

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

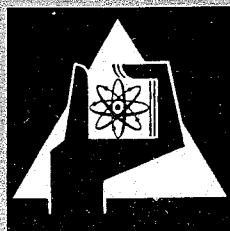
Mai 1966

KFK 445

Institut für Material- und Festkörperforschung

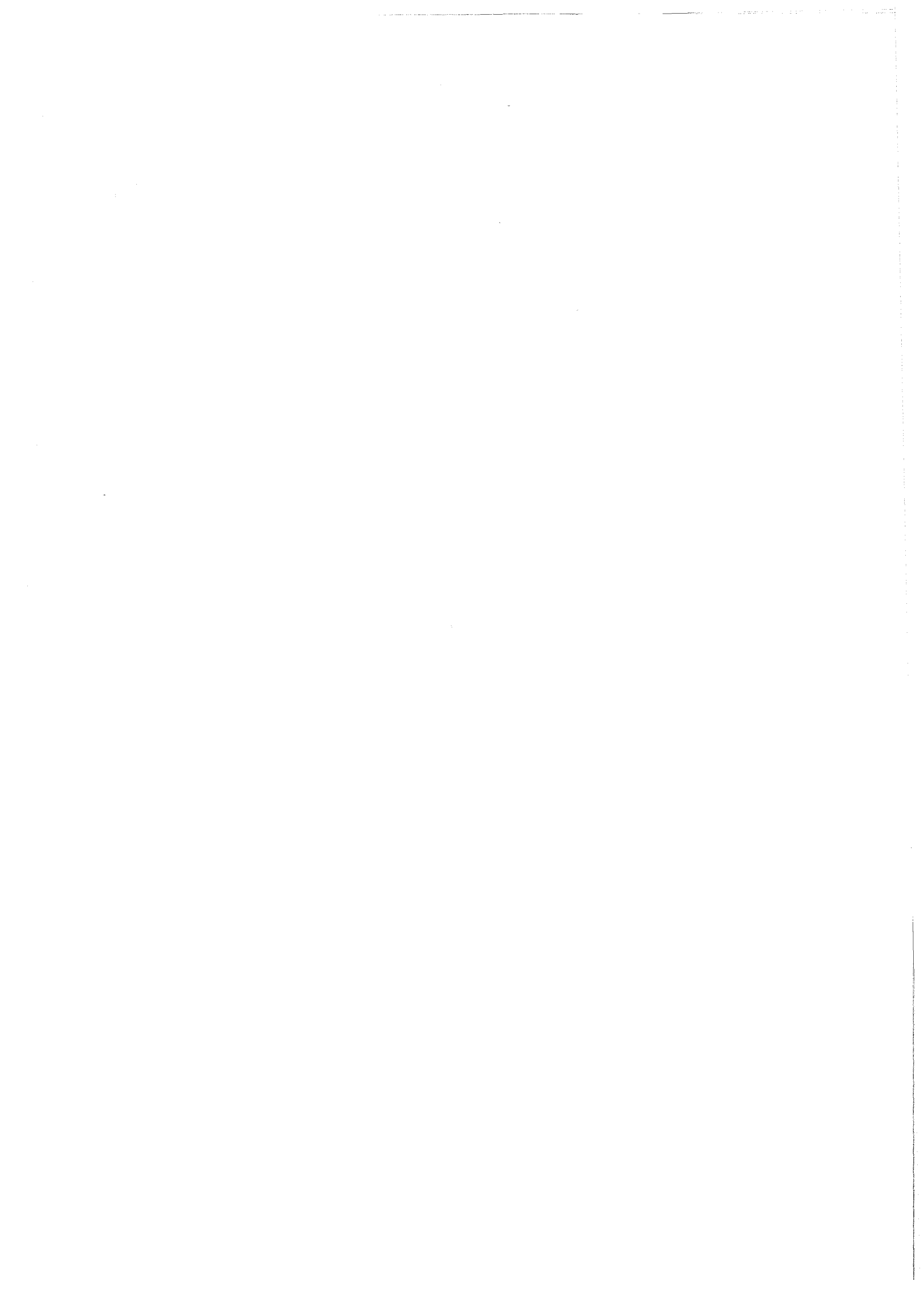
Hochtemperaturversprödung von austenitischen Stählen
und Nickellegierungen durch (n, α)-Reaktionen

H. Böhm, W. Dienst, H. Hauck



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



Hochtemperaturversprödung von austenitischen Stählen und Nickellegierungen durch (n, α)-Reaktionen

Von **Horst Böhm, Wolfgang Dienst und Hansjürgen Hauck**

Sonderdruck aus der „Zeitschrift für Metallkunde“

Band 57 (1966) Heft 5, S. 352-357

DR. RIEDERER-VERLAG GMBH., STUTTGART

Hochtemperaturversprödung von austenitischen Stählen und Nickellegierungen durch (n, α) -Reaktionen*)

Von **Horst Böhm, Wolfgang Dienst und Hansjürgen Hauck**

(Aus dem Institut für Materialforschung im Kernforschungszentrum Karlsruhe)

Bei bestrahlten austenitischen Stählen und Nickellegierungen beobachtet man neben einer durch Stoßprozesse mit schnellen Neutronen hervorgerufenen „Tieftemperaturversprödung“, deren Ausheiltemperatur zwischen 500 und 600 °C liegt, eine von der Bestrahlungstemperatur weitgehend unabhängige „Hochtemperaturversprödung“^{1) bis 6)}. Die Hochtemperatur-

versprödung zeigt sich vor allem in einem Abfall der Bruchdehnung im Zugversuch oberhalb einer Prüftemperatur von 500 bis 600 °C, sowie einer Erniedrigung der Standzeit im Zeitstandversuch. Da bei der Entwicklung von Hochtemperaturreaktoren Kühlmittelttemperaturen oberhalb 500 °C angestrebt werden, kommt der Erscheinung der Hochtemperaturversprödung von Werkstoffen eine große technische Bedeutung zu.

