im tertiären Kriechbereich bevorzugt in der Nähe der Einkerbung stattgefunden haben.

5.4 Vergleichbare Kriechdaten aus der Literatur

Sowohl zu den Rohrberstversuchen im Temperaturbereich von 500-700 °C als auch zu den Rohrzugversuchen bei 700 °C wurden vergleichbare Versuchsergebnisse gefunden /112,113,114/. Obwohl teilweise unterschiedliche Chargen verwendet wurden, zeigten die Ergebnisse bezüglich der Zeitstandwerte recht gute Übereinstimmungen mit den eigenen Meßwerten (s. Kapitel 8).

6. Verwendete chemische Reagenzien

In dieser Arbeit sollte der Einfluß des chemischen Potentials der in Betracht gezogenen Reagenzien auf das mechanische Verhalten der ausgewählten Werkstoffe untersucht werden. Die Auswahl der Reagenzien sollte sich an den für die chemische Wechselwirkung in Kernreaktorbrennstäben verantwortlichen Elementen orientieren. Das sind die reaktiven Spaltprodukte Cs, Se, Te, I und ein reaktiver O-Anteil im (U,Pu)O₂-Brennstoff. Während des Abbrandes steigt das Sauerstoffpotential des Brennstoffes weiter an /115/. Aus der Brennstoffherstellung können außerdem F- und Cl-Verunreinigungen vorhanden sein /80/.

Geht man von der Kerntechnik zur konventionellen Energietechnik über, so wird diese chemische Wechselwirkung, hier als Heißkorrosion bezeichnet, von den Elementen Na, O, S und Cl bestimmt /78/.

Bei Betrachtung des Periodensystems (Abb. 19) erkennt man die prinzipielle Ordnung der genannten Elemente. Na und Cs befinden sich in der ersten Hauptgruppe; O, S, Se und Te in der sechsten Hauptgruppe und F, Cl und I in der siebten Hauptgruppe. Die Alkalimetalle in der ersten Hauptgruppe besitzen keine chemische Affinität zu den Hüllmaterialkomponenten (Cr, Fe, Ni). Ihre chemische Wirksamkeit ist nur durch Zusammenwirken mit anderen Elementen gegeben /38,79/. Dagegen weisen die Chalkogene in der sechsten Hauptgruppe, in noch stärkerem Maße die Halogene in der siebten Hauptgruppe, eine relativ große chemische Affinität zu den Hüllmaterialkomponenten auf.

Da in dieser Arbeit der Potentialeinfluß einzelner Reagenzien auf das Materialverhalten getestet werden sollte, kamen nur die Chalkogene und Halogene für die entsprechenden Untersuchungen in Betracht. Die Chalkogene sind zweiwertig, die Halogene sind einwertig. Innerhalb der Gruppen nimmt die chemische Reaktivität von oben nach unten ab. Diese Tendenz läßt sich mit

1	Gruppennummer	6	7
Alkalimetalle		Chalkogene	Halogene
Li		O	F
Na		S	Cl
K		Se	Br
(Rb)		Te	I
Cs			

Abb. 19: Auszug aus dem Periodensystem

der Elektronegativität der einzelnen Elemente in Zusammenhang bringen. Elektronegativität /116/ ist ein Maß für die Fähigkeit eines Atomes, in einer Kovalenzbindung Elektronen anzuziehen (Pauling). Die Elektronegativität steigt mit größerer Ladung und kleinerem Durchmesser des Atoms an. Bietet man reine Halogene oder Chalkogene zur Reaktion mit den Hüllmaterialkomponenten Cr, Fe oder Ni an, so reagiert F am stärksten und I am schwächsten innerhalb der Gruppe der Halogene, sowie O am stärksten und Te am schwächsten in der Gruppe der Chalkogene. Unter den wichtigsten Probenmaterialkomponenten nimmt die Reaktivität von Cr über Fe zum Ni hin ab.

Zur Einstellung reaktiver Potentiale, die die Reaktion von Chalkogenen bzw. Halogenen mindestens mit Cr, eventuell auch mit Fe erwarten lassen, bietet sich der Einsatz der Chalkogenide und Halogenide von Cr (als "Nullkontrolle"), Fe und Ni an. Zusätzlich lassen sich höhere Potentiale durch die teilweise noch instabileren Cu-Verbindungen realisieren. Die

Wirksamkeit des Potentials nimmt jedoch durch die Bildung von einwertigen Cu-Halogeniden eine Sonderstellung ein. Durch den hohen Dampfdruck dieser Halogenide (s. Tab. 6, S. 69) wird die kinetische Barriere des Gasphasentransportes fast vollständig abgebaut, so daß das vorhandene Potential ungehemmter wirken kann. Zur genaueren Festlegung der Halogenpotentiale wurden den Metallhalogeniden die entsprechenden reinen Metalle zuge-mischt. Die Chalkogene S, Se, Te wurden ohne Metallzugabe, elementar und infolgedessen mit ihrem höchsten Potential einge-setzt. Um zusätzlich den Sauerstoffeinfluß zu testen, wurden CuO/Cu beigemischt. Die bei den entsprechenden Versuchen ein-gesetzten Chemikalienmengen sind aus Tab. 7, S. 72 zu entnehmen.

Die Elemente und Verbindungen wurden als hochreine Substanzen beschafft. Von den wasseranziehenden Halogeniden wurde vor dem Trocknungsprozeß eine Wasseranalyse durchgeführt, wobei ein durchschnittlicher Wassergehalt von 0,5 Gew.% festgestellt wurde.

Bei der Bestimmung der Reaktionspotentiale wird in erster Linie von dem Potential der eingesetzten chemischen Reagenzien im Vergleich zum Potential der entsprechenden Cr-Verbindung aus-gegangen, weil diese unter den Verbindungen der wesentlichen Hüllmaterialkomponenten die höchste Stabilität aufweist. Die eingesetzten Chemikalien sind in Tab. 6 zusammengestellt. Die freien Enthalpien der Elemente und Verbindungen wurden größtenteils aus Barin und Knacke /39/ entnommen und damit wurden die chemischen Potentiale der Halogenide bestimmt (Tab. 5), (s. auch Kapitel 2.2.2).

Da die Konsistenz der Reaktionsprodukte eine wichtige Rolle bei der Beurteilung der chemisch-mechanischen Wechselwirkung spielt, wurden folgende physikalische Daten zusammengestellt (Tab. 6): Die Schmelztemperaturen und die Temperaturen bei denen die betreffenden Chemikalien einen Dampfdruck von 10^5 Pa aufweisen, konnten von Daniel et al. /33/ übernommen werden. Die Dampfdrücke der Chemikalien bei den maßgebenden Versuchstemperaturen von 500°C bzw. 700°C wurden aus /117/ entnommen. Die entsprechenden Dampfdrücke wurden Dampfdruckglei-

Verbindungen	$\Delta\bar{G}$ [J/Mol]		Errechneter	Partialdruck
	500 °C	700 °C	$p_{X_2} = p_{X_2}^o \cdot e^{\Delta\bar{G}/RT}$	[Pa]
CrF ₂	-671194	-645278	$4,4 \cdot 10^{-41}$	$2,5 \cdot 10^{-30}$
FeF ₃ (+)	-598595	-572143	$3,5 \cdot 10^{-36}$	$1,9 \cdot 10^{-26}$
NiF ₂	-532624	-503572	$1,0 \cdot 10^{-31}$	$9,2 \cdot 10^{-23}$
CuF ₂	-423679	-393563	$2,3 \cdot 10^{-24}$	$7,4 \cdot 10^{-17}$
CrCl ₃				
CrCl ₂ (+)	-307773	-288337	$1,6 \cdot 10^{-16}$	$3,3 \cdot 10^{-11}$
FeCl ₂	-246184	-229721	$2,3 \cdot 10^{-12}$	$4,7 \cdot 10^{-8}$
NiCl ₂	-188653	-164947	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
CuCl ₂ (+)	-194443	-182817	$7,3 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
CrBr ₂	-232811	-208972	$1,9 \cdot 10^{-11}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$
FeBr ₂	-182934	-161862	$4,3 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
NiBr ₂	-138604	-113395	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-2}$
CuBr ₂ (+)	-164725	-156896	$7,4 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$
CrI ₂	-135276	-115438	$7,2 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-2}$
FeI ₂	-79177	-65775	$4,5 \cdot 10^{-1}$	$2,9 \cdot 10^{-1}$
(NiI ₂)	-37870	-12979	$2,8 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^4$
CuI	-100697	-80186	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^0$

(+) Verbindung, die im Gleichgewicht mit dem beigemischten Metall entsteht

Tab. 5: Chemische Potentiale der Halogenide mit den entsprechenden Halogenpartialdrücken

chungen, gültig für bestimmte Temperaturbereiche entnommen, wobei teilweise die gültigen Temperaturbereiche mangels vorhandener Gleichungen überschritten werden mußten.

Reagenzien	Dampfdruck [$\bar{\text{Pa}}$]		Temperatur bei Dampf- druck von 10 Pa	T_m
	500 °C	700 °C	[$^{\circ}\text{C}$]	[$^{\circ}\text{C}$]
CrF ₂	$3,7 \cdot 10^{-10}$ (+)	$2,6 \cdot 10^{-5}$ (+)	928	894
FeF ₃	$1,9 \cdot 10^{-2}$ (+)	$2,2 \cdot 10^1$ (+)	627	1027
FeF ₂	$9,0 \cdot 10^{-7}$ (+)	$1,5 \cdot 10^{-2}$	906	1020
NiF ₂	$2,0 \cdot 10^{-7}$ (+)	$6,3 \cdot 10^{-3}$ (+)	939	1450
CuF ₂	$5,8 \cdot 10^{-3}$ (+)	$1,7 \cdot 10^0$	760	950
CrCl ₃			1150	611
CrCl ₂			741	820
FeCl ₂			536	676
NiCl ₂	$2,0 \cdot 10^{-1}$ (+)	$3,1 \cdot 10^1$	607	1030
CuCl ₂	$9,3 \cdot 10^1$	$4,6 \cdot 10^4$		
CuCl	$6,7 \cdot 10^2$	$9,4 \cdot 10^4$	387	430
CrBr ₂	$3,9 \cdot 10^{-3}$ (+)	$6,3 \cdot 10^0$	716	842
FeBr ₂	$7,0 \cdot 10^0$	$3,9 \cdot 10^3$	509	689
NiBr ₂	$6,0 \cdot 10^{-1}$	$5,8 \cdot 10^2$	580	965
CuBr	$1,5 \cdot 10^1$	$2,6 \cdot 10^3$	435	488
CrI ₂	$2,3 \cdot 10^1$ (+)	$7,3 \cdot 10^3$ (+)	702	869
FeI ₂			476	594
NiI ₂	-	-		780
CuI	$4,4 \cdot 10^0$ (+)	$5,3 \cdot 10^2$	529	588
CuO				1609
S			~144	115
Se			~276	225
Te			~430	450

(+) Extrapolierte Daten

Tab. 6: Dampfdruck, Schmelzpunkt und Temperatur bei einem Dampfdruck von 10 Pa der eingesetzten Verbindungen

7. Angewandte Nachuntersuchungsmethoden

Um die Auswirkungen der mechanisch-chemischen Wechselwirkungen auf das Probenmaterial auch morphologisch beschreiben zu können, ist es notwendig geeignete Beobachtungsmethoden anzuwenden.

7.1 Lichtmikroskopie

Die Proben wurden parallel zur ursprünglichen Spannungsrichtung getrennt, um dadurch den Einfluß der Spannung auf das korrosive Verhalten zu erkunden. Nach dem Schleifen der Probe mit unterschiedlich gekörnten Schleifscheiben erfolgte das Polieren auf einer Gewebescheibe mit 1 µm Diamantpaste. Für die Lichtmikroskopaufnahmen stand ein Leitz-Gerät (Metalloplan) zur Verfügung, wobei die Aufnahmen meistens bei 500(250)-facher Vergrößerung gemacht wurden.

7.2 Rasterelektronenmikroskopie und Elektronenstrahlmikrosonden-Analyse

Die Rasterelektronenmikroskopie hat gegenüber der Lichtmikroskopie den Vorteil, daß Aufnahmen bei vergleichbarer Vergrößerung mit einer viel besseren Schärfentiefe wiedergegeben werden können. Dies wirkt sich besonders bei Strukturaufnahmen positiv aus. Deshalb wurde die Rasterelektronenmikroskopie bei der eigenen Versuchsauswertung für Bruchflächen- und Oberflächenaufnahmen genutzt (Abb. 67ff, S. 116).

Um den Konzentrationsverlauf von Elementen in Korrosionszonen beschreiben zu können, wurden halbquantitative Untersuchungsmethoden herangezogen. Abb.71b, S.118 zeigt einen Längsschliff einer korrodierten Rohrzugprobe. Ein Linienprofil über der Probenoberfläche dokumentiert den relativen Konzentrationsverlauf von Cr. Das für diese Untersuchungen verwendete energiedisper-sive Röntgenspektrometer war ein KeveX-Gerät mit einer ISI-Sonde. Zur Partikeluntersuchung wurden mit diesem Gerät auch Punktanalysen durchgeführt (s. Abb.73b, S.119).

8. Versuchsergebnisse

Es wurde der Einfluß der Halogene und Chalkogene bei unterschiedlichem chemischen Potential auf das mechanische Verhalten von Hüllmaterialien unter Spannung untersucht, und zwar unter Biegevorspannung, unter konstanter einachsiger Spannung und unter konstantem inneren Gasdruck von Rohrproben. Unterschiedliche Materialien mit verschiedenen Vorbehandlungszuständen wurden in einem Temperaturbereich zwischen 400 °C - 700 °C getestet (Tab. 7). Das Spannungsniveau wurde den Standzeiterfordernissen angepaßt, wobei die Streckgrenze sowohl unter- als auch überschritten wurde (s. Abb. 17, S.63).

8.1 Glühversuche mit vorgespannten Biegeproben

Es sollte der Einfluß von unterschiedlichen Materialzusammensetzungen, Vorbehandlungszuständen und chemischen Reagenzien auf das Spannungsrelaxations- bzw. Rißbildungsverhalten, als auch das Korrosionsverhalten von aus Flachproben gebogenen Biegeproben getestet werden. Die Vorspannung wurde dabei von der Streckgrenze der Proben im gebogenen Zustand festgelegt. Die Glühdauer von 1000 h entsprach einem Optimum bezüglich der Wirksamkeit der Chemikalien /79/. Die Glühtemperaturen lagen bei 500 °C bzw. 400 °C (s. Tab. 3, S. 60, Tab. 7).

8.1.1 Chemikalien- bzw. Materialvorauswahl bei 500 °C (Versuchsserie 1)

Versuchsserie 1 wurde mit einer breiten Materialvariation durchgeführt (1.4970, 1.4988, Inc 718, Armcoeisen, Zircaloy 4). Die Cu-Halogenide CuF_2 , CuCl_2 , CuI und die Chalkogene S, Te, teilweise gemischt mit CuO , wurden als chemische Reagenzien ausgewählt. Die gewählte Glühtemperatur lag bei 500 °C, um nennenswerte Spannungsrelaxation durch Kriechvorgänge zu verhindern.

Versuchstechnik	Material	Temperatur (°C)	Spannung (MN/m ²)	Chemikalien	Chemikalien- menge (mg)
Glühversuche mit elastisch vorge- spannten Flach- proben	1.4970, 1.4988, 1.4981 Inc 718, Armcoeisen Zircaloy 4	400, 500	elastische Vorspannung	Metallhalogenid/ →	200/
				Metall →	200
				Chalkogen →	200
				CuO/Cu-Zugabe →	200/200
Berstversuche	1.4970, 15% k.v. und ausgelagert	500 700	→480-530 →250-280	Metallhalogenid/ →	20/
				Metall →	20
				CuO/Cu-Zugabe →	20/20
Zugversuche mit Flachproben	1.4970, lös.	700	250, 210 (170)	Cu-Halogenid/Cu →	1000/1000
				Chalkogen →	1000
Zugversuche mit Rohrproben (Rohrzugproben)	1.4970, 15% k.v. und ausgelagert	700	242 (234)	Metallhalogenid/ →	100/
				Metall →	100
				Chalkogen →	100
				CuO/Cu-Zugabe →	100/100

Tab. 7: Versuchsbedingungen

8.1.1.1 Mechanisches Verhalten

Probenbruch ist nur bei Inc 718 in CuCl_2 und Inc 718 in CuCl_2/CuO eingetreten (Abb. 20). Die elastische Vorspannung wurde bei den Materialien Zircaloy 4 und Armcoeisen vollständig abgebaut, beim Inc 718, 1.4970, 1.4988 dagegen nur zu 30-40%.

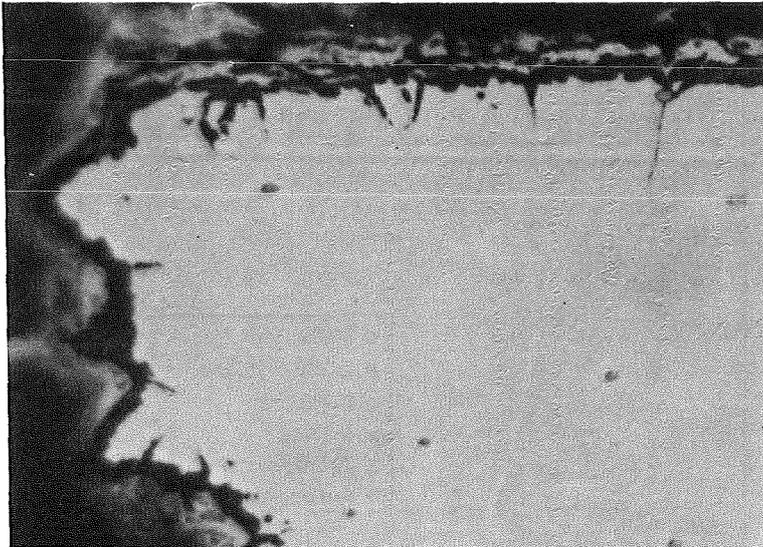
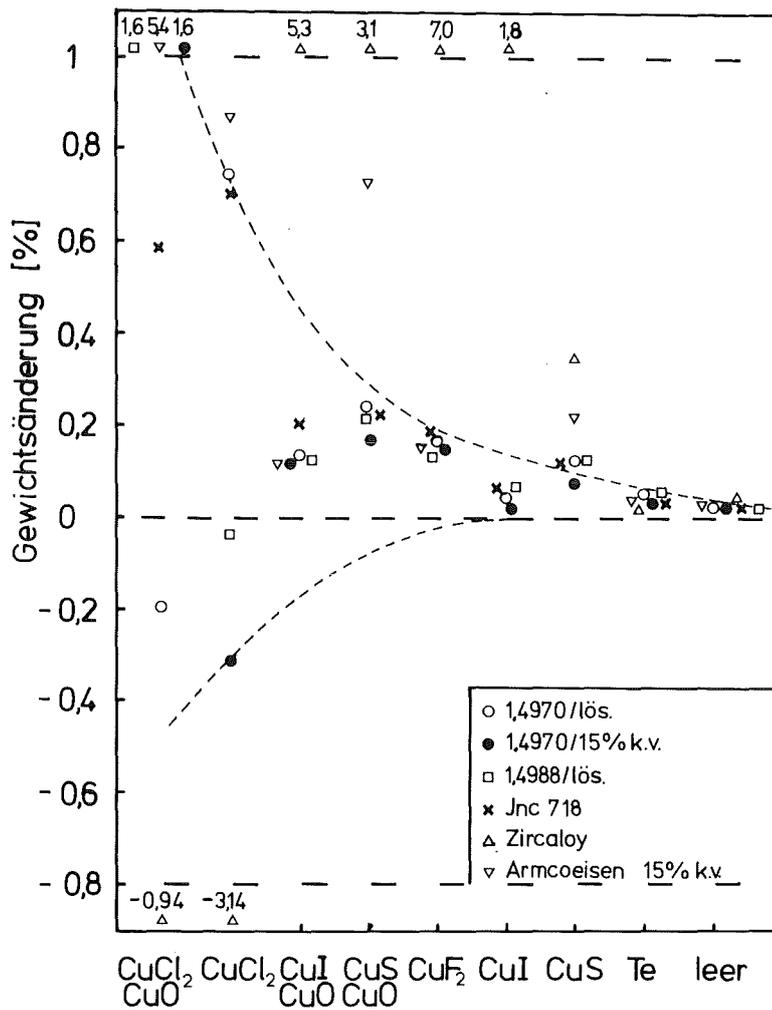


Abb. 20: Gebrochene Biegeprobe aus Inc 718 mit CuCl_2/CuO (Versuchsserie 1: 500 °C, 1000 h) ($V = 500$)

8.1.1.2 Korrosionsverhalten

Eine Reaktion des Materials kann sowohl durch Gewichtszunahme (Korrosionsschichtbildung) als auch durch Gewichtsabnahme (abblätternde Korrosionsschichten) angezeigt werden. Abb. 21 stellt die Gewichtsänderungen der Proben in Abhängigkeit von den Chemikalien mit abnehmender Korrosionswirkung dar. Auffällig ist das schlechte Abschneiden der Zircaloy-Proben, die in CuCl_2 -Atmosphäre sehr stark an Gewicht abnahmen (durch abblättern- de Schichten) und sonst meistens stark an Gewicht zunahmen. Damit hat Zircaloy sogar als Getter gewirkt und das Reaktions- potential für die anderen Materialien reduziert (s. Tab. 8, S. 78). Die Korrosionsanfälligkeit von Armcoeisen lag zwischen Zirca- loy und den austenitischen Cr-Ni-Stählen. Die Ni-Legierung Inc 718 schnitt am besten ab.

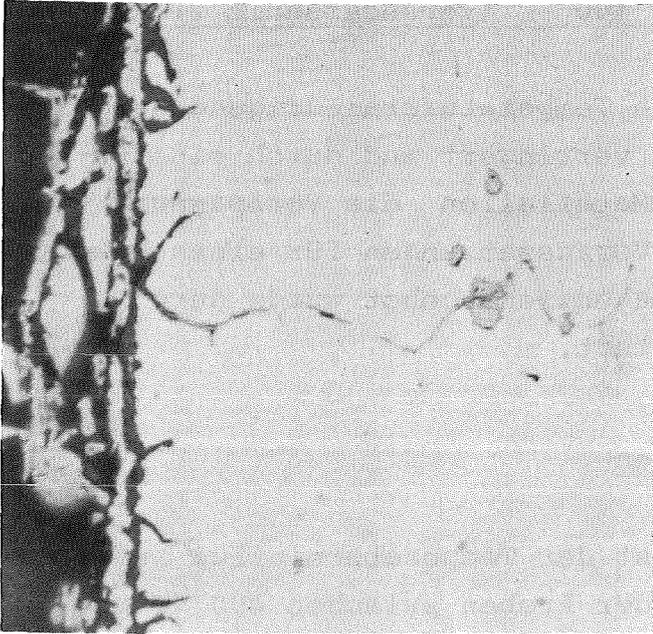


Chemikalien mit abnehmender
Korrosionswirkung

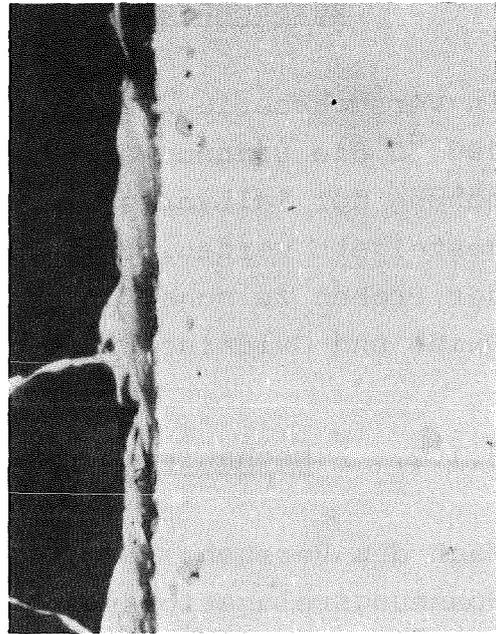
Abb. 21: Gewichtsänderung der Biegeproben in Abhängigkeit von den eingesetzten Chemikalien (Versuchsserie 1: 500 °C, 1000 h)

Die Korrosionswirkung von CuCl_2 und CuCl_2/CuO ragte unter den eingesetzten Chemikalien heraus. Die Zugabe von CuO steigerte die Korrosionswirkung im allgemeinen. Tellur vermochte kaum mit den Probenmaterialien zu reagieren, auch nicht mit Zirkaloy.

Sowohl bei Inc 718 (Abb. 22a) als auch 1.4970/15% k.v. (Abb. 22c) ist ein Spannungseinfluß auf das Korrosionsverhalten erkennbar.



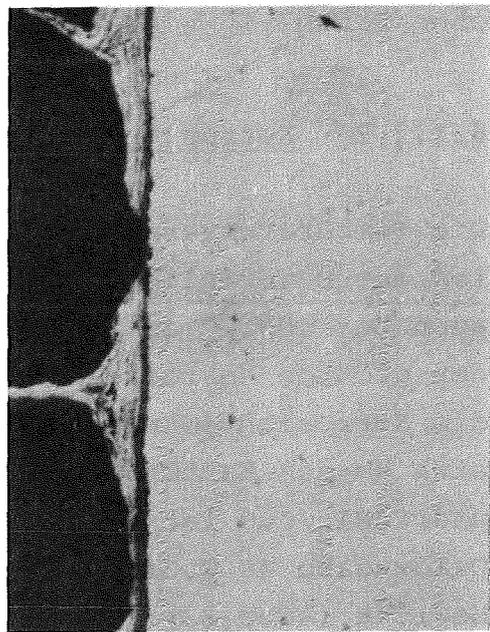
a) Inc 718 unter Spannung



b) Inc 718 ohne Spannung



c) 1.4970/15% k.v.
unter Spannung



d) 1.4970/15% k.v.
ohne Spannung

Abb. 22: Spannungsbeeinflusstes Korrosionsverhalten von Inc 718 und 1.4970/15% k.v. mit CuCl_2/CuO (Versuchsserie 1: 500 °C, 1000 h) ($V^2 = 500$)

8.1.2 Material- bzw. Chemikalienauswahl bei der niedrigsten Versuchstemperatur von 400 °C (Versuchsserie 2)

In Versuchsserie 2 sollte durch Temperaturerniedrigung auf 400 °C die Spannungsrelaxation verringert und durch eine Erhöhung der Kaltverformung der Materialien die Vorspannung gesteigert werden, um bessere Voraussetzungen für einen Bruch der Proben zu schaffen. Das Reagenzienangebot wurde durch Oxide und Oxidmischungen erweitert.

8.1.2.1 Mechanisches Verhalten

Nach den Versuchsergebnissen ist der Temperatureinfluß auf das Spannungsrelaxationsverhalten der Proben zwischen 400 °C und 500 °C zu vernachlässigen. Es konnten aber Andeutungen eines Kaltverformungseinflusses auf das Spannungsrelaxationsverhalten festgestellt werden (s. Kapitel 8.1.3). Alle Proben blieben ohne Bruch.

8.1.2.2 Korrosionsverhalten

Die Temperaturverminderung hat am relativen Korrosionsverhalten der Materialien nichts geändert (Abb. 23). Zircaloy wurde auch bei 400 °C am stärksten korrodiert und Inc 718 zeigte den größten Korrosionswiderstand. Quantitativ verringerte sich die Korrosion (Gewichtsänderung) im Vergleich zur Serie 1 etwa um den Faktor 2. Die besondere Aggressivität von CuCl_2 und CuCl_2/CuO ist wieder erkennbar. Im allgemeinen wird durch Oxidzugabe zu CuCl_2 , FeF_3 , NiS und CuI eine stärkere Korrosion bewirkt (Abb. 23).

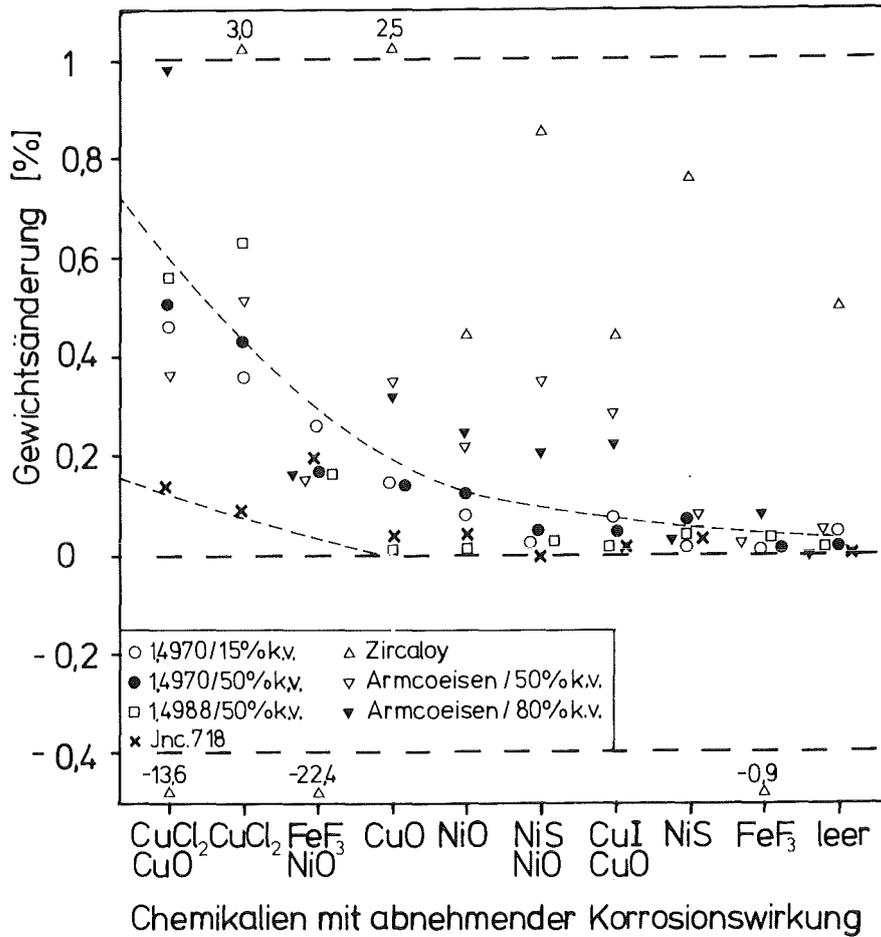


Abb. 23: Gewichtsänderung der Biegeproben in Abhängigkeit von den eingesetzten Chemikalien (Versuchsserie 2: 400 °C, 1000 h)

8.1.3 Kaltverformungs- und Cu-Halogenideinfluß mit und ohne Sauerstoff bei 500 °C (Versuchsserie 3)

Wegen des schnellen Verlustes der elastischen Vorspannung und der sehr starken Getterwirkung auf die Reagenzien wurden die Materialien Zircaloy und Armcoisen nicht mehr getestet. Da in Versuchsserie 2 Kaltverformungseinflüsse auf das Spannungsrelaxationsverhalten zum Vorschein kamen, sollten diese gezielt an den austenitischen Stählen untersucht werden. Als Chemikalien wurden wie bei Serie 1 die Cu-Halogenide eingesetzt, wobei auch der Einfluß von Cu-Halogenid/CuO-Mischungen getestet wurde. Die Versuchstemperatur wurde entsprechend der Versuchsserie 1 auf 500°C festgelegt.

8.1.3.1 Mechanisches Verhalten

Wie in Versuchsserie 1, so fand auch unter diesen Bedingungen ein interkristalliner Bruch der Inc 718-Proben statt. Der Bruch trat unter anderem in dieser Versuchsserie 3 im Vergleich zu Versuchsserie 1 häufiger ein, weil die getternden Materialien Zircaloy und Armcoeisen fehlten (Tab. 8). Die chemischen Voraussetzungen zum Bruch in Versuchsserie 3 waren bei allen Cu-Halogenid/CuO-Mischungen sowie bei CuF_2 , CuCl_2 , CuBr und CuO gegeben.

Die Spannungsrelaxation, die durch den Mittelwert aus der prozentualen, elastischen Restvorspannung und Restauslenkung (bezogen auf die Anfangswerte) dargestellt wurde, war bei 1.4970 nach 15% Kaltverformung am geringsten (Abb. 24). Sie war sowohl unterhalb als auch oberhalb dieses Optimums größer und zeigte diese Tendenz unabhängig vom vorhandenen chemischen Potential.

Reagenzien	Versuchsserie 1 mit Zircaloy und Armcoeisen	Versuchsserie 3 ohne Zircaloy und Armcoeisen
CuCl_2/CuO	X	X
CuCl_2	X	X
CuF_2	O	X
CuI/CuO	O	X

X = Bruch der Proben

O = Kein Bruch

Tab. 8: Verhalten der Inc 718-Biegeproben in Abhängigkeit von der Anwesenheit der Materialien Zircaloy und Armcoeisen

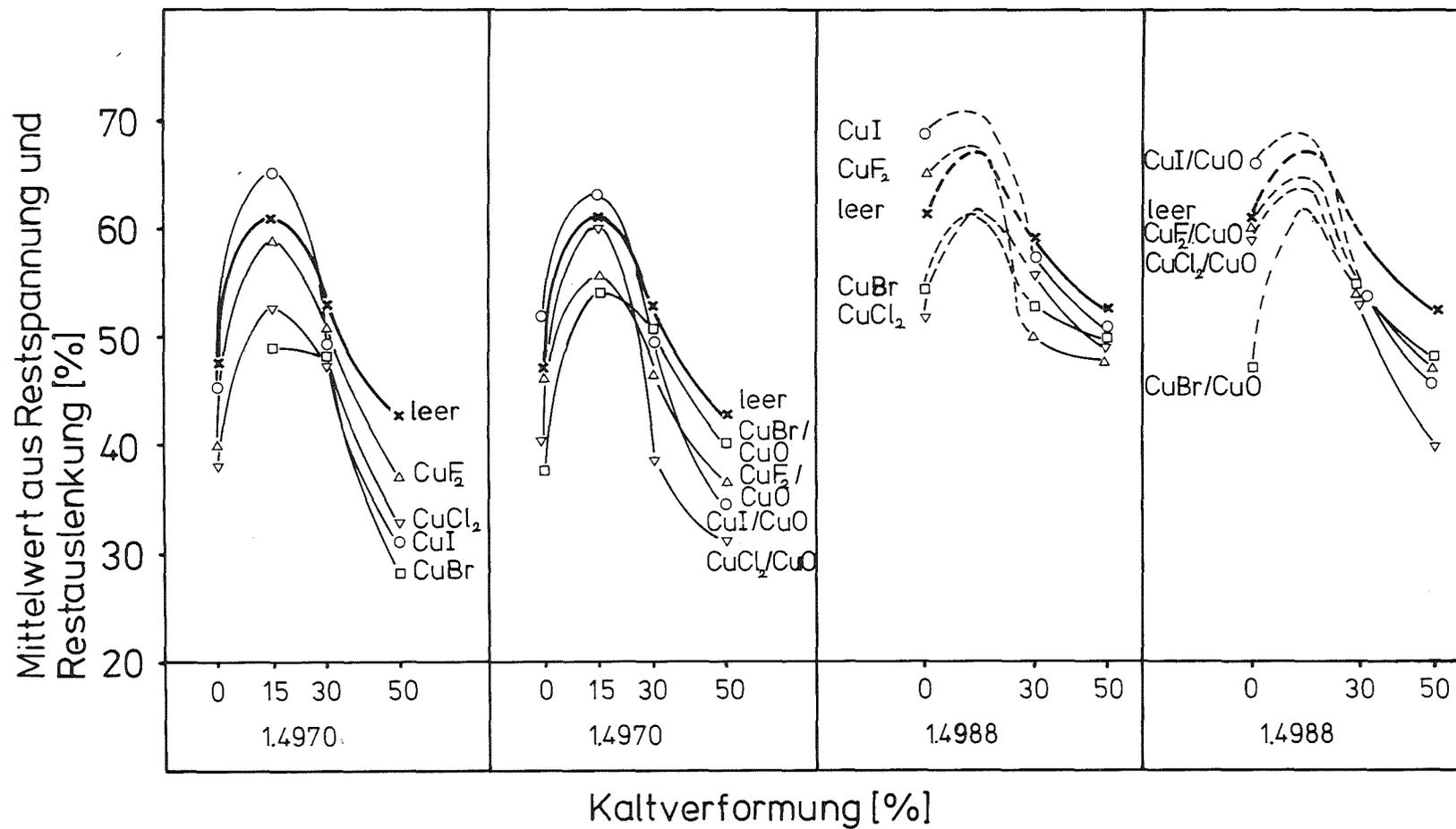


Abb. 24: Einfluß der Chemikalien auf den Mittelwert aus Restspannung und Restauslenkung als Funktion der Kaltverformung (Versuchsserie 3: Biegeproben aus 1.4970 und 1.4988, 500 °C, 1000 h)

Diesem Kaltverformungseinfluß überlagerte sich der Einfluß der Chemikalien, wobei die Halogenide CuF_2 , CuCl_2 und CuBr eine gleichmäßige Verschlechterung der Spannungsrelaxation bewirkten. Dieser Effekt wurde durch Oxidzugabe bei hoher Kaltverformung zum Teil noch etwas verstärkt.

Das Spannungsrelaxationsverhalten von 1.4988 (Abb. 24) war nicht so ausgeprägt wie von 1.4970, trotzdem ist das Verhalten der beiden Materialien vergleichbar, obwohl dieser Vergleich durch das Fehlen des 15% kaltverformten Materials etwas unsicher ist. Durch hohe Kaltverformung war bei beiden Materialien keine dauernde Erhöhung der elastischen Spannung zu ersehen.

