

letztes
Exemplar

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

Juli 1969

KFK 985

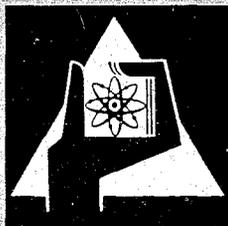
Institut für Material- und Festkörperforschung

HÜLLWERKSTOFFE FÜR SCHNELLE BRUTREAKTOREN

Diskussionstagung am 5. und 6. Dezember 1968 in Karlsruhe

zusammengestellt von

H. Böhm



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Juli 1969

KFK-985

Institut für Material- und Festkörperforschung

HÜLLWERKSTOFFE FÜR SCHNELLE BRUTREAKTOREN

Diskussionstagung am 5. und 6. Dezember 1968 in Karlsruhe

zusammengestellt von H. Böhm

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



Vorwort

Am 5. und 6. Dezember 1968 fand im Kernforschungszentrum Karlsruhe eine Diskussionstagung über "Hüllwerkstoffe für Schnelle Brutreaktoren" statt, die vom Institut für Material- und Festkörperforschung veranstaltet wurde.

Der vorliegende Bericht umfaßt die auf dieser Tagung gehaltenen Vorträge sowie einige größere Diskussionsbeiträge.

Zweck dieser Tagung war es, einen Überblick über den derzeitigen Stand der Kenntnisse und Entwicklungen auf dem Gebiet der Hüllwerkstoffe für Schnelle Brutreaktoren zu geben und durch eingehende Diskussion zwischen den Werkstoff-Fachleuten der Reaktorbaufirmen, der Werkstoffhersteller sowie der Forschungsinstitute zu einer Klärung offener Probleme beizutragen.

H. Böhm

VERZEICHNIS DER BEITRÄGE

		Seite
I.	Die Beanspruchung der Brennstabhülle bei Schnellen Brutreaktoren K. Kummerer - Institut für Material- und Festkörper- forschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe	1
II.	Hochtemperaturversprödung durch Neutronenbestrahlung Hansjürgen Hauck - Institut für Material- und Fest- körperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe	17
III.	Simulierung der Hochtemperaturversprödung durch direkte Injektion von α -Teilchen K. Ehrlich - Institut für Material- und Festkörperfor- schung, Kernforschungszentrum Karlsruhe	35
IV.	Porenbildung unter Bestrahlung H. Böhm - Institut für Material- und Festkörperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe	47
V.	Die Korrosion von Hüllwerkstoffen für Schnelle Brutreak- toren in flüssigem Natrium Hans Ulrich Borgstedt - Institut für Material- und Fest- körperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe	71
VI.	Kohlenstofftransport in Natrium-Systemen Gerhard Hofer, Siemens AG, ZEF - Erlangen	93
VII.	Korrosion in gasförmigen Kühlmitteln Siegfried Leistikow - Institut für Material- und Fest- körperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe	113
VIII.	Zum Verträglichkeitsverhalten von Hüllwerkstoffen mit Kernbrennstoffen O. Götzmann - Institut für Material- und Festkörper- forschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe	135

	Seite
IX. Die verschiedenen Prüfverfahren zur Hüllmaterialauswahl und ihr Wirklichkeitswert H.J. Laue - Institut für Angewandte Reaktorphysik, Kernforschungszentrum Karlsruhe	161
X. Austenitische Stähle als Hüllwerkstoffe für Schnelle Brutreaktoren Horst Böhm - Institut für Material- und Festkörperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe	183
XI. Hochwarmfeste austenitische Stähle: Konventionelle Eigenschaften Albert von den Steinen, DEW, Krefeld	207
XII. Weiterentwicklung austenitischer Hüllrohrwerkstoffe K. H. Reiff - Siemens AG, ZEF - Erlangen	223
XIII. Wärmebehandlung eines 15/15 CrNi-Stahles für die Verwendung als Hüllwerkstoff Lennart Egnell - Sandvik, Steel Research Center	249
XIV. Heat treatments and microstructure for the optimum pre-irradiation creep properties of austenitic stainless cladding materials with additions of Mo, Ti and B - Diskussionsbeitrag - R. Lagneborg - Aktiebolaget Atomenergi Stockholm	255
XV. Bestrahlungsverhalten von austenitischen Titan-, Molybdän- und Bor-legierten Stählen bei hohen Temperaturen - Diskussionsbeitrag - L. Ljungberg - AB Atomenergi, Studsvik, Nyköping	263
XVI. Dispersion Strengthened Ferritic Steels: A Possible Way to Avoid High Temperature Irradiation Embrittlement J.-J. Huet - Centre d'Etude l'Energie Nucleaire, Mol-Donk, Belgium	273

	Seite
XVII. Bestrahlungsverhalten von Nickellegierungen Hansjürgen Hauck - Institut für Material- und Festkörperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe	289
XVIII. Ni-Cr-Fe Alloys for Possible Application as Canning Materials - Diskussionsbeitrag - P. L. Twigg - International Nickel, Birmingham	303
XIX. Aspekte zur Veränderung der sekundären Kriechgeschwindigkeit von Inconel 625, Incoloy 800 und 16/16-CrNi-Stahl durch Hochtemperaturneutronenbestrahlung K.P. Francke, F. Garzarolli - AEG-TELEFUNKEN, Kernenergieversuchsanlage Großwelzheim	313
XX. Gefügeänderungen in Brennelement-Hüllrohrwerkstoffen für nukleare Dampfüberhitzung K.P. Francke, F. Garzarolli, A. Gerscha AEG-TELEFUNKEN, Kernenergieversuchsanlage Großwelzheim	335
XXa. Diskussionsbeitrag - G. Östberg AB Atomenergi Stockholm	359
XXI. Entwicklung hochwarmfester und korrosionsbeständiger Vanadinlegierungen M. Rühle - Metallgesellschaft AG, Frankfurt	365
XXII. Die praktische Auslegung und die Toleranzen einer Brennstabhülle G. Schmidt - Institut für Reaktorentwicklung, Kernforschungszentrum Karlsruhe	403
XXIII. Spezielle Probleme bei der Hüllrohrprüfung L. Zutz - AEG-TELEFUNKEN, Großwelzheim	419
XXIV. Hüllrohrprüfung - Verfahren und Ergebnisse H. Braun - Siemens AG, ZEF - Erlangen	431

Die Beanspruchung der Brennstabhülle bei schnellen Brutreaktoren

von

K. Kummerer

**Institut für Material- und Festkörperforschung
Kernforschungszentrum Karlsruhe**

1. Grundtatsachen

Die "geometrische" Spezialisierung auf Brennstäbe - wie sie bereits in der Überschrift zu diesem Referat zum Ausdruck kommt - ist nicht völlig selbstverständlich. Es gibt durchaus Vorstudien, die z.B. Brennelemente in Kugelform hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit untersuchten. Andere Überlegungen knüpften an die Form der Brennelementplatten mit Metall- oder Cermet-Brennstoff an, wie sie in Forschungs- und Materialprüfreaktoren in Gebrauch sind. Den Ausschlag für die Wahl der Stabform in allen Schnellbrüterprojekten gaben wohl die Erkenntnisse,

- daß nach der erfolgten Festlegung auf einen rein keramischen Brennstoff die Festigkeit und mechanische Integrität bei der Zylindersymmetrie am besten gewährleistet ist,
- daß Stäbe eine vergleichsweise gut erprobte und wohl definierte Kühlungstechnik erlauben,
- daß die Herstellung und Prüfung bei der Stabform technologisch am besten zu beherrschen ist.

Die Hülle eines Brennstabes hat einmal die Aufgabe, den mechanisch unzuverlässigen Brennstoff innerhalb der Spaltzone des Reaktors zu lokalisieren und ihn vor einer direkten Berührung mit dem Kühlmittel zu schützen. Andererseits stellt die Umhüllung die möglichst gut wärmeleitende Verbindung zwischen Brennstoff und Kühlmittel her. Es ist nicht übertrieben, wenn man sagt, daß die Hülle eine Hauptverantwortung für das technisch und sicherheitsmäßig einwandfreie Funktionieren des Brennstabes trägt. Dies gilt uneingeschränkt für das bei allen neueren Entwürfen mit Na-Kühlung angewandte Konzept: Feste Hülle - schwacher Brennstoff. Daneben ist für mehr im Anfang stehende langfristige Entwicklungslinien, besonders bei der Gaskühlung, die Frage nach evt. Stützkräften des Brennstoffes zu stellen.

Die technischen Anforderungen an das Hüllmaterial sind damit abgesteckt. Sie erhalten ihre zusätzliche "Würze" dadurch, daß die Materialauswahl auf die Neutronenabsorption betont Rücksicht zu nehmen hat. Zur Einführung in die spezielle Thematik und Problematik der Hüllwerkstoffe in dieser Tagung sollen in den folgenden Abschnitten zuerst der prinzipielle Aufbau eines Brennstabes und die gewünschten Leistungsdaten, hierauf die mechanische und chemische Beanspruchung der Hülle im Strahlungsfeld erläutert werden.

2. Der Aufbau eines Brennstabes

Die senkrecht im Reaktor stehenden oder hängenden Brennstäbe beschicken die eigentliche Spaltzone mit dem nötigen Spaltstoff-Brutstoff-Gemisch. Das obere und untere Stabende durchdringt hierbei die axialen Brutmäntel und ist deshalb im allgemeinen mit Brutstoff beladen. In dieser integrierten Bauweise ist dann in praktisch allen Fällen auch noch ein Auffangraum für die gasförmigen Spaltprodukte vorgesehen. Eine schematische Längeneinteilung ist in Abb.1 gegeben. Der Spaltgasraum wird bevorzugt am kälteren Ende des Stabes angeordnet, da hierbei der Gasdruckaufbau geringer ist.

In schnellen Brutreaktoren kommt der Uran-Plutonium-Brutzyklus zur Anwendung. Der Brennstoff in der Spaltzone besteht daher aus dem eigentlichen Spaltstoff Plutonium (hauptsächlich Pu-239) und dem internen Brutstoffanteil U-238. Der Pu-Anteil dieser Mischung ist z.B. etwa 15 %/o. Die axialen Brutzonen dagegen enthalten nur Brutstoff, d.h. U-238. Brenn- und Brutstoffe sind in den Leistungsreaktorprojekten nicht in der neutronenphysikalisch an sich weit günstigeren Metallform eingesetzt, sondern wegen der mäßigen Temperatur- und Bestrahlungsbeständigkeit dieser Schwermetalle in Form von keramischen Verbindungen. Vornehmlich sind es die Oxide, wie das Mischoxid $(U,Pu)O_2$ als Brennstofftabletten bzw. das reine UO_2 als Brutstoff, die in der ersten Generation der Schnellbrüterentwicklung das Bild bestimmen. Noch im technologischen Entwicklungsstadium sind die Karbide und Nitride, die besonders wegen ihrer höheren Dichte und Wärmeleitfähigkeit ein ökonomisches Zukunftspotential darstellen.

Ein typischer Schnellbrüter-Oxidstab hat einen Durchmesser von ca. 6 mm, ist also knapp bleistift dick. Die radiale Einteilung eines Stabquerschnittes ist durch das Dreigestirn Brennstofftablette-Gasspalt-Hüllwand charakterisiert, wobei der Gasspalt hinsichtlich der radialen Temperaturverteilung die meiste Unsicherheit bringt.

Die Brennstäbe werden für ihren Einsatz im Reaktor zu Bündel assembliert ("subassembly"). Im Falle des sog. Na2-Entwurfes für einen natriumgekühlten schnellen Brutreaktor werden auf diese Weise 169 Brennstäbe in hexagonaler Anordnung zusammengefaßt, wobei eine zuverlässige Abstandshalterung für die Betriebssicherheit von entscheidender Bedeutung ist.

3. Die primären Leistungsdaten

Die gesamte Leistung eines Reaktors setzt sich aus den Beiträgen der einzelnen Brennstäbe zusammen. Auch im stationären Zustand werden nun aber nicht alle Stäbe gleich belastet. Entsprechend dem örtlich unterschiedlichen Neutronenfluß differiert die lokale Beanspruchung, und zwar sowohl von Stab zu Stab als auch zwischen den axialen Partien desselben Stabes. Der lokale Belastungszustand wird durch die differentielle Stableistung beschrieben. Gemessen in Watt/cm gibt sie die pro Zeiteinheit erzeugte Wärmemenge in einem Stabstück an, und zwar unabhängig vom Stabdurchmesser. Diese zentrale Größe für die Leistung des Brennstabes ist mit den anderen Auslegungsdaten verknüpft, z.B. mit dem Brennstoffradius R:

$$\chi = \frac{\pi R^2 b \rho_H}{1 + y}$$

wobei b die spezifische Leistung in MW/kg spaltbarer Atome
 ρ_H die (U+Pu)-Dichte im Brennstoff
 y das Massenverhältnis Brutaome/Spaltatome
darstellt.

Die Stableistung regiert auch den Temperaturverlauf im Brennstoff. Die Zentraltemperatur T_Z ist z.B. gegeben durch:

$$\chi = 4\pi \int_{T_R}^{T_Z} k(T) dT$$

mit $k(T)$ Wärmeleitfähigkeit des Brennstoffes
 T_R Randtemperatur im Brennstoff.

Die zweite wesentliche Angabe hinsichtlich der Beanspruchung der Brennstabhülle ist die Temperatur. Dabei wird die Außentemperatur T_a durch den Temperaturverlauf im zugehörigen Kühlkanal bestimmt. Für die Hüllinnentemperatur T_i ist dann die Stableistung χ , die Wärmeleitfähigkeit λ des Hüllmaterials und das Radienverhältnis r_a/r_i des Rohres maßgebend nach der Beziehung:

$$T_i - T_a = \frac{\chi}{2\pi\lambda} \cdot \ln \frac{r_a}{r_i}$$

Oftmals wird als Charakteristikum auch die sogenannte mittlere Hüllwandtemperatur T_m herangezogen, die z.B. einen bestimmten Grenzwert nicht übersteigen darf:

$$T_m = \frac{T_i + T_a}{2}$$

Entlang eines Brennstabes verlaufen die Leistungsdaten und Temperaturen nach Maßgabe des lokalen Neutronenflusses und der Kühlmittelaufheizung.

Die über die bereits zurückgelegte Betriebsdauer integrierte Stableistung gibt den Abbrandzustand eines Brennstabes an. Da der jeweils erreichte Brennstoffabbrand ausgesprochen materialspezifisch ist, bezieht man ihn nicht auf die Stablänge, sondern auf die Brennstoffmenge selbst. Die Maßeinheit für den Abbrand ist demnach z.B. Megawatt-Tage pro t an Brennstoff. Mit dem Maximalabbrand am "Lebensende" eines Brennstabes ist die Standzeit (angegeben in Vollast-Tagen) verknüpft. Sie ist ein Auslegungskriterium für die Zeitstandfestigkeit des Hüllmaterials. Abbrand A bzw. die Standzeit t_{St} hängen wieder eng mit der Stableistung zusammen:

$$t_{St} = \frac{A \cdot R^2 \cdot \pi \cdot \rho_B}{\chi \cdot \delta}$$

wobei bedeutet: R Brennstoffradius
 ρ_B Brennstoffdichte
 δ Lastfaktor des Reaktors

Schließlich ist für die Beurteilung der Strahlenschäden im Hüllrohrmaterial neben dem Neutronenfluß und der Neutronenenergie die Neutronendosis, das ist der über die Betriebszeit integrierte Neutronenfluß von wesentlicher Bedeutung. In Tabelle I sind typische Leistungsdaten für Brennstäbe mit Natrium-, Dampf- und Helium-Kühlung zusammengestellt.

4. Die Brennstabhülle im Strahlungsfeld

Das Strahlungsfeld innerhalb der Spaltzone eines Reaktors setzt sich aus mehrererlei Strahlungsarten zusammen. An erster Stelle stehen die Neutronen mit dem für den Reaktor typischen Energiespektrum. Bei schnellen Reaktoren mit keramischem Brennstoff und Natrium-Kühlung ist das Neutronenflußmaximum

bei etwa 100 keV, weshalb diese Neutronenenergie den Werkstoffüberlegungen vielfach zugrundegelegt wird. Im Gegensatz zu den Verhältnissen in thermischen Reaktoren tritt bei schnellen Reaktoren keine örtlich stark schwankende Mikroverteilung des Neutronenflusses auf, da die Wirkungsquerschnitte für schnelle Neutronen viel geringer sind. Die Neutronenstrahlung ist begleitet von einer intensiven Gammastrahlung, die in ähnlicher Gleichmäßigkeit die Spaltzone durchsetzt. Etwa 5 % der gesamten Spaltungsenergie wählt diesen Weg der Freisetzung. Die metallischen Hüllwerkstoffe werden aber praktisch nicht beeinflusst.

An lokal gebundenen Strahlungsarten sind in erster Linie die schweren Spaltprodukt-Ionen zu nennen. Sie wirken nur auf die Hüllrohrinnenwand mit einer Eindringtiefe in der Größenordnung von etwa 10 μ . In dieser lokal sehr begrenzten Schicht auf der inneren Oberfläche wirken diese energiereichen Ionen stark materialschädigend. Für die mechanische Festigkeit der Hüllwand ist dies bedeutungslos. Doch spielt diese Ionenstrahlung beim Mechanismus der chemischen Wechselwirkung zwischen Brennstoff und Hülle wohl eine Rolle. Die gleichfalls vorhandene Beta-Strahlung aus dem radioaktiven Zerfall der Spaltprodukte führt zu keiner irgendwie wesentlichen Beeinflussung der Hüllwerkstoffe.

In erster Linie verbleibt also die Wechselwirkung von Neutronen und Hüllwerkstoffen in der weiteren Diskussion. Die Werkstoffschädigung der Metalle im Neutronenfluß ist daher auch ein Hauptthema dieser Tagung. Für die eingehende Untersuchung dieser Problematik sei auf die diesbezüglich ins Detail gehenden nachfolgenden Referate verwiesen. Es gibt aber umgekehrt auch die "Schädigung" des Neutronenflusses durch die Hüllwerkstoffe. Zwar ist im schnellen Reaktor die Neutronenökonomie in ihren Reserven wesentlich reicher ausgestattet als etwa in einem mit Natururan betriebenen thermischen Reaktor, doch geht jedes nutzlos im Hüllmaterial absorbierte Neutron dem Brutprozeß verloren. Aus diesen Gründen sind z.B. Metalle, wie Mo und Ta, als Hüllmetalle oder Legierungspartner kaum tragbar. In Tabelle II sind für die wichtigsten Metalle die Absorptionsquerschnitte für 100 keV-Neutronen zusammengefaßt sowie zum Vergleich die Absorptionswerte für thermische Neutronen. Die erste Gruppe mit 100 keV-Absorptionsquerschnitten bis zu 10 mb kann als "neutronentransparent" bezeichnet werden. Ihr gehören so wichtige Basismetalle wie Fe und V an. Die zweite Gruppe mit Absorptionsquerschnitten bis zu 25 mb

hat schon einen mehr spürbaren negativen Einfluß auf die Brutrate. Nickel als Basismetall für Hüllwerkstoffe ist daher nur gerechtfertigt, wenn andere Vorteile, wie etwa höhere Festigkeit oder besseres Korrosionsverhalten, wirklich ins Gewicht fallen. Die dritte Gruppe enthält Metalle mit hohem Absorptionsquerschnitt für schnelle Neutronen. Diese Metalle eignen sich niemals als Legierungsbasis, sie können höchstens mit sehr beschränkten Anteilen als Zusätze in Werkstofflegierungen auftreten.

Die stärkeren Absorber für schnelle Neutronen können außer den Bruteffekt noch in anderer Weise das reaktorphysikalische Verhalten beeinflussen. Insbesondere Mo und Nb verschieben das Flußmaximum zu niedrigeren Neutronenenergien, da ihr Absorptionsquerschnitt in dieser Richtung weit weniger steil ansteigt als etwa bei Fe. Dadurch wird der erwünschte negative Temperaturkoeffizient des nuklearen Doppler-Effektes, der für die Betriebssicherheit wichtig ist, verkleinert.

5. Die mechanische Beanspruchung der Hülle

Auf eine Brennstabhülle wirken (außer der Schwere) mechanische Kräfte, die im Prinzip folgende Komponenten enthalten können:

- Druckanstieg des Füllgases (meist Helium) infolge der Temperaturerhöhung bei Inbetriebnahme des Brennstabes. Dazu gehört auch der Druckaufbau aus evt. Restgasen, z.B. H_2O , im Brennstoff,
- Spaltgasdruck im Inneren, hervorgerufen durch den aus dem Brennstoff freigesetzten Anteil an Krypton und Xenon,
- Radiale Druckkräfte des im Laufe des Abbrandes schwellenden Brennstoffes,
- Axiale Dehnkräfte bei einer axialen Ausdehnung des Brennstoffes, soweit diese über die Reibung zwischen Brennstoff und Hülle effektiv wird,
- Thermische Spannungen in der Hüllwand infolge des radialen Temperaturgradienten,
- Außendruck des Kühlmediums,
- Dynamische Beanspruchung durch das Kühlmedium sowie die Kräfte aus der Halterung im Stabbündel.

Dies führt zu einem komplizierten mehrachsigen Spannungszustand, der sich auch im stationären Reaktorbetrieb zeitlich ändert. Denn einerseits kann z.B. ein Teil der Wärmespannungen durch Materialkriechen abgebaut werden, während auf der anderen Seite die Innendruckkräfte vom Spaltgas und dem Brennstoffschwellen sich mit zunehmendem Abbrand des Brennstabes aufbauen und am Ende der Lebensdauer ihre Maximalwerte erreichen. Diese letztgenannten mechanischen Beanspruchungen sind es auch, die beim Natrium-gekühlten Brennstab die Auslegung hauptsächlich bestimmen. Bei einer Gas- oder Heißdampfkühlung ist weiterhin noch der Außendruck auf die Hülle ein kritisches Moment.

Mengenmäßig etwa 15 % der Spaltprodukte sind gasförmig. In erster Linie handelt es sich um die Edelgase Xenon und Krypton, doch auch das bei Betriebstemperaturen dampfförmige Caesium trägt etwas dazu bei. Bei einem Spaltgasraum V_s im Brennstab und einer Freisetzungsrate f steigt der Spaltgasdruck p_s linear mit dem Abbrand A nach der Beziehung

$$p_s = C \cdot \frac{f \cdot T_s \cdot A}{V_s}$$

wobei T_s die mittlere Temperatur im Gasraum bedeutet und in C konstante Größen und Umrechnungsfaktoren zusammengefaßt sind. Ein praktisches Beispiel ist in Abb.2 dargestellt. Hierin ist für einen Brennstab - wie er für Natriumkühlung typisch ist - der lineare Druckaufbau bei der konstanten Freisetzungsrate $f = 50$ % (= 0,5) in Abhängigkeit vom Abbrand angegeben. In praktischen Fällen ist nun die Freisetzungsrate meist nicht konstant, da die Spaltgase in der ersten Betriebsphase vielfach noch in den geschlossenen Poren des Brennstoffes oder sogar im Kristallgitter Platz finden. Nach einer anfänglich sehr niedrigen Freisetzungsrate kann z.B. bei einem bestimmten Abbrand die Sättigung erreicht sein und der "Durchbruch" zu einer weit höheren Rate eintreten. In Abb.2 ist ein derartiger Fall mit eingezeichnet, wobei als Sättigungsabbrand 20 000 MWd/t genommen wurde.

Über die radialen Druckkräfte durch den Brennstoff ist quantitativ bis jetzt recht wenig bekannt. Eine erste Abschätzung mit Hilfe der Kriechgesetze ergibt, daß diese Kräfte wesentlich unterhalb der Spaltgasdruckkräfte bleiben. Voraussetzung hierfür ist allerdings, daß der Brennstoff eine hinreichende Porosität aufweist, die den Platzanspruch des schwellenden Brennstoffes decken kann.

Die maximalen thermischen Spannungen σ_{\max} in der Hüllwand sind der Temperaturdifferenz zwischen innen und außen proportional. Die Maximalwerte treten in der äußeren Hüllwandgrenzschicht auf. Derartige lokale Spitzenlasten werden durch Materialkriechen abgebaut, so daß langfristig nur mit einem Bruchteil zu rechnen ist.

In einem praktischen Auslegungsfall ergibt sich für einen Na-gekühlten Brennstab eine Dauerbeanspruchung des Hüllwerkstoffes von z.B. 12 kp/mm^2 . Eine Aufgliederung dieses Beispiels nach Beanspruchungsarten ist in Tabelle III gegeben.

Bei Gas- oder Dampfkühlung begleitet den instationären Innendruckaufbau der erhebliche Außendruck des Kühlmittels in der Größenordnung von 100-200 Atm. Damit wird dann die Problematik des Kriechbeulens aktuell. Hierbei handelt es sich um das Einbeulen eines Hüllrohres über einen Kriechvorgang. Ein wichtiger Parameter für diese Beanspruchungsart ist die Ovalität des Rohrquerschnittes, die durch die Herstellungsgenauigkeit bestimmt ist. Abhilfe schaffen hier innere Gegenkräfte durch künstlich vorgegebenen Gasdruck oder mechanische Stützkräfte des Brennstoffes. Bis jetzt kann als zuverlässige Stützmaßnahme allerdings nur das Aufblasen mit Helium bis z.B. 60 Atm angesehen werden. Dabei ist der innere und äußere Druckverlauf auch für Betriebsstörungen im Kühlkreis so abzustimmen, daß in allen Abbrandphasen des Brennstabes die sich ändernden Beanspruchungen nicht unzulässig werden.

Zur dynamischen Schwingungsbeanspruchung durch das Kühlmittel kommen niederfrequente Lastzyklen, die ebenfalls zum Bereich der Ermüdungserscheinungen beitragen. Hauptcharakteristikum zur vergleichenden Beurteilung der Hüllwerkstoffe ist aber in jedem Falle die Zeitstandfestigkeit und die Bruchdehnung. Dabei erwartet man für die jeweils in Rede stehenden Kühlmitteltemperaturen Mindestwerte von etwa 15 kg/mm^2 bei einer Standzeit von 15 000 bis 20 000 Stunden und eine Bruchdehnung von wenigstens 1 %.

6. Die chemische Beanspruchung der Hülle

Die Hüllrohrwand wird chemisch attackiert sowohl von innen her durch den Brennstoff als auch von außen durch das Kühlmittel.

Die Erscheinungen der "inneren" Korrosion sind unter dem Begriff Kompatibilität oder Verträglichkeit zwischen Brennstoff und Hülle zusammengefaßt. Die Frage-

stellung zielt hierbei in erster Linie auf chemische Reaktionen zwischen Brennstoff oder Brennstoffkomponenten und dem Hüllmetall. Eine ungünstige Mittlerrolle kann dabei das Füllmedium im Spalt zwischen Brennstoff und Hüllwand einnehmen. Helium als Füllgas ist diesbezüglich harmlos, während z.B. eine Natrium-Bindung den Transport von Reaktionskomponenten sowie ihre "Konditionierung" durch chemische Zwischenstufen sehr begünstigt. Ein wesentlicher Parameter scheint hierbei die Brennstoffstöchiometrie zu sein, da z.B. überschüssiges Uran oder Plutonium in Oxiden oder andererseits überschüssiger Kohlenstoff in Karbiden sehr reaktionsbereit sind.

Der äußere chemische Angriff ist in seinen Auswirkungen natürlich sehr kühlmittelspezifisch. Während bei der Natrium-Korrosion neben der gleichmäßigen Abtragung der Oberfläche der Massetransport im Vordergrund steht, sind es bei der Heißdampfkorrosion mehr Fragen der selektiven Korrosion. Auch Helium-Kreisläufe mit den Restverunreinigungen an O_2 und N_2 sind bei den hohen Betriebstemperaturen der Zukunft diesbezüglich nicht ganz harmlos.

Die rein chemische Korrosion an der Außenwand wird durch mechanische Effekte unterstützt. Die hohen Kühlmittelgeschwindigkeiten können lokal zu Erosionserscheinungen führen, die Kontaktstellen der Brennstäbe mit den Abstandshaltern sind durch Reibkorrosion gefährdet. Alles in allem kann man für das Hüllrohr eine Festigkeitsminderung von sicher nicht mehr als 10 % hinnehmen. Da dieser Spielraum nicht voll einer gleichmäßigen Oberflächenabtragung zugeordnet werden kann, sind bei Hüllwandstärken um 0,4 mm Abtragungstiefen von etwa 20 bis 30 μ für die ganze Betriebszeit eine zulässige obere Grenze.

7. Zusammenfassung

Die grundsätzlichen Betriebs- und Sicherheitsforderungen für eine Brennstabhülle verlangen, daß die Umhüllung zuverlässig dicht bleibt und daß die äußere Geometrie des Brennstabes über die ganze Betriebszeit sich möglichst nicht ändert - weder langfristig, noch etwa kurzfristig im Laufe betrieblicher Lastzyklen. Abschließend sind die wichtigsten Angaben für die Beanspruchung des Hüllmaterials noch einmal zusammengefaßt, Tabelle IV. Die Aufgabe der Hüllmaterialforschung und -entwicklung ist es, die bis jetzt stark vorherrschende Empirie durch Grundlagenkenntnisse zu unterbauen und möglichst gut entsprechende Hüllmetalle bzw. Metall-Legierungen in technisch brauchbarer Form bereitzustellen.

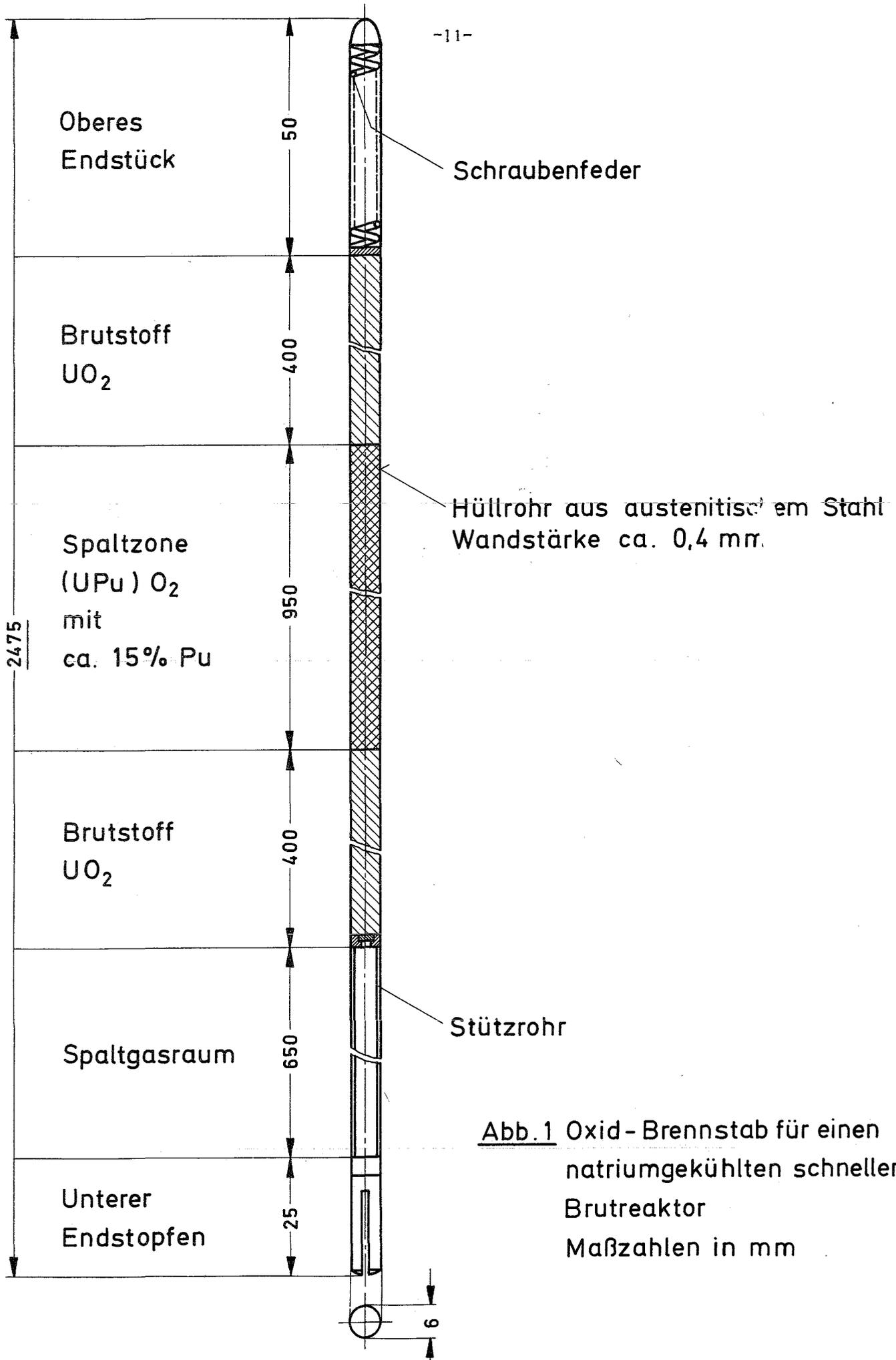


Abb. 1 Oxid-Brennstab für einen natriumgekühlten schnellen Brutreaktor
Maßzahlen in mm

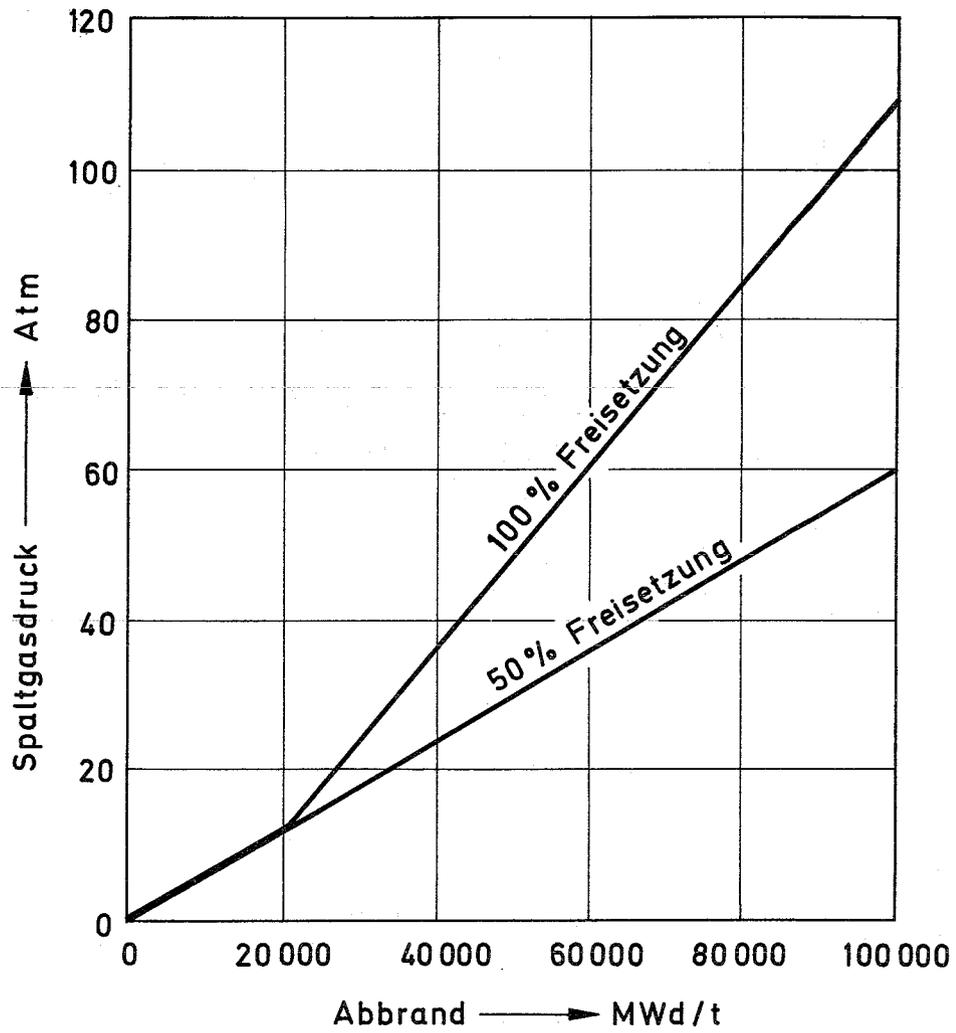


Abb. 2 Spaltgasdruckaufbau

Zahlenwerte typisch für einen natriumgekühlten Oxidbrennstab mit Spaltgasplenum

Kühlmedium Brennstofftyp Stabdurchmesser (mm)	Flüssigmetallkühlung Natrium		Gaskühlung	
	Oxid 6	Karbid 8	Heißdampf Oxid 7	Helium Karbid 9
Stableistung (Watt / cm)	500	1200	400	1000
Hülltemperatur (° C)	600	600	700	800
Brennstoffzentraltemperatur (° C)	2500	1500	2200	1600
Abbrand (MWd / t)	100 000	100 000	50 000	80 000
Standzeit (Vollast-Tage)	500	450	400	600
Schneller Fluß (n / cm ² · sec)	8 · 10 ¹⁵	1 · 10 ¹⁶	4 · 10 ¹⁵	1 · 10 ¹⁶
Neutronendosis (n / cm ²)	2,8 · 10 ²³	3,5 · 10 ²³	1,4 · 10 ²³	4,2 · 10 ²³
Füllgasdruck (Atm)	1	1	100	50
Spaltgasdruck (Atm)	0 - 100	0 - 100	0 - 100	0 - 100
Druck des Kühlmittels (Atm)	5	5	150	120
Kühlmittelgeschwindigkeit (m / sec)	6	8	50	80

Tabelle I Leistungsdaten für Brennstäbe in schnellen Brutreaktoren

Metall	Absorptionsquerschnitte für		Gruppe
	thermische Neutronen (barn)	100 keV-Neutronen (millibarn)	
Ti	5,8	6	1
Fe	2,53	6,1	
Cr	3,1	6,8	
V	15,1	9,5	
Si	0,16	10,0	2
Co	37,0	11,5	
Ni	4,8	12,6	
Zr	0,18	15,1	
Cu	3,77	24,9	
Mn	13,2	25,6	
Mo	2,7	71	3
Nb	1,15	100	
W	19,2	178	
Ta	21,0	325	

Tabelle II Absorptionsquerschnitte der wichtigsten Metalle

Beanspruchungsart	Zugspannungen
Spaltgasdruck	maximal 7 kp / mm ²
Brennstoffschwellen	maximal 2 kp / mm ²
Nicht abgebaute Wärmespannungen	ca. 3 kp / mm ²
Gesamte Materialanstrengung in der Hüllwand	maximal 12 kp / mm ²

Tabelle III Zugspannungen in der Hülle

	Brennstab bei	
	Natriumkühlung	Gaskühlung (Heißdampf, He)
Temperatur	600°C	700°C, 800°C
Schnelle Neutronen	$>10^{23}$ nvt	
Zugspannung	10 - 15 kp/mm ²	
Standzeit	10 000 - 20 000 Stunden	
Außendruck	-	100 - 200 Atm
Korrosionsangriff	gleichmäßig	selektiv

Tabelle IV Beanspruchung einer Brennstabhülle

Hochtemperaturversprödung durch Neutronenbestrahlung

von

Hansjürgen Hauck

Institut für Material- und Festkörperforschung
Kernforschungszentrum Karlsruhe

Bestrahlt man einen metallischen Werkstoff mit Neutronen, so werden seine mechanischen Eigenschaften durch diese Bestrahlung stark verändert. Die Ursachen und die Art der Veränderung hängen in erster Linie von der Temperatur ab, bei der der Werkstoff bestrahlt und beansprucht wird. In Bild 1 ist versucht worden, die unterschiedlichen möglichen Einflüsse der Neutronenbestrahlung auf den Werkstoff schematisch wiederzugeben. Da als Hüllwerkstoff austenitische Stähle und Nickellegierungen verwendet werden und die Hüllwandtemperaturen zwischen 600 und 700°C liegen, muß unser Interesse den Erscheinungen gelten, die um 0,5 der absoluten Schmelztemperatur auftreten. Wie man aus dem Bild entnehmen kann, sind es zwei Phänomene, die zu einer wesentlichen Beeinflussung der Werkstoffeigenschaften führen, nämlich die sogen. Hochtemperaturversprödung und die Porenbildung. Sinn dieses Berichtes soll es sein, die wichtigsten Tatsachen des Problems der durch Kernumwandlungen hervorgerufenen Hochtemperaturversprödung und ihrer Wirkung auf die Hüllwerkstoffe zu erläutern, während in einem weiteren Beitrag die Ursachen und Wirkungen der Porenbildung dargestellt werden.