Als Ursache der Versprödung ist das durch (n, α) -Reaktionen gebildete Helium anzusehen, das sich in Form von Blasen in den Korngrenzen ansammelt und so zur Verminderung der Duktilität bei hohen Temperaturen führt. In einigen Fällen werden auch bestrahlungsinduzierte Karbidausscheidungen für die vermin-

*) Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft und der Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe, auf dem Gebiet der schnellen Reaktoren durchgeführt.

¹⁾ C. G. Collins, G. L. Hammons, F. C. Robertshaw und W. H. Coutts, APEX-Report 676 (1961).

²⁾ J. Motteff, F. C. Robertshaw und F. D. Kingsbury, GE-Report No. 64 (1964) 364.

³⁾ D. R. Harries, K. Q. Bagley, I. P. Bell, W. S. Gibson, J. Gillies, P. C. L. Pfeil und S. B. Wright, 3. Genfer Konf. (1964) 162.

⁴⁾ E. V. Gusev, N. Pravdyuk u. a., 3. Genfer Konf. (1964) 339 a.

⁵⁾ G. H. Broomfield, D. R. Harries u. A. C. Roberts, J. Iron Steel Inst., 203 (1965) 502.

⁶⁾ A. S. N. Hughes und J. R. Caley, J. Nucl. Mater. 10 (1963) 60.

derte Duktilität verantwortlich gemacht⁷⁾). Gegen diese Vorstellung spricht allerdings die Tatsache, daß sich die Bruchdehnung bei meist unveränderter Streckgrenze und nicht erhöhter Verfestigung verringert. Da die Versprödung auch durch eine Hochtemperaturglühung nicht rückgängig gemacht werden kann, ist es kaum möglich, feinverteilte Ausscheidungen als Ursache der Hochtemperaturversprödung anzusehen.

Bei austenitischen Stählen und Nickellegierungen mit einem Borgehalt in der Größenordnung von mindestens 1 ppm ist als vorherrschende (n,α) -Reaktion für Neutronendosen bis zu etwa $1 \cdot 10^{21}$ n/cm² die $B^{10}(n,\alpha)Li^7$ -Reaktion anzusehen. Bei höheren Neutronendosen tragen auch andere (n,α) -Reaktionen wesentlich zur Heliumproduktion bei.

Mechanismus der Versprödung

Die Tatsache, daß die auftretenden Heliumblasen die mechanischen Eigenschaften nur bei hohen Temperaturen beeinflussen, läßt sich folgendermaßen erklären: Bei hohen Temperaturen zeigen die austenitischen Stähle und Nickellegierungen einen interkristallinen Bruch, während sie bei tiefen Temperaturen transkristallin brechen, was darauf hindeutet, daß die Korngrenzenfestigkeit mit steigender Temperatur stärker abnimmt als die Festigkeit im Korninnern. Diese Aussage gibt zwar noch keinen Hinweis auf die im einzelnen ablaufenden Vorgänge, sie zeigt aber, daß sich die Hochtemperaturversprödung ausschließlich auf die Vorgänge beim interkristallinen Bruch auswirkt.

Ein interkristalliner Bruch entsteht dadurch, daß sich an den Korngrenzen kleinste Hohlräume bilden, die Ausgangspunkt für einen Riß sind. Die Versprödung, d. h. Herabsetzung der Bruchdehnung und Zeitstandfestigkeit infolge Heliumausscheidung ist darauf zurückzuführen, daß die Hohlräume, zu deren Bildung im unbestrahlten Material je nach Werkstoff eine mehr oder weniger große plastische Verformung notwendig ist, im bestrahlten Werkstoff in Form der Heliumblasen sehr viel früher vorliegen und so das Einsetzen des Bruches erheblich beschleunigen. Aus den gleichen Gründen führt das Vorhandensein der Heliumblasen, wie Versuche gezeigt haben, zu einer Verschiebung des Überganges transkristalliner-interkristalliner Bruch zu tieferen Temperaturen.

Damit solche Hohlräume wachsen und zu einem Riß führen können, müssen sie eine bestimmte Größe haben, die sich leicht abschätzen läßt, wenn man voraussetzt, daß das Wachstum über eine Leerstellenkondensation erfolgt, was bisher zumindest für den Bruch im Kriechversuch angenommen wird. Ist ΔF_L die durch Leerstellenkondensation gewonnene freie Energie pro Volumeneinheit, r der Porenradius und γ die Grenzflächenenergie zwischen Pore und Matrix, so ist die gesamte Änderung der freien Energie durch Bildung der Pore:

$$\Delta F = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \Delta F_L + 4 \pi r^2 \cdot \gamma \quad (1)$$

Setzt man $\frac{dF}{dr} = 0$ so ergibt sich der kritische Blasenradius zu

$$r_k = \frac{2\gamma}{\Delta F_L} \quad (2)$$

⁷⁾ D. R. Arkell und P. C. L. Pfeil, J. Nucl. Mater. 12 (1964) 167.

