

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

KFK 838

September 1968

Institut für Material- und Festkörperforschung

Die Porenbildung in metallischen Werkstoffen durch Neutronenbestrahlung

H. Böhm



GESELLSCHAFT FUR KERNFORSCHUNG M.B.H.

KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

September 1968

KFK 838

Institut für Material- und Festkörperforschung

Die Porenbildung in metallischen Werkstoffen

durch Neutronenbestrahlung

von

H. Böhm

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



Inhalt

1. Einleitung

- 2. Übersicht über die vorliegenden Ergebnisse
 - 2.1. Nachweis durch Dichtemessungen und elektronenmikroskopische . Untersuchungen
 - 2.2. Einfluß der Neutronendosis
 - 2.3. Einfluß der Bestrahlungstemperatur
 - 2.4. Einfluß des Neutronenflusses
 - 2.5. Einfluß der Werkstoffzusammensetzung und des Gefügezustandes
 - 2.6. Einfluß der mechanischen Beanspruchung während der Bestrahlung
 - 2.7. Einfluß der Glühtemperatur
 - 2.8. Einfluß der Porenbildung auf die mechanischen Eigenschaften
- 3. Bedeutung der Porenbildung für die Core-Teile eines schnellen Brüters
- 4. Theoretische Grundlagen der Porenbildung
 - 4.1. Mechanismus der Porenbildung
 - 4.2. Einfluß von Gasen auf die Porenbildung
 - 4.3. Einfluß der Bestrahlungstemperatur
 - 4.4. Einfluß des Neutronenflusses
 - 4.5. Einfluß der Neutronendosis
 - 4.6. Einfluß einer nachfolgenden Glühung
 - 4.7. Einfluß der Werkstoffzusammensetzung und des Gefügezustandes
 - 4.8. Einfluß äußerer Spannungen
 - 4.9. Einfluß der Porenbildung auf die mechanischen Eigenschaften
 4.9.1. Eigenschaftsänderungen nach Bestrahlung
 - 4.9.2. Eigenschaftsänderungen während der Bestrahlung

Zusammenfassung

Literatur

Tabellen und Zeichnungen

1. Einleitung

Neben den durch Stoßprozesse mit schnellen Teilchen erzeugten Gitterdefekten, die Ursache der "Tieftemperaturversprödung" von Werkstoffen sind, und der durch Kernumwandlungen, insbesondere durch (n, α) -Reaktionen hervorgerufenen "Hochtemperaturversprödung" beobachtet man in letzter Zeit eine weitere Art der Strahlenschädigung, die Porenbildung (void-formation). Ohne auf die Vorgänge, die zur Bildung der Poren führen, zunächst näher einzugehen, sei einleitend jedoch erwähnt, daß die Stoßprozesse der schnellen Neutronen mit den Atomen der auslösende Vorgang sind. Während es sich aber bei den die Tieftemperaturversprödung verursachenden Gitterdefekten um primär erzeugte Störungen handelt (sie bilden sich direkt, selbst wenn nur ein einziges Neutron eingeschossen wird), entstehen die Poren sehr wahrscheinlich durch Folgereaktionen aus den primär erzeugten Gitterfehlern.

Im folgenden Bericht werden im 1. Teil die bisher vorliegenden Ergebnisse über die Bildung von Poren und ihren Einfluß auf die verschiedenen Werkstoffeigenschaften zusammengestellt. Der 2. mehr theoretische Teil behandelt die Grundlagen der Porenbildung unter Berücksichtigung der verschiedenen Parameter sowie die Ursachen der Eigenschaftsänderungen. Bei den im 2. Teil gemachten Ansätzen handelt es sich lediglich um Arbeitshypothesen, die wenn möglich, Hinweise für eine weitere experimentelle und theoretische Behandlung der Porenbildung geben sollen.

2. Übersicht über die vorliegenden Ergebnisse

2.1. <u>Nachweis durch Dichtemessungen und elektronenmikroskopische</u> Untersuchungen

Die ersten direkten Hinweise auf das Vorliegen von zahlreichen sehr kleinen Poren in metallischen Werkstoffen nach Bestrahlung erhielt man bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung hochbestrahlter Brennelementhüllrohre aus austenitischen Cr-Ni-Stählen¹⁾²⁾³⁾. So beobachteten erstmals Cawthorne und Fulton¹⁾an Proben aus dem Stahl AISI 316, die im DFR zwischen 400 und 610° C bis etwa 5 x 10^{22} n/cm² bestrahlt worden waren, eine große Zahl kugelförmiger und polyedrischer Poren von im Mittel etwa 100 bis 400 Å Durchmesser. Ihr Gesamtvolumen war um mehrere Zehnerpotenzen größer als das des durch (n,a)-Reaktionen gebildeten Heliums, so daß es sich nicht um die schon früher in bestrahlten Proben beboachteten He-Blasen handeln kann. Glühversuche an porenhaltigen Proben haben in Übereinstimmung damit gezeigt, daß bei 900°C der größte Teil der Poren aufgelöst wird, was bei He-Blasen nicht der Fall ist, so daß man mit Sicherheit annehmen kann, daß es sich bei den beobachteten Poren um echte "Leerstellen-blasen", d.h. um Hohlräume handelt, die möglicherweise ganz geringe Mengen Helium enthalten. Untersuchungen an Stählen vom TypAISI 304, die im EBR-2 bestrahlt wurden 2^{3} , bestätigen diese Ergebnisse.

In der Tabelle 1 sind die aus den genannten Arbeiten entnommenen Werte für die Porendichten und Porengrößen unter Angabe der Bestrahlungsparameter zusammengestellt. Wie man sieht, treten Porendichten bis etwa $10^{15}/cm^3$ auf bei Porengrößen im Bereich von 100 bis 1000 Å mit einem Maximum der Größenverteilung zwischen 200 und 400 Å. Charakteristisch für die Bildung von Poren in den genannten Fällen ist eine sehr hohe Neutronendosis und ein hoher Neutronenfluß, so daß es verständlich ist, wenn die Erscheinung der Porenbildung erst in neuester Zeit beobachtet wurde.

Genaue Untersuchungen der Porenform haben gezeigt, daß es sich in den meisten Fällen um Polyeder handelt, deren Begrenzungsflächen (111)-Ebenen sind ³⁾. Die Poren liegen im allgemeinen homogen in den Körnern verteilt, doch treten auch porenfreie Korngrenzensäume auf ²⁾.

Während die durch He-Blasen erzeugten Volumenänderungen sehr gering sind (siehe auch Bild 2),treten als Folge der Porenbildung wesentlich größere Volumenzunahmen auf, die nach den vorliegenden Messungen mehrere Prozent betragen können und damit zu erheblichen Problemen im Reaktorbau führen. Dieses Schwellen der Werkstoffe unter hoher

- 2 -

Neutronenbestrahlung ist es, was die Porenbildung für die Konstruktion schneller Reaktoren so kritisch macht. Um eventuelle Möglichkeiten zur Vermeidung bzw. Reduzierung der Porenbildung aufzeigen zu können, ist es erforderlich, den Mechanismus der Porenbildung und ihre Abhängigkeit von Größen wie Neutronendosis, Neutronenfluß, Bestrahlungstemperatur, Werkstoffzusammensetzung usw. zu kennen. In den folgenden Kapiteln wird an Hand der experimentellen Ergebnisse der Einfluß der genannten Parameter auf das Ausmaß der Porenbildung zusammengestellt.

2.2. Einfluß der Neutronendosis

Die Neutronendosis ist zweifellos eine der entscheidenden Größen, die das Ausmaß der Porenbildung bestimmt. Die bisherigen Ergebnisse zeigen ganz deutlich, daß eine Porenbildung mit einer merklichen Volumenzunahme erst bei sehr hohen Neutronendosen auftritt, zumindest im Falle der austenitischen Stähle. Eine genaue Erfassung der Dosisabhängigkeit ist nur dann möglich, wenn die anderen Bestrahlungsparameter, wie Fluß und Temperatur konstant gehalten werden. Bei den vorliegenden Ergebnissen unterscheiden sich zwar Neutronenfluß und Bestrahlungstemperatur für die einzelnen Experimente, doch liegen sie in einem solchen Streuband, daß man die gemessenen Werte für eine erste Aussage über die Dosisabhängigkeit der Porenbildung ohne weiteres verwenden kann. Etwas stärker wiegt die Tatsache, daß die Werte von Proben mit z.T. sehr unterschiedlichem Kaltverformungsund Wärmebehandlungszustand stammen, doch wird auf den Einfluß dieser Größen noch später näher eingegangen.

In Bild 1 ist die vom Battelle-Northwest-Laboratory stammende Zusammenfassung aller bisher vorliegenden Werte der Volumenzunahme austenitischer Stähle (AISI 304 und 316) in Abhängigkeit von der Neutronendosis (E > 0.1 MeV) wiedergegeben⁴. Die Volumenzunahmen wurden z.T. durch elektronenmikroskopische Ermittlung der Porenzahl und -größe bestimmt, z.T. direkt aus Dichtemessungen. Die bei den Meßpunkten aufgeführten Zahlen geben die ungefähre Bestrahlungstemperatur wieder. Die Werte zeigen deutlich, daß die Volumenzunahme erst oberhalb etwa 10²²n/cm² nennenswert sind, dann aber mit der

- 3 -

Dosis sehr stark ansteigt, so daß bei 10^{23} n/cm² mit Volumenzunahmen bis etwa 10 % theoretisch gerechnet werden kann.

Zum Vergleich der Volumenzunahme infolge Porenbildung ist in Bild 2 die errechnete Volumenzunahme durch He-Blasen als Folge der (n,α) -Reaktionen für übliche austenitische Stähle wiedergegeben, wobei in den Rechnungen ein konstanter Blasenradius von 200 Å zugrunde gelegt wurde.

2.3. Einfluß der Bestrahlungstemperatur

Einen großen Einfluß auf die Porenbildung wird zweifellos die Bestrahlungstemperatur haben (siehe auch Abschnitt 4.3). Leider erlauben die vorliegenden Ergebnisse keine eindeutige Aussagen über die Temperaturabhängigkeit. Wie man aus Bild 1 ersieht, liegt die Bestrahlungstemperatur, bei der eine Porenbildung beobachtet wurde, in allen Fällen zwischen etwa 350 und 600°C. Cawthorne und Fulton¹⁾ konnten bei Bestrahlungstemperaturen unterhalb $\approx 380^{\circ}$ C keine Porenbildung mehr feststellen. Holmes und Mitarbeiter⁵⁾ haben dagegen in Proben aus 304 ss, die bei 290°C bis 6 x 10²¹ bestrahlt wurden und anschließend bei 750° im Zugversuch geprüft wurden, Poren beobachtet, so daß anzunehmen ist, daß auch bei tieferen Temperaturen bestrahlte Proben im Verlauf einer nachfolgenden Wärmebehandlung eine Porenbildung zeigen. Ob die Porenbildung æst während der nachfolgenden Wärmebehandlung erfolgt, oder aber nur ein beschleunigtes Wachstum der Poren, läßt sich z.Zt. nicht sagen. Für Bestrahlungstemperaturen oberhalb 600° liegen bisher keine experimentellen Unterlagen vor, doch ist anzunehmen, daß die Porenbildung bei höheren Temperaturen wieder rückläufig wird.

2.4. Einfluß des Neutronenflusses

Die in Bild 1 dargestellten Ergebnisse sind an Proben gewonnen worden, die im DFR bzw. EBR-2 bestrahlt wurden. Da die Neutronenflüsse in beiden Reaktoren ziemlich gleich sind (\approx 10¹⁵) läßt sich aus diesen Werten keine Flußabhängigkeit ableiten.

- 4 -

Geht man davon aus, daß die Poren durch Ausscheidung überschüssiger, bestrahlungserzeugter Leerstellen entstehen, so ist eine starke Flußabhängigkeit der Porenbildung zu erwarten. Aus Änderungen der mechanischen Eigenschaften als Folge einer Porenbildung lassen sich in der Tat Hinweise entnehmen, daß ein schneller Fluß von $\approx 3-4 \times 10^{14}$ (bei entsprechender Dosis) zu einer merklichen Porenbildung bei austenitischen Stählen erforderlich ist, wobei man mit Sicherheit keinen Schwellwert des Flusses angeben kann, da die Porenbildung eine stetige Funktion des Flusses sein wird. So gibt es auch bereits Untersuchungen an Nickel⁶⁾, wonach bei Flüssen < 10¹⁴ und Dosen < 10²⁰ n/cm² eine Porenbildung beobachtet wird, deren Ausmaß allerdings von der Reinheit des bestrahlten Materials abhängt. Eine genauere Kenntnis der Flußabhängigkeit würde entscheidend zum Verständnis des Mechanismus der Porenbildung beitragen.