8.1.3.2 Korrosionsverhalten

Die Biegeproben von 1.4970 wurden mit zunehmender Kaltverformung durch die eingesetzten Chemikalien verstärkt korrodiert (Abb. 25). Dabei übten CuCl_2 und CuCl_2/CuO den stärksten Einfluß aus. Die Oxidzugabe allein zeigte nur geringe Einwirkung, während in Halogenid/ CuO -Mischungen die Wirksamkeit der reinen Halogenide noch übertroffen wurde.

Die Korrosivität der Halogenide scheint sich mit zunehmender Elektronegativität der beteiligten Halogene zu steigern, wobei Cu-Fluorid durch Gewichtsverlust (Schichtabblättern s. Abb. 26b) aus der Ordnung der Gewichtsänderungen herausfällt. Auf diesem und weiteren Schliffbildern (Abb. 26) läßt sich erkennen, daß mit zunehmender Kaltverformung der eingesetzten Proben aus 1.4970 die Korrosion von einer interkristallinen zu einer flächenhaften Angriffsweise übergeht.

Das Korrosionsverhalten von 1.4988 ist mit dem von 1.4970 vergleichbar (Abb. 27).

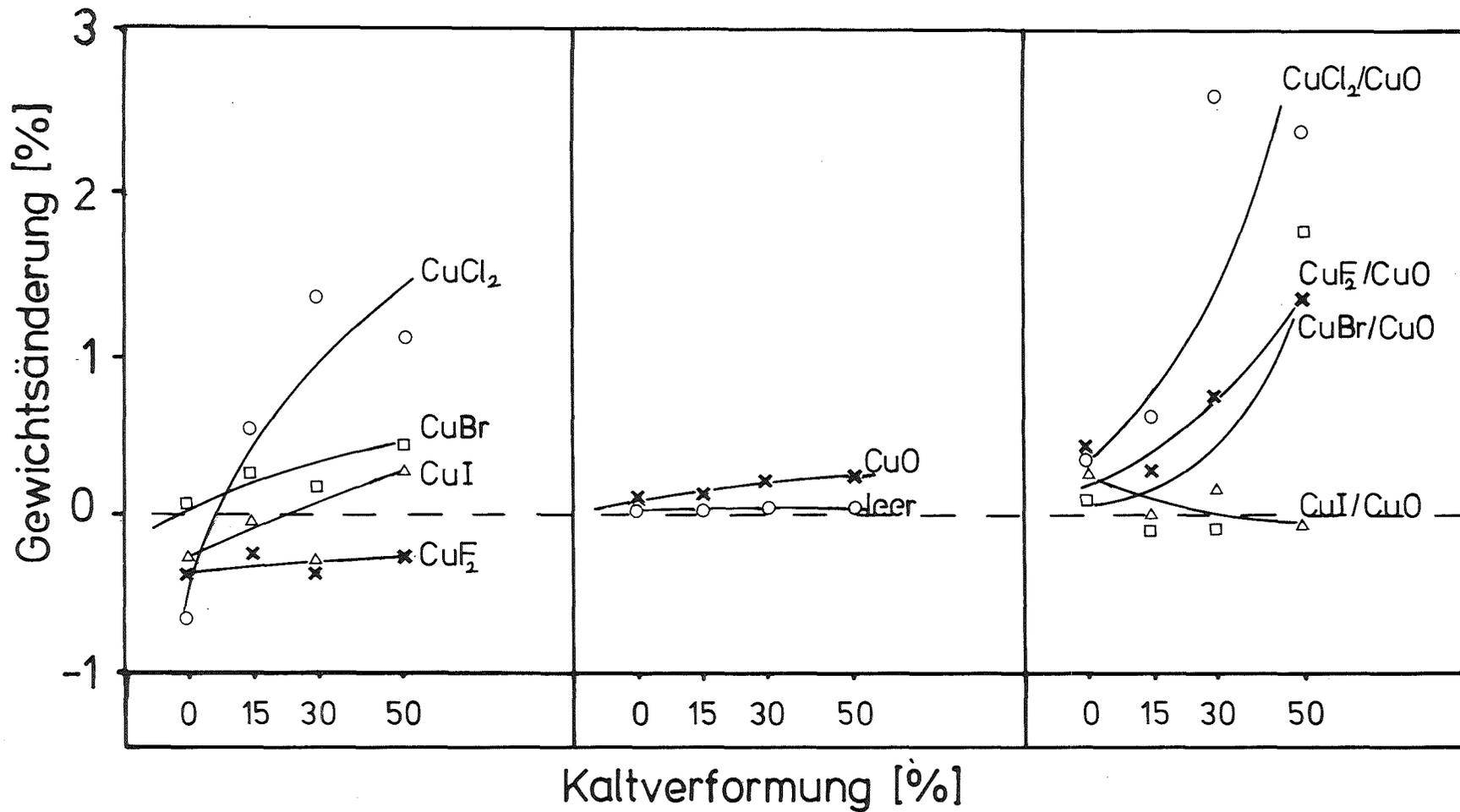
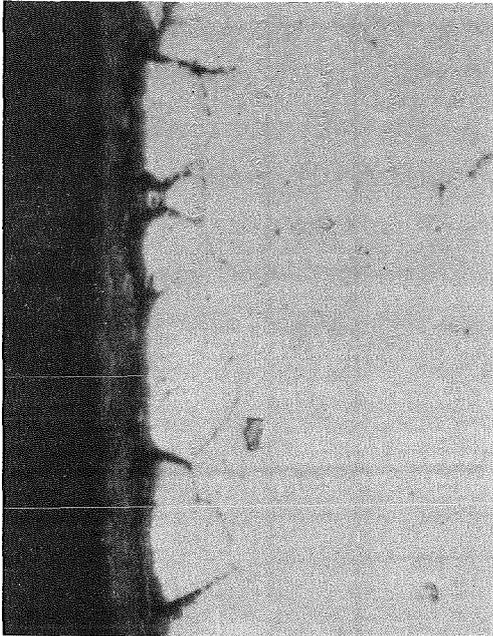
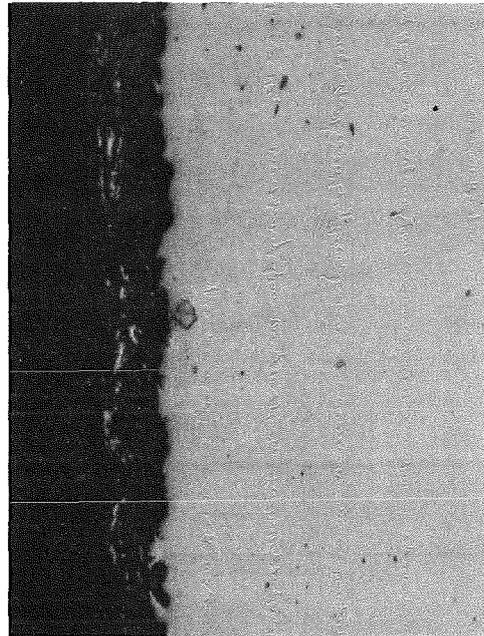


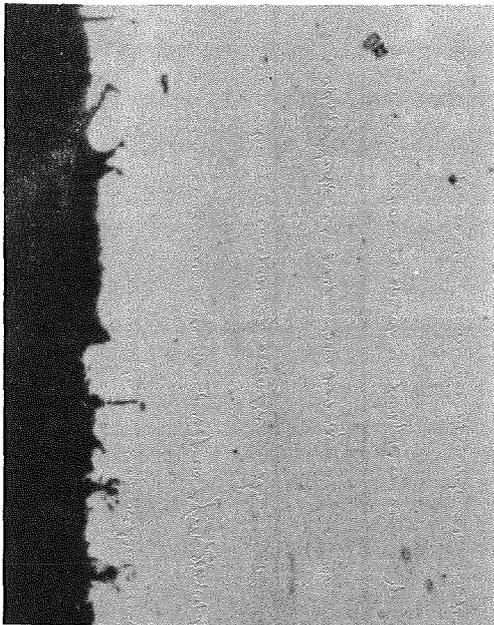
Abb. 25: Durch Halogenide und deren Mischungen mit CuO bedingte Gewichtsänderungen als Funktion der Kaltverformung (Versuchsserie 3: Biegeproben aus 1.4970, 500 °C, 1000 h)



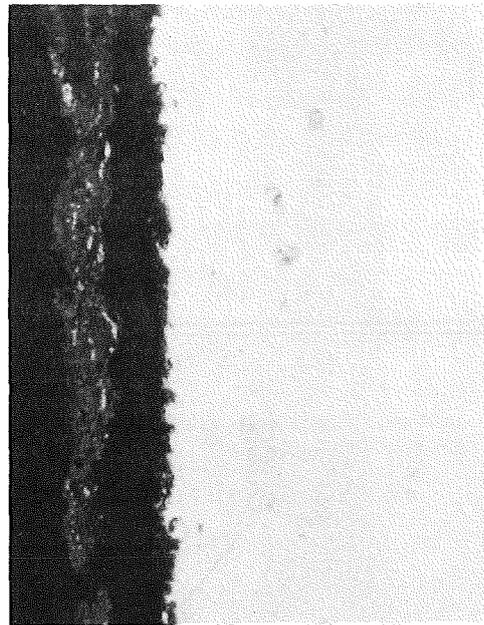
a) CuCl_2/CuO - lös.



b) CuCl_2/CuO - 50% k.v.



c) CuF_2/CuO - lös.



d) CuF_2/CuO - 50% k.v.

Abb. 26: Einfluß des Kaltverformungszustandes auf das Korrosionsverhalten von 1.4970 (Versuchsserie 3: Biegeproben, 500 °C, 1000 h) ($V = 500$)

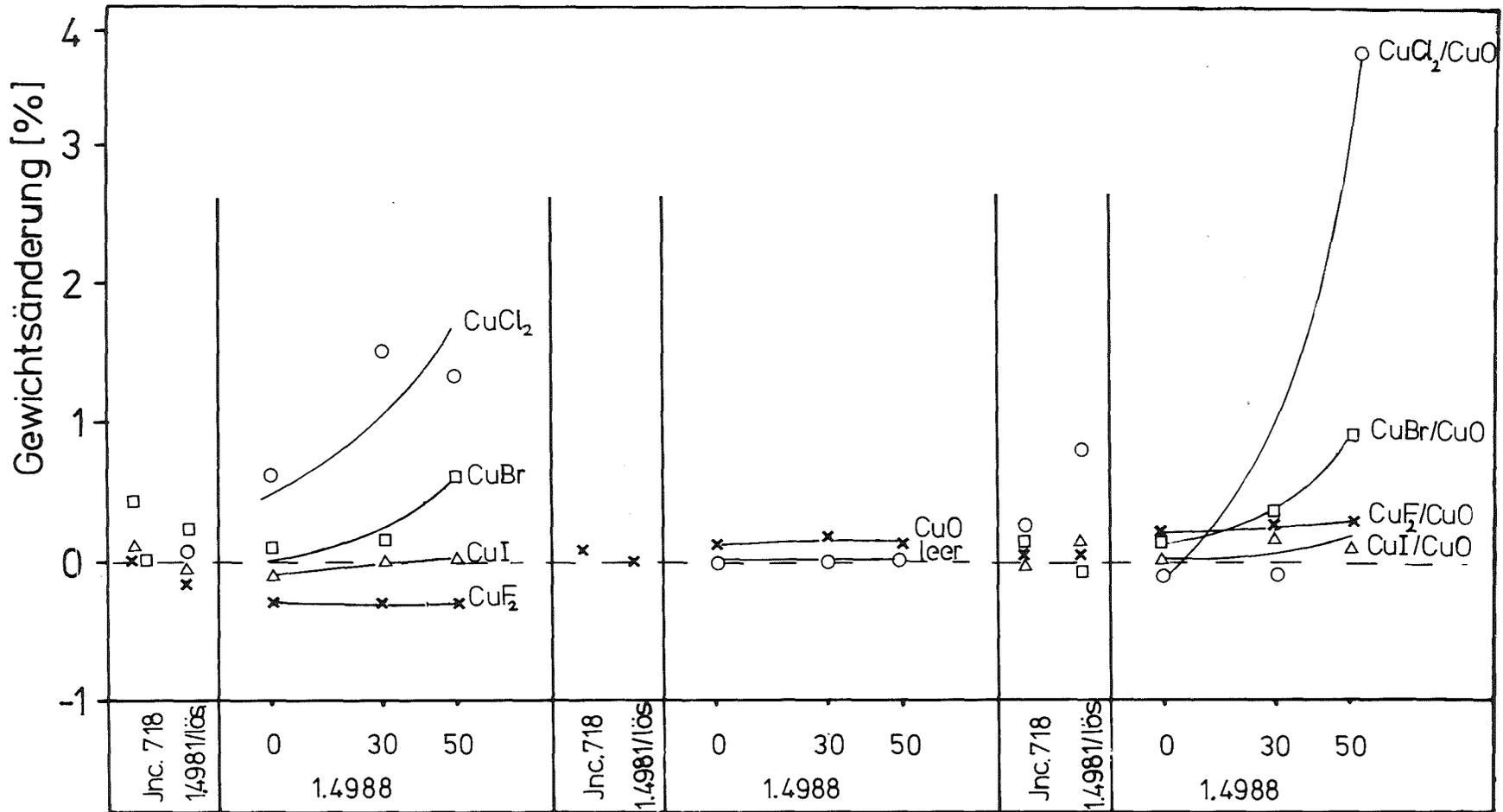


Abb. 27: Durch Halogenide und deren Mischungen mit CuO bedingte Gewichtsänderungen als Funktion der Kaltverformung bei 1.4988 (Versuchsserie 3: Biegeproben aus 1.4988, 1.4981 und Inc 718; 500 °C, 1000 h)

8.2 Rohrberstversuche

Die Rohrberstversuche wurden bei 500 °C durchgeführt, weil bei niedrigen Temperaturen SRK-Tendenzen mit größerer Wahrscheinlichkeit auftreten können /20/. Mit Hilfe weiterer Versuche bei 700 °C sollte der Einfluß der Temperaturvariation bestimmt werden. Gefüllt wurden die Rohrproben mit jeweils 20 mg der chem. Reagenzien und mit dem entsprechenden Metallpulver zur Festlegung des chemischen Potentials (Tab. 5, S. 68). Da die SRK-Effekte bei Langzeitversuchen erwartet wurden und da die Arbeit von der Zeit her beschränkt war, wurden die Spannungen der Leerproben so festgelegt, daß eine maximale Standzeit von 500 h nicht überschritten wurde (s. Tab. 7, S. 72).

Als Basis zur Auswertung der Rohrberstversuche bei $T = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ diente eine an Leerproben ermittelte Zeitbruchlinie, die in Abb. 28 dargestellt ist. Die normalerweise benutzte doppellogarithmische Auftragsweise wurde wegen der geringen Spannungsvariation durch eine einfach-logarithmische Auftragsart ersetzt.

Um die Standzeiten der mit Chemikalien gefüllten Proben miteinander vergleichen zu können, wurde wie in Abb. 29 verfahren. Es wurden normierte Standzeiten für den Spannungswert $\sigma_{B/500}$ der Leerproben ermittelt (d.h. die normierte Leerprobenstandzeit beträgt stets 500 h), und zwar unter der Annahme jeweils gleicher Neigung der Zeitbruchlinien. Es war vom Aufwand her nicht möglich, für jedes chemische Reagenz eine spezielle Zeitbruchlinie mit Meßwerten zu belegen.

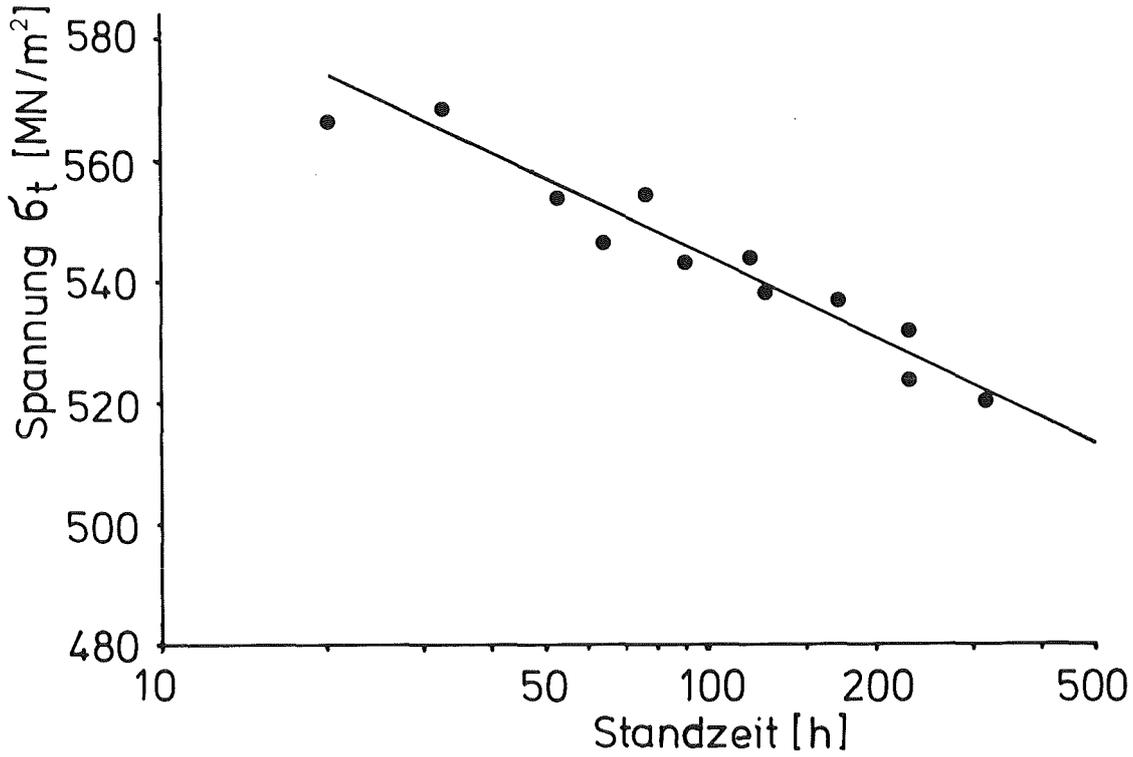


Abb. 28: Zeitstandgerade der leeren Rohrberstproben (1.4970/15% kv.) bei 500 °C

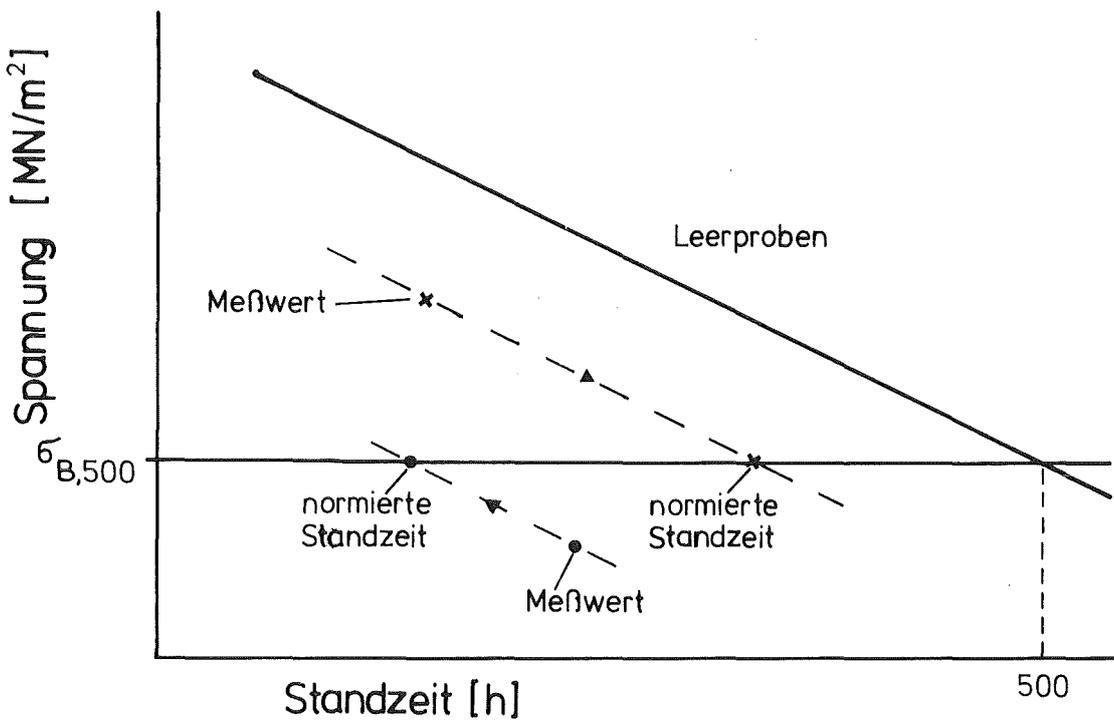


Abb. 29: Ermittlung der normierten Standzeit

8.2.1 Versuche bei 500 °C

In Abb. 30 ist die normierte Standzeit über dem Halogenpotential der eingesetzten Halogenide aufgetragen. Die Variation des chemischen Potentials wird durch die Änderung der Metallkomponente der Halogenide erreicht. Jede Halogenidgruppe wird im Diagramm durch eine Kurve repräsentiert. In jeder Halogenidgruppe wird die Standzeit mit zunehmendem chemischen Potential stärker erniedrigt.

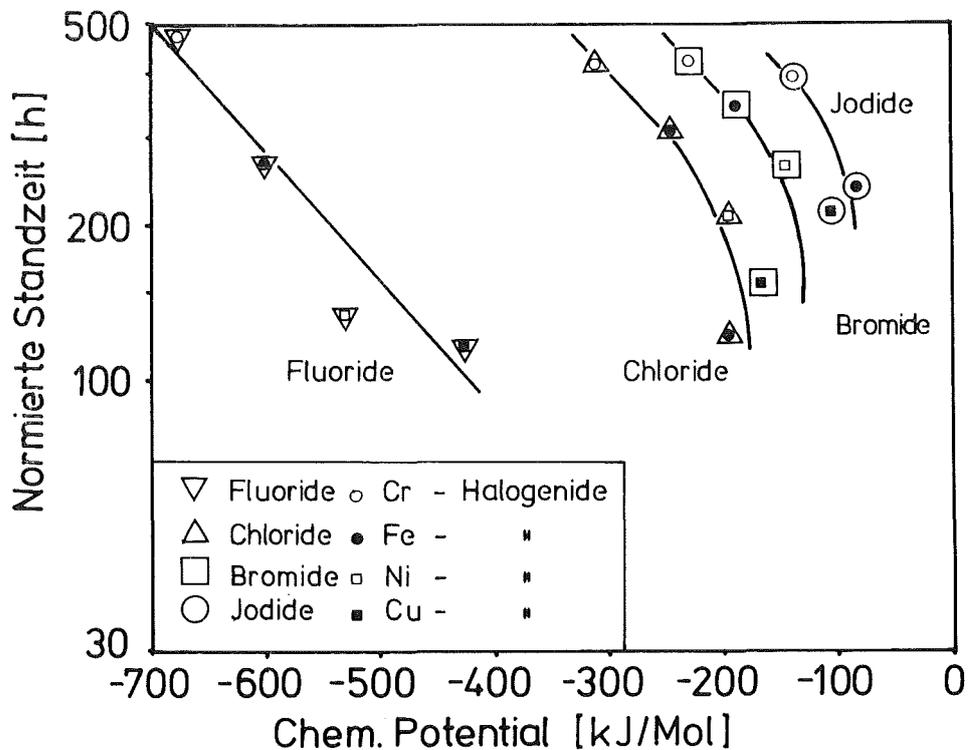


Abb. 30: Normierte Standzeit in Abhängigkeit vom chemischen Potential der eingefüllten Halogenide (Rohrberstproben: 500 °C, 514 MN/m²)

Zum Vergleich der Ergebnisse innerhalb der eingesetzten Halogenidgruppen kann die normierte Standzeit der Proben auch einfach über der chemischen Potentialdifferenz der eingesetzten Halogenide zum Cr-Halogenid aufgetragen werden. Das ist im be-

sondern deshalb sinnvoll, weil als Reaktionsprodukte in erster Linie die Cr-Halogenide zu erwarten sind. Diese Auftragung wurde zum Vergleich der Ergebnisse mit Halogenid/CuO-Mischungen gewählt. Der Vergleich ist in Abb. 31 für die Fluoride gezeigt. Beim F-Potential des Cr-Fluorids und beim hohen F-Potential des Cu-Fluorids ist kein signifikanter Einfluß durch CuO-Zugabe feststellbar, während im mittleren Potentialbereich der Fe- und Ni-Fluoride ein starker Einfluß der CuO-Zugabe vorhanden ist. Bei den anderen Halogeniden sind vergleichbare Einflüsse erkennbar (Abb. 32, 33, 34). Die Cr-Halogenide bleiben auch mit CuO-Zusatz ohne Einfluß auf die Standzeit. Wird das Potential der Halogenide erhöht, so macht sich ein deutlicher Einfluß auf die Standzeit durch CuO-Zugabe bemerkbar, der aber bei hoher Halogenwirksamkeit wieder zu vernachlässigen ist, am klarsten bei den Fluoriden mit CuF_2 .

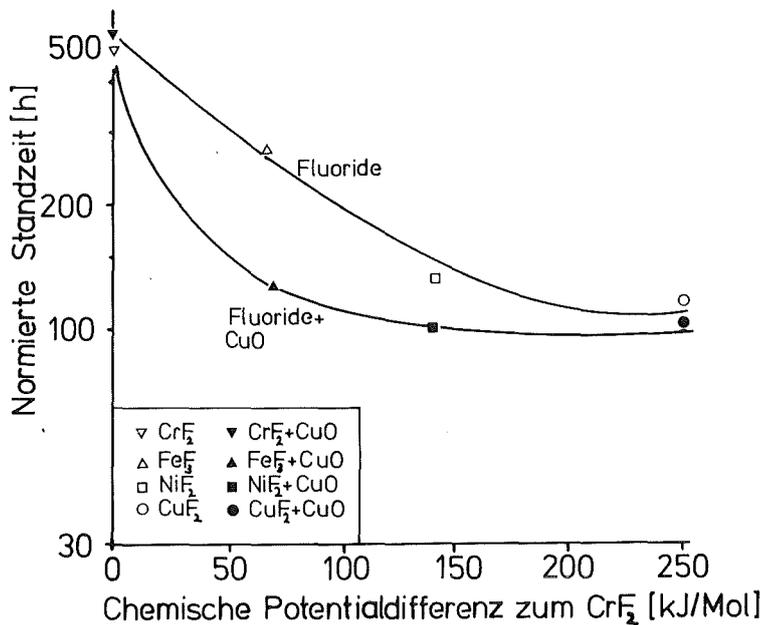


Abb. 31: Normierte Standzeit als Funktion der chemischen Potentialdifferenz zum CrF_2 . Zur Potentialeinstellung wurden Fluoride bzw. Fluoride + CuO verwendet. (Rohrberstproben: 1.4970/15% kv.; 500 °C, 514 MN/m²)

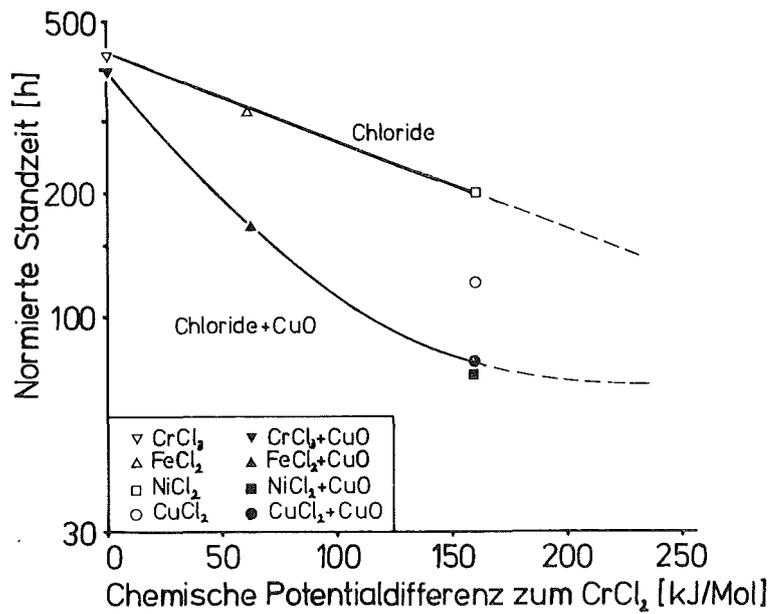


Abb. 32: Normierte Standzeit als Funktion der chemischen Potentialdifferenz zum CrCl_2 . Zur Potentialeinstellung wurden Chloride bzw. Chloride + CuO verwendet. (Rohrberstproben: 1.4970/15% kv.; $500\text{ }^\circ\text{C}$, 514 MN/m^2)

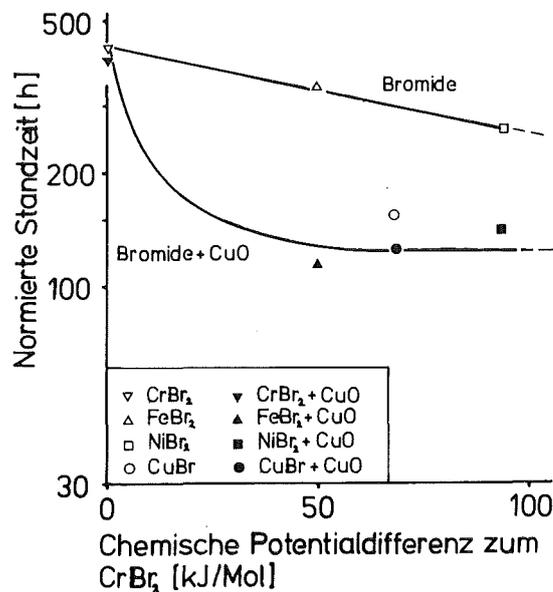


Abb. 33: Normierte Standzeit als Funktion der chemischen Potentialdifferenz zum CrBr_2 . Zur Potentialeinstellung wurden Bromide bzw. Bromide + CuO verwendet. (Rohrberstproben: 1.4970/15% kv.; $500\text{ }^\circ\text{C}$, 514 MN/m^2)

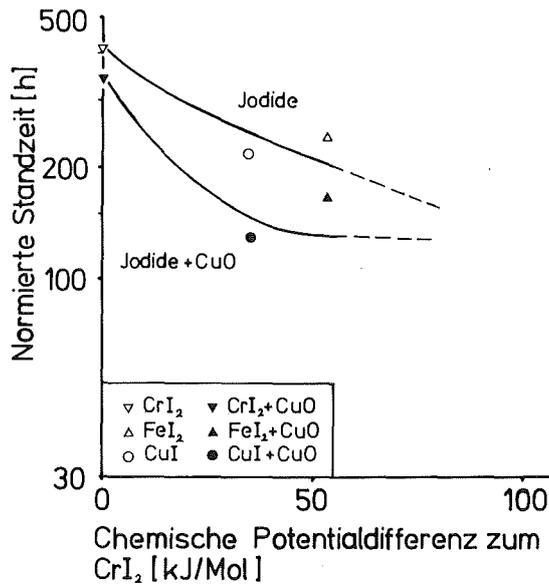


Abb. 34: Normierte Standzeit als Funktion der chemischen Potentialdifferenz zum CrI_2 . Zur Potentialeinstellung wurden Jodide bzw. Jodide + CuO verwendet (Rohrberstproben: 1.4970/15% kv, 500 °C, 514 MN/m²)

Ohne Einfluß auf die Standzeit bleiben allein die Oxide (CuO , NiO , FeO), während die Chalkogene S, Se, Te untereinander vergleichbare mittelmäßige Einflüsse ausüben (Abb. 35). Vergleicht man hierzu die Wirkung der Chalkogen/ CuO -Mischungen, so sind unterschiedliche Effekte erkennbar. Bei Te/CuO ist kein zusätzlicher Einfluß vorhanden. Bei Se/CuO wird die Standzeit erhöht und bei S/CuO wird sie stark erniedrigt.

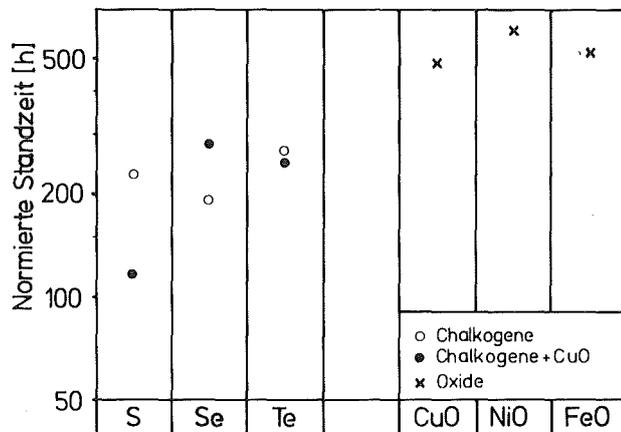


Abb. 35: Standzeit von Rohrberstproben unter dem Einfluß von Chalkogenen bzw. Chalkogenen + CuO und Oxiden (1.4970/15% kv., 500 °C, 514 MN/m²)

8.2.2 Versuche bei 700 °C

Als Basis für die Auswertung der Rohrberstversuche bei $T = 700\text{ °C}$ diente in ähnlicher Weise, wie für $T = 500\text{ °C}$ dargestellt, die Zeitbruchlinie für Leerproben (Abb. 36). Die Bezugsstandzeit wurde hier aber auf 100 h festgelegt (vergl. Abb. 29). Die in Tab. 7 dargestellten Versuchsbedingungen führten zu folgenden Ergebnissen: Von den eingesetzten Halogeniden (s. Tab. 6) übten die Reagenzien im Potentialbereich zwischen den Cr- und Ni-Halogeniden keinen Einfluß auf die Standzeit aus. Nur die Cu-Halogenide mit ihren hohen Transportgeschwindigkeiten über die Dampfphase und CuO erniedrigten die Standzeit, und zwar tendenziell stärker mit zunehmender Elektronegativität der beteiligten Halogene (Abb. 37). Durch Cu-Halogenid/CuO-Mischungen wurde die Standzeit noch stärker reduziert.

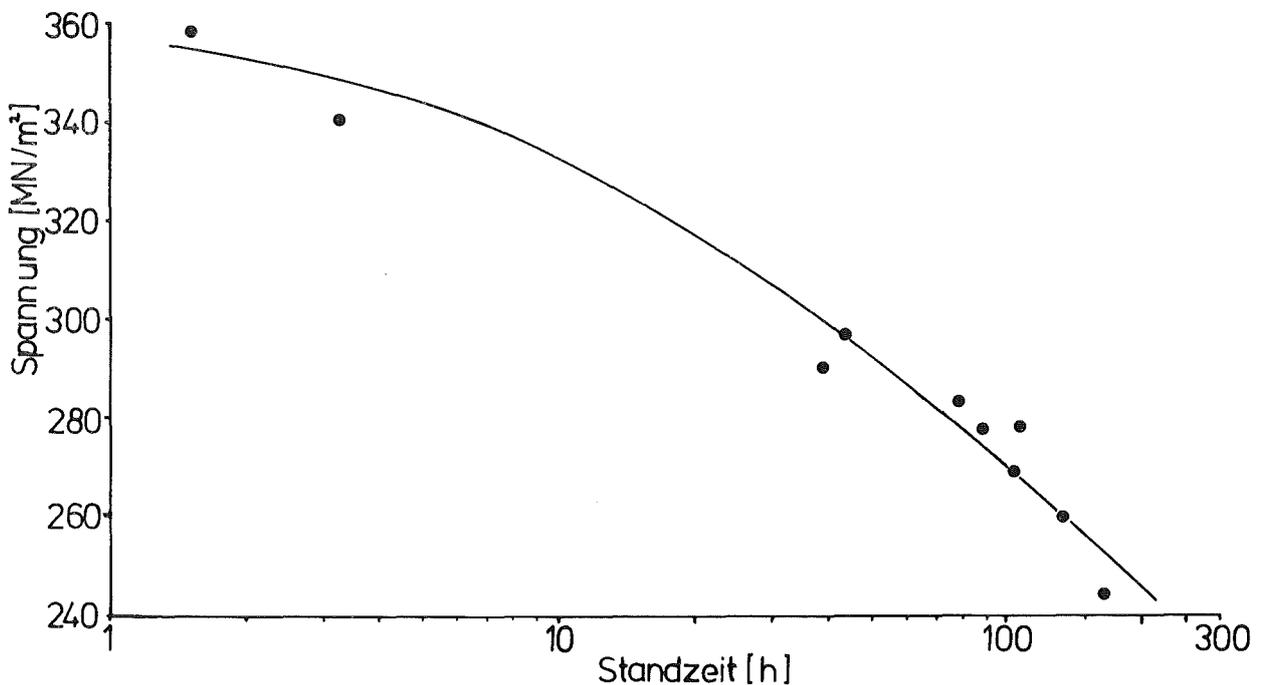


Abb. 36: Zeitstandkurve von leeren Rohrberstproben (1.4970/15% k.v.) bei 700 °C

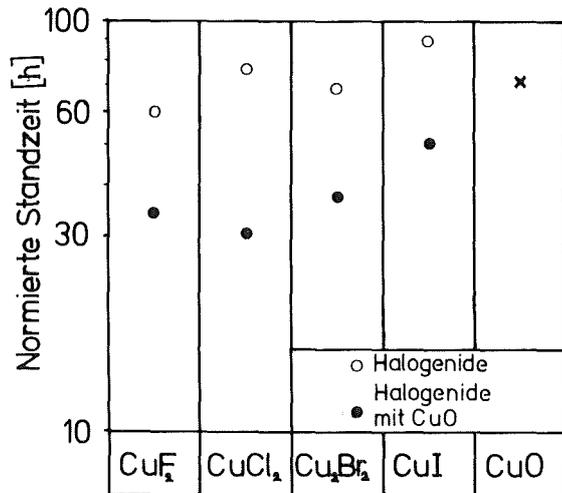


Abb. 37: Standzeit von Rohrberstproben unter dem Einfluß von Cu-Halogeniden bzw. Cu-Halogeniden + CuO (700 °C, 271 MN/m²)

8.3 Zugkriechversuche

Für die Zugversuche wurden unterschiedliche Probenformen verwendet (s. Abschnitt 4.1) und zwar Rohrproben, die mit Chemikalien gefüllt wurden und deshalb ein in sich geschlossenes chemisches System darstellten, sowie Flachproben, die aus einem Chemikalienbehälter mit Reagenzien beaufschlagt wurden.