⁸⁾ R. B. Roy, AE-Report 186 (1965).

d. h. eine Blase vom Radius r würde wachsen, wenn $\Delta F_L > 2\gamma/r$ ist. Die Größe ΔF_L ist von der Leerstellenübersättigung abhängig, die ihrerseits einer herrschenden hydrostatischen Zugspannung direkt proportional ist. Man kann auch sagen, daß eine „Leerstellenblase“, d. h. eine Pore vom Radius r unter einem durch die Oberflächenspannung hervorgerufenen Druck $2\gamma/r$ steht, der sie zusammendrücken will, d. h. sie ist von einem Spannungsfeld umgeben. Sobald eine von außen aufgebraute hydrostatische Zugspannung $\sigma > 2\gamma/r$ vorliegt, wird die Pore durch Leerstellenkondensation weiterwachsen.

Dieser Ansatz gilt für Leerstellenblasen. Wird er auf Gasblasen angewendet, so ist zu berücksichtigen, daß das Gas in der Blase unter einem Innendruck $P = 2\gamma/r$ steht, so daß eine Gasblase kein Spannungsfeld besitzt. Bei Anlegen einer einachsigen Zugspannung σ (auf die Blase wirkt dann eine hydrostatische Zugspannung von $\sim \sigma/3$), wird eine Blase vom Radius r_0 bis auf einen Radius r anwachsen, der durch

$$P + \frac{\sigma}{3} + \frac{2\gamma}{r} \quad (3)$$

gegeben ist⁹⁾. Da $P \cdot r^3 = P_0 \cdot r_0^3$ ist, wird

$$\sigma = \frac{6\gamma}{r} \left(1 - \frac{r_0}{r}\right) \quad (4)$$

σ hat bezüglich r ein Maximum, das mit einem bestimmten σ -Wert erreicht werden kann, wenn r_0 oberhalb eines kritischen Wertes r_k liegt. Dieser kritische Blasenradius für die angelegte Spannung σ ergibt sich daraus zu

$$r_k = \frac{2,3\gamma}{\sigma} \quad (5)$$

Die Voraussetzungen, um diesen Ansatz auf Heliumblasen anzuwenden, ist, daß der kritische Radius für die Heliumausscheidung kleiner ist als der kritische Radius zum Wachsen durch Leerstellenkondensation. Dies ist zweifellos der Fall, da ΔF_{He} auf Grund der sehr geringen Löslichkeit des Heliums mit Sicherheit größer ist als ΔF_L .

Es ist denkbar (zumindest bei kleinen Verformungsgeschwindigkeiten), daß die an den Korngrenzen liegenden Heliumblasen mit $r > r_k$ unter der angelegten Zugspannung durch Leerstellenkondensation weiterwachsen und schließlich bei Berührung mehrerer Blasen einen Bruch in der Korngrenze auslösen. R. S. Barnes⁹⁾ hat unter dieser Annahme Abschätzungen über das Maß der Versprödung gemacht, wobei er als Bruchkriterium ansetzt, daß im Mittel zwei Blasen vom Radius r in einem Kreis vom Radius $2r$ liegen, d. h. er setzt ein Wachstum der Blasen bis zur gegenseitigen Berührung an. Die hierzu erforderliche Leerstellenkonzentration ist jedoch so groß, daß es fraglich ist, ob diese Annahme bei Zugversuchen mit einer relativ hohen Verformungsgeschwindigkeit zutrifft, da sie eine sehr hohe Leerstellendiffusionsgeschwindigkeit voraussetzt. Da die Hochtemperaturversprödung auch bei relativ hohen Verformungsgeschwindigkeiten ($\dot{\epsilon} \sim 0,2 \text{ min}^{-1}$) deutlich in Erscheinung tritt, ist es nicht sicher, ob das Modell von R. S. Barnes⁹⁾ zur Erklärung ausreicht.

Man kann diesen Ansatz in der Weise modifizieren, daß man wohl ein anfängliches Blasenwachstum durch

⁹⁾ R. S. Barnes, Nature 206 (1965) 1307.

Leerstellenkondensation annimmt, als Bruchbeginn aber nicht die Blasenberührung, sondern einen früheren Zeitpunkt ansetzt. Eine Blase (in der Korngrenze werden die Blasen auf Grund der Korngrenzenenergie mehr linsenförmig als kugelförmig sein) kann als direkter Ausgangspunkt für einen rasch zum Bruch führenden Riß angesehen werden, wenn ihre Länge eine bestimmte Größe überschreitet, die sich nach den derzeitigen Vorstellungen am besten durch den Ansatz von A. A. Griffith¹⁰⁾ beschreiben läßt, wonach

$$\sigma_b = \left(\frac{2 E \cdot \gamma'}{\pi \cdot c} \right)^{1/2} \quad (6)$$

ist, wenn σ_b die Bruchspannung, c die Rißlänge, E der Elastizitätsmodul und γ' die sich aus der Grenzflächenenergie und Verformungsarbeit zusammensetzende Energie für die Rißausbreitung, bezogen auf die Einheitsfläche, sind. Bei einer vorgegebenen Blasengröße ist diese Spannung wesentlich größer als die zum Wachstum durch Leerstellenkondensation erforderliche Spannung. Da die angelegte Spannung im Verlauf des Zugversuches ansteigt und die Blasengröße ebenfalls wächst, ist es denkbar, daß im Verlauf des Versuches Blasengröße und Zugspannung die Werte erreichen, die zum Rißwachstum nach obiger Bedingung und damit zum Bruch erforderlich sind. Für den normalen Fall einer Rißausbreitung entlang einer gewöhnlichen Korngrenze ergibt sich eine so große kritische Rißlänge, daß dieses Modell nicht sehr wahrscheinlich ist. Die kritische Rißlänge kann aber ganz erheblich herabgesetzt werden, wenn die wahre Oberflächenenergie γ , die gegeben ist durch $2\gamma_s - \gamma_B$ (γ_s Oberflächenenergie, γ_B Korngrenzenenergie) etwa durch Absorption von Fremdatomen stark herabgesetzt wird¹¹⁾.