2.5. Einfluß der Werkstoffzusammensetzung und des Gefügezustandes

Experimentelle Ergebnisse zu dieser sehr wichtigen, insbesondere für die Reaktortechnik bedeutsamen Frage liegen z.Zt. nur in sehr begrenzter Zahl vor.

Da die überwiegende Zahl der Untersuchungen an austenitischen Stählen vom Typ 304 und 316 erfolgt ist und die gemessenen Werte keinen Einfluß der Stahlzusammensetzung erkennen lassen, fehlen Hinweise auf den Einfluß der Legierungselemente. Die bereits zitierten Untersuchungen⁶⁾ an Reinnickel lassen es jedoch nicht ausgeschlossen erscheinen, daß Nickellegierungen in stärkerem Maße zur Porenbildung neigen als z.B. Werkstoffe mit einer Eisenmatrix. Als mögliche Ursache könnten die auf Grund des hohen (n,p)- sowie (n,α) -Wirkungsquerschnitts des Nickels gebildeten Gase angesehen werden, wobei ihre Wirkung in einem Einfluß auf die Keimbildung der Poren zu suchen ist.

Untersuchungen des ORNL⁷⁾ haben gzeigt, daß eine Porenbildung auch in kubisch-raumzentrierten Metallen wie Vanadin erfolgt.

Neben der Legierungszusammensetzung ist der Gefügezustand ein weiterer wichtiger Parameter. Aber auch hier sind die vorliegenden Ergebnisse

- 5 -

zu wenig aufschlußreich um systematische Abhängigkeit angeben zu können. Immerhin zeigt sich aber, daß in Übereinstimmung mit den theoretischen Vorstellungen (siehe Abschnitt 4.7) kaltverformte Stähle in geringerem Maße zur Porenbildung neigen als weichgeglühte. Da der kaltverformte Zustand im Verlauf einer langzeitigen Wärmebehandlung bei höheren Temperaturen ($> \approx 600^{\circ}$ C) durch Erholungsvorgänge abgebaut wird, ist es zumindest fraglich, ob dieser bei Bestrahlungstemperaturen $< 600^{\circ}$ C beobachtete Einfluß auch bei höheren Bestrahlungstemperaturen noch voll in Erscheinung tritt.

Hinsichtlich des Einflusses des Gefügezustandes auf die Porenbildung kann man als ziemlich sicher annehmen, daß jede Gefügeänderung, die zu einer Erhöhung der Senkenkonzentration für Leerstellen führt, eine Erniedrigung der Porenbildung zur Folge hat. Die Erhöhung der Versetzungsdichte durch Kaltverformung ist zweifellos die nächstliegende Möglichkeit hierzu.

2.6. Einfluß der mechanischen Beanspruchung während der Bestrahlung

Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß eine mechanische Beanspruchung während der Bestrahlung einen Einfluß auf die Porenbildung bzw. das Porenwachstum ausübt. Die Ergebnisse von Cawthorne und Fulton¹⁾ weisen darauf hin, daß durch gleichzeitig ablaufende plastische Verformungen bzw. durch herrschende Spannungen das Wachstum der Poren beschleunigt wird. Dabei muß man unterscheiden zwischen dem Einfluß einer plastischen Verformung und dem elastischer Spannungen. Welche der beiden Größen den stärkeren Einfluß ausübt, läßt sich wegen der komplexen Vorgänge nicht leicht sagen, wenn auch die theoretischen Ansätze (Abschnitt 4.6) nur einen sehr geringen Einfluß elastischer Spannungen zumindest bei kleiner Porengröße erwarten lassen. In-pile-Kriechexperimente im hohen schnellen Fluß können hier vermutlich wichtige Hinweise zur Klärung liefern.

2.7. Einfluß der Glühtemperatur

Die bisher genannten Parameter wie Neutronenfluß, Neutronendosis, Bestrahlungstemperatur, Legierungszusammensetzung und Werkstoffzustand beeinflussen direkt das Ausmaß der Porenbildung und sind damit für das Verhalten der Bauteile im Core eines Reaktors von großer Bedeutung.

- 6 -

Demgegenüber ist die Kenntnis der Vorgänge im Verlauf einer Glühung bereits bestrahlter Teile weniger für Fragen der Reaktorauslegung von Wichtigkeit als zur Klärung grundsätzlicher Fragen der Porenstabilität, des Porenwachstums und dergleichen.

In allen Glühversuchen an bestrahlten Proben¹⁾³⁾ hat sich gezeigt, daß die gebildeten Poren bei Temperaturen von 700 - 750[°] noch weitgehend unverändert bleiben, bei höheren Temperaturen aber eine deutliche Abnahme der Porosität erfolgt, wobei die Porenzahl stark abnimmt (Tab. 1), während die mittlere Porengröße zunächst ansteigt. Bei den nach Glühungen > 900[°] verbleibenden Hohlräumen handelt es sich mit großer Sicherheit um He-Blasen, da das Helium durch die Glühung nicht entfernt werden kann. Die Ausheilung der Poren durch eine Glühung bei höheren Temperaturen eröffnet die wichtige Möglichkeit, den Einfluß der Poren und der He-Blasen auf die mechanischen Eigenschaften einigermaßen zu trennen.

2.8. Einfluß der Porenbildung auf die mechanischen Eigenschaften Neben der Volumenzunahme sind die durch die Porenbildung bewirkten Änderungen der mechanischen Eigenschaften von großer Bedeutung für die Reaktortechnik.

Während die Volumenzunahme der Porenbildung direkt zugeordnet werden kann, ist dies bei der Änderung der mechanischen Eigenschaften zumindest nicht ganz so einfach möglich. Um die durch Porenbildung hervorgerufene Eigenschaftsänderung eindeutig erfassen zu können, muß man den Einfluß anderer durch die Bestrahlung erzeugter Gitterund Gefügeänderungen genau kennen bzw. sie eliminieren.

Als konkurrierende, durch die Bestrahlung erzeugte Gitter- bzw. Gefügeänderungen sind anzusehen

- 1) die durch Stoßprozesse direkt erzeugten Fehler, die zur sog. Tieftemperaturversprödung führen;
- 2) die Bildung eines Versetzungsnetzwerks;
- 3) die Bildung von He-Blasen (Hochtemperaturversprödung) und
- 4) Bildung bestrahlungsinduzierter Ausscheidungen.

Eine Trennung der verschiedenen die mechanischen Eigenschaften beeinflussenden Größen ist nur zum Teil möglich. Von den unter 1) genannten Fehlern, wie Versetzungsringen, verdünnten Zonen, Leerstellen- und Zwischengitteratomcluster weiß man, daß sie bei austenitischen Stählen im Bereich von 400 - 600°C ausheilen. (Unterhalb dieser Temperatur läßt sich der Einfluß der Poren daher nur indirekt bestimmen oder theoretisch abschätzen). Da die He-Blagen keine Änderung der Streckgrenze (bzw. Zugfestigkeit) bewirken sondern bevorzugt die Duktilität beeinflussen, kann man Streckgrenzenänderungen bei Temperaturen > $\approx 650^{\circ}$ vorwiegend auf Poren bzw. das gebildete Versetzungsnetzwerk zurückführen, sofern man Entmischungsvorgänge ausschließen kann. Elektronenmikroskopische Untersuchungen geben hier zusätzliche wichtige Informationen. Der Einfluß der Poren auf die Duktilität, dem sich der der He-Blasen überlagert, kann in gewissem Umfang durch Messungen an Proben bestimmt werden, bei denen durch Glühungen bei Temperaturen >~750° eine vollständige oder teilweise Auflösung der Poren erfolgt ist.

Aus den bisher vorliegenden Ergebnissen an austenitischen Stählen läßt sich entnehmen, daß die Porenbildung eine Streckgrenzenerhöhung im Temperaturbereich von 650 – $\approx 850^{\circ}$ C bewirkt, was wie im letzten Teil des Berichts gezeigt wird, auch theoretisch zu erwarten ist. Die in diesem Temperaturbereich beobachtete Versprödung, die bereits bei wesentlich niedrigeren Neutronendosen auftritt, scheint dagegen wenig durch die Porenbildung beeinflußt zu werden, sondern ist vorwiegend auf das gebildete Helium zurückzuführen. Hierfür spricht, daß die Versprödung im Temperaturbereich der Porenausheilung praktisch genau so groß ist, wie bei niedrigeren Temperaturen⁵⁾.

Eine sehr eingehende Untersuchung der Änderung der mechanischen Eigenschaften durch die verschiedenen Strahlenschäden wurde von Holmes und Mitarbeitern durchgeführt³⁾. An Proben aus 304 ss, die bei 540° C im EBR-2 bis 1,7 x 10^{22} bestrahlt wurden, konnten die genannten Autoren durch Messung der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur und elektronenmikroskopischen Untersuchungen die Festigkeitsänderungen ganz bestimmten Gefügeänderungen

- 8 -

zuordnen. Eine deutliche Erholungsstufe bei 540° bis $\sim 650^{\circ}$ C hat ihre Ursache in der Auflösung von Versetzungsringen bei gleichzeitiger Ausbildung eines Versetzungsnetzwerks. Die oberhalb 650° C beobachtete Streckgrenzenerhöhung ist damit vorwiegend auf die zahlreichen Poren sowie zu einem vermutlich geringeren Teil auf das Versetzungsnetzwerk zurückzuführen. Der letzten Erholungsstufe, die bei 760 - 800° beginnt, geht die Auflösung der Poren parallel.

In Tabelle 2 sind die bisher bekannten Ergebnisse über Festigkeitserhöhungen an Stählen bei 700°C aufgeführt, auch wenn kein direkter Nachweis einer Porenbildung vorlag. Zunächst erkennt man, daß dieser Effekt sowohl bei niedrigen Bestrahlungstemperaturen (50°C) als auch bei relativ hohen (550°C) auftritt. Die niedrigste Dosis, bei der eine Streckgrenzenerhöhung beobachtet wird, liegt bei $\approx 2 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$, d.h. in einem Bereich, in dem die Volumenzunahme durch Porenbildung weniger als 0,1 % beträgt. Die gemessenen maximalen Streckgrenzenerhöhungen bei 700°C sind überraschenderweise bei allen untersuchten Werkstoffen etwa gleich ($\approx 10 \text{ kp/mm}^2$) und zeigen im Gegensatz zur Volumenzunahme keine starke Abhängigkeit von der Dosis. Auf die möglichen Ursachen dieses Verhaltens wird im letzten Abschnitt eingegangen. Die Temperatur der vollständigen Rückbildung der Streckgrenzenerhöhung liegt sowohl beim Stahl 304 als auch bei Incoloy 800 bei etwa 850°C.

In die Tabelle mit aufgenommen sind auch einige Ergebnisse, die keine Streckgrenzenerhöhung gezeigt haben. Diese Ergebnisse an 304-Stahl sollen im Vergleich zu den anderen Werten zeigen, daß bei gleichen Bestrahlungsbedingungen nach 1,4 x 10²¹ n/cm² noch keine Festigkeitsänderung vorliegt, während sie nach 6 x 10²¹ n/cm² deutlich ausgeprägt ist⁵⁾. Zum anderen ist zu erkennen, daß im kaltverformten Material unter den genannten Bedingungen keine Festigkeitserhöung auftritt, was vermutlich mit dem bereits genannten Einfluß der Kaltverformung auf die Porenbildung zusammenhängt.

Leider geben die vorliegenden Ergebnisse kein so einheitliches Bild wie es zunächst bei der Betrachtung der Tabelle 2 den Anschein hat.

- 9 -

Besonders hervorzuheben sind in diesem Zusammenhang die Ergebnisse von Kangilaski und Mitarbeitern¹¹⁾, die an Proben aus 347-Stahl, die bei 50°C bis 2,1 x 10^{22} n/cm² bestrahlt wurden, feststellten, daß eine einstündige Glühung bei 980°C die Streckgrenzenerhöhung zwischen 550° und 750° unbeeinflußt läßt. Die Ursachen für dieses Verhalten sind bisher ungeklärt.