8.3.1 Versuche mit Flachproben

Es war das Ziel dieser Versuche den Einfluß der Halogene und Chalkogene auf das zeitabhängige Kriechverhalten des Materials 1.4970 lös. zu untersuchen (s. Tab. 7). Als Meßergebnis wurde eine Dehnungs-Zeit-Kurve (Kriechkurve) aufgezeichnet. Der für den Schnellen Brüter favorisierte Cr-Ni-Stahl 1.4970 wurde bei der im normalen Reaktorbetrieb maximal möglichen Hülltempera-

tur von 700 °C für die Dauer von maximal 160 h bzw. 50 h getestet. Die Zeitdauer sollte auch der notwendigen Anzahl von durchzuführenden Versuchen in der Anlage Rechnung tragen. Mit Ausnahme des Schwefels wurden alle Chemikalien bei einer Temperatur von 520 °C gehalten. Schwefel hat bei 400 °C schon einen Dampfdruck von ca. 1 bar, so daß er bei 520 °C innerhalb kürzester Zeit verdampft wäre. Deshalb wurde er bei einer Temperatur von 130 °C gehalten. Dies entspricht einem Dampfdruck von ca. 10^{-4} bar. Der Dampfdruck von Se lag bei ca. 10^{-1} bar, der Dampfdruck von Te bei ca. 10^{-3} bar.

Der Cu-Halogenid-Einfluß auf das Kriechverhalten der Proben ist in Abb. 38 dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die Standzeit mit steigender Elektronegativität der Halogene abnimmt. Die Einwirkung von CuF_2 reduziert die Standzeit am stärksten, während die Einwirkung von CuI den geringsten Einfluß ausübt. Die Bruchdehnung scheint sich mit zunehmender Standzeit etwas zu reduzieren. Durch die Beziehung von Monkman und Grant (Kapitel 2.1.1.4) läßt sich die Standzeit mit der sekundären Kriechgeschwindigkeit korrelieren. Bei linearer Auftragung der aus den Kriechkurven gewonnenen Daten $\dot{\epsilon}_s$ und t_B (Abb. 39) lassen sich die Meßpunktenäherungsweise durch eine Gerade darstellen. Dies bedeutet, daß der Mechanismus, der zum vorzeitigen Bruch der unter Halogeneinwirkung stehenden Probe führt, sich überwiegend in einer Erhöhung der sekundären Kriechgeschwindigkeit auswirkt.

In Abb. 40 sind die Ergebnisse der Kriechversuche unter Einwirkung der elementaren Chalkogene bei etwas höherer Spannung dargestellt, um der geringeren Reaktivität der Chalkogene Rechnung zu tragen. Um eine Vergleichsbasis zu haben, wurden zusätzlich die Kriechkurven unter CuCl_2 - und CuI -Einfluß gemessen. Der Einfluß der Chalkogene auf die Standzeit der Proben ist untereinander und mit CuI vergleichbar, während CuCl_2 eine größere Wirkung zeigt. Interessant ist auch hier wieder die lineare Auftragung der Meßdaten (Abb. 41). Die Meßpunkte für Se, Te und CuI und für die in inerter Atmosphäre geprüfte Referenzprobe liegen auf einer Geraden, was auf einen einheit-

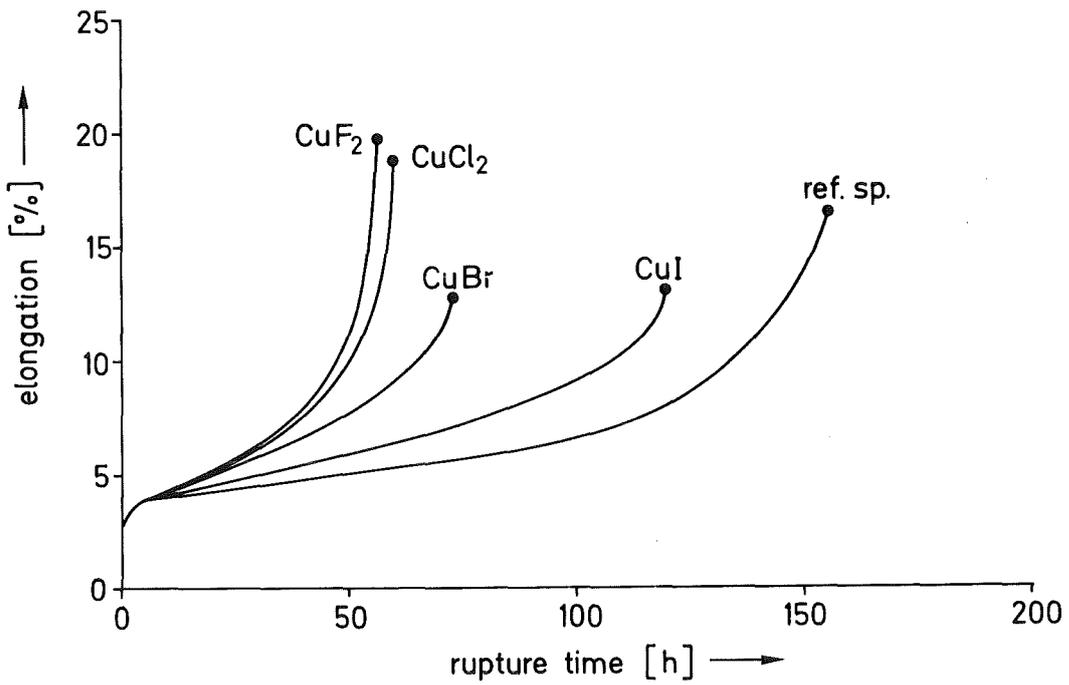


Abb. 38: Kriechverhalten von Flachzugproben unter dem Einfluß von Cu-Halogeniden (700 °C, 210 MN/m²)

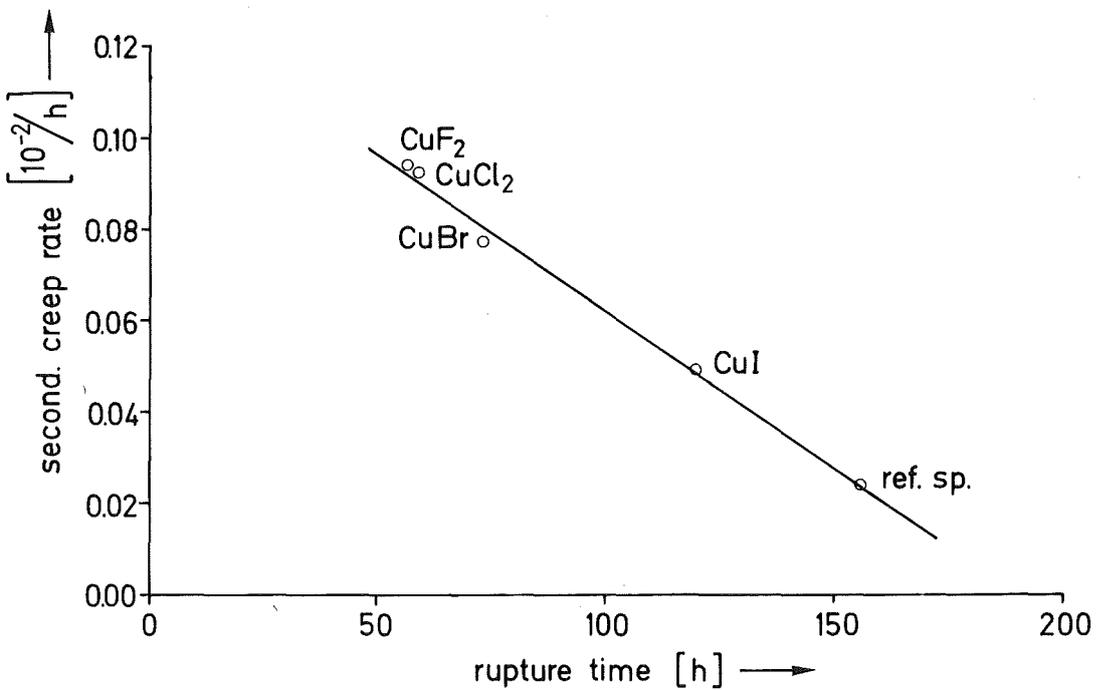


Abb. 39: Sekundäre Kriechgeschwindigkeit als Funktion der eingesetzten Cu-Halogenide (700 °C, 210 MN/m²)

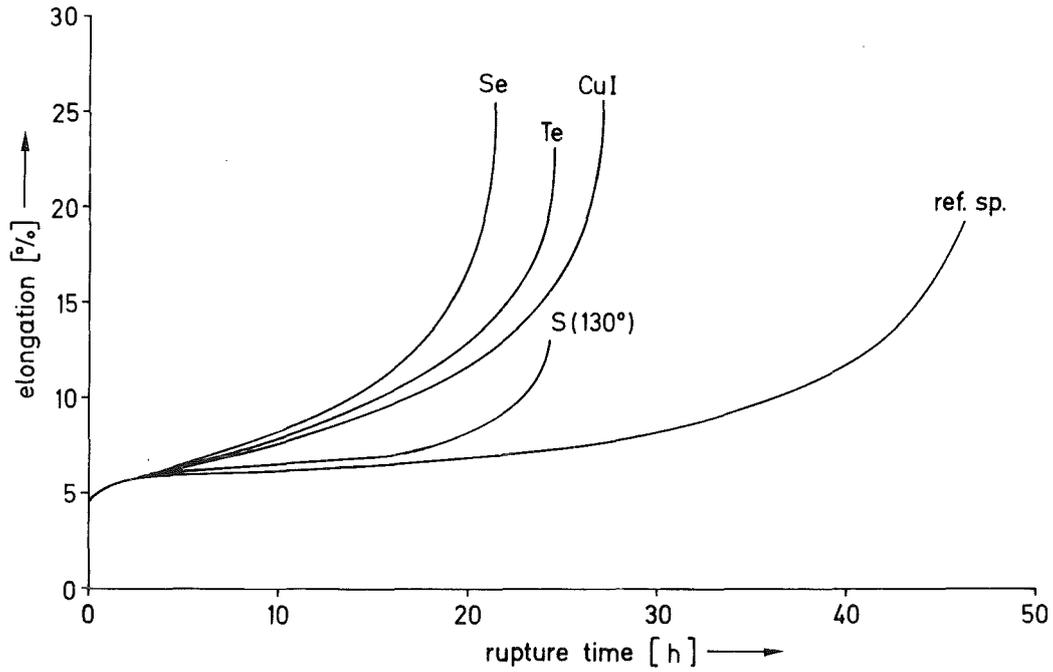


Abb. 40: Kriechverhalten von Flachzugproben unter dem Einfluß von Chalkogenen und Cu-Halogeniden (700 °C, 250 MN/m²)

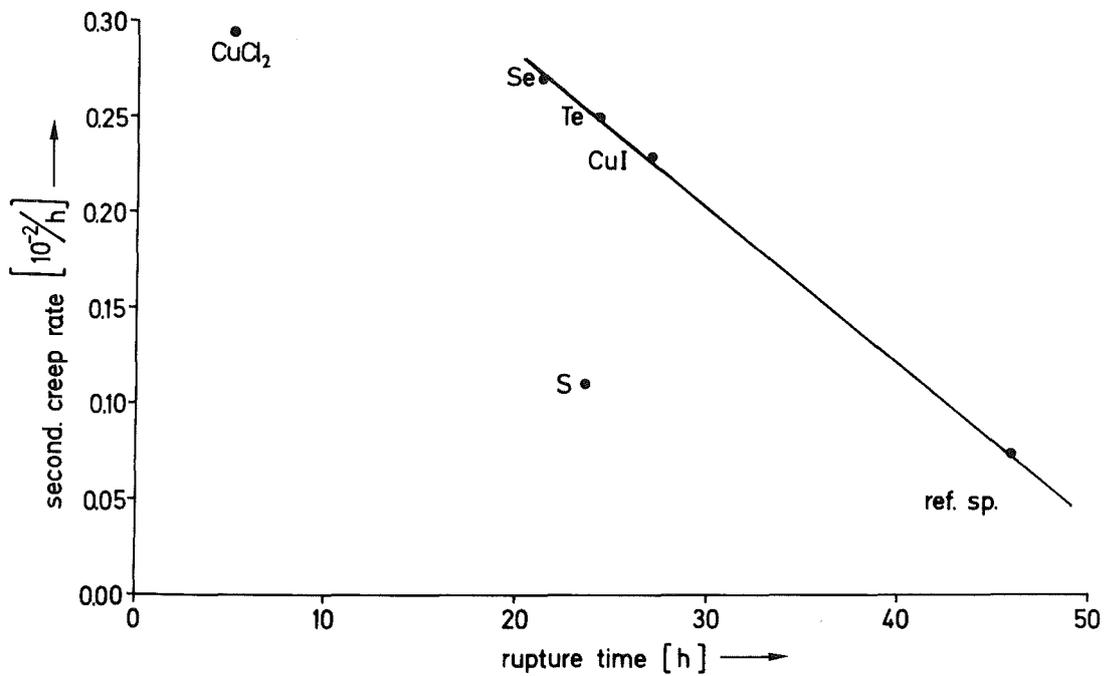


Abb. 41: Sekundäre Kriechgeschwindigkeit als Funktion der eingesetzten Chalkogene und Cu-Halogenide (700 °C, 250 MN/m²)

lichen Mechanismus zur Reduktion der Standzeit, überwiegend durch Änderung der sekundären Kriechgeschwindigkeit, schließen läßt. Die durch CuCl_2 und S beeinflussten Proben weichen davon ab (s. Abb. 41) und lassen dadurch eine Änderung des Mechanismus erkennen.

Durch Variation der Spannung bei den Proben die unter CuCl_2 -Einfluß geprüft worden sind, ergaben sich die in Abb. 42 dargestellten Kriechkurven. Man kann erkennen, daß das mittlere Spannungsniveau zur größten Bruchdehnung führte, daß bei der niedrigsten Spannung die Kriechkurve keinen Tertiärbereich hat, und daß bei der höchsten Spannung vor allem eine starke Verkürzung der Kriechverformung im Sekundärbereich erfolgte.

Dieses interessante Ergebnis beruht nur auf der Messung an drei Proben, ist daher nur bedingt zuverlässig, konnte aber im Rahmen dieser Arbeit leider nicht weiter ausgebaut werden.

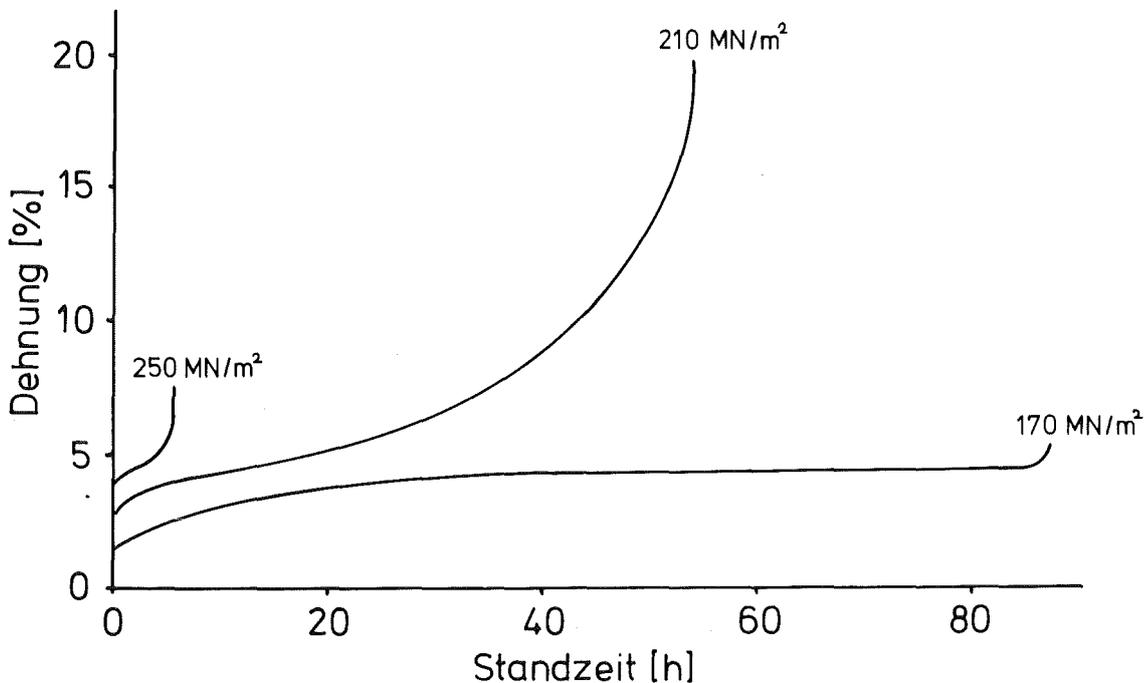


Abb. 42: Kriechverhalten von Flachproben aus 1.4970/lös. bei unterschiedlichen Spannungen unter CuCl_2 -Einfluß (700 °C)

8.3.2 Versuche mit Rohrproben

Bei den Rohrzugkriechversuchen wurden die Vorteile eines geschlossenen chemischen Systems mit den Vorteilen der kontinuierlichen Dehnungsmessung kombiniert. Hier sollte der Einfluß der Chalkogene und Halogene auf das Kriechverhalten systematischer untersucht werden. Als Chemikalien wurden Cu-, Ni-, Fe- und Cr-Halogenide und Chalkogene sowie teilweise deren Mischungen mit CuO verwendet. Die Einfüllmenge der einzelnen Reagenzien betrug 100 mg (s. Tab. 7, S. 72).

Der Cr-Ni-Stahl 1.4970 wurde bei der im normalen Reaktorbetrieb maximal möglichen Hülltemperatur von 700 °C und einer maximalen Standzeit von 160 h getestet. Denn trotz der notwendigen Langzeitversuche sollte bei der zur Verfügung stehenden Anlage eine hohe Zahl von Versuchen durchgeführt werden.

8.3.2.1 Leerproben

Die Kurzzeiteigenschaften der verwendeten Rohrzugproben (Abb. 16-18, S. 62 - 64) gaben Orientierungsdaten zur Festlegung der Zugspannungen für die Zeitstandversuche an Leerproben. Zur Auswertung der Kriechkurven wurden die konventionell verwendeten Auswertedaten (Standzeit, Bruchdehnung und sekundäre Kriechgeschwindigkeit) durch Ermittlung von ϵ_t (Dehnung bei tertiärem Kriechbeginn) ergänzt. Mit Hilfe der Kriechgleichung (4) konnten bei Auftragung von $\lg(\epsilon - \dot{\epsilon}_s t - K)$ über der Zeit der Formfaktor p der tertiären Kriechkurve ermittelt werden. Dabei wurde eine Krümmungsänderung gefunden, deren Dehnung mit ϵ_n bezeichnet wurde (s. Kapitel 2.1.1, Abb. 3).

Die Standzeit, die sekundäre Kriechgeschwindigkeit und der Formfaktor p , welcher teilweise die Kriechgeschwindigkeitsänderung im tertiären Kriechbereich aufzeigt, sind direkt von der Spannung abhängig. Dies wird durch die einfach-logarithmische Auftragung der jeweiligen Meßpunkte, die eine Gerade ergeben, gezeigt (Abb. 43, 44, 45).

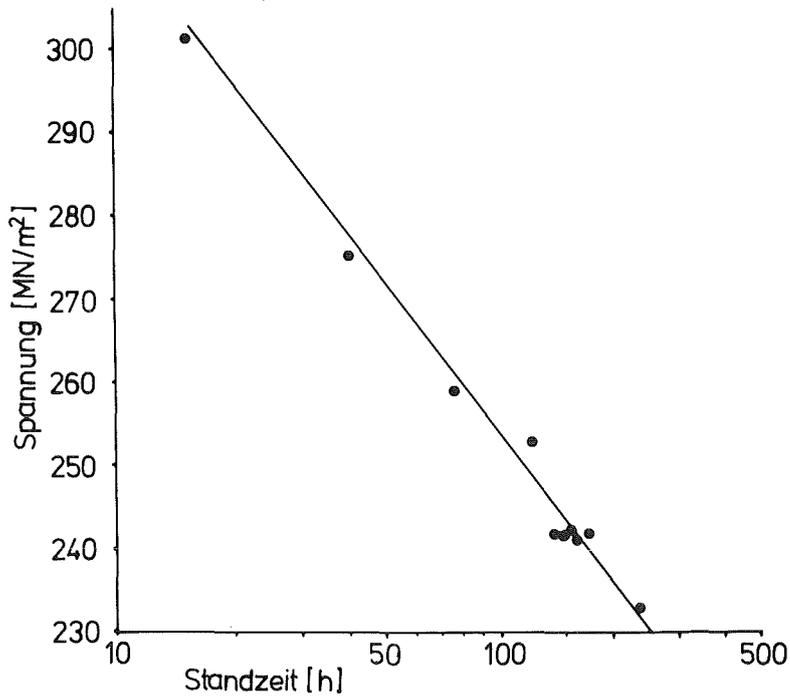


Abb. 43: Zeitstandgerade der Rohrzugproben bei 700 °C

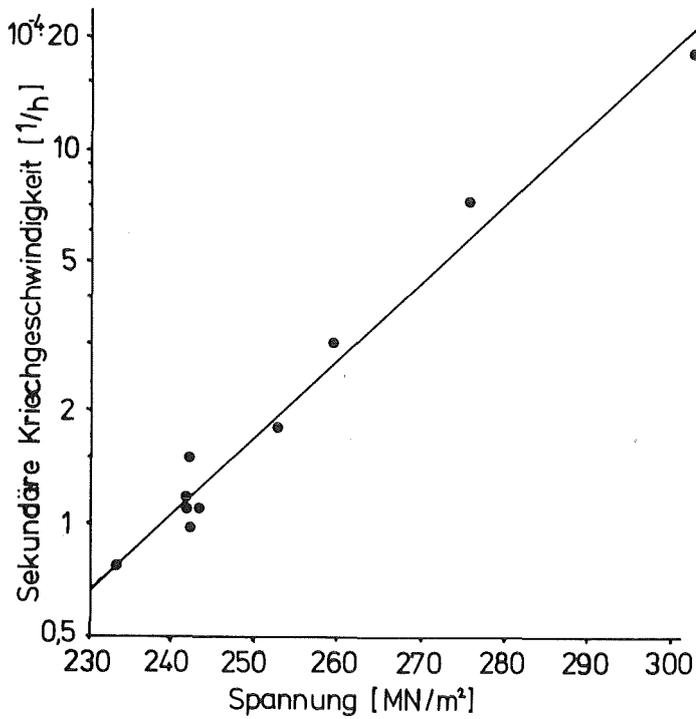


Abb. 44: Sekundäre Kriechgeschwindigkeit als Funktion der Spannung (Rohrzugproben, 700 °C)

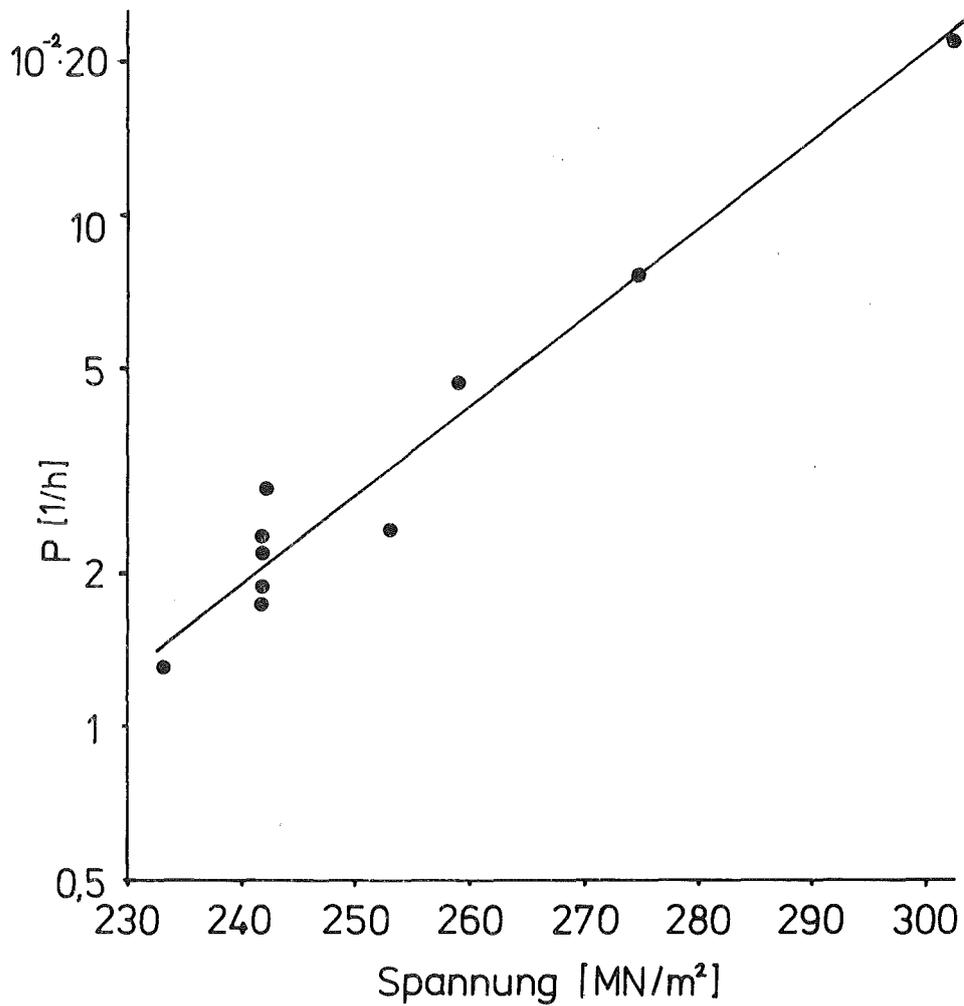


Abb. 45: Formfaktor als Funktion der Spannung (Rohrzugproben, 700 °C)

Die Bruchdehnung ϵ_B (Abb. 46) als integrale Dehnungsgröße, die gefundene Dehnung bei Formänderung der tertiären Kriechkurve ϵ_n (Abb. 47) und die Dehnung bei tertiärem Kriechbeginn ϵ_t (Abb. 48) kann man als nahezu spannungsunabhängige Größen betrachten. Bei einer Spannung von 242 MN/m^2 konnten folgende Dehnungswerte ermittelt werden: $\epsilon_B \sim 20\%$; $\epsilon_n \sim 4,6\%$; $\epsilon_t \sim 1,35\%$.

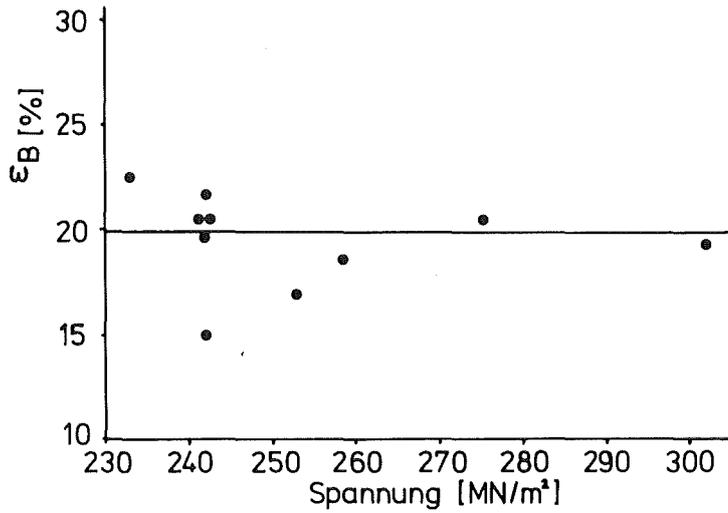


Abb. 46: Bruchdehnung als Funktion der Spannung (Rohrzugproben, 700 °C)

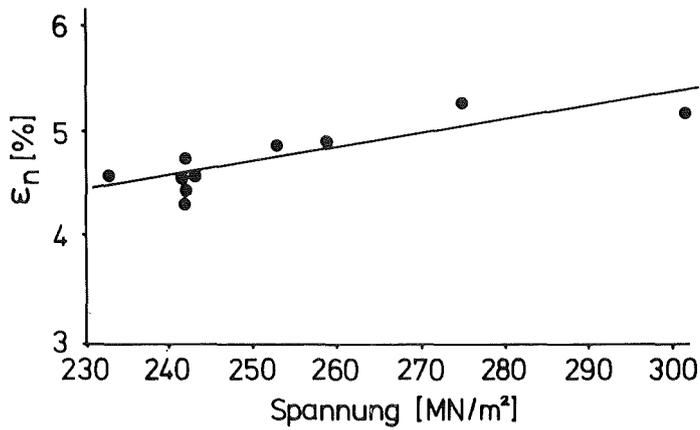


Abb. 47: Dehnung bei Krümmungsänderung als Funktion der Spannung (Rohrzugproben, 700 °C)

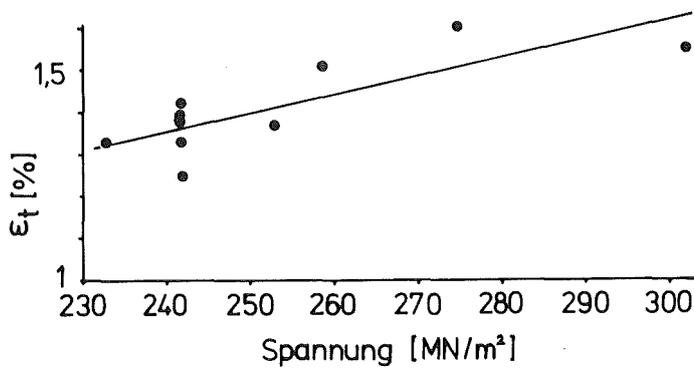


Abb. 48: Dehnung bei tertiärem Kriechbeginn als Funktion der Spannung (Rohrzugproben, 700 °C)

8.3.2.2 Kriechkurven unter Halogeneinwirkung

Aus den Daten der Leerproben wurde die Spannung 242 MN/m^2 , die zu einer Standzeit von 160 h geführt hat, zur Durchführung der Zeitstandversuche an den mit Chemikalien gefüllten Rohrzugproben ausgewählt. Die Standzeiten sind in Abb. 49 in Abhängigkeit vom Halogen-Potential dargestellt. Ausgehend von den Cr-Halogeniden CrCl_3 , CrBr_2 , CrI_2 (etwa Leerprobenniveau) wird bei Erhöhung des Potentials die Standzeit reduziert. Mit Ausnahme der Fluoride zeigt sich im Bereich der Cu-Halogenide ein Abknicken der Kurven. Ausgehend von den oben genannten Cr-Halogeniden steigen sowohl die sekundäre Kriechgeschwindigkeit (Abb. 50) als auch der Formfaktor p (Abb. 51) der tertiären Kriechkurve mit zunehmendem Potential der eingesetzten Halogenide kontinuierlich an.

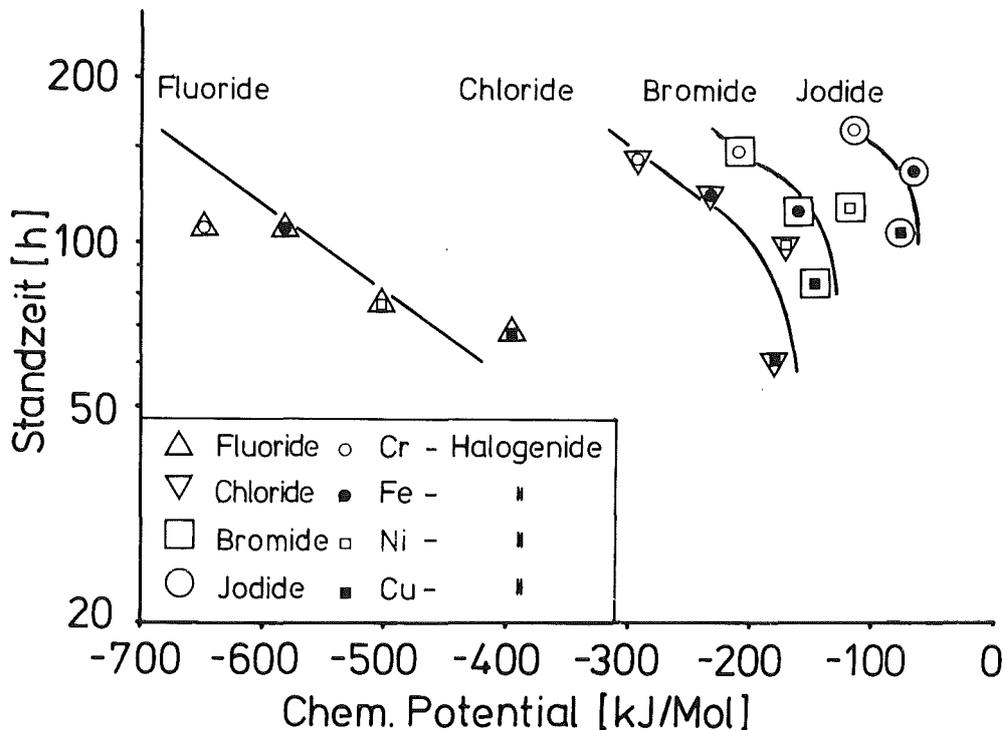


Abb. 49: Standzeit in Abhängigkeit vom chemischen Potential der eingefüllten Halogenide (Rohrzugproben, $700 \text{ }^\circ\text{C}$, 242 MN/m^2)

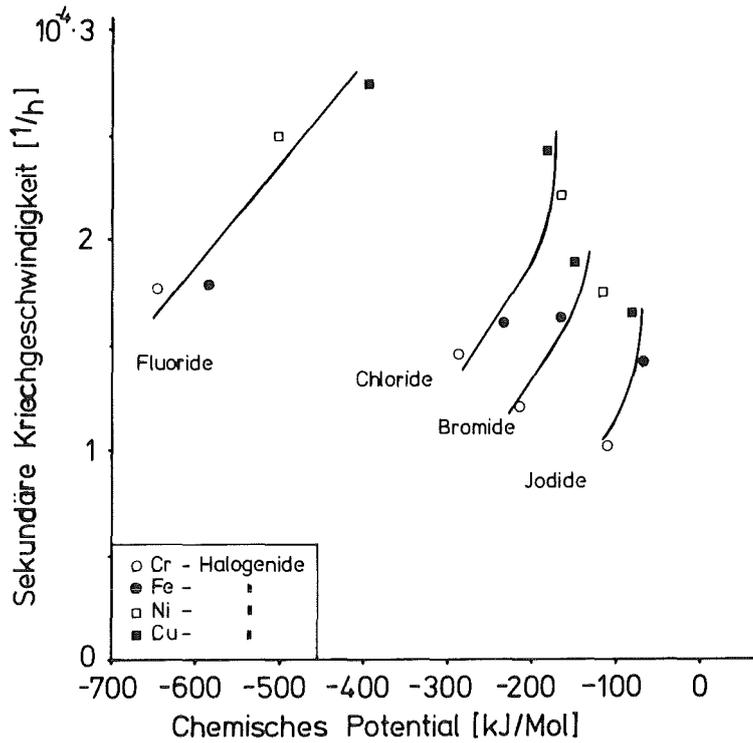


Abb. 50: Sekundäre Kriechgeschwindigkeit über dem chemischen Potential der eingefüllten Halogenide (Rohrzugproben: 700 °C, 242 MN/m²)

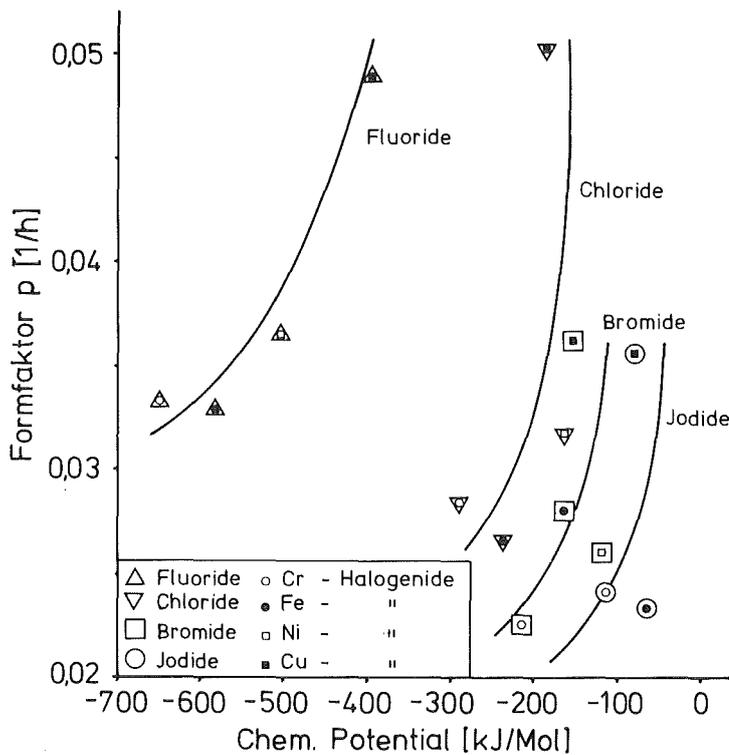


Abb. 51: Formfaktor der tertiären Kriechkurve über dem chemischen Potential der eingefüllten Halogenide (Rohrzugproben: 700 °C, 242 MN/m²)

Mit zunehmendem Halogen-Potential ergibt sich mit Ausnahme der Fluoride, auch eine erhebliche Reduktion der bei Leerproben fast spannungsunabhängigen Bruchdehnung ϵ_B (Abb. 52). Sowohl die Cr-Halogenide CrCl_3 , CrBr_2 , CrI_2 als auch die Fluoride CuF_2 , FeF_3 , CrF_2 üben keinen Einfluß auf die Bruchdehnung aus.