Die Tatsache, daß die austenitischen Stähle bereits im unbestrahlten Zustand bei hohen Temperaturen einen interkristallinen Bruch zeigen, weist darauf hin, daß die wahre Oberflächenenergie von vornherein nicht sehr hoch ist. Es ist darüber hinaus denkbar, daß das bei der $B^{10}(n,\alpha)Li^7$ -Reaktion entstandene Lithium, das sich nicht nur wegen der Borverteilung, sondern auch wegen seines relativ großen Atomradius in den Korngrenzen anreichern wird, eine weitere Erniedrigung von γ bewirkt und so das Einsetzen des Bruches erleichtert. Dies könnte auch den beobachteten Einfluß des Lithiums auf die Hochtemperaturversprödung erklären¹²⁾.

In Bild 1 ist eine schematische Darstellung der Vorgänge gegeben, die zum Bruch durch Erreichen der kritischen Rißlänge führen. In dem Diagramm sind die für ein Blasenwachstum infolge Leerstellenkondensation erforderliche und durch $\sigma \sim 1/r$ gegebene Spannung und die für eine spontane Rißausbreitung notwendige Spannung ($\sigma \sim 1/\sqrt{c}$) in Abhängigkeit von der Blasengröße aufgetragen. Die waagerechten Linien sollen die der Zugfestigkeit eines Werkstoffes proportionale Spannung kennzeichnen, bei der im unbestrahlten Material die zum Bruch führende Rißbildung einsetzt.

Das Verhalten verschiedener Proben im Zugversuch läßt sich an Hand der mit 1 und 2 bezeichneten Kurven erläutern: Betrachten wir zunächst Proben nach nicht zu hoher Bestrahlungsdosis und gehen davon aus, daß

das gebildete Helium bereits vor Beginn des Zugversuches in Blasen mit dem Radius r_1 vorliegt. Mit Anlegen der Spannung werden die Blasen auf Grund ihrer wahrscheinlich mit der Spannung zunehmenden Beweglichkeit durch Zusammenschluß mehrerer Blasen wachsen. Bei Werkstoffen geringerer Festigkeit mit kleinen Heliumgehalten wird, bevor die Blasen auf die der angelegten Spannung entsprechende kritische Größe anwachsen konnten, die Zugfestigkeit des Werkstoffes erreicht, d. h. die Probe zeigt keine Schädigung infolge

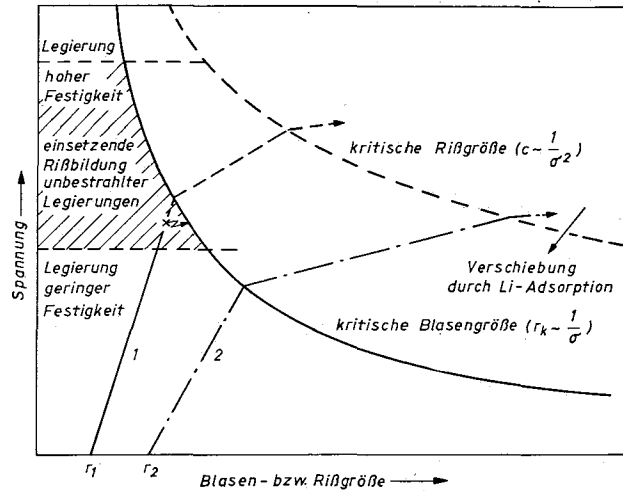


Bild 1. Schematische Darstellung des Mechanismus der Hochtemperaturversprödung.

Bestrahlung. In einer gleich bestrahlten Probe eines Werkstoffes mit höherer Festigkeit (gestrichelter Teil von 1) erreichen die Blasen dagegen vor Einsetzen des normalen Bruchmechanismus die kritische Größe. Sie wachsen dann durch Leerstellendiffusion, bis sie die kritische Rißlänge erreichen und der Bruch erfolgt. In diesem Fall liegt eine Schädigung vor. Dies ist die qualitative Erklärung für das beobachtete frühere Einsetzen der Versprödung bei hochfesten Legierungen. Auf quantitative Ansätze wird später noch ausführlich eingegangen.

Bei höherer Bestrahlungsdosis (Kurve 2) wird das Blasenwachstum durch Blasenzusammenschluß auf Grund der höheren Heliumkonzentration rascher als bei 1 erfolgen. Hier wird auch in der Legierung geringerer Festigkeit die kritische Blasengröße vor Einsetzen des normalen Bruchmechanismus erreicht, so daß über ein Blasenwachstum durch Leerstellendiffusion und eine spontane Rißausbreitung in der Korngrenze der vorzeitige Bruch erfolgt.

Aus Bild 1 läßt sich weiterhin noch folgendes sehen: Die Differenz der einmal durch $r \sim 1/\sigma$ und zum anderen durch $c \sim 1/\sigma^2$ gegebenen kritischen Riß- bzw. Blasengrößen wird mit abnehmender Spannung immer größer, d. h. bei Werkstoffen niedriger Zugfestigkeit werden die Blasen bzw. Risse sehr weit wachsen und sich zusammenschließen können, bis durch eine spontane Rißausbreitung an einer Stelle der Bruch einsetzt. Man wird bei solchen Werkstoffen demzufolge das Auftreten zahlreicher relativ großer interkristalliner Risse infolge Bestrahlung erwarten können. (Bei unbestrahlten Proben wird die Rißbildung als erster Schritt des Bruches sehr spät und auf wenige Stellen beschränkt auftreten.) In Werkstoffen hoher Festigkeit brauchen die Blasen wesentlich weniger zu wachsen, damit sie die

¹⁰⁾ A. A. Griffith, Phil. Trans. Roy. Soc. A 221 (1920) 163.