Umgekehrt liegen auch Ergebnisse¹²⁾ vor, nach denen Proben aus einer Charge des Stahls 316, die bei $\approx 300^{\circ}$ C im lösungsgeglühten Zustand im DFR bis 3,6 x 10^{22} n/cm² bestrahlt wurden, keine Festigkeitserhöhungen bei Temperaturen oberhalb 650° zeigen, während Proben einer anderen Charge nach 1,6 x 10^{22} n/cm² eine merkliche Streckgrenzenerhöhung aufweisen, die mit fallender Verformungsgeschwindigkeit zunimmt. Da keine elektronenmikroskopischen Untersuchungen dieser Proben vorliegen, ist es schwer, das Verhalten unter dem Gesichtspunkt der Porenbildung zu diskutieren.

Aus diesen Ergebnissen ersieht man, daß es zur Zeit kaum möglich ist, ein einheitliches Bild über die Streckgrenzenänderung bei höheren Temperaturen als Folge einer Porenbildung zu geben. Zweifellos können Unterschiede im Gefüge, wie z.B. in der Korngröße bzw. im Ausscheidungszustand die Porenbildung und damit die Streckgenzenänderungen wesentlich beeinflussen.

Die bisher genannten Ergebnisse bezogen sich ausschließlich auf Streckgrenzenänderungen.Daneben sind jedoch auch die anderen mechanischen Eigenschaften von Bedeutung, insbesondere die Duktilität sowie die Zeitstandfestigkeit. Über den Einfluß der Porenbildung auf die Duktilität der Werkstoffe läßt sich derzeit nur wenig aussagen, da die bei Temperaturen zwischen 600° und 850° auftretende Versprödung sehr wahrscheinlich vorwiegend durch (n,α) -Reaktionen hervorgerufen wird. Da bisher keine vergleichenden Messungen der Bruchdehnung an ungeglühten (porenhaltigen) und geglühten (porenfreien) Proben in dem genannten Temperaturbereich vorliegen, ist es schwer, Angaben über das Ausmaß der Versprödung durch die Porenbildung zu machen. Über den nach den derzeitigen Modellvorstellungen zu erwartenden Einfluß der Porenbildung auf die Duktilität wird später noch berichtet.

- 10 -

Die beobachtete Erhöhung der Streckgrenze durch eine Porenbildung läßt auch einen Einfluß auf das Zeitstand- und Kriechverhalten erwarten. Während die Erhöhung des Verformungswiderstandes zu einer Erniedrigung der sekundären Kriechgeschwindigkeit führen sollte, ist bei der Zeitstandfestigkeit zu berücksichtigen, daß sie nicht allein durch den Verformungswiderstand bestimmt wird, sondern auch von der Duktilität des Werkstoffes, d.h. dem Einsetzen des Bruches abhängt. Eine Erhöhung des Verformungswiderstandes muß also keineswegs zwangsläufig eine Erhöhung der Zeitstandfestigkeit zur Folge haben, und zwar dann nicht, wann der Werkstoff sehr stark versprödet.

So zeigen die bisher vorliegenden Untersuchungen des Zeitstandverhaltens hochbestrahlter (> $10^{21} n/cm^2$) Proben auch in fast allen Fällen eine deutliche Reduktion der Standzeit (siehe z.B. 12). Da es infolge der starken Standzeitverkürzung häufig gar nicht zur Ausbildung eines ausgeprägten sekundären Kriechbereichs kommt, beobachtet man in solchen Fällen sogar eine Erhöhung der minimalen Kriechgeschwindigkeit nach Bestrahlung. Keines der bisher veröffentlichten Ergebnisse erlaubt daher den Einfluß einer Porenbildung auf das Zeitstand- und Kriechverhalten genau zu verfolgen. Neueste Ergebnisse eigener Untersuchungen¹³⁾ an bestrahlten ($2 \times 10^{22} n/cm^2$ bei 50°C) Proben aus 16/13-CrNi-Stahl lassen vermuten, daß in diesem Fall das Zeitstand- und Kriechverhalten durch die Porenbildung mitbestimmt wird. Diese Proben zeigen bei 650°C eine deutliche Erhöhung der Zeitstandfestigkeit sowie Erniedrigung der Kriechgeschwindigkeit infolge der vorausgegangenen Bestrahlung. Demgegenüber lassen Zeitstandversuche des gleichen Materials unter Bestrahlung (in-pile stress-rupture-test) ein deutliche Erniedrigung der Standzeit erkennen¹⁴⁾. Wie im letzten Kapitel des Berichtes gezeigt wird, sind diese Ergebnisse keineswegs wiedersprüchlich sondern decken sich mit den derzeitigen Vorstellungen.

3. Bedeutung der Porenbildung für die Core-Teile eines schnellen Brüters

Die Probleme, die eine Porenbildung infolge Bestrahlung in bezug auf die Teile im Core eines schnellen Reaktors aufwirft, liegen einmal in dem Schwellen des Werkstoffs und zum anderen in den durch die

- 11 -

Porenbildung hervorgerufenen Änderungen der mechanischen Eigenschaften.

An dieser Stelle soll und kann nicht auf die sich aus dem Schwellen der Werkstoffe ergebenden konstruktiven Schwierigkeiten eingegangen werden, vielmehr sollen lediglich an Hand der Angaben für den Entwurf eines Na-gekühlten schnellen Brutreaktors¹⁵⁾ die möglichen Eigenschaftsänderungen wichtiger Core-Teile kurz erörtert werden:

1) Die Brennelemente unterliegen den stärksten Strahlenbelastungen. und zwar beträgt der maximale Fluence in der Core-Mitte etwa 1.65 x 10^{23} n/cm² bei Flüssen von ≈ 5 x 10^{15} n/cm². Extrapoliert man die in Bild 1 angegebenen Werte zunächst ohne Berücksichtigung der Bestrahlungstemperatur auf den genannten Wert, so müßte man mit Volumenzunahmen der Brennelementhüllen, der Abständshalter sowie der Mantelrohre von 10 - 20 % rechnen, ein Wert, der nicht tragbar ist. Wie die bisherigen Ergebnisse jedoch zeigen, streuen die Werte besonders stark im Bereich hoher Dosis, so daß eine Extrapolation mit sehr großer Unsicherheit behaftet ist. Für die Brennelementhüllrohre kommt als weiterer Unsicherheitsfaktor für eine Vorhersage der Volumenzunahme die relativ hohe Betriebstemperatur von ≥ 650°C hinzu. Die bisher gemessenen Werte stammen von Bestrahlungen bei tieferen Temperaturen (max. 600°C). Es gibt Hinweise¹⁾, die in Übereinstimmung stehen mit theoretischen Abschätzungen, daß die Schwellrate bei höheren Temperaturen wieder geringer wird, so daß man eine geringere Volumenzunahme als die extrapolierten Werte erwarten darf. Andererseits hat eine hohe Betriebstemperatur zur Folge, daß eine die Porenbildung reduzierende Kaltverformung im Laufe der Zeit abgebaut wird und damit nicht mehr wirksam ist. Man wird hier in starkem Maße noch auf experimentelle Ergebnisse angewiesen sein, um genaue Aussagen über die Wechselwirkungen zwischen höheren Bestrahlungstemperaturen und Kaltverformung und dem Einfluß dieser Größen auf die Porenbildung machen zu können. Die Porenbildung wird sich insbesondere bei den Brennstabhüllen dann negativ bemerkbar machen, wenn sie eine weitere Duktilitätsverminderung bewirkt, was jedoch noch nicht eindeutig geklärt ist. Die Festigkeitserhöhung durch Porenbildung ist dagegen als ein positiver Einfluß der Bestrahlung anzusehen.

Etwas anders als bei der Hülle liegen die Verhältnisse bei den Abstandshaltern und den Mantelrohren. Die mittleren Temperaturen dieser Teile liegen zwischen etwa 400° und 600°C und damit in dem Bereich, in dem viele der in Bild 1 angegebenen Volumenzunahmen gemessen wurden. Bei diesen Teilen muß man daher bei einer Gesamtdosis von > 10²³n/cm² mit einer nennenswertem Volumenzunahme rechnen. Um die Volumenzunahme jedoch so niedrig wie möglich zu halten, sollten diese Teile aus kaltverformtem Material gefertigt werden. Bei diesen relativ niedrigen Bestrahlungstemperaturen ist damit zu rechnen, daß der Einfluß einer Kaltverformung auch über längere Zeiten erhalten bleibt. Als weitere Möglichkeit zur Verbesserung des Schwellverhaltens der Abstandshalter und Mantelrohre kann an die Verwendung von Stählen mit einer größeren Menge inkohärenter Ausscheidungen (z.B. Karbide) gedacht werden, da die inkohärenten Grenzflächen als Senken für Leerstellen das Ausmaß der Porenbildung reduzieren sollten.

2) Die Tragplatte bzw. obere Halteplatte befindet sich auf Natriumeintritts- ($\approx 400^{\circ}$ C) bzw. Natriumaustrittstemperatur ($\approx 600^{\circ}$ C) und erhält an den Stellen stärkster Strahlenbelastung eine Dosis von max. 6,6 x 10^{22} n/cm² bei einem Fluß von etwa 3 x 10^{13} . Da die Strahlenbelastungen an den verschiedenen Stellen der Platten sehr unterschiedlich sind, könnten mit der Porenbildung verbundene Volumenänderungen sehr kritisch werden. Von Seiten der maximalen Dosis und der Temperatur sollte man ein Schwellen der Platten erwarten. Da der Fluß mit 3 x 10^{13} n/cm² jedoch niedrig ist und damit auch die Fehlstellenerzeugungsrate, kann man annehmen, daß die Volumenzunahme geringer ist als für eine Dosis von 6 x 10^{22} b/cm² in Bild 1 angegeben, d.h. es ist damit zu rechnen, daß die Volumenzunahme unter 1 % liegt. Auch hier erscheint es zweckmäßig zur weiteren Reduzierung der Schwellrate wenn möglich kaltverformte oder ausscheidungsreiche Werkstoffe zu verwenden.

Die meisten Teile im Core eines Reaktors unterliegen mehr oder weniger hohen Spannungen, so daß es auch wichtig ist, den Einfluß der Spannungen auf die Porenbildung zu berücksichtigen. Wie im Abschnitt 4.8 gezeigt wird, ist zu erwarten, daß das Porenwachstum durch hydrostatische Zugspannungen begünstigt wird, während Druckspannungen ist verzögern werden. Für die in der Praxis vorliegenden Spannungen ist dieser Einfluß jedoch sehr gering, so daß er zumindest in der ersten Phase des Porenwachstums, d.h. bei Poren < 100 - 200 Å Durchmesser in erster Näherung vernachlässigt werden kann.

4. Theoretische Grundlagen der Porenbildung

4.1. Mechanismus der Porenbildung

Im folgenden Abschnitt soll versucht werden, die theoretischen Grundlagen der Porenbildung sowie ihres Einflusses auf die mechanischen Eigenschaften zu erörtern. Die Tatsache, daß die Porenbildung unter Bestrahlung erst kürzlich zum ersten Mal beobachtet wurde, läßt es verständlich erscheinen, daß die theoretische Behandlung dieses Phänomens erst in den Anfängen ist.

Wenn auch eine Porenbildung als Folge einer Neutronenbestrahlung noch nicht lange bekannt ist, so sind doch seit längerer Zeit verschiedene andere Prozesse bekannt, die zu einer Bildung von Poren in Metallen führen. So beobachtet man das Auftreten von Poren nach dem Abschrecken von Pt¹⁶⁾, Al¹⁷⁾¹⁸⁾¹⁹⁾, Ag, Cu und Au²⁰⁾²¹⁾ aus dem Bereich hoher Temperaturen, wobei hohe Abschreckgeschwindigkeiten mit einer nachfolgenden Auslagerung der Proben bei mittleren Temperaturen (\simeq 0,35 $\rm T_S)$ besonders wirksam sind. Dabei zeigt sich, daß die Zahl und Form der Poren von der Abschreckatmosphäre und dem Gehalt an gelösten Gasen (wie H₂ oder O₂) abhängt, wobei ein höherer Gasgehalt eine Porenbildung verstärkt. Die Größe der hierbei beobachteten Poren liegt mit 80 - 200 Å in der gleichen Größenordnung wie im Falle einer Bestrahlung. Die bei Abschreckexperimenten gefundenen Porenkonzentrationen betragen je nach Gasgehalt der Proben und den Abschreckbedingungen maximal etwa 10¹⁵/cm³, was ebenfalls mit den unter Bestrahlung auftretenden Porendichten übereinstimmt.