Mit zunehmendem Halogen-Potential ergibt sich mit Ausnahme der Fluoride teilweise eine Reduktion der Dehnung bei Krümmungsänderung der tertiären Kriechkurve ϵ_n (Abb. 53). Ohne Einfluß auf ϵ_n bleiben die Cr-Halogenide, die Fe-Halogenide und alle eingesetzten Fluoride.

Bei Auftragung der Dehnung bis zum tertiären Kriechbeginn ist dagegen keine Abhängigkeit vom chemischen Potential der eingesetzten Halogenide erkennbar (Abb. 54). Aus dem Diagramm läßt sich kein entscheidender Einfluß der Halogenide auf den tertiären Kriechbeginn erkennen.

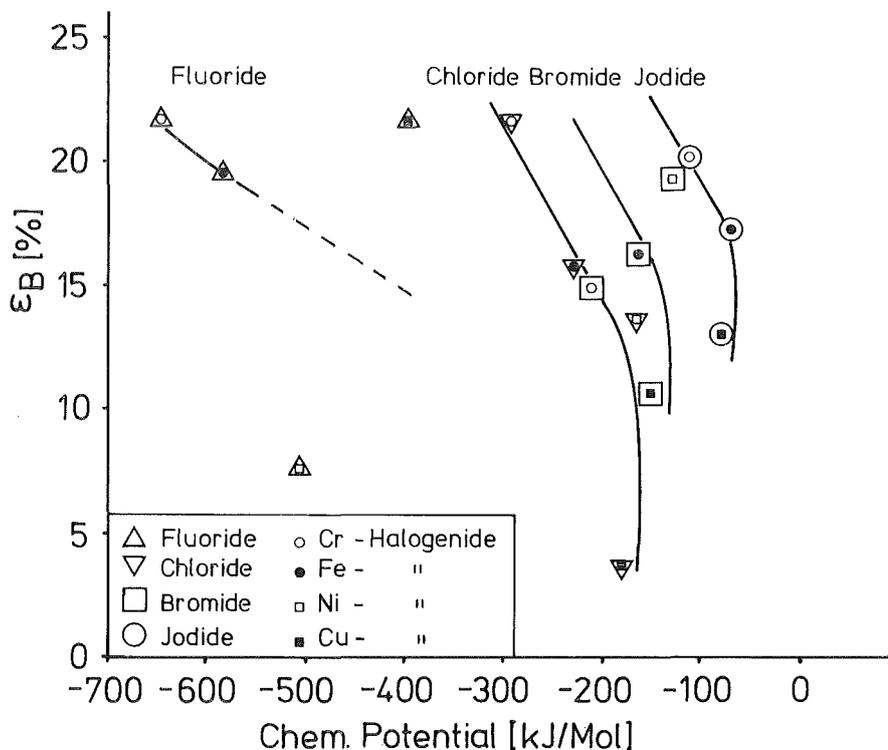


Abb. 52: Bruchdehnung über dem chemischen Potential der eingefüllten Halogenide (Rohrzugproben: 700 °C, 242 MN/m²)

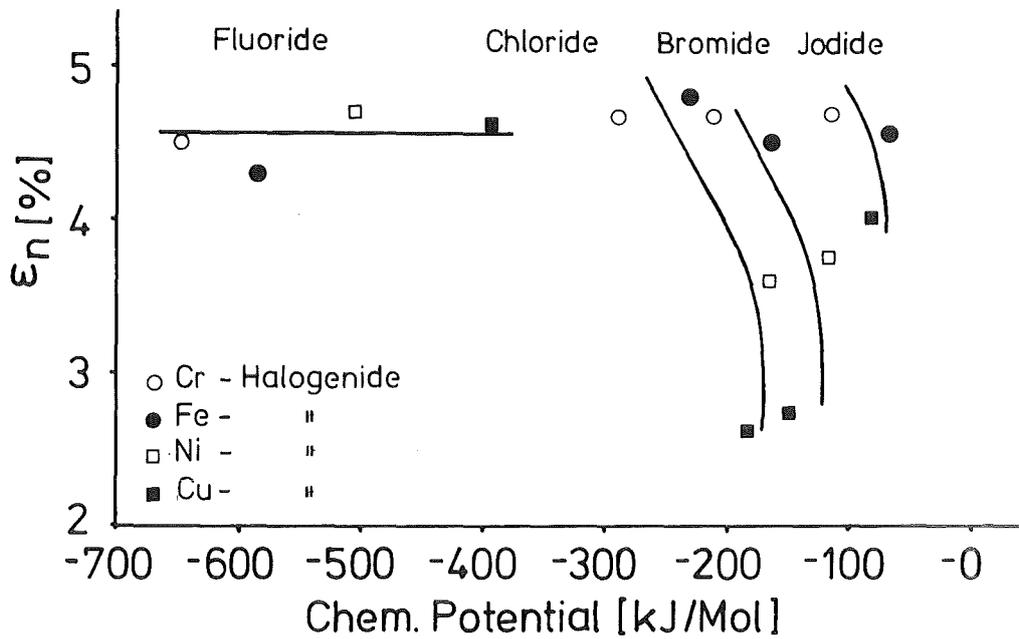


Abb. 53: Dehnung bei Krümmungsänderung der tertiären Kriechkurve über dem chemischen Potential der eingefüllten Halogenide (Rohrzugproben: 700 °C, 242 MN/m²)

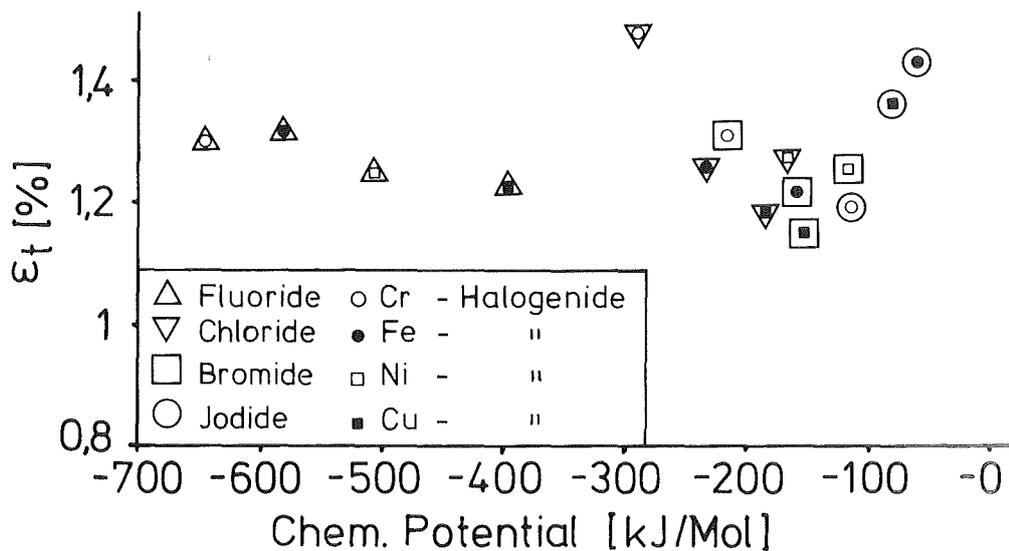


Abb. 54: Dehnung bei tertiärem Kriechbeginn über dem chemischen Potential der eingefüllten Halogenide (Rohrzugproben: 700 °C, 242 MN/m²)

8.3.2.3 Wirkung bei zusätzlicher CuO-Eingabe

Cu-Halogenide und elementare Chalkogene wurden ohne und mit CuO in die Rohrzugproben eingefüllt. Die Oxidzugabe zu CuF₂ bleibt ohne Einfluß auf die Standzeit, während sie bei den restlichen Cu-Halogeniden eine starke Standzeitverminderung bewirkt (Abb. 55). CuO-Zugabe zu den Chalkogenen zeigt höchstens einen geringen Einfluß. Prinzipiell kann festgestellt werden, daß alle im Diagramm (Abb. 55) aufgeführten Chemikalien einen Einfluß auf die Standzeit ausüben.

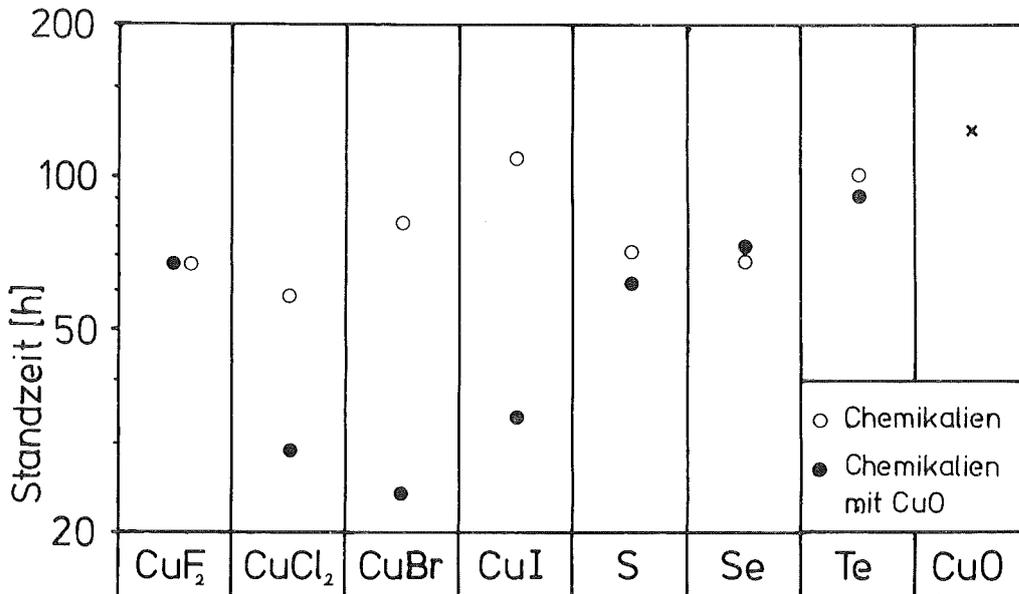


Abb. 55: Standzeit in Abhängigkeit von den eingefüllten Cu-Halogeniden und Chalkogenen mit und ohne CuO (Rohrzugproben: 700 °C, 242 MN/m²)

Die sekundäre Kriechgeschwindigkeit (Abb. 56) wird von den Fluoriden über die Chloride, Bromide bis zu den Jodiden durch CuO-Zugabe zunehmend erhöht, und zwar etwa auf das gleiche Niveau. CuO-Zugabe zu S bewirkt eine ähnliche Erhöhung, während durch

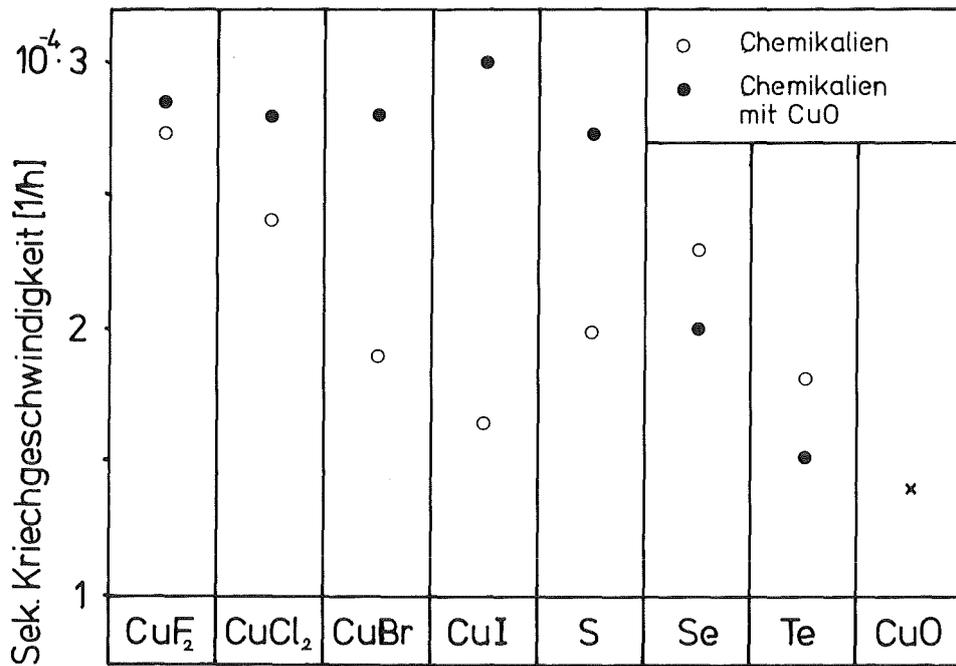


Abb. 56: Sekundäre Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von den eingefüllten Cu-Halogeniden und Chalkogenen mit und ohne CuO (Rohrzugproben: 700 °C, 242 MN/m²)

CuO-Zugabe zu Se und Te die sekundäre Kriechgeschwindigkeit etwas erniedrigt wird.

Die Bruchdehnung wird durch CuO-Zugabe zu den Cu-Halogeniden mit abnehmender Elektronegativität der eingesetzten Halogene (mit Ausnahme von CuF₂) immer stärker erniedrigt und erreicht für CuCl₂/CuO, CuBr/CuO, CuI/CuO etwa den gleichen niedrigen Wert von $\epsilon_B \sim 2\%$ (Abb. 57). Eine ähnliche Tendenz ist bei den Chalkogen/CuO-Mischungen bei abnehmender Elektronegativität der eingesetzten Chalkogene erkennbar. Ohne Einfluß auf die Bruchdehnung bleiben lediglich CuF₂ und Te.

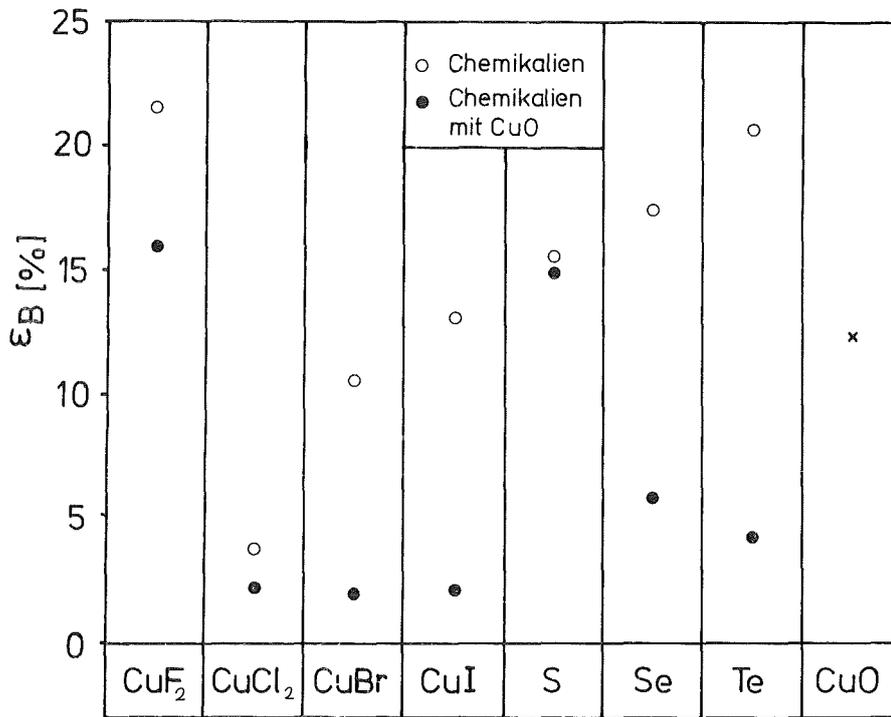


Abb. 57: Bruchdehnung in Abhängigkeit von den eingefüllten Cu-Halogeniden und Chalkogenen mit und ohne CuO (Rohrzugproben: 700 °C, 242 MN/m²)

Eine vergleichbare Systematik wie in Abb. 57 wird auch bei Auftragung der Dehnung bei Formänderung der tertiären Kriechkurve ϵ_n erkennbar (Abb. 58). Ohne Einfluß auf ϵ_n bleiben die Chalkogene (und CuO) sowie CuF₂ als auch die CuO-Mischungen mit CuF₂ und S mit ihrer hohen Elektronegativität.

Nur die Cu-Halogenid/CuO-Mischungen (Ausnahme CuF₂/CuO) beeinflussen signifikant die Dehnung bei tertiärem Kriechbeginn ϵ_t (Abb. 59).

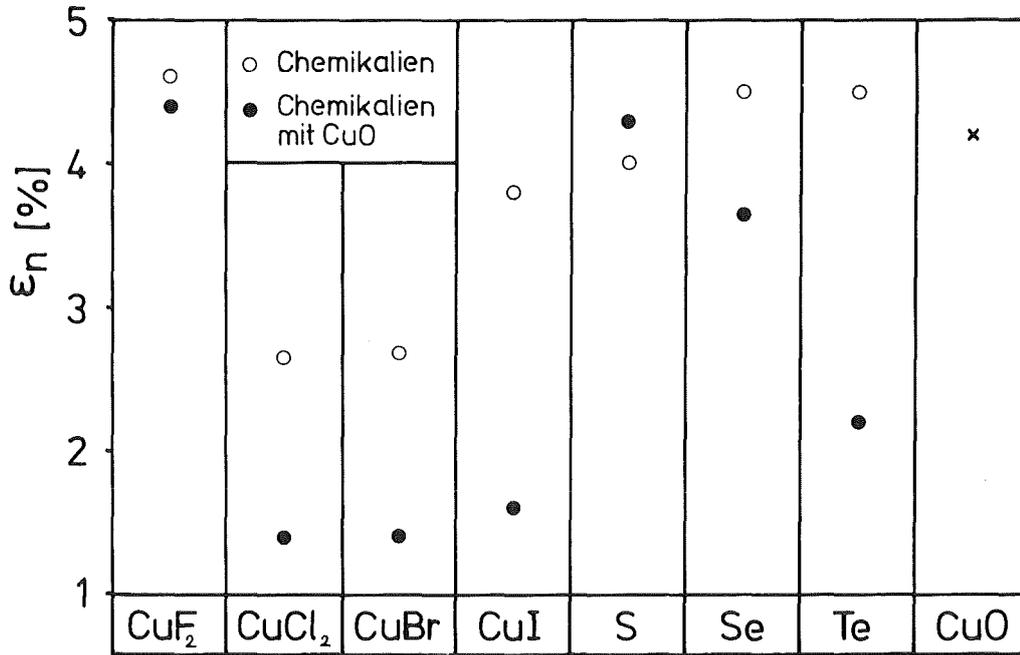


Abb. 58: Dehnung bei Formänderung der tertiären Kriechkurve in Abhängigkeit von den eingefüllten Cu-Halogeniden und Chalkogenen mit und ohne CuO (Rohrzugproben: 700 °C, 242 MN/m²)

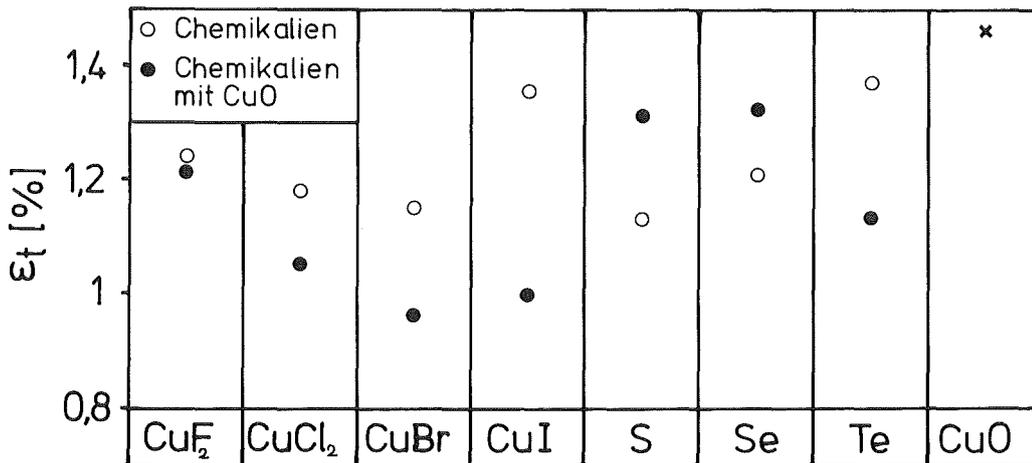


Abb. 59: Dehnung bei tertiärem Kriechbeginn in Abhängigkeit von den eingefüllten Cu-Halogeniden und Chalkogenen mit und ohne CuO (Rohrzugproben: 700 °C, 242 MN/m²)

Nun sollen noch Chloride, Bromide und Jodide mit verschiedenen Metallkomponenten (Fe, Cu) sowie ihre Mischung mit CuO bezüglich ihres Einflusses auf das Kriechverhalten der Rohrzugproben verglichen werden. Abb. 60 zeigt, daß der CuO-Zusatz bei den Eisenhalogeniden und bei den Cu-Halogeniden ähnliche Auswirkungen auf die Reduktion der Standzeit hat. Ebenfalls weitgehend unabhängig von der Metallkomponente ist die Erhöhung der sekundären Kriechgeschwindigkeit bei Oxidzugabe, wobei der Effekt bei FeI₂-Zugabe nicht ganz so stark durchschlägt (Abb. 61).

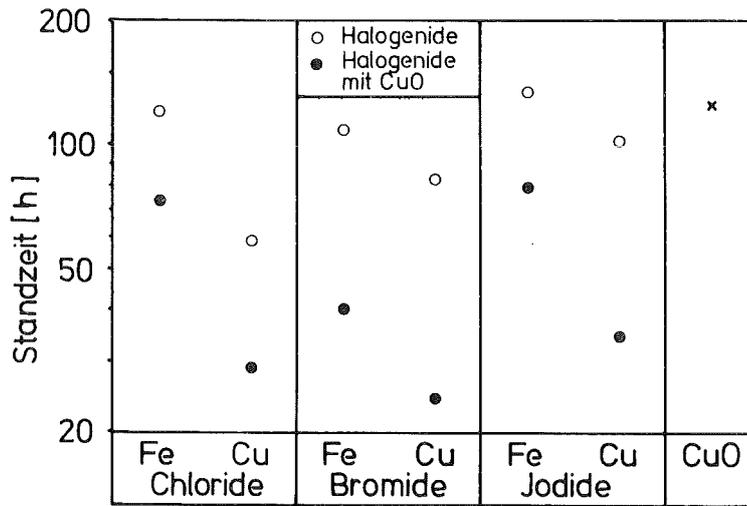


Abb. 60: Standzeit in Abhängigkeit von den eingefüllten Fe- bzw. Cu-Halogeniden mit und ohne CuO (Rohrzugproben: 700 °C, 242 MN/m²)

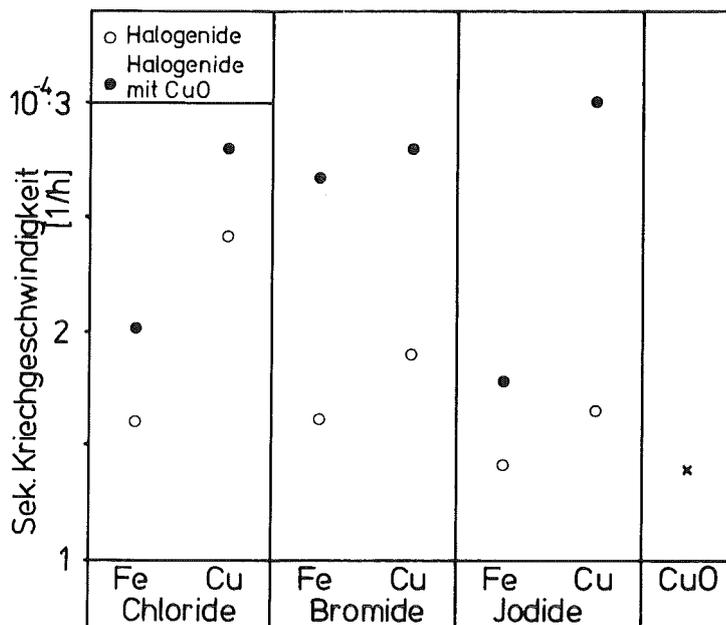


Abb. 61: Sekundäre Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von den eingefüllten Cu-Halogeniden mit und ohne CuO (Rohrzugproben: 700 °C, 242 MN/m²)

Die Bruchdehnung ϵ_B (Abb. 62) wird stets sehr stark reduziert. Die Bruchdehnungswerte mit Cu-Halogeniden/CuO liegen nur wenig unter den Dehnungswerten mit Fe-Halogeniden/CuO. Im Vergleich zu den Leerproben werden die Standzeit und die Bruchdehnung durch die eingefüllten Chemikalien reduziert (s. Abb. 60 und 62). Bei CuO-Zugabe wird die Dehnung bei Krümmungsänderung der tertiären Kriechkurve ϵ_n unabhängig von der Metallkomponente ähnlich stark reduziert (Abb. 63). Mit Ausnahme der Fe-Halogenide (FeCl_2 , FeBr_2 , FeI_2) beeinflussen alle anderen in Abb. 63 aufgeführten Chemikalien ϵ_n .

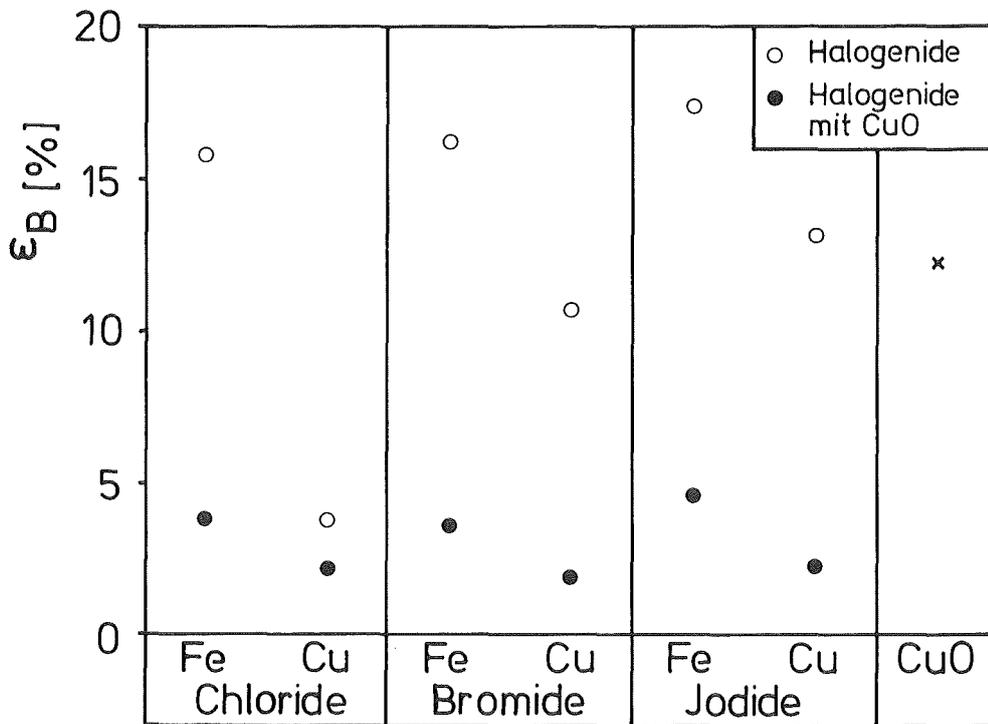


Abb. 62: Bruchdehnung in Abhängigkeit von den eingefüllten Fe- bzw. Cu-Halogeniden mit und ohne CuO (Rohrzugproben: 700 °C, 242 MN/m²)

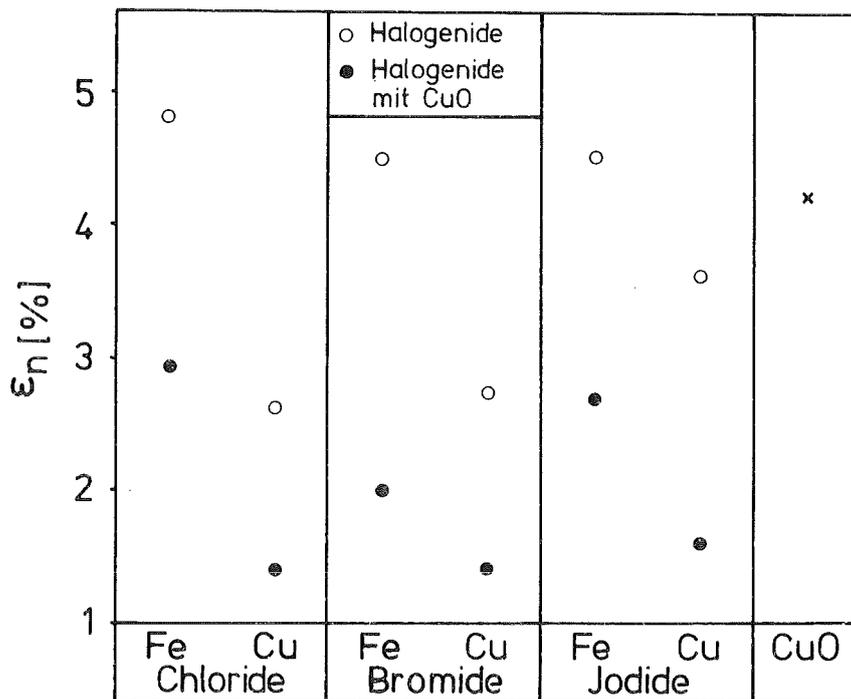


Abb. 63: Dehnung bei Krümmungsänderung der tertiären Kriechkurve in Abhängigkeit von den eingefüllten Fe- bzw. Cu-Halogeniden mit und ohne CuO (Rohrzugproben: 700 °C, 241 MN/m²)

Die Auftragung der Dehnung bei tertiärem Kriechbeginn zeigt den starken Einfluß der aufgeführten Cu-Halogenid/CuO-Mischungen (CuCl₂/CuO, CuBr/CuO, CuI/CuO) auf (Abb. 64).

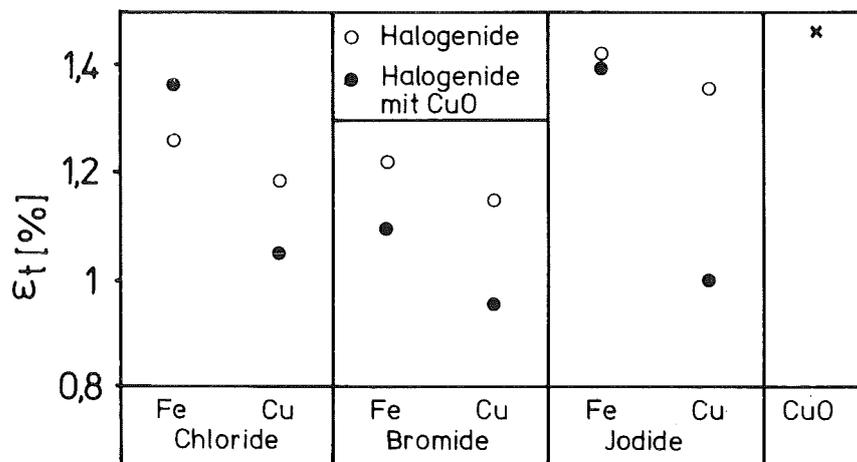


Abb. 64: Dehnung bei tertiärem Kriechbeginn in Abhängigkeit von den eingefüllten Fe- bzw. Cu-Halogeniden mit und ohne CuO (Rohrzugproben: 700 °C, 242 MN/m²)

8.3.2.4 Einfluß der Spannung (Standzeit)

Der von einer geringen Spannungsänderung ausgehende Einfluß auf die Bruchdehnung ist in Abb. 65 dargestellt. Im allgemeinen bewirkt die geringere Spannung eine niedrigere Bruchdehnung, d.h. bei längerer Einwirkung der Chemikalien auf die Rohrproben wird die Bruchdehnung stärker beeinflusst.

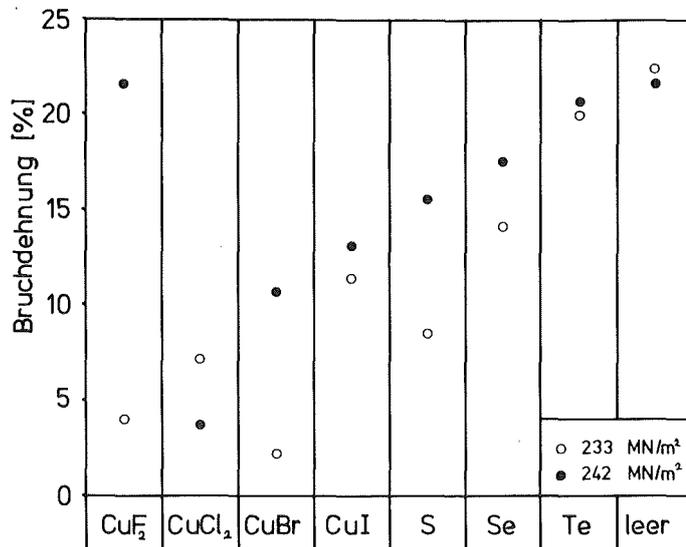


Abb. 65: Bruchdehnung in Abhängigkeit von Spannung und eingefüllten Cu-Halogeniden und Chalkogenen (Rohrzugproben: 700 °C)

8.3.3 Ordnung der verwendeten Chemikalien entsprechend ihres Einflusses auf das Kriechverhalten der Rohrzugproben

Unter Verwendung der eigens entwickelten Auswertetechnik wird ersichtlich (s. Abb. 3, S. 8), daß sich aus den Kriechkurven der verwendeten Rohrzugproben die Standzeit, die sekundäre Kriechgeschwindigkeit, die Bruchdehnung ϵ_B , die Dehnung bei Krümmungsänderung der tertiären Kriechkurve ϵ_n und die Dehnung bei tertiärem Kriechbeginn ϵ_t herauskristallisieren lassen. Diese Größen wurden bei der Ergebnisdarstellung in Kapitel 8.3.2 in Abhängigkeit von den verwendeten Chemikalien aufgeführt, wobei sich unterschiedliche Einflüsse dieser Chemikalien bemerkbar machten. Je nach Beeinflussung der oben aufgeführten Größen sollen die verwendeten Chemikalien in fünf Verhaltensgruppen eingeordnet werden (Tab. 9), deren Kriterien im folgenden aufgeführt werden sollen:

- 1) Weder die Standzeit noch die Bruchdehnung der Proben werden durch die eingefüllten Chemikalien im Vergleich zu den Leerproben beeinflusst.
- 2) Die Standzeit wird reduziert (durch Erhöhung der sekundären Kriechgeschwindigkeit) und die Bruchdehnung bleibt unverändert.
- 3) Die Standzeit und die Bruchdehnung werden reduziert. Die Dehnung wird aber erst am Ende des tertiären Kriechbereiches beeinflusst.
- 4) wie 3), nur wird die Erniedrigung der Bruchdehnung schon am Anfang des tertiären Kriechens bewirkt, d.h. die Formänderung der tertiären Kriechkurve tritt früher auf.
- 5) Wie 3), nur wird die Erniedrigung der Bruchdehnung schon im sekundären Kriechbereich bewirkt, d.h. die sekundäre Kriechzeit wird erniedrigt.

Verhaltens-
gruppen

1	leer	<u>Cr-Halogenide</u>		
		CrCl ₃		
		CrBr ₂		
		CrI ₂		
2	Te	<u>Fluoride</u>		
		CuF ₂		
		FeF ₃		
		CrF ₂		
3	NiF ₂	<u>Fe-Halogenide</u>	<u>Chalkogene- n(ide)</u>	
		FeCl ₂	CuO	
		FeBr ₂	S	CuF ₂ /CuO
		FeI ₂	Se	S/CuO
4	NiCl ₂ NiBr ₂	<u>Ni-Halogenide</u>	<u>Cu-Halogenide</u>	<u>Fe-Halogenide/CuO</u> <u>Chalkogene/CuO</u>
		NiCl ₂	CuCl ₂	FeCl ₂ /CuO
		NiBr ₂	CuBr	FeBr ₂ /CuO
			CuI	FeI ₂ /CuO
5		<u>Cu-Halogenide/CuO</u>		
		CuCl ₂ /CuO		
		CuBr/CuO		
		CuI/CuO		

Tab. 9: Ordnung der eingesetzten Chemikalien, entsprechend ihrem Einfluß auf das mechanische Verhalten der Rohrzugproben, in Verhaltensgruppen

Im folgenden soll die Chemikalienbeeinflussung mit Hilfe der hier eingeteilten Verhaltensgruppen dargestellt werden (Abb. 66). Dazu wird die Darstellung nach Monkman und Grant verwendet. Sie gibt die Korrelation zwischen Standzeit und sekundärer Kriechgeschwindigkeit wieder. Die Leerprobenergebnisse werden in diesem doppellogarithmischen Diagramm von einer Geraden repräsentiert. Die Meßpunkte der Verhaltensgruppen 1 und 2 zeigen keine signifikante Abweichung von der Leerprobengeraden. Mit zunehmender Kriechgeschwindigkeit weichen die Meßpunkte der Verhaltensgruppe 3 bzw. 4 in verstärktem Maße von der Geraden ab. Eine sehr starke Abweichung ist bei den Meßpunkten aus Verhaltensgruppe 5 festzustellen.