¹¹⁾ McLean, Mechanical Properties of Metals. John Wiley & Sons, New York, London (1962).

¹²⁾ P. R. B. Higgins und A. C. Roberts, Nature 206 (1965).

zum Bruch erforderliche Größe aufweisen, d. h. auf Grund der kleinen kritischen Rißlänge werden nur sehr wenige interkristalline Risse sichtbar sein. Wird die wahre Oberflächenenergie γ durch Li-Adsorption an den Korngrenzen möglicherweise noch herabgesetzt — und damit auch die kritische Rißlänge — so ist es möglich, daß man in bestrahlten Proben aus hochfesten Legierungen, abgesehen vom Bruch, kaum interkristalline Risse beobachtet. Diese Überlegungen werden durch die experimentellen Ergebnisse gestützt, wonach die weniger festen Legierungen (Inconel 600, 16/13-CrNi-Stahl) eine deutliche Zunahme interkristalliner Risse durch die Bestrahlung erkennen lassen, während in der hochfesten Legierung Inconel X die Zahl der interkristallinen Risse nach Bestrahlung sogar abzunehmen scheint¹³⁾.

Abschätzung über Heliummenge und Blasenverteilung

Nachdem im ersten Abschnitt der Mechanismus der Versprödung behandelt wurde, soll in den folgenden Abschnitten versucht werden, durch Abschätzung der Blasenzahl und Blasengröße Aussagen insbesondere über die Dosisabhängigkeit der Versprödung zu gewinnen.

Für die Abschätzung wird angenommen, daß das Helium über die mit thermischen Neutronen ablaufende $B^{10}(n,\alpha)Li^7$ -Reaktion gebildet wird. Diese Reaktion wird mit ziemlicher Sicherheit die Ursache der Versprödung bei Neutronendosen $< 10^{20} n/cm^2$ sein. Für andere (n,α) -Reaktionen gelten die folgenden Abschätzungen analog.

Bei einer Legierung mit einem mittleren Atomgewicht entspricht ein Abbrand von x ppm B^{10} einer Heliummenge von $A \cdot x \cdot 10^{-5}$ At.-%. Legen wir der Einfachheit halber würfelförmige Körner zugrunde, so ist bei einer Korngröße d (in cm), die Zahl Z_L der Legierungsatome pro Korn:

$$Z_L = L \cdot \frac{d^3 \cdot \rho}{A} \quad (7)$$

wenn ρ die Dichte und L die Loschmidtsche Zahl sind. Die Zahl der Heliumatome pro Korn ist dann

$$Z_{He} = 10^{-7} \cdot L \cdot x \cdot d^3 \cdot \rho \quad (8)$$

Unter Verwendung des idealen Gasgesetzes (bei Blasen $> \sim 100 \text{ \AA}$ ist die Abweichung vom idealen Gasgesetz gering¹⁴⁾) ergibt sich, daß die errechnete Zahl der Heliumatome bei einer Temperatur T unter Normaldruck folgendes Volumen einnimmt:

$$V_0 = 0,8 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot x \cdot d^3 \cdot \rho \quad (9)$$

Geht man davon aus, daß der Gasdruck P in den Blasen durch die Grenzflächenenergie γ bestimmt wird, d. h. durch $P = 2\gamma/r$ gegeben ist, und alles Gas sich in Blasen vom kritischen Radius r_k befindet, so ist das Gesamtvolumen V_1 dieser Blasen

$$V_1 = \frac{V_0}{P} = 0,4 \cdot 10^{-5} \frac{T \cdot x \cdot d^3 \cdot \rho}{\gamma} \quad (10)$$

und damit die Zahl der Blasen

$$N = \frac{V_1}{\frac{4}{3} \pi r_k^3} = 0,95 \cdot 10^{-6} \frac{T \cdot x \cdot d^3 \cdot \rho}{r_k^2 \cdot \gamma}$$

Hierbei ist eine zweifellos vorliegende Größenverteilung der Blasen unberücksichtigt geblieben.

Da $r_k = \frac{2,3 \gamma}{\sigma}$ ist, wird:

$$N = 0,19 \cdot 10^{-6} \frac{T \cdot x \cdot d^3 \cdot \rho \cdot \sigma^2}{\gamma^3} \quad (11)$$

Nach den hier zugrunde gelegten Vorstellungen haben nur die an den Korngrenzen befindlichen Heliumblasen eine versprödende Wirkung, d. h. nur diese sind zu berücksichtigen. Unter der Annahme, daß auch das im Korninneren gebildete Helium im Verlauf der Bestrahlung bzw. während der nachfolgenden Glühung an die Korngrenzen wandert, kann man für den ungünstigsten Fall annehmen, daß alle Heliumblasen auf den Korngrenzen sitzen.

Die durch den kleinen Atomradius des Bors bedingte Boranreicherung an den Korngrenzen führt zweifellos bereits bei der Kernumwandlung zu einer Heliumanreicherung im Bereich der Korngrenzen, auch wenn man berücksichtigt, daß sich die Heliumatome infolge des Rückstoßes bei der Umwandlung bis $\sim 4 \mu$ vom Platz des B^{10} -Atoms entfernen können⁹⁾. Bei den üblichen Korndurchmessern von $> \approx 20 \mu$ wird auf Grund der Boranreicherung eine schnellere Heliumansammlung in den Korngrenzen erfolgen als durch andere (n,α) -Reaktionen, bei denen das Helium gleichmäßig verteilt gebildet wird. Mit abnehmender Korngröße wird dieser Unterschied in der Heliumverteilung immer kleiner werden.