Da die Porenbildung in abgeschreckten Proben ohne Zweifel durch die starke Leerstellenübersättigung hervorgerufen wird und damit gleiche

- 14 -

Ursachen haben wird wie im Falle einer Bestrahlung, werden eine Reihe von Parallelen zwischen den beiden Arten der Porenbildung bestehen.

Ein weiterer Vorgang, bei dem Poren im Werkstoff auftreten, ist der Kirkendall-Effekt²²⁾²³⁾, bei dem es in einem Diffusionspaar infolge Unterschiede in den partiellen Diffusionskoeffizienten zu einem gerichteten Leerstellenfluß und damit zu einer starken Leerstellenübersättigung mit einer Porenbildung an bestimmten Stellen kommt.

Schließlich beobachtet man eine Porenbildung auch bei der Kriechverformung²³⁾ von Werkstoffen bei hohen Temperaturen. Die hier auftretenden Poren liegen jedoch bevorzugt an den Korngrenzen und dürften die Ursache ihres Entstehens weniger in einer Leerstellenübersättigung als in einem spannungsinduzierten Wachstum haben.

Die vorliegenden Ergebnisse über die Poren in bestrahlten Proben zeigen deutlich, daß es sich bei ihnen nicht um Gasblasen handeln kann, wie man sie in Werkstoffen findet, die in thermischen Reaktoren bestrahlt wurden und als deren Ursache (n,α) -Reaktionen angesehen werden. Die Tatsache, daß sie sich während einer Glühung bei höheren Temperaturen auflösen¹⁾³⁾, spricht dafür, daß es sich in der Tat um "Leerstellenblasen", d.h. Poren handelt, die möglicherweise ganz geringe Mengen von He (gebildet durch (n,α) -Reaktionen) oder H₂ (über (n,p)-Reaktionen) enthalten können.

Bei der theoretischen Behandlung der Porenbildung muß man die Bildung wachstumsfähiger Porenkeime einerseits und deren Wachstum andererseits betrachten.

Bekanntlich entstehen beim Beschuß eines Metalls mit schnellen Neutronen durch primäre Stöße der Neutronen mit den Atomen und durch sekundäre Stöße der herausgeschlagenen Atome eine große Zahl von Frenkel-Defekten, die während der Bestrahlung je nach Höhe der Bestrahlungstemperatur mehr oder weniger stark ausheilen, so daß sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Erzeugung und Ausheilung einstellt, daß die Höhe der Fehlstellenübersättigung bestimmt²⁴⁾.

- 15 -

Am Ende der Bahn eines stoßenden Teilchens nimmt infolge Abnahme seiner freien Weglänge mit der Energie die Defektkonzentration stark zu, was zur Bildung sog. verdünnter Zonen führt, die man in gewisser Weise bereits als Leerstellencluster ansprechen kann. Bei hohen schnellen Flüssen können Überlagerungen dieser Zonen auftreten, was zur Bildung größerer Leerstellencluster führen kann. Darüberhinaus können Leerstellencluster aber auch durch Kondensation von Einzelleerstellen innerhalb des übersättigten Mischkristalls entstehen.

Derartige Leerstellencluster sind bei sehr geringer Größe stabil, sie werden jedoch mit wachsender Größe zunehmend instabil und kollabieren unter Bildung eines nicht beweglichen Versetzungsringes mit dem Burgers-Vektor $\frac{a}{3} \int 111 \int^{25}$. (Dies gilt analog auch für Ansammlungen von Zwischengitteratomen). Für die Porenbildung entscheidend ist nun die Frage unter welchen Bedingungen die Leerstellencluster nicht zusammenbrechen sondern stabil bleiben und so wachstumfähige Porenkeime bilden. Es ist naheliegend anzunehmen, daß das Vorhandensein von Gasatomen, insbesondere von He aus (n, α) -Prozessen, die Cluster stabilisiert¹⁾³⁾, d.h. ein Zusammenbrechen mit Bildung eines Versetzungsringes verhindert. Auch die Ergebnisse über die Porenbildung durch Abschrecken²¹⁾ weisen daraufhin, daß vorhandene Gase die Bildung der Poren begünstigen.

Liegen derartig stabilisierte Porenkeime vor, so können sie bei einer ausreichend hohen Leerstellenübersättigung oder auch bei Vorliegen von hydrostatischen Zugspannungen,wie z.B. beim Kriechen²³⁾, wachsen. Für das Porenwachstum unter Bestrahlung erscheint es naheliegend die Leerstellenübersättigung als Ursache zugrundezulegen.

In grober Näherung läßt sich die zum Wachstum einer Pore vom Radius r (Annahme von kugelförmigen Poren) erforderliche Leerstellenübersättigung c_L^*/c_L (c_L^* = durch Bestrahlung erzeugte Leerstellenkonzentration, c_L = thermische Leerstellenkonzentration) mit Hilfe der Thomson-Gibbs-Gleichung ermitteln. Danach ist

$$\ln \frac{c_{\perp}^{*}}{c_{\perp}} = \frac{2\gamma\Omega}{rkT}$$

- 16 -

wenn γ die Grenzflächenenergie, Ω das Atomvolumen, k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur sind. In Bild 3 sind die danach berechneten zum Wachstum notwendigen Leerstellenübersättigungen für Temperaturen von 600, 800 und 1000°K in Abhängigkeit vom Porenradius r wiedergegeben. Für die Grenzflächenenergie wurde eine Wert von 1500 erg/cm² eingesetzt. Man sieht daraus, daß beispielsweise für eine Temperatur von 800° K (Temperatur bei der Poren beobachtet wurden) unter der Annahme, daß stabile Porenkeime von 10 Å Radius vorliegen, eine Leerstellenübersättigung von etwa 125 zum weiteren Wachstum erforderlich ist. (Bei einem Porenradius r von 5 Å müßte die Übersättigung sogar fast 16000 betragen.)

Die nächste Frage ist, wie groß die unter Bestrahlung vorliegenden Leerstellenübersättigungen sind. Die eingeschossenen Neutronen erzeugen durch elastische Stöße eine Zahl von Frenkel-Defekten, deren Erzeugungsrate K sich sehr vereinfacht durch

$$K = \oint \mathcal{G}_e m$$

angeben läßt, wobei \oint der Neutronenfluß, \mathcal{F}_e der elastische Streuquerschnitt des betreffenden Metalls und m die Zahl der pro Neutron erzeugten Frenkel-Defekte ist. Für einen Fluß von 10¹⁶n/cm²s, einem mittleren Streuquerschnitt von 1 barn und 10² pro Neutron erzeugten Frenkel-Defekten ergibt sich K zu 10⁻⁶/s. Die genaue Berechnung der Erzeugungsrate K ist sehr viel komplizierter und setzt die genaue Kenntnis des Neutronenspektrums sowie der mittleren Gruppenstreuquerschnitte voraus. Die erzeugten Gitterfehler heilen während der Bestrahlung durch Rekombination sowie durch Vernichtung an Senken (Korngrenzen, Versetzungssprünge usw.) aus, so daß sich ein dynamisches Gleichgewicht einstellt, das die Konzentration an Leerstellen und Zwischengitteratomen angibt. Berechnet werden kann diese Gleichgewichtskonzentration z.B. für Leerstellen durch die Differentialgleichung

 $\frac{dc_{L}^{*}}{dc_{L}} = K - \nu_{z} \left(c_{L}^{*} + c_{L}\right) c_{z}^{*} - K_{L} c_{L}^{*}$

wobei \mathcal{V}_{Z} die Platzwechselfrequenz der Zwischengitteratome, \mathcal{C}_{Z}^{*} die Konzentration der Zwischengitteratome durch Bestrahlung

und K_L die Ausheilwahrscheinlichkeit an Senken ist, die sich ihrerseits durch $\kappa_L = \frac{1}{6} \alpha_L d^2 \nu_L$ angeben läßt. Hierin ist α_L die Senkenkonzentration, d der Abstand nächster Nachbarn und ν_L die Sprungfrequenz der Leerstellen.

Für das Spektrum eines schnellen natriumgekühlten Brüters wurde die dynamische Leerstellenkonzentration in einem austenitischen Stahl und einer Nickel-Legierung von K. Ehrlich²⁶⁾ für Senkenkonzentrationen von 10^5 und $10^{10}/\text{cm}^2$ genau berechnet. Unter Zugrundelegung dieser Werte sind in Bild 4 die Leerstellenübersättigungen infolge Bestrahlung gegenüber der reziproken Temperatur aufgetragen. Da diese Berechnungen wie erwähnt für einen Fluß von etwa $10^{16} \text{ n/cm}^2\text{s}$ gelten, die bisherigen Bestrahlungsexperimente jedoch in Reaktoren mit niedrigeren Flüssen erfolgten, wurde noch eine weitere Kurve für die Leerstellenübersättigung eingezeichnet, die einem schnellen Fluß von $10^{14} \text{ n/cm}^2\text{s}$ und einer Senkenkonzentration von $10^5/\text{cm}^2$ entspricht.

In das Bild eingetragen sind ferner die aus der Thomson-Gibbs-Gleichung berechneten zum Wachstum notwenigen Übersättigungen für einen Porenradius von 5 bzw. 10 Å. Die Schnittpunkte dieser Kurven mit denen für die Leerstellenübersättigung durch Bestrahlung geben die Temperatur an, oberhalb der ein Wachstum der Poren unter den angegebenen Bedingungen nicht mehr möglich ist.

Man kann bei den vereinfachenden Annahmen, die gemacht wurden, nicht erwarten, daß man aus Bild 4 die maximalen Temperaturen der Porenbildung genau entnehmen kann, zumal man über die Art und Größe der Porenkeime noch zu wenig weiß. (Die obere Temperaturgrenze für eine Porenbildung sollte erreicht sein, wenn die Leerstellenübersättigung praktisch Null wird.) Immerhin zeigen die Abschätzungen daß z.B. Hohlräume von 5 Å Radius nur unterhalb etwa 400°C bei $\vec{g} = 10^{16}$ n/cm²s als Porenkeime wirken könnten. Das Auftreten von Poren bei höheren Temperaturen läßt somit den Schluß zu, daß die Porenkeime entweder größer sind oder aber Gasblasen als Keime wirken. Auf diesen letzten Punkt wird noch ausführlich eingegangen. Zweifellos gibt die Thompson-Gibb'sche Gleichung die Bedingungen, die zum Porenwachstum führen, nur sehr vereinfacht wieder. Holmes und Mitarbeiter³⁾ haben einen detaillierten Ansatz gemacht. Zunächst einmal berücksichtigen sie die Eindiffusion der durch die Bestrahlung gebildeten Zwischengitteratome in die Poren, so daß sich der das Wachstum bestimmende chemische Druck zu

$$P_{c} = \frac{kT}{\Omega} \left[ln \frac{c_{L}}{c_{L}} - ln \frac{c_{Z}}{c_{Z}} \right]$$

ergibt, anstelle von

 $\dot{P}_{c}' = \frac{kT}{\Omega} \ln \frac{c_{\perp}^{*}}{c_{\perp}}$

bei ausschließlicher Berücksichtigung der Leerstellenübersättigung. Nach Holmes und Mitarbeitern wird ein Porenwachstum auftreten, wenn

$$\frac{\partial E(n)}{\partial n} < P_{c} \Omega$$

ist, wobei E(n) die freie Energie der Pore ist, die von der Zahl n der sie bildenden Leerstellen abhängt. Eine quantitative Berechnung stößt hier auf Schwierigkeiten, weil E(n) weitgehend unbekannt ist.

Zweifellos ist die Frage nach dem Einfluß der gebildeten Zwischengitteratome auf die Porenbildung von erheblicher Bedeutung. Die Zwischengitteratomübersättigung c_z^4/c_z im dynamischen Gleichgewicht ergibt sich unter Berücksichtigung der Rekombination mit Leerstellen und der Ausheilung an Senken. Sobald jedoch Poren vorliegen, werden auch diese als Senken für die Zwischengitteratome wirken und damit in Konkurrenz zu den anderen Senken treten, d.h. man kann kaum annehmen, daß nur die überschüssigen Leerstellen in die Poren wandern.