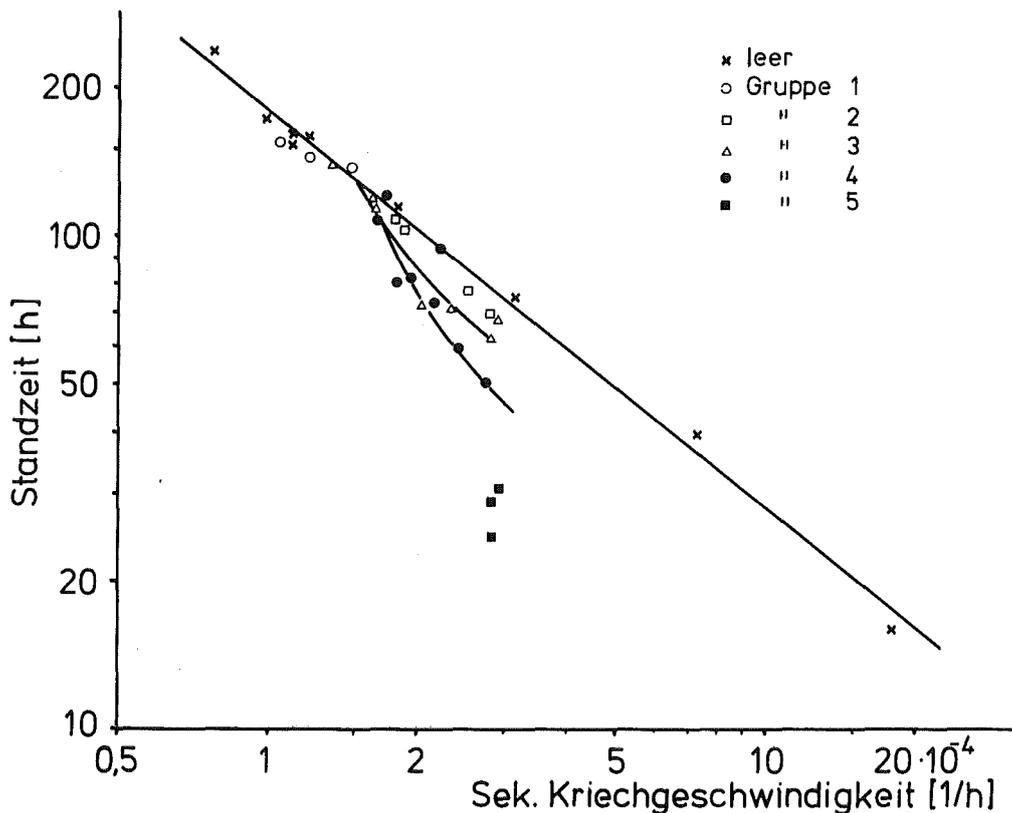


Abb. 66: Standzeit als Funktion der sekundären Kriechgeschwindigkeit von leeren und mit den, in Verhaltensgruppen eingeteilten Chemikalien, gefüllten Rohrzugproben (700 °C).

8.3.4 Metallographische Nachuntersuchungen

Es soll nun festgestellt werden, welche Gemeinsamkeiten Lichtmikroskop- bzw. REM-Aufnahmen als auch halbquantitative chemische Analysen (s. auch Kapitel 7) bei den Rohrzugproben erkennen lassen, die Chemikalien mit gleicher Verhaltensgruppenzugehörigkeit ausgesetzt waren.

Gruppe 1: (Ohne Einfluß auf Standzeit und Bruchdehnung)

Als Bezug soll die Leerprobe dienen. Die Innenoberfläche (Abb. 67) ist leicht gewellt aber rißfrei und hat eine duktile Bruchfläche. Die Konzentration der Hüllmaterialkomponenten ist auch an der Oberfläche unbeeinflusst. Zum Vergleich dazu zeigt die mit CrCl_3 gefüllte Rohrprobe (Abb. 68) eine ebenfalls rißfreie Innenoberfläche, die aber mit Cr angereicherten Partikeln besetzt ist (wahrscheinlich eingefülltes Reagenz). Ansonsten bleibt die Hüllmaterialkonzentration unverändert (Abb. 68b).

Gruppe 2: (Die Standzeit wird erniedrigt, die Bruchdehnung bleibt unbeeinflusst)

Bei allen dieser Gruppe zu zuordnenden Proben ist die korrodierte Innenoberfläche gleichmäßig aufgerissen (Abb. 69 und 70). Die Anrisstiefe ist mit einer Cr-verarmten Zone korrelierbar (Abb. 70).

Gruppe 3: (Reduktion von Standzeit und Bruchdehnung)

Die Oberfläche der Proben ist korrodiert und bis zur Bruchnähe gleichmäßig aufgerissen. Typisch für diese Gruppe ist die Rißaufweitung direkt unterhalb der Bruchstelle (s. Abb. 71a, 72a, 73a). Bei einigen Proben lassen sich auf der Innenoberfläche liegende Fe-angereicherte Kristalle erkennen (Abb. 73). Das korrosive Erscheinungsbild bei Betrachtung von Querschliffen ist teilweise unterschiedlich. Während die Halogene, wenn überhaupt, nur in der Deckschicht nachzuweisen sind, zeigt sich bei den Chalkogenen (z.B. Schwefel, Abb. 72c) ein tieferes Eindringen. Prinzipiell ist aber eine an Cr an-



a)

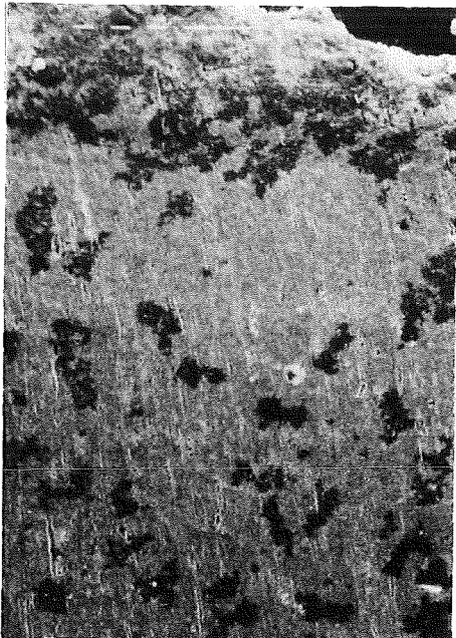


b)

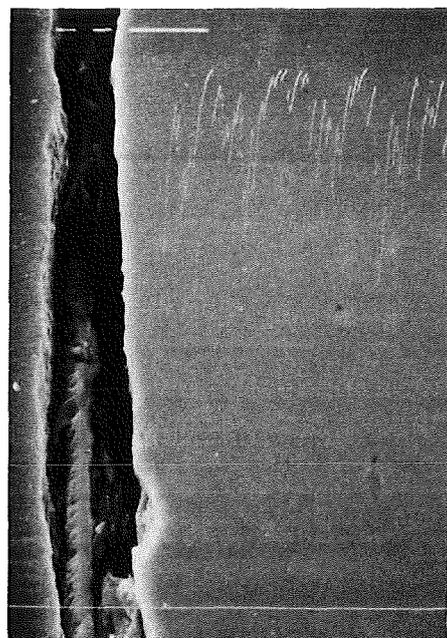
Abb. 67: REM-Aufnahme einer leeren Rohrzugprobe (700 °C, 242 MN/m²)

a) Innenoberfläche in Bruchnähe (V = 200)

b) Innenoberfläche mit duktiler Bruchfläche (V = 500)



a)

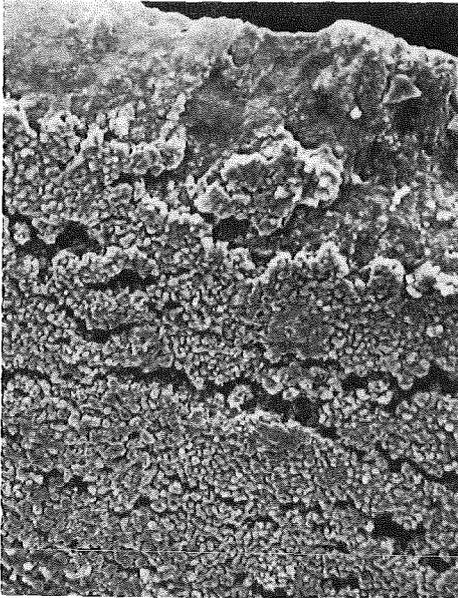


b)

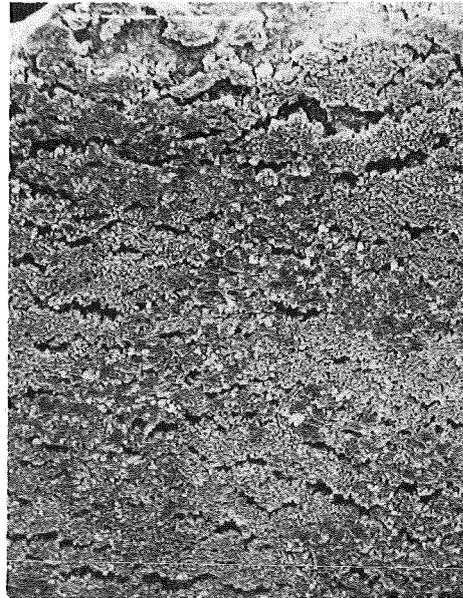
Abb. 68: REM-Aufnahme einer mit CrCl₃ gefüllten Rohrzugprobe (700 °C, 242 MN/m²)

a) Innenoberfläche mit Bruchrand (V = 100)

b) Cr-Konzentrationsprofil (V = 1000)



a)

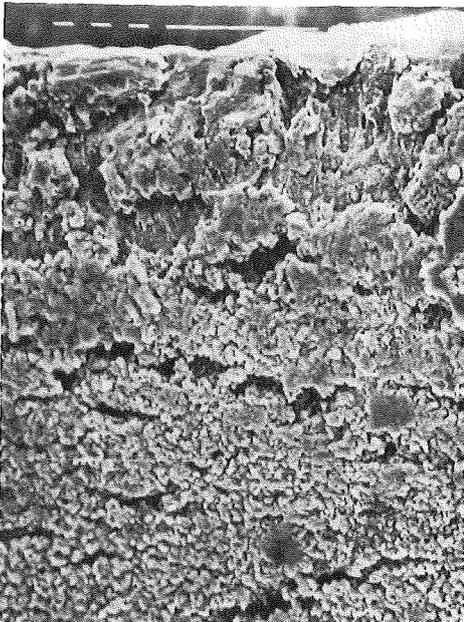


b)

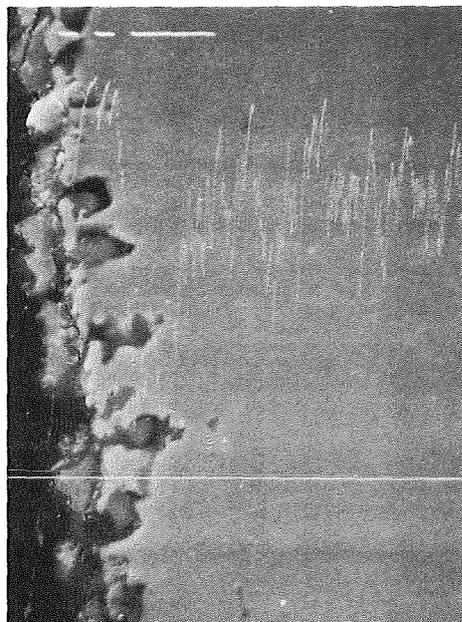
Abb. 69: REM-Aufnahme einer mit Te gefüllten Rohrzugprobe (700 °C, 242 MN/m²)

a) Innenoberfläche mit Bruchfläche (V = 200)

b) Innenoberfläche mit Bruchrand (V = 100)



a)



b)

Abb. 70: REM-Aufnahme einer mit FeF₃ gefüllten Rohrzugprobe

a) Innenoberfläche mit Bruchrand (V = 200)

b) Cr-Konzentrationsprofil (V = 1000)

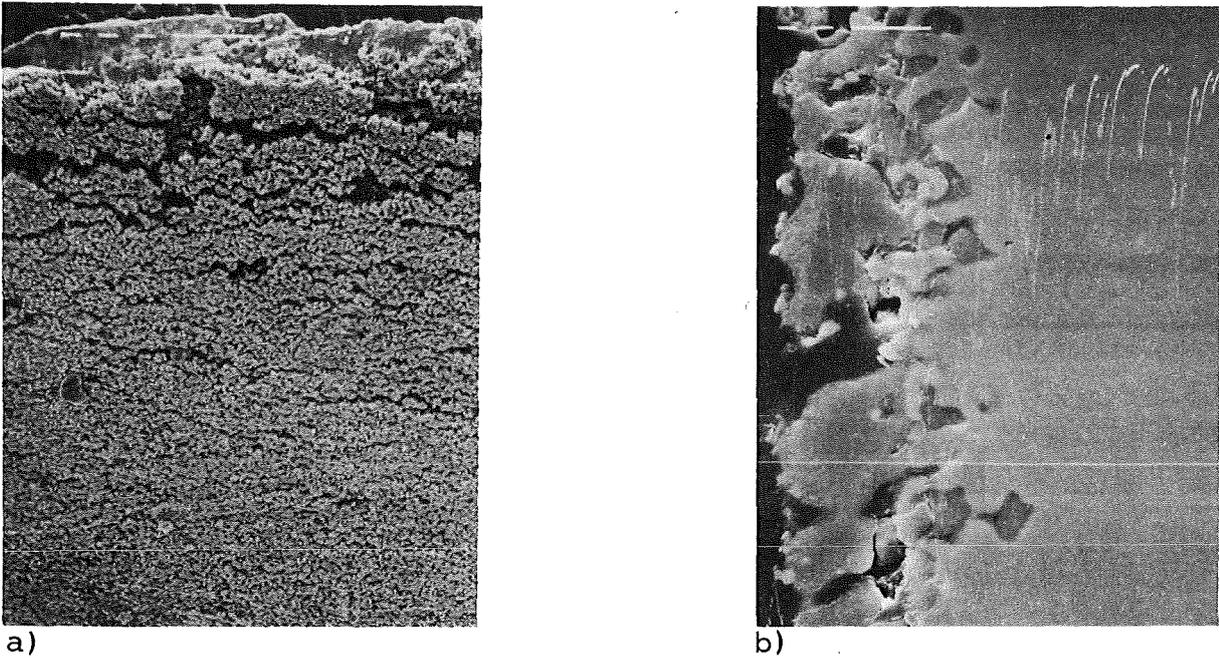


Abb. 71: REM-Aufnahme einer mit NiF_2 gefüllten Rohrzugprobe (700 °C , 242 MN/m^2)
a) Innenoberfläche mit Bruchrand ($V = 100$)
b) Cr-Konzentrationsprofil ($V = 1000$)

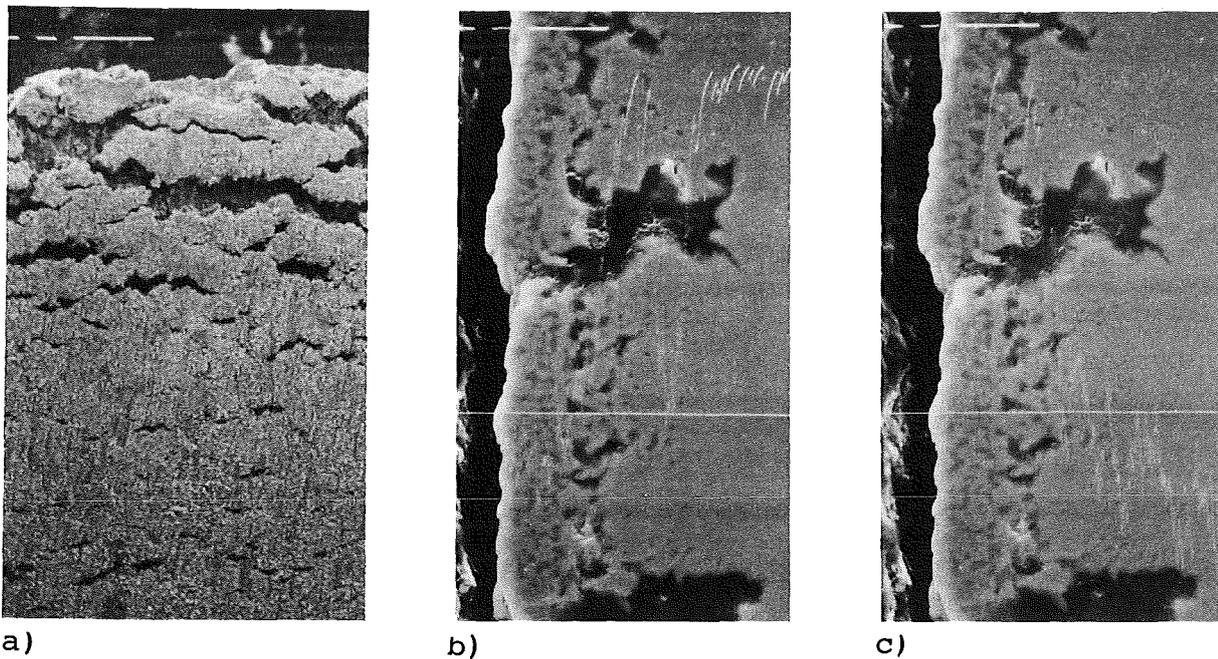


Abb. 72: REM-Aufnahme einer mit S gefüllten Rohrzugprobe (700 °C , 242 MN/m^2)
a) Innenoberfläche mit Bruchrand ($V = 100$)
b) Cr-Konzentrationsprofil ($V = 1000$)
c) S-Konzentrationsprofil ($V = 1000$)

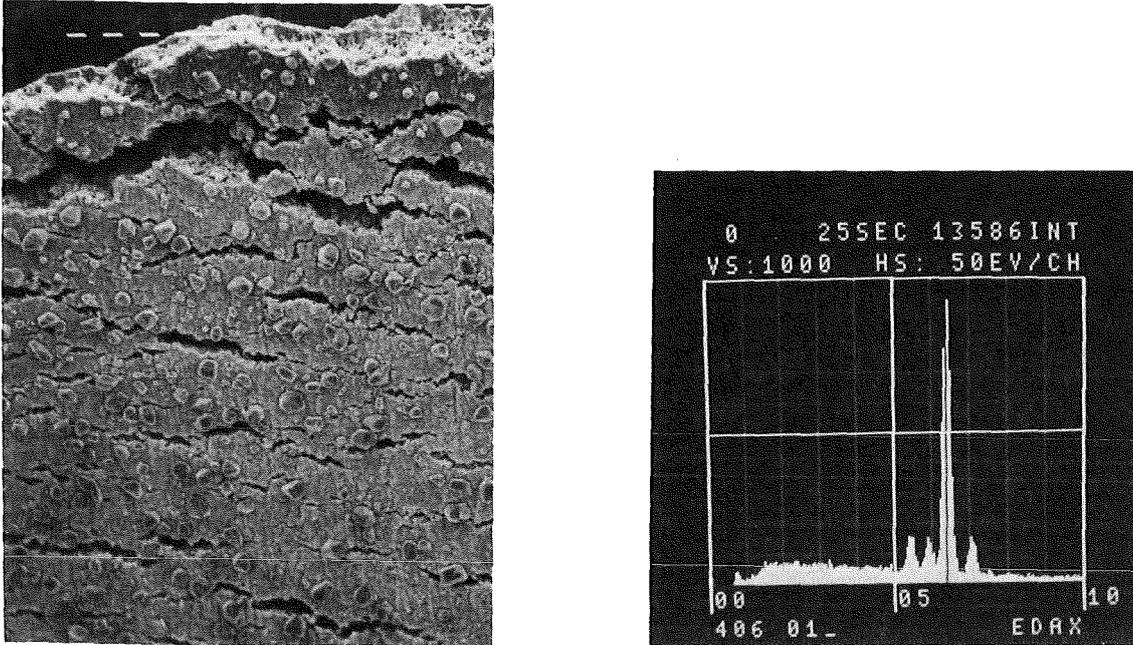
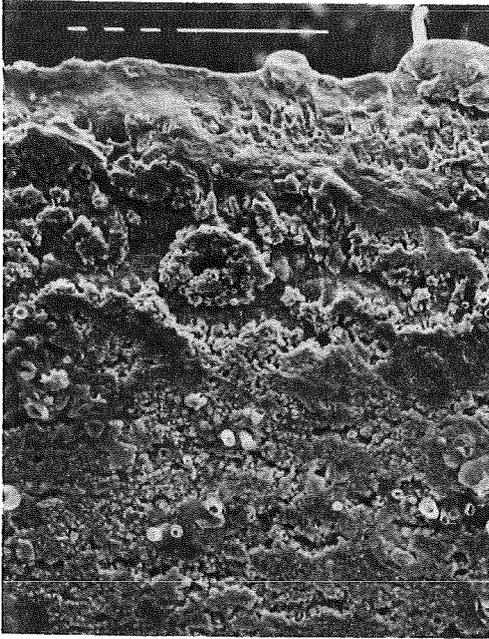


Abb. 73: REM-Aufnahme einer mit CuF_2/CuO gefüllten Rohrzugprobe ($700\text{ }^\circ\text{C}$, 242 MN/m^2)
a) Innenoberfläche mit Bruchrand ($V = 100$)
b) Mikroanalyse eines Kristalls auf der Innenoberfläche (mit Fe-Peak)

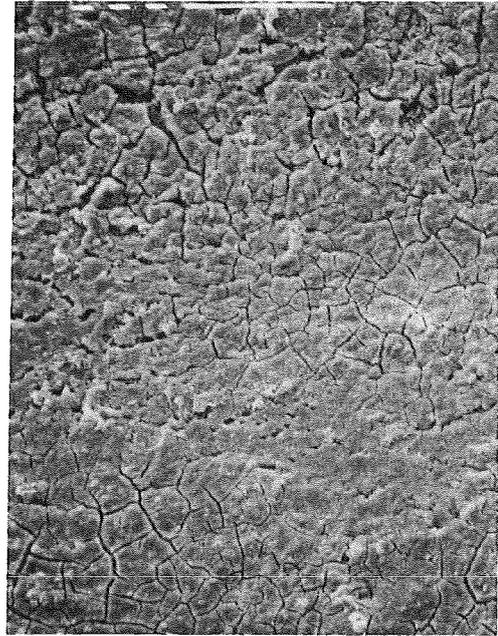
gereicherte Korrosionsschicht von einer Cr-verarmten Zone unterlagert. Diese Cr-verarmte Zone (Abb.71b,72b) und teilweise die an chemischem Reagenz angereicherte Zone ist mit der Tiefe der vorhandenen Anrisse korrelierbar.

Gruppe 4: (Reduktion von Standzeit und ϵ_n)

Vom Aussehen der korrodierten Probeninnenoberfläche lassen sich die Chemikalien in dieser Gruppe zusätzlich unterteilen. Einmal sind es die Ni- bzw. Cu-Halogenide, durch welche in gewisser Entfernung von der Bruchstelle eine poröse, porige, wabenförmige Oberfläche entsteht (Abb. 74). Unterhalb dieser porigen rauhen Oberfläche findet interkristalline Korrosion statt. Dieser interkristalline Korrosionsbereich ist an Cr verarmt (Abb. 75). In Bruchnähe werden diese Bereiche gedehnt und wenige korrodierte Korngrenzen öffnen sich zu Rissen (Abb. 74b, 75c).

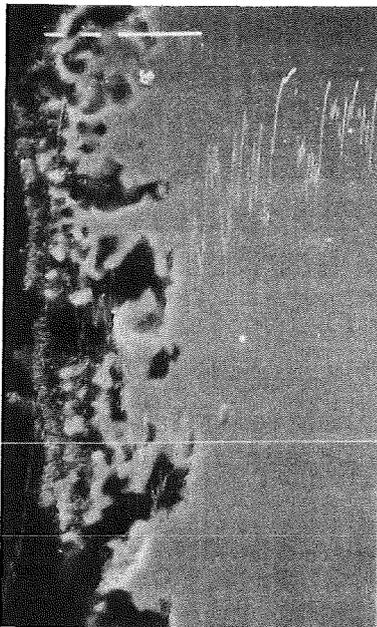


a)

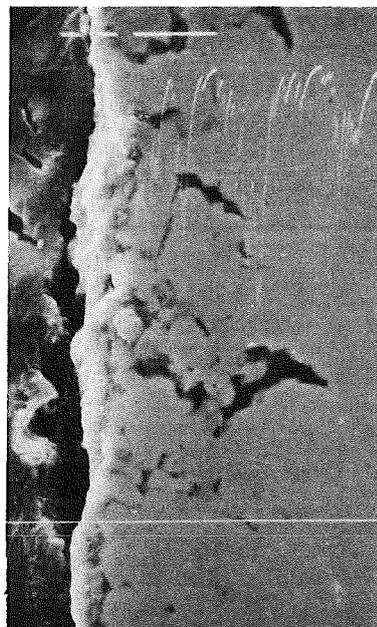


b)

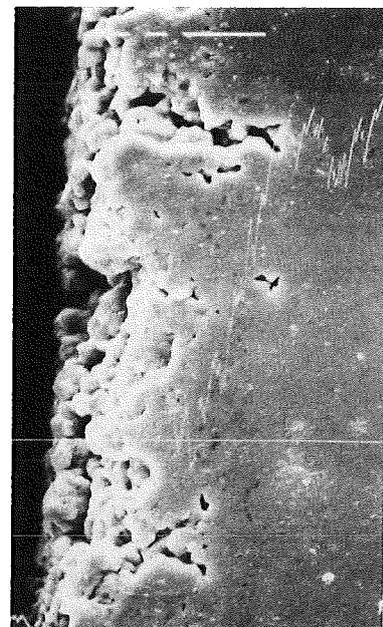
Abb. 74: REM-Aufnahmen einer mit NiBr_2 gefüllten Rohrzugprobe ($700\text{ }^\circ\text{C}$, 242 MN/m^2)
a) Innenoberfläche mit Bruchrand ($V = 200$)
b) Innenoberfläche ca. 5 mm unterhalb des Bruchrands ($V = 200$)



a)



b)



c)

Abb. 75: Cr-Konzentrationsprofile über die Korrosionszone von Rohrzugproben ($700\text{ }^\circ\text{C}$, 242 MN/m^2) ($V = 1000$)
a) Gefüllt mit NiBr_2
b) Gefüllt mit CuBr
c) Gefüllt mit CuI

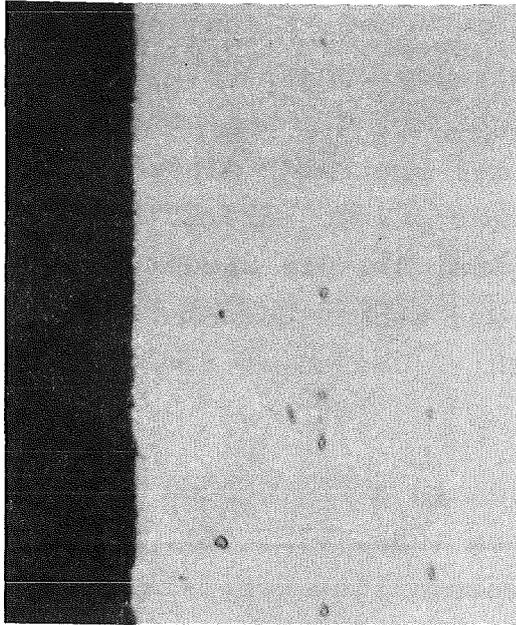
Zum anderen sind es die eingesetzten CuO-Chemikalienmischungen, die eine Deckschicht bilden. Die Chalkogen/CuO-Mischungen bewirken eine gleichmäßige Korrosionsschicht, die bei hoher Spannung lokal verstärkt aufbricht, mit der Folge einer erhöhten Flächenkorrosion unterhalb derer starke interkristalline Korrosion zum Vorschein kommt (Abb. 76a, b). Die wiederum bewirkt eine Cr-Verarmung (Abb. 76d). Nur wenige dieser bevorzugt korrodierten Stellen öffnen sich teilweise in Bruchnähe zu Anrissen (Abb. 76c).

Die Fe-Halogenid/CuO-Mischungen führen zu aufreißenden spröden Deckschichten, die teilweise abblättern (Abb. 77b, 78). Unter diesen Deckschichten ist auch interkristalline Korrosion erkennbar. Im Bereich der interkristallinen Korrosion (die teilweise spannungsgerichtet verläuft) ist wieder Cr-Verarmung festzustellen (Abb. 77b). Der Bruchverlauf ist durch einen interkristallinen Anriß geprägt, der schließlich in einen duktilen Gewaltbruch übergeht. Kurz unterhalb der Bruchstelle sind nur wenige Anrisse erkennbar (Abb. 77a).

Die interkristalline Korrosion und die Anrißbildung knapp unterhalb der Bruchfläche können als charakteristische Merkmale dieser Gruppe betrachtet werden.

Gruppe 5: (Reduktion von Standzeit und ϵ_t)

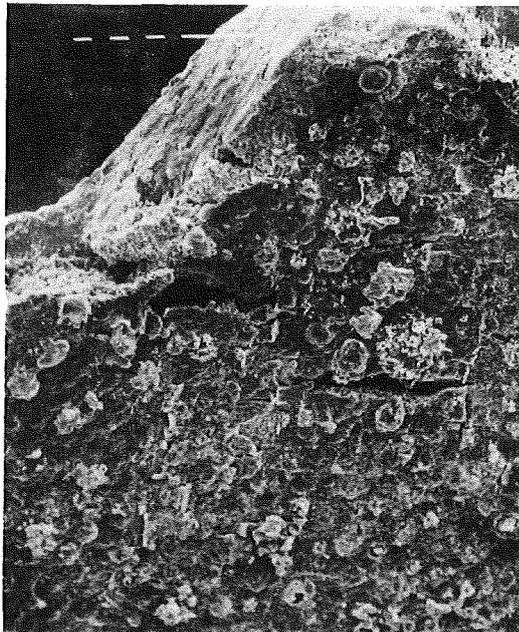
Charakteristisch für diese Proben ist die interkristallin korrodierte und auch kurz vor der Bruchfläche rißfreie Innenoberfläche (Abb. 79, 80). Unterhalb einer spröden, teilweise abblätternen Deckschicht zeigt sich starke interkristalline Korrosion (Abb. 79). Es zeigen sich auch hier wieder Cr-verarmte Bereiche. Die korrodierten Korngrenzen öffnen sich nur zur Initiierung des Bruches, ansonsten sind keine weiteren Anrisse zu erkennen (Abb. 79a). Die Bruchfläche hat ein poröses und sprödes Aussehen (Abb. 80a). Die Korrosionsschichten sind teilweise mit Fe angereichert.



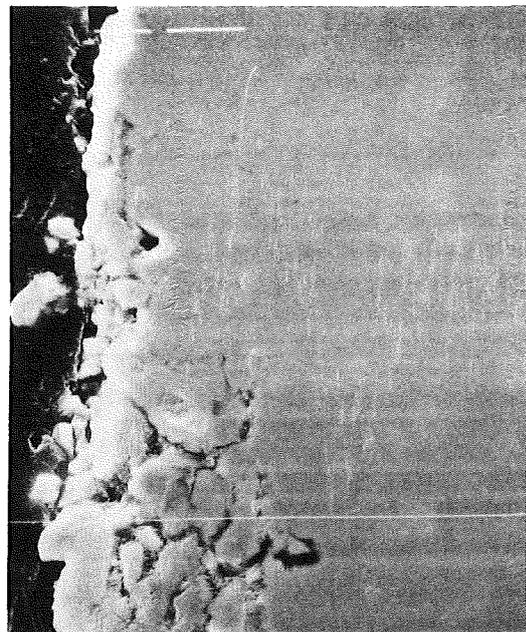
a)



b)

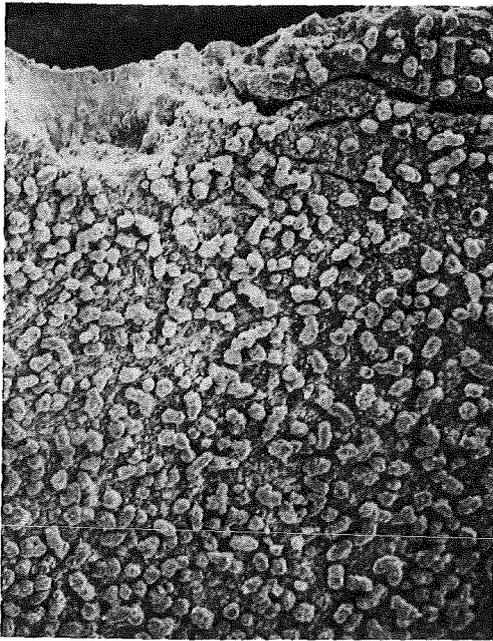


c)

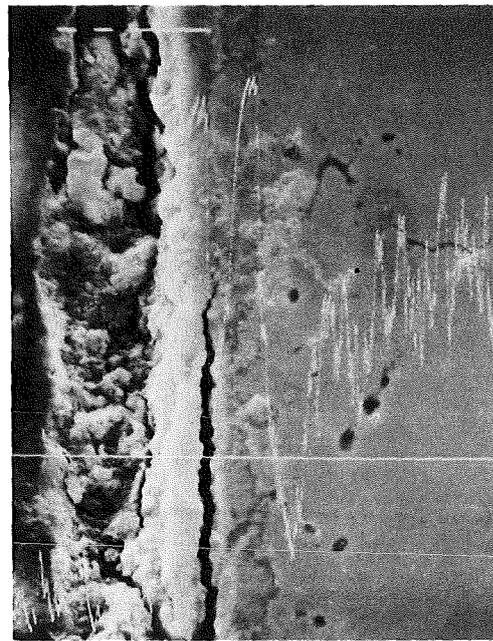


d)

Abb. 76: Mit Te/CuO gefüllte Rohrzugprobe (700 °C, 242 MN/m²)
a) Längsschliff von der dicken Rohrwand (niedrige Spannung (V = 500)
b) Längsschliff von der dünnen Rohrwand (hohe Spannung) (V = 500)
c) REM-Aufnahme der Rohrinnenoberfläche mit Bruchfläche (V = 100)
d) Cr-Konzentrationsprofil eines Längsschliffes (V = 1000)



a)



b)

Abb.77: REM-Aufnahme einer mit FeCl_2/CuO gefüllten Rohrzugprobe ($700\text{ }^\circ\text{C}$, 242 MN/m^2)
a) Innenoberfläche mit Bruchrand ($V = 100$)
b) Cr-Konzentrationsprofil ($V = 1000$)

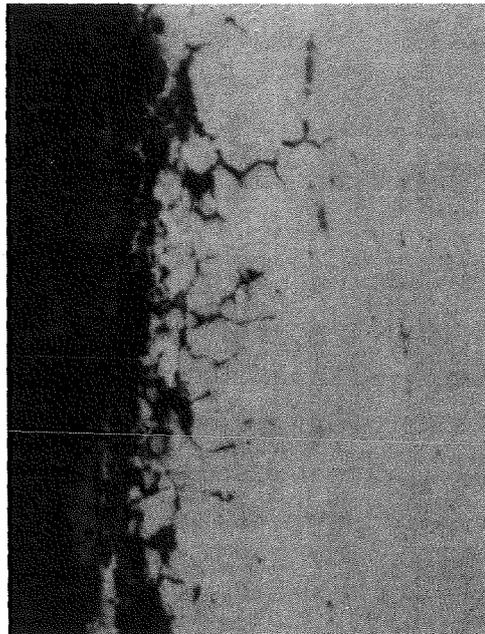
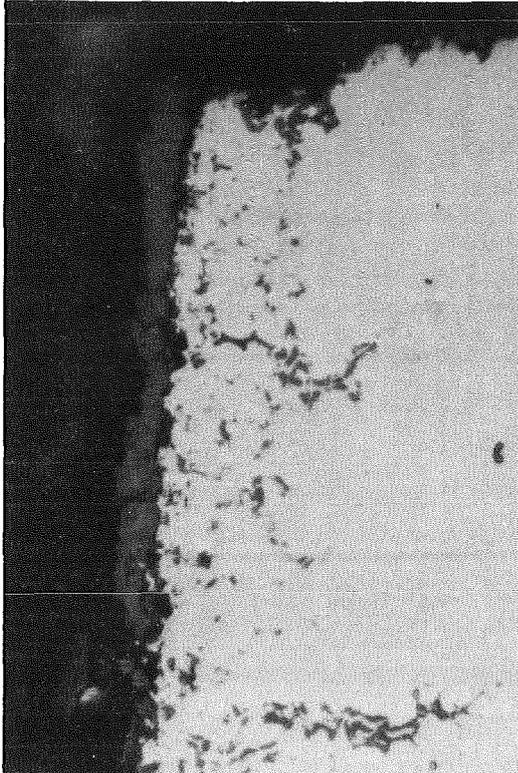
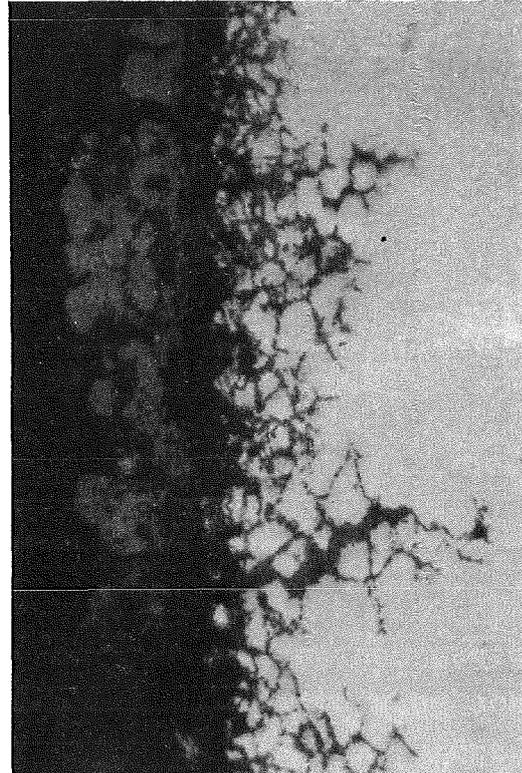


Abb. 78: Längsschliff einer mit FeI_2/CuO gefüllten Rohrzugprobe ($700\text{ }^\circ\text{C}$, 242 MN/m^2)

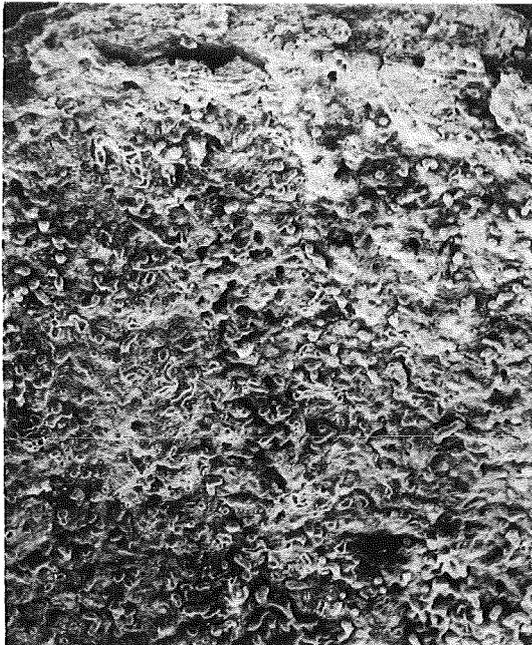


a)

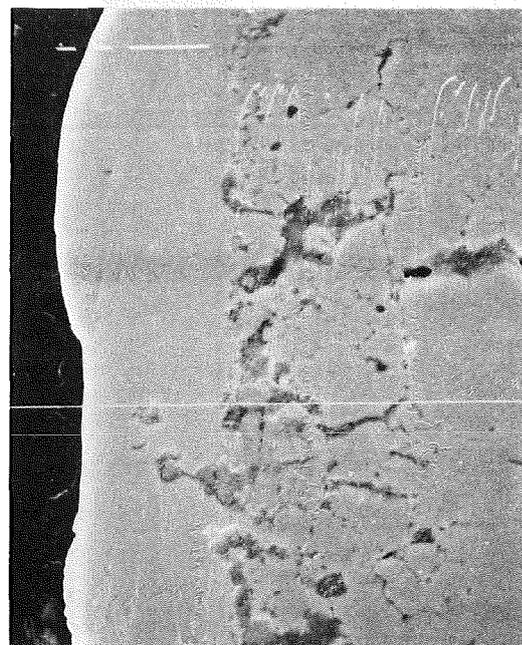


b)

Abb. 79: Schliffaufnahmen von Rohrzugproben kurz vor der Bruchstelle ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 242 MN/m^2) ($V = 500$)
a) Gefüllt mit CuBr/CuO
b) Gefüllt mit CuI/CuO



a)



b)

Abb. 80: REM-Aufnahmen einer mit CuCl_2/CuO gefüllten Rohrzugprobe ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 242 MN/m^2)
a) Innenoberfläche mit Bruchrand ($V = 30$)
b) Cr-Konzentrationsprofil ($V = 1000$)

9. Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Glüh- und der Kriechversuche sollen hier einer kritischen Betrachtung unterzogen werden. Weiterhin soll überprüft werden, inwieweit eine Deutung des medium-spezifischen Verhaltens der Werkstoffe aufgrund der durchgeführten metallographischen und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen möglich ist.