Im folgenden wird davon ausgegangen, daß sich das gesamte Helium in den Korngrenzen befindet. Bei einer gleichmäßigen Verteilung der Blasen auf den Korngrenzen ergibt sich bei einer Korngrenzfläche von $3 d^2$ pro Korn ein mittlerer Blasenabstand A von

$$A = \sqrt{\frac{3 d^2}{N}} = 4 \cdot 10^3 \sqrt{\frac{\gamma^3}{T \cdot x \cdot d^3 \cdot \rho \cdot \sigma^2}} \quad (12)$$

wobei angenommen wurde, daß das gesamte Helium in Blasen kritischer Größe vorliegt. Die Vereinfachungen, die dieser Abschätzung zugrunde liegen, bedeuten, daß die sich aus dieser Gleichung ergebenden Werte nur Näherungen sind, die aber zumindest einen ersten Anhalt vermitteln, bei welchen Blasenabständen eine merkliche Schädigung einsetzt.

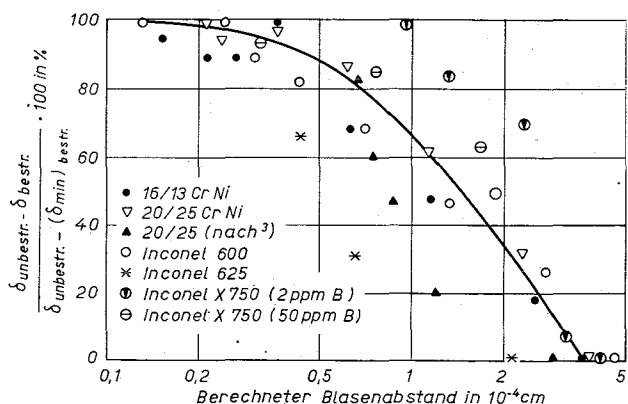


Bild 2. Abhängigkeit der Bruchdehnung bei 750 °C von der thermischen Neutronendosis für verschiedene Stähle und Nickellegierungen

Bild 2 gibt die experimentell gefundene Abhängigkeit der Bruchdehnung bei 750 °C Prüftemperatur von der thermischen Neutronendosis für Inconel 600, In-

¹³⁾ H. Böhm, W. Dienst und H. Hauck, J. Nucl. Mater., 19 (1966) 59.

¹⁴⁾ R. S. Barnes, J. Nucl. Mater. 11 (1964) 135.

conel 625, 20/25 CrNi und 16/13 CrNi wieder¹³⁾ (Zusammensetzung der Legierungen s. Tabelle 1). In Tabelle 2 sind für diese Werkstoffe sowie einige weitere Legierungen⁵⁾¹³⁾ die Blasenabstände bei einsetzender Schädigung eingetragen, wie sie sich aus Gl. (12) errechnen.

Tabelle 1. Zusammensetzung der Legierungen

Legierung	Gehalt in Gew.-%								B in ppm
	C	Fe	Ni	Cr	Mo	Nb	Ti	Al	
16/13 CrNi	0,017	Rest	13,0	16,9	—	0,2	—	—	1
20/25 CrNi	0,017	Rest	24,7	—	—	—	—	—	0,5
Inconel 600	0,059	5,0	Rest	16,3	—	—	—	—	0,5
Inconel X750	0,027	5,2	Rest	15,4	—	1,24	2,58	1,1	2
Inconel 625	0,03	2,7	Rest	21,8	8,5	3,5	—	—	15

Auffallend ist die recht gute Übereinstimmung der errechneten Blasenabstände für die z. T. sehr unterschiedlichen Legierungen, insbesondere wenn man die Unsicherheit bei der Bestimmung sehr kleiner Borgehalte berücksichtigt. Zugleich zeigen diese Ergebnisse, nach denen kein grundsätzlicher Unterschied im Versprödungsverhalten zwischen austenitischen Stählen und Nickellegierungen besteht, daß man die Wasserstoffbildung über (*n,p*)-Reaktionen als Versprödungsursache ausschließen kann.

Nach den in Tabelle 2 wiedergegebenen Ergebnissen liegt der Schluß nahe, daß der Blasenabstand die von der Legierungszusammensetzung weitgehend unabhängige kritische Größe für die Hochtemperaturversprödung ist. Während die Werte in Tabelle 1 nur etwas über den Versprödungsbeginn aussagen, lassen sich aus

Tabelle 2. Errechnete Blasenabstände bei Versprödungsbeginn für verschiedene Legierungen (Prüftemperatur 750 °C, Verformungsgeschwindigkeit $\dot{\epsilon} = 0,2 \text{ min}^{-1}$ bzw. $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ für f)

Werkstoff	Gehalt an Bor in ppm	Korngröße in μ	Schwellendosis in n/cm^2	Festigkeit in kp/mm^2	Blasenabstand in μ
a) 16/13 CrNi	1	30	10^{18}	25	3,6
b) 20/25 CrNi	0,5	60	10^{18}	25	3,8
c) Inconel 600	0,5	30	8×10^{17}	30	4,6
d) Inconel X	2	140	10^{16}	70	4,1
e) Inconel 625	15	20	5×10^{16}	60	2,1
f) 20/25 CrNi ⁵⁾	5	17	10^{18}	19	2,9

Bild 3 Hinweise auf die ganze Versprödungskurve entnehmen. In diesem Bild sind für alle zur Verfügung stehenden Meßwerte an verschiedenen Legierungen die nach Gl. (12) errechneten mittleren Blasenabstände gegen die prozentuale Dehnungserniedrigung aufgetragen (die maximale Dehnungserniedrigung wurde gleich 100% gesetzt). Bei der Berechnung wurde der Abbrand direkt proportional der Dosis gesetzt, was bis zu den Sättigungsdosen von etwa $10^{20} n/\text{cm}^2$ (entsprechend einem Abbrand von etwa 40%) noch gerechtfertigt ist.