4.2. Einfluß von Gasen auf die Porenbildung

Die bisherigen Ansätze gelten unter der Annahme, daß der Gasdruck in der Pore bzw. im Porenkeim gleich Null ist, d.h. daß es sich bei den Porenkeimen um Leerstellencluster handelt. Geht man jedoch davon aus, daß die Keime gasgefüllte Blasen sind, so wird die zum Wachstum einer Pore erforderliche Leerstellenübersättigung durch den Gasdruck erniedrigt, und zwar ergibt sich dann

$$\ln \frac{c^*}{c_-} = \frac{\Omega}{\sqrt{T}} \left(\frac{2r}{r} - P \right)$$

wenn $\mathcal{P} = 2\gamma_r r \, der$ in der Blase herrschende Gasdruck ist. Nimmt man an, daß das Wachstum der Poren nur durch Eindiffusion von Leerstellen erfolgt und nicht durch Aufnahme weiterer Gasatome, so wird der Gasdruck P mit wachsender Porengröße stark abnehmen. Sei r_0 der Radius des gasgefüllten Porenkeims und P₀ der herrschende Gasdruck, so ist unter Verwendung des idealen Gasgesetzes (was bei den kleinen Blasengrößen und damit hohen Gasdrücken nur näherungsweise zutreffen wird)

 $P = P_0 \frac{r_0^3}{r^3}$

oder, da $P_0 = \frac{2\pi}{1}$

$$=\frac{2\gamma r_o^2}{r^3}$$

Damit ergibt sich

$$U_{i} = \frac{2r\Omega}{kT} \left(\frac{1}{r} - \frac{r_{o}}{r^{3}}\right)$$

In Bild 5 ist diese Funktion für $r_0 = 5$ Å und 10 Å sowie Temperaturen von 600, 800 und 1000°K dargestellt. Die zum Wachstum eines Keims der Größe r_0 erforderliche Leerstellenübersättigung steigt mit zunehmender Porengröße von Null sehr rasch auf einen Maximalwert und fällt dann wieder stetig ab. Für das Porenwachstum ausschlaggebend ist der Maximalwert, der bei $r = r_0 \sqrt{3}$ *) liegt und sich zu

$$\left(\ln\frac{c_{\perp}^{*}}{c_{\perp}}\right)_{max} = \frac{4\gamma}{3\kappa}\frac{\Omega}{r_{o}\sqrt{3}}$$

ergibt. Gegenüber einem gasfreien Porenkeim vom Radius r_o ist der Logarithmus der maximalen Leerstellenübersättigung um $\frac{3}{2}$ r_o $\sqrt{3}$ kleiner, d.h. bei einem Keimradius von z.B. 10 Å fällt die

*)
$$\frac{d \ln \frac{\omega_{L}}{c_{-}}}{dr} = \frac{2r n_{-}}{\kappa T} \left(-\frac{i}{r^{2}} + \frac{3r_{0}^{2}}{r^{2}}\right)$$
$$\frac{1}{r^{2}} = \frac{3r_{0}^{2}}{r^{2}}$$
$$r_{m_{L}} = i_{0}, 3$$

erforderliche Übersättigung bei 600° K von etwa 290 im Falle von Leerstellencluster auf etwa 9 bei gasgefüllten Keimen. Bei einem Keimradius von 5 Å betragen die entsprechenden Werte ca. 100 000 gegenüber 80, d.h. im Falle gasgefüllter Porenkeime wird das Porenwachstum extrem erleichtert. Die in diesen Fällen zum Wachstum erforderlichen geringen Leerstellenübersättigungen sollten auch bei niedrigeren Flüssen als etwa 5 x 10¹⁴ n/cm²s im mittleren Temperaturbereich auftreten, so daß auch hier theoretisch mit einer Porenbildung zu rechnen ist. Zur Veranschaulichung ist in Bild 4 die zum Wachstum von Gasblasen mit einem Radius von 5 Å erforderliche Leerstellenübersättigung eingezeichnet.

Wenn auch die bisherigen Ansätze nur eine grobe Näherung darstellen, so erlauben doch die in Bild 4 dargestellten Ergebnisse erste Hinweise zu geben. Im folgenden soll nun versucht werden, anhand der vorliegenden Ansätze den Einfluß der verschiedenen Parameter auf die Porenbildung zu erörtern.

4.3. Einfluß der Bestrahlungstemperatur

Wie die Abschätzungen im letzten Absatz gezeigt haben, sollte eine Porenbildung nur unterhalb einer bestimmten Temperatur auftreten, die durch die Höhe der zum Porenwachstum erforderlichen Leerstellenübersättigungen bestimmt wird und damit vom Neutronenfluß abhängt. Mit zunehmender Größe der stabilen Porenkeime wird die Temperatur, bei der noch ein Porenwachstum auftritt, heraufgesetzt. Größere Porenkeime können z.B. durch ein Wachstum von Gasblasen bei hohen Neutronendosen infolge (n, α) - bzw. (n, p)-Reaktionen entstehen.

Die treibende Kraft des Porenwachstums, die proportional

$ln(\frac{c_{\perp}^{*}}{c_{\perp}}) - n(\frac{c_{\perp}^{*}}{c_{\perp}})_{Krit.}$

ist $((c_L^*/c_L)_{krit})$ ist die für eine Pore vom Radius r zum Wachstum notwendige Leerstellenübersättigung), wird mit fallender Temperatur zunehmen. Andererseits nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit mit fallender Temperatur stark ab, so daß sich die in Bild 6 dargestellte Abhängigkeit der Porenbildung

- 21 -

- 22 -

von der Bestrahlungstemperatur ergibt, was qualitativ mit den experimentellen Werten übereinstimmt.

Es existieren nun eine Reihe von Ergebnissen, die daraufhin deuten, daß eine Porenbildung auch nach Bestrahlung bei tiefen Temperaturen im Verlauf einer nachfolgenden Wärmebehandlung bei höheren Temperaturen auftreten kann⁵.

Die Bildung von Poren nach einer Bestrahlung bei tiefen Temperaturen im Verlauf einer nachfolgenden Glühung ist keineswegs unwahrscheinlich. Die Ergebnisse über die Porenbildung durch Abschrecken von hohen Temperaturen zeigen dies deutlich. Auch hier beobachtet man Poren bevorzugt nach einerdem Abschrecken folgenden Glühung im Temperaturbereich nennenswerte Atombeweglichkeit. Parallelen bei beiden Vorgängen sind naheliegend. Sowohl beim Abschrecken als auch bei der Bestrahlung bei tiefen Temperaturen erzeugt man einen sehr großen Leerstellenüberschuß. Sobald die Temperatur in dem leerstellenübersättigten Kristall erhöht wird und eine merkliche Beweglichkeit der Leerstellen einsetzt, können die Leerstellen an vorhandenen Porenkeimen ausheilen und zu einer Porenbildung führen. Im Gegensatz zur Porenbildung unter Bestrahlung bei mittlerer Temperatur haben wir es hier mit einem relativ kurzzeitigen Vorgang zu tun. Porenzahl und Porengröße werden neben der Zahl der Porenkeime auch von der Neutronendosis, d.h. der eingefrorenen Leerstellenübersättigung abhängen.

4.4. Einfluß des Neutronenflusses

Der Einfluß des Neutronenflusses liegt in der mit steigendem Fluß zunehmenden Leerstellenübersättigung. Das Bild 4 veranschaulicht dies. Mit steigendem Fluß wird **a**uf Grund der zunehmenden Leerstellenübersättigung die treibende Kraft für das Porenwachstum und damit auch die obere Temperatur des Auftretens der Poren heraufgesetzt.

Nimmt man zunächst einmal an, daß es sich bei den Porenkeimen um Leerstellencluster handelt, die durch homogene Kondensation aus dem übersättigten Mischkristall bzw. durch Überlagerung verdünnter Zonen entstehen, so kann man davon ausgehen, daß die Keimbildungswahrscheinlichkeit mit dem Fluß sehr stark zunimmt, da einmaldie Möglichkeit zur Bildung von Leerstellencluster größer wird und zum anderen die kritische Keimgröße auf Grund der ansteigenden Leerstellenübersättigung abnimmt. Es ist in diesem Fall zu vermuten, daß eine Porenbildung unterhalb eines gewissen Flusses praktisch nicht mehr auftritt.

Anders liegen die Verhältnisse bei einem Porenwachstum über gasgefüllte Porenkeime. Hier ist für die Bildung von Keimen nicht mehr ein bestimmter Fluß erforderlich, sondern eine Mindestdosis, die so hoch sein muß, daß genügend Gasblasen über schnelle (n, α) -Reaktionen homogen im Korn gebildet werden können. Da mit abnehmendem Fluß, d.h. abnehmender Leerstellenübersättigung die kritische Keimgröße zunimmt, bedeutet dies, daß die zum Einsetzen einer Porenbildung erforderliche Dosis mit fallendem Fluß ansteigt (gleicher Werkstoff vorausgesetzt). Bekanntlich haben Gasblasen im Korn das Bestreben an Korngrenzen oder andere energetisch günstige Stellen zu wandern, so daß keine homogene Verteilung mehr vorliegt. Tritt eine derartige Blasenwanderung in starkem Maße auf, so ist es denkbar, daß eine Porenbildung auch im Falle einer Keimbildung über Gasblasen mit abnehmendem Fluß so gering wird, daß sie nicht mehr in Erscheinung tritt.

4.5. Einfluß der Neutronendosis

Sehr viel schwerer als die Abhängigkeit vom Neutronenfluß ist die Abhängigkeit der Porenbildung von der Neutronendosis theoretisch zu erfassen.

Errechnet man die Zahl der Leerstellen, die in den Poren bei einer Porengröße von etwa 250 Å und einer Porendichte von $10^{15}/cm^3$ vorhanden sind, so erhält man einen Wert von etwa 4 x 10^{21} , was einer Konzentration von ≈ 1 % entspricht. Bei einer Erzeugungsrate von etwa 6 x 10^{-7} Leerstellen pro Sekunde, entsprechend einem schnellen Fluß von etwa $10^{15}n/cm^2$ s, sollte die den Poren

- 23 -

zuzuordnende Leerstellenkonzentration nach ungefähr 1,5 x 10⁴ sec erreicht sein, d.h. nach einer Dosis von 10¹⁹ bis 10^{20} n/cm². Nun wird ein Großteil der gebildeten Leerstellen durch Rekombination, durch Ausheilung an Versetzungen und Korngrenzen sowie durch Bildung von Versetzungsringen abgebaut, d.h. nur ein kleiner Teil wird für die Porenbildung wirksam werden. Geht man davon aus, daß die genannten Porengrößen und Porenkonzentrationen nach Dosen über 10^{22} n/cm² auftreten, so werden danach nur etwa 0,1 % der gesamten erzeugten Leerstellen in die Poren gehen.

Bei der sehr großen Porenkonzentration, die man beobachtet, ist es eigentlich nicht sehr wahrscheinlich, daß beim Vorhandensein von Poren nur ein so geringer Teil der Leerstellen in die Poren wandert.

Betrachtet man das Wachstum der Poren, so kann man annehmen, daß die radiale Wachstumsgeschwindigkeit weitgehend zeitunabhängig ist, da die Leerstellenübersättigung an der Wachstumsfront auf Grund der dauernden Neubildung konstant bleibt. Genaugenommen sollte die radiale Wachstumsgeschwindigkeit sogar zunehmen, da bei

$$\frac{C_{L}}{C} = Konst.$$

die treibende Kraft mit zunehmendem Porenradius ansteigt. Nimmt man aber der Einfachheit halber eine konstante Porenwachstumsgeschwindigkeit an, so bedeutet dies, daß bei konstanter Porenzahl N das Volumen der Blasen mit t³ ansteigt.

Die vorliegenden Ergebnisse streuen so stark, daß es schwer ist, zu überprüfen, ob ein gegebener Ansatz zutrifft oder nicht. Immerhin zeigt Bild 7, daß eine Abhängigkeit der Volumenzunahme von t^3 bei hohen Dosen nicht ganz unwahrscheinlich ist. Dagegen trifft sie mit Sicherheit nicht zu für Dosen kleiner etwa $2 \ge 10^{22} n/cm^2$. Zur Erklärung der sehr viel geringeren Abhängigkeit der Volumenzunahme von der Dosis bei Dosen kleiner etwa $2 \ge 10^{22}$ muß man annehmen, daß in diesem Bereich noch die Keimbildung vorherrschend ist.