9.1 Zugkriechversuche

9.1.1 Rohrproben

Bei der Simulation des Hüllmaterialverhaltens wird der Dehnungsverlauf über der Zeit aufgezeichnet. Obwohl die chemische und mechanische Belastung im Reaktorbetrieb weitaus komplexer ist, vermitteln die Simulationsversuche grundlegende Erkenntnisse. Die Chemikalien, die das mechanische Verhalten der Proben beeinflussen, lassen sich entsprechend ihres Potentials, ihrer Gruppenzugehörigkeit im chemischen Periodensystem, ihrer Elektronegativität und entsprechend ihrem Verhalten in Kombination mit Sauerstoff ordnen.

9.1.1.1 Einflußmöglichkeit der Chemikalien auf das Kriechen

Weiterhin können die Chemikalien an Hand der Beeinflussung der Kriechkurvendaten zugeordnet werden. Diese Kriechkurvendaten bieten in Kombination mit REM-Aufnahmen und Schliffbildern eine Möglichkeit auf Mechanismen bei der chem.-mech. Beeinflussung der Materialien zu schließen. Bei der Auswertung der Ergebnisse dieser Versuchsgruppe, bei der eine kontinuierliche Dehnungsmessung erfolgte, wurde mit dem eigens dafür entwickelten Verfahren der Tertiärbereich der Kriechkurve in zwei Bereiche unterteilt (wobei der Gewaltbruchbereich vernachlässigbar ist) (s. Kapitel 2.1.1). Für die Bereichsgrenzen wurden die jeweils zugehörigen Dehnungen bestimmt:

- a) Dehnung bei tertiärem Kriechbeginn
- b) Dehnung bei Formänderung der tertiären Kriechkurve
- c) Bruchdehnung

Diese kritischen Dehnungen sind bei Leerproben als annähernd spannungsunabhängige Konstanten anzusehen. Durch Chemikalienzugabe werden sie aber teilweise vermindert.

Zur phänomenologischen Bedeutung dieser kritischen Dehnungswerte soll folgendes angemerkt werden:

1.) Der tertiäre Kriechbeginn ist geprägt durch beginnendes Porenwachstum, was zu einer Verminderung des tragenden Querschnittes führt. Dieses Porenwachstum ist bedingt durch einen Aufstau von Versetzungen. Vorzeitiges Porenwachstum, schon bei einer geringeren Dehnung ϵ_t , kann durch Einwirkung chemischer Reagenzien hervorgerufen werden.

- Durch innere Korrosion entstandene inkohärente Einschlüsse können zu einem verstärkten Aufstau von Versetzungen und infolgedessen zu frühzeitigem Porenwachstum führen.
- Poren können aber auch durch Diffusion von Kationen zur Korrosionsschicht entstehen.
- Im folgenden soll eine weitere Vorstellung zur Erniedrigung dieser kritischen Dehnung ϵ_t , im besonderen der Bruchbeginn schon bei niedrigerer Dehnung durch Einwirkung chemischer Reagenzien, diskutiert werden. Durch die chem.-mech. Wechselwirkung kommt es parallel zum normalen sekundären Kriechen zur Bildung einer Korrosionsschicht, unter der das Material an Cr verarmt. Zwischen Metall und Korrosionsschicht herrscht ein niedrigeres Angriffspotential als an der Oberfläche. Wegen dieses geringeren Angriffspotentials, der anliegenden Vorspannung (dadurch wird das Gitter gedehnt) und der höheren Diffusionsgeschwindigkeit des Cr (als reaktivster Legierungskomponente im Cr-Ni-Stahl) in den Korngrenzen werden diese nun bevorzugt angegriffen. Dadurch werden die Korngrenzen und die Kornrandschichten geschwächt. Als Folge kann sich an

der Spitze einer vor einem Hindernis (z.B. einer Korngrenze) aufgestauten Versetzungsgruppe ein Anriß bilden. Daraus entstehen interkristallin verlaufende spröde Brüche, die man besonders in Werkstoffen beobachtet, in denen die Korngrenzen durch Ausscheidungen bzw. Verunreinigungen stark verspröden. Durch diesen Mechanismus können Risse entstehen, die ab einer bestimmten Größe weiterwachsen können. Der Riß wächst bevor sich Poren im Material bilden.

Für den Verlauf der Kriechkurve hat dies folgende Bedeutung: Das Abknicken von der sekundären Kriechkurve bedeutet nicht den Beginn des tertiären Kriechens, sondern Rißwachstum. Der Rißbeginn findet also schon bei einer sehr geringen Verformung des Materials statt und das Rißwachstum wird von dem kontinuierlichen Dehnen des Materials begleitet und zusätzlich beeinflußt. Nachdem der Riß bis zu einer kritischen Größe gewachsen ist, vollzieht sich meistens der duktile Restbruch. Rißwachstum und duktiler Restbruch laufen im Vergleich zur Standzeit relativ schnell ab.

2.) Die Dehnung bei Formänderung der tertiären Kriechkurve ϵ_n markiert den Beginn des Zusammenwachsens der gebildeten Poren zu inneren Rissen. Dies führt zu einer zusätzlichen Verringerung des tragenden Querschnittes. Diese Querschnittsverringerung erfolgt ohne Zunahme der inneren Oberflächenenergie und entwickelt sich daher schneller als diejenige durch Porenbildung. Die Rißbildung am Anfang des tertiären Kriechbereiches unter Einwirkung von chemischen Reagenzien läßt sich wie folgt diskutieren:

- Die Vorstellungen der Rißbildung im sekundären Kriechbereich können prinzipiell übernommen werden, mit dem Unterschied, daß die Rißbildung erst bei einer größeren makroskopischen Dehnung (oder Standzeit) stattfindet. Diese Dehnung liegt im tertiären Kriechbereich.

- Es besteht eine Wechselwirkung zwischen der beginnenden Porenbildung und der interkristallinen Korrosion der Art, daß die Porenbildung bevorzugt an korrodierten Korngrenzen abläuft. Wodurch diese Bereiche durch die steigende Dehnung verstärkt mit Poren durchsetzt werden, die ihrerseits die Festigkeit dieser Bereiche mindern und gleichzeitig als Kerben für einen entstehenden Riß wirken können. Die steigende Dehnung bewirkt, daß ein Riß schnell durch diese versprödeten Bereiche hindurchlaufen kann.

3.) Die Bruchdehnung kann im Bereich zwischen dem inneren Rißbeginn und dem abschließenden Gewaltbruch reduziert werden:

- Gebildete äußere Risse können mit inneren Rissen zusammenwachsen und somit eine selektive Rißfortpflanzung bewirken.
- Durch die hohe Verformungsgeschwindigkeit findet ein ständiges Aufreißen einer sich bildenden spröden Korrosionsschicht statt, so daß Risse sich selektiv fortpflanzen können.
- Unterstützt werden kann dieser Vorgang durch die Keilwirkung von in Rissen sich bildenden Korrosionsprodukten.

9.1.1.2 Halogenideinfluß (Potentialeinfluß)

Bei den Rohrzugversuchen besteht eine systematische Abhängigkeit der Standzeit vom chemischen Potential der eingesetzten Halogenide. Das Potential der Cu-Halogenide (CuCl, CuBr, CuI) ist durch die Absenkung der kinetischen Barriere wegen des hohen Dampfdruckes (s. Tab. 6, S. 68) besonders wirksam. Diese Sonderstellung der Cu-Halogenide zeigt sich am Abknicken der Kurven in Abb. 49, 50; S. 100 .

Die sekundäre Kriechgeschwindigkeit wird allgemein mit zunehmendem chemischen Potential durch den sich verstärkenden Angriff und die daraus resultierende Querschnittsverringering erhöht. Diese beeinflußt ebenfalls den Formfaktor p der tertiären Kriechkurve, wobei auch eine Erhöhung der Porenbildungsgeschwindigkeit nicht auszuschließen ist (Abb. 50, 51, S.101).

Auch bei den Dehnungswerten ϵ_B (Bruchdehnung) und ϵ_n (Dehnung bei Formänderung der tertiären Kriechkurve) besteht mit Ausnahme der Fluoride eine Potentialabhängigkeit der restlichen Halogenide, wobei mit zunehmendem Potential unterschiedliche Mechanismen zur Reduktion der Bruchdehnung führen (Abb.52,53, S. 102). Die Potentialunabhängigkeit bei den Fluoriden ist auf den sehr starken Angriff auf die Legierungsmatrix im allgemeinen zurückzuführen (Abb. 81), während bei den übrigen Halogeniden ein selektiver Korngrenzenangriff unter der Reaktionsproduktschicht zu einem begünstigten Übergang der Porenbildung in Korngrenzenrisse zu führen scheint. Durch diese Sonderstellung der Fluoride wird die selektive Wirkung der Chloride, vor allem des CuCl_2 , besonders hervorgehoben.

Die weitgehende Potentialunabhängigkeit der Dehnung bei tertiärem Kriechbeginn ϵ_t (Abb. 54, S. 103) ist auf den ziemlich gleichmäßigen Flächenkorrosionsangriff im sekundären Kriechbereich zurückzuführen, bei dem keine vorzeitige lokale Querschnittsverminderung eintritt.

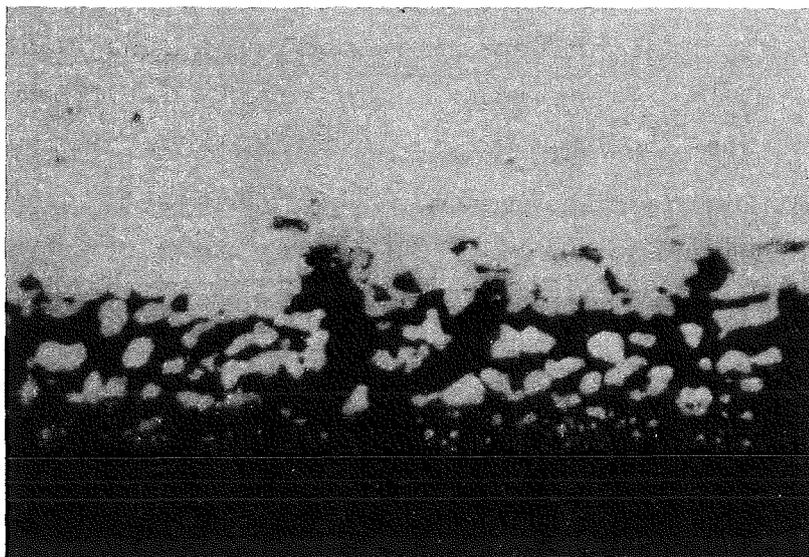


Abb. 81: Korrosionszone einer mit CuF_2 gefüllten Rohrzugprobe ($700\text{ }^\circ\text{C}$, 242 MN/m^2) ($V = 500$)

9.1.1.3 Einfluß von Sauerstoff (CuO) auf die Halogenidwirksamkeit

Durch CuO -Zugabe zu den Cu-Halogeniden CuCl_2 , CuBr und CuI wird sowohl die Standzeit als auch gleichzeitig die Dehnung bei tertiärem Kriechbeginn ϵ_t reduziert (s. Abb. 55, 59; S.104, 107). Dies hängt mit der interkristallinen Korrosion und der Bildung und dem Wachsen von wenigen Anrissen im sekundären Kriechbereich zusammen, die sehr schnell zum Bruch führen (Abb. 79, S.124). Die Zugabe von CuO zu CuF_2 bewirkt eine etwa gleiche Standzeitreduktion und kaum Bruchdehnungserniedrigung. Diese Sonderstellung im Vergleich zu den restlichen Cu-Halogeniden bzw. Cu-Halogenid/ CuO Mischungen ist auf den schon erwähnten starken Fluor-Angriff auf die Legierungsmatrix im allgemeinen zurückzuführen. Zwar wird auch der interkristalline Korrosionsweg besprochen, aber die Körner werden sofort freigelegt, wodurch sich diese Korrosionsart als Flächenkorrosion darstellt. Es entsteht keine interkristalline Untergrundkorrosion. Man kann also sagen, daß die Fluoride auch bei Zugabe von CuO keine Spannungsrißkorrosion bewirken können, weil die Reaktion zu stark ist, um lokale dehnungsreduzierende Effekte auftreten zu lassen.

Die sekundären Kriechgeschwindigkeiten der mit Cu-Halogeniden/CuO gefüllten Rohrzugproben liegen auf einem einheitlich hohen Niveau (Abb. 56, S.105), während ausgehend von der CuI- bis hin zur CuF_2 -Zugabe in der Reihenfolge der Elektronegativitätserhöhung der Halogene die sekundäre Kriechgeschwindigkeit von einem beträchtlich tieferen Niveau bis auf dieses hohe Niveau zunimmt. Diese Ergebnisse sagen aus, daß bei Halogenid/CuO-Mischungen die Bildung einer schützenden Oxidschicht durch die Halogenide, unabhängig von der Elektronegativität der beteiligten Halogene, behindert wird, was eine verstärkte Sauerstoffkorrosion nach sich zieht. Diese wirkt sich offenbar sowohl metallabtragend als auch rißfördernd aus. Die Cu-Halogenid/CuO-Mischungen außer CuF_2/CuO bilden poröse Korrosionsschichten (Abb. 79, S.124) unterhalb derer das Angriffspotential des Sauerstoffs und die Konzentration des besonders reaktiven Chroms abgesunken sind. Deshalb bilden schließlich die Korngrenzen bevorzugte Reaktionsbereiche aufgrund hoher Diffusionsgeschwindigkeit, was zwangsläufig zu einer starken Lokalisierung des chemischen Angriffes mit verstärkter Neigung zur Rißbildung und -Ausbreitung führt.

Die Zugabe von CuO zu den Fe-Halogeniden FeCl_2 , FeBr_2 , FeI_2 zeigt eine starke Standzeiterniedrigung, eine Erhöhung der sekundären Kriechgeschwindigkeit und eine starke Bruchdehnungsreduktion (Abb. 60, 61, 62 S. 108). Die starke Standzeiterniedrigung wird bewirkt durch die Querschnittsverringerung bedingt durch eine Flächenkorrosion und einen selektiven Rißbildungsprozeß zu Beginn des tertiären Kriechbereiches. Die Anwesenheit von CuO bewirkt die Bildung einer Oxidschicht, die durch das anwesende Halogenid nur durchlässiger gemacht wird und erst durch die schnellere Verformung im tertiären Kriechbereich stärker geschwächt wird, so daß die Korngrenzen unter der Schicht stärker angegriffen werden können. Im Vergleich zu den Cu-Halogenid/CuO beeinflussten Proben liegt eine geringere Flächenkorrosion und infolgedessen eine geringere Cr-Verarmung in der Unterschicht vor. Dies hat auch die Folge, daß der Korngrenzenangriff nicht so stark ausgeprägt ist (Abb. 78, S. 123).

9.1.1.4 Einfluß von Chalkogenen und deren Mischungen mit CuO

Schwefel reduziert die Bruchdehnung durch selektives Rißwachstum erst kurz vor Ende des tertiären Kriechens (Abb. 57, S.106). Auch durch Zugabe von CuO ändert sich nichts daran. Bei S/CuO-Zugabe scheint das ähnliche Reaktionspotential von S und O im besonderen gegenüber Cr maßgebend zu sein, sowie das dadurch ermöglichte Aufeinanderfolgen von Sulfidation und Oxidation, das bei Halogenid/CuO-Mischungen keine Entsprechung hat. Die Erklärung für den geringen Effekt der zusätzlichen CuO-Eingabe könnte darin liegen, daß S und O das Material in gleicher Verteilung angreifen. Die extreme Bruchdehnungserniedrigung bei Se/CuO und Te/CuO gegenüber den reinen Chalkogenen hat dagegen folgende Ursachen: Durch die Gegenwart von CuO wird eine schützende Oxidschicht gebildet, die durch Se und Te weder zerstört noch porös gemacht werden kann (Abb. 76, S.122). Bei der kontinuierlichen Dehnung der Probe reißt die spröde Oxidschicht auf und Se und Te können selektiv im Bereich der Risse angreifen. Vereinzelte tiefe Korngrenzenangriffe führen zum Bruch der Probe mit geringer Dehnung.

9.1.1.5 Spannungseinfluß (Standzeiteinfluß)

Im Gegensatz zu den Leerproben zeigt sich bei Spannungserniedrigung der mit chemischen Reagenzien gefüllten Rohrproben eine Reduktion der Bruchdehnung, was durch die längere Einwirkdauer der Chemikalien erklärt werden kann (s. Abb. 65, S.111). Deshalb kommen die schädigenden Effekte durch die chemischen Reagenzien schon in einem geringen Dehnungsbereich zur Geltung und der Bruch der Probe findet durch selektives Rißwachstum schon bei niedrigeren Dehnungen statt.

9.1.1.6 Verhaltensgruppeneinteilung der Chemikalien entsprechend ihrer Einflußnahme auf das Kriech- bzw. SRK-Verhalten

In Kapitel 9.1.1.1 wurden prinzipiell die möglichen Einflüsse der Chemikalien auf das Kriechen diskutiert. Im folgenden soll die in Kapitel 8.3.3 vorgenommene Gruppeneinteilung der verwendeten Chemikalien an Hand der Kriechkurven, Schliffbilder und REM-Aufnahmen diskutiert werden (s. Tab. 9, S.113).

Gruppe 1:

In der ersten Gruppe befinden sich die Chemikalien, die weder einen Einfluß auf die Standzeit noch auf die Bruchdehnung ausüben. Dieses der Leerprobe vergleichbare Verhalten zeigt sich mit Ausnahme von CrF_2 bei den restlichen Cr-Halogeniden. Weder eine Ribbildungsförderung noch eine Korrosion oder eine Veränderung der Konzentration der Hüllmaterialien findet statt (Abb. 68, S. 116). Dies entspricht der Arbeitshypothese, wonach nur eine Potentialdifferenz der eingesetzten Halogenide zum Cr des Hüllmaterials eine chemische Reaktion ablaufen läßt.

Gruppe 2:

Die Standzeit wird erniedrigt und die Bruchdehnung bleibt unverändert. Eine Standzeiterniedrigung durch Erhöhung der Kriechgeschwindigkeit wird nur möglich, wenn chemische Reaktionen stattfinden, wodurch der tragende Querschnitt der Probe verringert und dadurch die Spannung erhöht wird. Dies wird durch eine gleichmäßig aufgerissene Cr-angereicherte Korrosionsschicht und deren Cr-abgereicherte Unterschicht verdeutlicht (Abb. 70, S. 117). Fast alle Fluoride sind hier einzuordnen. Sie können also keine selektive Ribbildung bewirken. Mit Tellur befindet sich ein Element in dieser Gruppe, welches unter den eingesetzten Chalkogenen und Halogenen die geringste Elektronegativität und infolgedessen die geringste Reaktivität hat, während das Fluor die größte Elektronegativität und infolgedessen die größte Reaktivität hat. Das zeigt, daß die Be-

schränkung auf einen gleichmäßigen Korrosionsangriff ohne Auswirkung auf die Rißausbreitung, sowohl bei sehr hoher als auch bei sehr niedriger Affinität der Reaktionspartner auftreten kann.

Gruppe 3:

Es wird sowohl die Standzeit als auch kurz vor dem Ende des tertiären Kriechens durch selektives Rißwachstum die Bruchdehnung erniedrigt. Die Standzeitreduktion wird größtenteils durch die Erhöhung Kriechgeschwindigkeit bedingt durch (wie in Gruppe 2 schon diskutiert) Korrosion, gleichmäßige Rißbildung, Cr-Verarmung in der Unterschicht und zusätzlich durch Verdampfung von Fe-Verbindungen bewirkt (Abb. 73, S. 119). Die Rißaufweitung in Bruchnähe zeigt, daß an diesen Stellen die vorhandenen Risse bevorzugt gewachsen sind und sich das Material infolgedessen dort bevorzugt gedehnt hat. Bei den mäßigen Halogenpotentialen (außer Fluor), mit denen normalerweise nur die Legierungskomponente Cr reagiert sowie unter der Einwirkung reiner Chalkogene, denen man sinngemäß noch die Mischung S/CuO zuordnen kann, tritt eine Förderung des Rißwachstums nur bei erhöhter Verformungsgeschwindigkeit und selektivem Bruch von durch Korrosion versprödeten Bereichen auf (Sprödfilmbruch).

Gruppe 4:

Hier sind die Chemikalien enthalten, die die Standzeit wie auch durch selektives Rißwachstum schon bei Beginn der tertiären Kriechphase die Bruchdehnung erniedrigen. Die Standzeitreduktion wird durch die Verkürzung der tertiären Kriechphase wie auch durch Erhöhung der Kriechgeschwindigkeit bewirkt.

Die von den Ni- bzw. Cu-Halogeniden beeinflussten Proben tragen kaum Deckschichten. Möglicherweise blättern diese schnell ab und/oder verdampfen teilweise als leicht flüchtige Fe-Halogenide. Dieser flächenhafte Angriff wird von einem ausgeprägten Korngrenzenangriff begleitet. Die interkristallin korrodierten Bereiche verarmen teilweise an Cr. Die korrodierten Korngrenzen reißen nur lokal auf und ein selektiver Riß führt schließlich zum Bruch (Abb. 75, S. 120).

In Anwesenheit von Oxid/Chemikalien-Mischungen sind Deckschichtbildungen stark ausgeprägt. Bedingt durch die Anwesenheit der Halogenide sind die von Fe-Halogenid/CuO-Mischungen gebildeten Deckschichten wahrscheinlich nur schwach schützend, so daß etwas interkristalline Korrosion, begleitet von Cr-Verarmung, stattfinden kann. Spätestens nach Beginn des tertiären Kriechens bricht diese Deckschicht auch mechanisch auf, so daß an diesen Stellen verstärkt selektive interkristalline Korrosion stattfinden kann.

Die Schutzwirkung der in Anwesenheit von Chalkogen/CuO-Mischungen (Se/CuO, Te/CuO) sich bildenden Deckschichten wird wahrscheinlich nur mechanisch, erst nach Beginn der tertiären Kriechphase durch die Erhöhung der Dehngeschwindigkeit, selektiv aufgehoben. Die aufgebrochenen Stellen werden verstärkt interkristallin korrodiert und führen, wie bei den anderen in dieser Gruppe genannten Chemikalien, zu Anrissen (in Bruchnähe) und schließlich zum Bruch (Abb.76 , S. 122).

Gruppe 5:

Die Chemikalien bewirken sowohl eine Standzeitreduktion als auch eine Erniedrigung der Bruchdehnung durch selektives Rißwachstum noch im sekundären Kriechbereich. Die Reduktion der Standzeit wird hier in erster Linie durch den Wegfall der tertiären Kriechphase und in zweiter Linie durch Erhöhung der sekundären Kriechgeschwindigkeit hervorgerufen.

In dieser Gruppe befinden sich folgende Cu-Halogenid/CuO-Mischungen: CuCl_2/CuO , CuBr/CuO , CuI/CuO . Im Beisein dieser Chemikalien entstehen wahrscheinlich durch die Einlagerung von Halogenen poröse spröde Deckschichten mit starker interkristalliner Korrosion. Durch die teilweise verdampfenden Fe-Halogenide und die geringe Verformungsgeschwindigkeit im sekundären Kriechbereich kann diese poröse Schicht zusätzlich aufbrechen und selektive interkristalline Korrosion bewirken (Abb. 79, S.124). Die dadurch wirkende mechanische Schwächung der Korngrenzen kann durch die Keilwirkung von Korrosionsprodukten noch verstärkt werden. Noch im sekundären Kriechbereich öffnen sich

selektiv korrodierte Korngrenzen, welche dann als Keime für die Rißbildung und Rißausbreitung dienen, und führen zu einem spröden Bruch ohne weitere Anrisse in der Nähe der Bruchstelle.

Die Monkman-Grant-Auftragung in Abhängigkeit von den nach Verhaltensgruppen geordneten Chemikalien zeigt, daß erst bei Bruchdehnungserniedrigung der Proben signifikante Abweichungen von der Leerprobengeraden vorkommen. Die Chemikalien in Verhaltensgruppe 3 reduzieren die tertiäre Kriechzeit nur wenig, während durch die Chemikalien in Verhaltensgruppe 4 die tertiäre Kriechzeit stark erniedrigt wird. Die mit zunehmender sekundärer Kriechgeschwindigkeit sich verringernde tertiäre Kriechzeit ist wahrscheinlich auf die durch die höhere Verformungsgeschwindigkeit und die stärkere Korrosivität bedingte frühere selektive Rißbildung und schnellere Rißausbreitung zurückzuführen. Die Chemikalien in Verhaltensgruppe 5 bewirken eine sehr starke Abweichung von der Geraden. Diese Abweichung ist bedingt durch den Wegfall des tertiären Kriechbereiches (s. Abb. 66, S. 114).

9.1.2 Flachproben

Bei den Zugkriechversuchen an Flachproben sollten die Einflüsse der Chalkogene und der Cu-Halogenide auf das Kriechverhalten vom austenitischen Cr-Ni-Stahl 1.4970 lösungsgeglüht bestimmt werden. Die Beeinflussung durch die Cu-Halogenide läßt sich in Anlehnung an die Monkman-Grant-Beziehung beschreiben (Abb. 39, S.93). Da alle Meßpunkte etwa auf einer Geraden liegen, bewirkt der Mechanismus, der zu einem vorzeitigen Bruch der Proben führt, wahrscheinlich in erster Linie eine Erhöhung der Kriechgeschwindigkeit. Diese Erhöhung der Kriechgeschwindigkeit kann mit einer höheren Rißdichte in Zusammenhang gebracht werden. Abb. 82 zeigt exemplarisch bei den CuF_2 - bzw. CuBr-beeinflußten Proben eine höhere Rißdichte als die Vergleichsprobe. Die Korrosion der Proben bewirkte eine Querschnittsverringerung, wodurch die Spannung und damit die Verformungsgeschwindigkeit erhöht wurde. Es folgte

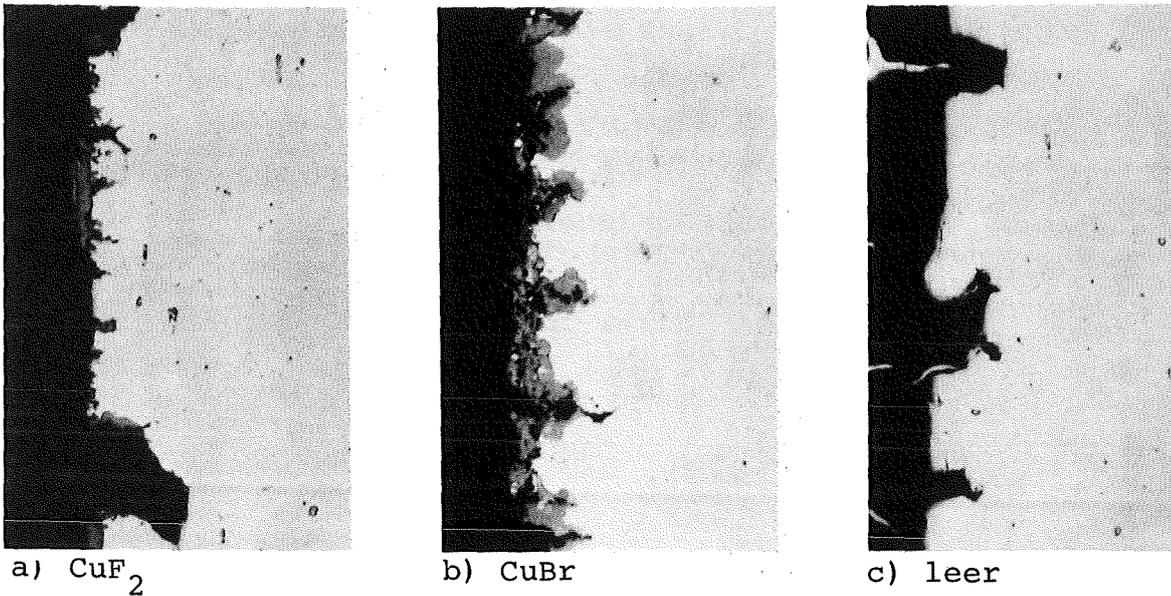
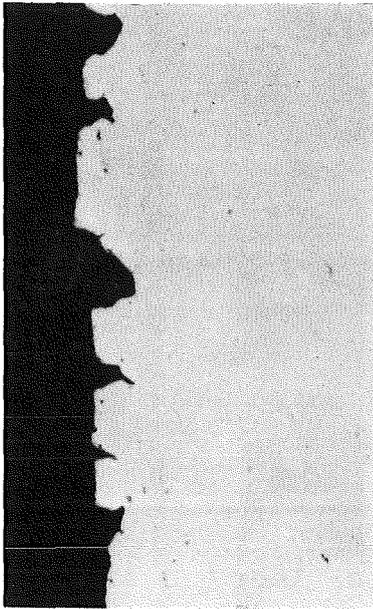


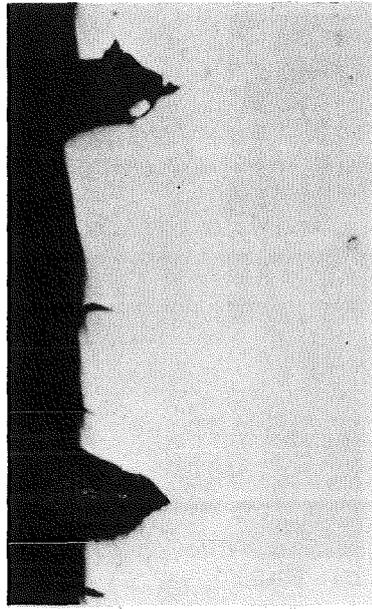
Abb. 82: Rißdichte von Flachproben (700 °C, 210 MN/m²)
(V = 250)

eine Erhöhung der Rißdichte, welche durch das gleichmäßig spröde Aufreißen der Korrosionsschicht oder durch die Entstehung und das Wachstum vieler Rißkeime erklärt werden kann.

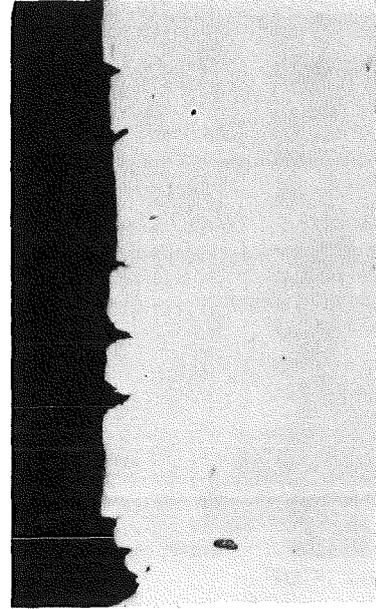
Beim höheren Spannungsniveau wurden Versuche mit den Chalkogenen, CuI und CuCl₂, durchgeführt. Interessant ist auch hier wieder die Auftragung nach Monkman und Grant (Abb. 41, S. 94). Die Ergebnisse für die Leerprobe und die durch CuI, Se und Te beeinflussten Proben lassen sich durch eine Gerade darstellen. Dies besagt, daß der Mechanismus, der zu einer Reduktion der Standzeit führt, eine Erhöhung der sekundären Kriechgeschwindigkeit bewirkt. Für die durch S und CuCl₂ beeinflussten Proben ist eine kürzere Standzeit als durch die sekundäre Kriechgeschwindigkeit zu erwarten war, erkennbar. Es muß also zusätzlich ein anderer Mechanismus mitwirken. Die Lichtmikroskopaufnahmen der Proben, die sich im Kriechgeschwindigkeit-Standzeit-Diagramm durch eine Gerade darstellen lassen, zeigen im Vergleich zu den Leerproben, eine starke



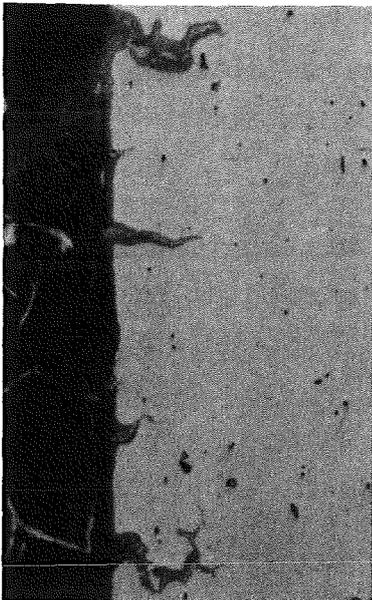
a) Se



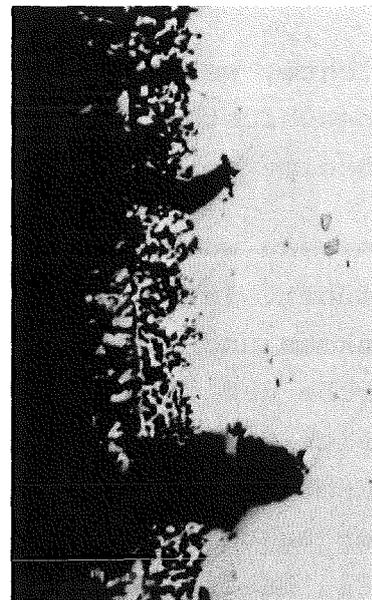
b) Te



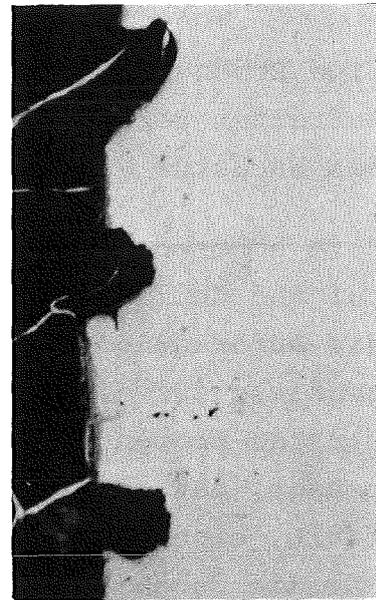
c) CuI



d) S



e) CuCl_2

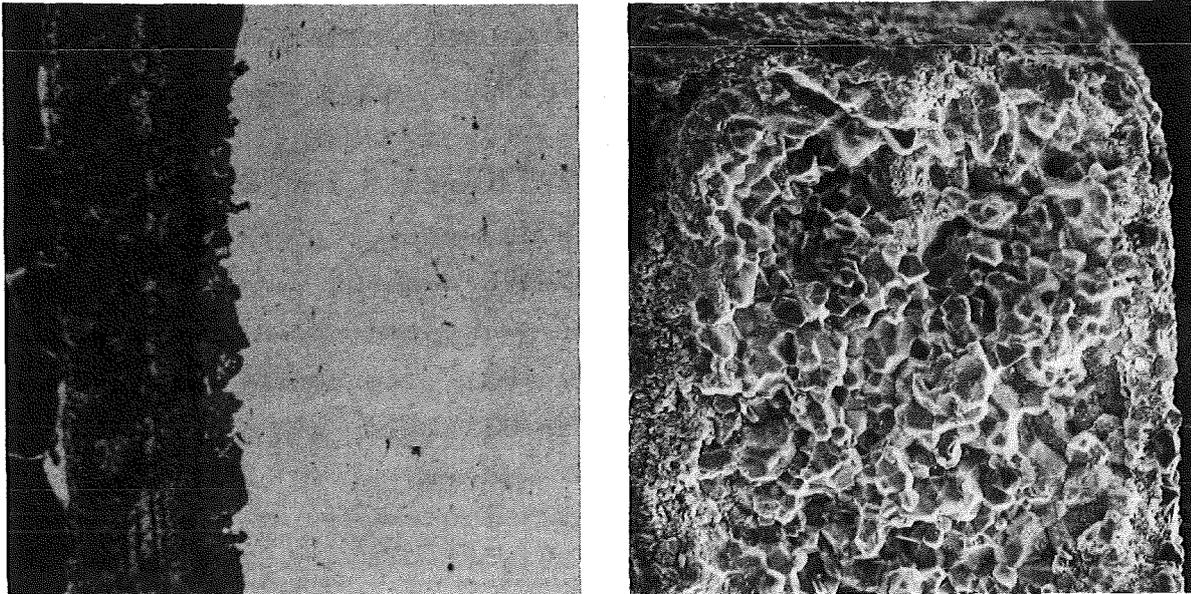


f) leer

Abb. 83: Rißdichte von Flachproben ($700\text{ }^\circ\text{C}$, 250 MN/m^2)
($V = 250$)

Erhöhung der Rißdichte an der Oberfläche, welche durch das gleichmäßig spröde Aufreißen der Korrosionsschicht oder durch die Entstehung und das Wachstum vieler Rißkeime erklärt werden kann (Abb. 83). Diese hohe Rißdichte ist charakteristisch für den Mechanismus, der zu einer Erhöhung der sekundären Kriechgeschwindigkeit führt. Die anderen Proben sind geprägt durch eine geringe Rißdichte mit tiefen Einzelrissen. Bei diesen Proben wirkt sich die starke Korrosion in Kombination mit einer hohen Verformungsgeschwindigkeit in einem selektiven Filmbruch aus, wodurch lokale Rißbildung stattfindet.