Vor etwa 7 Jahren beobachtete man zum ersten Mal eine starke Abnahme der Bruchdehnung von bestrahlten Stählen und Nickellegierungen bei Zugversuchen oberhalb 500°C [1-4]. Diese Hochtemperaturversprödung nach Neutronenbestrahlung führte auch zu einer starken Beeinflussung der Zeitstandfestigkeit, wie weitere Versuche sehr schnell erkennen ließen. In Bild 2 soll dieser Einfluß der Neutronenbestrahlung anhand eines Beispiels demonstriert werden. Die Ursache dieser Versprödung erschien zunächst völlig unklar, denn die bis dahin bekannte Beeinflussung des Werkstoffes durch Gitterstörungen, die durch Stoßprozesse hervorgerufen werden, konnte nicht zur Erklärung des Phänomens herangezogen werden, da bei diesen Versuchstemperaturen mit einer völligen Ausheilung dieser Gitterstörungen gerechnet werden konnte. Auch die Annahme, daß die Versprödung eine Folge strahleninduzierter Ausscheidungen ist, stellte sich sehr rasch als unrichtig heraus, da weder eine Streckgrenzenerhöhung beobachtet wurde noch Glühversuche bei hohen Temperaturen zu einer Reduktion der Versprödung führten.

In einem umfangreichen Programm gezielter Versuche, die vor allem in England durchgeführt wurden, konnte der Verdacht, daß die Versprödung die Folge einer Kernumwandlung ist, bestätigt werden. So bewiesen z.B. Bestrahlungsversuche in verschiedenen Neutronenspektren, daß die beobachtete Hochtemperaturversprödung durch thermische Neutronen hervorgerufen wird [5, 6]. Als kritische Kernreaktion mit thermischen Neutronen wurde die Reaktion Bor $^{10}(n,\alpha)\text{Li}^7$ identifiziert, die einen Wirkungsquerschnitt von etwa 4000 barn für thermische Neutronen besitzt. Bestrahlungsversuche an austenitischem Stahl mit unterschiedlichem Verhältnis Bor 10 zu Bor 11 , wie sie von Harries und Pfeil in England durchgeführt wurden, zeigten eine deutliche Abhängigkeit der Versprödung von der bei der genannten Reaktion entstehenden Konzentration an Folgeprodukten [7]. Eine deutliche Identifizierung des Heliums als verantwortliches Element für die Versprödung erbrachten Zyklotron-Bestrahlungen [8]. Die Ergebnisse dieser Versuche, bei denen getrennt unterschiedliche Mengen von Helium und Lithiumkernen in Stahlfolien eingeschossen wurden, ließen eine deutliche Versprödung nur bei den mit Helium beschossenen Proben erkennen.

Damit wurde die bis dahin beobachtete Tatsache auch verständlich, daß alle bestrahlten austenitischen Stähle und Nickellegierungen diese Versprödung zeigten, da, wie die Analysen ergaben, alle Werkstoffe Bor im ppm-Bereich enthalten. Überraschend war jedoch der Befund, daß diese Versprödung bereits bei 10^{-7} bis 10^{-8} Atom-% einsetzte. Durch diese Tatsache erst wurde das Phänomen der Hochtemperaturversprödung zu einem zentralen Problem bei der Entwicklung von Reaktoren mit hohem Fluß und hoher Temperatur. Es ist nämlich sehr leicht zu zeigen, daß unabhängig vom Bor in jedem Hüllwerkstoff eines Brennelementes eines Schnellen Brütters auf Grund des hohen schnellen Flusses durch zahlreiche (n,α) -Reaktionen soviel Helium erzeugt wird, daß es zu einer starken Versprödung kommen muß. Diese Versprödung führt z.B. bei burst-Versuchen unter thermischer Bestrahlung an Röhrcchen mit einer Abmessung wie sie für die Hüllrohre von Schnellbrütern vorgesehen sind, dazu, daß die radiale Dehnung bis zum Aufreißen des Röhrcchens Werte um 1% erreicht [9]. Ein so extrem versprödeter Hüll-

Werkstoff kann aber in keiner Weise den Anforderungen genügen, die aus Gründen der Sicherheit und der Wirtschaftlichkeit für ein Hüllrohr gefordert werden. Unter diesem Gesichtspunkt wird verständlich, warum die Frage der Hochtemperaturversprödung in den letzten Jahren als wichtigstes Problem der Hüllwerkstoffentwicklung für Hochtemperaturreaktoren angesehen wurde und diese Bemühungen spiegeln sich wieder in der außerordentlich großen Zahl von Bestrahlungsversuchen, über die in der Literatur berichtet wird.

Wie ist nun der Einfluß derartig geringer Heliummengen auf die mechanischen Eigenschaften zu erklären? Es ist bekannt, daß die Löslichkeit von Helium im Gitter von austenitischen Stählen und Nickellegierungen außerordentlich gering ist, und so konnte es nicht erstaunen, daß elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahmen von bestrahlten Proben erkennen ließen, daß das Helium sich in Blasen im Werkstoff ausscheidet. In Bild 3 sind solche Durchstrahlungsaufnahmen wiedergegeben. Deutlich ist zu erkennen, daß die Blasen bevorzugt an den Korngrenzen auftreten.

Die Tatsache nun, daß diese Heliumblasen die mechanischen Eigenschaften nur bei hohen Temperaturen beeinflussen, wie die Versuche eindeutig ergeben haben, 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 Neigung zur Bildung von Rissen mit steigender Temperatur bei den Korngrenzen stärker wird, als im Korninneren. Diese Aussage gibt zwar noch keine Hinweise 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. die Herabsetzung der Bruchdehnung und der Zeitstandfestigkeit infolge Heliumausscheidungen ist darauf zurückzuführen, daß die Hohlräume zu deren Bildung im unbestrahlten Material je nach Werk-

stoff 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 zu geringerer Verformung verschoben wird. Aus den gleichen Gründen führt das Vorhandensein der Heliumblasen, wie Versuche gezeigt haben [10], zu einer Verschiebung des Überganges transkristalliner-interkristalliner Bruch zu tieferen Temperaturen hin.

Wie stark die Heliumblasen die Korngrenzen beeinflussen, zeigt Bild 3. In diesem Bild sind ungeätzte Schlitze von Proben aus Inconel X im bestrahlten und im unbestrahlten Zustand nach einer Prüfung bei 550°C wiedergegeben. Deutlich demonstrieren die vielen Anrisse bei den bestrahlten Proben die starke Wirkung der Bestrahlung auf die Korngrenzen. In extremen Fällen kommt es dabei zu einer regelrechten Auflockerung des Gefüges schon nach geringster Verformung.

Über die Bildung der Heliumblasen existiert noch nicht die letzte Klarheit. Zweifellos aber wird die Keimbildung von Blasen in erster Linie von der Borverteilung im Werkstoff abhängen und damit auch vom Zustand bzw. von der Wärmebehandlung der Probe. Im Normalfall sollte man vermuten, daß die Korngrenzen besonders starke Boranreicherungen zeigen. Einmal weil das Bor, wenn es in gelöstem Zustand vorliegt, auf Grund seines großen Atomradius die Korngrenzen bevorzugt, und zum anderen sind Korngrenzen besonders günstige Stellen für Ausscheidungen wie z.B. Karbide oder Karbonitride, die meist sehr stark borhaltig sind. Da die Korngrenzen außerdem vom energetischen Standpunkt aus die günstigsten Stellen für Blasen sind, werden die Blasen bevorzugt an den Korngrenzen gebildet werden. Tatsächlich bestätigen autoradiographische und elektronenmikroskopische Aufnahmen diese Vorstellung.

Damit solche Blasen aber zu einer Versprödung des Werkstoffes führen, können, müssen sie eine kritische Größe erreicht haben, die sich leicht abschätzen läßt, wenn man annimmt, daß der Innendruck der Blase durch die Grenzflächenenergie γ im Gleichgewicht gehalten wird. Man kann dann schreiben

$$P = 2 \gamma / r_0$$

Wird nun an den Werkstoff bei hohen Temperaturen eine äußere Spannung angelegt, so wirkt auf die Blase ein hydrostatischer Druck von etwa $\sigma/3$ und die Blase beginnt durch Leerstellenkondensation auf den Radius r anzuwachsen. Der Radius r ist dann gegeben durch die Gleichung

$$P + \frac{\sigma}{3} = \frac{2\gamma}{r}$$

Da ferner gilt

$$P \cdot r^3 = P_0 \cdot r_0^3,$$

wird

$$\sigma = 6 \gamma / r \left(1 - \frac{r_0}{r} \right)^2)$$

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, der sich zu

$$r_k = \frac{2,3\gamma}{\sigma}$$

ergibt, d.h. die Blasen müssen, um wirksam zu werden, diesen von der angelegten Spannung abhängigen kritischen Radius überschreiten.

Wenn diese Vorstellungen richtig sind, dann muß man eine deutliche Abhängigkeit der Versprödung von der durch die Bestrahlung erzeugten Heliummenge erwarten und ferner sollte man vermuten, daß die zum Einsetzen der Versprödung kritischen Heliummenge bei hochwarmfesten Legierungen auf Grund des geringeren kritischen Blasenradius geringer ist, als bei weniger festen Werkstoffen. In Bild 4 ist die Bruchdehnung für verschiedene Legierungen in Abhängigkeit von der Dosis thermischer Neutronen aufgetragen.

Diesen Untersuchungen lag die Annahme zugrunde, daß die Heliumbildung auf die bevorzugt mit thermischen Neutronen ablaufenden Bor¹⁰-Reaktionen zurückzuführen ist. Die schnellen Neutronendosen lagen bei

diesen Bestrahlungsversuchen etwa um den Faktor 10 niedriger.

Eine Abschätzung zeigt, daß die über andere (n,α) -Reaktionen gebildete Heliummenge gegenüber der aus der Bor¹⁰-Reaktion zurücktritt, wenn man die zwischen ein und mehreren ppm liegenden Borkonzentrationen der untersuchten Legierung berücksichtigt. Das Bild zeigt nicht nur die erwartete Dosisabhängigkeit und das frühere Einsetzen der Versprödung mit zunehmender Festigkeit der Legierung, sondern erlaubt auch aus den Dosiswerten beginnender bzw. gesättigter Versprödung weitere Aussagen zu machen. Deutlich läßt das Bild erkennen, daß das Versprödungsverhalten von Nickellegierungen sich nicht entscheidend von dem der austenitischen Stähle unterscheidet. Damit wird automatisch der Beweis geliefert, daß die (n,p) -Reaktionen, die über Nickel ablaufen und die zu beträchtlichen Mengen von Wasserstoff führen, die Versprödung nicht beeinflussen. Ursprünglich war vor allem von russischer Seite diese Reaktion ebenfalls als verantwortliche für die Versprödung angesehen worden [11].

Errechnet man nun die erzeugte Heliummenge für die Schwelldosiswerte, d.h. für die Dosis beginnender Versprödung, so kommt man zu etwa 6×10^{-7} Atom-% Helium für 16/13 bzw. 20/25-CrNi-Stahl und Inconel 600 sowie auf einen Wert von etwa 10^{-8} Atom-% bei Inconel X. Wenn man das Bild akzeptiert, nach dem Heliumblasen mit einem kritischen oder überkritischen Radius unter der angelegten äußeren Spannung wachsen und schließlich zu einem Riß führen, so muß die erzeugte Heliummenge bei Versprödungsbeginn mindestens so hoch sein, daß an den Korngrenzen einige Blasen kritischer Größe sich bilden konnten. Man kann ohne Schwierigkeiten den mittleren Blasenabstand bei einer bestimmten Heliummenge berechnen, wobei der Einfachheit halber würfelförmige Körner hier angenommen werden und vorausgesetzt wird, daß das gesamte erzeugte Helium an den Korngrenzen in Blasen kritischer Größe vorliegt. Für den mittleren Blasenradius erhält man dann folgenden Ausdruck

$$\Lambda = 4 \cdot 10^3 \left(\frac{\gamma^3}{T \cdot x \cdot d \cdot \rho_0 \cdot \sigma^2} \right)^{1/2}$$

wobei γ die Grenzflächenenergie, t die Prüftemperatur, x die abge-

brannte Bormenge, d die Korngröße, ρ_0 die Dichte der Legierung und σ die Zugfestigkeit des Werkstoffes bedeuten. Rechnet man den Blasenabstand bei Versprödungsbeginn für die bisher untersuchten Legierungen aus, so kommt man zu Werten zwischen 2 und 5 μ , d.h. die Heliummenge reicht aus, um bei einer Korngröße von 30 μ etwa 100 Blasen kritischer Größe auf jeder Korngrenze zu erzeugen. Auffallend ist, daß der berechnete Blasenabstand bei Versprödungsbeginn für alle Legierungen praktisch gleich ist und damit eine von der Legierungszusammensetzung weitgehend unabhängige Größe für die Hochtemperaturversprödung zu sein scheint. Die bisherigen Ausführungen bezogen sich alle auf den Beginn und die Kinetik der Versprödung, nicht jedoch auf den absoluten Betrag der Schädigung, d.h. die Höhe der Erniedrigung der Bruchdehnung bzw. Zeitstandfestigkeit. Der Versuch einer systematischen Einordnung der vorliegenden Dehnungserniedrigungswerte, wie man sie im Zugversuch erhält, in das Bild der Versprödung nach dem hier geschilderten Blasenmodell ist im 5. Bild zu sehen. Hier wurde das Ausmaß der Versprödung, wobei die maximale Dehnungserniedrigung gleich 100% gesetzt wurde, gegen den Blasenabstand wie er vorhin ermittelt wurde, aufgetragen. Wie man erkennen kann, lassen sich in erster Näherung die Punkte trotz der großen Streuungen durch eine Kurve beschreiben, was bedeutet, daß auch hier der Blasenabstand die kritische Größe zu sein scheint. Daß diese Vorstellung allerdings eine sehr starke Vereinfachung der bei der Versprödung ablaufenden Vorgänge bedeutet, soll in aller Deutlichkeit gesagt sein. Vor allem werden bei der quantitativen Interpretation, wie sie hier eben im letzten Bild gegeben wurde, legierungsspezifische Eigenschaften unberücksichtigt gelassen, wie z.B. die Neigung einer Legierung zum interkristallinen Bruch. Der dargestellte Zusammenhang zwischen Ausmaß der Versprödung und Blasenabstand setzt lediglich voraus, daß die Neigung zum interkristallinen Bruch bei all diesen Legierungen gleich ist. Sicher hängt die Neigung zum interkristallinen Bruch, die die Voraussetzung für das Auftreten der Hochtemperaturversprödung darstellt, in starkem Maße von der Legierungszusammensetzung ab. Nach vorläufigen Ergebnissen scheint die Höhe der Schädigung mit dem Anteil von Molybdän, Wolfram, Tantal, Niob bei den Nickellegierungen vor allem zuzunehmen. Die Ursachen der Neigung eines Werkstoffes zum interkri-

stallinen Bruch sind aber bis heute letztlich nicht völlig geklärt. Man weiß zwar, daß die Herabsetzung der effektiven Oberflächenenergie, wie sie gegeben ist durch

$$\gamma = (2 \gamma_s - \gamma_B) + a \sigma^2$$

wobei γ_s die Oberflächenenergie ist, γ_B die Korngrenzenenergie und $a \sigma^2$ die plastische Verformung darstellt, zu einer Reduktion der zum Bruch führenden Spannung führt. Diese Beeinflussung ist direkt aus den Bruchkriterien abzulesen, darüberhinaus gibt es aber Einflußgrößen, die von den heute existierenden Bruchtheorien nicht erfaßt werden und von entscheidendem Einfluß auf die Hochtemperaturversprödung sein können. Zweifellos zeigen die austenitischen Stähle und die Nickellegierungen eine besonders ausgeprägte Tendenz zum interkristallinen Bruch, die nicht nur durch die chemische Zusammensetzung sondern offensichtlich auch noch eine Folge der Gitterstruktur ist. Dieser Schluß bietet sich an, wenn man die Bestrahlungsversuche an einem ferritischen Stahl wertet, der bei etwa 850° eine α - γ -Umwandlung zeigt [12, 13]. Dieser 12%ige Chromstahl wurde im FR2 bis zu 3×10^{20} n/cm² bestrahlt und im Zugversuch unterhalb und oberhalb der Umwandlungstemperatur geprüft. Die chemische Analyse zeigt, daß der Stahl etwa 70 ppm Bor enthält und somit in jedem Falle genügend Helium für eine Versprödung zur Verfügung steht. In Bild 6 ist der Verlauf der Bruchdehnung dieses Stahls mit der Temperatur wiedergegeben. Das Auftreten der Hochtemperaturversprödung oberhalb der α - γ -Umwandlung dokumentiert sich auch in einem deutlichen Übergang vom transkristallinen zum interkristallinen Bruch, wie Bild 7 zeigt. Daß die Neigung zum interkristallinen Bruch mit der Struktur des kubisch-flächenzentrierten Gitters zusammenhängt, ist eindeutig. Die Ursache für die Neigung mag in Faktoren zu suchen sein, die für den Aufbau von Spannungskonzentrationen verantwortlich sind. Diese Spannungskonzentrationen sind letztlich dann für die Bildung von Rissen verantwortlich, die bei den kubisch-flächenzentrierten Werkstoffen bei höheren Temperaturen bevorzugt an den Korngrenzen auftreten.

Sicherlich erfaßten die hier bisher geschilderten Vorstellungen über den Mechanismus der Hochtemperaturversprödung nicht völlig die ab-

laufenden komplizierten Vorgänge dieser Erscheinung. Diese Modellvorstellungen wurden aus diesem Grunde auch schon verschiedentlich modifiziert, so.z.B. versucht Reiff den Einfluß der Heliumbildung auf das Wachstum von Rissen an Trippelpunkten von Korngrenzen, wie sie bei der Verformung von hochwarmfesten Werkstoffen beobachtet werden, mathematisch zu erfassen [14]. Trotz allem aber ist es mit Hilfe dieser Vorstellung doch möglich, Schlüsse zu ziehen mit dem Ziel, die Hochtemperaturversprödung zu vermeiden oder ihr Ausmaß zu verringern.

Die zunächst naheliegende Idee, den Borgehalt der Legierungen zu verringern, zeigt sich bei genauerer Betrachtung als ein sehr problematischer und letztlich auch nicht sinnvoller Weg. Die Rolle des Bors bei den hochwarmfesten Legierungen ist bis heute nicht vollständig verstanden. Man weiß, daß das Bor einen sehr starken Einfluß auf die Diffusionsvorgänge in den Korngrenzen hat und daß höhere Borzusätze die Warmfestigkeit der Legierung verbessern. Aus diesem Grunde wird Bor in einem weiten Konzentrationsbereich diesen Legierungen bewußt zulegiert. Eine Verringerung des Bors würde bei den meisten Legierungen zu einer vorzugsweise negativen Beeinflussung mechanischer Eigenschaften führen. Neben diesem unerwünschten Effekt würde die Hochtemperaturversprödung durch eine Herabsetzung des Borgehaltes unter 1 ppm, - was nur unter sehr großem und teurem Aufwand überhaupt möglich wäre - mit Sicherheit nicht beseitigt, da bei der Bestrahlung im schnellen Fluß das Helium in genügender Menge über andere n, α -Prozesse erzeugt wird. Martin und Weir haben zwar gezeigt, daß eine Herabsetzung des Borgehaltes unter 0,1 ppm die Duktilität nach Bestrahlung des Werkstoffes verbessern wird [15], aber bei diesen Bestrahlungen, die in einem thermischen Reaktor erfolgten, wird bereits mehr Helium über andere (n, α) -Reaktionen erzeugt als über das B^{10} . Man kann daher feststellen, daß eine extreme Reduktion des Borgehaltes von keinem entscheidenden Vorteil für das Bestrahlungsverhalten in einem schnellen Reaktor ist.

Da es, wie zu sehen ist, nicht möglich sein wird, die Erzeugung von Helium zu verhindern, müssen sich die Bemühungen darauf konzentrieren, die Konzentration von Heliumblasen in den Korngrenzen zu ver-

meiden oder zu verringern. Der erste Weg in dieser Richtung führt zu der Überlegung, daß durch eine Kornverfeinerung eine Verbesserung des Bestrahlungsverhaltens erreicht werden sollte. Versuche an Proben mit feinkörnigem Gefüge bestätigen die Überlegung und zeigten, daß die Nachbestrahlungsduktilität tatsächlich leicht verbessert werden kann [16,17]. Um aber einen deutlichen Effekt zu erhalten, müßte die Korngröße erheblich unter $10\ \mu$ gesenkt werden. Neben der Tatsache, daß diese Forderung bei den in Frage kommenden Legierungen nur sehr schwer zu erfüllen sein dürfte, ergibt sich auch dabei die Schwierigkeit, daß die Warmfestigkeit und die Kriecheigenschaften durch ein feines Korn negativ beeinflußt werden. Die auf diese Weise erreichte geringe Verminderung der Hochtemperaturversprödung würde also mit einem starken Verlust an Festigkeit erkauft werden und dürfte daher nicht als technisch brauchbarer Weg angesehen werden.

Eine weitere Möglichkeit, die Hochtemperaturversprödung zu verringern, ergibt sich, wenn man die Heliumblasen gleichmäßig im Korn festhält und so eine starke Ansammlung an den Korngrenzen vermeidet. Dieser Weg scheint besonders dann sinnvoll, wenn die Heliumatome über (n,α) -Reaktionen erzeugt werden, die durch Elemente entstehen, die gleichmäßig über das Korn verteilt vorliegen. Diesen Weg hat man bei den Versuchen zur Zurückhaltung von Spaltgas in Uran mit Erfolg schon demonstrieren können [18]. Man weiß, daß bestimmte Ausscheidungen die Gasblasen festhalten und so eine Ansammlung größerer Gas-mengen verhindern. Die Voraussetzung, daß Ausscheidungen als Fallen für Heliumblasen wirken, ist eine hohe Grenzflächenenergie. In wie weit in austenitischen Stählen und Nickellegierungen vorliegenden Ausscheidungen im Korn als Heliumfallen wirken, ist bisher nicht eindeutig klar.

Trotzdem erscheint die Möglichkeit durch diesen Mechanismus die Hochtemperaturversprödung zu verringern, aussichtsreich. Versuche, die Versprödung durch Zulegierung von Titan zu reduzieren, wurden in Oak Ridge mit Erfolg durchgeführt [19,20]. Der Grund für diese Verbesserung der Duktilität ist noch nicht eindeutig klar. Durch-

strahlungsaufnahmen lassen erkennen, daß die durch Titanzulegierung sich ergebenden Titankarbid-Teilchen in der Lage sind, Heliumblasen festzuhalten. Da aber andererseits Titan auch einen Einfluß auf das Bruchverhalten hat, ist die Beurteilung der Rolle des zulegierten Titans schwierig. Im Rahmen des Bestrahlungsverhaltens von austenitischen Stählen wird auf diese Frage noch näher eingegangen werden und aus diesem Grund sei hier nur darauf hingewiesen, daß der Weg über Zulegieren von Titan und einer Zurückhaltung von Heliumblasen an Titanausscheidungen ein realisierbarer Weg zur Verbesserung des Bestrahlungsverhaltens zu sein scheint.

Eine andere Möglichkeit, eine Verbesserung der Duktilität zu erreichen, ergibt sich aus der Gleichung für die für einen Riß notwendige Spannungskonzentration, wie sie von Stroh aufgestellt wurde [21,22]. Nach Stroh wird die zum Riß notwendige Spannung reduziert, wenn die freie Gleitlänge der Korngrenzen verringert wird. Eine Möglichkeit, die freie Gleitlänge zu reduzieren, ist durch Ausscheidung an den Korngrenzen gegeben. Die idealen Voraussetzungen, die solche Ausscheidungen besitzen müssen, sind eine hohe Kohäsion zwischen Teilchen und Matrix und eine hohe Festigkeit [23]. Den bisher besten Erfolg bei der Suche nach einer Verbesserung des Bestrahlungsverhaltens brachten Versuche, bei denen die Proben vor der Bestrahlung einer speziellen Vorbehandlung unterworfen wurden. Diese Vorbehandlung bestand in einer Kaltverformung nach erfolgter Homogenisierung und einer anschließenden Auslagerung [24,25,26]. Durch diese Behandlung kam es zur Bildung von feinverteilten Ausscheidungen sowohl im Korn als auch in den Korngrenzen. Die Ursache der Verbesserung der Nachbestrahlungsduktilität dürfte in einer Kombination von Effekten zu suchen sein. Durch diese Vorbehandlung wird das Bor, das in den Ausscheidungen enthalten ist, an den Korngrenzen abgereichert. Auf diese Weise wird die Bildung von Ansammlungen von Heliumblasen erschwert. Ferner können die Ausscheidungen als Fallen im Korn wirken und schließlich wird die freie Korngrenzengleitlänge möglicherweise reduziert. Welcher Effekt der dominierende ist, ist bisher nicht eindeutig feststellbar.

Zusammenfassung

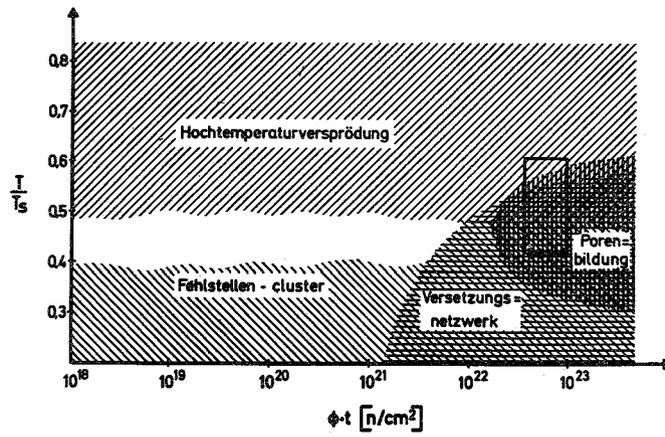
Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die bisherigen Vorstellungen über den Mechanismus der Hochtemperaturversprödung in der Lage sind, die experimentell gefundenen Zusammenhänge zwischen Neutronendosis und Versprödung zu erklären.

Die sich aus diesen Vorstellungen ergebenden Möglichkeiten der Verbesserung des Bestrahlungsverhaltens konnten experimentell bestätigt werden und führten teilweise zu sehr guten Ergebnissen.

Literatur

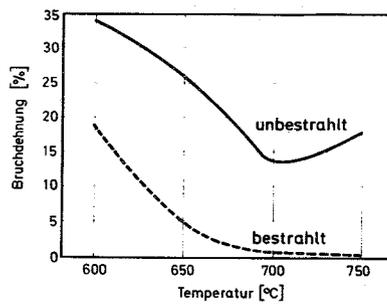
- [1] Hughes, A.N. und Caley, J.R.
J.Nucl.Mat. 10 60 (1963)
- [2] C.G. Collins, G.L. Hammons, F.C. Robertshaw u. H.W. Couts
APEX-Rep. 676 (1961)
- [3] J. Moteff, F.C. Robertshaw und F.D. Kingsbury
GE-Rep. 64 (1964)
- [4] D.R. Harries, K.A. Bagley, I.P. Bell u.a.
3. Genfer Konf. 162 (1964)
- [5] G.H. Broomfield, D.R. Harries und A.C. Roberts
J.Iron Steel Inst. 203 (1965)
- [6] A.C. Roberts und D.R. Harries
Nature 200 (1963) 772
- [7] P.C.L. Pfeil und D.R. Harries
ASTM STP 380 (1965) 202
- [8] P.R.B. Higgins und A.C. Roberts
Nature 206 (1965) 1249
- [9] H.J. Laue, H. Böhm, H. Hauck
ASTM-Conf. San Francisco 1968
KFK-814
- [10] H. Böhm, W. Dienst, H. Hauck
J.Nucl.Mat. 19 (1966) 59-69
- [11] E.V. Gusev, N.F. Pravdynk u.a.
3. Genfer Konf. A/Conf. 28/P/339a (1964)
- [12] H. Böhm und H. Hauck
J.Nucl.Mat. 21 (1967) 112-113

- [13] H. Böhm und H. Hauck
ASTM-Conf. San Francisco (1968)
J.Nucl.Mat., demnächst
- [14] K. Reiff
J.Nucl.Mat., demnächst
- [15] W.R. Martin und J.R. Weir: Private Mitteilung
- [16] G.H. Broomfield
AERE-Rep. R 4913, June 1965
- [17] W.R. Martin und J.R. Weir
ORNL-Rep. TM-1043 March 1965
- [18] R.G. Bellamy
Uranium and Graphite (1962), Inst. of Metals Monograph 27 53
- [19] W.R. Martin und J.R. Weir
ASTM-STP 426, S. 440
- [20] E.E. Bloom und J.R. Weir
ASTM-Conf. San Francisco 1968
- [21] A.N. Stroh
Proc. Roy. Soc. (1954) 223 A 404
- [22] A.N. Stroh
Advances in Physics (1957) 6 418
- [23] F. Garofalo
Fundamentals of Creep and Creep-Rupture in Metals
Macmillan Series in Materials Science, S. 224
- [24] H. Böhm, H. Hauck und H.J. Laue
Metall, Oktober (1968)
- [25] J.S. Levy und K.R. Wheeler
BNWL-231 (1966)
- [26] J.S. Levy und K.R. Wheeler
BNWL-211 (1966)

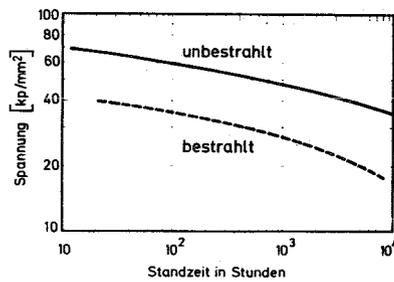


Mögliche Strahlenschäden durch Neutronenbestrahlung

Bild 1

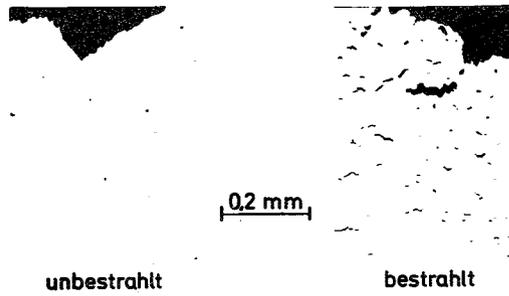


Bruchdehnung vor und nach Bestrahlung von Inconel 718



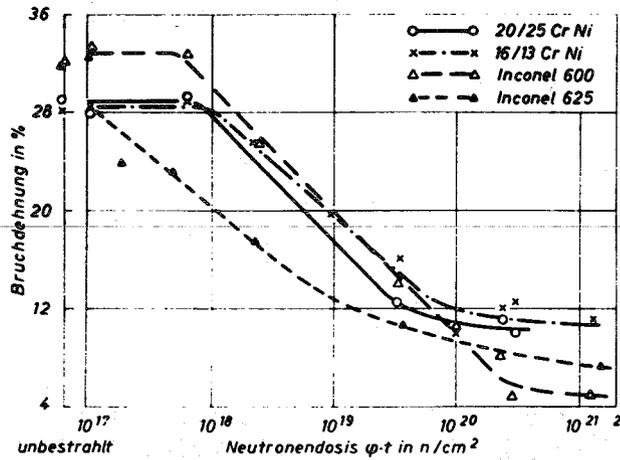
Zeitstandkurven von Inconel 718 bei 550 °C vor und nach Bestrahlung

Bild 2



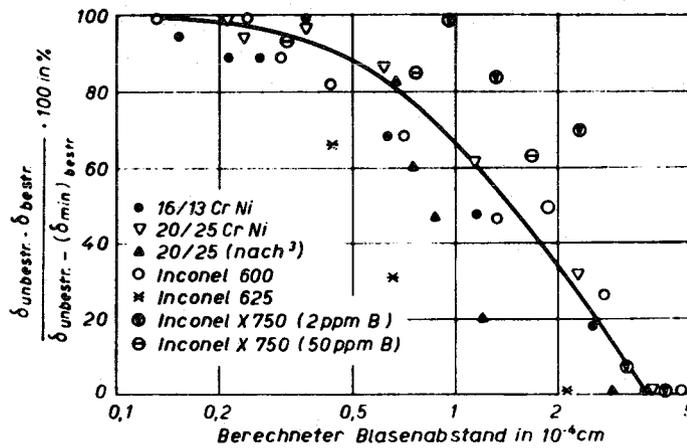
Schliffbilder von ungeätzten Inconel X 750 Proben nach Zugversuchen bei 650°C im unbestrahlten und bestrahlten Zustand

Bild 3



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

Bild 4



Abhängigkeit der Schädigung vom berechneten Blasenabstand

Bild 5

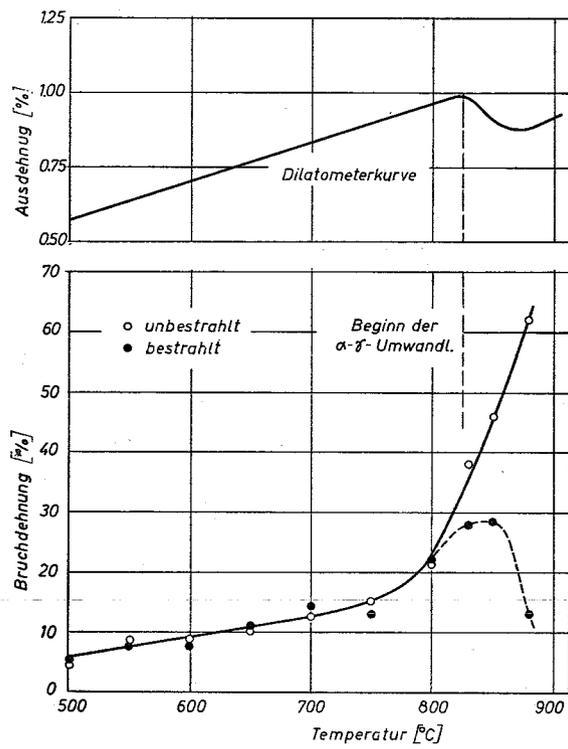
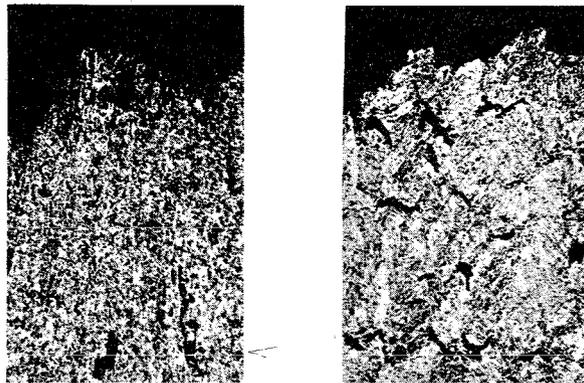


Fig. 1. Einfluss der Neutronenbestrahlung auf die Bruchdehnung eines ferritischen Cr-Stahles.