Geht man davon aus, daß als Porenkeime durch Gase stabilisierte Leerstellencluster bzw. Blasen wirken und nimmt man weiter an, daß als Gas bevorzugt das über (n, α) -Reaktion gebildete Helium in Betracht kommt, so wird die Zahl der Keime von der Menge des gebildeten Heliums abhängen. Das über die Bor $^{10}(n,\alpha)$ Li⁷-Reaktion bei geringen Dosen erzeugte Helium wird auf Grund der inhomogenen Borverteilung im Werkstoff an einzelnen Stellen im Gefüge wie den Korngrenzen, stark angereichert sein und damit wegen der geringen Zahl an Keimen kaum für eine nennenswerte Volumenzunahme in Betracht kommen. Es ist dagegen wesentlich wahrscheinlicher, daß das über schnelle (n,a)-Reaktionen der Matrix-Elemente Eisen, Chrom und Nickel homogene im Gitter gebildete Helium keimbildend wirkt. Da nennenswerte Heliummengen auf Grund dieser Reaktion aber erst nach etwa $10^{20} - 10^{21} n/cm^2$ auftreten, sollte die Keimbildung der Poren auch erst hier einsetzen, und zwar zunächst mit sehr geringer Keimzahl, die auch nur eine sehr geringe Volumenzunahme zur Folge hat. Man kann annehmen, daß nach Einsetzen der Keimbildung die Keimzahl eine zeitlang der erzeugten Heliummenge und damit der Dosis proportional ist und die Volumenzunahme während dieser Zeit vorwiegend durch die Zunahme der Porenzahl bestimmt wird, bis schließlich bei höheren Dosen und hoher Keimzahl die Volumenzunahme durch das möglicherweise proportional t³ verlaufende Wachstum der Poren gekennzeichnet ist.

Ob diese Vorstellungen über die Dosisabhängigkeit der Porenbildung, die in Bild 7 schematisch wiedergegeben sind und die die Ergebnisse zumindest qualitativ zu erklären erlauben, tatsächlich zutreffen, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

4.6. Einfluß einer nachfolgenden Glühung

Da die Poren nur im Gleichgewicht mit einer von ihrer Größe abhängigen Leerstellenübersättigung stabil sind, werden sie sich bei einer nach der Bestrahlung vorgenommenen Glühung auflösen. Da die zum Gleichgewicht notwendige Leerstellenübersättigung mit fallender Porengröße zunimmt, werden die kleinen Poren auf Grund ihres hohen "Dampfdrucks" zuerst aufgelöst. Ein Porenwachstum während der Glühung ist nur durch den Zusammenschluß zweier oder mehrerer Poren im Falle einer Porenwanderung denkbar. Da dieser Vorgang jedoch nicht sehr wahrscheinlich ist und zudem in Konkurrenz zur Porenauflösung steht, sollte man keine Porenvergrößerung während der Glühung erwarten. Dies steht in völliger Übereinstimmung mit den Glühversuchen von Holmes und Mitarbeitern³⁾, die im Temperaturbereich der Porenauflösung, d.h. bei Temperaturen zwischen etwa 600 und 900°C eine deutliche Abnahme des Gesamtporenvolumens ohne nennenswerte Änderungen der Maximalen Porengröße beobachtet. Dadurch, daß die kleinen Poren am schnellsten ausheilen, kann sich allerdings das Maximum der Porengrößenverteilung während der Glühung zu höheren Porenradien verschieben.

Die Geschwindigkeit der Porenauflösung läßt sich durch den Ausdruck²⁷⁾

 $\frac{dr}{dt} = -\frac{d2c_{2}\partial_{2}}{r} \left[exp\left(\frac{2\gamma\Omega_{1}}{rkT}\right) - 1 \right]$

angeben, wobei D_{T} der Leerstellendiffusionskoeffizient ist.

4.7. Einfluß der Werkstoffzusammensetzung und des Gefügezustandes

Hinsichtlich der Abhängigkeit der Porenbildung von der Werkstoffzusammensetzung sowie vom Gefügezustand läßt sich unter Zugrundelegung der vorangegangenen Überlegungen folgendes sagen:

Die Werkstoffzusammensetzung kann unter den gemachten Annahmen sowohl die Keimbildung als auch das Wachstum der Porenkeime beeinflussen. Trifft es zu, daß das über (n,α) -Reaktionen gebildete Helium (möglicherweise auch über (n,p)-Reaktion gebildeter Wasserstoff) die Keimbildung bestimmt, so sollte die Keimbildungsgeschwindigkeit und damit das Einsetzen der Porenbildung von den Wirkungsquerschnitten der (n,α) -Reaktion der Legierungselemente abhängig sein. Betrachtet man die entsprechenden Wirkungsquerschnitte der wichtigsten Legierungselemente Eisen (0,40 mb), Chrom (0,34 mb) und Ni (4,2 mb) für Neutronenenergien größer 1 MeV, so sieht man, daß Nickel das meiste Helium bildet. Danach sollte sich die Porenbildung eines Werkstoffesmit steigendem Nickelgehalt zu geringeren Ein Einfluß der Legierungszusammensetzung auf das Porenwachstum ist dann zu erwarten, wenn durch Unterschiede der Bildungs- und Wanderungsenthalpien der Leerstellen- und Zwischengitteratome bei den verschiedenen Werkstoffen merkliche Differenzen in der Leerstellenübersättigung auftreten.

Welche Möglichkeiten bieten sich nun durch Änderungen des Gefügezustandes einer Legierung, die Porenbildung zu verringern? Wie gezeigt wurde, hängt die dynamische Fehlstellenkonzentration und damit die Leerstellenübersättigung in erheblichem Maße von der die Ausheilung bestimmenden Senkenkonzentration ab. Als Senken dienen im wesentlichen Versetzungssprünge, Korngrenzen sowie Phasengrenzflächen. Ihre Zahl läßt sich in gewissem Umfang durch mechanische und thermische Behandlung eines Werkstoffes beeinflussen. Da eine größere Senkenkonzentration zu einer geringeren Leerstellenübersättigung und damit auch einer geringeren Porenbildung führt, wird man bestrebt sein, die Zahl der Senken zu erhöhen. Im einfachsten Fall kann dies durch eine Kaltverformung erfolgen, die eine starke Erhöhung der Versetzungsdichte zur Folge hat. Selbstverständlich ist dieses Verfahren nur wirksam, wenn die Versetzungsdichte nicht im Verlauf der Bestrahlung durch Erholung oder sogar durch Rekristallisationsvorgänge wieder abgebaut wird.

Eine weitere Möglichkeit, die Senkenkonzentration zu erhöhen, besteht darin, zahlreiche feinverteilte Ausscheidungen in der Matrix zu erzeugen, wobei inkohärente Ausscheidungen wirksamer sein werden als kohärente. Dies kann bei ausscheidungsfähigen Legierungen durch geeignete Wärmebehandlung erfolgen, bei nicht ausscheidungsfähigen Werkstoffen wäre zu prüfen, inwieweit durch Zusätze Ausscheidungen ohne nachteilige Folgen für andere Eigenschaften gebildet werden könnten.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß feinverteilte, inkohärente Ausscheidungen nicht allein die Porenbildung verringern sollten, sondern ebenfalls die Hochtemperaturversprödung, wenn auch die Gründe sehr verschieden sind. Im Falle der Porenbildung ist es wie ausgeführt wurde, die Erniedrigung der Leerstellenübersättigung, im Falle der Hochtemperaturversprödung die Fixierung des gebildeten Heliums im Korn, um eine Heliumanreicherung an den Korngrenzen zu vermeiden.

4.8. Einfluß äußerer Spannungen

Viele Teile im Core eines Reaktors, die einer starken Strahlenbelastung ausgesetzt sind, stehen zugleich unter mehr oder weniger hohen Spannungen. Es ist daher nicht allein von akademischem Interesse den Einfluß einer von außen wirkenden Spannung auf die Porenbildung zu untersuchen.

Die Wirkung einer Spannung auf das Porenwachstum läßt sich durch Erweiterung der Thomson-Gibbs-Gleichung abschätzen. Eine Pore vom Radius r wird allein unter einer angelegten hydrostatischen Zugspannung $\sigma_{\rm h}$ wachsen, wenn

$$\sigma_{\gamma} \geq \frac{2\gamma}{r}$$

ist, d.h. die Zugspannung stellt genau so eine treibende Kraft dar wie die Leerstellenübersättigung. Ist $\sigma_{\gamma} < 2_{\gamma}$ so wird dadurch die zum Wachstum erforderliche Leerstellenübersättigung herabgesetzt (im Falle von Druckspannungen würde sie erhöht) und zwar ergibt sich unter Berücksichtigung einer Keimbildung über Gasblasen

$$Ln \frac{c_{\star}^{\star}}{c_{\star}} = \frac{\Omega}{\sqrt{r}} \left(\frac{2r}{r} - P - \sigma_{h} \right)$$

Für die notwendige Leerstellenübersättigung folgt unter Zugrundelegung der in Abschnitt 4.2 gemachten Ansätze:

 $\left(\ln \frac{2}{c_{L}}\right)_{max} = \frac{4}{3} \frac{12}{5} - \frac{12}{5} \frac{5}{5}$

In Bild 8 ist zur besseren Veranschaulichung nur die durch die Spannungen bewirkte Erniedrigung der erforderlichen Leerstellenübersättigung, d.h.

$$\Delta\left(\ln\frac{c^*}{c}\right)_{\max} = -\frac{12\sigma_n}{\sqrt{c}}$$

- 28 -

wiedergegeben. Ein Vergleich mit den in den Bildern 3 und 5 eingezeichneten Werten zeigt, daß bei kleinen Porengrößen der Einfluß der Spannungen, wie sie in der Praxis auftreten (σ_h maximal 15 kp/mm² entsprechend einer Zugspannung von 45 kp/mm²) kaum ins Gewicht fällt.

4.9. Einfluß der Porenbildung auf die mechanichen Eigenschaften 4.9.1. Eigenschaftsänderungen nach Bestrahlung

Wie bereits bei der Besprechung der experimentellen Ergebnisse gezeigt wurde, sind bei der Porenbildung neben der Volumenzunahme auch die Änderungen der mechanischen Eigenschaften von Bedeutung. Am augenfälligsten dabei ist die Streckgrenzenerhöhung im Temperaturbereich von 550 - 800°C, die allerdings nicht allein durch die Poren sondern auch durch das als Folge der Bestrahlung gebildete Versetzungsnetzwerk hervorgerufen wird.

Im folgenden soll versucht werden die bisher beobachteten Festigkeitsänderungen durch Poren zu erklären und darüberhinaus Aussagen über mögliche Änderungen anderer mechanischer Eigenschaften zu machen. Bei der Behandlung dieser Fragen muß man unterscheiden zwischen den Eigenschaftsänderungen der Werkstoffe nach Bestrahlung und denen während der Bestrahlung. Wesentlich leichter zu übersehen und einer theoretischen Behandlung damit leichter zugänglich sind die Eigenschaftsänderungen nach Bestrahlung.

Den Einfluß größerer Hohlräume auf die Streckgrenze metallischer Werkstoffe hat P. Coulomb²⁸⁾ behandelt. Für die Streckgrenzenerhöhung kommt er dabei zu dem Ausdruck

$$\Delta \sigma = \frac{26\sigma}{L}$$

wenn 1 der Porenabstand, G der Schubmodul und b der Burgers-Vektor der Versetzungen sind. Dieser Ausdruck ist identisch mit dem von Orowan abgeleiteten über die Streckgrenzenerhöhung bei Vorliegen inkohärenter Ausscheidungen. Holmes und Mitarbeiter³⁾ haben den obigen Ansatz auf ihre Ergebnisse an dem Stahl 304 angewandt und gezeigt, daß die beobachteten Streckgrenzenerhöhungen damit gut erklärt werden können. Für eine Porendichte von etwa 2 x $10^{14}/cm^3$ und einem mittleren Porenradius von 2.4 x 10^{-6} cm ergibt sich bei $l = (N\alpha)^{-1/2}$ eine Streckgrenzenerhöhung $\exists \sigma$ von 8 kp/mm², was, wie auch Tabelle 2 zeigt, den gemessenen Werten in etwa entspricht. Wie bereits erwähnt wurde, überlagert sich hier der Einfluß des Versetzungsnetzwerks*), so daß eine ganz genaue Überprüfung des Ansatzes schwierig ist. Immerhin zeigt sich, daß die Ergebnisse mit den theoretischen Ansätzen gut in Übereinstimmung zu bringen sind.