Die Spannungsvariation in einer CuCl_2 -Atmosphäre bewirkte ein unterschiedliches Kriechverhalten (Abb. 42). Die niedrige Bruchdehnung bei der höchsten Spannung von 250 MN/m^2 läßt sich an Hand des Schliffbildes (Abb. 83e) durch die ausgeprägte selektive Rißbildung erklären. Auf dem mittleren Spannungsniveau von 210 MN/m^2 wird durch die höhere Rißdichte nur die sekundäre Kriechgeschwindigkeit erhöht, aber die Bruchdehnung bleibt unbeeinflußt. Die Kriechkurve beim niedrigsten Spannungsniveau von 170 MN/m^2 läßt wieder eine starke Reduktion der Bruchdehnung erkennen. Diese Kriechkurve enthält keinen Tertiärbereich. Lichtmikroskopische Aufnahmen zeigen eine rißfreie Korrosionsschicht, einen Korngrenzflächenbelag und einen interkristallinen Gewaltbruch ohne duktile Anteile (Abb. 84a). Die relativ kleine Kriechgeschwindigkeit beeinflußt kaum die Korrosionsschicht. Unterhalb dieser Korrosionsschicht ist das Angriffspotential gering, so daß Reaktionen mit Cr an den Korngrenzen erfolgen können. Diese und die an Cr verarmten Kornrandschichten haben dann eine geringe Festigkeit, so daß sich noch im sekundären Kriechbereich ein ziemlich spröder Korngrenzenbruch ausbildet (Abb. 84b). Das würde bedeuten, daß eine Versprödung unter hohem Cl-Potential sowohl bei kurzer Standzeit durch starkes Aufreißen der Reaktionsproduktschicht und forcierte Rißausbreitung aufgrund der relativ hohen Verformungsgeschwindigkeit, entsprechend dem Filmbruchmechanismus, als auch nach langer Standzeit durch Korngrenzenversprödung unter einer ziemlich geschlossenen Reaktionsproduktschicht auftreten kann.



a)

b)

Abb. 84: Einfluß von CuCl_2 auf das Korrosions- bzw. Bruchverhalten einer 2 Flachprobe (700°C , 170 MN/m^2)
a) Korrosionszone und Korngrenzbelag in Bruchnähe ($V = 200$)
b) Spröde interkristalline Bruchfläche ($V = 150$)

9.2 Rohrberstversuche

Bei dieser Versuchsreihe, die von den Spannungsbedingungen dem Spannungszustand von Brennstabhüllrohren im Reaktor am nächsten kommt, ist die Standzeitveränderung durch die einwirkenden Chemikalien die entscheidende Meßgröße. Bei Erhöhung des Reaktionspotentials der Halogenide wird der korrosive Einfluß größer und führt zu einer fortschreitenden Erniedrigung der Standzeit (Abb. 30, S. 86). Wird diese Potentialvariation noch mit Zugabe von CuO durchgeführt (Abb. 31-34, S. 88), so läßt sich ein teilweise verstärkender Einfluß auf die Standzeit erkennen. Die CuO -Zugabe zeigt vor allen Dingen Wirkung bei den mittleren Halogen-Potentialen der Eisen- und Nickel-Halogenide. Durch die Gegenwart dieser Halogenide wird die normale angriffshemmende Oxidschichtbildung gestört, wodurch der aggressive Sauerstoff uneingeschränkt wirksam bleibt. Der Unterschied zu der reinen Cu-Halogenid-Einwirkung ist gering, weil die Cu-Halogenide allein schon sehr korrosiv sind.

Die sich nur durch Oxid-Zugabe bildenden Oxidschutzschichten reißen wegen der durch Kriechen bedingten geringen Verformungsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur nicht auf (Abb. 35, S. 89), so daß keine Standzeitreduktion stattfindet.

Die Mechanismen bei der Chalkogen- oder Chalkogen/CuO-Einwirkung sind schon bei den Rohrzugversuchen diskutiert worden. Bei der S-Zugabe erfolgt eine Reduktion der Standzeit durch Sulfidierung. Bei S/CuO-Zugabe ist die weitere Reduktion der Standzeit durch eine Verstärkung der Oxidation durch S erklärbar. Untereinander vergleichbar sind die Standzeitreduktionen durch Se und Te. Bei CuO-Zugabe zu Se wird die Standzeit erhöht, was wahrscheinlich auf eine temporär schützende Oxidschichtbildung zurückzuführen ist. Demgegenüber bewirkt die CuO-Zugabe zu Te keine Standzeitänderung, was wahrscheinlich auf eine kurzzeitige Oxidschichtbildung und anschließenden lokalen selektiven Angriff des Chalkogens zurückzuführen ist.

Die Rohrberstversuche bei 700 °C ergaben erst bei den Potentialen der Cu-Halogenide signifikante Standzeiterniedrigungen (Abb. 37, S.91), wobei diese Tendenz durch CuO-Zugabe zusätzlich verstärkt wird. Eine Standzeitreduktion erfolgt hier auch bei alleiniger CuO-Zugabe. Das hängt mit der starken Kriechverformung bei dieser Temperatur zusammen. Dadurch reißt die Oxidschutzschicht periodisch auf und es kann ein verstärkter Oxidationsangriff stattfinden (Sprödfilmbruch).

Allgemein unterscheiden sich die Ergebnisse der bei 500 °C und 700 °C gefahrenen Rohrberstversuche wie folgt:

- Bei der höheren Temperatur ist die Spannungsabhängigkeit der Standzeit viel geringer. Ein querschnittsvermindernder korrosiver Angriff (ob flächenhaft oder selektiv) kann infolgedessen bei 500 °C eine weitaus größere Standzeitreduktion als bei 700 °C bewirken.

- Das Probenmaterial wird bei Erhöhung der Temperatur immer duktiler, so daß Spannungsspitzen, die durch Korrosionsrißbildungs-Effekte entstehen, bei 700 °C viel besser abgebaut werden können.
- Bei alleiniger Oxidzugabe wird durch die geringe Verformungsgeschwindigkeit der Proben bei 500 °C eine Oxid-Schutzschicht aufgebaut, die keinen oder sogar einen positiven Einfluß auf die Standzeit hat, während durch die höhere Verformungsgeschwindigkeit bei 700 °C die Oxidschicht periodisch aufreißt, so daß ein weiterer Angriff erfolgen kann.

9.3 Biegeprobenglühversuche

Die austenitischen Cr-Ni-Stähle weisen nur eine Mischkristallhärtung auf, die Ni-Legierung Inc 718 ist in erster Linie durch Ausscheidungsteilchen ausgehärtet. Zircaloy 4 und Armcoeisen sind überwiegend durch Kaltverformungen zu härten.

Der angestrebte Korrosionsrißtest hat nur bei Inc 718 bei sehr hohem Korrosionspotential zum Bruch der Proben geführt. Die auftretende interkristalline Korrosion ist sowohl vom Korrosionsmedium als auch vom Spannungsniveau abhängig. Die Abb. 22, S. 75 zeigt sowohl für Inc 718 als auch für 1.4970/15% k.v., daß an Stellen starker Zugspannung interkristalline Korrosion auftritt, während die kaum unter Spannung stehenden Enden der Biegeproben keine interkristalline Korrosion aufweisen. Im Gegensatz zum austenitischen Cr-Ni-Stahl führten diese interkristallinen Korrosionsstellen bei der ausscheidungshärtenden Ni-Legierung Inc 718 zum Bruch und zwar ohne Nebenrisse (Abb. 20, S. 73). Eine korrodierte Korngrenze hat also als Rißkeim gedient. Die Entstehung und das Wachstum eines Risses führt zu einer ständigen Erhöhung der Spannung vor der Rißspitze, bei Bildung mehrerer Risse wird die Spannung vor der Rißspitze reduziert. Das Auftreten eines relativ spröden Trennbruches hängt davon ab, ob in Konkurrenz mit der kritischen Schubspannung τ_0 die theoretische Trennfestigkeit am Rißgrund σ_0 erreicht wird (Abb. 4, S. 13). Die Tendenz zur Sprödbbruchbildung steigt an, wenn das

Verhältnis σ_0/τ_0 abnimmt. Eine Abnahme von σ_0 wird bei den eigenen Versuchen durch den chemischen Einfluß bewirkt. Außerdem wird durch Verfestigung der Probenmaterialien im besonderen durch die Ausscheidungshärtung von Inc 718 τ_0 erhöht, so daß in diesem Fall von einem Spannungsrißkorrosionsvorgang gesprochen werden kann.

In ziemlich duktilen Materialien wie in lösungsgeglühten austenitischen Stählen ist das Verhältnis σ_0/τ_0 immer so hoch, daß keine Sprödbruchbildung eintritt (Abb. 24, S. 79). Bei hoch kaltverformten Proben wirkt die Spannungsrelaxation während der Glühung der Sprödbruchbildung entgegen.

Wegen des unterschiedlichen Reaktionspotentials der chemischen Reagenzien mit den eingesetzten Materialien und der Kinetik des Reaktionsablaufes in der entstehenden Korrosionsschicht lassen sich Deutungen zum Ausmaß der chemischen Reaktion geben. Zircaloy als das reaktivste eingesetzte Metall reagiert am stärksten, wobei der maßgebende Transport zur Reaktionsstelle durch Anionendiffusion erfolgt (s. Kapitel 2.2.1). Dies kann durch innere Volumenvergrößerung zum Aufreißen der sich bildenden Korrosionsschichten führen. Aus diesen Gründen können sowohl Gewichtszunahmen als auch -abnahmen vorkommen (Abb. 21, S. 74).

Armcoeisen ist weitaus weniger reaktiv als Zircaloy. Unter Kationendiffusion bilden sich Korrosionsschichten mit relativ vielen Fehlstellen. Außerdem ist wegen der relativ hohen Dampfdrücke der entstehenden Fe-Verbindungen mit Abdampfen zu rechnen (Abb. 21, S. 74). Es können sich wahrscheinlich kaum Schutzschichten bilden und es kann deshalb sowohl durch Schichtwachstum zu Gewichtszunahmen als auch durch Schichtabplatzen und Schichtverdampfen zu Gewichtsabnahmen kommen.

Die am stärksten vertretenen Legierungsbestandteile in den austenitischen Stählen sind Ni, Fe und Cr, wobei in dieser Reihenfolge ihre chemische Reaktivität zunimmt. Cr kann unter Kationendiffusion fehlerstellenarmes Cr-Oxid oder Fe-Cr-Spinelle bilden /89/. Dieser Schutzschichtbildung verdanken die austenitischen Stähle ihre relativ gute chemische Stabilität (Abb. 21, 23, S. 74, S. 77). Außerdem verleiht das vorhandene Nickel der Oxidschicht

eine relativ hohe Haftfestigkeit. Die Versuchsergebnisse mit Halogen- und Chalkogen-Einwirkung zeigen bei den austenitischen Stählen drei verschiedene Korrosionsmechanismen: Schutzschichtbildung, Verdampfung von Korrosionsschichtbestandteilen (Abb. 25, 27, S. 81, 83) (z.B. Fe-Jodide) und Schichtabplatzen (z.B. Fluoride). Inc 718 hat einen hohen Ni-Gehalt (>50%), einen hohen Cr-Gehalt (ca. 20%) und einen hohen Gehalt an Mo (ca. 5%). Es bildet sich bei Oxidation anfänglich eine gut schützende NiO-Schicht, die nach gewisser Zeit von einer gleichmäßigen Cr_2O_3 -Schicht mit geringem NiCrO_4 -Anteil abgelöst wird /92 /. Nickel verleiht der Schicht eine relativ gute Haftfähigkeit, durch Verankerung dieser Schicht in den Korngrenzen. Inc 718 besitzt im Vergleich zu den anderen Materialien die höchste Oxidationsbeständigkeit (Abb. 21, 23, 27, S. 74-83).

Von den eingesetzten Chemikalien zeigt CuCl_2 und dessen Mischung mit CuO den größten korrosiven Einfluß. Im Gleichgewicht mit zusätzlich eingefülltem Cu zerfällt CuCl_2 nach folgender Reaktionsgleichung: $\text{CuCl}_2 + \text{Cu} \rightarrow 2 \text{CuCl}$. CuCl hat bei der Einsatztemperatur von $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vergleich zu den anderen eingesetzten Halogeniden einen relativ hohen Dampfdruck von $p = 6,7 \cdot 10^2 \text{ Pa}$ (s. Tab. 6). Man kann davon ausgehen, daß bei diesem hohen Dampfdruck stets das volle Chlorpotential an der Reaktionsfläche zur Verfügung gestellt wird. Bei zusätzlicher Zugabe von CuO kann der langsamere Transport von Sauerstoff zur nachträglichen Reaktion mit primär gebildeten Halogeniden führen (z.B. Chloride) /87 /. Sollte doch schon eine schützende Oxidschicht gebildet werden, so wird durch Einlagerung des Halogens in der Oxidschicht /1 / nur die Fehlstellenkonzentration erhöht und somit ihre Diffusionssperrwirkung vermindert. Außerdem kann die Haftfähigkeit auf dem Grundmaterial gestört und schließlich die Plastizität der Korrosionsschicht durch diese zweite Komponente geschwächt werden, was zum Abblättern der Korrosionsschicht führen kann.

Durch den chemischen Angriff findet keine prinzipielle Änderung des Materialverhaltens statt (Abb. 24, S. 79), so daß die dominierenden Erholungs- bzw. Rekristallisationsvorgänge nur von den korrosiven Einflüssen überlagert werden. Beim Einsatz von Haloge-

niden erfolgt bei den lösungsgeglühten Materialien der chemische Angriff mehr interkristallin, während bei den höher kaltverformten Materialien dieser interkristalline Angriff von einer sehr starken Flächenkorrosion überdeckt wird (Abb. 26, S. 82).

/123/ hat in seinen Versuchen ähnliche Tendenzen entdeckt. Dies könnte damit zusammenhängen, daß durch erhöhte Kaltverformung die Versetzungsdichte und damit die Cr-Diffusionsgeschwindigkeit in der Matrix stark erhöht wird. Durch die interkristalline Korrosion ist die Gewichtszunahme relativ gering, während durch eine großflächige Korrosion die Gewichtssteigerung viel höher ist (Abb. 25, 27; S. 81, 83). Die Flächenkorrosion kann natürlich auch zu abplatzenden Schichten und deshalb zu Gewichtsverlusten führen (z.B. durch CuF_2).

10. Bestimmung des Jod- bzw. Chlorpotentials im Brennstab mit Modellrechnungen

Es hat sich aus Literaturdaten /1,9,80/ und den eigenen Messungen gezeigt, daß die Elemente Jod und Chlor einen Einfluß auf das mechanische Verhalten von Hüllmaterialien ausüben, deshalb soll im folgenden die Berechnung des bei Reaktorbetrieb möglichen Jod- bzw. Chlorpotentials unter verschiedenen Randbedingungen einen Vergleich mit den eigenen experimentellen Daten ermöglichen.

Bei den eigenen Experimenten kann von jeweils 2 Potentialgrenzwerten ausgegangen werden:

- Die von den Cr-Halogeniden (außer CrF_2) eingestellten Halogenpotentiale ($R \cdot T \ln p_{\text{I}_2} = -115,4 \text{ kJ/Mol}$, $R \cdot T \ln p_{\text{Cl}_2} = -288,3 \text{ kJ/Mol}$ bei 700°C und $R \cdot T \ln p_{\text{Cl}_2} = -307,8 \text{ kJ/Mol}$ bei 500°C) können bei den eigenen Messungen als Grenzwerte für solche Halogenpotentiale angesehen werden, bei denen das mechanische Verhalten der Hüllmaterialien noch nicht beeinflußt wird.
- Die von den Cu-Halogeniden (außer CuF_2) eingestellten Halogenpotentiale ($R \cdot T \ln p_{\text{I}_2} = -80,1 \text{ kJ/Mol}$, $R \cdot T \ln p_{\text{Cl}_2} = -183 \text{ kJ/Mol}$ bei 700°C und $R \cdot T \ln p_{\text{Cl}_2} = -194,4 \text{ kJ/Mol}$ bei 500°C) haben bei den eigenen Messungen einen großen und mit Sauerstoff den größten Einfluß auf das mechanische Verhalten der Hüllmaterialien ausgeübt.

Es soll deshalb geprüft werden, ob die bei den eigenen Versuchen durch Cr-Halogenide bzw. Cu-Halogenide eingestellten Halogenpotentiale während des Reaktorbetriebes möglich sind. Die dafür notwendigen freien Enthalpien sind in Tab. 10 aufgeführt. Zur Berechnung dieser Halogenpotentiale muß der Vorgang des Chemikalieneintrages berücksichtigt werden.

Chem. Reagenz	G° [\bar{J}/Mol_7]		
	25 °C	500 °C	700 °C
I	52946	-38359	-78833
I ₂	-15278	-148891	-209059
Cl ₂	-66532	-181808	-234097
O ₂	-61611	-166681	-214452
U	-15018	-46871	-64209
UO ₂	-1108857	-1165015	-1196939
UCl ₃	-941318	-1044167	-1098809
UCl ₄	-1111311	-1239021	-1312738
UOCl	-978598	-1047763	
UOCl ₂	-1129888	-1222671	
UOCl ₃	-1242316	-1358018	
UO ₂ Cl ₂	-1313119	-1415812	

Tab. 10: Freie Standardenthalpien nach /39/

10.1 Jodpotentialbestimmung

Jod wird bei der Spaltung des Kernbrennstoffes kontinuierlich freigesetzt, aber sehr schnell wieder abgebunden, weil auch gleichzeitig Cs als Spaltprodukt freigesetzt wird und eine stabile Verbindung mit Jod als CsI eingeht /118/. Das Jodpotential, ausgehend von dieser Verbindung, wäre zu gering um das mechanische Materialverhalten zu beeinflussen. Nur durch die Erniedrigung der Cs-Aktivität kann die Jodaktivität steigen. Von /118/ sind verschiedene Möglichkeiten aufgezeigt worden, nach denen die Cs-Aktivität durch Reaktionen mit anderen Partnern im Brennstoff-Spaltprodukt-System absinkt, so daß sich

Jodpotentiale einstellen könnten, die oberhalb der für mechanische Beeinflussung notwendigen oben beschriebenen Potentialwerte liegen.

Im folgenden sollen ausgehend von den entsprechenden Modellrechnungen die Bedingungen zum Erreichen der notwendigen Jodpotentiale bei 700 °C diskutiert werden. Mit Abb. 85, welche die Partialdrücke von atomarem Jod für das Gleichgewichtssystem CsI-Mo-O bei unterschiedlichen Sauerstoffpotentialen darstellt, kann das notwendige Sauerstoffpotential zur Einstellung eines bestimmten Jodpartialdruckes abgelesen werden. Bei den eigenen Versuchen wurde von molekularen Jodpotentialen ausgegangen, so daß eine Umrechnung

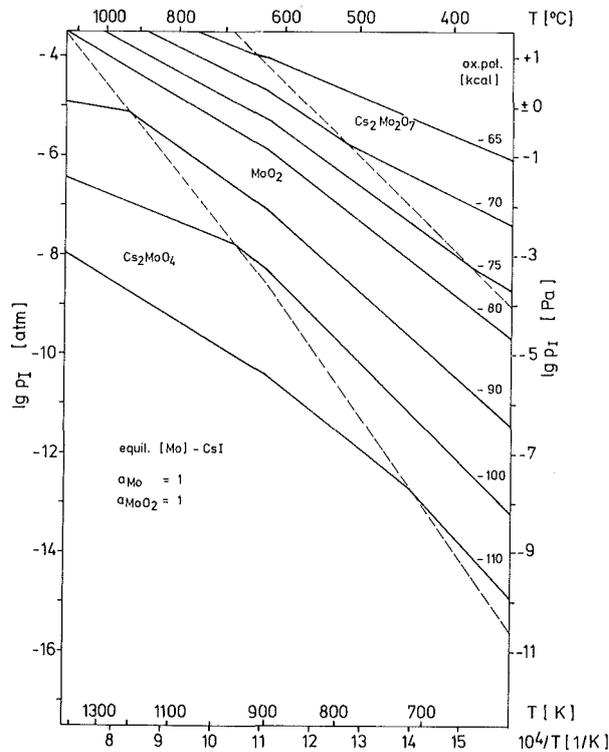


Abb. 85: Partialdrücke von Jod im Gleichgewichtssystem CsI-Mo-O bei unterschiedlichen Sauerstoffpotentialen nach /118/

auf das atomare Jodpotential mit Hilfe folgender Gleichgewichtsreaktion notwendig ist:



Die Gleichung für thermodynamisches Gleichgewicht lautet:

$$\Delta G = 0 = G_{I_2}^{\circ} - 2 G_I^{\circ} + R \cdot T \ln p_{I_2} - 2 R \cdot T \ln p_I \quad (39)$$

Das atomare Jodpotential ergibt sich zu:

$$R \cdot T \ln p_I = 1/2 G_{I_2}^{\circ} - G_I^{\circ} + 1/2 R \cdot T \ln p_{I_2} \quad (40)$$

$$R \cdot T \ln p_I = 1/2 (-209059) - (-78833) + 1/2 R \cdot T \ln p_{I_2} \quad (40a)$$

$$R \cdot T \ln p_I = -25697 + 1/2 R \cdot T \ln p_{I_2} \quad [^{-}J/gat_{-}] \quad (40b)$$

Das molekulare Jodpotential lautet:

$$R \cdot T \ln p_{I_2} = 2 G_I^{\circ} - G_{I_2}^{\circ} + 2 R \cdot T \ln p_I \quad (41)$$

$$R \cdot T \ln p_{I_2} = 2 \cdot (-78833) - (-209059) + 2 R \cdot T \ln p_I \quad (41a)$$

$$R \cdot T \ln p_{I_2} = 51393 + 2 R \cdot T \ln p_I \quad [^{-}J/Mol_{-}] \quad (41b)$$

Ausgehend vom molekularen Jodpotential, welches vom CrI_2 eingestellt wird, soll mit der Umrechnungsgleichung (40b) das atomare Jodpotential errechnet werden.

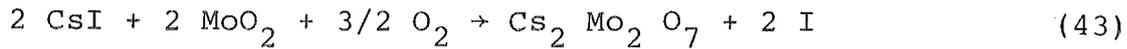
$$R \cdot T \ln p_I = -25697 + 1/2 (-115,438) \quad (42)$$

$$R \cdot T \ln p_I = -83416 \quad [^{-}J/gat_{-}] \quad (42a)$$

Daraus errechnet sich der atomare Jodpartialdruck zu:

$$p_I = e^{-\frac{83416}{8,314 \cdot 973}} = 3,3 \quad [Pa] \quad (42b)$$

In Abb. 85 ergibt dieser Jodpartialdruck mit der Versuchstemperatur von 700 °C einen Schnittpunkt, welcher ein Sauerstoffpotential von ca. 70 kcal/Mol (-293 kJ/Mol) in einem bestimmten Systembereich angibt. Dieser kann durch folgende Gleichgewichtsreaktion ausgedrückt werden:



Wobei das Jodpotential rechnerisch etwas genauer durch folgende Gleichung für das thermodynamische Gleichgewicht bestimmt werden kann:

$$R \cdot T \ln p_{\text{I}} = 158000 - 27,2 T + 3/4 R \cdot T \ln p_{\text{O}_2} \quad (44)$$

Durch Umrechnung mit Gleichung (41b) auf das molekulare Jodpotential ergibt sich:

$$R \cdot T \ln p_{\text{I}_2} = 51393 + 2 (158000 - 27,2 T + 3/4 R \cdot T \ln p_{\text{O}_2}) \quad (45)$$

Das Sauerstoffpotential erhält man durch Umstellen dieser Gleichung:

$$R \cdot T \ln p_{\text{O}_2} = 2/3 (-367393 + 54,4 T + R \cdot T \ln p_{\text{I}_2}) \quad (46)$$

Es soll nun das notwendige Sauerstoffpotential zum Erreichen des von CrI_2 eingestellten Jodpotentials ($R \cdot T \ln p_{\text{I}_2} = -115438 \text{ J/Mol}$) bestimmt werden:

$$R \cdot T \ln p_{\text{O}_2} = 2/3 (-367393 + 54,4 T + (-115438)) \quad (46a)$$

$$= -286600 \text{ J/Mol} (-68,5 \text{ kcal/Mol}) \quad (46b)$$

Das notwendige Sauerstoffpotential zum Erreichen des von CuI eingestellten Jodpotentials ($R \cdot T \ln p_{\text{I}_2} = -80186 \text{ J/Mol}$) ergibt sich zu:

$$R \cdot T \ln p_{\text{O}_2} = 2/3 (-367393 + 54,4 T + (-80186)) \quad (46c)$$

$$= -263099 \text{ J/Mol} (62,8 \text{ kcal/Mol}) \quad (46d)$$

Um das bei den eigenen Versuchen durch CrI_2 bzw. CuI eingestellte Potential zu erreichen, sind für einen Brennstoff überdurchschnittlich hohe Sauerstoffpotentiale von $-286,6 \text{ kJ/Mol}$ ($-68,5 \text{ Kcal/Mol}$) bzw. $-263,1 \text{ kJ/Mol}$ ($-62,8 \text{ kcal/Mol}$) notwendig. Letzteres entspricht nach /119/ einem O/M-Verhältnis von 2,005. /120/ gibt

nach einem Abbrand von 10% bei 723 °C und einer Anfangsstöchiometrie von 1,995 eine mittlere Endstöchiometrie von 2,005 an. Dieser Wert entspricht dem oben genannten O/M-Verhältnis, was bedeutet, daß auch bei einem unterstöchiometrisch eingesetzten Brennstab solch ein hohes Sauerstoffpotential nicht auszuschließen ist und sich infolgedessen das Jodpotential von -80,1 kJ/Mol einstellen kann.

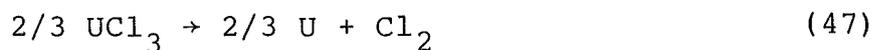
10.2 Chlorpotentialbestimmung

Chlor kann als Verunreinigung bedingt durch den Herstellungsprozeß im Brennstab enthalten sein. Als mögliche Chlorverbindungen sollen folgende Uranchloride bzw. Oxychloride angesehen werden: UCl_3 , UCl_4 , UCl_5 , UCl_6 , $UOCl$, $UOCl_2$, $UOCl_3$, UO_2Cl_2 . Es können zwei Möglichkeiten des Verunreinigungseintrages in Betracht gezogen werden /121/.

10.2.1 Chloreintrag vor dem Sinterprozeß

Gesintert wird bei einer Temperatur von ca. 1600 °C und bei durchströmendem Schutzgas (Argon) mit einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-5} Pa. Unter diesen Bedingungen zerfallen die Oxychloride und werden wegtransportiert. Die hochchlorhaltigen Uranchloride verdampfen wegen ihres hohen Dampfdruckes. Es soll deshalb bei der Potentialberechnung von UCl_3 ausgegangen werden. Dazu sollen die Bedingungen zur Einstellung des Chlorpotentials durch $CrCl_2$ ($R \cdot T \ln p_{Cl_2} = -288337$ J/Mol) bzw. $CuCl$ ($R \cdot T \ln p_{Cl_2} = -182817$ J/Mol) bei 700 °C ermittelt werden.

a) Zur Chlorpotentialbestimmung von UCl_3 soll von der folgenden Reaktionsgleichung ausgegangen werden.



Die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes ist abhängig von der Uranaktivität, die wiederum über folgende Reaktionsgleichung vom Sauerstoffpotential abhängt:



Es soll nun die Uranaktivität bei einem hohen Sauerstoffpotential von -335 kJ/Mol (-80 Kcal/Mol) bestimmt werden. Die Gleichung für das thermodynamische Gleichgewicht lautet:

$$\Delta G = 0 = G_{\text{U}}^{\circ} + G_{\text{O}_2}^{\circ} - G_{\text{UO}_2}^{\circ} + R \cdot T \ln a_{\text{U}} + R \cdot T \ln p_{\text{O}_2} - R \cdot T \ln a_{\text{UO}_2} \quad (49)$$

Bei einer UO_2 -Aktivität von 1 ergibt sich für die Uranaktivität

$$R \cdot T \ln a_{\text{U}} = -G_{\text{U}}^{\circ} - G_{\text{O}_2}^{\circ} + G_{\text{UO}_2}^{\circ} - R \cdot T \ln p_{\text{O}_2} \quad (50)$$

$$R \cdot T \ln a_{\text{U}} = - (-64209) - (-214452) + (-1196939) - (-335000) \quad (50a)$$

$$R \cdot T \ln a_{\text{U}} = -583278 \text{ [J/gat]} \quad (50b)$$

$$a_{\text{U}} = 5 \cdot 10^{-32} \quad (50c)$$

Ausgehend von Reaktionsgleichung (47) kann nun mit Hilfe der Gleichung für das thermodynamische Gleichgewicht das Chlorpotential bestimmt werden (a_{UCl_3} soll 1 sein)

$$\Delta G = 0 = 2/3 G_{\text{U}}^{\circ} + G_{\text{Cl}_2}^{\circ} - 2/3 G_{\text{UCl}_3}^{\circ} + 2/3 R \cdot T \ln a_{\text{U}} + R \cdot T \ln p_{\text{Cl}_2} - 2/3 R \cdot T \ln a_{\text{UCl}_3} \quad (51)$$

$$R \cdot T \ln p_{\text{Cl}_2} = -2/3 G_{\text{U}}^{\circ} - G_{\text{Cl}_2}^{\circ} + 2/3 G_{\text{UCl}_3}^{\circ} - 2/3 R \cdot T \ln a_{\text{U}} \quad (52)$$

$$R \cdot T \ln p_{\text{Cl}_2} = -2/3 (-64209) - (-234097) + 2/3 (-1098809) - 2/3 (-583278) \quad (52a)$$

$$R \cdot T \ln p_{\text{Cl}_2} = -66784 \text{ J/Mol} \quad (52b)$$

Wegen der geringen UCl_3 -Mengen und des relativ hohen Dampf- und Partialdruckes ist eine UCl_3 -Aktivität von 1 unwahrscheinlich. Es sollen deshalb die UCl_3 -Aktivitäten errechnet werden, bei denen die notwendigen Chlorpotentiale noch eingestellt sind und zwar bei einem Sauerstoffpotential von -335 kJ/Mol (-80 kcal/Mol). Mit Gleichung (51) ergibt sich:

$$R \cdot T \ln a_{UCl_3} = G_U^\circ + 3/2 G_{Cl_2}^\circ - G_{UCl_3}^\circ + R \cdot T \ln a_U + 3/2 R \cdot T \ln p_{Cl_2} \quad (53)$$

Bei einem Chlorpotential von -288337 J/Mol (eingestellt von $CrCl_2$) ergibt sich folgende UCl_3 -Aktivität:

$$R \cdot T \ln a_{UCl_3} = -64209 + 3/2 (-234097) - (-1098809) + (-583278) + 3/2 (-288337) \quad (53a)$$

$$R \cdot T \ln a_{UCl_3} = -332329 \text{ J/Mol} \quad (53b)$$

$$a_{UCl_3} = 10^{-18} \quad (53c)$$

Bei einem Chlorpotential von -182817 (eingestellt von $CuCl$) ergibt sich folgende UCl_3 -Aktivität:

$$R \cdot T \ln a_{UCl_3} = -64209 + 3/2 (-234097) - (-1098809) + (-583278) + 3/2 (-182817) \quad (53d)$$

$$R \cdot T \ln a_{UCl_3} = -174049 \text{ J/Mol} \quad (53e)$$

$$a_{UCl_3} = 5 \cdot 10^{-10} \quad (53f)$$

Um das bei den eigenen Versuchen durch $CrCl_2$ bzw. $CuCl$ eingestellte Potential zu erreichen sind im Brennstoff bei einem Sauerstoffpotential von -335 kJ/Mol (-80 kcal/Mol) nur sehr niedrige UCl_3 Aktivitäten notwendig.

Für Chlor wird laut Spezifikation eine maximale Verunreinigungskonzentration von $2,5 \cdot 10^{-5}$ zugelassen /122/. Dies würde einer Mol-Konzentration von $3,5 \cdot 10^{-4}$ entsprechen. Bei Annahme einer idealen Lösung und bei vollständiger Reaktion mit UO_2 zu UCl_3 würde dies einer UCl_3 -Aktivität von $6,1 \cdot 10^{-4}$ gleichkommen. Diese Aktivität liegt weit oberhalb der UCl_3 -Aktivität von $5 \cdot 10^{-10}$, die bei einem Sauerstoffpotential von -335 kJ/Mol (-80 kcal/Mol) notwendig ist, um das Hüllmaterial mechanisch zu beeinflussen.

10.2.2 Chloreintrag nach dem Sinterprozeß

Nach dem Sinterprozeß wurde der Brennstoff gelegentlich auf PVC-Unterlagen gelagert. Chlor kann aus dieser Unterlage in den Brennstoff hineindiffundieren und mit dem Brennstoff (UO_2) reagieren. Die möglichen Reaktionsprodukte sind unter den anfangs genannten Uranchloriden bzw.-Oxychloriden zu suchen. Eine Reaktion ist nur dann möglich, wenn die Differenz der freien Enthalpien zwischen End- und Anfangsprodukten negativ ist. Deren Berechnung soll bei Raumtemperatur für UOCl_3 gezeigt werden. UOCl_3 kann nach folgender Reaktionsgleichung entstehen:



Die Differenz der freien Enthalpien ergibt:

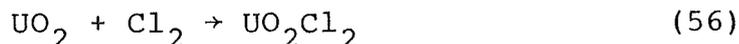
$$\begin{aligned} \Delta G = & G_{\text{UOCl}_3}^\circ + 1/2 G_{\text{O}_2}^\circ - G_{\text{UO}_2}^\circ - 3/2 G_{\text{Cl}_2}^\circ + R \cdot T \ln a_{\text{UOCl}_3} \\ & + 1/2 R \cdot T \ln p_{\text{O}_2} - R \cdot T \ln a_{\text{UO}_2} - 3/2 R \cdot T \ln p_{\text{Cl}_2} \quad (55) \end{aligned}$$

Die Reaktion findet bei Raumtemperatur (25°C) statt. Der Sauerstoffpartialdruck liegt bei 0,2 bar, der Chlorpartialdruck bei 1 bar, die UO_2 -Aktivität liegt wie die Aktivität von UOCl_3 bei 1. Daraus ergibt sich:

$$\begin{aligned} \Delta G = & + (-1242316) + 1/2 (-61173) - (-1108857) \\ & - 3/2 (-66532) + 1/2 (-3988) \quad (55a) \end{aligned}$$

$$\Delta G = - 66,2 \text{ kJ (Mol)} \quad (55b)$$

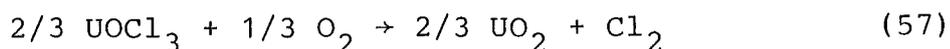
Die Differenz der freien Enthalpien ist negativ, d.h. diese Reaktion ist möglich. Von den weiteren in Erwägung gezogenen Verbindungen (UCl_3 , UCl_4 , UCl_5 , UCl_6 , UOCl , UOCl_2 und UO_2Cl_2) ist nur noch die Bildung von UO_2Cl_2 nach folgender Reaktionsgleichung möglich:



Diese beiden bei Raumtemperatur entstehenden Verbindungen sind bei 700°C instabil, so daß die folgenden Potentialberechnungen bei 500°C durchgeführt werden.