Bild 6



a)

b)

Schliffbilder von bestrahlten X18CrMoVNb121-Stahl-Zerreißproben

a) Versuchstemperatur 800°C

b) " " 850°C

Bild 7

Simulierung der Hochtemperaturversprödung durch direkte Injektion

von α -Teilchen

von

K. Ehrlich

**Institut für Material- und Festkörperforschung
Kernforschungszentrum Karlsruhe**

Der Einfluß der durch (n,α) -Reaktionen entstehenden He-Kerne auf die Hochtemperatureigenschaften von Hüllmaterialien ist im vorhergehenden Beitrag eingehend behandelt worden. Geht man von den angestellten Überlegungen aus, so müßte der Effekt der Hochtemperaturversprödung auch durch direkt in das Material eingebrachte α -Teilchen simuliert werden können. Roberts und Higgins (1) konnten bei der Bestrahlung sehr dünner Stahlfolien (25μ) mit im Van de Graaff Beschleuniger gewonnener α -Teilchen eine Reduktion der Duktilität nachweisen. Diese Methode lieferte nur qualitative Ergebnisse, da die Verteilung der in den Folien steckengebliebenen α -Teilchen gemäß des monoenergetischen Strahls aufgrund der Reichweitenbeziehung geladener α -Teilchen inhomogen ist. Zwei neuere Arbeiten von Weir und King (2) sowie Kramer, Grabb et al. (3) an einem rostfreien Stahl vom Typ 304 zeigen ebenfalls den Einfluß von eingeschossenen α -Teilchen auf das Hochtemperaturverhalten dieser Legierung. Die Anordnung, mit der im Gegensatz zu Roberts und Higgins eine homogene Verteilung der α -Teilchen über die Gesamtdicke der Proben erreicht wird, entspricht im Prinzip unserem Versuchsaufbau. Sie wird noch näher erläutert. Voraussetzung dafür sind Beschleunigungsanlagen, welche die α -Teilchen auf sehr hohe Endenergien (50-100 MeV) bringen können. Grundsätzlich erhebt sich nun die Frage, inwieweit die Bestrahlungseffekte, hervorgerufen durch Neutronenbestrahlung und Korpuskularbestrahlung mit α -Teilchen in ihrer Wirkung vergleichbar sind. Sie sind es (pauschal gesprochen) mit Sicherheit nicht, wenn man die durch die Bestrahlung erzeugten Gitterfehler berücksichtigt, da die mittlere und mögliche Energieübertragung beim Stoß von Neutronen mit Gitterbausteinen um Größenordnungen höher ist, als beim Einschuß von α -Teilchen. Damit ist auch die Größe und Verteilung der daraus resultierenden Defektcluster durch sekundäre Stoßfolgen bei beiden Bestrahlungsarten sehr verschieden. Man kann allerdings davon ausgehen, daß diese Art von Bestrahlungsdefekten, wie bereits erwähnt, bei Temperaturen $T \approx T_S/2$ ausgeheilt sind und damit das eigentliche Hochtemperaturverhalten nicht mehr beeinflussen werden.

Die Verteilung der durch Kernreaktionen erzeugten He-Kerne ist bei überwiegend thermischem Neutronenfluß wegen der vorherrschenden $B^{10}(n,\alpha)Li^7$ -Reaktion durch die Anreicherung von Bor in Ausscheidungen und nahe von Korngrenzen inhomogen. Die Verifizierung dieser Annahme gelang mehrfach (4,5) durch die Beobachtung von Versetzungsringen um borhaltige Aus-

scheidungen, deren Radien den mittleren Reichweiten der Kernbruchstücke Li^7 und He^4 entsprechen (2μ und 4μ).

Bei schnellen Neutronenflüssen sind demgegenüber die Wirkungsquerschnitte von (n,α) -Reaktionen mit metallischen Komponenten wie Ni, V, Ti, Cr etc. so hoch, daß die $\text{B}^{10} \rightarrow \text{Li}^7$ -Reaktion bei normalen Borgehalten nicht mehr entscheidend ist. Damit ist aber im wesentlichen die Verteilung der α -Teilchen homogen und entspricht der Homogenität, die bei Zyklotronbestrahlung mittels Energievariator erreicht werden kann.

Es gibt darüberhinaus zwei weitere Vorteile der hier angewandten Methode zum Studium der Hochtemperaturversprödung an Hüllmaterialien:

Um z.B. in einem Reaktor mit einem bisher nicht erreichten schnellen Fluß von 1×10^{16} nvt in Vanadinlegierungen eine He-Konzentration von 1×10^{-5} über die (n,α) -Reaktion zu erzeugen, ist eine ein- bis zweijährige Bestrahlungszeit notwendig. Mit der von uns jetzt erprobten Methode kann am Synchro-Zyklotron des Kernforschungszentrums bei den augenblicklich herrschenden Bestrahlungsbedingungen dieselbe He-Konzentration in 3-4 Wochen eingebracht werden. Darüberhinaus ist die Aktivierung der Proben durch die α -Bestrahlung wesentlich (2-3 Zehnerpotenzen) niedriger als bei Reaktorbestrahlung, was für die Handhabung und Nachuntersuchung der Proben von sehr großer Bedeutung ist.

Andeutungsweise sei hier noch erwähnt, daß aus den obengenannten Gründen diese Methode für die Erforschung der Bildung von voids (Hohlräume) sicher von großem Vorteil wird.

A. Bestrahlungstechnik

Bei Bestrahlungsexperimenten in Reaktoren sind die äußeren Abmessungen der Proben wegen der hohen Durchdringungsfähigkeit der Neutronen unkritisch. Im Gegensatz dazu ist bei Zyklotronbestrahlungen die Geometrie der Bestrahlungseinrichtung von großer Bedeutung, da die mittlere Reichweite geladener Teilchen in Festkörpern relativ gering ist. Gefordert wird eine möglichst homogene Verteilung der α -Teilchen über die Probendicke, die bei unseren Versuchen mit folgender Anordnung erreicht wird (Bild 1). Die mit gleicher

Energie von etwa 104 MeV aus dem Strahlrohr des Zyklotrons austretenden α -Teilchen werden mittels eines keilförmigen Moderators durch inelastische und elastische Streuung auf unterschiedliche Energien abgebremst und treffen anschließend auf die zu bestrahlenden Proben. Dort bleiben sie in verschiedenen Tiefen stecken. Der Moderator ist als Scheibe ausgebildet, deren Dicke d entlang des Umfangs linear ansteigt. Die Umlauffrequenz beträgt 5 U/sec. Es ist leicht einsehbar, daß die Probendicke D die Auslegung dieses Energievariators festlegt. Zugrunde liegen dabei die experimentell ermittelten Reichweiten von α -Teilchen in Metallen (6,7).

Der α -Strahl läßt sich nicht beliebig weit auffächern. Normalerweise wird mit einem mittleren Strahldurchmesser von etwa 0,5 cm bei einer Stromstärke von 2-4 μ A gearbeitet. Um die von uns verwendeten Zugversuchsproben (Meßlänge 21 mm, Breite 4,2 mm und Dicke 0,3-0,5 mm je nach Material) über ihre gesamte Fläche zu bestrahlen, pendelt der Probenhalter mit maximal 20 Proben im α -Strahl in horizontaler Richtung zwischen zwei variablen Endwerten bei gleichzeitiger Verschiebung in vertikaler Richtung an den Endpunkten.

Die Strommessung erfolgt im allgemeinen mittels eines in den α -Strahl kurzzeitig eingeschossenen "beam stop". Hierbei werden die α -Teilchen vollständig abgebremst und der vom Meßtarget abfließende Strom registriert. Da diese Meßanordnung im internen Strahlengang des Zyklotrons angebracht ist, die Bestrahlung jedoch extern ausgeführt wird, sind direkt am Ort Strommessungen mit einem Faradaykäfig notwendig, um den "beam stop" zu eichen. Diese Zuordnung ist von der jeweiligen Einjustierung des Zyklotrons abhängig, kann aber aus Zeitgründen nicht bei jedem Versuch wiederholt werden. Daraus resultiert eine Unsicherheit von etwa + 20 % der angegebenen Dosis.

Aus der Strommessung wird die Atomkonzentration der α -Teilchen in den bestrahlten Proben errechnet. Auch hier gehen gewisse Unsicherheiten ein, wie die chemische Zusammensetzung der Proben, welche entsprechende Reichweitenänderungen bewirken können. Es ist deshalb ein noch etwas höherer Schwankungsbereich bei der Atomkonzentration der abgebremsten α -Teilchen zu erwarten (+ 30 %).

Die Proben werden im Luftstrahl gekühlt. Ihre Temperatur liegt bei 200 - 300°C.

B. Versuchsergebnisse

Zwei Gruppen von Legierungen wurden für unsere ersten Versuche herangezogen. Einmal sollte an einem einfachen rostfreien V₂A-Stahl X5CrNi189 die Effektivität dieser Methode getestet werden, zumal bei der amerikanischen Version 304 bereits eingehende Untersuchungen einschließlich der bereits oben erwähnten Arbeiten von Weir und King sowie Kramer et al. vorliegen. Zum anderen sollten einige Vanadinbasislegierungen mit den Zusatzkomponenten Titan und Niob, welche auch von technologischer Bedeutung sind, auf ihr Hochtemperaturverhalten unter Bestrahlungsbedingungen getestet werden. Damit eng verknüpft ist auch die grundsätzliche Frage, inwieweit kubisch-raumzentrierte Legierungen der Hochtemperaturversprödung unterliegen.

Als quantitative Meßgröße diente die Bruchdehnung bei mechanischen Zerreiversuchen. Aus diesen Tests konnten weiterhin Streckgrenze und Zugfestigkeit ermittelt werden. Metallographische Aufnahmen vervollständigen die Aussagen über die qualitativ vorherrschenden Bruchmechanismen. Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahmen sollten Aufschluß geben über die Verteilung von Ausscheidungen und das Auftreten von He-Bläschen. Letztere Untersuchungen sind bisher für ein System vollständig durchgeführt worden.

Große Sorgfalt wurde darauf verwendet, die Zerreißversuche unter äußerst sauerstoffarmer Atmosphäre durchzuführen, was für die Vanadinlegierungen von besonderer Bedeutung ist. Dies wurde dadurch bewerkstelligt, daß die Proben in einer "Reaktionskapsel" getestet wurden, die mit Argon gespült und mit Titanspänen gegettert wurde. Die Messung der Härte über das Profil der Proben gab Aufschluß über mögliche Oxydation.

1) V₂A-Stahl

Ein Teil der aus 0,4 mm starkem Blech ausgestanzten und bei 1150° 3 h lösungsgeglühten Proben wurde im Zyklotron bis zu einer Heliumkonzentration von 10⁻⁶ Atombruchteilen bestrahlt. Die mit einer Verformungsgeschwindigkeit von 2,4 % min⁻¹ durchgeführten Zerreißversuche ergaben bei verschiedenen Testtemperaturen an unbestrahlten und bestrahlten Vergleichsproben die in Bild 2 zusammengefaßten Resultate. Danach wird der

Einfluß der Bestrahlung auf die Duktilität bei 750°C deutlich sichtbar. Streckgrenze und Zugfestigkeit, die mit zunehmender Temperatur stark abnehmen, werden durch die Bestrahlung jedoch nicht beeinflusst. Metallographische Untersuchungen zeigen, daß bei 750°C der interkristalline Bruchmechanismus vorherrschend ist. Gleichzeitig tritt eine starke Dekoration der Korngrenzen mit karbidischen Ausscheidungen auf. Trotz sehr sorgfältiger Überprüfung konnten in keiner der bestrahlten und anschließend bei den verschiedenen Temperaturen zerrissenen Proben Heliumbläschen gefunden werden, weder an Korngrenzen, noch in der Matrix. Es wurde darüberhinaus versucht, bei verschiedenen Zerreißproben durch Wärmebehandlung bei 1000°C bis zu 110 h die mittleren Diffusionswege für die He-Atome zu erhöhen, um so zu einer Bläschenbildung im Material zu kommen. Hier konnten in einem Fall an einer Korngrenze mehrere Bläschen mit einem Durchmesser von ca. 1000 Å beobachtet werden. Repräsentativ war dieser Befund jedoch nicht.

2) Vanadinbasislegierungen

Das Interesse an Vanadinlegierungen als Hüllmaterialien für schnelle natriumgekühlte Brutreaktoren beruht auf der sehr guten Neutronenökonomie und den ausgezeichneten Festigkeitseigenschaften bei höheren Temperaturen. An einer Reihe von Vanadinbasislegierungen stellten Böhm et al. (8) fest, daß bis zu Temperaturen von 750°C bei einem durch Neutronenbestrahlung erzeugten Heliumgehalt von etwa 10^{-6} Atomen/Atom kein Einfluß auf die Duktilität zu verzeichnen ist. Diese Ergebnisse wurden später von Carlander (9) am Argonne National Laboratory bestätigt. Bei unseren Versuchen sollte in einem weitergehenden Temperaturbereich der Einfluß der Bestrahlung auf die Hochtemperatureigenschaften dieser Legierungsgruppen ermittelt werden.

Ausgewählt wurden die Legierungen V-10Ti-10Nb und V-20Ti-10Nb. Kurz einige Worte zur Probenvorbereitung und Versuchsdurchführung:

Die Proben wurden jeweils aus 0,5 mm starkem Blech quer zur Walzrichtung ausgestanzt, anschließend bei 960°C 1 h im Vakuum geglüht und abgeschreckt. Die berechnete He-Konzentration der bestrahlten Proben liegt bei $1,5 \times 10^{-6}$ He-Atomen/Atom. Die Zerreißversuche wurden in einem

Temperaturbereich von 650–950°C mit einer Verformungsgeschwindigkeit von 0,3 mm/min in Argonatmosphäre durchgeführt. Die daraus resultierenden Ergebnisse lassen sich für die beiden Systeme wie folgt zusammenfassen (Bild 3).

a) V-10Ti-10Nb

Unbestrahlte und bestrahlte Proben zeigen bei 650°C einen deutlichen Le-Chatelier-Effekt. Aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen geht hervor, daß massive plattenförmige Ausscheidungen (Größe $\approx 1\mu$) auftreten. Bei Vergleichsproben, welche dieselbe Temperaturbehandlung aufweisen, jedoch nicht mechanisch beansprucht waren, konnten diese Ausscheidungen nicht gefunden werden. In Übereinstimmung mit den oben erwähnten Arbeiten weichen bis zu 750°C die mechanischen Eigenschaften bestrahlter und unbestrahlter Proben nicht voneinander ab. Erst ab 850°C wird eine deutliche Reduktion der Bruchdehnung durch die Bestrahlung herbeigeführt. Wiederum werden jedoch Streckgrenze und Zugfestigkeit des Materials durch die Bestrahlung nicht beeinflusst. Vergleichende metallographische Aufnahmen zeigen für das unbestrahlte Material bis zu 950°C einen vorherrschend transkristallinen Bruchmechanismus, während das Bruchgefüge der bei 950°C getesteten und bestrahlten Proben vorwiegend interkristallin ist. Insofern sind diese Aufnahmen nicht ganz eindeutig, als bei den hohen Temperaturen die Korngröße relativ klein ist.

b) V-20Ti-10Nb

Dieselben Beobachtungen, die wir in der vorher beschriebenen Legierung machten, können für das System V-20Ti-10Nb getroffen werden (Bild 4).

C. Zusammenfassung

Faßt man diese Ergebnisse zusammen, so läßt sich aus ihnen folgender Schluß ziehen. Obwohl die elektronenmikroskopischen Untersuchungen an den beiden Vanadin-Systemen noch nicht abgeschlossen sind und die Bruchflächenuntersuchungen wegen des sehr kleinen Kornes nicht unbedingt eindeutig zugunsten des einen oder anderen Bruchmechanismus zu interpretieren sind, kann aus den mechanischen Daten auf eine Hochtemperaturversprödung der beiden kubisch-raumzentrierten Legierungen geschlossen

werden. Ein solches Ergebnis ist unseres Wissens nach bisher nicht bekannt geworden. Es deutet daraufhin, daß möglicherweise auch in anderen kubisch-raumzentrierten Legierungen mit einer Hochtemperaturversprödung zu rechnen ist, ein Hinweis, der auch für die technologische Verwendung dieser Materialien in Betracht zu ziehen ist.

Literatur

- (1) P.R.B. Higgins, A.C. Roberts
Reduction in ductility of austenitic stainless steel after irradiation.
Nature 206 (1965) 4990, 1249
- (2) J.R. Weir, R.T. King
The effect of cyclotron-injected He on the mechanical properties
of stainless steel.
Trans. of the American Nuclear Society 1967, p. 130
- (3) D. Kramer et al.
Helium embrittlement in type 304 stainless steel
J.Nucl.Mat. 25 (1968) 121
- (4) D.A. Woodford, J.P. Smith, J. Moteff
Observation of He bubbles in an irradiated and annealed austenitic steel.
GEMP-544
- (5) R.C. Rau, R.L. Ladd, J. Moteff
Radiation damage in Vanadium, GEMP-612
- (6) W.A. Aron et al.
Range Energy Curves; AECU-663
- (7) Studies in penetration of charged particles in matter
Publ. 1133. National Academy of Sciences, Washington D.C.
- (8) H. Böhm, W. Dienst, H. Hauck, H.J. Laue
Irradiation effects on the mechanical properties of vanadium-base alloys.
ASTM Spec. Techn. Publ. No. 426
- (9) R. Carlander
The effect of irradiation on the mechanical properties of vanadium-base
alloys.
Persönliche Mitteilung

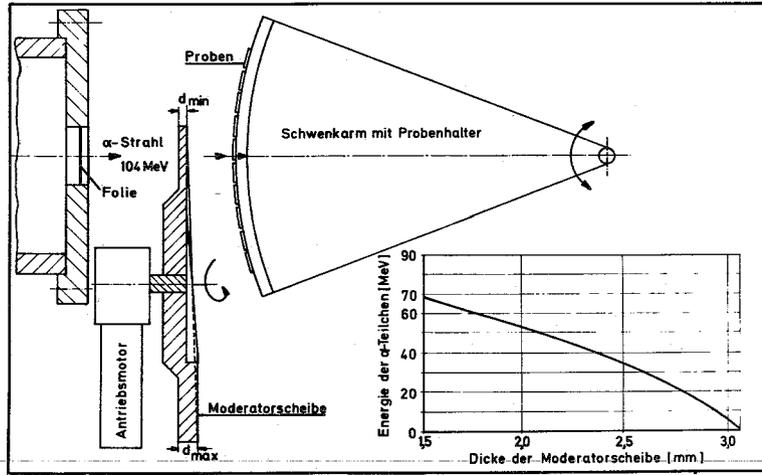


Bild 1: Schema der Bestrahlungseinrichtung

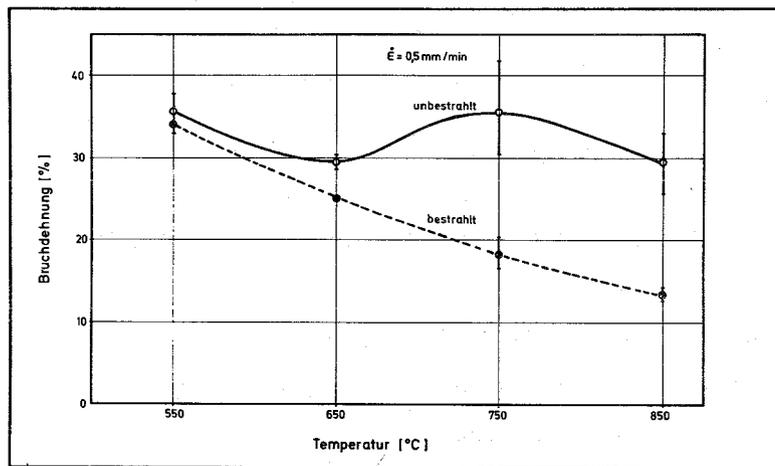


Bild 2: Einfluß der α -Bestrahlung auf die Bruchdehnung von ST-4301 (X5CrNi189)

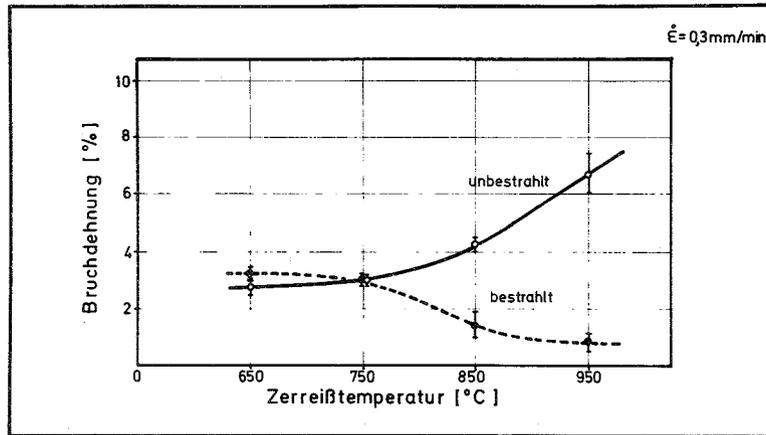


Bild 3: Einfluß der α -Bestrahlung auf die Bruchdehnung von V-10Ti-10Nb
 He-Konzentration: $1,5 \times 10^{-6} \frac{\text{He-Atome}}{\text{Atom}}$

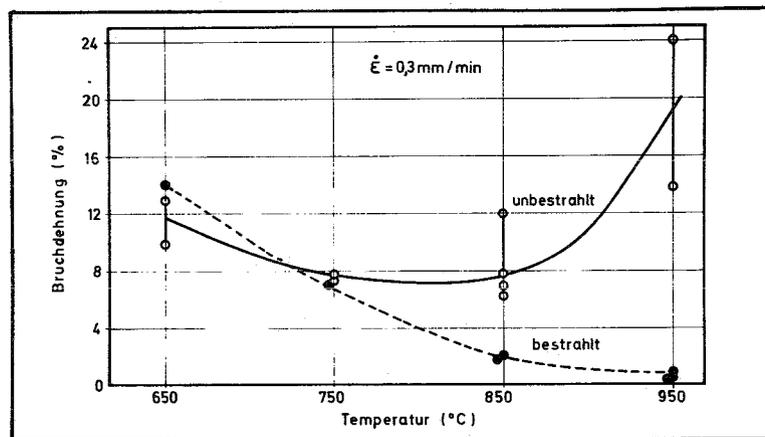


Bild 4: Einfluß der α -Bestrahlung auf die Bruchdehnung von V-20Ti-10Nb
 He-Konzentration: $1,5 \times 10^{-6} \frac{\text{He-Atome}}{\text{Atom}}$

Porenbildung unter Bestrahlung

von
H. Böhm

Institut für Material- und Festkörperforschung
Kernforschungszentrum Karlsruhe

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, entstehen die Poren 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.

2. Übersicht über die vorliegenden Ergebnisse

2.1. Nachweis durch Dichtemessungen und elektronenmikroskopische 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 $5 \cdot 10^{22} \text{ n/cm}^2$ 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, α) -Reaktionen gebildeten Heliums, so daß es sich nicht um die schon früher in bestrahlten Proben beobachteten 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 Typ AISI 304, die im EBR-2 bestrahlt wurden²⁾³⁾, bestätigen diese Ergebnisse.

Genauere Untersuchungen der Porenform haben gezeigt, daß es sich in den meisten Fällen um Polyeder handelt, deren Begrenzungsflächen (111)-Ebenen sind³⁾. Die Poren liegen im allgemeinen homogen in den Körnern verteilt, doch treten auch porenfreie Korngrenzensäume auf²⁾.

Während die durch He-Blasen erzeugten Volumenänderungen sehr gering sind, 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 Neutronenbestrahlung ist es, was die Porenbildung für die Konstruktion schneller Reaktoren so kritisch macht.

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 bei austenitischen Stählen erst bei sehr hohen Neutronendosen $>10^{22}$ n/cm² auftritt. 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.

In Bild 1 ist die vom Battelle-Northwest-Laboratory stammende Zusammenfassung aller bisher vorliegenden Werte der Volumenzunahme auste-

nitscher Stähle (AISI 304 und 316) in Abhängigkeit von der Neutronendosis ($E > 0,1 \text{ MeV}$) wiedergegeben⁴⁾. +)

Die bei den Meßpunkten aufgeführten Zahlen geben die ungefähre Bestrahlungstemperatur wieder. Die Werte zeigen deutlich, daß das Schwellen erst oberhalb etwa 10^{22} n/cm^2 nennenswert wird, dann aber mit der Dosis sehr stark ansteigt, so daß bei 10^{23} n/cm^2 mit Volumenzunahmen bis etwa 10% theoretisch gerechnet werden kann.

2.3. Einfluß der Bestrahlungstemperatur

Einen großen Einfluß auf die Porenbildung hat zweifellos die Bestrahlungstemperatur. Leider erlauben die vorliegenden Ergebnisse keine ganz eindeutigen 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 380°C keine Porenbildung mehr feststellen. Holmes und Mitarbeiter⁵⁾ haben dagegen in Proben aus ss 304, die bei 290°C bis $6 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ bestrahlt wurden und anschließend bei 750°C im Zugversuch geprüft wurden, Poren beobachtet. Ob die Porenbildung erst während der nachfolgenden Wärmebehandlung erfolgte oder aber nur ein beschleunigtes Wachstum, läßt sich z.Zt. nicht sagen.

Bei höheren Bestrahlungstemperaturen (>600-650°C) zeigt sich dann eine mit steigender Temperatur wieder abnehmende Schwellrate, doch liegen zu wenig Ergebnisse vor, um eindeutige Abhängigkeiten angeben zu können.

+)
+) Seit Fertigstellung dieses Manuskriptes sind weitere Werte veröffentlicht worden, die mit den in Bild 1 wiedergegebenen Werten weitgehend übereinstimmen. Siehe hierzu "IAEA-Symposium on Radiation Damage in Reactor Materials", Wien 1969

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 ($\approx 10^{15}$), läßt sich aus diesen Werten keine Flußabhängigkeit entnehmen.

Wie im folgenden noch gezeigt wird, ist jedoch mit einer deutlichen Abhängigkeit der Porenbildung von dem Neutronenfluß zu rechnen, wenn man davon ausgeht, daß die Poren durch Ausscheidung überschüssiger Leerstellen entstehen. Dies wird zweifellos auch vom Werkstoff abhängen. So zeigt sich, daß in Nickel Poren bereits unter einem Fluß von $<10^{14}$ n/cm² s und Dosen $<10^{20}$ n/cm² auftreten⁶⁾.

2.5. Einfluß der Werkstoffzusammensetzung und des Gefügestandes

Experimentelle Ergebnisse zu dieser sehr wichtigen, insbesondere für die Reaktortechnik bedeutsamen Frage liegen z.Zt. nur in sehr begrenzter Zahl vor. Eine Porenbildung durch Bestrahlung konnte bisher nicht nur in austenitischen Stählen sondern auch in Nickel⁶⁾, Aluminium⁷⁾ und Vanadin⁷⁾ beobachtet werden, wobei die Porenbildung in Nickel und Aluminium früher auftritt als in Stählen.

Die überwiegende Zahl der Versuche erfolgte an Stählen vom Typ 304 und 316. Neuere Untersuchungen^{5,8)} lassen erkennen, daß stabilisierte Stähle in geringerem Maß zum Schwellen neigen als unstabilisierte, die ihrerseits sich aber günstiger verhalten als Incoloy 800. Die Ursache hierfür kann, wie noch gezeigt wird, einmal in der größeren He-Erzeugung im Incoloy 800 auf Grund des höheren Ni-Gehaltes und zum anderen in der größeren Zahl feiner Karbidausscheidungen in den stabilisierten Stählen zu suchen sein. Keine quantitativen Angaben lassen sich derzeit über den Einfluß von Verunreinigungen, insbesondere gasförmigen, auf das Auftreten von Poren machen, obwohl man hier mit einem nennenswerten Einfluß rechnet.

Neben der Legierungszusammensetzung ist der Gefügestand ein weiterer wichtiger Parameter. Aber auch hier sind vorliegende Ergebnisse zu wenig aufschlußreich, um systematische Abhängigkeiten angeben zu können.

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

Hinsichtlich des Einflusses des Gefügestandes 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 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 Gitter- und 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 Versetzungsnetzwerkes;
- 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- u. 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-Blasen keine Änderung der Streckgrenze (bzw. Zugfestigkeit) bewirken sondern bevorzugt die Duktilität beeinflussen, kann man Streckgrenzenänderungen bei Temperaturen > 650°C vorwiegend auf Poren bzw. das gebildete Versetzungsnetzwerk zurückzuführen, sofern man Entmischungsvorgänge ausschließen kann. Elektronenmikroskopische Untersuchungen geben hier zusätzlich 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°C 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- 850°C bewirkt³⁾, was 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⁾. Experimentelle Ergebnisse über den Einfluß der Porenausbildung auf das Kriechverhalten liegen bisher nicht vor.

3. Bedeutung der Porenbildung für die Brennelementhüllrohre

Die Brennelemente unterliegen den stärksten Strahlenbelastungen, und zwar beträgt die maximale Fluence in der Core-Mitte etwa $1,65 \cdot 10^{23} \text{ n/cm}^2$ bei Flüssen von $5 \cdot 10^{15} \text{ n/cm}^2$. Extrapoliert man die in Bild 1 angegebenen Werte zunächst ohne Berücksichtigung der Bestrahlungstemperatur auf den genannten Wert, so müßte man mit Volumenzunahmen der Brennele-

menthüllen, der Abstandshalter 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 der relativ hohe Betriebstemperatur von $\geq 650^{\circ}\text{C}$ 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.

Die starke Dosis- und wahrscheinlich auch Temperaturabhängigkeit der Schwellrate wird zu unterschiedlichen Volumenzunahmen in den verschiedenen Bereichen eines Brennelementes führen, was unerwünschte Verspannungen des Brennelementeverbandes zur Folge haben kann. Hier muß durch konstruktive Maßnahmen versucht werden, dieser Gefahr zu begegnen.

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 die 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 Pt⁹⁾, Al¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾, Ag, Cu und Au¹³⁾¹⁴⁾ aus dem Bereich hoher Temperaturen, wobei hohe Abschreckgeschwindigkeiten mit einer nachfolgenden Auslagerung der Proben bei mittleren Temperaturen ($0,35 T_g$) 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 $10^{15}/\text{cm}^3$, 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 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-Effekt¹⁵⁾¹⁶⁾, 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 Kriechverformung¹⁶⁾ von Werkstoffen bei hohen Temperaturen. Die hier auftretenden Poren liegen jedoch bevorzugt an den Korngrenzen und dürften die

^{+) Auch hier sind in neuester Zeit einige Arbeiten erschienen, auf die an dieser Stelle nur hingewiesen werden kann. (IAEA-Symposium on radiation damage in reactor materials, Wien 1969)}

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 H_2 (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 bestimmt¹⁷⁾.

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 können unter Bildung eines nicht beweglichen Versetzungsringes mit dem Burgers-Vek-

tor $\frac{a}{3} \sqrt{111}$ ¹⁸⁾ kollabieren. (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 wachstumsfähige Porenkeime bilden.

Liegt eine Pore vor, so erhöht sich die freie Energie um die Energie der Oberfläche dieser Pore, kollabiert sie, so erhöht sich die freie Energie um die Energie des gebildeten Stapelfehlers, d.h. das Verhältnis von Oberflächenenergie zu Stapelfehlerenergie sollte mitentscheidend sein für die Bildung von Poren, und zwar wird ein großer Wert für dieses Verhältnis die Bildung von Versetzungsringen begünstigen, ein kleiner Wert dagegen die Bildung von Poren. Da die Stapelfehlerenergie der verschiedenen Metalle im allgemeinen größere Unterschiede aufweist als die Oberflächenenergie, kann man danach in erster Näherung sagen, daß mit steigender Stapelfehlerenergie des Werkstoffs die Neigung zur Porenbildung zunehmen sollte. Hiermit in Übereinstimmung steht, daß in Aluminium und Nickel, die wesentlich höhere Stapelfehlerenergien aufweisen als austenitische Stähle, die Porenbildung sehr viel leichter erfolgt.

Es ist ferner naheliegend anzunehmen, daß das Vorhandensein von Gasatomen, insbesondere von He aus (n,α)-Prozessen, die Cluster stabilisiert ¹⁾³⁾, d.h. ein Zusammenbrechen mit Bildung eines Versetzungsringes verhindert. Auch die Ergebnisse über die Porenbildung durch Abschrecken ¹⁴⁾ 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 Kriechen ¹⁶⁾, wachsen. Für das Porenwachstum unter Bestrahlung erscheint es naheliegend, die Leerstellenübersättigung als Ursache zugrunde zu legen.

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,

mit Hilfe der Thomson-Gibbs-Gleichung ermitteln. Danach ist

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

wenn γ die Grenzflächenenergie, Ω das Atomvolumen, k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur sind.

Bei einer Grenzflächenenergie von 1500 erg/cm^2 ergibt sich für eine Temperatur von -500°C unter der Annahme, daß stabile Porenkeime von 10 \AA Radius vorliegen, eine Leerstellenübersättigung von etwa 125, die zum weiteren Wachstum erforderlich ist. (Bei einem Porenradius r_0 von 5 \AA müßte die Übersättigung sogar fast 16000 betragen).

Die nächste Frage ist, wie groß die unter Bestrahlung vorliegenden Leerstellenübersättigungen sind. Auf diese Berechnungen soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden.

Für das Spektrum eines schnellen natriumgekühlten Brütters wurde die dynamische Leerstellenkonzentration in einem austenitischen Stahl und einer Nickel-Legierung von K. Ehrlich¹⁹⁾ für Senkenkonzentrationen von 10^5 und $10^{10}/\text{cm}^2$ berechnet. Unter Zugrundelegung dieser Werte sind in Bild 2 die Leerstellenübersättigungen infolge Bestrahlung gegenüber der reziproken Temperatur aufgetragen. Da diese Berechnungen wie erwähnt für einen Fluß von $10^{16} \text{ n/cm}^2\text{s}$ gelten, die bisherigen Bestrahlungsexperimente jedoch in Reaktoren mit niedrigeren Flüssen erfolgten, wurde 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 notwendigen Übersättigungen für einen Porenradius von 5 bzw. 10 \AA . 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 2 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 \AA Radius nur unterhalb etwa 400°C bei $\phi = 10^{16} \text{ n/cm}^2$ 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 ausführlicher eingegangen.

Zweifellos gibt die Thompson-Gibb'sche Gleichung die Bedingungen, die zum Porenwachstum führen, nur sehr vereinfacht wieder.

4.2. Einfluß von Gasen auf die Porenbildung

Die bisherigen Ansätze gelten nur 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 stark erniedrigt. Bei einem Keimradius von z.B. 10 \AA fällt die erforderliche Übersättigung bei 600°K von etwa 290 im Falle von Leerstellencluster auf etwa 9 bei gasgefüllten Keimen. Bei einem Keimradius von 5 \AA 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 $5 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2 \text{ s}$ im mittleren Temperaturbereich auftreten, so daß auch hier theoretisch mit einer Porenbildung zu rechnen ist. Zur Veranschaulichung ist in Bild 2 die zum Wachstum von Gasblasen mit einem Radius von 5 \AA erforderliche Leerstellenübersättigung eingezeichnet.

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.

Die treibende Kraft des Porenwachstums, die proportional

$$\ln\left(\frac{c_L^*}{c_L}\right) - \ln\left(\frac{c_L^*}{c_L}\right)_{\text{krit.}}$$

ist $\left(\frac{c_L^*}{c_L}\right)_{\text{krit.}}$ 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 3 dargestellte Abhängigkeit der Porenbildung von der Bestrahlungstemperatur ergibt, was qualitativ mit den experimentellen Werten übereinstimmt.

4.4. Einfluß des Neutronenflusses

Der Einfluß des Neutronenflusses liegt in der mit steigendem Fluß zunehmenden Leerstellenübersättigung. Das Bild 2 veranschaulicht dies. Mit steigendem Fluß wird auf 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 einmal die 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 Größe von etwa 250 \AA und einer Porendichte von $10^{15}/\text{cm}^3$ vorhanden sind, so erhält man einen Wert von etwa 4×10^{21} , was einer Konzentration von $\approx 1\%$ entspricht. Bei einer Erzeugungsrate von etwa 6×10^{-7} Leerstellen pro Sekunde, entsprechend einem schnellen Fluß von etwa $10^{15} \text{ n/cm}^2 \text{ s}$, sollte die den Poren zuzuordnende Leerstellenkonzentration nach ungefähr $1,5 \times 10^4 \text{ sec}$ erreicht sein, d.h. nach einer Dosis von 10^{19} bis 10^{20} n/cm^2 . 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

+) Hier existieren inzwischen eine ganze Reihe theoretischer Ansätze, auf die hier nicht eingegangen werden kann, da sie nach Fertigstellung des Manuskripts erschienen. (IAEA-Symposium on Radiation Damage in Reactor Materials, Wien 1969).