Die erwähnten Streckgrenzenerhöhungen sind bei Temperaturen oberhalb der Bestrahlungstemperatur, d.h. der Bildungstemperatur der Poren gemessen worden, d.h. sie geben zunächst keine direkte Auskunft über die bei der Bestrahlungstemperatur auftretenden Streckgrenzenänderungen. Die durch die Porenbildung bewirkte Verfestigung ist jedoch weitgehend temperaturunabhängig (sie ist bei konstanter Porengröße und -zahl lediglich durch die Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls bestimmt), so daß sie auch bei niedrigeren Temperaturen einen dem obigen Ansatz entsprechenden Beitrag zur Streckgrenze liefern wird. Bei höheren Temperaturen, d.h. bei beginnender Porenauflösung wird die Streckgrenzenerhöhung entsprechend der abnehmenden Porenzahl geringer werden.

In welcher Weise werden die Poren nun die Duktilität des Werkstoffes beeinflussen? Diese Frage ist besonders wichtig, weil durch die Hochtemperaturversprödung als Folge von (n,α) -Reaktionen bereits eine starke Duktilitätsminderung eintritt.

Ein direkter Einfluß vorhandener Poren auf die Bruchdehnung eines Werkstoffs wäre dann zu erwarten, wenn unter der auf den Werkstoff wirkenden Spannung σ ein rasches Wachstum der Poren ohne nennenswerte Verformung möglich ist. Dies ist dann der Fall, wenn

 ^{*)} Je nach dem Modell, das den Berechnungen zugrundegelegt wurde, kommen Holmes und Mitarbeiter für das Versetzungsnetzwerk zu einer Streckgrenzenerhöhung von 5 - 10 kp/mm² bei 600°C und 1.5 - 3.0 kp/mm² bei 760°C.

$$\frac{\sigma}{3} \approx \sigma_{\gamma} \geq \frac{2\gamma}{r}$$

ist. Bei den beobachteten Porenradien von 150 Å sollte dies erst bei Spannungen von etwa $60 < \rho/mm^2$ auftreten, die damit weit oberhalb der tatsächlich angreifenden Spannungen liegen. Da darüberhinaus zu erwarten ist, daß bei den vorzugsweise interkristallin brechenden austenitischen Stählen und Nickellegierungen im wesentlichen nur die auf den Korngrenzen liegenden Poren wirksam sind, sich an diesen Stellen aber wegen der starken Senkenwirkung der Korngrenzen weniger Poren bilden werden²⁾, ist ein direkter Einfluß der Poren auf die Duktilität der Werkstoffe nicht zu erwarten, wenn man von der im allgemeinen mit einer Festigkeitserhöhung verbundenen Dehnungsabnahme absieht.

Dies gilt zumindest soweit man nur die Poren betrachtet. Es ist aber sehr unwahrscheinlich, daß Poren und Heliumblasen unabhängig voneinander existieren und wachsen. (Auf die Porenkeimbildung durch He-Blasen war bereits hingewiesen worden). Vielmehr ist zu vermuten, daß auch die He-Blasen, die an den Korngrenzen liegen und Ursache der Duktilitätsminderung sind, unter dem Einfluß der Leerstellenübersättigung wachsen. Wann kann nun ein Wachstum der He-Blasen durch Leerstellendiffusion die Bruchdehnung erniedrigen? Dies sollte dann der Fall sein, wenn die wachsende Blase (deren Innendruck unterhalb des Gleichgewichtsdruckes liegt) bei niedrigerer Spannung weiterwachsen kann als die Ausgangsblase. Die zum Wachstum einer Gasblase vom Radius r_o erforderliche Spannung steigt (genau wie im Falle eines Wachstums auf Grund einer Leerstellenübersättigung) zunächst mit dem Radius stark an und erreicht bei $r = r_0 \sqrt{3}$ ihren Maximalwert von

$$\mathcal{O} = \frac{2.3 \gamma}{r_0}$$

gegenüber $\mathcal{S} = \frac{\delta r}{r}$ bei Poren) und fällt dann entsprechend der Gleichung $\mathcal{S} = \delta r \left(\frac{1}{r} - \frac{r_o^2}{r^3}\right)$

ab. Um eine Erniedrigung der zum Wachstum notwendigen Spannung zu

- 31 -

erreichen, muß die Blase vom Radius r_o durch Leerstellenkondensation auf einen Radius r = r_o $\sqrt{3}$ anwachsen. Geht man davon aus, daß im Falle einer Duktilitätserniedrigung bei Spannungen von 20 kp/mm² He-Blasen von etwa 170 Å vorliegen, so würde eine weitere Bruchdehnungserniedrigung auftreten, wenn ein Großteil der Blasen allein durch Leerstellendiffusion auf wenigstensz300 Å anwachsen würde. Da bei so großen Blasen die dazu erforderliche Leerstellenübersättigung sehr gering ist ($\approx 1, 1 - 1, 7$), erscheint dieser Vorgang durchaus nicht unwahrscheinlich.

Weitere wichtige Größen zur Kennzeichnung des mechanischen Verhaltens bei erhöhten Temperaturen sind die Kriechgeschwindigkeit und die Zeitstandfestigkeit.

Man kann mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß die sekundäre Kriechgeschwindigkeit von Werkstoffen nach der Bestrahlung auf Grund des erhöhten Formänderungswiderstandes durch die Poren erniedrigt wird, wenn nicht andere parallel ablaufende Prozesse (wie Ausscheidungsvorgänge) diesen Effekt überkompensieren. Wie Davies und Dennison²⁹⁾ zwar gezeigt haben, ist der Einfluß von Poren auf die Kriechgeschwindigkeit nicht ganz einfach zu bestimmen, da die Poren als Quellen und Senken für Leerstellen den diffusionsgesteuerten Kriechvorgang beeinflussen könnten, doch kann man davon ausgehen, daß nach Bestrahlung die Erhöhung des Formänderungswiderstandes überwiegt.

Würde die Zeitstandfestigkeit allein durch die sekundäre Kriechgeschwindigkeit bestimmt, so sollte eine Erniedrigung von É eine Standzeitverlängerung zur Folge haben. Da die Hochtemperaturversprödung bei bestrahlten Proben jedoch eine starke Duktilitätsminderung, d.h. ein früheres Einsetzen des Bruches hervorruft, wird die Beeinflussung der Standzeit sowohl durch die Änderung der Kriechgeschwindigkeit als auch durch das Ausmaß der Versprödung bestimmt.

Bei Nickellegierungen, die sehr stark verspröden, wird man daher vorwiegend mit einer Standzeitverkürzung auch bei Vorliegen von Poren rechnen müssen, während bei den geringer versprödenden austenitischen Stählen eine Standzeiterhöhung durch Porenbildung nicht un-

- 32 -

wahrscheinlich ist. Da die Hochtemperaturversprödung mit der Temperatur ansteigt, die Porenbildung aber abnimmt, wird mit steigender Temperatur die Standzeitverkürzung überwiegen. Über die Dosisabhängigkeit der Änderungen der mechanischen Eigenschaften infolge Porenbildung liegen bisher keine experimentellen Ergebnisse vor, so daß man hier zunächst nur auf Hypothesen angewiesen ist. Aus den vorliegenden Ansätzen zur Erklärung der Streckgrenzenerhöhung ergibt sich, daß Änderungen der Porengröße in dem beobachteten Bereich nur sehr geringe Änderungen der Streckgrenze zur Folge haben werden, d.h. für die Streckgrenzenerhöhung ist weniger die Porengröße als die Porenzahl maßgebend. Man sollte daher erwarten, daß die Streckgrenze bereits früher, d.h. bei niedrigerer Dosis ansteigt als das spezifische Volumen.

Eine erste experimentelle Bestätigung hierfür liefern die Werte in Tabelle 2, wonach Erhöhungen der Streckgrenze bei 700° schon nach Dosen zwischen 3 und 6 x 10^{21} n/cm² auftreten. Bei unveränderter Porenzahl ist die Volumenzunahme $\Delta V \sim \chi^3$ (d = Porendurchmesser), während die Streckgrenzenerhöhung $\Delta \sigma \sim \chi^{1/2}$ ist, d.h. nach der Porenkeimbildung wird sich die Streckgrenze im Verlauf des Porenwachstums nur noch geringfügig verändern (Bild 9). Dies erklärt auch, warum die beobachteten Streckgrenzenerhöhungen unabhängig von der Neutronendosis bei etwa den gleichen Werten liegen. Ähnlich wie die Streckgrenze sollte sich auch die Kriechgeschwindigkeit verhalten. Aussagen über die mögliche Dosisabhängigkeit der Duktilität sowie der Zeitstandfestigkeit bei Porenbildung haben z.Zt. noch mehr oder weniger spekulativen Charakter, so daß an dieser Stelle darauf verzichtet werden soll.

4.9.2. Eigenschaftsänderungen während der Bestrahlung

Die bisherigen Aussagen betreffen die Änderungen der mechanischen Eigenschaften nach einer Bestrahlung. Für die meisten Teile eines Reaktors ist jedoch ihr Verhalten während des Betriebes, d.h. unter Bestrahlung wichtiger. Es stellt sich daher die Frage, in welcher Weise sich die Kriechgeschwindigkeit und die Zeitstandfestigkeit als die das Langzeitverhalten kennzeichnenden Werkstoffgrößen während der Bestrahlung im Falle einer Porenbildung verändern.

Eine exakte Behandlung der Änderungen von Kriechgeschwindigkeit und Zeitstandfestigkeit während einer Neutronenbestrahlung ist derzeit kaum möglich, da beide Eigenschaften von einer Reihe sich z.T. zeitlich ändernder Größen beeinflußt werden, wobei das Ausmaß der Beeinflussung in vielen Fällen noch keineswegs genau bekannt ist. Man wird sich daher mit der Aufzeichnung der wichtigsten Einflußgrößen und der möglichen durch sie hervorgerufenen Änderungen begnügen müssen.

Läßt man die während der Bestrahlung auftretenden Gefügeänderungen unberücksichtigt, so können während der Bestrahlung bei T > -0,45 T_S neben den Poren die folgenden bestrahlungsabhängigen Parameter die sekundäre Kriechgeschwindigkeit verändern:

- 1) Die vom Fluß abhängige Überschußleerstellenkonzentration c die im Falle eines diffusionsgesteuerten Kriechvorganges eine Erhöhung der Kriechgeschwindigkeit bewirken wird $(\Delta \dot{\epsilon} \sim c_L^*)$ Da die Zeit zur Einstellung des dynamischen Gleichgewichts zwischen Erzeugung und Ausheilung der Fehlstellen bei den betrachteten Temperaturen kurz ist, wird ein Leerstellenüberschuß vom Bestrahlungsbeginn an wirksam sein.
- 2) Das durch Bestrahlung gebildete Versetzungsnetzwerk, das wie gezeigt wurde, bei austenitischen Stählen noch bei Temperaturen > 550°C stabil ist und auf Grund seiner verfestigenden Wirkung die Kriechgeschwindigkeit erniedrigen wird.

Das Versetzungsnetzwerk bildet sich ähnlich wie die Poren erst nach relativ hohen Neutronendosen aus, so daß der Einfluß der Poren und des Versetzungsnetzwerks vermutlich erst bei 10²¹ bis 10²²n/cm² zum Tragen kommen wird. Es läßt sich schwer voraussagen, ob bei hohen Neutronendosen die Erhöhung der Kriechgeschwindigkeit durch den Leerstellenüberschuß überwiegt oder die Erniedrigung durch die Poren und das Versetzungsnetzwerk.

- 34 -

Hervorzuheben ist, daß sowohl die beschleunigend als auch die verzögernd wirkenden Vorgänge von der Leerstellenübersättigung abhängen, auch wenn der Zeitpunkt zu dem sie wirksam werden, sehr verschieden ist. Das bedeutet, daß z.B. jede Parameteränderung, die zu einer Erniedrigung der Leerstellenübersättigung führt (Erhöhung der Bestrahlungstemperatur, Verminderung des Flusses) zwar eine geringere Kriechgeschwindigkeitserhöhung zu Beginn der Bestrahlung zur Folge hat, aber auch eine schwächere Porenbildung und damit eine kleinere Verfestigung bei hohen Dosen.