10.2.2.1 Chlorpotentialeinstellung durch UOCl_3

Zur Chlorpotentialbestimmung soll von folgender Reaktionsgleichung ausgegangen werden:



Die Gleichung für das thermodynamische Gleichgewicht lautet:

$$\begin{aligned} \Delta G = 0 = & 2/3 G_{\text{UO}_2}^\circ + G_{\text{Cl}_2}^\circ - 2/3 G_{\text{UOCl}_3}^\circ - 1/3 G_{\text{O}_2}^\circ \\ & + 2/3 R \cdot T \ln a_{\text{UO}_2} + R \cdot T \ln p_{\text{Cl}_2} - 2/3 R \cdot T \ln a_{\text{UOCl}_3} \\ & - 1/3 R \cdot T \ln p_{\text{O}_2} \end{aligned} \quad (58)$$

Aus der Gleichung ist eine direkte Abhängigkeit zwischen dem Sauerstoff- und dem Chlorpotential ersichtlich. Es soll im folgenden das Sauerstoffpotential bestimmt werden, bei welchem das durch CrCl_2 bzw. CuCl sich einstellende Chlorpotential vorherrscht.

$$\begin{aligned} R \cdot T \ln p_{\text{O}_2} = & 2 G_{\text{UO}_2}^\circ + 3 G_{\text{Cl}_2}^\circ - 2 G_{\text{UOCl}_3}^\circ - G_{\text{O}_2}^\circ \\ & + 2 R \cdot T \ln a_{\text{UO}_2} + 3 R \cdot T \ln p_{\text{Cl}_2} - 2 R \cdot T \ln a_{\text{UOCl}_3} \end{aligned} \quad (59)$$

Bei einem Chlorpotential von -307772 (CrCl_2) ergibt sich bei UOCl_3 bzw. UO_2 -Aktivitäten von 1:

$$R \cdot T \ln p_{O_2} = 2 (-1165015) + 3 (-181808) - 2 (-1358018) - (-166681) + 3 (-307772) \quad (59a)$$

$$R \cdot T \ln p_{O_2} = -916053 \text{ J/Mol } (-218,796 \text{ kcal/Mol}) \quad (59b)$$

Für ein Chlorpotential von -194443 (CuCl) ergibt sich:

$$R \cdot T \ln p_{O_2} = -576066 \text{ J/Mol } (-137,591 \text{ kcal/Mol}) \quad (59c)$$

Im folgenden soll bei einem hohen Sauerstoffpotential von -335 kJ/Mol (-80 kcal/Mol) und einem von CuCl eingestellten Chlorpotential (-194443 J/Mol) die dafür notwendige $UOCl_3$ -Aktivität bestimmt werden.

$$R \cdot T \ln a_{UOCl_3} = G_{UO_2}^{\circ} + 3/2 G_{Cl_2}^{\circ} - G_{UOCl_3}^{\circ} - 1/2 G_{O_2}^{\circ} + R \cdot T \ln a_{UO_2} + 3/2 R \cdot T \ln p_{Cl_2} - 1/2 R \cdot T \ln p_{O_2} \quad (60)$$

$$R \cdot T \ln a_{UOCl_3} = + (-1165015) + 3/2 (-181808) - (-1358018) - 1/2 (-166681) + 3/2 (-194443) - 1/2 (-335000) \quad (60a)$$

$$R \cdot T \ln a_{UOCl_3} = -120533 \text{ [J/Mol]} \quad (60b)$$

$$a_{UOCl_3} = 7 \cdot 10^{-9} \quad (60c)$$

In ähnlicher Weise wie in Kap.10.2.1 dargestellt, ergibt sich unter den schon genannten Annahmen bei einer maximalen Chlorverunreinigungskonzentration von $2,5 \cdot 10^{-5}$ eine $UOCl_3$ -Aktivität von $6,1 \cdot 10^{-5}$. Diese Aktivität übersteigt auch hier bei weitem die errechnete $UOCl_3$ -Aktivität zur Erzeugung eines Chlorpotentials von -194443 J/Mol.

10.2.2.2 Chlorpotentialeinstellung durch UO_2Cl_2

Des weiteren soll zur Chlorpotentialeinstellung von folgender Reaktionsgleichung ausgegangen werden:



Die Gleichung für das thermodynamische Gleichgewicht lautet:

$$\begin{aligned} \Delta G = 0 = G_{\text{UO}_2}^\circ + G_{\text{Cl}_2}^\circ - G_{\text{UO}_2\text{Cl}_2}^\circ + R \cdot T \ln a_{\text{UO}_2} \\ + R \cdot T \ln p_{\text{Cl}_2} - R \cdot T \ln a_{\text{UO}_2\text{Cl}_2} \end{aligned} \quad (62)$$

Im folgenden soll die notwendige UO_2Cl_2 -Aktivität bei einer UO_2 -Aktivität von 1 zur Einstellung des Chlorpotentials von -307772 J/Mol (eingestellt von CrCl_2) berechnet werden.

$$\begin{aligned} R \cdot T \ln a_{\text{UO}_2\text{Cl}_2} = G_{\text{UO}_2}^\circ + G_{\text{Cl}_2}^\circ - G_{\text{UO}_2\text{Cl}_2}^\circ + R \cdot T \ln a_{\text{UO}_2} \\ + R \cdot T \ln p_{\text{Cl}_2} \end{aligned} \quad (63)$$

$$\begin{aligned} R \cdot T \ln a_{\text{UO}_2\text{Cl}_2} = + (-1165015) + (-181808) - (-1415812) \\ + (-307772) \end{aligned} \quad (63a)$$

$$R \cdot T \ln a_{\text{UO}_2\text{Cl}_2} = -238783 \text{ J/Mol} \quad (63b)$$

$$a_{\text{UO}_2\text{Cl}_2} = 7 \cdot 10^{-17} \quad (63c)$$

Des weiteren soll die UO_2Cl_2 -Aktivität beim Chlorpotential von -194443 J/Mol (eingestellt von CuCl) und sonst gleichen Bedingungen berechnet werden.

$$\begin{aligned} R \cdot T \ln a_{\text{UO}_2\text{Cl}_2} = + (-1165015) + (-181808) - (-1415812) \\ + (-194443) \end{aligned} \quad (63d)$$

$$R \cdot T \ln a_{\text{UO}_2\text{Cl}_2} = -125454 \text{ J/Mol} \quad (63e)$$

$$a_{\text{UO}_2\text{Cl}_2} = 3 \cdot 10^{-9} \quad (63f)$$

In diesem Fall ergibt sich bei einer maximalen Chlorverunreinigungskonzentration von $2,5 \cdot 10^{-5}$ eine UO_2Cl_2 -Aktivität von $1 \cdot 10^{-4}$, die wiederum bei weitem die errechnete UO_2Cl_2 -Aktivität von 10^{-9} übertrifft, um ein Chlorpotential von $-194,4$ kJ/Mol zu erzeugen.

10.3 Zusammenfassende Darstellung der Halogenpotentialberechnung

Zur Jodpotentialbestimmung wird vom CsI-Mo-O-Gleichgewichtssystem ausgegangen. Zum Erreichen des Jodpotentials, welches bei den eigenen Versuchen von CuI ($R \cdot T \ln p_{\text{I}_2} = 80,1$ kJ/Mol) eingestellt wurde, muß allerdings ein relativ hohes Sauerstoffpotential von -263 kJ/Mol (-63 kcal/mol) im Brennelement vorhanden sein.

Zur Chlorpotentialbestimmung wird von folgenden Chlor-Verbindungen (Verunreinigungen) ausgegangen: UCl_3 , UOCl_3 und UO_2Cl_2 . Eine Umrechnung der spezifizierten maximalen Chlorverunreinigungskonzentration ergibt eine Aktivität der Uranchloride, welche viel höher liegt als die zur Chlorpotentialeinstellung (eingestellt durch $\text{CuCl}_2/\text{Cu}(\text{CuCl})$; bei 700 °C ergibt $R \cdot T \ln p_{\text{Cl}_2} = -183$ kJ/Mol und bei 500 °C ergibt $R \cdot T \ln p_{\text{Cl}_2} = -194,4$ kJ/Mol) notwendige Aktivität der betreffenden Uranchloride. Dabei wird bei der Chlorpotentialbestimmung von UCl_3 und UOCl_3 von einem Sauerstoffpotential von -335 kJ/Mol (-80 kcal/Mol) ausgegangen. Daraus kann man schließen, daß das notwendige Chlorpotential bei entsprechend verunreinigten Brennelementen erreicht werden kann.

Nach den vorgeführten Halogenpotentialberechnungen sind sowohl für Jod als auch für Chlor die bei den eigenen Versuchen eingestellten Halogenpotentiale, die zu einer starken mechanischen Beeinflussung des Hüllmaterials geführt haben, auch während des Reaktorbetriebs im Brennstab möglich.

11. Schlußfolgerungen

Unter kritischen Bedingungen kombinierter mechanisch-chemischer Einwirkung kann es in korrosiven heißen Gasen zu dehnungsarmem, vorzeitigem Materialversagen kommen. Dies wurde beim Versagen von Cr-Ni-Stahl-Brennstabhüllen /1/, bei Kriechversuchen in Heißkorrosionsatmosphäre /7,77,97/ sowie bei der SRK von Zircaloy-Hüllrohren durch Jod /46,65/ ersichtlich. Eigene systematische Versuche sollten mithelfen diese kritischen Bedingungen genauer festzulegen.

Prinzipiell kann zwischen chemisch-mechanischer Wechselwirkung, bei der es nur zur Reduktion der Standzeit kommt und chemisch-mechanischer Wechselwirkung, die auch mit einer beträchtlichen Bruchdehnungserniedrigung verbunden ist und infolgedessen als Spannungsrißkorrosion bezeichnet werden kann, unterschieden werden.

Zur alleinigen Standzeitreduktion kommt es im Prinzip durch eine gleichmäßige Oberflächenkorrosion, was unter Vernachlässigung der Festigkeit der Korrosionsschicht zu einem berechenbaren Festigkeitsverlust führt /7/. Schließlich kommt es zu einer über die Oberfläche der Probe gleichmäßig verteilten Rißbildung, die die Querschnittsverringerung forciert und noch zu einer weiteren Erhöhung der sekundären Kriechgeschwindigkeit führt /75/. Die entsprechende Wirkung wurde in den eigenen Versuchen von den Fluoriden ausgelöst.

Eine viel größere Gefahr ergibt sich aber durch ein verformungsarmes selektives Rißwachstum, weil es den Abbau von Belastungsspitzen durch Nachgeben unter hinreichender Verformung des Materials verhindert, und weil es das Bruchverhalten schwer voraussehbar macht. Hierfür sollen im folgenden kritische Bedingungen und verantwortliche Mechanismen diskutiert werden. Am intensivsten wurden die Mechanismen an den mit chemischen Reagenzien gefüllten Rohrzugproben (1.4970/15% k.v., ausgelagert) untersucht, wobei eine eigens entwickelte Auswertetechnik es ermöglicht hat, den Rißbildungsvorgang mit einer bestimmten Kriechphase zu korrelieren.

Unter Einwirkung von Fe-Halogeniden, Chalkogenen sowie S/CuO und CuF_2/CuO , sowie bei der Einwirkung von CuCl_2 an lösungsgeglühten Flachproben bei hohen Spannungen kommt es zu einem gleichmäßigen Korrosionsangriff (mit entsprechender Erhöhung der Spannung im Restquerschnitt) und im Endbereich des tertiären Kriechens zu einem selektiven Reißwachstum, wodurch die Bruchdehnung erniedrigt wird. Es handelt sich hier um Fälle, in denen anscheinend die Abschirmung, die die Korrosionsschicht dem Substrat gegen einen lokal selektiven Angriff bietet, erst bei hoher Verformungsgeschwindigkeit verloren geht. Das kann offenbar auch bei sehr starker Korrosion der Fall sein. Bei reinem Fluor-Angriff reicht die Abschirmung sogar bis zum Bruch (siehe oben). Die Bedingungen machen hier einen Sprödfilmbruchmechanismus wahrscheinlich. Ein ähnlicher Mechanismus wird auch bei der Spannungsrißkorrosion von Zircaloy unter Jod-Dampf angesprochen /46/. Bei höherer Dehnungsgeschwindigkeit der Proben waren dort die SRK-Effekte weitaus stärker ausgeprägt.

Ein anderer Mechanismus wurde durch Cu-Halogenid/CuO-Mischungen (Ausnahme CuF_2/CuO) schon im sekundären Kriechbereich ausgelöst. Diese führen wegen des O-Potentials und der Anwesenheit von Halogeniden zur Bildung durchlässiger Oxidschichten. Der Bereich unterhalb der Korrosionsschicht verarmt an Cr /9/, und das Potential der angreifenden Reagenzien wird unterhalb der Korrosionsschicht abgesenkt, so daß dort die Korngrenzen selektiv und spannungsbeschleunigt angegriffen werden. Die Kohäsionskräfte in den Korngrenzen werden dadurch erniedrigt, so daß Risse initiiert werden, die sich schon bei relativ geringer Verformungsgeschwindigkeit selektiv zum Bruch ausweiten können. Der Reißfortschritt wird entweder durch schrittweise Korrosion der Korngrenzen oder durch einen Adsorptionssprödbbruchmechanismus bewirkt.

Diese beiden beschriebenen Mechanismen grenzen die bei den eigenen Versuchen beobachteten SRK-Effekte ein, wobei auch Kombinationen beider Mechanismen aufzutreten scheinen. Diese wurden durch Ni- und Cu-Halogenide (außer Fluoriden) sowie durch Oxidmischungen mit Chalkogenen (außer S) und Fe-Halogeniden hervorgerufen. In diesen Fällen besteht unter der Korrosionsschicht anscheinend das Potential für einen schwach ausgeprägten Korngrenzenangriff. Dieser kann erst durch Aufreißen der Korrosionsschicht bei Erhöhung der Verformungsgeschwindigkeit beim Eintritt in die tertiäre Kriechphase verstärkt werden und führt dann zu einem verformungsarmen und vorzeitigen Bruch.

Es hat sich folgendes herauskristallisiert:

- SRK kann auftreten sowohl bei hohen Spannungen kurz vor Erreichen der wahren Bruchfestigkeit (durch Sprödfilmbruch) als auch bei Spannungen in der Nähe der Streckgrenze (durch interkristalline Korrosion). Technisch interessanter erscheint zunächst die SRK bei der niedrigeren Spannung und Verformungsgeschwindigkeit im sekundären Kriechbereich, die vor allem durch die Cu-Halogenid/CuO-Mischungen (außer CuF_2/CuO) ausgelöst wurde.
- Mit Ni- und Cu-Halogeniden (außer Fluoriden) sowie durch Oxidmischungen mit Chalkogenen (außer S) und Fe-Halogeniden ergab sich zwar noch eine Reißinitiation bei langsamer Verformung, die selektive Reißausbreitung erfordert aber eine erhöhte Verformungsgeschwindigkeit.
- Alle übrigen Reagenzien verhielten sich hinsichtlich SRK ziemlich harmlos und führten höchstens zu einer mäßigen Reduktion der Bruchdehnung bei schon weit fortgeschrittener Verformung. Das gilt für reine Chalkogene, für mäßige Halogenpotentiale, für Fluoride im allgemeinen sowie für die CuF_2/CuO - bzw. S/CuO-Mischungen.
- Nur bei hohen Halogen-Reaktionspotentialen und bei Mischungen mit Sauerstoff tritt also SRK schon bei relativ niedrigen Spannungen auf und zwar durch spannungsbeschleunigte interkristalline Korrosion.

Zwischen 400 °C und 500 °C scheint eine kritische Temperatur zu liegen, unterhalb derer die kinetischen Voraussetzungen auch bei langen Versuchszeiten nicht gegeben sind, um in austenitischem Cr-Ni-Stahl SRK-Effekte auszulösen.

Wegen ihrer hohen Streckgrenze und Kriechfestigkeit neigen ausscheidungsgehärtete und kaltverformte Materialien anscheinend stärker zu Spannungsrißkorrosionseffekten, welche durch interkristalline Korrosion initiiert werden. Spannungsspitzen vor Rißfronten können hier nur schwer abgebaut werden.

Wie Modellrechnungen zeigen, sind in Oxidbrennstäben bei sehr hohem Sauerstoffpotential die Halogenpotentiale (Jod bzw. Chlor) möglich, welche in den eigenen Versuchen (eingestellt von den Cu-Halogeniden), den größten Einfluß auf das mechanische Materialverhalten ausgeübt haben (s. Kapitel 10). In Kombination mit dem Sauerstoffpotential des Brennstoffes und bei auf das Hüllrohr wirkenden hinreichenden Spannungen scheint deswegen der durch interkristalline Korrosion initiierte SRK-Mechanismus möglich zu sein.

Ausgehend von der Literaturrecherche und den eigenen Ergebnissen soll im folgenden eine Empfehlung zur weiteren Untersuchung der Spannungsrißkorrosion von Brennstabhüllmaterialien aus Cr-Ni-Stahl im Hinblick auf die im Brennstab bei Reaktorbetrieb möglichen Potentialverhältnisse gegeben werden:

- Bei festem Halogenid-Potential sollte das Sauerstoffpotential variiert werden.
- Das als Spaltprodukt entstehende Cs beeinflusst unter anderem wegen der Chromatbildungsreaktion die Sauerstoffeinwirkung, deshalb sollte dieses Alkalimetall bei zukünftigen Untersuchungen berücksichtigt werden.
- Da je nach Spannung und Verformungsgeschwindigkeit unterschiedliche SRK-Mechanismen ablaufen können, wäre es sinnvoll, gezielte größere Spannungsvariationen vorzunehmen.

- Es ist vorstellbar, daß durch Belastungsänderungen während des Versuches praxisrelevante Bedingungen geschaffen werden, die eine SRK-Beschleunigung hervorrufen könnten.
- Der Hüllmaterialtemperaturbereich von 500-700 °C sollte systematisch durchfahren werden, um eine Differenzierung zwischen den durch chemische Reaktionen und den durch Verformung bedingten Einflüssen vornehmen zu können.

12. Zusammenfassung

Unter Schnellbrüter-Betriebsbedingungen können Brennstäbe durch das Zusammenwirken von chemischer und mechanischer Belastung verformungsarme Hüllrisse erleiden. Daher sollte in dieser Arbeit der Einfluß verschiedener chemischer Reaktivität von Halogeniden mit unterschiedlichen Metallträgern (Cr, Fe, Ni, Cu), Chalkogenen, sowie deren Mischungen mit Oxiden auf das Kriechverformungsverhalten von Brennstabhüllmaterialien untersucht werden.

Nach einer einführenden grundlegenden Beschreibung der Korrosion bzw. des Kriechens unter mechanischer Spannung, und deren kombinierter Einwirkung auf den Werkstoff, werden Veröffentlichungen nach Art der verwendeten Halogene bzw. Chalkogene geordnet ausgewertet. Dabei wurde auf gemeinsame Angriffsvorgänge bzw. -mechanismen Wert gelegt. Nur die gleichzeitige Anwesenheit von Sauerstoff bewirkt im Beisein von Chlor unter Heißkorrosionsbedingungen ein verformungsarmes Kriechverhalten der Hochtemperaturwerkstoffe.

Die Versuche wurden an Flach- bzw. Rohrproben vor allem mit dem für Schnellbrüter-Brennstabhüllrohre vorgesehenen Cr-Ni-Stahl 1.4970 bei 500 °C und 700 °C durchgeführt, was ungefähr den Hülltemperaturgrenzen im Reaktor entspricht. Flachproben wurden in Zugkriechversuchen sowie als elastisch vorgespannte Biegeproben geprüft. Mit Rohrproben wurden Berst- und Zugkriechversuche durchgeführt. Dafür wurde jeweils eine Versuchstechnik entwickelt und die entsprechende Anlage aufgebaut. Die Spannungen wurden den Standzeitanforderungen von ca. 100-500 h für Leerproben angepaßt.

Die Kriechversuche mit axial belasteten und mit chemischen Reagenzien gefüllten Rohrproben (Rohrzugversuche) erwiesen sich als optimale Versuchsform, weil der Einfluß eines definierten chemischen Systems im Rohrrinnern auf das mechanische Verhalten der Rohrproben durch die Dehnungsaufzeichnung über der Zeit erfaßt werden konnte. Die konventionell verwendeten Meßdaten (Standzeit, Bruchdehnung und sekundäre Kriechgeschwindigkeit)

wurden durch die Dehnung bei Beginn des tertiären Kriechens und durch die Dehnungswerte bei auffälligen Formänderungen der Dehnungskurve erweitert. Dadurch konnte auch die für einen vorzeitigen Bruch entscheidende Rißbildungsphase in Zusammenhang mit den genannten kritischen Dehnungswerten gebracht werden, so daß eine verbesserte Aussage über den chemisch-mechanisch bedingten Angriffsmechanismus ermöglicht wurde. Zur Deutung wurde auch auf elektronen- bzw. lichtmikroskopische Gefügebildungen zurückgegriffen.

Ausgehend von den Cr-Halogeniden, welche keinen wesentlichen Einfluß zeigten, konnte durch Erhöhung des Halogenpotentials (durch Variation des Metallträgers) eine kontinuierliche Standzeitreduktion, Kriechgeschwindigkeitserhöhung sowie (mit Ausnahme der Fluoride) Bruchdehnungserniedrigung festgestellt werden. Bei zusätzlicher Berücksichtigung der Dehnung bei Beginn des tertiären Kriechens bzw. bei Formänderung der tertiären Kriechkurve (zur Festlegung des Rißbildungszeitpunktes) lassen sich die Reagenzien in fünf Verhaltensgruppen einordnen:

- Die Cr-Halogenide bleiben ohne Einfluß.
- Fluoride verursachen einen gleichmäßigen Korrosionsangriff bzw. eine gleichmäßige Oberflächenrißbildung, wodurch nur die sekundäre Kriechgeschwindigkeit (infolgedessen auch die Standzeit) erniedrigt wird.
- Durch Chalkogene und durch Halogene auf dem Fe-Halogenid-Potentialniveau wird zusätzlich die Bruchdehnung durch selektive Rißausbreitung am Ende des tertiären Kriechbereiches reduziert, was sich durch eine starke Aufweitung von Anrissen in der Nähe der Bruchfläche bemerkbar macht.
- Bei weiter steigendem Halogen-Potential (Ni- und Cu-Halogenide) und bei Zugabe von CuO zu den Chemikalien, die nur späte selektive Rißbildung verursacht haben (Fe-Halogenide bzw. Chalkogene) erfolgt die selektive Rißbildung schon zu Beginn des tertiären Kriechens. Interkristalline Korrosion und aufreißende Deckschichten sind erkennbar.

- Die hohen Potentiale der Cu-Halogenide in Kombination mit CuO bewirken eine selektive Rißbildung schon im sekundären Kriechbereich, wobei unter einer spröden Korrosionsschicht interkristalline Korrosion und kaum Anrißbildung zu erkennen sind. Hier wird die Kriechbruchdehnung des Cr-Ni-Stahles 1.4970 am stärksten von ca. 20% auf ca. 2% reduziert.

Durch starke Erniedrigung der Bruchdehnung werden spannungsrißkorrosionsähnliche Vorgänge angezeigt. Folgende Mechanismen, die zu SRK führten, wurden ermittelt:

- Im besonders kritischen Fall bildet sich eine rißeinleitende interkristallin korrodierte Zone (spannungsbeeinflußt) unter der Reaktionsproduktschicht, wodurch SRK schon bei mäßigen Spannungen (etwa bei $\sigma_{0,2}$) und entsprechend geringer Verformungsgeschwindigkeit im sekundären Kriechbereich ausgelöst wird.
- Im milderen Fall bildet sich eine spröde Korrosionsschicht mit einer an Cr verarmten Unterschicht, die bei hoher Spannung und hoher Verformungsgeschwindigkeit im tertiären Kriechbereich aufreißt und zu einer selektiven Rißausbreitung führt. Es kann auch eine Kombination beider Mechanismen auftreten.

Die Abschätzung der bei Reaktorbetrieb möglichen chemischen Potentiale in Oxidbrennstäben zeigt, daß im Brennelement vorhandene Halogene (I, Cl) auf dem Niveau der Cu-Halogenid-Potentiale angeboten werden könnten. Diese bewirken schon ohne Sauerstoff SRK-ähnliche Effekte. Bei zusätzlicher Anwesenheit eines reaktiven Sauerstoffpotentials kann dieses Halogen-Potential ausgeprägte SRK-Effekte auslösen, die hauptsächlich auf spannungsbeeinflußter interkristalliner Korrosion beruhen. Dazu ist jedoch ein sehr hohes Sauerstoffpotential im Brennstab und eine ziemlich hohe mechanische Spannung im Hüllrohr erforderlich.

Literaturverzeichnis

- /1/ W. Dienst: Persönliche Mitteilung (1980)
- /2/ W. Dienst, O. Götzmann, I. Müller-Lyda, H. Zimmermann: KfK-Nachrichten 10 (1978) 18
- /3/ H. Zimmermann: J. of Nucl. Materials 75 (1978) 154-161
- /4/ O. Götzmann, P. Hofmann, F. Thümmel: J. of Nucl. Materials 59 (1976) 192
- /5/ O. Götzmann: Persönliche Mitteilung (1978)
- /6/ O. Götzmann, P. Hofmann: J. of Nucl. Materials 75 (1976) 192-198
- /7/ H.W. Grünling, B. Ilschner, S. Leistikow, A. Rahmel und M. Schmidt: Werkstoffe und Korrosion 29 (1978) 691-703
- /8/ M.F. Ashby: Acta Met. 20 (1972) 887
- /9/ R.C. Lobb, R.B. Jones: J. of Nucl. Mat. 59 (1976) 280-292
- /10/ P.W. Davies, W.J. Evans, K.R. Williams, B. Wilshire: Scripta Met. 3 (1969) 671
- /11/ B. Ilschner: Z. f. Werkstofftechnik 2 (1971) 123
- /12/ F.C. Monkman, N.J. Grant: Proc. ASTM 56 (1956) 593
- /13/ M. Schirra, B. Seith: Persönliche Mitteilung (1976)
- /14/ G. Lamé: Leçons sur la Theorie Mathematique de L'Elasticite des Corps Solides. Bachelier, Paris 1852, 188-191
- /15/ Wellinger, H. Dietmann: Festigkeitsberechnungen. Verlag Alfred Kröner, Stuttgart (1968)
- /16/ H. Dietmann: Spannungszustand und Festigkeitsverhalten. Techn.-wiss. Bericht, MPA Stuttgart, Heft 68-04 (1968)
- /17/ K.D. Closs, L. Schäfer: in Fast Reactor Fuel and Fuel Elements, GfK-Karlsruhe (1970)
- /18/ A. Chitty and D. Duval: Joint Intern. Conf. on Creep, ASME 4 (1963) 1
- /19/ F. Polifka, L. Schäfer: Persönliche Mitteilung (1970)
- /20/ H.J. Engell und M.P. Speidel: Werkstoffe und Korrosion 20 (1969) 281

- /21/ A. Kelly, W.R. Tyson, A.H. Cottrell: Canad. J. Phys. (1967) 883
- /22/ A. Kelly, W.R. Tyson und A.H. Cottrell: Phil. Mag. 15 (1967) 567
- /23/ L. Schäfer: Persönliche Mitteilung (1980)
- /24/ A.A. Griffith: Phil. Trans. Roy. Soc. (London) 221 (1920) 163
- /25/ E. Orowan: Trans. Inst. Eng. Shipbuild., Scotland, 89 (1945) 165
- /26/ V. Weiss und S. Yukawa: ASTM STP 381 (1965) 1
- /27/ W.F. Brown und J.E. Strawley: ASTM, STP 410 (1966) 1
- /28/ R.P. Wei: Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking. Ohio State University, Columbus, Ohio, 11-15 September 1967
- /29/ H.H. Johnson und P.C. Paris: Engineering Fracture Mechanics 1 (1968) 3
- /30/ S. Leistikow: Verhalten technischer Legierungen unter thermischer und korrosionschemischer Beanspruchung. VDI-Berichte Nr. 302 (1977)
- /31/ P. Kofstad: High Temperature Oxidation of Metals. John Wiley, New York (1966)
- /32/ A. Rahmel, W. Schwenk: Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen. Verlag Chemie, Weinheim und New York (1977)
- /33/ P.L. Daniel, R.A. Rapp: Advances in Corrosion Science and Technology 5 (1976) 55-172
- /34/ S. Leistikow: Grundlagen und Erscheinungsformen der Hochtemperaturkorrosion. VDI-Berichte Nr. 235 (1975)
- /35/ I.C. Scully: The Fundamentals of Corrosion. Pergamon Press (1966)
- /36/ R.H. Cook, R.P. Skelton: International Metallurgical Reviews, Review 187,19 (1977) 199
- /37/ H.W. Pickering, F.H. Beck, M.G. Fontana: Transactions of the ASM 53 (1961) 793
- /38/ A. Moskowitz, L. Redmerski: Corrosion 17 (1961) 131
- /39/ I. Barin and O. Knacke: Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Springer Verlag, Berlin (1973)
- /40/ A. Cottrell: An Introduction to Metallurgy. London (1976)

- /41/ W. Mannchen: Einführung in die Thermodynamik der Mischphasen. VEB Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1965)
- /42/ H. Kleykamp: KfK-Nachrichten, 12 (1980) 37
- /43/ O. Götzmann: Dissertation, Universität Karlsruhe (1968)
- /44/ M.G. Nicholas, C.F. Old: J. of Material Science 14 (1979) 1-18
- /45/ E. Wendler-Kalsch: Werkstoffe und Korrosion 29 (1978) 703-720
- /46/ P. Hofmann: KfK-Bericht 2661 (1978)
- /47/ H. Gräfen: Metalloberfläche 19 (1965) 12
- /48/ H.U. Borgstedt, I. Michael, S. Müller, G. Wittig: Werkstoffe und Korrosion 22 (1971) 121
- /49/ E. Brauns und H. Ternes: Werkstoffe und Korrosion 19 (1968) 1
- /50/ T.P. Hoar, J.G. Hines: J. Iron Steel Inst. 182 (1956) 124/43
- /51/ H. Buhl: Werkstoffe und Korrosion 29 (1978) 725
- /52/ R.N. Parkins, F. Mazza, J.J. Royuela, J.C. Scully: Werkstoffe und Korrosion 23 (1972) 1020
- /53/ G. Vogt: Werkstoffe und Korrosion 29 (1978) 721-25
- /54/ H. Zitter und J. Bleckmann: Werkstoffe und Korrosion 25 (1974) 896
- /55/ K. McGuinn und J.R. Griffiths: Br. Corrosion Journal 12 (1977) 152
- /56/ M.J. Blackburn, J.A. Feeney and T.R. Beck in: Advances in Corrosion Science and Technology. Plenum Press, New York, London 3 (1973) 67
- /57/ A.J. Sedriks: J. of the Institute of Metals 101 (1973) 225
- /58/ R.W. Staehle in: The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys. Brussels (1971), S. 223
- /59/ M.B. Whiteman and A.R. Troiano: Corrosion 21 (1965) 53
- /60/ H.H. Lee and H.H. Uhlig: J. Electrochem. Soc. 117 (1970) 18
- /61/ D.A. Vermilyea: General Electric Report No. 71-C-228, 1971: Schenectady, New York (General Electric Company)

- /62/ R.C. Dorward, K.R. Hasse, W.J. Helfrich: J. of Testing and Evaluation 6 (1978) 268-275
- /63/ McLean: Mechanical Properties of Metals. New York, Wiley (1962)
- /64/ N.J. Magnani, P.H. Holloway: Corrosion 34 (1978) 7
- /65/ R.L. Jones, F.L. Yagee, R.A. Stoehr, D. Cubicciotti: J. of Nuclear Materials 82 (1979) 26
- /66/ J.C. Großkreutz, C.R. Bowles in W.D. Nix, K.P. Fuchs: EPRI, ER-415 (1977) 67
- /67/ S. Leistikow und R. Kraft: Proc. 6th Europ. Congr. Metallic Corrosion, Society of Chemical Industry, London (1977) 577-584
- /68/ S. Leistikow und R. Kraft: Z. Werkstofftechnik 6 (1975) 416
- /69/ A. Rahmel, J. Manenc: Mechanische Eigenschaften und Haftung von Zunderschichten. Einfluß auf die Oxidation von Metallen (Korrosion 24). Verlag Chemie, Weinheim (1973)
- /70/ W. Jaenicke, S. Leistikow, A. Stadler: J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 1031
- /71/ H.-J. Dorn: Dissertation, TU München (1977)
- /72/ P. Jancock and R.C. Hurst: Advances in Corrosion Science and Technology 4 (1974) 1-84
- /73/ A. Schnaas: Dissertation, Universität Dortmund (1977)
- /74/ L. Berchthold, H.G. Sockel und B. Ilschner: in /77/, S. 927
- /75/ H. Huff und F. Schreiber: Werkstoffe und Korrosion 23 (1972) 370
- /76/ R.H. Cook and R.P. Skelton: International Metallurgical Reviews 19 (1974) 199
- /77/ Proc. of the Int. Conf. Petten (N.H.) The Netherlands, 15-18. October 1979: Behaviour of high temperature alloys in aggressive environments.
- /78/ J. Stringer: Hot corrosion of high-temperature alloys. Annual Review of Materials Science 7 (1977) 477-509
- /79/ P. Hofmann: KfK-Bericht 1831 (1974)
- /80/ O. Götzmann, H.J. Heuvel: J. of Nuclear Materials 81 (1979) 231-238
- /81/ Y. Macheteau, J. Gillardeau, P. Plurien, J. Oudar: Oxidation of Metals 4 (1972) 141

- /82/ P.M. O'Donnell: J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 218
- /83/ C.F. Hale, E.J. Barber, H.A. Bernhardt, K.E. Rapp: K-1459, Nuclear Division, Union Carbide Corporation, Oak Ridge, Tenn. (1960)
- /84/ B.J. Downey, J.C. Bermel, P.J. Zimmer: Corrosion 25 (1969) 502-508
- /85/ K.L. Tseitlin, V.A. Strunkin: J. Appl. Chem. USSR 31 (1958) 1832
- /86/ P.S. Gray: Proc. First Intern. Congr. on Metallic Corrosion, III.4, London (1961) 213
- /87/ J.E. Antill and K.A. Peakall: Corrosion Science 16 (1976) 435-441
- /88/ L. Arbellot: Corros. et Anticorros. 5 (1957) 112-119
- /89/ R. Hales: Werkstoffe und Korrosion 29 (1978) 393-399
- /90/ H.P. Voigt: Dissertation, Universität Hannover (1968)
- /91/ G.J. Danek: Nav. Eng. 77 (1965) 859
- /92/ W. Dienst: Hochtemperaturwerkstoffe. Werkstofftechnische Verlagsgesellschaft, Karlsruhe (1978)
- /93/ J. Biert, R. Scheidegger: Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 19 (1953) 359
- /94/ W.J. Greenert: Corrosion 18 (1962) 57
- /95/ F. Gesmundo: Oxidation of metals 13 (1979) 237
- /96/ K. Hauffe, A. Rahmel: Z. f. Phys. Chemie 199 (1951) 152
- /97/ Proc. of the European Symposium, Petten (N.H.), The Netherlands (May 1980): The interaction between corrosion and mechanical stress at high temperatures.
- /98/ F. Schmitz und K.H. Keienburg: in /97/, S. 223
- /99/ J.C. Galsworthy: in /97/, S. 197
- /100/ J.R. Nicholls, J. Samuel, R.C. Hurst, P. Hancock: in /77/, S. 911
- /101/ N.E. Paton, W.M. Robertson, F. Mansfeld: Metallurgical Transactions 4 (1973) 317
- /102/ R.C. Lobb and R.D. Nicholson: Materials Science and Engineering 22 (1976) 157
- /103/ I. LeMay, K.J. Truss, P.S. Sethi: Trans. ASME, Jour. Basic Engineering (1969) 575-580

- /104/ P.N. Chaku, C.J. McMakon: Met. Trans. 5 (1974) 441-450
- /105/ U. Feld, A. Rahmel, M. Schmidt: in /97/ S. 171
- /106/ K.-G. Schmitt-Thomas, H. Meisel, H.-J. Dorn: Werkstoffe und Korrosion 29 (1978) 1-9
- /107/ C.Y. Yang, H.W. Liu and P.J. Ficalora: Scripta Metallurgica 12 (1978) 857
- /108/ R.C. Lobb: Materials Science and Engineering 36 (1978) 165
- /109/ L. Schäfer und P. Hofmann: J. of Nuclear Materials 67 (1977) 88-96
- /110/ Dubbel: Taschenbuch des Maschinenbaus. Springer-Verlag Berlin (1970)
- /111/ F. Polifka, L. Schäfer und H. Kempe: Persönliche Mitteilung (1973)
- /112/ M. Schirra: KfK 2296 (1976)
- /113/ L. Schäfer, D. Preininger: Persönliche Mitteilung (1979)
- /114/ L. Schäfer, H. Kempe und F. Polifka: Persönliche Mitteilung (1980)
- /115/ H. Kleykamp: J. of Nucl. Mat. 66 (1977) 292
- /116/ Christen: Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie. Sauerländer-Salle (1971)
- /117/ R. Colton, J.H. Canterford: Halides of the first row transition metals. Wiley-Interscience, London (1969)
- /118/ O. Götzmann: Persönliche Mitteilung (1981)
- /119/ W. Breitung: KfK-Bericht 2363 (1976)
- /120/ H. Holleck, H. Kleykamp: KfK-Bericht 1181 (1970)
- /121/ O. Götzmann: Persönliche Mitteilung (1981)
- /122/ O. Götzmann: Persönliche Mitteilung (1981)
- /123/ S. Leistikow: in /77/, S. 197