10^{22} n/cm^2 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

$$\frac{c_L^*}{c_L} = \text{konst.}$$

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 t^3 ansteigt.

Die vorliegenden Ergebnisse streuen so stark, daß es schwer ist, zu überprüfen, ob ein gegebener Ansatz zutrifft oder nicht. Immerhin zeigt Bild 4, 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 $2 \times 10^{22} \text{ n/cm}^2$. Zur Erklärung der sehr viel geringeren Abhängigkeit der Volumenzunahme von der Dosis bei Dosen kleiner etwa 2×10^{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

⁺⁾ Holmes und Mitarbeiter finden auf Grund neuerer Untersuchungen, daß sich die Ergebnisse am besten durch den Ansatz

$$\frac{\Delta V}{V} \sim (\phi t)^{1.6}$$

beschreiben lassen.

Gas bevorzugt das über (n,α) -Reaktionen gebildete Helium in Betracht kommt, so wird die Zahl der Keime von der Menge des gebildeten Heliums abhängen. Das über die Bor $^{10}(n,\alpha)Li^7$ -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 für eine nennenswerte Volumenzunahme nicht in Betracht kommen. Es ist dagegen wesentlich wahrscheinlicher, daß das über schnelle (n,α) -Reaktionen der Matrix-Elemente Eisen, Chrom und Nickel homogen im Gitter gebildete Helium keimbildend wirkt. Da nennenswerte Heliummengen auf Grund dieser Reaktion aber erst nach etwa 10^{20} - 10^{21} n/cm² 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 t^3 verlaufende Wachstum der Poren gekennzeichnet ist.

Ob diese Vorstellungen über die Dosisabhängigkeit der Porenbildung tatsächlich zutreffen, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

4.6. Einfluß der Porenbildung auf die mechanischen Eigenschaften

Wie bereits erwähnt wurde, liegen bisher nur wenig Ergebnisse über die Änderung der mechanischen Eigenschaften durch Porenbildung vor. In diesem Bericht soll unter Hinweis auf entsprechende Veröffentlichungen³⁾²⁰⁾ auf eine theoretische Behandlung dieser Fragen verzichtet werden.

5. 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.

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 11, (1968), 146
- 3) J.J. Holmes, R.E. Robbins, J.L. Brimhall u. B. Mastel, Acta Met. 16 (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, persönliche Mitteilung

- 7) J.O. Stiegler, persönl. Mitteilung
- 8) F.A. Comprelli, A. Withop, T.A. Lauritzen u. H.J. Busboom Trans. ANS 11 (1968), 479

- 9) E. Ruedl, P. Delavignette u. S. Amelinckx, J.Nucl.Mat. 6 (1962), 46

- 10) M. Kiritani u. S. Yoshida, J.Phys.Soc. Jap. 18 (1963), 915
- 11) M. Kiritani, J.Phys.Soc. Jap. 19(1964), 618
- 12) G. Das u. J. Washburn, Phil. Mag. 11 (1965), 955
- 13) S. Yoshida, M. Kiritani, Y. Shimomura u. A. Yoshimaka, J.Phys.Soc. Jap. 20 (1965), 628
- 14) L.M. Clarebrough, P. Humble u. M.H. Loretto, Acta Met. 15 (1967), 1007
- 15) F. Seitz, Acta Met. 1 (1953), 355
- 16) R.W. Balluffi u. L.L. Seigle, Acta Met. 5 (1957), 449
- 17) siehe z.B. G.J. Dienes u. A.C. Damask, J.Appl. Phys. 29 (1958), 1713
- 18) D. Kuhlmann-Wilsdorf u. H.G.F. Wilsdorf, J. Apl.Phys. 31 (1960), 516
- 19) K. Ehrlich, Unveröffentlichte Ergebnisse
- 20) H. Böhm, KFK-Ber. 838, Sept. 1968

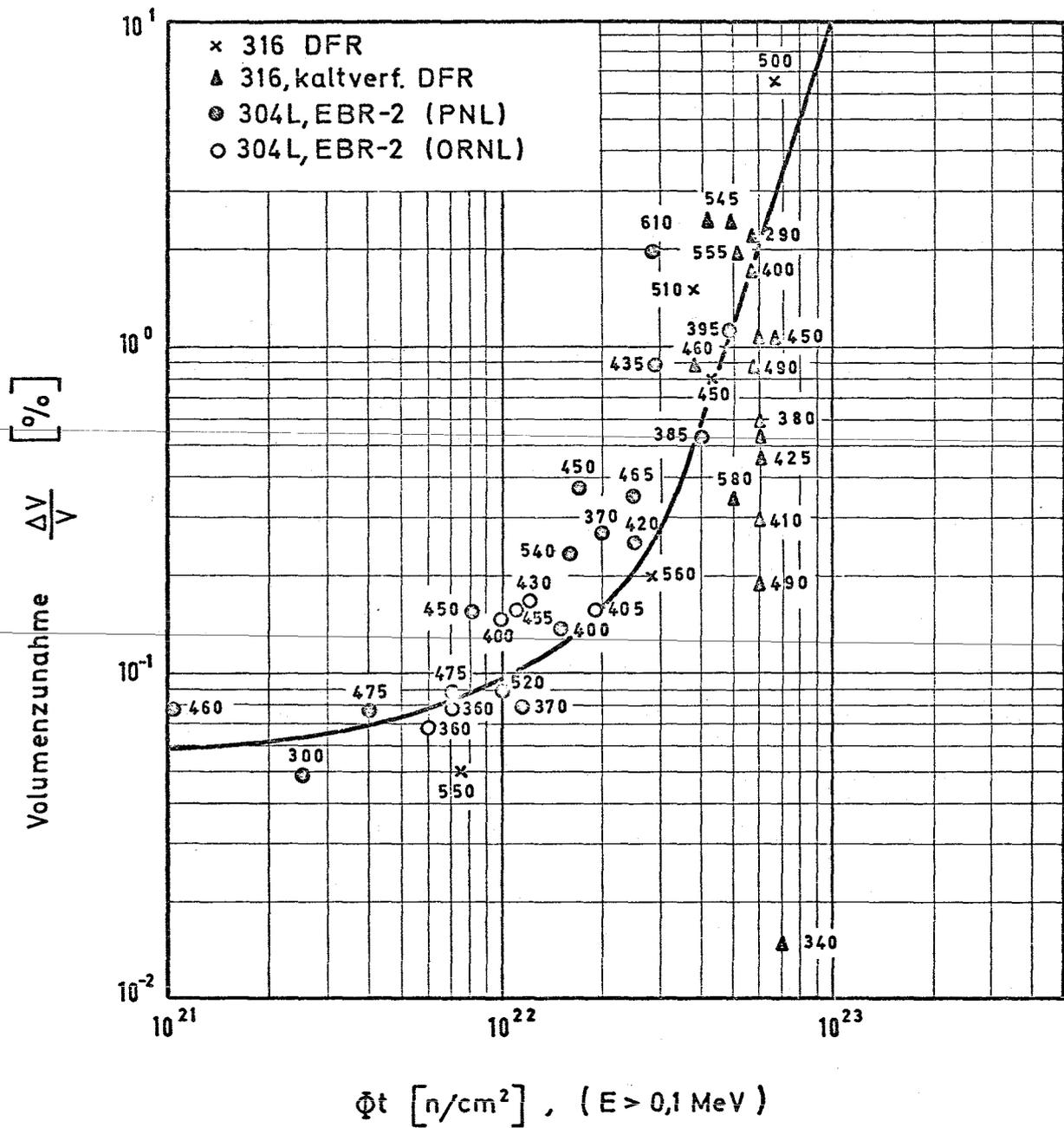


Bild 1: Volumenzunahme von austenitischen Stählen infolge Porenbildung

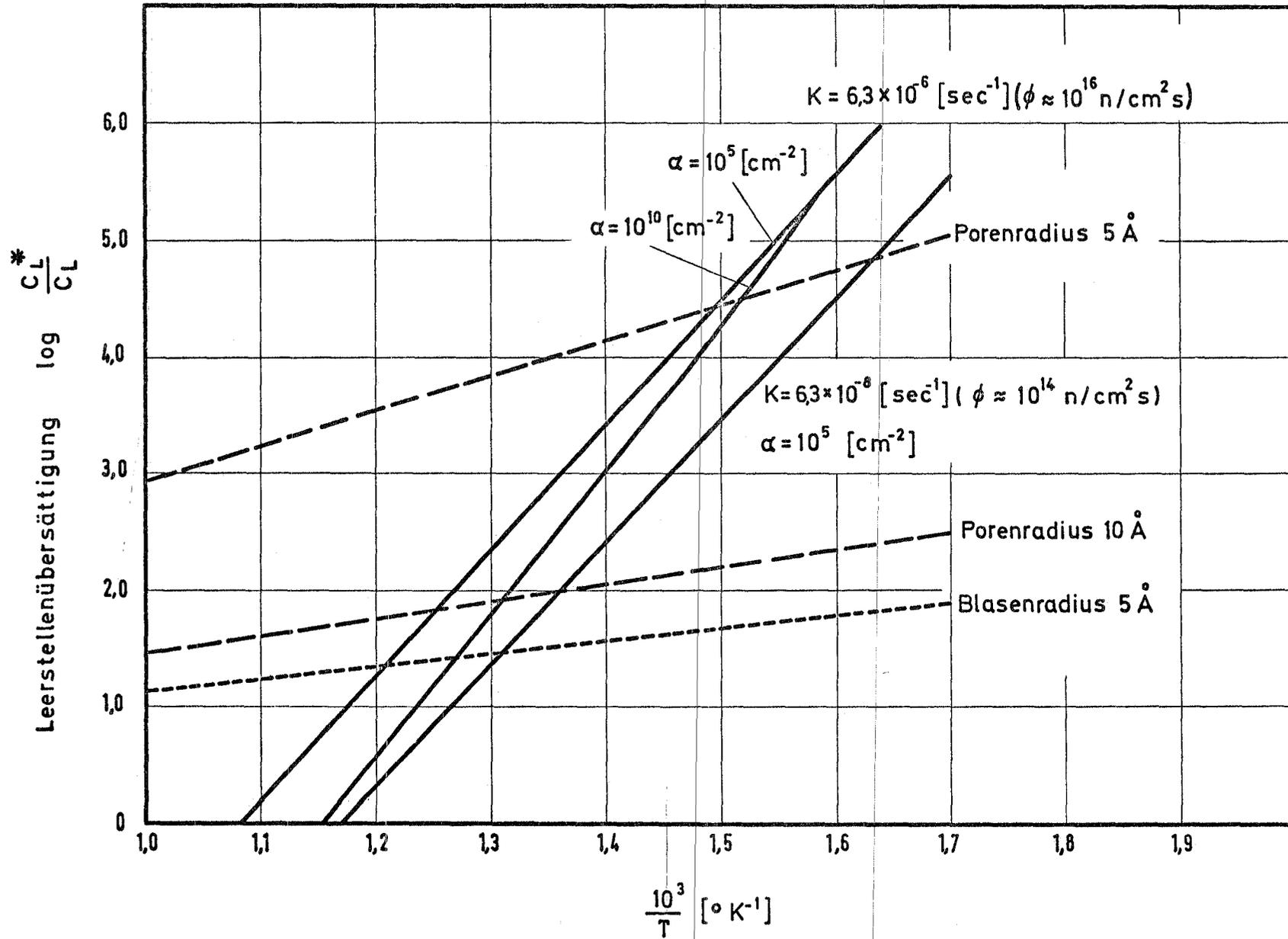


Bild 2 : Durch Bestrahlung erzeugte sowie zum Porenwachstum erforderliche Leerstellenübersättigung

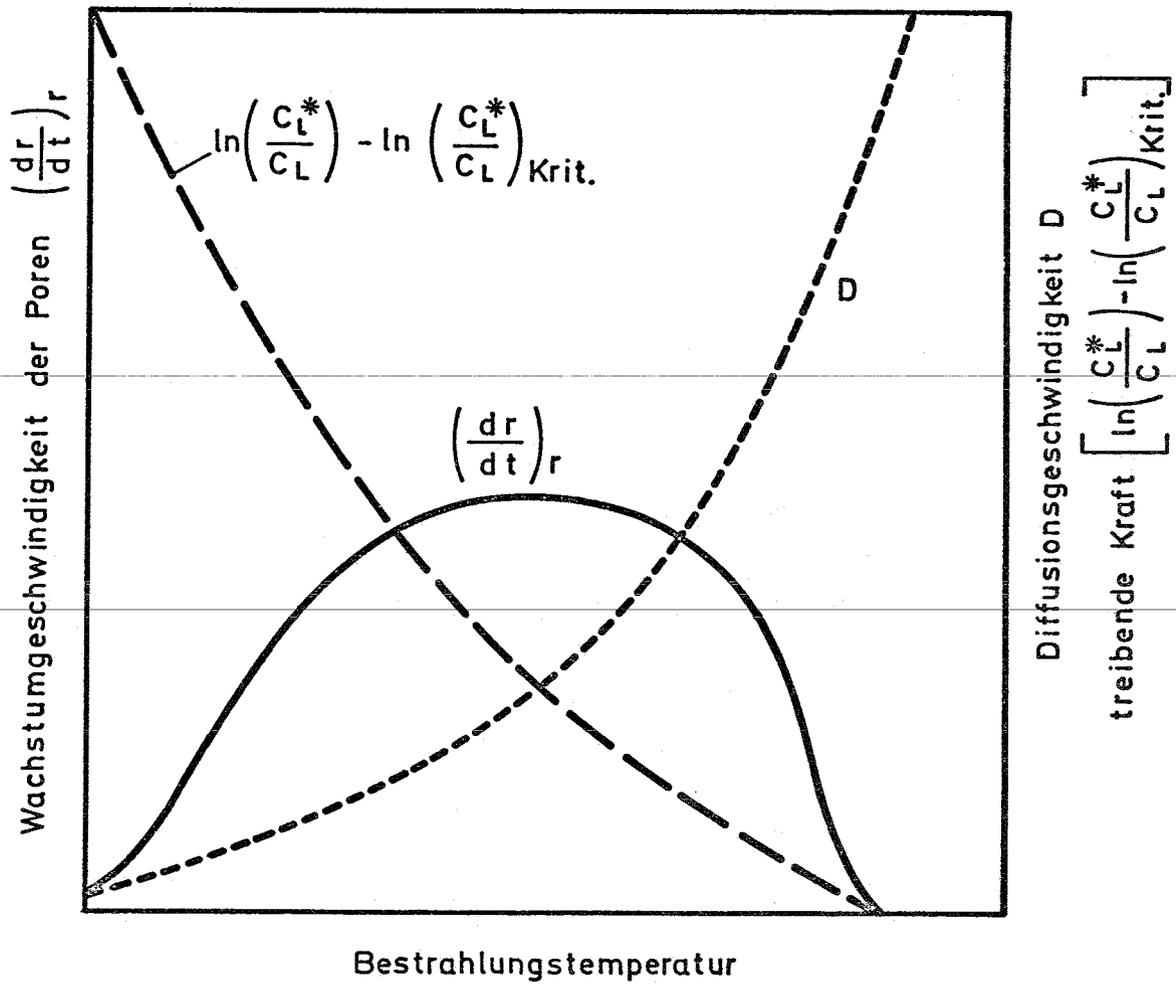


Bild 3: Einfluß der Bestrahlungstemperatur auf die Wachstumsgeschwindigkeit von Poren (Schematisch)

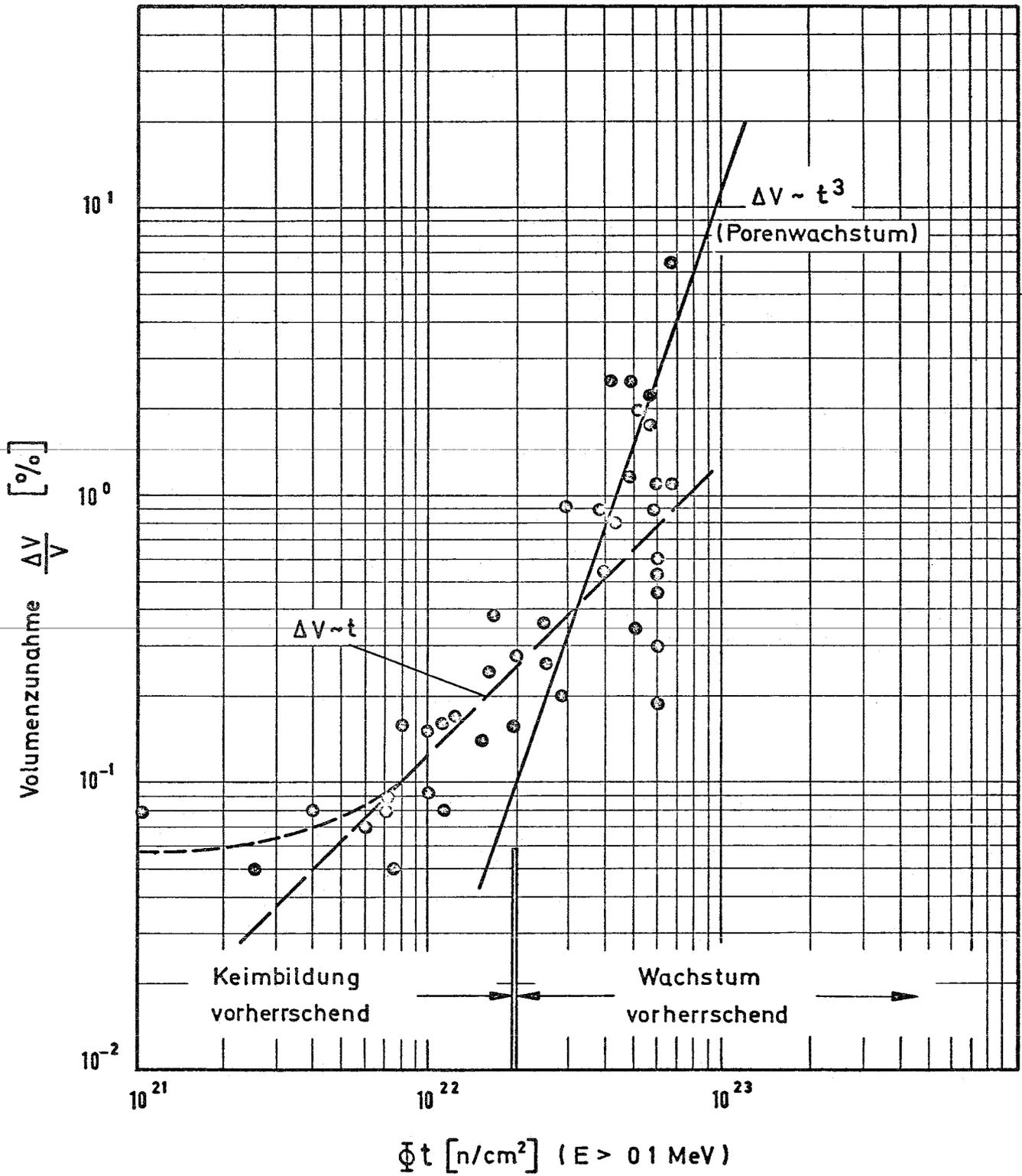
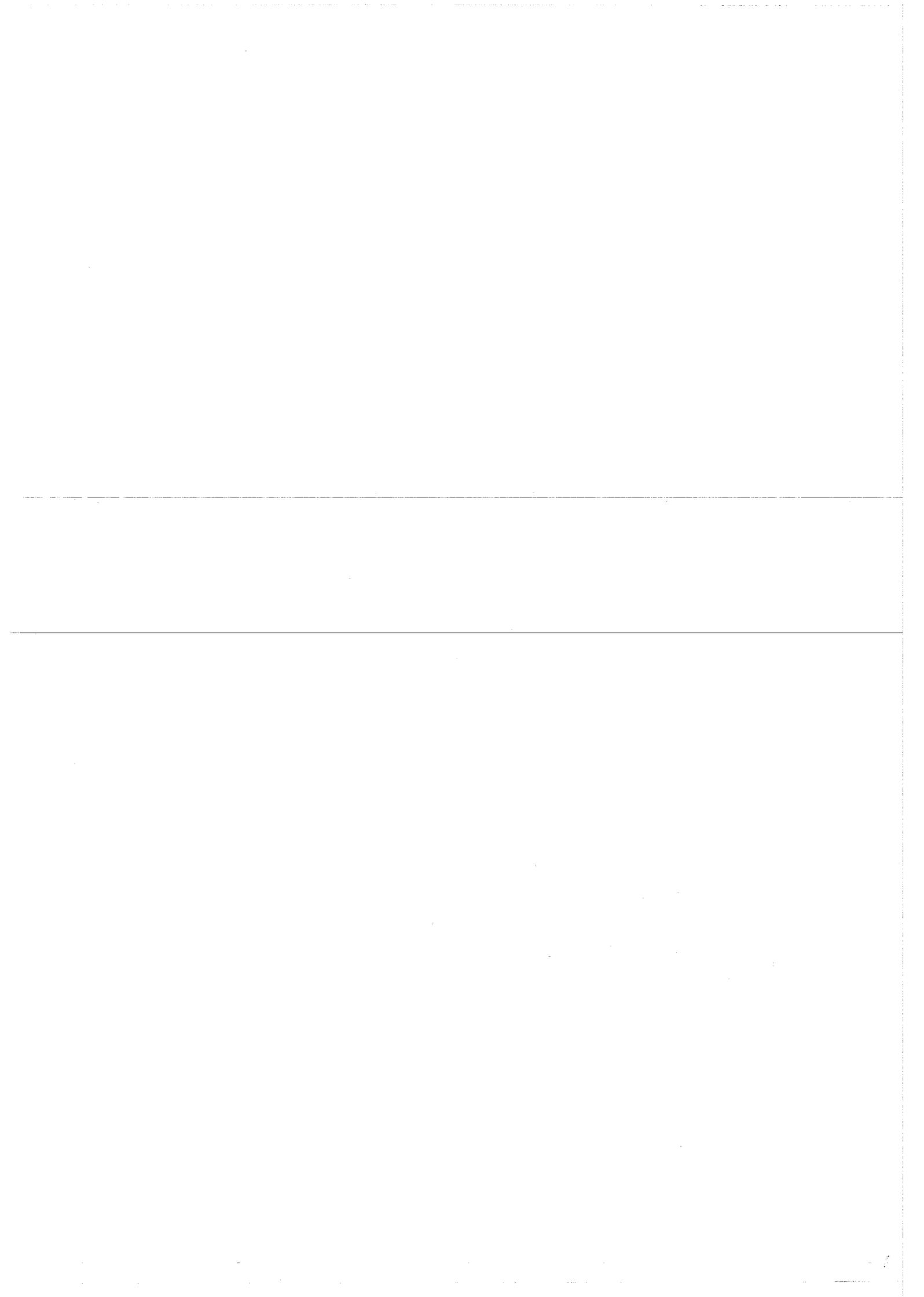


Bild 4: Zur Erklärung der Dosisabhängigkeit bei der Porenbildung



Die Korrosion von Hüllwerkstoffen für Schnelle Brutreaktoren in
flüssigem Natrium

von
Hans Ulrich Borgstedt

Institut für Material- und Festkörperforschung
Kernforschungszentrum Karlsruhe

Die Korrosion von Hüllwerkstoffen für Schnelle Brutreaktoren in
flüssigem Natrium

Hans Ulrich Borgstedt, Institut für Material- und Festkörper-
forschung des Kernforschungszentrums Karlsruhe

1. Grundlagen der Korrosion durch flüssiges Natrium

Die Korrosion von Metallen in Natriumschmelzen hoher Temperaturen wird durch die chemischen Eigenschaften des Werkstoffs und des Alkali-
metalls bestimmt. Bedeutsam ist die Tatsache, daß die meisten Übergangs-
metalle in flüssigem Natrium selbst bei hohen Temperaturen nur sehr
wenig löslich sind (1). Andererseits ist Natrium ein sehr reaktives
Metall, das sich leicht mit seinen Nichtmetallverbindungen verunreinigt.

Ein derartig kontaminiertes Natrium hat gegenüber dem reinen flüssigen
Metall stark verändert korrosive Eigenschaften.

Unter den nichtmetallischen Verunreinigungen spielen für die Verträglichkeit des Kühlmittels Natrium mit den Werkstoffen des Reaktorbaus
besonders Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff eine Rolle. Diese
Elemente können aus der Gasatmosphäre über dem Spiegel der Metall-
schmelze und aus den Behälterwerkstoffen stammen.

Sauerstoff ist im Natrium in Abwesenheit von metallischen Verunreinigungen mit noch größerer Sauerstoffaffinität stets als Na_2O enthalten, wenn die Temperatur hoch genug ist. Wasserstoff tritt in Form des Natriumhydrids oder des Hydroxids gebunden auf, während über die chemische Natur des Kohlenstoffs im Natrium keine Klarheit besteht.

1.1. Thermochemische Grundlagen

Der Angriff des flüssigen Natriums realistischer Reinheit auf verschie-

dene Metalle wird bestimmt durch thermochemische Gegebenheiten.

In Bezug auf die bedeutsamste Verunreinigung des Natriums, den Gehalt an Na_2O , bedeutet dies, daß sich aus thermochemischen Überlegungen drei Reaktionsmöglichkeiten ableiten lassen (2):

1) Das feste Metall und Na_2O sind nebeneinander unter den Versuchsbedingungen stabil. In diesem Fall kann als einzige Reaktion die physikalische Lösung des festen Metalls in der Schmelze eintreten.

2) Das feste Metall ist neben Na_2O thermodynamisch instabil. Dann reagiert das feste Metall mit dem Na_2O unter Bildung von binären Metalloxiden.

3) Das Na_2O vermag mit dem Oxid des Metalls ternäre Oxide unter Enthalpiegewinn zu bilden. Dann oxidiert das Na_2O das feste Metall, wobei ein komplexes Oxid resultiert, dessen Bildungsenthalpie die Reaktion ermöglicht.

C.TYZACK (2) hat die Übergangsmetalle des Periodensystems diesen Reaktionsmechanismen zugeordnet. Das Ergebnis seiner Überlegungen ist im Bild 1 dargestellt.

Ähnliche thermochemische Überlegungen sind für das Problem der Korrosion durch Kohlenstoffwanderung angestellt worden (3). Danach werden Kohlenstofftransportreaktionen wesentlich durch die Thermochemie der Bindung im Werkstoff bestimmt.

1.2. Mechanismen des Angriffs von flüssigem Natrium

Die Natriumkorrosion unter physikalischer Lösung des Metalls in der Schmelze ist wegen der geringen Sättigungskonzentrationen nur dann von nennenswertem Umfang, wenn das System Bereiche niedrigerer Temperaturen enthält, in denen sich gelöste Bestandteile abscheiden können. Die Abscheidung stört das Lösungsgleichgewicht und bewirkt, daß die Metallschmelze in den heißen Teilen des Systems ständig eine gewisse

Lösungskapazität behält. Materialabtrag auf der heißen Seite und Verstopfungsgefahr in den kalten Strecken sind die Korrosionserscheinungen dieses thermischen Massetransports (4).

In stagnierenden, isothermen Anlageteilen treten dann Lösungsercheinungen auf, wenn Werkstoffe unterschiedlicher Zusammensetzung über flüssiges Natrium in Verbindung stehen (5). Dabei wird jedoch keine reine Abtragung, sondern ein Wechselspiel von Materialauflösung und -abscheidung beobachtet (6).

Die stark sauerstoffaffinen Metalle der Gruppe IVa des Periodensystems reduzieren selbst Spuren von Na_2O im Natrium und bilden dabei teils äußere Oxidschichten, teils Sauerstoffdiffusionszonen im Metall (7,8).

Der Mechanismus der Korrosion wird von den chemischen Eigenschaften des Metalls und der Korrosionsprodukte bestimmt. Umfang und Geschwindigkeit der Korrosion hängen davon ab, ob schützende Schichten oder lösliche oder nicht haftende Oxide gebildet werden.

Bilden sich im Natrium die zuerst von HORSLEY (9) nachgewiesenen komplexen Oxide, so verläuft die Korrosionsreaktion ähnlich wie bei rein physikalischer Auflösung. Neben der Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration bestimmt dann aber noch die Oxidkonzentration im Natrium die Korrosionsgeschwindigkeit.

1.3. Einfluß der Systemparameter auf die Natriumkorrosion

1.3.1. Natriumoxidgehalt

Die Konzentration an gelöstem Na_2O im Natrium ist für die thermochemischen Daten, die die Gleichgewichtslage bestimmen, mit bestimmend, da die freie Energie des Sauerstoffs nach (dargestellt in Bild 3)

$$\Delta G_1^0 = \Delta G^0 + RT \cdot \ln a_{\text{Na}_2\text{O}} - \Delta H_{\text{sol}} \quad (1)$$

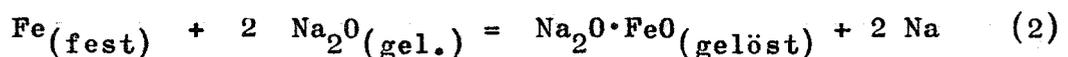
konzentrationsabhängig ist. Damit wird in einigen Systemen die Reaktion

des Metalls mit Na_2O eindeutig von der Oxidkonzentration bestimmt. Auch Korrosionsreaktionen, die unter Bildung ternärer Oxide verlaufen, werden von der Oxidkonzentration im Natrium bestimmt. So haben THORLEY und TYZACK (10) zeigen können, daß die Geschwindigkeit der Korrosion von austenitischen Stählen sehr deutlich von dem Oxidniveau im Natrium abhängt, wie das im Bild 2 dargestellt ist.

1.3.2. Strömungsgeschwindigkeit im Natrium

Eine Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit von den Transporteigenschaften des strömenden Natriums ist zu erwarten, und grundsätzlich ist auch ein Gang der Korrosion mit der Strömungsgeschwindigkeit beobachtet worden (10,11,12,13), doch sind die quantitativen Aussagen zum Teil widersprüchlich. So wird einerseits nur eine Abhängigkeit im Bereich kleiner Strömungsgeschwindigkeiten bis etwa 3 m/sec beobachtet (10), andere Arbeiten berichten von linearer Abhängigkeit bis zu hohen Werten von 12 m/sec (12). Wir neigen dazu, die unterschiedlichen Ergebnisse apparativen Unterschieden zuzuschreiben und rechnen mit dem ungünstigeren Befund der linearen Zunahme der Korrosionsgeschwindigkeit im gesamten Bereich der laminaren Strömung.

Von WEEKS (11) stammt der Versuch, den Übergang von strömungsbestimmter zu strömungsunabhängiger Reaktion den unterschiedlichen Temperaturkoeffizienten der beiden Teilreaktionen zuzuschreiben. Diese Reaktionen sind die von der Strömung beeinflusste Diffusion des Oxids zur Metalloberfläche und die eigentliche Oxidationsreaktion



Die Abhängigkeit der Korrosion von der Kühlmittelströmung ist für verschiedene Metalle offensichtlich unterschiedlich, was zu dem Schluß geführt hat, daß die Mechanismen verschieden sein dürften (10).

1.3.3. Sättigung des Natriums

Da sich das strömende Natrium im heißen Teil der Anlagen zunehmend

mit Korrosionsprodukten sättigt, wird der korrosive Angriff mit dem Abstand vom Eintritt des Natriums in die heiße Strecke geringer, Dieser in der Literatur als "downstream effect" bekannte Sättigungsvorgang ist stark von der Geometrie des Systems abhängig. Er ist weitgehend als Ursache für die schlechte Übereinstimmung von Versuchsergebnissen verschiedener Stellen anzusehen und erschwert die Übertragung von Versuchsergebnissen auf Reaktorkreisläufe. Eine von ZEBROSKI und Mitarbeitern entwickelte Extrapolationsformel (12) versucht diesem Effekt Rechnung zu tragen, mit welchem Erfolg, muß noch nachgeprüft werden.

1.3.4. Multimetalleffekte

Zwischen Werkstoffen verschiedener Zusammensetzung vermittelt das flüssige Natrium einen Massetransport auch unter isothermen Bedingungen. Ein solcher chemischer Massetransport kann eintreten, wenn Stähle Kohlenstoff in Bindung verschiedener Festigkeit enthalten (3,5), wird aber auch zwischen Werkstoffen unterschiedlichen Nickelgehalts (5,12) oder zwischen Eisen- und Molybdänlegierungen beobachtet (5). Im Reaktor treten diese Erscheinungen den normalen Korrosionseffekten überlagert auf.

1.3.5. Temperatur

Wegen der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Metallen und komplexen oder binären Oxiden in Natrium ist auch die Korrosionsgeschwindigkeit der Metalle temperaturbestimmt. Für die Reaktionen, die unter Abtrag verlaufen, gelten ARRHENIUS-Gesetze (10,12). Die für die verschiedenen Metalle bestimmten Aktivierungsenergien dieser Reaktionen sind unterschiedlich und deuten die Verschiedenheit der Mechanismen an (15). Für eine Anzahl von Werkstoffen sind die Temperaturgesetze nicht so einfach, da sich verschiedene Vorgänge überlagern (16).

2. Kinetik der Natriumkorrosion und Korrosionserscheinungen bei Stählen und Nickellegierungen

Die Gruppe der austenitischen Stähle und Nickellegierungen, die als

Hüllwerkstoffe für Brutreaktoren aufgrund ihrer Zeitstandfestigkeit bei hohen Temperaturen in Frage kommen, ist auf ihr Korrosionsverhalten in flüssigem Natrium unter systematisch variierten Bedingungen am besten untersucht worden (10,12,13,14,17,18).

2.1. Lineare Korrosionsgesetze und Aktivierungsenergie

Für die Korrosion von austenitischen Edelstählen vom Typ des AISI 316 N werden Korrosionsgesetze wie

$$\Delta W \text{ [mg/cm}^2\text{]} = K - k \cdot t \text{ [h]} \quad (3)$$

angegeben, wobei die Geschwindigkeitskonstanten k nach Gl. (4)

$$\ln k = C - E_A / RT \quad (4)$$

temperaturabhängig sind. Im interessierenden Temperaturbereich von 450 bis 715°C ist E_A mit 17,5 kcal/Mol angegeben worden (10). Aus den Ergebnissen unserer Versuche bei 500 bis 600°C berechnen wir für stabilisierte austenitische Stähle der Zusammensetzung 16% Cr und 13-16% Ni eine Aktivierungsenergie von 14,1 kcal/Mol. Bei Nickelbasislegierungen ist der Temperaturgradient der Korrosionsgeschwindigkeit stärker (18), und wir errechnen Aktivierungsenergien von 40 - 50 kcal/Mol. Diese Unterschiede deuten an, daß beide Gruppen von Werkstoffen verschiedenartig reagieren. Nach THORLEY und TYZACK (10) verläuft der Angriff bei den Stählen über die Bildung von ternären Oxiden, bei den Nickellegierungen jedoch über die physikalische Auflösung von Nickel im Natrium.

2.2. Korrosionsuntersuchungen an Stählen und Nickellegierungen

Die unter Abtragung verlaufende Natriumkorrosion der Stähle ist von der Bildung und dem allmählichen Wachsen einer matten Korrosionsschicht begleitet. Nach Untersuchungen in England (18) ist diese nichtmetallische Deckschicht wahrscheinlich Natriumchromit.

Die unterschiedliche Geschwindigkeit des Übertritts der Elemente der Legierungen in die Natriumschmelze führt dazu, daß bestimmte Elemente in der Legierung angereichert werden, andere in die Schmelze abwandern.

Wie Mikrosondenuntersuchungen (10,20) gezeigt haben, werden aus den oberflächennahen Zonen vorwiegend Nickel und Chrom gelöst, so daß Randschichten mit ferritischer Struktur entstehen. Es wurde darauf hingewiesen, daß nach dem Entstehen dieser Randschichten sich eine für alle Stähle gleiche Korrosionsgeschwindigkeit einstellt (12). Diese Folgerung gilt jedoch nicht für Legierungen mit hohem Nickelgehalt. Die chemischen Veränderungen infolge des Massetransports umfassen wesentliche Teile der dünnen Hüllrohre, so daß auf eine mögliche Beeinflussung der mechanischen Festigkeit geachtet werden muß.

2.3. Interkristalliner Angriff

In Anlagen mit sehr schnell strömendem Natrium ist ein interkristalliner Angriff des Natriums auf austenitische Stähle beobachtet worden (21,22), der jedoch nur dann zu befürchten ist, wenn sich die oxidische Deckschicht nicht ausbilden kann, was an hydrodynamisch ungünstigen Stellen des Systems gelegentlich der Fall ist. Insbesondere sollen Nickellegierungen anfällig gegen interkristalline Korrosion durch Natrium sein (23).