Die Aussagen gelten für den Temperaturbereich, in dem diffusionsgesteuerte Kriechprozesse vorherrschen. Bei tieferen Temperaturen, bei denen die Kriechvorgänge nicht mehr diffusionsgesteuert sind, aber noch eine Porenbildung erfolgen kann, ist von vorneherein mit einer Abnahme der Kriechgeschwindigkeit infolge Bestrahlung zu rechnen.

Betrachtet man die möglichen Änderungen der Zeitstandfestigkeit während der Bestrahlung, so kommt als weitere Einflußgröße neben den für die Kriechgeschwindigkeit maßgebenden Faktoren noch die Hochtemperaturversprödung hinzu, die bei austenitischen Stählen $> \approx 550^{\circ}$ C eine deutliche Standzeiterniedrigung bewirkt. Da die Hochtemperaturversprödung bereits nach $10^{17} - 10^{18} \text{ n/cm}^2$ einsetzt, die verfestigend und damit wahrscheinlich auch standzeitverlängernd wirkenden Poren und Versetzungsnetzwerke aber erst nach 10^{21} n/cm^2 auftreten, wird die Zeitstandfestigkeit bis $10^{21} - 10^{22} \text{ n/cm}^2$ in jedem Fall erniedrigt werden. Mit zunehmender Porenbildung bei hoher Dosis sollte das Ausmaß der Standzeitverlängernde Wirkung überwiegen (Bild 10).

Wie komplex die Vorgänge sind und damit auch schwer überschaubar erkennt man daran, daß unabhängig vom Einfluß der Poren die Standzeitverkürzung infolge der Hochtemperaturversprödung bei hoher Dosis, d.h. langen Standzeiten und das bedeutet wiederum bei niedrigen Spannungen geringer werden sollte, wenn man das Blasenmodell zugrundelegt.

- 35 -

Zusammenfassung

Im vorliegenden Bericht wurde versucht neben der Darstellung der bisher bekannten Ergebnisse zur Porenbildung in Metallen infolge Bestrahlung auch einen ersten kurzen Abriß der Vorstellungen über die Ursachen der Porenbildung, des Einflusses verschiedener Parameter auf die Porenbildung sowie der durch die Poren bewirkten Eigenschaftsänderungen zu geben.

Es ist damit zu rechnen, daß in der nächsten Zeit zahlreiche neue Ergebnisse über dieses zur Zeit in den Vordergrund getretene Phänomen bekannt werden, die unter Umständen manche der hier gemachten Annahmen als nicht zutreffend erkennen lassen. Der vorliegende Bericht ist daher nicht als eine zusammenfassende Darstellung der Theorie und experimentellen Ergebnisse einer gut bekannten Erscheinung anzusehen, sondern als die Zusammenstellung erster Ergebnisse und Überlegungen, die weitere experimentelle und theoretische Aufklärung erleichtern soll.

Den Herren Dr. Schneider und Dr. Ehrlich danke ich für ihre Mithilfe bei den Rechnungen sowie für wertvolle Diskussionen.

Literatur

- 1) C. Cawthorne u. E.J. Fulton, Nature 216 (1967), 575
- 2) J.O. Stiegler, E.E. Bloom u. J.R. Weir, Trans. ANS <u>11</u> (1968), 146
- 3) J.J. Holmes, R.E. Robbins, J.L. Brimhall u. B. Mastel, Acta Met. <u>16</u> (1968), 955
- 4) G.W. Cunningham, 4. Int. Symp. on Effects of Rad. on Struct. Metals, San Francisco, Juni 1968
- 5) J.J. Holmes, R.E. Robbins u. A.J. Lovell, 4. Int. Symp. on Effects of Rad. on Struct. Metals, San Francisco, Juni 1968
- 6) T.T. Claudson, BNWL, personl. Mitteilung
- 7) J.O. Stiegler, persönl. Mitteilung
- 8) F.A. Comprelli, A. Withop, T.A. Lauritzen u. H.J. Busboom, Trans. ANS <u>11</u> (1968)
- 9) J.J.Holmes u. J.E. Irvin, Trans. ANS 10 (1967), 487
- 10) H. Böhm, H. Hauck u. H.J. Laue, unveröffentlichte Ergebnisse
- 11) M. Kangilaski, J.S. Perrin u. R.A. Wullaert, 4. Int. Symp. on Effects of Rad. on Struct. Metals, San Francisco, Juni 1968
- 12) I.P. Bell, J. Standring, P.C.L. Pfeil, G.H. Broomfield,K.Q. Bagley, u. A.S. Fraser, ASTM Spec. Techn. Publ. 426
- 13) H. Böhm, H. Hauck u. C. Wassilew, unveröffentlichte Ergebnisse
- 14) H.J. Laue, H. Böhm u. H. Hauck, 4. Int. Symp. on Effects of Rad. on Struct. Metals, San Francisco, Juni 1968
- 15) KFK-Bericht Nr. 660 (1967); sowieK. Benndorf, persönl. Mitteilung
- 16) E. Ruedl, P. Delavignette u. S. Amelinckx, J.Nucl. Mat. <u>6</u> (1962), 46
- 17) M. Kiritani u. S. Yoshida, J. Phys. Soc. Jap. <u>18</u> (1963), 915
- 18) M. Kiritani, J. Phys. Soc. Jap. 19 (1964), 618
- 19) G. Das u. J. Washburn, Phil. Mag. <u>11</u> (1965), 955

- 20) S. Yoshida, M. Kiritani, Y. Shimomura u. A. Yoshimaka,
 J. Phys. Soc. Jap. <u>20</u> (1965), 628
- 21) L.M. Clarebrough, P. Humble u. M.H. Loretto, Acta Met. <u>15</u> (1967), 1007
- 22) F. Seitz, Acta Met. 1 (1953), 355
- 23) R.W. Balluffi u. L.L. Seigle, Acta Met. 5 (1957), 449
- 24) siehe z.B. G.J. Dienes u. A.C. Damask, J. Appl. Phys. <u>29</u> (1958), 1713
- 25) D. Kuhlmann-Wilsdorf u. H.G.F. Wilsdorf, J. Apl.Phys. <u>31</u> (1960), 516
- 26) K. Ehrlich, Unveröffentlichte Ergebnisse
- 27) F.N. Rhines, C.E. Birchnall u. L.D. Hughes, J. Metals <u>188</u> (1950), 378
- 28) P. Coulomb, Acta Met. 7 (1959), 556
- 29) P.W. Davies, u. J.P. Dennison, J. Inst. Met. 88 (1959/60), 471

| Werkstoff | Reaktor | Dosis | Fluß [n/cm ² s_7 | Bestr.Temp. | Glühtemp. | Porengröße ZAZ | Porendichte | LIT |
|-----------|------------|------------------------|------------------------------------|--------------------------|------------|-------------------|------------------------|-----|
| • | | | | | | | | |
| 316 | DFR | 5.2×10^{22} | \approx 2 x 10 ¹⁵ | 450 | - | 135 | | 1 |
| 316 | 11 | 4.5 x 10 ²² | 11 | 510 | - | 252 | | 1 |
| 316 | 17 | 3.2×10^{22} | | 560 | - | 258 | | 1 |
| 316 | 11 | 7,8 x 10^{22} | . 11 | 500 | - | 1100 | | 1 |
| 304 L | EBR-II | 0.8×10^{22} | ≈1,6x 10 ¹⁵ | 370 | - | i. | 1.4×10^{15} | 2 |
| 304 L | 11 | 1.2×10^{22} | 11 | 398 | _ | | 1.3×10^{15} | 2 |
| 304 L | 19 | 1.4×10^{22} | 11 I. | 438 | _ | 200-900 | 1.3×10^{15} | 2 |
| 304 L | . П | 1.3×10^{22} | 18 | 465 | _ | | 0.9×10^{15} | 2 |
| 304 L | 11 | 0.9×10^{22} | 11 | 472 | _ | | 0.4×10^{15} | 2 |
| 304 | EBR-II | 1.4×10^{22} | 1.6 x 10 ¹ (> 0.18Me | 15 ₅₄₀ ≥v) | . – | 160 | 4.9×10^{14} | 3 |
| 304 | 11 | 1.4×10^{22} | 1.6×10^{1} | 5 ₅₄₀ | 480 | 230 | 1.9×10^{14} | 3 |
| 304 | 11 | 11 | 11. | 11 | 593 | 220 | 1.9×10^{14} | 3 |
| 304 | 11 | 11 | ·· 11 | 18 | 648 | 270 | 1.2×10^{14} | 3 |
| 304 | 11 | 19 | 17 | 11 | 760 | 230 0 | $5-0.2 \times 10^{14}$ | 3 |
| 304 | 11 | 11 | н | 11 | 816 | 260 | 10 ¹² | 3 |
| | 1 | 1 | | 1 | | | | |

Tabelle 1: Übersicht über elektronenmikroskopische Untersuchungen der Porenbildung

| Werkstoff | Reaktor | Neutronen- fluß n/cm ² s_7 | Neutronendosis | Bestrahl. temperat. C7 | (△ ♂ _{9.2}) ₇₉₉ [kp/mm ²]7 | $\begin{pmatrix} \Delta \sigma_{0,2} \\ \sigma_{0,2} \end{pmatrix}$ | Temp. d. vollständ. Erholung °C_7 | Literatur |
|-------------|---------|---|------------------------|------------------------------|--|---|---|-----------|
| ATST 304 | EBR-2 | 1.6×10^{15} | 1.4×10^{22} | 540°+48° | ~ 8*) | 1.10 | 850 | 3.9 |
| 11 | 11 | > 10 ¹⁵ | 6.7×10^{22} | 550 | ~ 0 / 12.5 | 0.80 | 870 | 8 |
| 11 | ETR | $\approx 2 \times 10^{14}$ | 1.4×10^{21} | 290 | 0 | 0 | - | |
| | 11 | 11 | 6.0×10^{21} | 290 | 11.0* <u>)</u> | 1.00 | > 750 | 5 |
| " kaltverf. | 91 E | ** | 6.0×10^{21} | 290 | 0 | 0 | a | |
| AISI 316 L | EBR-2 | > 10 ¹⁵ | 6.7 x 10 ²² | 550 | 10 | 0.48 | > 750 | 8 |
| AISI 347 | EBR-2 | > 10 ¹⁵ | 6.7×10^{22} | 550 | 10 | 0.48 | > 750 | 8 |
| 11 | ETR | 2×10^{14} | 2.1 x 10^{22} | 50 | ≈ 8 | 0.52 | nach 1 h 980 ⁰ noch nicht rückgebildet | 11 |
| Incoloy 800 | EBR-2 | > 10 ¹⁵ | 6.7 x 10^{22} | 550 | 10 | 0.48 | > 750 | 8 |
| " | BR-2 | 4×10^{14} | 2×10^{21} | 50 | 10 | 6.70 | 850 | 10 |
| | | | | | | | | |

Tabelle 2: Zusammensetzung der Ergebnisse über Streckgrenzenerhöhungen bei 700°C infolge Neutronenbestrahlung

*) Poren elektronenmikroskopisch nachgewiesen



Bild 1: Volumenzunahme von austenitischen Stählen infolge Porenbildung



Bild 2: Volumenzunahme von austenitischen Stählen infolge Bildung von He-Blasen (Berechnete Werte für r = 200 Å γ = 1000 erg/cm²)



Bild 3: Zum Wachstum von Poren erforderliche Leer – stellenübersättigung in Abhangigkeit vom Porenradius (Berechnet nach $\ln \frac{C_L^*}{C_L} = \frac{2\gamma \Omega}{r k T}$)



Bild 4 : Durch Bestrahlung erzeugte sowie zum Porenwachstum erforderliche Leerstellenübersättigung







Bestrahlungstemperatur

Bild 6: Einfluß der Bestrahlungstemperatur auf die Wachstumsgeschwindigkeit von Poren (Schematisch)



Bild 7: Zur Erklärung der Dosisabhängigkeit bei der Porenbildung



Einfluß von Spannungen auf das Porenwachstum 80 Bild

Erniedrigung der zum Porenwachstum erforderlichen



Bild 9 : Volumenzunahme und Streckgrenzenerhöhung infolge Porenbildung in Abhängigkeit von der Neutronendosis (Halbschematisch)