Bei einer derartigen Auftragung ist von vornherein mit einer merklichen Streuung der Werte zu rechnen, allein auf Grund der Ungenauigkeit in der Ermittlung der Bruchdehnung und des Borgehaltes sowie der Annahme, daß das erzeugte Helium vollständig in Blasen kritischer Größe vorliegt, was sicher nur sehr begrenzt

zutrifft, da mit steigendem Abbrand nicht allein die Blasenzahl, wie angenommen wurde, sondern auch die Blasengröße zunimmt. Deshalb ist es auch nicht sinnvoll, aus dem in Bild 3 dargestellten Zusammenhang etwa eine ganz bestimmte formelmäßig anzugebende Abhängigkeit der Versprödung vom Blasenabstand abzuleiten.

Betrachtet man Bild 3, so lassen die Werte trotz der Streuungen einen einheitlichen Verlauf erkennen, der sich näherungsweise durch die eingezeichnete Kurve beschreiben läßt. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß nicht nur der Mechanismus, sondern auch die Kinetik der Versprödung weitgehend legierungsunabhängig ist, wobei der Blasenabstand die kritische Größe zu sein scheint. Es läßt sich z. Z. noch nicht sagen, ob die „später“ einsetzende Versprödung des Inconel 625 bzw. die „früher“ einsetzende des Inconel X nur vorgetäuscht sind (bedingt durch die Streuungen der Werte) oder eindeutig legierungsabhängig sind.

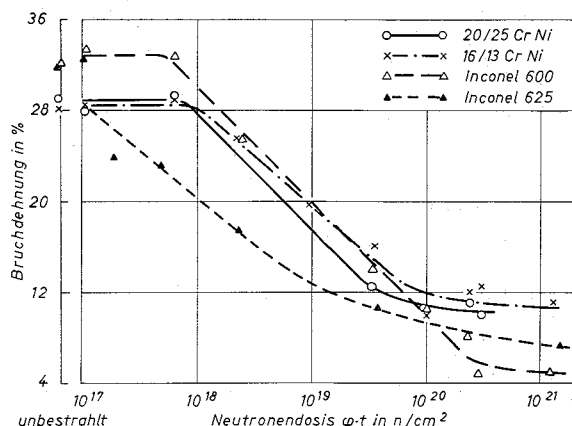


Bild 3. Abhängigkeit der Schädigung vom berechneten Blasenabstand

Die Höhe der maximalen Schädigung ist zweifellos von der jeweiligen Legierung abhängig, wobei man annehmen kann, daß sie mit zunehmender Neigung der Legierung zum interkristallinen Bruch ansteigt. Nach den vorliegenden Ergebnissen liegt die maximale Dehnungserniedrigung bei den austenitischen Stählen mit 60 bis 65% niedriger als bei den Nickellegierungen, die im Mittel eine Erniedrigung der Dehnung von ~80% zeigen.

Wenn der Blasenabstand den Grad der Hochtemperaturversprödung bestimmt und der Blasenabstand durch Gl. (12) befriedigend beschrieben ist, läßt sich hinsichtlich der Beeinflussung der Hochtemperaturversprödung folgendes sagen: Von den in Gl. (12) auftretenden Größen sind die Arbeitstemperatur T , die Dichte ρ sowie die Festigkeit σ für eine Legierung festgelegt. Es ist bisher nicht bekannt, in welcher Weise die Grenzflächenenergie γ zwischen Helium und Matrix von außen beeinflusst werden kann, so daß als wirklich variable Größen nur der Borgehalt und die Korngröße anzusehen sind.

Eine Verringerung der Korngröße bedeutet zunächst nur eine Verschiebung des Versprödungsbeginns zu höheren Neutronendosen, wenn man den von der Bestrahlung unabhängigen Einfluß der Korngröße auf das Festigkeitsverhalten unberücksichtigt läßt. Die Korngröße der untersuchten Werkstoffe liegt im Mittel zwischen 20 und 50μ . Um einen deutlichen Effekt zu

erzielen, müßte die Korngröße erheblich unter 10μ gesenkt werden. Bei den in Frage kommenden Legierungen dürfte dies jedoch schwierig sein (es sei denn, man geht zu pulvermetallurgischen Herstellungsverfahren über), so daß eine Verminderung der Hochtemperaturversprödung von dieser Seite wenig erfolgversprechend zu sein scheint.

Auch eine Herabsetzung des Borgehaltes als weitere Möglichkeit zur Verminderung der Versprödung stößt auf erhebliche technische Schwierigkeiten. Betrachtet man als relativ günstigstes Beispiel den 16/13- bzw. 20/25-CrNi-Stahl mit 1 ppm B, so entspricht der Versprödungsbeginn bei 10^{18} n/cm^2 einer abgebrannten Bormenge von $\sim 10^{-3} \text{ ppm B}^{10}$. Um eine Schädigung deutlich zu vermindern, müßte der Borgehalt (natürliches Bor) auf jeden Fall unter 0,1 ppm liegen, eine Forderung, die nur mit erheblichem metallurgischen Aufwand möglich ist. Eine starke Herabsetzung des Borgehaltes würde darüber hinaus lediglich eine Schädigung im Bereich bis 10^{20} bis 10^{21} n/cm^2 verhindern. Bei einer höheren Dosis ist in den meisten Werkstoffen die durch schnelle (n, α) -Reaktionen gebildete Heliummenge so groß, daß sie ins Gewicht fällt.