2.4. Massetransport im Reaktorkreislauf

Da eine selektive Lösung von Stahlbestandteilen einen bedeutenden Einfluß auf die Struktur und die mechanischen Eigenschaften haben kann, ist die Frage des Massetransports von ebensogroßer Bedeutung wie die des Wandstärkeverlusts durch Abtragung. Massetransport wird gefördert durch Differenzen der chemischen Aktivität bestimmter Bestandteile in den Kreislaufteilen. Solche Differenzen können durch chemische und Temperaturunterschiede bedingt sein. Für den Kohlenstofftransport zeigt das Bild 4 die Tendenzen der Stähle an heißen und kälteren Systemteilen dieses Element aufzunehmen oder abzugeben. Nach dem Modell von CAMPBELL und TYZACK (3) ist bei genügend großen Aktivitätsunterschieden des Kohlenstoffs in stabilisierten und nicht stabilisierten austenitischen Stählen durchaus ein Transport gegen den Temperaturgradienten denkbar,

doch ist dann die verhältnismäßig geringe Geschwindigkeit der Auflösung von Kohlenstoff bei der niedrigeren Temperatur für die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmend. Sind nur gleichartige Stähle im Kreislauf, so bestimmt die Größe des Temperaturgradienten den Massetransport, sicher ist aber die Geschwindigkeit der Wanderung von Kohlenstoff in Systemen aus stabilisierten Stählen geringer als unter gleichen Bedingungen in solchen mit nicht stabilisierten.

3. Kinetik der Korrosion und Natriumkorrosionserscheinungen an sauerstoffempfindlichen Übergangsmetallen

Die Entwicklungsarbeiten an Vanadinlegierungen (24), in denen mit dem Basismetall Vanadin neben anderen Übergangsmetallen vor allem die Metalle Titan und Zirkon legiert sind, erfordern die möglichst eingehende Kenntnis der Reaktionen aller Metalle mit dem Natrium und dem gelösten Natriumoxid.

3.1. Bildung äußerer Korrosionsschichten

Entsprechend den thermochemischen Daten des Sauerstoffaustauschs bilden einige Metalle in Natrium mit Oxidgehalten äußere Oxidschichten. Derartige Schichten entstehen zum Beispiel auf reinem Titan und Zirkon, bei entsprechend hohen Oxidkonzentrationen im Natrium auch auf reinem Vanadin und seinen Legierungen.

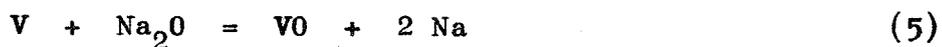
Auf Vanadinlegierungen verschiedener Zusammensetzung haben wir äußere Oxidschichten schlechter Haftung gefunden in Versuchen, in denen das Natrium mit etwa 40 ppm Calcium verunreinigt war (25). Die Bildung der Schichten war mit starken Gewichtsverlusten der Proben verbunden. In den Schichten konnte analytisch eine Calciumanreicherung auf bis zu 10 % nachgewiesen werden. Diese wasserunlöslichen Schichten enthalten

das Calcium wahrscheinlich in Form von ternären Calcium-Vanadin-Oxiden.

Da die äußeren Korrosionsschichten auch nach längerer Versuchsdauer äußerst dünn bleiben, ist anzunehmen, daß sie von dem strömenden Natrium gelöst oder mechanisch abgetragen werden.

3.2. Bildung innerer Korrosionsschichten

Im Bild 3 sind die thermochemischen Voraussetzungen für die Oxidation von Vanadin und Titan, in deren Legierungen metallographische und analytische Untersuchungen auf innere Korrosionserscheinungen hindeuten, durch im Natrium gelöstes Na_2O in Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur aufgezeichnet. Danach tritt in Natrium mit 5 ppm Na_2O wohl ein Sauerstoffaustausch mit Titan ein, nicht jedoch mit Vanadin. Die Enthalpie der Austauschreaktion



ist bei 600°C nämlich schwach positiv. Dieser Unterschied läßt sich tatsächlich in einer vergleichenden Korrosionsuntersuchung von unlegiertem Vanadin und einer Vanadin-Titan-Legierung zeigen.

Nach den in den Bildern 5 und 6 (16) dargestellten Schliffbildern dringt in das unlegierte Vanadin unter den Versuchsbedingungen kein Sauerstoff in nennenswertem Umfang ein, wohl aber in die Ti-haltigen Legierungen. Eindringtiefe, Versprödung und Präzipitation von Oxid in der Metallphase sind dabei vom Gehalt an Titan abhängig. Die thermochemischen Voraussetzungen und das Erscheinungsbild der inneren Oxidation sind damit gegeben.

Rechnungen zeigen, daß das Wachstum der inneren Oxidationszonen der Gesetzmäßigkeit der inneren Oxidation, die von C. WAGNER (26) formuliert worden ist, folgt. Danach wächst die Schicht nach einem Wurzelgesetz

$$x \sim (D_{(o)} \cdot t)^{1/2} \quad (6)$$

Diffusionskonstanten des Sauerstoffs unter Bedingungen der inneren Oxidation können in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Titangehalt berechnet werden. In den binären V-Ti-Legierungen ist die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs um 1 - 2 Größenordnungen kleiner als in reinem Vanadin. Die Aktivierungsenergie der Sauerstoffdiffusion in der Legierung V-20% Ti errechnet sich zu 22 kcal/Mol(27), ein Wert, der mit Berechnungen von BÖHM und MIR (28) aus der Untersuchung der Streckgrenze von Vanadin-Titan-Legierungen gut übereinstimmt.

3.3. Kinetik der Natriumkorrosion

Die Geschwindigkeitsgesetze der Korrosion an den reinen Metallen und den Legierungen dieser Gruppe sind uneinheitlich, man muß zumindestens drei Reaktionsabläufe unterscheiden.

An reinem Titan finden wir ein lineares Zeitgesetz des korrosiven Abtrags trotz der Bildung einer dichten, allerdings sehr dünnen Korrosionsschicht (29).

Zircaloy-2 bildet äußere Oxidschichten und innere Versprödungszonen.

Die Gewichtszunahme folgt recht gut einem parabolischen Zeitgesetz bis zu Versuchsdauern von 1500 Stunden (7,8,29).

Vanadin-Titan-Legierungen bilden äußere Oxidschichten und innere Oxidationszonen, wobei ein exaktes Zeitgesetz der Gewichtsänderung nicht befolgt wird. Die Reaktionen stellen sich als Überlagerungen von Sauerstoffaufnahme, Materialabtrag und "Break-away"-Vorgängen von versprödetem Metall dar (16). Unter milden Versuchsbedingungen sind im Argonne National Laboratory jedoch auch an V-20% Ti parabolische Gewichtszunahmen registriert worden (30).

Akzeptierbar ist ein Korrosionsverlauf nach einem parabolischen Zeit-

gesetz mit sehr langsamem Wachsen der Versprödungszonen oder äußerst geringer Versprödung der Legierungen.

3.4. Einfluß der Natriumqualität.

Die Abhängigkeit des Oxidationspotentials des mit Na_2O verunreinigten Natriums von der Oxidkonzentration deutet an, daß an die Reinigung des Natriums von Oxiden sehr hohe Anforderungen zu stellen sind. Allerdings ist nach den Erfahrungen am Dounray- und EBR II-Reaktor (31,32) der Betrieb mit Gehalten von weniger als 10 ppm Na_2O bei Kaltfallenreinigung möglich. Dieser Wert von 10 ppm Oxid im Natrium ist für Temperaturen bis etwa 650°C auch als eine obere Grenze anzusehen, da bei höherer Konzentration auch die Oxidation von Vanadin zu VO erfolgen müßte. Weiterhin ist dem Gehalt an Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff Beachtung zu widmen. Nach unseren Erfahrungen darf auch der Gehalt an Calcium nicht zu hoch sein. (25)

3.5. Folgerungen für die Legierungsentwicklung

Aus den Kenntnissen über die Wechselwirkung des Natriums mit den Übergangsmetallen läßt sich folgern, daß die Zusammensetzung der Legierungen von großer Bedeutung für die Verträglichkeit mit einem hochreinen Natrium ist. Da die Legierungselemente Titan und Zirkon auch unter diesen günstigen Bedingungen Anlaß zur Sauerstoffaufnahme sein können, muß man Legierungen anstreben, in denen die Sauerstoffaffinität so vermindert ist, daß die Versprödungserscheinungen gemildert oder unterdrückt werden. Gewisse Fortschritte lassen sich nach neueren Versuchsergebnissen durch Zulegierung von Chrom erreichen (33). Insbesondere tritt in binären Vanadin-Chrom-Legierungen unter diesen Bedingungen keine Versprödung durch Reaktion mit Na_2O ein (34).

4. Schlußfolgerungen

Über das Korrosionsverhalten der Stähle und Nickellegierungen weiß man dank zahlreicher gut angelegter Untersuchungen sehr viel, besonders über die qualitativen Erscheinungen des Masse- und Ionen-Transports und deren Ursachen, aber auch über die Zeitgesetze der Natriumkorrosion und ihre Abhängigkeit von den Parametern Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit und Sauerstoffgehalt. Eine noch zu schließende Lücke stellt der nicht befriedigend quantitativ gedeutete "Downstream-Effekt" dar und die daraus folgende Schwierigkeit, die Kenntnisse über die Materialabtragung auf einen Reaktorkreislauf zu übertragen.

Der Stand des Wissens über das Verhalten von Vanadinlegierungen in flüssigem Natrium erlaubt, eine Natriumreinheit zu definieren, die einen Einsatz dieser Werkstoffe zuläßt. Die hohe Empfindlichkeit der Vanadinlegierungen gegen die Verunreinigungen im Natrium legt nahe, im Kühlkreislauf nur Werkstoffe zu verwenden, die möglichst keine Stoffe an das Natrium abgeben, die mit den Vanadinlegierungen reagieren können. Die Einsichten in die Gefahren, die von der inneren Oxidation einiger Vanadinlegierungen herrühren, lenken die Legierungsentwicklung in die Richtung von Elementkombinationen mit erheblich geringerer Sauerstoffaffinität als die Legierungen mit Titan oder Zirkon aufweisen.

Beide Werkstoffgruppen sind in eingeschränkten Bedingungsbereichen in flüssigem Natrium einsetzbar: Die austenitischen Stähle bis zu einer Temperaturgrenze von 650°C, die Vanadinlegierungen in Bereichen sehr niedriger Oxidgehalte des Natriums.

Frau Dr. H. Schneider sei für die chemisch-analytischen Beiträge, den Herren G. Frees und G. Drechsler für die Versuche in den Prüfständen, Herrn A. Hünlich für die metallographischen Arbeiten und Herrn G. Wittig für die Mithilfe bei den Versuchen zur Korrosionsuntersuchung gedankt.

L i t e r a t u r

- 1) C.C. Addison et al., "The Alkali Metals", Chem. Soc. (London) Spec. Techn. Publ. No. 22 (1967) 290-308
- 2) C. Tyzack, "The behaviour of materials in liquid sodium", Advances in Materials, 3rd and 4th sessions, 1964 239-265
- 3) C.S.Campbell, C.Tyzack, "Alkali Metal Coolants", Proc. Symp. IAEA, Wien 1967, 159-170
- 4) W.D. Manly, Corrosion (NACE) 12 (1956) 336
- 5) H.U. Borgstedt, W. Hein, Werkst. & Korros. 18 (1967) 311-316 und H.U. Borgstedt, Corros. Sci. 8 (1968) 405-412
- 6) Ruth Groß, H.U. Borgstedt, Werkst. & Korros. 18 (1967) 777-782
- 7) T.L.Mackay, J. Electrochem.Soc. 110 (1963) 960-964
- 8) T. Smith, J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 39 - 46
- 9) G.W. Horsley, J. Iron & Steel Inst. 182 (1956) 43
- 10) A.W. Thorley, C. Tyzack, "Alkali Metal Coolants", Proc. Symp. IAEA, Wien 1967, 97-118
- 11) J.R. Weeks, "Materials behaviour in Na-cooled reactors", BNL 12 482 (1968)
- 12) E.L. Zebroski, R.S.Young, F.A.Comprelli, D. Dutina, "Alkali Metal Coolants", Proc. Symp. IAEA, Wien 1967, 195-210
- 13) N.P.Agapowa, A.G.Joltuchovskij, V.V. Romaneev, "Alkali Metal Coolants", Proc. Symp. IAEA, Wien 1967, 85-94
- 14) L.Champeix, J.Sannier, R.Darras, W.Graff, P.Juste, Colloque de la Société Européenne d'Energie Atomique sur les Métaux Liquides, Aix-en-Provence 1963
- 15) H.U. Borgstedt, G.Drechsler, G. Frees, wird veröffentlicht
- 16) H.U. Borgstedt, G. Frees, Corrosion (NACE) 24 (1968) 209-213
- 17) U. Furukawa, K. Yamamoto, I.Nihei, Y.Iguchi, J. Nucl. Sci. Techn. (Japan) 3 (1966) 501-515
- 18) H.U.Borgstedt, G. Drechsler, G. Frees, "Alkali Metal Coolants"; Proc. Symp. IAEA, Wien 1967, 119-129
- 19) B.S.A. Research Center, in Zit. 10) angeführte pers. Mitteilung
- 20) E.G. Brush, Trans. ANS 8 (1965) 412
- 21) F.A. Comprelli, pers. Mitteilung
- 22) L.H. Böhme, E.L.Kimont, F.A. Smith, Trans. ANS 10 (1967) 143
- 23) B.A. Nevzorov et al., A/Conf.28/P/343, Int. Conf. PUAE, Genf 1964
- 24) H. Böhm, H.U. Borgstedt, M.Rühle, P.Wincierz, Plansee-Seminar, Reutte, Tirol, 1968

- 25) Helga Schneider, H.U. Borgstedt, G. Drechsler, G. Frees, J. Nucl. Mat. 25 (1968) 347-349
- 26) C. Wagner, Z. Elektrochemie Ber. Bunsenges.f.Physikl. Chemie 63 (1959) 772-782
- 27) H.U. Borgstedt, G. Frees, KFK-Bericht 879/1968
- 28) H. Böhm, F. Mir, J. Less-Common Metals 11 (1966) 408-416
- 29) H.U. Borgstedt, G. Frees, wird veröffentlicht
- 30) S. Greenberg, W.E. Ruther, H.A. Levin, "Alkali Metal Coolants", Proc. Symp. IAEA, Wien 1967, 63-84
- 31) E. Duncombe, D.F. Davidson, R.A. Davies, R. Dehn, "Alkali Metal Coolants", Proc. Symp. IAEA, Wien 1967, 599-615
- 32) J.P. Lagowski, E. Havlena, "Alkali Metal Coolants", Proc. Symp. IAEA, Wien 1967, 567-582
- 33) H. Böhm, H.U. Borgstedt, Internat. Conf. on Sodium Technology and Large Fast Reactor Design, Argonne, Ill., 1968
- 34) W.E. Ruther, Internat. Conf. on Sodium Technology and Large Fast Reactor Design, Argonne, Ill., 1968

Verhalten der metallischen Elemente in flüssigem Natrium mit Oxidgehalten von 10^{-6} bis 10^{-4}

- I Metallverlust durch Lösung in der Schmelze
- II Metallverlust nach Bildung binärer Oxide
- III Metallverlust nach Bildung komplexer Oxide mit Natrium

Gruppe des

Periodensystems

lange Periode

	4	5	6	7		8	
1.	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
	II	III	(III)	?	I	(I)	I
2.	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
	II	III	I	(I)	(I)	(I)	(I)
3.	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
	(II)	(III)	(III)	(I)	(I)	(I)	(I)

Bild 1

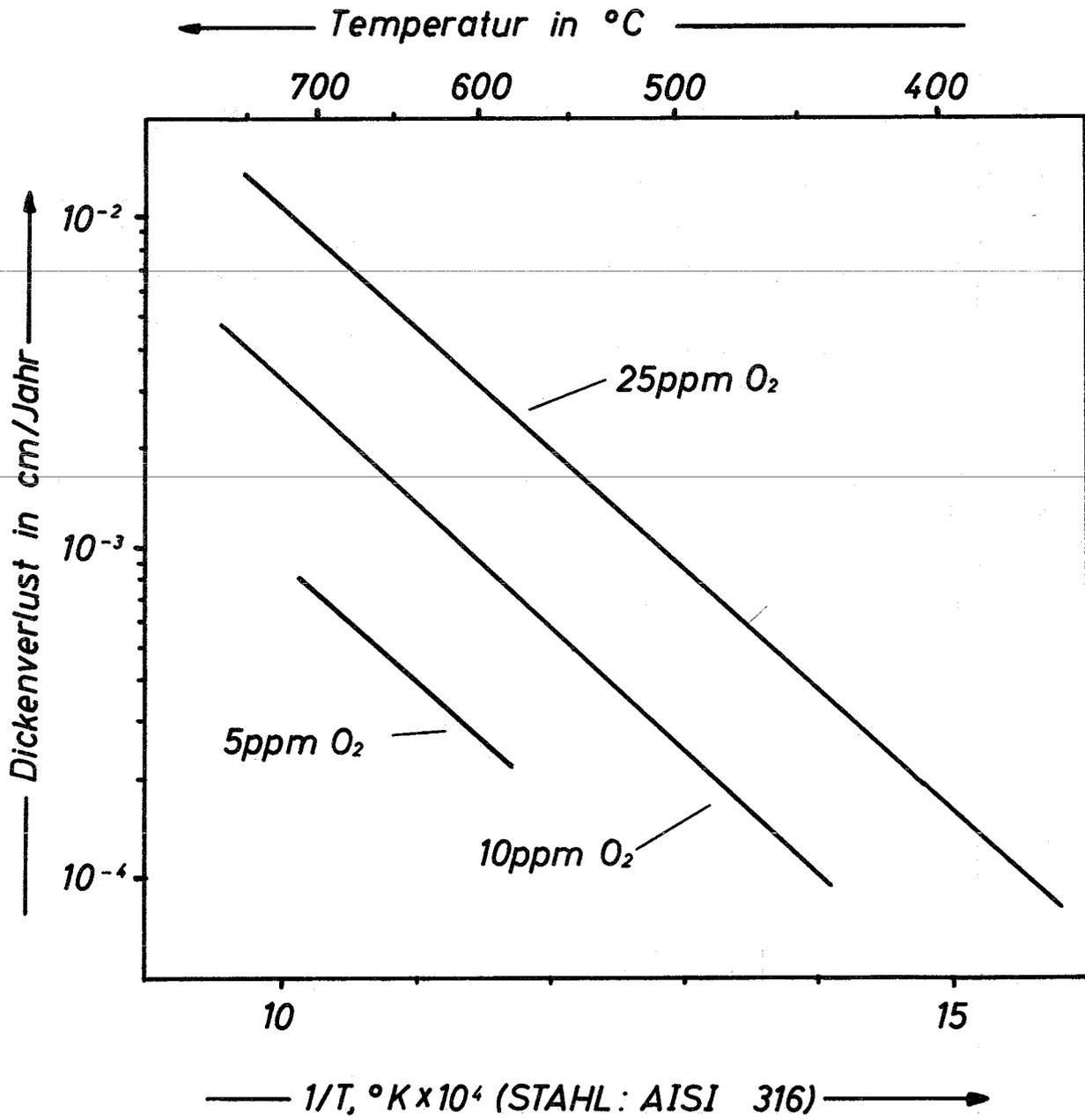


Bild 2

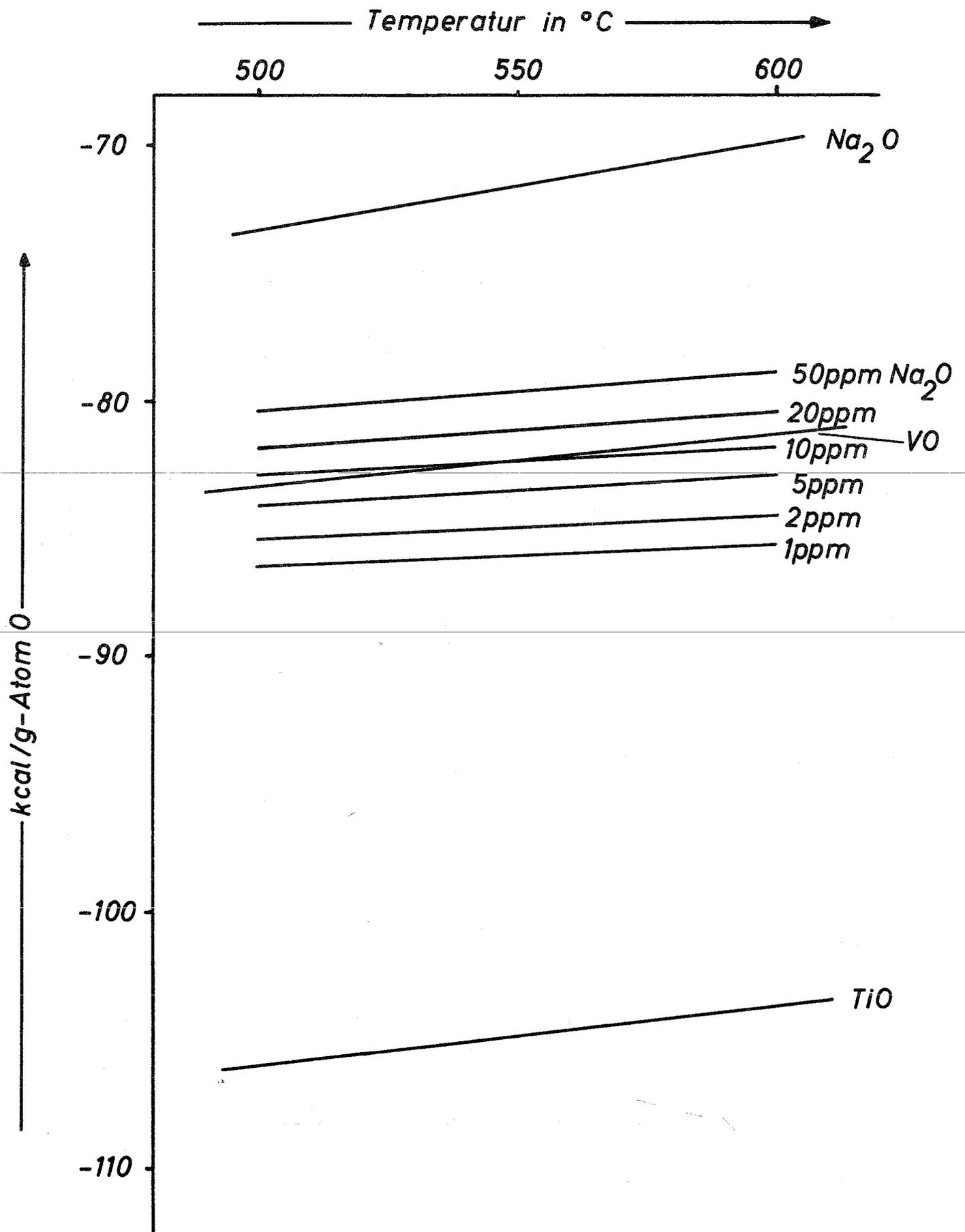
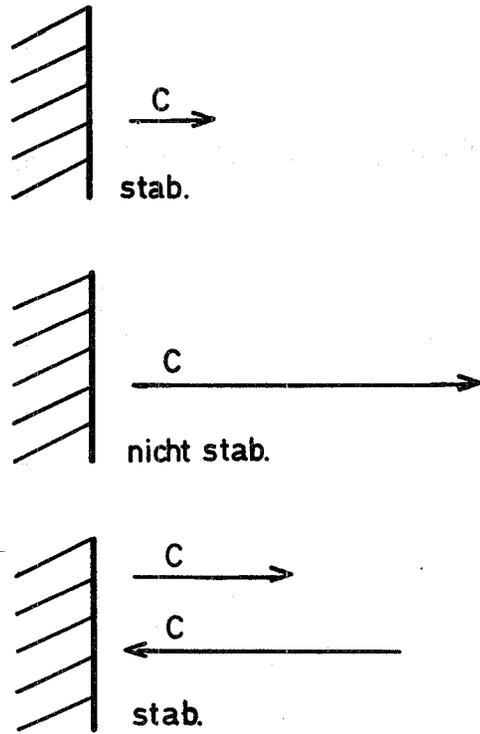


Bild 3

Kohlenstofftransport durch flüssiges Natrium zwischen nicht stabilisierten und stabilisierten Austeniten

Heiß



Kälter

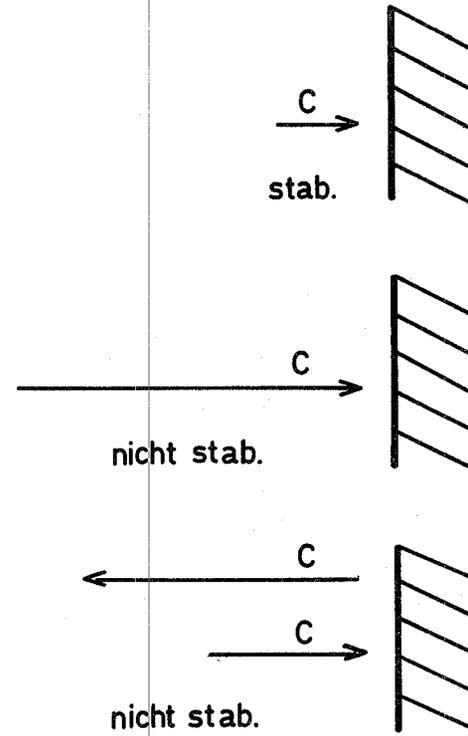
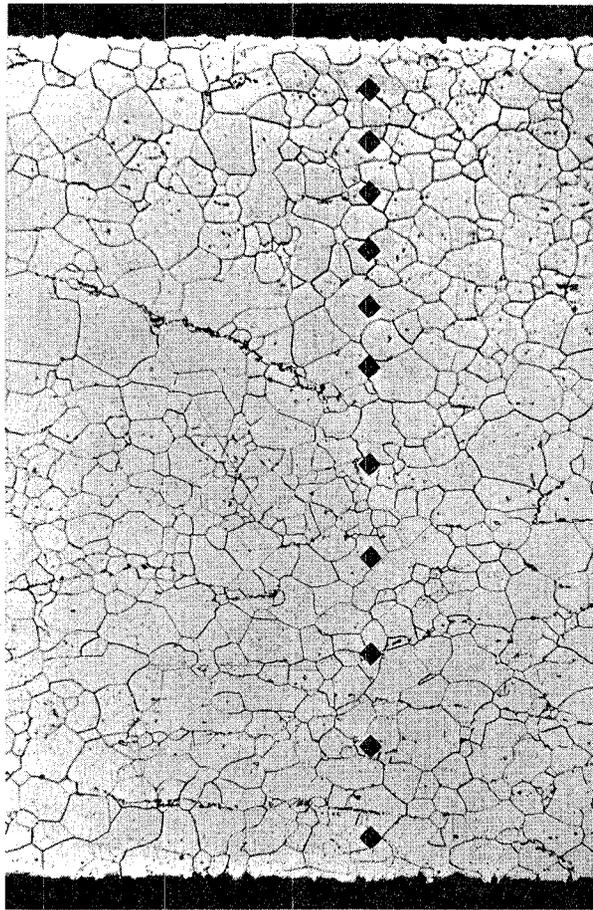
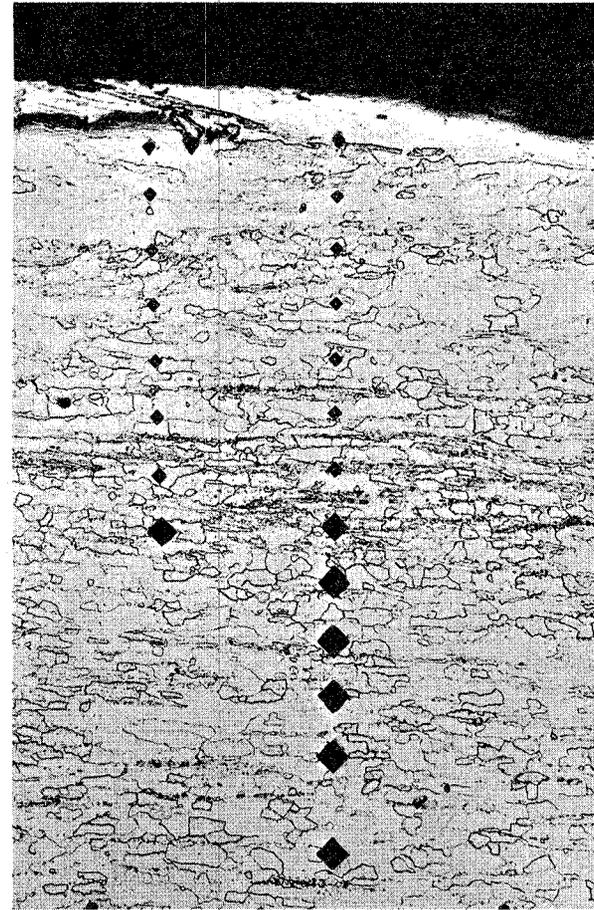


Bild 4

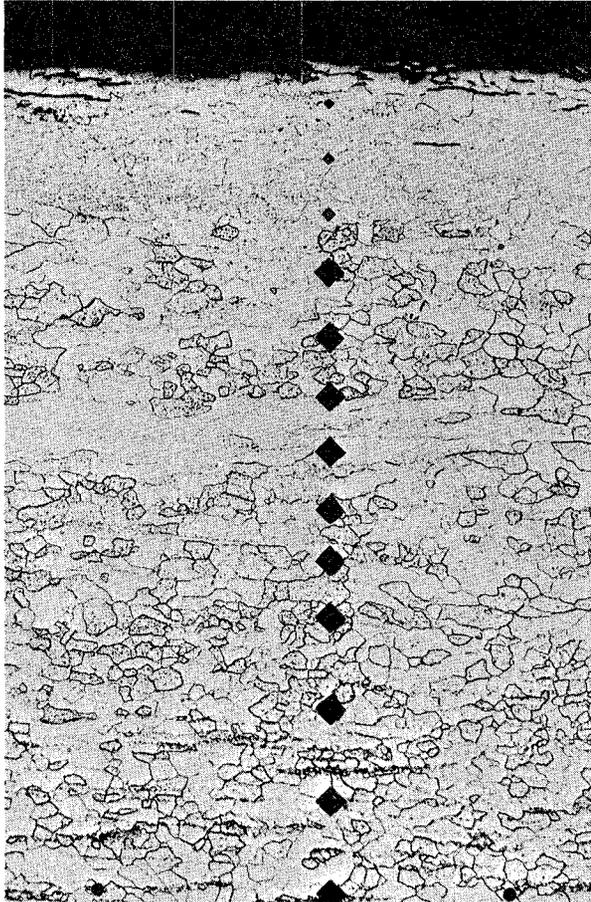


V, nicht legiert

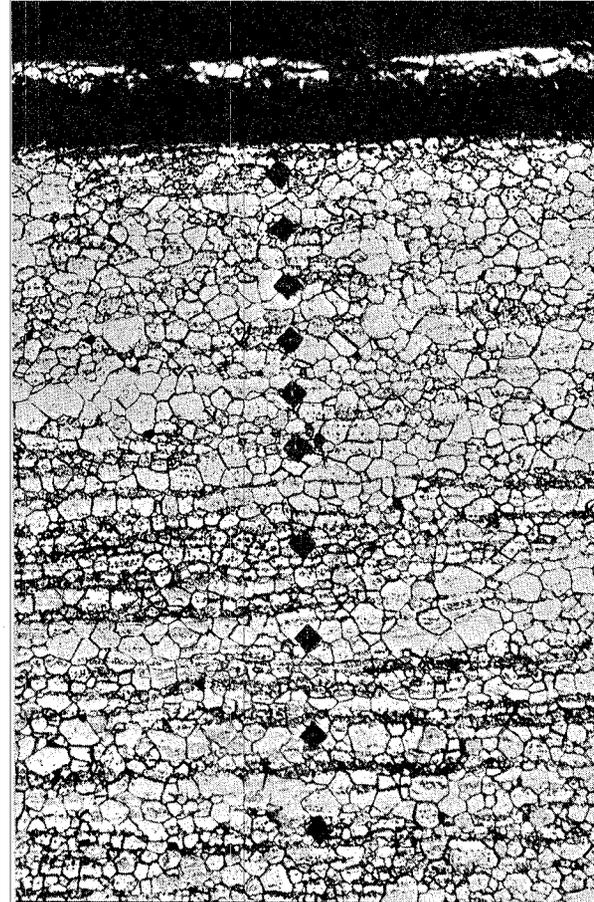
Nachweis von inneren Korrosionsschäden in Vanadin-Titan-Legierungen nach 533 Stunden in strömendem Natrium von 600°C durch metallographische Techniken und Kleinlasthärtemessungen (geätzt, 250-fach)



V - 5% Ti



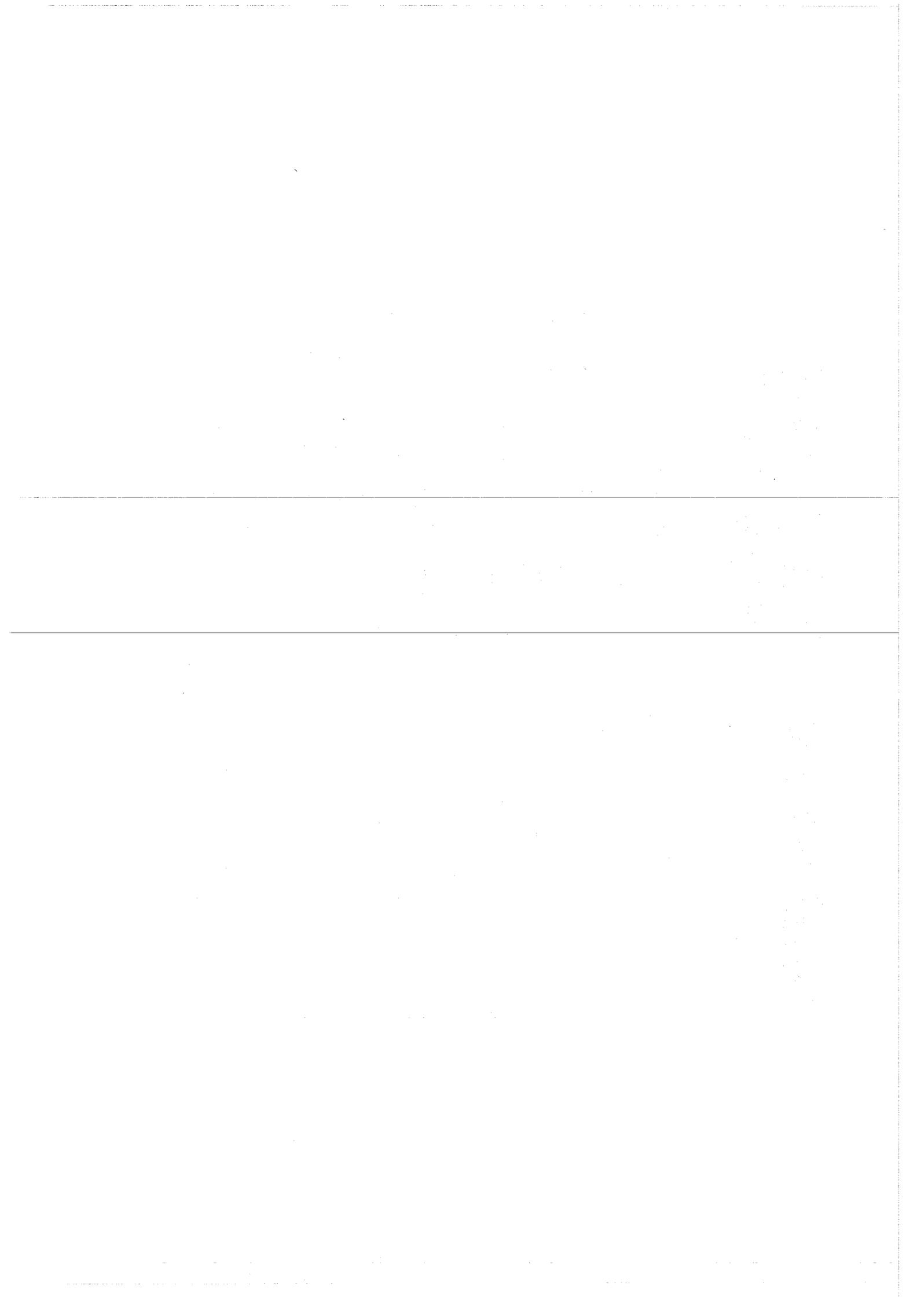
V - 10% Ti



V - 20% Ti

Nachweis von inneren Korrosionsschäden in Vanadin-Titan-Legierungen nach 533 Stunden in strömendem Natrium von 600°C durch metallographische Techniken und Kleinlasthärtemessungen (geätzt, 250-fach)

Bild 6



Kohlenstofftransport in Natrium-Systemen

von
Gerhard Hofer

Siemens AG, Zentrale Entwicklung und Forschung, Erlangen

Kohlenstofftransport in Natrium-Systemen

von Gerhard Hofer

(Siemens AG, Zentrale Entwicklung und Forschung, Erlangen)

Bei Kohlenstofftransport in Natrium muß man zwischen drei Phasen des Transports unterscheiden:

1. Kohlenstofftransport im Stahl,
2. Kohlenstofftransport von Natrium zum Behälter, der meistens aus Stahl ist,
3. Kohlenstofftransport im Natrium selbst.

Es ist bekannt, daß der Transport von Kohlenstoff vom Natrium zum Stahl oder umgekehrt sehr rasch vor sich geht, so daß die Transportvorgänge durch die Zwischenschicht vernachlässigt werden können.

Die Kohlenstoff- und Sauerstoffaktivitäten des Natriums werden von den mit Natrium im Gleichgewicht stehenden Phasen bestimmt. Aus diesem Grunde wurde eine thermodynamische Analyse des Systems Natrium-Kohlenstoff-Sauerstoff durchgeführt, dem sehr viele der bei Analysen gefundenen Phasen angehören.

Kohlenstofftransport in Stählen

Voraussetzung für den Kohlenstofftransport zwischen zwei Stählen ist ein Aktivitätsgradient und eine genügend hohe Diffusionskonstante. Bild 1 zeigt die Diffusionskonstanten von Kohlenstoff einiger für den SNR infrage kommender Stähle (1-7) als Funktion der reziproken absoluten Temperatur zusammen mit den Diffusionskonstanten von α - und γ -Eisen und von Nickel in einer Eisen-Nickel-Legierung. Es ist interessant, daß die Diffusionskonstanten des ferritischen Stahles 2,25 Cr und des austenitischen Stahles 1.4988 sehr nahe beieinander liegen. Außerdem fällt eine Extrapolation der Diffusionskonstanten des reinen γ -Eisens in den selben Bereich. Bei 700⁰ C liegen die Diffusionskonstanten zwischen $5 \cdot 10^{-11}$ cm²/sec für den amerikanischen Stahl 304ss

und $4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ für den stabilisierten deutschen Stahl 1.4988. Vereinfachte Schätzungen ergeben, daß sich ein 0,35 mm starkes Material aus 1.4988 bei 700° C in 70 Stunden fast vollkommen entkohlen könnte und Material derselben Wandstärke aus 304 ss in ungefähr einem dreiviertel Jahr. Dabei wird nur einseitige Entkohlung angenommen. Es geht daraus hervor, daß die Diffusionskonstanten von Kohlenstoff für die für den SNR in Betracht kommenden Stähle genügend hoch sind, um Kohlenstoff rasch aufzunehmen und abzugeben.

Die zweite Bedingung für Kohlenstofftransport von einem Stahl zum anderen ist ein Kohlenstoffaktivitätsgradient. Der größtmögliche Aktivitätsunterschied bei konstanter Temperatur tritt zwischen einem unstabilierten ferritischen Stahl und einem stabilisierten austenitischen Stahl auf. Bild 2 zeigt das Kohlenstoffprofil einer Materialpaarung solcher Stähle, das von Baerlecken u.a. (8) gemessen wurde. Bei ursprünglich gleichem Kohlenstoffgehalt kommt es nach 1000 h Glühung bei 700° C infolge des Aktivitätsunterschiedes an der Berührungsfläche der beiden Stähle zu starken Konzentrationsunterschieden. Um eine quantitative Aussage über die Höhe dieses Aktivitätsunterschiedes zu erhalten, wurde er unter den folgenden Annahmen geschätzt:

1. Der Aktivitätskoeffizient von Kohlenstoff im Ferrit ist eins, $a_c^\alpha = 1$.
2. An der Zwischenschicht herrscht Aktivitätsausgleich, $a_c^\alpha = a_c^\gamma$.
3. Die Kohlenstoffaktivitäten folgen sowohl im Ferrit als auch im Austenit dem Henry'schen Gesetz, $\gamma_c^\alpha = \text{konstant}$ und $\gamma_c^\gamma = \text{konstant}$.

Der errechnete Aktivitätsunterschied beträgt mehr als 1:100. Durch Zusatz von Niob als Stabilisierungselement für Kohlenstoff kann der Unterschied vollkommen ausgeglichen werden (8).

Bei Paarung von gleichen Stählen bei verschiedenen Temperaturen kommt es infolge der höheren Kohlenstoffaktivität bei höheren Temperaturen zur Wanderung von Kohlenstoff von der heißen zur kalten Stelle. Das Wandern von Kohlenstoff von ferritischen zu

austenitischen Stählen, von der heißen zur kalten Stelle und die Reduktion des Kohlenstofftransportes durch Stabilisierungselemente wurde in einer Reihe von Versuchen an Natrium-Loops beobachtet (9, 10).

Kohlenstofftransport in Natrium

Es ist seit langem bekannt, daß Kohlenstoff von Natrium transportiert wird. Kürzlich wurde das quantitativ mit einer Kohlenstoffsonde, dem sogenannten Carbon-Meter nachgewiesen (12-15). In Gegenwart von CO zeigt die Sonde bei 760° C eine Flußrate von Kohlenstoff von 0,7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ min. Bei Zwischenschalten von Natrium zwischen Gas und Sonde erhöhte sich der Fluß auf 2,5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ min.

Die Sonde besteht im Prinzip aus einer unten geschlossenen dünnen Hülse aus Reineisen oder Nickel, die in ein Medium getaucht wird, dessen Kohlenstoffaktivität zu messen ist. An die Innenwand der Sonde wird ein entkohlendes Gas geleitet. Der mitgeführte Kohlenstoff wird in Methan umgewandelt und mittels eines Flammenionisationsdetektors gemessen. Aus der Entkohlungsreaktion kann man die Kohlenstoffaktivität an der Innenseite der Sonde errechnen. Die Diffusionskonstante ist bekannt. Damit erhält man die Kohlenstoffaktivität an der Außenseite der Sonde nach dem 1. Fick'schen Gesetz:

$$j = D \left(- \frac{dC}{dX} \right)$$

worin der Konzentrationsgradient aber noch als Aktivitätsgradient ausgedrückt werden muß.

Hier ist j der Kohlenstofffluß in $\text{g}/\text{cm}^2 \text{ sec}$, C die Kohlenstoffkonzentration in g/cm^3 , X die Diffusionslänge in cm und D die Diffusionskonstante in cm^2/sec . Die Kohlenstoffaktivität a hängt mit der Kohlenstoffkonzentration über die folgende Formel zusammen:

$$a = \gamma C.$$

γ ist der Aktivitätskoeffizient. Im Bereich der Kohlenstofflöslichkeit folgt die Kohlenstoffaktivität dem Henry'schen Gesetz, d.h. $\gamma = \text{konstant}$.

Ist sowohl die Kohlenstoffaktivität an der Löslichkeitsgrenze a_s , als auch in Konzentration der Löslichkeitsgrenze C_s bekannt, dann kann γ errechnet werden,

$$\gamma = \frac{a_s}{C_s}$$

Damit kann im 1. Fick'schen Gesetz der Konzentrationsgradient als Aktivitätsgradient ausgedrückt werden:

$$j = D \frac{C_s}{a_s} \left(- \frac{da}{dX} \right).$$

Für sehr geringe Wandstärken, ΔX , der Sonde wird aus der obigen Differenzialgleichung eine Differenzengleichung

$$j = D \frac{N_s}{a_s} \left(\frac{\Delta a}{\Delta X} \right).$$

Darin ist $\Delta a = a_a - a_i$. a_a ist die Kohlenstoffaktivität an der Außen- und a_i die an der Innenwand der Sonde. Die eigentliche Löslichkeit von Kohlenstoff in Natrium ist gering und bewegt sich zwischen 20 und 200 ppm im Temperaturbereich von 150-700^o C. Sie steigt mit steigender Temperatur und steigendem Sauerstoffgehalt an (16).

Schlußfolgerung

1. Die Diffusionskonstanten der Stähle sind unter SNR-Bedingungen so hoch, daß es bei Aktivitätsunterschieden zu Kohlenstofftransport kommen wird.
2. Zwischen ferritischen und austenitischen Stählen bestehen hohe Aktivitätsunterschiede, die durch Stabilisierungselemente praktisch vollkommen abgebaut werden können.
3. Kohlenstoff wird in einem Stahl, der sich unter einem Temperaturgradienten befindet, von der heißen zur kalten Stelle transportiert.
4. Kohlenstofftransport in Natrium geht so rasch vor sich, daß er nicht reaktionsbestimmend ist.

Die Thermodynamik der Kohlenstoff- und Sauerstoffverbindungen des flüssigen Natriums

Die folgenden Phasen, die die Kohlenstoff- und Sauerstoffaktivität des flüssigen Natriums beeinflussen können, wurden beobachtet: Na_2O , Na_2CO_3 , Na_2C_2 , $\text{Na}_6(\text{CO})_6$, $\text{Na}_2(\text{COO})_2$ und Graphit (17, 18, 19, 20, 21). Zur Aufklärung der Stabilität dieser Phasen und ihrer Gleichgewichte im Temperaturbereich zwischen 25 und 800° wurde eine thermodynamische Analyse durchgeführt.

Die Stabilität der Verbindungen von Natrium mit Kohlenstoff und Sauerstoff

Ein Maß für die Stabilität einer Verbindung ist die Höhe der negativen relativen freien Bildungsenthalpie, ΔG . Abb. 3 zeigt diese für die im System Natrium-Kohlenstoff-Sauerstoff untersuchten Phasen als Funktion der Temperatur. Die Werte für Na_2O , Na_2O_2 , NaO_2 , Na_2C_2 , CO und CO_2 sind der Datensammlung von C.E. Wicks und F.E. Block (21) entnommen, die Werte für Na_2CO_3 stammen aus Landolt-Börnstein (22) und der Wert für das Natriumoxalat aus dem Handbook of Chemistry and Physics (23). Für das Natriumkarbid werden die freie Enthalpie, die Enthalpie und die Entropie nur für 25°C angegeben und für das Natriumoxalat ist nur die Bildungsenthalpie bei Raumtemperatur bekannt. Die freien Enthalpiewerte sind praktisch eine lineare Funktion der Temperatur und folgen der Gleichung

$$G_T = n - mT,$$

worin T die absolute Temperatur ist. Die freie Bildungsenthalpie wird durch die Gleichung

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T$$

definiert. ΔH_T ist die Bildungsenthalpie und ΔS_T die Bildungsentropie bei der Temperatur T . Durch Vergleich der beiden Gleichungen erhält man für den Ordinatenabschnitt bei 0°K , $n = \Delta H_T$ und die Neigung der Geraden, $m = \Delta S_T$.

ΔH_T und ΔS_T sind also innerhalb des betrachteten Temperaturbereiches konstant. Über einen größeren Temperaturbereich zeigen die $\Delta G(T)$ -Kurven eine leichte Krümmung und Knicke bei den Phasenumwandlungen. Der Grund für diese Tendenz zur Linearität der $\Delta G(T)$ -Kurven ist, daß die spezifischen Wärmen der Reaktanten und Produkte die Bildungsenthalpien und -Entropien so beeinflussen, daß die temperaturabhängigen Änderungen der resultierenden freien Enthalpien praktisch verschwinden (24).

Diese einfachen Zusammenhänge kann man zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie von Na_2C_2 anwenden, für das nur Enthalpie- und Entropiewerte bei 25°C vorliegen. Die so bestimmte $\Delta G(T)$ -Kurve für Na_2C_2 ist ebenfalls in Bild 3 dargestellt. Die Werte der freien Enthalpien in diesem Bild beziehen sich auf die den angegebenen Formeln entsprechenden Mengen der Reaktanten und Produkte in deren Standardzustand, d.h. in der jeweils stabilsten Zustandsform bei einer bestimmten Temperatur und einer Atmosphäre Druck. Bild 1 sagt nichts über die Stabilität der Phasen aus, wenn diese miteinander in Berührung gebracht werden. Für eine solche Aussage werden die freien Enthalpien als Funktion des Molenbruchs bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen (Abb. 4 u. 5). Da sich die freien Enthalpien in Bild 3 nicht für jede Verbindung auf die gleiche Menge des einen oder anderen Reaktanten beziehen, sind hier die relativen Unterschiede nicht mit den relativen Stabilitäten identisch. Es ist daraus aber trotzdem zu entnehmen, daß das Natriumkarbid verhältnismäßig instabil und das Karbonat außerordentlich stabil ist.

Die binären Randsysteme

Die freien Enthalpien der Randsysteme $\text{Na} - 1/2 \text{O}_2$, $\text{Na} - \text{C}$ und $\text{C} - 1/2 \text{O}_2$ sind in Abb. 4 als Funktion des Molenbruchs bei verschiedenen Temperaturen eingetragen. Standardzustand für Natrium ist ein Grammatom Natrium, für Kohlenstoff ein Grammatom Graphit und für Sauerstoff ein halbes Mol Sauerstoff bei einer Atmosphäre Druck. Im System $\text{Na} - 1/2 \text{O}_2$ ist die Phase NaO_2 bei Raumtemperatur gerade noch stabil, während bei höheren Temperaturen Gemenge von Na_2O_2 und Sauerstoff stabiler werden. Im System $\text{Na} - \text{C}$ ist wieder die geringe Stabilität von Na_2C_2 zu

sehen und im Diagramm für Kohlenstoff und Sauerstoff sieht man die Boudouardschen Gleichgewichte.

Durch Anlegen von Tangenten an die $\Delta G(T)$ -Kurven erhält man Ordinatenabschnitte bei $N = 0$ und $N = 1$, die die relativen partiellen freien Enthalpien der Elemente für Zusammensetzungen repräsentieren, bei denen die Tangenten angelegt werden.

Aus der relativen partiellen freien Enthalpie, zum Beispiel von Sauerstoff (Abb. 4) läßt sich die Aktivität von Sauerstoff nach der Formel

$$\Delta \bar{G}_{1/2 O_2} = RT \ln a_{1/2 O_2}$$

errechnen (25). Zwei im Gleichgewicht stehende Phasen haben eine gemeinsame Tangente und daher auch gleiche Aktivitäten ihrer Komponenten.

Bestimmung der Dreiphasengleichgewichte bei verschiedenen Temperaturen

Zur Bestimmung der Dreiphasengebiete im System Natrium-Sauerstoff-Kohlenstoff werden die relativen freien Enthalpien als Funktion des Molenbruchs aufgetragen (Abb. 5). Drei Phasen sind im Gleichgewicht, wenn sie eine gemeinsame Tangentialfläche an die freien Enthalpien der drei Phasen haben, die bei höheren negativen freien Enthalpien liegt als andere mögliche Tangentialflächen. Soll jetzt, zum Beispiel entschieden werden, welche Dreiphasengebiete durch die vier Phasen Na, Na_2O , Na_2CO_3 und Na_2C_2 gebildet werden, d.h. ob das quasibinäre Gleichgewicht Na- Na_2CO_3 oder das Gleichgewicht Na_2O - Na_2C_2 vorherrscht, dann werden im Schnittpunkt dieser beiden Gleichgewichtslinien die Durchstoßpunkte der Enthalpieachse mit den Tangentialflächen an die jeweiligen freien Enthalpien bestimmt. Die Tangentialfläche, deren Durchstoßpunkt einen größeren negativen Wert der freien Enthalpie ergibt, bestimmt das Gleichgewicht. Für diesen Fall resultieren nach Abb. 5 die beiden Dreiphasengebiete Na- Na_2C_2 - Na_2O und Na_2C_2 - Na_2CO_3 - Na_2O bei 25°C. Mit den gleichen Überlegungen kann man die Gleichgewichte im ganzen Dreistoffsystem bestimmen.

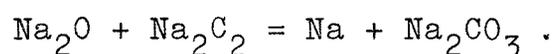
Da für das Natriumoxalat und das Karbonyl keine Werte vorliegen, werden diese Phasen in die Gleichgewichtsbetrachtung nicht eingeschlossen. Das Natriumoxalat ist schon bei Raumtemperatur gasförmig und es gibt keine Hinweise in der Literatur, daß es bei höheren Temperaturen beständig ist. Das Natriumkarbonyl läßt sich nach H.C.Miller (19) und V.M.Sinclair et al. (17) durch direkte Reaktion von Na und CO synthetisieren. In Tab. 1 wird die Karbonylaussbeute dieser Reaktion als Funktion der Darstellungstemperatur gezeigt.

Tabelle 1: Karbonylaussbeute als Funktion der Temperatur
(nach V.M.Sinclair et al (1966))

Darstellungstemperatur °C	% Kohlenstoff als:			
	Karbonyl	Karbid	Karbonat	Graphit
200	90	0,7	7	0
300	70	9	21	1
370	55	17	21	6
400	52	17	23	8
510	10	24	56	9

Extrapolation dieser Werte zu höheren Temperaturen ergibt, daß sich über 570° C unter den beschriebenen Bedingungen kein Karbonyl bildet. Wenn das Karbonyl und das Oxalat bei Raumtemperatur stabil wären, müßten sie freie Enthalpien von mindestens -28 Kcal/g Atom, bzw. -40 Kcal/g Atom haben.

Die thermodynamische Analyse der Dreiphasengleichgewichte im System Natrium-Sauerstoff-Kohlenstoff wurde für den Temperaturbereich von 25-800° C in Schritten von 50° C durchgeführt. Abb. 6 gibt die wichtigsten isothermen Schnitte wieder. Bei 25° C ist es möglich, daß Oxalat und Karbonyl dazukommen. Bei 677° C wird CO stabil und bei 687° C kommt es zur Vierphasenreaktion



Bei 760°C zersetzt sich Na_2C_2 in seine Elemente. Die Tatsache, daß sich im rasch fließenden Natrium in Natriumkreisläufen thermodynamische Gleichgewichte höchstens in den Hochtemperaturzonen (700°C) einstellen, die Vierphasenreaktion bei 687°C und die Dissoziation des Natriumkarbids bei 760°C erklären das Nebeneinander der vielen Phasen, das bei Natriumanalysen gefunden worden ist.

Wie in einem binären Diagramm die Verschneidung der Tangenten an die $\Delta G(N)$ -Kurven mit den Ordinaten bei $N_1 = 1$ und $N_2 = 1$ die partiellen relativen Enthalpien der Elemente 1 und 2 geben, so erhält man in einem ternären System aus der Verschneidung einer Tangentialfläche mit den Ordinaten bei $N_1 = 1$, $N_2 = 2$ und $N_3 = 3$ die partiellen freien Enthalpien der Elemente 1, 2 und 3 und damit auch deren Aktivitäten. Als Beispiel ist in Bild 5 die partielle relative freie Enthalpie für Natrium im Dreiphasengebiet $\text{Na}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{C}_2-\text{Na}_2\text{CO}_3$ eingezeichnet. Tabelle 2 gibt die Aktivitäten von Sauerstoff und Kohlenstoff für die an das Natrium angrenzenden Dreiphasengebiete bei 25, 687 und 827°C . Es ist dabei zu bemerken, daß für diese Werte keine Löslichkeit der beiden Elemente in Natrium berücksichtigt ist. Der dadurch entstehende Fehler in den Aktivitäten ist wegen der geringen Löslichkeit dieser Elemente in Natrium gering. Bei Berücksichtigung dieser Löslichkeit würden sich die Aktivitäten in Tabelle 2 leicht erhöhen.

Zusammenfassung

Im Dreistoffsystem Natrium-Kohlenstoff-Sauerstoff wurden die Dreiphasengebiete bei 25, 677, 687 und 760°C mit Hilfe einer thermodynamischen Analyse bestimmt. Die Aktivitäten von Kohlenstoff und Sauerstoff der an das Natrium angrenzenden Dreiphasengebiete werden angegeben.

Tabelle 2: Kohlenstoff- und Sauerstoffaktivitäten
in verschiedenen Dreiphasengebieten

Temperatur °C	Dreiphasengebiet	a_c	$a_{1/2 O_2}$
25	Na-Na ₂ O-Na ₂ C ₂	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-66}$
677	Na-Na ₂ O-Na ₂ C ₂	$4,6 \cdot 10^{-1}$	$6,3 \cdot 10^{-16}$
827	Na-Na ₂ O-Na ₂ CO ₃	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-13}$
	Na-Na ₂ CO ₃ -C	1	$1,0 \cdot 10^{-13}$

Literatur

1. W.J.Anderson und G.V.Sneesby
Carburization of Austenitic Stainless Steel in Liquid Sodium,
NAA-SR-5282, Atomics International, Canoga Park, Cal. 1960
2. RC.Andrews, R.H.Hiltz, L.H.Kirschler, S.J.Rodgers u.F.Tepper,
Results of Mechanical Properties Tests of 316 ssS specimens in
1200° F Sodium Contaminated with Carbon, Topical Report No.4,
MSAR 65194, December 1965
3. D.E.Plumlee, R.W.Lockhart, L.E.Pohl und T.A.Lauritzen,
Extended Studies of Carbon Movement in Pumped Sodium Test
Loops,
GEAP-4834, General Electric, San Jose, Cal. Juni 1965
4. R.W.Lockhart,
The Effect of Carbon and Carbonate Additions in a Sodium
Test Loop
GEAP-4436, General Electric, San Jose, Cal. Mai 1966
5. C.J.Smithells,
Metals Reference Book, Vol. II, Butterworths, London 1967
6. Landolt Börnstein-Technik, 2.Teil, Bandteil a, Grundlagen,
Prüfverfahren Eisenwerkstoffe, Springer 1963
7. H.U.Borgstedt, Corrosion Science 8 (1968), S.405-412

8. E.Baerlecken, K.Lorenz, E.Kranz u. D.Schlegl,
Development of a Low-Alloy Ferritic Steel for High-Temperature Sodium Service with Special Regard to Carbon Transport, Alkali Metal Coolants, Proceedings of a Symposium, Vienna 1967
9. M.C.Rowland, D.E.Plumlee, R.S. Young, R.W.Lockhart, E.L.Zebroski und S.Naymark,
Behavior of Selected Steels Exposed in Flowing Sodium Test Loops,
GEAP-4831, General Electric, San Jose, Cal. März 1965
10. M.C.Rowland, D.E.Plumlee,
Metallurgical Examination of the Test Loops
GEAP-4838, General Electric, San Jose, Cal. Okt. 1965
11. S.Bresnick, C.Gregg, M.Kolodney, S. Lukasik, J. McKee, B.Minushkin, S.Skeckowski, G.Stern u. E.Stockhamer,
Carbon-Meter for Sodium
UNC-5160, United Nuclear Corp. Elmsford, New York, Juli 1966
12. W.Caplinger, C.Gregg, M.Kolodney, S.Lukasik, J.McKee, S.Skeckowski, G.Stern u. E.Stokhamer,
Carbon Meter for Sodium,
UNC-5172, United Nuclear Corporation, Elmsford, New York März 1967
13. W.Caplinger, C.Gregg, M.Kolodney, S.Lukasik, J.McKee, S.Skeckowski, G.Stern u. E.Stockhamer,
Carbon Meter for Sodium,
UNC-5180, United Nuclear Corporation, Elmsford, New York Juni 1967
14. S.Bresnik, W.Caplinger, C.Gregg, M.Kolodney, S.Lukasik, J.McKee, D.Pullis, S.Skeckowski u. G.Stern,
Carbon Meter for Sodium, UNC-5181,
United Nuclear Corporation, Elmsford, New York, Juni 1967
15. W.Caplinger,
Carbon Meter for Sodium,
UNC-5187, United Nucl. Corp. Elmsford, New York, August 67

16. J.G.Gratton,
Solubility of Carbon in Sodium at Elevated Temperatures
AEC Research and Development Report
UC-4, Chemistry General (TID-4500, 13th Ed.) KAPL-1807, Juni 57
17. V.M.Sinclair, J.L.Drummond and A.W.Smith
The analysis of carbon in sodium. United Kingdom Atomic
Energy Authority, TRG Report 1185 (D), The Reactor Group
Risley, Warrington, Lancs. 1966
18. C.Luner, A.Cosgarea, Jr. and H.M.Feder,
Solubility of carbon in sodium, Alkali Metal Coolants,
IAEA, Vienna 1967
19. H.C.Miller, Production of hexasodium hexacarbonyl
U.S.Patent Nr. 2858194, 1958
20. W.F.Sager, A.Fatiadi, P.C.Parks, D.G.White and T.P.Perros
J.Inorg. Nucl. Chem. 25 (1963) 187-194
21. C.E.Wicks and F.E.Block,
Thermodynamic Properties of 65 Elements-their Oxides,
Halides, Carbides and Nitrides. Bulletin 605, Bureau of
Mines. United States Government Printing Office, Wash. 1963
22. Landolt-Börnstein, 6.Aufl. II.Band 4.Teil
Kalorische Zustandgrößen, Springer, Berlin 1961
23. Handbook of Chemistry and Physics, 46th Ed. 1965-1966
24. F.D.Richardson and J.H.E. Jeffes, J.Iron Steel Inst. 160
(1958) 261-270
25. L-S.Darken and R.W.Gurry,
Physical Chemistry of Metals
McGraw-Hill, New York 1953

Abbildungen

Bild 1: Diffusionskonstanten von Kohlenstoff

Bild 2: Gemessenes Kohlenstoffprofil und errechnete Kohlenstoffaktivitäten

Bild 3: Freie Enthalpie als Funktion der Temperatur

Bild 4: Freie Enthalpie als Funktion der Zusammensetzung und der Temperatur

Bild 5: Freie Enthalpie als Funktion der Zusammensetzung im Dreistoffsystem Na-C-1/2 O_2