Es erscheint damit weder über die Korngröße noch über die Borkonzentration technisch möglich zu sein, die Hochtemperaturversprödung in den bisher untersuchten Werkstoffen zu vermeiden oder zumindest stark zu verringern. Erfolgversprechender ist es unter Umständen, die Heliumblasen im Korn festzuhalten oder auf Werkstoffe überzugehen, die bei den in Frage kommenden Temperaturen keine Neigung zum interkristallinen Bruch zeigen und bei denen man demzufolge keine oder zumindest eine geringere Hochtemperaturversprödung erwarten dürfte. Hier sollen z. Z. laufende Versuche klären, welche Legierungsgruppen dazu in Betracht kommen.

Einfluß der Festigkeit auf das Einsetzen der Versprödung

Nachdem die vorangegangenen Abschätzungen gezeigt haben, daß der Versprödungsbeginn recht gut durch einen bestimmten, von der Legierung weitgehend unabhängigen Abstand von Blasen kritischer Größe beschrieben werden kann, d. h. wir als Kriterium einsetzender Versprödung einen konstanten Blasenabstand, und da $r_b \ll \lambda$ ist, auch eine konstante Blasenanzahl ansetzen können, läßt sich leicht das Verhältnis der Schwelldosiswerte für zwei Legierungen mit den Festigkeiten σ_1 und σ_2 ermitteln.

Setzt man voraus, daß ϱ , d , γ und T für beide Legierungen gleich sind, so ist nach Gl. (12) für $\lambda = \text{konst.}$

$$\Phi \cdot t_i \sim x_i \sim \frac{1}{\sigma_i^2}$$

und damit

$$\frac{\Phi \cdot t_1}{\Phi \cdot t_2} = \frac{\sigma_2^2}{\sigma_1^2} \quad (13)$$

d. h. die Schwelldosis der Hochtemperaturversprödung würde sich mit $1/\sigma^2$ verändern, gleichen Borgehalt vorausgesetzt. Berücksichtigt man noch die Korngröße und den Borgehalt \bar{x} als variable Größen, so wird

$$\frac{\Phi \cdot t_1}{\Phi \cdot t_2} + \frac{\bar{x}_2 \cdot d_2 \cdot \sigma_2^2}{\bar{x}_1 \cdot d_1 \cdot \sigma_1^2} \quad (14)$$

Dieses Ergebnis trifft, wie gesagt, nur unter der Annahme zu, daß ein bestimmter Blasenabstand die kritische Größe zum Einsetzen der Schädigung ist.

Dieser Ansatz vermag die Ergebnisse⁵⁾¹³⁾ über die Differenz im Versprödungsbeginn der verschiedenen Werkstoffe befriedigend zu erklären, was sich indirekt bereits aus der guten Übereinstimmung der berechneten und in Tabelle 1 wiedergegebenen Blasenabstände bei Einsetzen der Versprödung ergibt. Setzt man die in Tabelle 1 aufgeführten Werte für Borgehalt, Korngröße und Festigkeit der verschiedenen Werkstoffe ein, so ergibt sich ein im Vergleich zu den austenitischen Stählen etwa um den Faktor 50 früherer Versprödungsbeginn für Inconel 625, und ein entsprechender Wert von 75 für Inconel X. Die experimentell ermittelten Schwelldosiswerte der Versprödung von $\sim 10^{18} \text{ n/cm}^2$ für die austenitischen Stähle, $\sim 5 \cdot 10^{16}$ für Inconel 625 und $\sim 10^{16}$ für Inconel X stehen damit recht gut in Einklang.

Man kann jedoch auf Grund dieser Ergebnisse nicht völlig ausschließen, daß z. B. legierungsbedingte Faktoren Einfluß auf das Einsetzen der Hochtemperaturversprödung haben. Bevor man Diskrepanzen zwischen dem nach Gl. (14) errechneten und dem experimentell ermittelten Versprödungsbeginn allein darauf zurückführt, ist zu klären, welche Verschiebungen noch auftreten können, wenn man die Kinetik der Blasenbildung berücksichtigt, die für die bisherigen Abschätzungen unberücksichtigt geblieben ist.

Zusammenfassung

Es wird zunächst ein Überblick über den möglichen Mechanismus der Hochtemperaturversprödung über (n, α) -Reaktionen gegeben. Nach einer Abschätzung über die erzeugte Heliummenge und die Blasenverteilung werden die bisher vorliegenden Ergebnisse über die Dosisabhängigkeit der Versprödung hinsichtlich des mittleren Abstandes kritischer Blasen ausgewertet. Dabei zeigt sich, daß die Schädigung in Abhängigkeit vom Blasenabstand für alle untersuchten Legierungen durch eine einzige Kurve angenähert beschrieben werden kann. Unter der Annahme, daß ein bestimmter von der Legierung unabhängiger Blasenabstand zum Einsetzen der Versprödung erforderlich ist, wurde der Einfluß der Festigkeit der Legierung auf den Versprödungsbeginn ermittelt. Die vorliegenden experimentellen Ergebnisse lassen sich mit diesem Ansatz gut beschreiben.

Summary

High Temperature Embrittlement of Austenitic Steels and Nickel Alloys by (n, α) -Reactions. The dose dependence of embrittlement is evaluated with respect to the average spacing of critical bubbles, based on an estimate of the produced amount of helium and the bubble distribution. It turns out that the dependence of the embrittlement on the bubble spacing can be approximated by one curve for all alloys.

The influence of the strength of an alloy on the initiation for embrittlement was derived assuming that a certain bubble spacing is required for it. The experimental results are in accordance with this assumption.

(Eingegangen am 25. November 1965)