Bild 6: Dreiphasengleichgewichte bei verschiedenen Temperaturen in Na-C-1/2 O_2

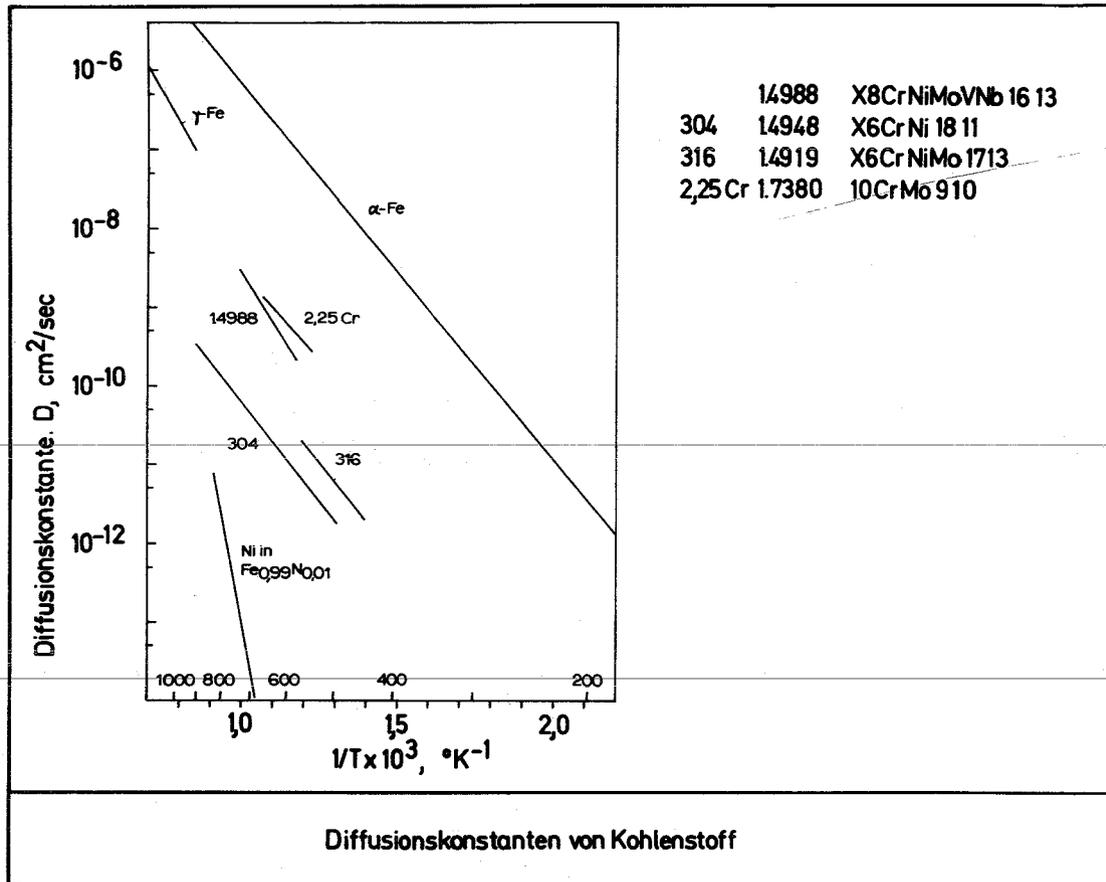


Bild 1

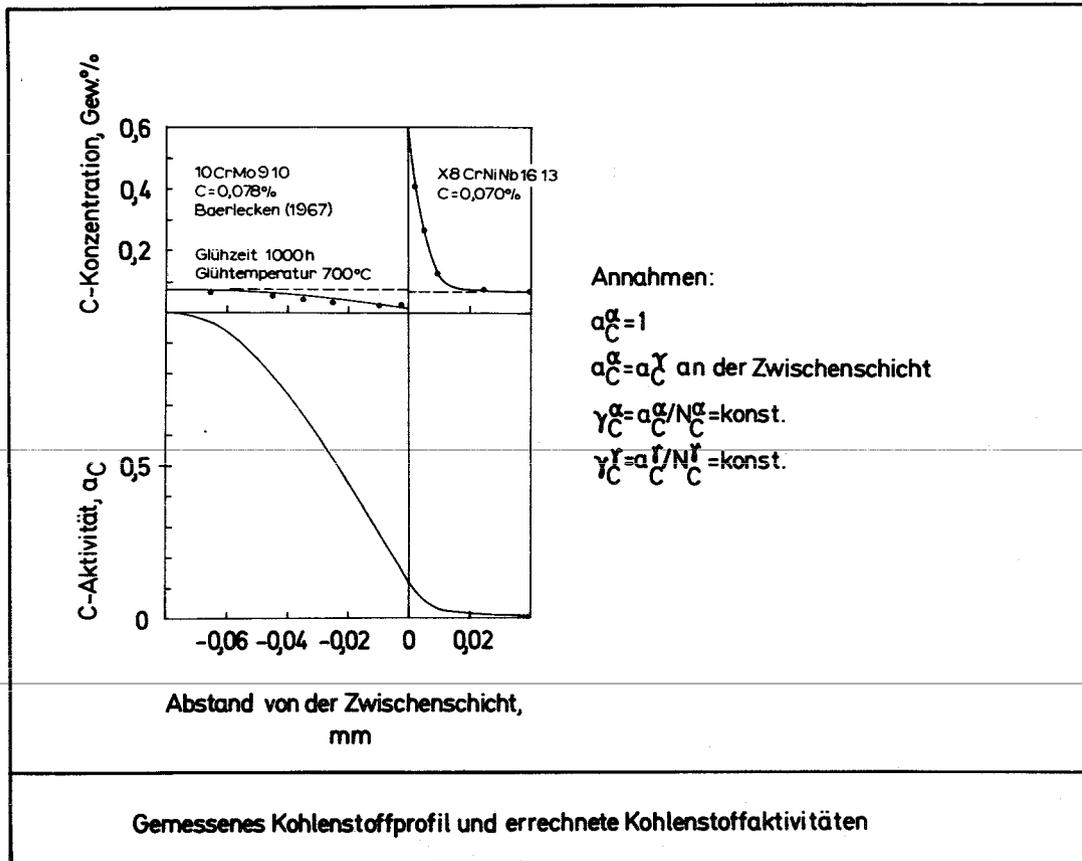


Bild 2

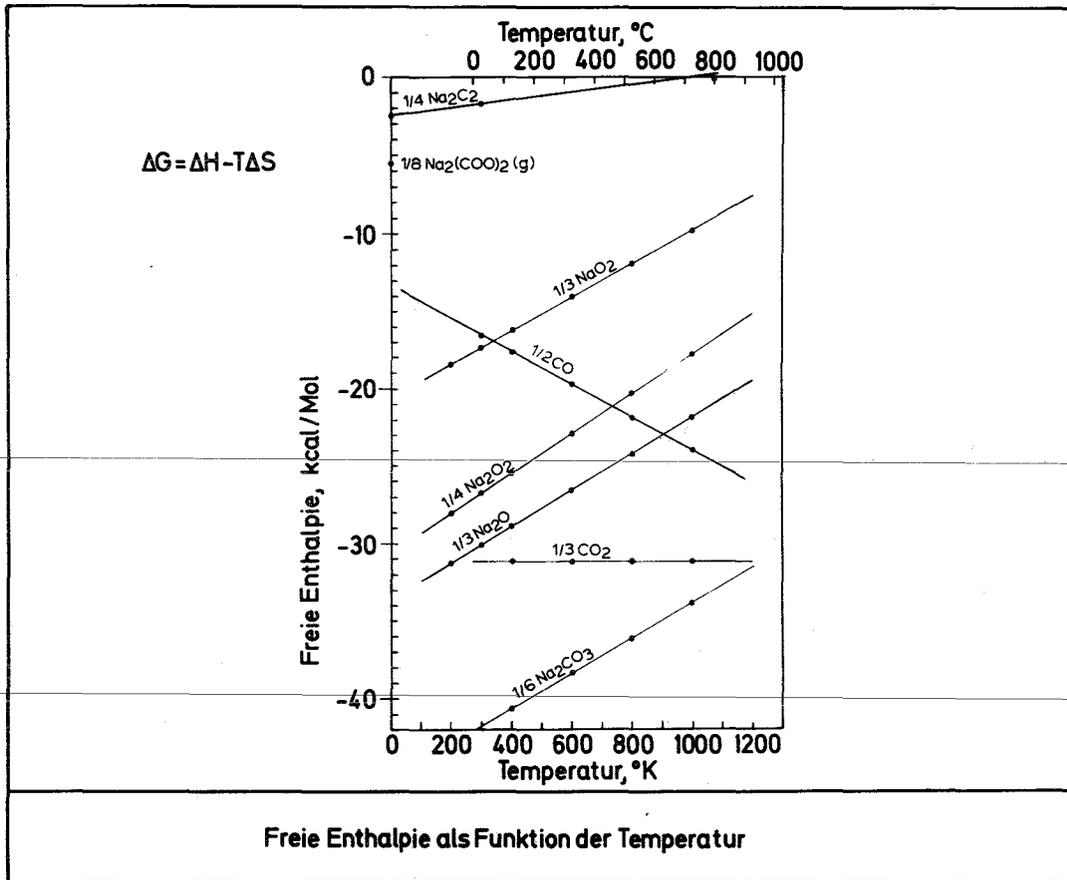


Bild 3

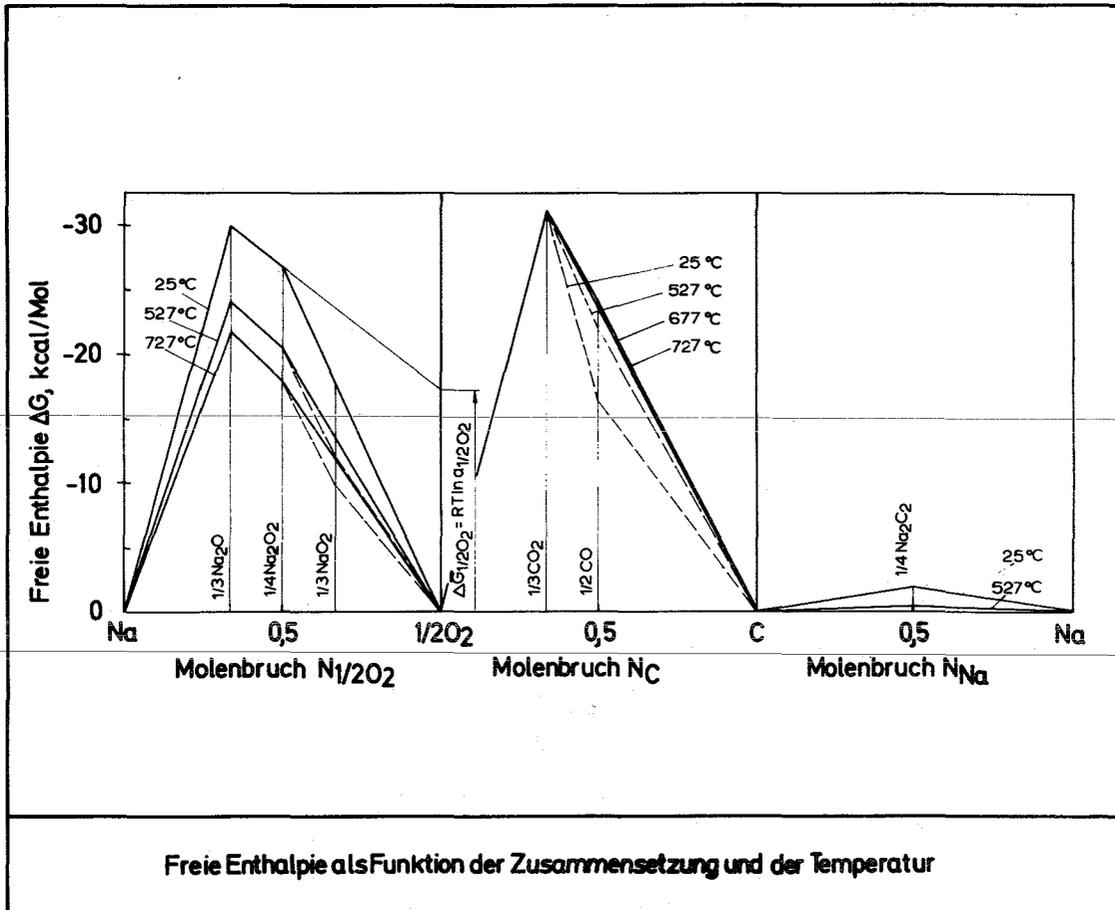


Bild 4

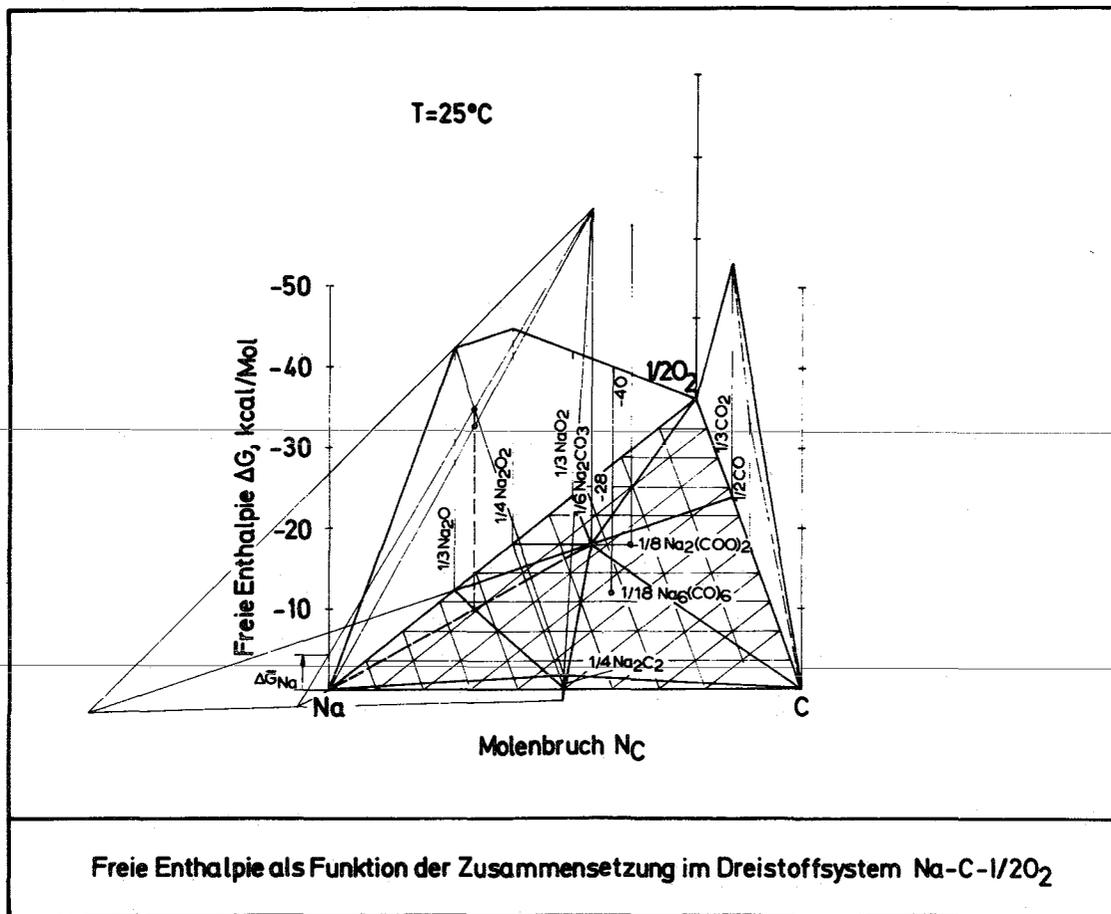


Bild 5

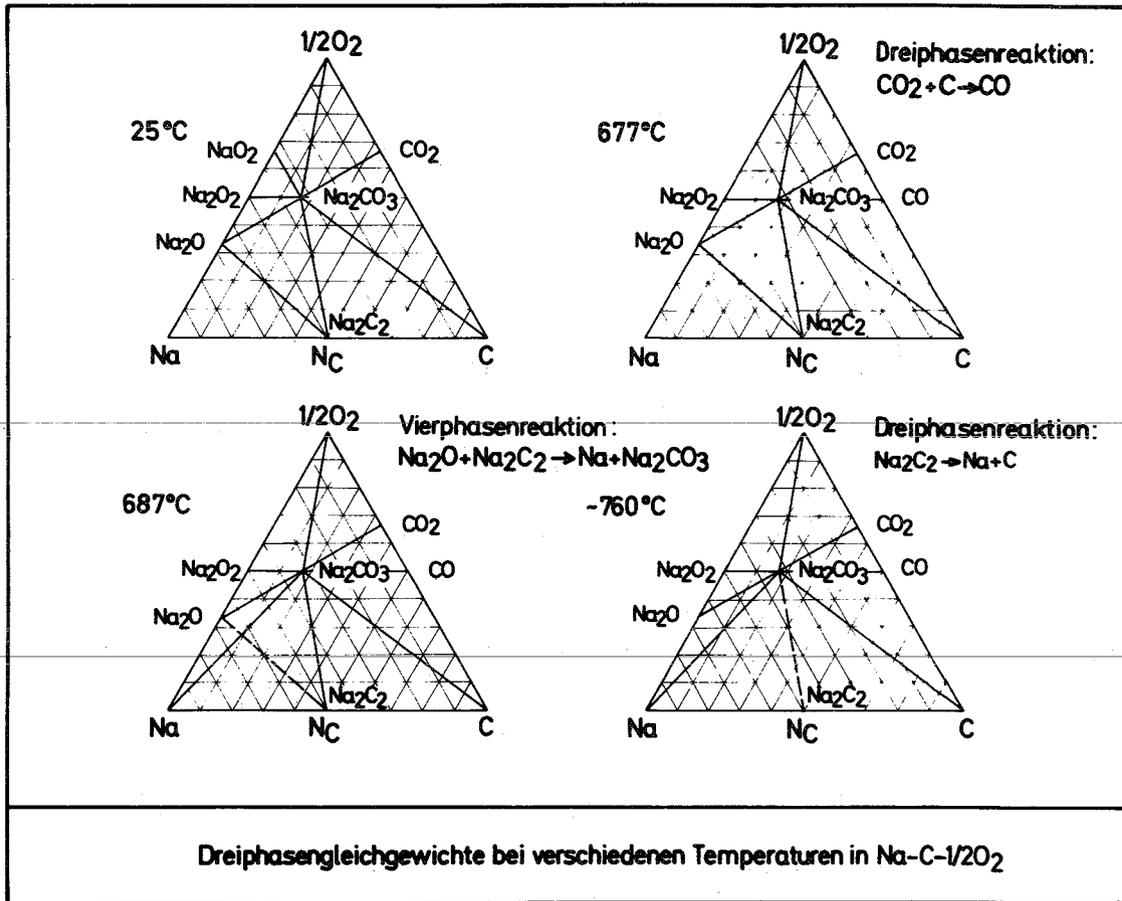


Bild 6

Korrosion in gasförmigen Kühlmitteln

von
Siegfried Leistikow

Institut für Material- und Festkörperforschung
Kernforschungszentrum Karlsruhe

Gliederung

1. Einführung und grundsätzliche Betrachtungen
 - 1.1 Chemische Zusammensetzung der gasförmigen Kühlmittel
 - 1.2 Brennelement-Hüllwerkstoffe für Dampf- resp. Gasreaktoren
 - 1.3 Thermodynamische Betrachtung
 - 1.4 Kinetik der Oxydationsreaktionen
 - 1.5 Versuchsdurchführung und Versuchsauswertung

2. Korrosionsverhalten
 - 2.1 Korrosion außerhalb des Reaktors
 - 2.1.1 Heißdampf
 - 2.1.2 Kohlendioxid
 - 2.1.3 Helium
 - 2.2 Korrosion unter Bestrahlung
 - 2.2.1 Heißdampf
 - 2.2.2 Kohlendioxid
 - 2.2.3 Sauerstoff

3. Abschließender Kommentar

4. Literatur

1. Einführung

1.1 Chemische Zusammensetzung der gasförmigen Kühlmittel

Als gasförmige Kühlmittel für Schnelle Brutreaktoren sollen an dieser Stelle Heißdampf, Kohlendioxid und Helium angesprochen werden. Nach guter technischer Reinigung liegen die Verunreinigungsgehalte dieser Gase in der Größenordnung von ppm. Bei der Erzeugung von Heißdampf gelang es langfristig, die Benson-Qualität des Kesselspeisewassers mit Gehalten an

Chlorid	< 0,05 ppm
Silikaten	< 0,03 ppm
Sauerstoff	< 0,03 ppm

zu verbessern. Das Kohlendioxid ist nach Trocknung und Sauerstoffentzug für Untersuchungen im halbtechnischen Maßstab noch mit Gehalten an

Sauerstoff	2-5 vpm
Wasserdampf	< 20 vpm
nicht kondensierbaren Gasen	< 300 vpm

verunreinigt. Helium aus Druckflaschen als Schutzgas für reinste Inertgasatmosphäre enthält Spurenverunreinigungen von

Sauerstoff	< 10 vpm
Wasserdampf	< 10 vpm
Stickstoff	etwa 25 vpm.

Bei Einsatz dieser Gase als Reaktorkühlmittel muß jedoch mit folgenden Vorgängen, die notwendigerweise Zusammensetzungsveränderungen zur Folge haben, gerechnet werden:

- Adsorptions- und Desorptionsprozesse auf den sehr großen Oberflächen des Reaktorcores und -Kreislaufsystems,
- Oxydationsreaktionen mit dem Brennelementhüll-, Struktur- und Rohrleitungsmaterial,
- Leckagen und ergänzende Einspeisungen,
- thermische Dissoziation und Radiolyse.

Eine kontinuierliche Reinigung des Kühlmittels im Reaktorbetrieb wird im Fall des Heißdampfes mit der Gesamtmenge über die Kondensatphase durch Ionentauscher und thermische Entgasung vorgenommen. Beim Kohlendioxid und Helium kann eine Vollstromfilterung der heißen Gase nur mechanisch, im Bypass bei tiefen Temperaturen jedoch auch chemisch und adsorptiv durchgeführt werden. Besonders bei Brennelementschäden wird es weitgehend von der Wirksamkeit solcher Anlagen abhängen, ob nicht noch andere, folgenreichere Vorgänge die Zusammensetzung des Kühlmediums beeinträchtigen.

Die besprochenen Gase haben also in Wechselwirkung mit den Brennelement-Hüllwerkstoffen bei Einsatztemperatur aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung resp. ihrer Gehalte an gasförmigen Verunreinigungen einen leicht oxydativen Charakter.

1.2 Brennelement-Hüllwerkstoffe für Dampf- resp. Gasreaktoren

Zum Einsatz als Brennelement-Hüllwerkstoffe für dampf- resp. gasgekühlte Brutreaktoren liegen dieser Betrachtung die bereits in den vorangehenden Referaten behandelten austenitischen Chrom-Nickel-Stähle und Nickelbasislegierungen kommerzieller Herstellung zugrunde. Auf die allein mit hochreinem Helium verträglichen Vanadinbasislegierungen soll zum Schluß gesondert eingegangen werden. Zu Versuchszwecken wurden Rohr- und Blechmaterialien im Anlieferungszustand oder nach definierter Oberflächenbehandlung verwendet.

1.3 Thermodynamische Betrachtung

Es bedarf in einer statischen Gasatmosphäre nur sehr geringer Sauerstoffgehalte, resp. Mengen an Wasserdampf oder Kohlendioxid im thermischen Gleichgewicht mit ihren Dissoziationsprodukten, um bei Temperaturen von 600-900°C die Sauerstoff-Zersetzungsdrücke von 10^{-35} - 10^{-15} atm der chrom- und eisenreichen Oxide der Chrom-Nickel-Stähle und Nickelbasislegierungen zu überschreiten und damit ihre thermodynamische Beständigkeit sicherzustellen. Unter

den dynamischen Betriebsbedingungen der Reaktorkreisläufe ist beim Helium durch oxydative Wechselwirkung mit dem Hüllmaterial theoretisch mit der Bildung einer Gaszusammensetzung von langsam sich vermindernenden Oxydationspotentials zu rechnen. Bei den anderen Kühlmitteln hingegen wird die Metalloxydation ständig durch die Zufuhr eines in seiner Zusammensetzung nur geringfügig veränderlichen Oxydationsmittels hoher Verdichtung und Strömungsgeschwindigkeit und durch die Abfuhr der gasförmigen Reaktionsprodukte begünstigt. In diesen Fällen wird es weitgehend von der Oxidschichtbildung auf den korrodierenden Materialien abhängen, ob ein Schutz der Metalloberfläche eintritt.

1.4 Kinetik der Oxydationsreaktionen

Systematische Versuche unter isothermen Bedingungen zeigen, daß sich der Ablauf der Gaskorrosionsreaktion von Chrom-Nickel-Stählen und Nickelbasislegierungen im Temperaturbereich 500-700°C in zwei Phasen trennen läßt: in eine Anlauf- oder Übergangsperiode, die weitgehend durch Phasengrenzreaktionen bestimmt ist, und in eine Langzeitperiode langsamen, diffusionsbestimmten Oxidschichtwachstums. Dabei vollzieht sich die Korrosion der Legierungsoberfläche

- unter Bildung einer haftfesten Oxidschicht etwa gleichmäßiger Dicke, die ganz oder zum Teil durch mechanische und thermische Spannungen abgelöst und vom Kühlmittel hinwegtransportiert werden kann,
- unter bevorzugt interkristalliner Oxydation oder kornspezifischer Durchdringung des metallischen Gefüges wie sie gelegentlich bei der Kohlendioxid-Korrosion auftritt,
- unter Bildung von Diffusionsrandschichten, die durch Oxydationsvorgänge partiell selektiven Charakters eine veränderte Legierungszusammensetzung aufweisen.

Der kurzzeitige Verlauf der Korrosionsreaktion läßt sich im allgemeinen durch ein parabolisches, der langzeitige Verlauf besser durch ein lineares Zeitgesetz annähern.

Wie zuerst bei der General Electric (1) bei Heißdampf-Kreislaufversuchen gezeigt wurde, führt die Korrosion unter Wärmeübergang zum Abplatzen beträchtlicher Anteile der Oxidschicht und dadurch zu einem linearen Zeitgesetz mit einem Tangens (gegenüber den isothermen Bedingungen) zunehmender Steilheit. Ein Erklärungsversuch (2) macht für diesen Effekt sich überlagernde thermische und mechanische Spannungen verantwortlich:

- durch Bildung von Oxidschichten in vom Metall unterschiedlichen Gitterabmessungen,
- durch den Strömungsdruck des Dampfes,
- durch Temperaturgradienten in der laminaren Grenzschicht.

Unter Bestrahlung wird - da der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt der Oxydationsreaktion der Chrom-Nickel-Stähle die Ionen-diffusion durch die chromreiche, schützende Oxidschicht ist - dann eine Veränderung der Korrosionsgeschwindigkeit erwartet werden können, wenn die Fehlordnung oder die mechanischen Eigenschaften der Oxide durch Kernumwandlungen und/oder strahleninduzierte Gitterschäden gestört werden.

1.5 Versuchsdurchführung und Versuchsauswertung

Korrosionsversuche wurden in statischen und dynamischen Versuchsanlagen außerhalb und innerhalb von Reaktoren durchgeführt. Die Ergebnisse wurden durch gravimetrische, chemische und optische Methoden ermittelt. Dabei waren die drei wichtigsten Bestimmungsgrößen (Abb. 1)

- Gewichtsänderung der Probe,
- Metallverlust der Probe nach dem Entzundern,
- Oxid- resp. Metallverlust der Probe an das Kühlsystem.

Andere Werte wie die der

- Zusammensetzung des haftfesten und nicht-haftfesten Oxides,
- Tiefe und chemische Zusammensetzung der Diffusionsrandschicht,

- Veränderung der Oberflächenrauigkeit

sind leider nur in Ausnahmefällen Gegenstand systematischer Untersuchungen gewesen.

2. Korrosionsverhalten

2.1 Korrosion außerhalb des Reaktors

Bei einer vergleichenden Betrachtung (3) (Abb. 2) der Einwirkung von Sauerstoff, Wasserdampf und Kohlendioxid auf austenitische Stähle bei 900°C unter isothermen Bedingungen erkennt man eine höhere Aggressivität der beiden erstgenannten Medien. Die folgende Betrachtung ist jedoch an Brennelement-Oberflächentemperaturen einer gleichwertigen, optimalen Nutzung der Kühlmedien in den entsprechenden Kreisprozessen orientiert, die für Heißdampf bei maximal 700°C , für Kohlendioxid bei etwa 800°C und für Helium bei maximal 900°C liegen sollten.

2.1.1 Heißdampf

Unter isothermen Bedingungen bilden die austenitischen Chrom-Nickel-Stähle bei Reaktion mit Heißdampf dicke, mehrphasige und schützende Oxidschichten von relativ guter Haftfestigkeit. Die Nickellegierungen bilden dünne, einphasige Oxidschichten, verlieren Anteile der Oxidschicht an das Heißdampfsystem und hinterlassen eine zerklüftete Oberflächenstruktur. Die Abb. 3 zeigt eine Zusammenstellung der von der General Electric an verschiedenen Materialien in Heißdampf bei 621°C , 70 atm, 6 m/sec unter Zusatz von 20 ppm Sauerstoff und 2,5 ppm Wasserstoff erarbeiteten Ergebnisse (4).

Die Legierung Incoloy 800 steht in ihrer Zusammensetzung und ihrer Korrosionsbeständigkeit zwischen den zwei erstgenannten Typen: sie bildet eine mehrphasige, schützende Oxidschicht mittlerer Dicke und guter Haftfestigkeit, deren Zusammensetzung durch Röntgenbeugungs- und Mikrosondenuntersuchungen als aus (dampfseitig beginnend) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 und anderen Verbindungen vom Spinelltyp, als aus metallischem Nickel sowie Chrom- und Manganoxiden in der dem

Metall zugewandten Phase erkannt wurde (5). Siehe dazu Abb. 4.

Durch Kaltverformung der metallischen Oberfläche läßt sich die Korrosion der Chrom-Nickel-Stähle auf ein sonst nur an hoch nikelhaltigen Materialien festgestelltes Ausmaß herabdrücken (6). Restliche Kaltverformung der Hüllrohre, gezielte Kaltverformung zur Verbesserung des Zeitstand- und Bestrahlungsverhaltens haben also grundsätzlich einen günstigen Einfluß auf die Korrosionsbeständigkeit der Stähle. Die Ursache dafür ist in einem selektiven Oxydationsvorgang unter Bildung dünner, schützender, stark chrom- und manganhaltiger Oxidschichten und entsprechender Anreicherung der Metalle in der Diffusionsrandschicht zu suchen.

Die Parameter Sauerstoffgehalt, Druck und Strömungsgeschwindigkeit des Dampfes sind hinsichtlich ihres Einflusses auf die isotherme Heißdampf-Korrosion noch nicht systematisch untersucht worden. Die bisherigen Ergebnisse lassen Effekte immer dann erwarten, wenn durch neue Oxidphasen oder Schichtdefekte andere Mechanismen ins Spiel kommen, und die Ionendiffusion durch ein fehlgeordnetes Oxidgitter nicht mehr den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt darstellt.

Die verstärkte Korrosion unter Wärmeübergang wird für verschiedene Heißdampf-Materialien durch Resultate nach 1000 Versuchsstunden, für Incoloy 800 und Inconel 625 bis zu 4000 Stunden in Abb. 5 und 6 dokumentiert. Die Oxidverluste an das Heißdampfsystem beliefen sich auf etwa 30-60% (7). Für Oberflächentemperaturen von 704°C und dreijährige Betriebszeiten lassen sich folgende Wandstärkeverluste extrapolieren:

Incoloy 800	=	40 μ
Inconel 625	=	19 μ .

Als offene Probleme harren die folgenden ihrer qualitativen Klärung und quantitativen Beschreibung:

- bei der isothermen Korrosion sind es die saubere Trennung

der Effekte von mechanischer, physikalischer und chemischer Oberflächenbehandlung sowie der Einfluß verschiedener Legierungszusätze auf Fehlordnung und Haftfestigkeit der Zunderschicht,

- bei Heißdampfkorrosion unter Wärmeübergang sind es Einfluß des Temperaturgradienten bei Oberflächenbelastung bis zu 200 W/cm^2 am glatten Hüllrohr (Abb. 7), Beständigkeit von Wendelrippen und turbulenzfördernden Oberflächengeometrien und Herabsetzung der Korrosion durch Kaltverformung.

Zur Klärung dieser Probleme sind im Kernforschungszentrum Karlsruhe 6 isotherme, atmosphärische Labor-Dampfkreisläufe in Betrieb, mit dem Bau eines Hochdruck-Korrosionskreislaufes wurde begonnen. Der in Abb. 8 dargestellte Kreislauf ist mit 6 parallelen, voll instrumentierten Teststrecken zur Untersuchung elektrisch indirekt beheizter Hüllrohre unter Wärmeübergang und mit zwei isothermen Teststrecken ausgerüstet und für folgende maximale Betriebsdaten ausgelegt:

Dampf

Durchsatz	4500 kg/h
Druck	300 at
Temperatur	510 resp. 620°C
Strömungsgeschwindigkeit	50-70 m/sec

Material

Temperatur der Hüllrohroberfläche	700°C
Oberflächenbelastung	200 W/cm^2
Temperatur der isothermen Proben	620°C .

Zur Frage der Spannungskorrosion in reinem Heißdampf - so wie sie von Coriou u.a. (8) beobachtet wurde - sind Versuche in einem Rohr-Innendruck-Prüfstand in Vorbereitung. In 4 parallelen Teststrecken werden einseitig verschlossene Rohrproben bei 650°C durch einen Autoklaven mit Dampf gefüllt und dem kombinierten Angriff des Me-

diums und der Zugspannung gemäß der 1%-Zeitdehngrenze der Zeitstandfestigkeit langfristig unterworfen.

2.1.2 Kohlendioxid

Über die Korrosion austenitischer Stähle und Nickelbasislegierungen in Kohlendioxid liegen englische, französische und deutsche Publikationen vor, von denen nur wenige Langzeit-Untersuchungen unter dynamischen Bedingungen und keine solche unter Wärmeübergang beinhalten.

Darras und Lories (9) publizierten die in Abb. 9 dargestellten Gewichtsveränderungen kommerzieller Chrom-Nickel-Stähle bei 700°C in Kohlendioxid. Der Korrosionsablauf kann durch eine parabolische Funktion angenähert werden; die Korrosionsprodukte sind Oxidschichten von mehrphasigem Aufbau und ähnlicher Zusammensetzung wie sie unter Heißdampf-Korrosion beschrieben wurden. Die Korrosionsbeständigkeit läßt sich durch Voroxydation und durch Kaltverformung der Oberfläche erhöhen (10).

Untersuchungen von Daniel u.a. (11) an 16 verschiedenen Chrom-Nickel-Stählen mit 20-25% Cr und 20-30% Ni bestätigen die Favoritenrolle des Nb-stabilisierten "AGR-Stahles" mit 20% Cr und 25% Ni. Die nach 10 000 Stunden bei 900°C unter isothermen Bedingungen in Kohlendioxid bei 1 atm gemessenen Metallverluste liegen bei 15-35 μ . Die Abb. 10 zeigt nach Antill u.a. (12) die Temperaturabhängigkeit der Oxydation des AGR-Stahles über einen breiten Temperatur- und Druckbereich sowie für verschiedene Verunreinigungsgehalte an CO, H₂O und Luft.

Doch die Verrechnung der Gewichtszunahme kann im Fall der Kohlendioxid-Korrosion nicht immer zugunsten einer gleichmäßigen Oxidschichtbildung erfolgen. Parallel zu einem gleichmäßigen Angriff wird durch lokale Oxydation das metallische Gefüge geschädigt. Dem trägt ein Zuschlag von etwa 15-25 μ Rechnung. Berücksichtigt man neben dieser Durchdringung des Gefüges noch Oxidschichtverluste (z.B. bei 800°C von 40%) durch thermisch-mechanische Span-

nungszyklen des Brennelementes, dann dürfte die Grenze der Langzeitanwendbarkeit des AGR-Stahles als Dünnwand-Hüllrohr nicht weit oberhalb 750°C anzusetzen sein.

Die in Heißdampf (mit Ausnahme des Inconel 600) korrosionsbeständigeren Nickelbasislegierungen scheinen nach dem derzeitigen Stand des Wissens einen zuverlässigen Hochtemperatureinsatz in Kohlendioxid zu versagen, da die Bildung einer äußeren Oxidschicht von einem lokalem Angriff des metallischen Gefüges begleitet wird. Als beständigste Nickelbasislegierung erscheint nach den Untersuchungen von Antill u.a. (13) Hastelloy X, das während 5000 Stunden in Kohlendioxid von 1 atm und 900°C einen Wandstärkeverlust von 3-6 μ durch allgemeine Korrosion, einen solchen von 10-15 μ aufgrund von Gefügedurchdringung erleidet.

Einer Anwendung der höher legierten Stähle und Nickelbasislegierungen bei Temperaturen oberhalb 750°C im Kohlendioxid scheint also im wesentlichen der ungenügende Schutz des der Oxidschicht benachbarten metallischen Gefüges vor interkristalliner Durchdringung im Wege zu stehen. Er konnte zwar durch stabilisierende Nb-Zusätze verbessert werden, doch stellen diese Durchdringungen auch weiterhin nicht nur Vorläufer der allgemeinen Oxydation dar, sondern sind eine Gefahr für eine zyklischen Spannungen unterworfenen, dünne Hüllrohrwandung.

2.1.3 Helium

Das Edelgas Helium ist nur aufgrund seiner Verunreinigungsgehalte als schwach oxidierendes Kühlmedium anzusehen.

Unter Annahme der Anwendung eines Helium hoher Reinheit und eines weitgehenden Konsums der oxidativen Gasanteile durch Wechselwirkung mit dem Brennelement-Hüllmaterial bleibt nur die langsam erfolgende Desorption von Feuchtigkeit und anderen Verunreinigungen des Reaktorsystems und die Einspeisung neuen Heliums zum Ausgleich der Leckageverluste eine Quelle neuer Verunreinigungen.

Eine pessimistische Vorhersage sollte die Feststellung erlauben, daß bei Verwendung austenitischer Chrom-Nickel-Stähle und Nickelbasislegierungen in Helium das im Fall der beiden anderen Kühlmittel dargelegte Ausmaß der Korrosion nicht überschritten wird. Problematischer ist die Reinigung des Kühlmediums nach Brennelementschäden zu beurteilen.

Durch Verwendung von Vanadinbasislegierungen hofft man, die notwendigen Oberflächentemperaturen (bei ausreichender Festigkeit) von etwa 900°C zu erreichen, die eine Abgabe von Helium mit einer maximalen Austrittstemperatur von 750°C ermöglichen.

Für die Korrosion der Vanadinlegierungen maximaler Festigkeit gelten dieselben Vorbehalte wie bei der Korrosion in flüssigem Natrium. Denn Vanadium reagiert bereits bei normalem Druck und weit niedrigeren Temperaturen als den hier erforderlichen begierig mit Sauerstoff und etwas verhaltener mit Stickstoff (14). Mit Sauerstoff-Gleichgewichtszersetzungsdrücken von 10^{-36} - 10^{-24} atm bei 800°C haben die Oxide VO , V_2O_3 , VO_2 und V_2O_5 eine beachtliche Stabilität.

Bei Verwendung von Vanadinbasislegierungen in einer Atmosphäre stark verminderten Oxydationspotentials kommt es aufgrund der hohen Sauerstoff- und Stickstofflöslichkeit der metallischen Matrix und einer hohen Bildungsenergie bei der Oxydation der aus Festigkeitsgründen zulegierten Komponenten - mit und ohne äußere Oxidschichtbildung - zur Entstehung innerer Oxydationszonen, die von einer Versprödung des metallischen Gefüges begleitet ist. Diese Erscheinungen sind unter dem Stichwort "Innere Oxydation" im vorherigen Referat über die Natrium-Korrosion behandelt worden.

Experimentelle Ergebnisse in bekannt verunreinigtem Helium liegen noch nicht vor, doch sind Versuche an 5 verschiedenen Vanadinlegierungen bei 800°C unter einer streng kontrollierten Atmosphäre stark reduzierten Oxydationspotentials bei uns im Gange. Setzt man also voraus, daß ein Reaktorsystem langfristig überhaupt unter extremer Gasreinheit betrieben werden kann, so bleibt als Aufgabe einer Legierungsentwicklung, das Risiko einer Exkursion der Ver-

unreinigungen im Helium zu vermindern. Dazu wären möglicherweise Legierungen geeignet, die schützende, haftfeste Chromoxidschichten aufbauen.

2.2. Korrosion unter Bestrahlung

2.2.1 Heißdampf

Nachbestrahlungsuntersuchungen wurden an 9 Brennstäben mit den Hüllmaterialien 304 ss, 310 ss, Incoloy 800 und Inconel 600 der Beladung Mark II, III und V des EVES-Reaktors nach etwa dreijährigem Betrieb der nuklearen Dampfüberhitzung durchgeführt. Sie ergaben, daß die Heißdampf-Korrosion - trotz sehr zahlreicher Änderungen des Leistungsbetriebes - in den bereits aus out-of-pile Versuchen bekannten Ausmaßen blieb oder sie nicht wesentlich überschritt (15).

2.2.2 Kohlendioxid

Bei Reaktion des Kohlendioxids mit dem 20Cr-25Ni Nb-stabilisierten Stahl bei 650-840°C und einer Dosis thermischer Neutronen von $1-3 \cdot 10^{21}$ n/cm² wird weder das Ausmaß der Korrosion noch der Prozentsatz des nicht-haftfesten Oxides um mehr als den Faktor 2 verändert (16). Dieser Wert stellt zugleich die Grenze der Reproduzierbarkeit dar.

Die Untersuchungen der Korrosion unter Bestrahlung ergaben insbesondere für Kohlendioxid und Wasserdampf, daß das Ausmaß des Korrosionsangriffs bei Vergleich des Verhaltens unter Temperaturwechsel zu dem unter konstanten Temperaturbedingungen keine Steigerung erfuhr.

2.2.3 Sauerstoff

Tritt Sauerstoff bei 650°C unter Bestrahlung in Reaktion mit dem 20Cr-25Ni Nb-stabilisierten Stahl, so konnte nach einer Neutrodosis von $6,1 \cdot 10^{17}$ n/cm² keine verstärkte Korrosion gegenüber

dem Verhalten unbestrahlter Proben beobachtet werden (17). Die gemessenen Abweichungen lagen innerhalb der Fehlergrenze.

Es kann also festgestellt werden, daß deutliche Hinweise eines Einflusses der Neutronenbestrahlung auf das Korrosionsverhalten bislang fehlen. Dennoch sollten die wenigen bekannten Resultate durch gezielte in-pile Untersuchungen und Auswertung bestrahlter Brennelemente gestützt werden.

3. Abschließender Kommentar

Eine zusammenfassende Betrachtung der Korrosionsprobleme ergibt, daß Heißdampf zwar das relativ aggressivste der hier betrachteten Kühlmittel ist, jedoch bei der vergleichsweise niedrigsten Brennelement-Oberflächentemperatur von maximal 700°C unter optimaler Nutzung im Direktkreislauf eines Brutreaktors zur Anwendung gelangen kann. Unter diesen Bedingungen sind höher legierte Chrom-Nickel-Stähle - wie Incoloy 800 - als Brennelement-Hüllmaterial noch anwendbar.

Die Kohlendioxid-Kühlung eines Brutreaktors muß bei vergleichbarem Nutzeffekt im Direktkreislauf bei höheren Gasaustrittstemperaturen betrieben werden. Aus Gründen der Korrosionsbeständigkeit und Festigkeit können die entsprechenden Oberflächentemperaturen von maximal 800°C nur bei Verwendung von Nickelbasislegierungen - wie z.B. Hastelloy X oder Inconel 625 - als Brennelement-Hüllmaterial eingestellt werden. Doch sprechen gegen ihren Einsatz Nachteile der Neutronenökonomie und der Strahlenversprödung.

Für die Helium-Kühlung eines Brutreaktors mit vergleichbarem Nutzeffekt im Direktkreislauf sind - unter der Voraussetzung einer Gasturbine für Helium von 750°C - Oberflächentemperaturen von max. 900°C notwendig. Die erforderliche Korrosionsbeständigkeit und Festigkeit haben in diesem Temperaturbereich Nickel- und Vanadin-Basislegierungen. Dem Einsatz der ersteren stehen jedoch die oben genannten Probleme, der Verwendung der Vanadin-Basislegierungen die extreme Korrosionsanfälligkeit der bislang bekannten hochtemperaturfesten Legierungstypen im Wege.

4. Literatur

- (1) G.G. Gaul und W.L. Pearl
Nucl. Sc. Eng. 17, 30-41 (1963)
- (2) G.G. Gaul u. S. Leistikow
GEAP-5061, 16/7-16/10 (1965)
- (3) J. Benard
L'Oxydation des Metaux, Tome III
Gauthier-Villars, Paris 1964
- (4) G.P. Wozadlo u. W.L. Pearl
Corrosion 21, 355-369 (1965)
- (5) D.L. Douglass u. S. Leistikow
GEAP - 5175, 16/8 (1966)
- (6) Ph. Berge
EUR 3776 f (1968)
- (7) W.L. Pearl, E.G. Brush, G.G. Gaul u. G.P. Wozadlo
Nucl. Appl. 1, 235-245 (1965)
W.L. Pearl, E.G. Brush, G.G. Gaul u. S. Leistikow
Nucl. Appl. 3, 418-432 (1967)
- (8) H. Coriou, L. Grall, C. Mahieu, M. Pelras u. H. Willermoz
Corr. Anticorrosion 14, 69-77 (1966)
- (9) H. Loriers, D. Leclercq u. R. Darras
Mem. Sc. Rev. Met. LX, 177-188 (1963)
R. Darras u. H. Loriers
Bull. Inf. Sc. Techn. CEA
104, 1-7 (1966)
- (10) J. Board u. R. Winterborne
Brit. Corr. J. 2, 233 (1967)
A. Draycott u. R. Smith
Met. Ind. 98, 187 (1961)

- (11) H.T. Daniel, J.E. Antill u. K.A. Peakall
J. Iron Steel Inst. 201, 154-160 (1963)
- (12) J.E. Antill, C.S. Campbell, D. Goodisan,
W.B. Jepson, C.G. Stevens
3. Genfer Konferenz 1964, A/Conf. 28/P/157
- (13) J.E. Antill, K.A. Peakall u. J.B. Warburton
Brit. Corr. J. 1, 277-282 (1966)
- (14) E.A. Gulbransen u. K.F. Andrew
J. Electrochem. Soc. 97, 396-404 (1950)
-
- (15) G.J. Rittenmyer
GEAP-5510 (1967)
S.A. Rabin
GEAP-5481 (1967)
-
- (16) M.J. Bennet, P.C. Blythe, G.H. Chaffey, K. Hand,
J.W. McMillan, S.J. Webster u. J.E. Antill
J. Nucl. Mat. 25, 260-270 (1968)
-
- (17) M.J. Bennet, G.H. Chaffey, P.C. Blythe u. J.E. Antill
J. Nucl. Mat. 21, 1-13 (1967)

Abb.1 Die Korrosion von BE-Hüllmaterial

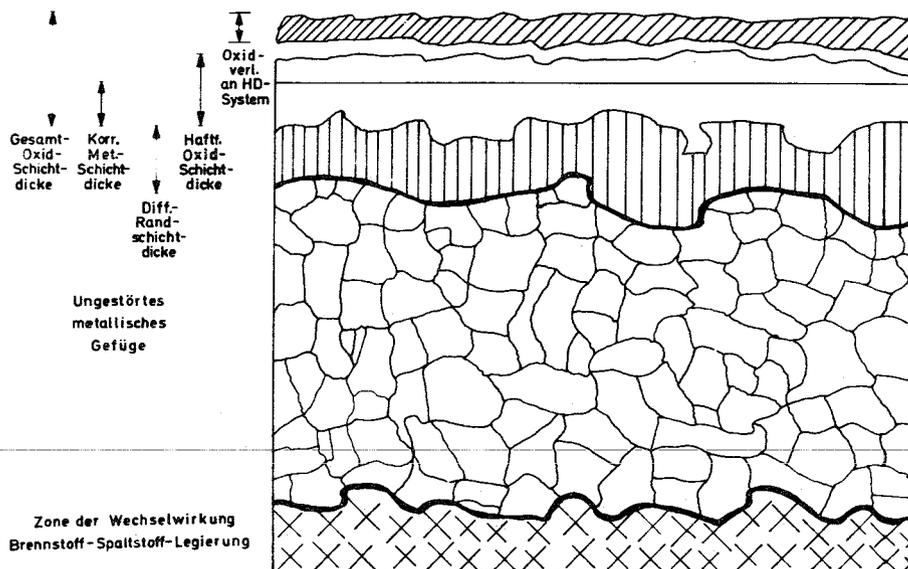


Tableau III

Abb.2 Corrosion des aciers alliés dans diverses atmosphères à 900°C.

d'après W.H. Hatfield (73).
N.B. Pilling et R. Worthington (75).

Métal			Augmentation de poids mg/cm ² /24 h à 900°C				
Ni	Cr	Additions	O ₂	H ₂ O	CO ₂	Gaz 1	Gaz 2
0,29	13,12	1,32 Si	2,80	14,90	16,00	20,50	18,30
0,26	18,53		1,90	2,00	2,90	1,38	1,25
8,06	17,74		2,70	6,10	3,30	0,33	2,70
7,00	17,74	4,23 W; 1,46 Si	0,20	0,37	0,32	0,18	0,43
8,14	15,54	4,00 Si	1,26	0,93	0,55	0,06	0,69
10,16	14,84		4,10	19,90	12,40	3,80	6,00
35,15	10,90	1,36 Mn	11,70	6,20	7,30	1,00	2,50
60,40	11,69		0,76	1,40	0,55	0,77	1,40

Gaz 1 - O₂ = 1,43%, CO₂ = 4,75%, H₂O = 21,10%, SO₂ = 0,003%, CO = 5,10
N₂ = 67,7%.

Gaz 2 - O₂ = 5,0%, CO₂ = 12%, H₂O = 10%, SO₂ = 0,05%, N₂ = 72,95%.

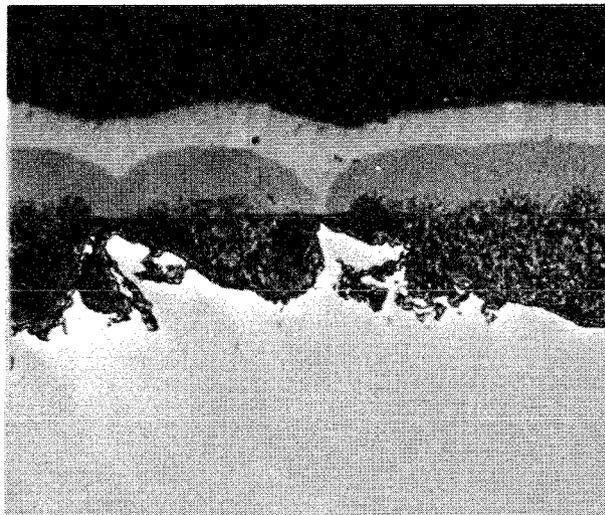
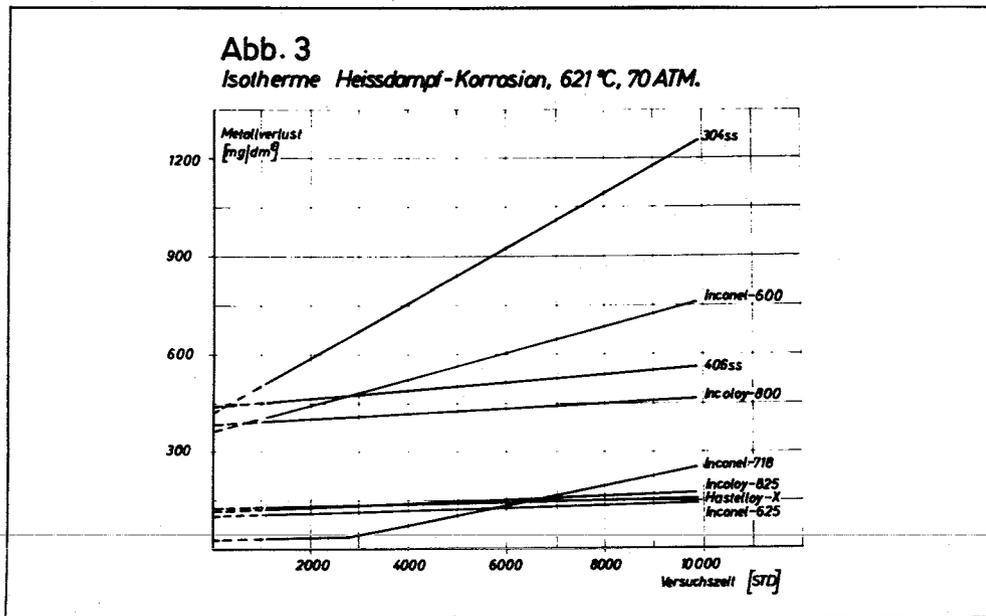


Abb. 4
 INCOLOY - 800 Blechprobe
 9 900 Std. Heißdampf, 621 °C, ungeätzt
 2 000 x

Abb.5 Heißdampf-Korrosion unter Wärmeübergang

nach etwa 1000 Stunden im Temperaturbereich
593° - 704°C nach Pearl und Mitautoren.

Material	Versuchszeit (Std.)	Metalverlust [mg/dm ²]	[μ]
Inconel 600	1000	97	1,23
Inconel 625	1000	100	1,27
310 ss	997	126	1,60
Hastelloy X	990	151	1,92
Incoloy 800	965	165	2,10
Incoloy 800 (low Al, Ti)	943	230	2,92
304 ss	950	452	5,74
347 ss	1000	488	6,21
316 ss	895	1005	12,78

Abb.6

Heißdampf-Korrosion von
INCOLOY-800 und INCONEL-625 Rohren
unter Wärmeübergang nach Pearl und Mitautoren

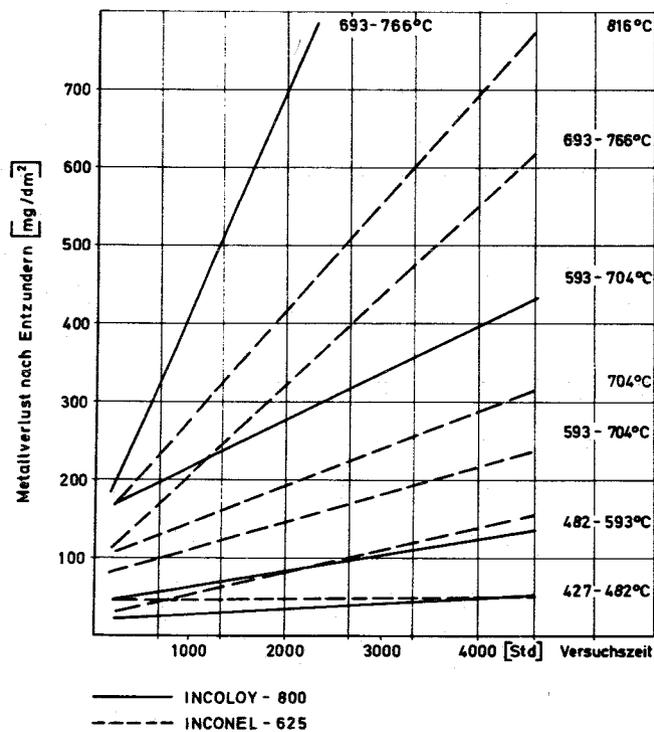
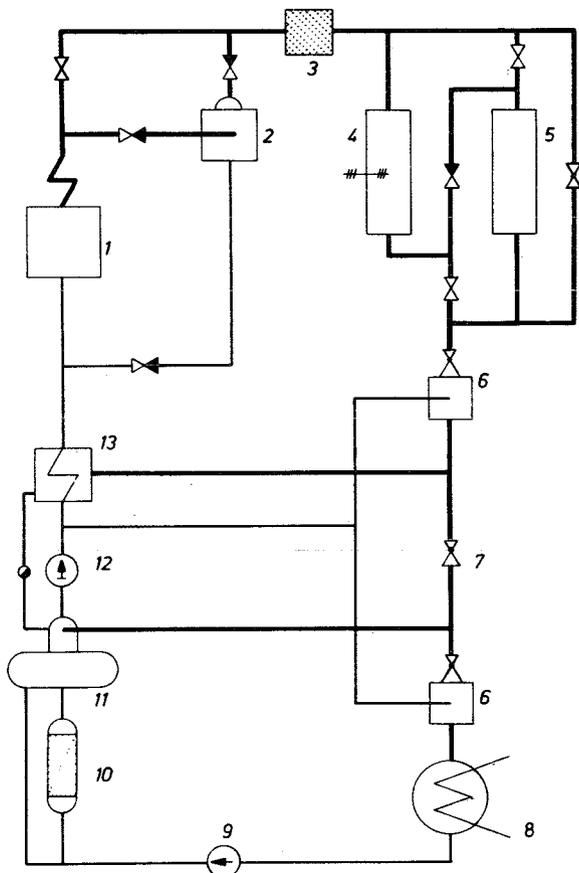
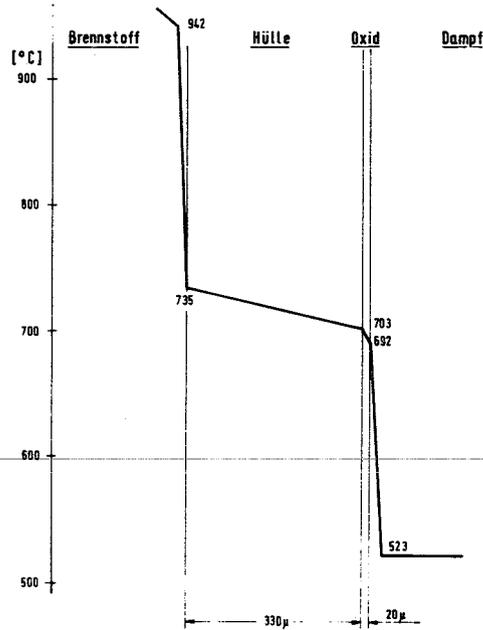


Abb. 7

**Temperaturverteilung an der Heisstelle einschl. Heisskanalfaktor
im heissen Kanal eines Incoloy 800 Hüllrohres**

Abmessungen: aussen $\beta = 7\text{ mm}$, innen $\beta = 6,34\text{ mm}$, Wandstärke = $0,33\text{ mm}$; $p/d = 1,143$
 Thermische Belastung: 191 W/cm^2 (nom.)
 Reaktor-Austrittstemperatur: $500\text{ }^\circ\text{C}$
 Reaktor-Eintrittsdruck: 150 at



- 1 Dampfkessel
- 2 Löffler-Verdampfer
- 3 Dampffilter
- 4 Wärmeübergangs-Korrosions-Teststrecken
- 5 Isotherme Teststrecken
- 6 Dampfumformer
- 7 Drosselventil
- 8 Kondensator
- 9 Kondensatpumpe
- 10 Kondensat-Reinigung
- 11 Speisewasserbehälter und Speisewasserentgasung
- 12 Speisewasserpumpe
- 13 Vorwärmer

Abb. 8

Wärmeschaltplan des Korrosionskreislaufes (HKW)

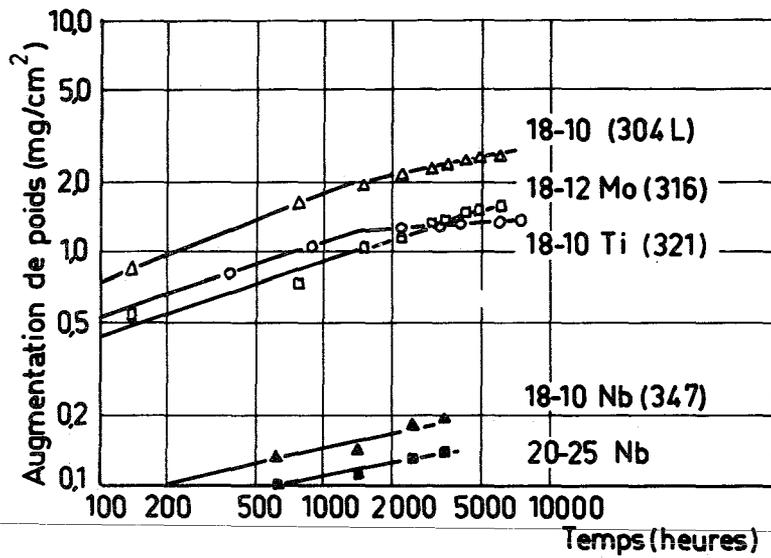
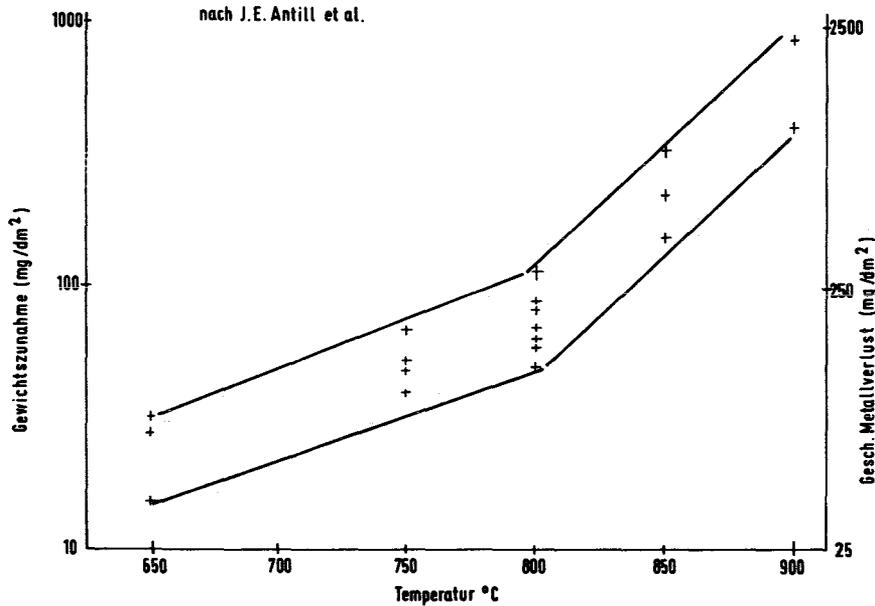
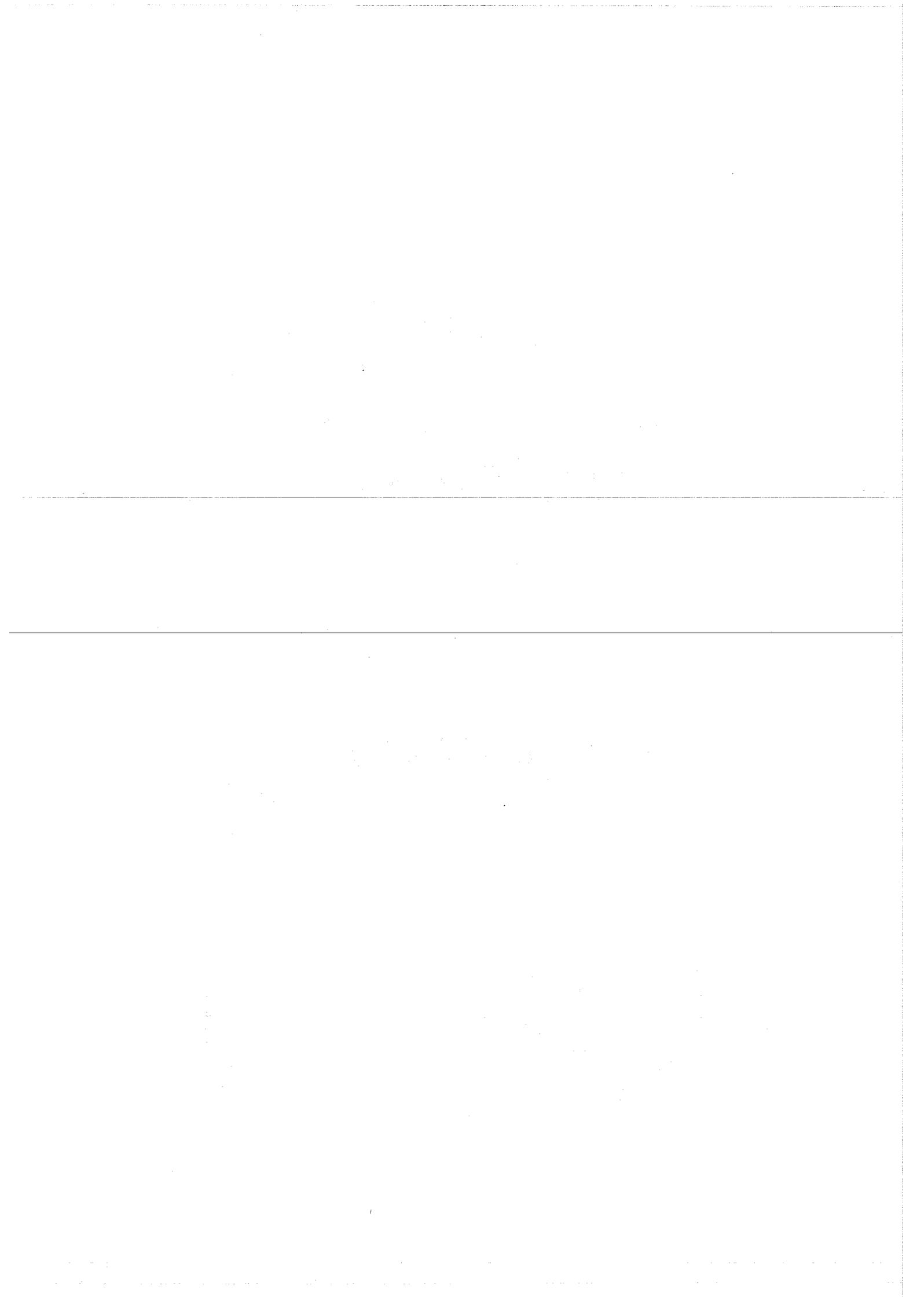


Abb. 9 Fig. 4. — Cinétiques d'oxydation de diverses nuances d'aciers inoxydables, sous forme de tubes minces (épaisseur : 0,4 mm), dans le gaz carbonique sec (teneur en vapeur d'eau : ~ 10 ppm), sous pression de 60 bars à 700° C.

Abb.10 Korrosion des 20Cr25Ni/Nb VM Stahl (AGR) nach 3200 Std. in $\text{CO}_2 + 5-10\% \text{ CO}$ bei 1-20 atm nach J.E. Antill et al.





Zum Verträglichkeitsverhalten von

Hüllwerkstoffen mit Kern-

brennstoffen

von

O. Götzmann

Institut für Material- und Festkörperforschung
Kernforschungszentrum Karlsruhe

Der Begriff Verträglichkeit, so wie ihn die Werkstoffleute verstehen, beschreibt im allgemeinen die chemische Stabilität von Materialien, die sich in nahem Kontakt befinden. Spricht man nun von der Verträglichkeit von Brennelement-Hüllwerkstoffen, meint man praktisch immer die Wechselwirkungen an der Innenseite der Hülle, also die chemische Beständigkeit mit dem Kernbrennstoff; im Gegensatz zu den Wechselwirkungen mit dem Kühlmittel, die sich an der Außenseite der Hülle abspielen und allgemein unter den Begriff der Korrosion fallen. Die Wechselwirkungen an der Innenseite der Hülle sind insofern etwas kritischer, da die höchsten Temperaturen der Hülle immer an den Kontaktstellen mit dem Brennstoff auftreten. Andererseits werden nicht, wie es an der Außenhüllen z.T. der Fall ist, die Reaktionsprodukte beseitigt und dauernd reaktionsbereite Stoffe an die Phasengrenze herangeführt, außer durch Diffusion, die jedoch sehr langsam abläuft.

Für die Konstruktion bzw. Entwicklung eines Reaktor-Brennelementes hat die Verträglichkeit ihre besondere Bedeutung, da sie einen der Faktoren darstellt, die die Auswahl der für ein Brennelement notwendigen Materialien und seine Lebensdauer bestimmen. Die Notwendigkeit der Systemverträglichkeit wird anschaulich, wenn man bedenkt, welche Reaktionseffekte zwischen dem Hüllmaterial und dem Brennstoff auftreten können. Durch die Wechselwirkungen, die sich zwischen

den einzelnen Phasen abspielen, können neue Phasen in der ursprünglichen Phasengrenzfläche, im Kernbrennstoff und im Hüllmaterial entstehen, oder es findet eine Mischkristallbildung statt (Bild 1). Reaktionsprodukte in der Phasengrenzfläche verändern den Wärmeübergang zur Hülle, was, ebenso wie in den Kern eingedrungene Hüllmaterialkomponenten, das Betriebsverhalten des Kernbrennstoffes beeinflusst. Die Reaktionsprodukte im Hüllmaterial, die sowohl an Korngrenzen, wie auch in den Körnern auftreten, verändern die Belastbarkeit und das Dehnungsverhalten der Hülle, was dann meistens zum vorzeitigen Ausfall des Brennelementes führt. Eine Spaltstoffdiffusion durch die Hülle schließlich verursacht eine unerwünschte Kontamination des Kühlmittels.

Die theoretische Behandlung von Verträglichkeitsproblemen schließt immer eine Betrachtung von thermodynamischen Daten ein. Kriterium für das Stattfinden einer Reaktion ist der Unterschied in der freien Energie des Endzustandes gegenüber dem Ausgangszustand. Liegt das Energieniveau des Ausgangszustandes tiefer als das der möglichen Endzustände, dann ist das System stabil bzw. verträglich. Auf eine kurze Formel gebracht sieht das so aus:

$$\Delta G_{\text{Endprodukte}} - \Delta G_{\text{Ausgangsprodukte}} > 0$$

d.h. die Differenz der freien Bildungsenthalpien der möglichen Endprodukte und der Ausgangsprodukte muß einen positiven Wert ergeben, wenn keine Reaktion im System stattfinden soll.

Betrachten wir die Verhältnisse beim Urandioxid. (Ich berücksichtige hier nur das Verträglichkeitsverhalten von keramischen Brennstoffen, da nach dem heutigen Stand der Dinge nur diese Bedeutung für Hochtemperaturreaktoren haben).

In diesem Diagramm (Bild 2) sind die Werte der freien Bildungsenthalpien für verschiedene Metalloxide in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Vergleicht man den Wert von UO_2 mit dem der anderen Metalloxide, so erhält man gleich den Eindruck, daß Urandioxid mit den meisten als Hüllmaterial in frage kommenden Metallen gut verträglich ist. Das ist vor allem Eisen, Chrom und Nickel, ebenso Kobalt und die Hochtemperaturmetalle Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram. Schon kritischer wird es mit Titan und Zirkon und erst recht mit Aluminium, das mit Uran noch eine intermetallische Phase bildet, deren freie Bildungsenthalpie die Energiebilanz auch zu ungunsten der UO_2 -Beständigkeit verändert. Magnesium, Beryllium und Thorium können nicht als ausgesprochene Hüllmaterialien für UO_2 angesehen werden. UNi_5 habe ich hier noch mit aufgeführt, um zu zeigen, daß eine Reaktion zu UNi_5 beim UO_2 sehr unwahrscheinlich ist.

Im Bild 3 sind die Werte der freien Bildungsenthalpien für verschiedene Metallnitride aufgetragen. Die Stabilität von Uranmononitrid erscheint nicht mehr so gut, wie die des UO_2 , außer mit Zirkon, Titan und Aluminium reagiert UN auch bei höheren Temperaturen mit Nickel zu UNi_5 . Ebenfalls kritisch wird das Verhalten mit Tantal, Niob und Vanadin sein, da alle drei Metalle noch größere

Stickstofflöslichkeit und auch Uranlöslichkeit zeigen.

Bei den Karbiden (vergl. Bild 4) liegt das Feld der freien Bildungsenthalpien schon etwas dichter. Wie Sie sehen, wird die Verträglichkeit mit Niob, Tantal, Titan, Nickel, Zirkon und auch noch mit Aluminium wegen der UAl_4 -Bildungsenthalpie, die hier nicht eingezeichnet ist, schlecht sein. Da das Uranmonokarbid einen sehr engen Phasenbereich hat, ist das Abweichen von der Stöchiometrie von großem Einfluß auf das Verträglichkeitsverhalten. Im überstöchiometrischen Fall liegt neben dem UC noch das U_2C_3 oder das UC_2 als zweite Phase vor. Das Kohlenstoffpotential im Kernbrennstoff entspricht dann dem Verlauf von U_2C_3 bzw. UC_2 , d.h. auch Chrom, Wolfram und Molybdän können noch aufgekohlt werden.

Neben den Energieunterschieden des Endzustandes gegenüber dem Ausgangszustand, sind es vor allem die Diffusionsgeschwindigkeiten der Reaktionspartner, die die Verträglichkeit eines Systems bestimmen. Der Materietransport ergibt sich nach dem Fick'schen Gesetz mit

$$\dot{m} = D \frac{dc}{dx}$$

Die mittlere Eindringtiefe, wenn ein Diffusionsschritt geschwindigkeitsbestimmend ist, ergibt sich aus der Gleichung

$$\bar{x}^2 = 2 Dt$$

d.h. ein Diffusionseffekt nimmt mit der \sqrt{t} zu. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten gehorcht der Beziehung

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

D.h. mit zunehmender Temperatur bekommen wir höhere Diffusionsgeschwindigkeiten.

Unterhalb 700 °C ist sowohl die Uran- wie die Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffdiffusion in den Kernbrennstoffen noch sehr gering, so daß auch bei langen Glühzeiten und thermodynamischer Instabilität keine Reaktionsprodukte in gefährlichem Ausmaß entstehen. Kritischer kann es werden, wenn intermetallische Phasen aus Uran und einer metallischen Komponente des Hüllmaterials entstehen. Diese bilden häufig Eutektika mit den umliegenden Materialien mit niederen Schmelzpunkten, so daß die Reaktionsprodukte entlang Korngrenzen und inneren Oberflächen leicht in den Kernbrennstoff und in die Hülle eindringen können.

Nun zu den Ergebnissen der Verträglichkeitsuntersuchungen (Bild 5). In dieser Tabelle sind Temperaturgrenzen für die Verträglichkeit von verschiedenen Metallen mit UC, UN und UO₂ aufgetragen. Die meisten Werte beziehen sich auf Angaben der Literatur; sie sind nicht in jedem Fall eindeutig.

Bei Aluminium ist es die Reaktion zu UAl₄, die mit dem UC die Verträglichkeit beschränkt, mit UN und UO₂ zusätzlich noch die Reaktion zu AlN bzw. Al₂O₃. Über 500 °C wird fast übereinstimmend Reaktion mit allen 3 Uranverbindungen gemeldet.

Eisen ist mit UN und UO₂ praktisch bis zum Schmelzpunkt (1300 ° - 1400 °C) der Systeme verträglich. Mit UC wird bei 1000 °C von einigen Autoren geringe Reaktion gemeldet. Zwischen 1000 ° und 1100 °C tritt Schmelzen ein.

Beim Nickel ist die Bildung von UNi₅ die verträglichkeitsbegrenzende Reaktion. Über 700 °C wird sowohl für UC wie für UN Unverträglichkeit mit Ni angegeben. Mit UO₂ dagegen ist es bis zum Schmelzpunkt verträglich.

Titan reagiert mit UC und UN zu TiC bzw. TiN, was thermodynamisch auch als möglich erscheint. Mit UO_2 ist die Urandiffusion in die Hülle bzw. die U_2Ti -Bildung die begrenzende Wechselwirkung.

Zirkon verhält sich mit UC und UN ähnlich wie Titan; im allgemeinen werden jedoch geringere Geschwindigkeiten für die Zirkon-Reaktion als für die Titan-Reaktion angegeben.

Für Vanadin wird bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ geringe Reaktion mit UC angegeben. Mit UN ist Vanadin stabil bis $1100\text{ }^\circ\text{C}$, sofern nicht durch eine Sekundärreaktion der Stickstoffdruck über der Reaktionszone soweit erhöht wird, daß Vanadin/^{nitrid} sich bilden kann. Die verträglichkeitsbegrenzende Wechselwirkung im System Vanadin-UN ist die Urandiffusion in die Hülle, die ab $1200\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet wird. Mit UO_2 ist das Vanadin bis über $1500\text{ }^\circ\text{C}$ verträglich.

Beim Niob liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim Vanadin. Die Bildung von Niobkarbid ist ja aufgrund der thermodynamischen Daten wahrscheinlich. Mit UN wird wie beim Vanadin bei höheren Temperaturen Urandiffusion in die Hülle beobachtet.

Tantal reagiert mit UC zu TaC und mit UN offensichtlich zu Ta_2N . Bei allen 3 Metallen V, Nb und Ta ist die Nitridbildung aufgrund der Energiebilanz nicht sehr wahrscheinlich, da die ΔG -Werte der betreffenden Nitride kleiner sind als der entsprechende Wert für UN. Sie unterscheiden sich jedoch alle nicht stark vom Wert für UN. Ausschlaggebend für die Reaktion und die Uran-Diffusion wird jedoch die hohe Lösungsenthalpie des Stickstoffs und die Uranlöslichkeit in den drei Metallen sein.

Mit Chrom werden für UC und UN bei 1000 °C jeweils nur geringe Reaktionen gemeldet. Wahrscheinlich beruhen sie auf überstöchiometrischen Kohlenstoff- bzw. Stickstoffanteilen im jeweiligen Kernbrennstoff. Mit UO_2 ist Chrom gut verträglich.

Die geringen Reaktionen, die zwischen Molybdän und UC vereinzelt beobachtet wurden, sind ebenfalls wahrscheinlich auf einen überschüssigen Kohlenstoffanteil im UC zurückzuführen.

Bei den Legierungen werden nun im wesentlichen keine Überraschungen zu erwarten sein. Das Verträglichkeitsverhalten einer Legierung hängt selbstverständlich von den Komponenten und ihrem mengenmäßigen Anteil in der Legierung ab, wobei etwa die Regel gilt, daß geringe Anteile von Metallen, die mit dem Kernbrennstoff unverträglich sind, die Verträglichkeit einer Basislegierung, die an sich gut verträglich ist, bedeutend herabsetzen können. Während auf der anderen Seite größere Anteile notwendig sind, um die Verträglichkeit eines instabilen Metalles zu verbessern. Mit einigen Legierungen haben wir selbst Verträglichkeitsuntersuchungen mit UN und UO_2 durchgeführt, deren Ergebnisse ich Ihnen zeigen und erläutern will. Zu Untersuchungen kamen drei verschiedene Werkstoffgruppen: Vanadin- und Vanadintitanlegierungen, Eisenbasis- und Nickelbasislegierungen.

Auch hier sollten für die einzelnen Werkstoffe Temperaturgrenzen für die Verträglichkeit angegeben werden, unterhalb denen keine nennenswerte Wechselwirkungen mit den Kernbrennstoffen mehr stattfinden, ebenso die evtl. schädliche Wirkung bestimmter Legierungsanteile, ihren Einfluß auf die Temperaturgrenzen und den Ablauf der Reaktionsvorgänge.

Als Versuchsprobe diente ein Nöpfchen aus dem Hüllmaterial, in das der Kernbrennstoff in Form grobkörnigen Pulvers eingepreßt wurde. Um den Druck über der Reaktionszone kontrollieren zu können, wurde das Nöpfchen nicht zugeschweißt, sondern nur mit einem gekerbten Stöpsel verschlossen (was im folgenden als "offenes System" bezeichnet wird). Da aber die offene Anordnung den Gegebenheiten im realen Brennelement nicht entspricht, wurden parallele Versuche mit sog. geschlossenen Systemen durchgeführt, bei denen die verstöp-selten Nöpfchen in Quarz oder Molybdän eingekapselt waren. Die offenen Systeme wurden im Hochvakuum bei Temperaturen zwischen 750° und maximal 1500°C geglüht. Die Auswertung erfolgte metallographisch und mit der Mikrosonde. Z.T. wurden auch Mikrohärtemessungen und Röntgenfeinstrukturuntersuchungen herangezogen.

Die Unverträglichkeit eines Systems kann im allgemeinen nicht durch einen einzigen Reaktionsvorgang beschrieben werden. Es laufen mehrere Reaktionen nebeneinander ab, die sich aber einzeln verfolgen lassen. Meist stellt sich jedoch heraus, daß eine bestimmte Wechselwirkung die Verträglichkeit des Systems hauptsächlich beeinflußt. So haben die Untersuchungen mit den Vanadintitanlegierungen ergeben (vergl. Bild 6), daß die Stickstoffaufnahme durch das Hüllmaterial die entscheidenden Merkmale der Unverträglichkeit mit UN hervorruft. Diese Merkmale sind Titanitridausscheidungen und hohe Urankonzentrationen in der Hülle. Da der Stickstoff relativ rasch in die Hülle diffundieren kann, sind schon bei vergleichsweise niederen Temperaturen diese Merkmale zu beobachten. Die Aufnahmefähigkeit für Stickstoff nimmt bei den Vanadintitanlegierungen offenbar mit fallendem Titangehalt ab. Da die Urandiffusion in die Hülle bei diesen Systemen als kritisches Merkmal der Unverträglichkeit angesehen werden muß, sind als Temperaturgrenzen für die Verträglichkeit beim VTi_{20} 750°C , bei VTi_{10} 800°C und bei $\text{VTi}_{5\text{Nb}_{20}}$ 850°C bestimmt worden, also abnehmende Verträglichkeit mit zunehmendem Titangehalt.

Reinvanadin verträgt sich mit dem UN wesentlich besser als die Vanadin-Titanlegierungen. Eine Stickstoffreaktionsprodukt ist hier in der offenen Anordnung nicht aufgetreten. Die für die Verträglichkeit kritische Wechselwirkung ist aber auch in diesem System die Urandiffusion in die Hülle, die ab 1200 °C zu hohen Urankonzentrationen führt. Bei 1300 °C ist sie so heftig, daß sich starke UO₂-Ausscheidungen in der Hülle bilden. Solche UO₂-Ausscheidungen werden mit Ausnahme von VTi₂O bei den Vanadinlegierungen schon bei 900 ° bzw. 1000 °C gefunden.

Eine weitere Wechselwirkung ist zwischen UN und den Vanadinwerkstoffen noch in Erscheinung getreten, die eigentlich nichts mehr mit der Verträglichkeit dieser Systeme zu tun haben sollte. Da sie aber teilweise ein recht beträchtliches Ausmaß annimmt und möglicherweise auch Einfluß auf andere Reaktionsvorgänge ausübt, sollte sie nicht unerwähnt bleiben. Es ist die Oxydation des UN, die allen Anzeichen nach nur von einer Sauerstoffdiffusion durch die Hülle herrühren kann. Sie ist bei allen Vanadinwerkstoffen schon bei 750 °C beobachtet worden. Im größeren Umfang tritt sie bei Reinvanadin ab 1000 °C auf, wo eine deutliche Zunahme der Oxidzone mit der Zeit festzustellen ist. Bei den Legierungen nimmt die Oxydation mit zunehmendem Titangehalt ab. Beim VTi₂O ist selbst bei 1300 °C keine wesentliche Ausbreitung der Oxidzone mit der Zeit mehr zu beobachten. Offenbar wird der Sauerstoffdurchtritt bei Anwesenheit des hochaffinen Titans stark behindert. Auch in der Praxis dürfte mit einer solchen Oxydation ab etwa 1000 °C zu rechnen sein, da eine ständige Sauerstoffzufuhr zur Hülle bei den Kühlmitteln immer gegeben ist.

Weit besser als mit UN ist die Verträglichkeit der Vanadinwerkstoffe mit UO₂. Eine Ausnahme macht die Legierung mit 20% Titan. Ähnlich wie im System VTi₂O/UN findet im System VTi₂O/UO₂ bei Temperaturen von 800 °C und höher eine

starke Diffusion von Uran in das Hüllmaterial statt. Parallel dazu sind deutlich titanreiche Ausscheidungen in der Hülle festzustellen. Der für die Verträglichkeit mit UO_2 kritische Titangehalt der Vanadinlegierungen liegt bei etwa 10%. VTi10 ließ mit UO_2 zwar noch keine nennenswerte Unverträglichkeit erkennen, doch konnten bei 1300°C in der Hülle geringe Urankonzentrationen festgestellt werden.

Die Versuche mit den geschlossenen Kapseln führten bei den Vanadinwerkstoffen nicht zu grundsätzlich anderen Ergebnissen. Die Titanitridausscheidungen im Hüllmaterial waren etwas stärker, ebenso die Urandiffusion. Ein vanadinreiches Reaktionsprodukt, das als Vanadinitrid angesehen werden kann, ist nur im System Reinvanadin/UN gefunden worden. Der Stickstoffpartialdruck war in der geschlossenen Anordnung offenbar wegen der UN-Oxydation so weit angestiegen, daß sich Vanadinitrid bilden konnte.

Als die verträglichkeitsbestimmende Reaktion zwischen UN und den Eisenbasis- und Nickelbasislegierungen hat sich die Bildung von UNi_5 erwiesen. Das UNi_5 tritt sowohl in Korngrenzen des Hüllmaterials wie auch an der Phasengrenze zum Kernbrennstoff auf. Daneben erscheinen noch geringe Mengen titanreicher Reaktionsprodukte als Ausscheidungen in der Hülle und in der Phasengrenze.

Die Legierung mit dem niedersten Nickelgehalt, nichtrostender Stahl vom Typ V2A, ist diejenige, die sich mit UN am besten verträgt. Zunehmender Nickelgehalt verschlechtert das Verträglichkeitsverhalten. (Bild 7)

Im Gegensatz zu den Vanadinwerkstoffen wird bei den Eisen- und Nickelbasislegierungen in den geschlossenen Systemen ein besseres Verträglichkeitsverhalten beobachtet als in der offenen Anordnung.

Die Titanausscheidungen treten zwar etwas stärker hervor, doch wird die UNi_5 -Bildung erheblich reduziert, z.T. sogar ganz unterdrückt.

Mit UO_2 sind die Eisen- und Nickelbasislegierungen praktisch bis zum Schmelzpunkt der Systeme ($1300^\circ - 1400^\circ C$) gut verträglich.

Mit den in den Systemen festgestellten Zustandsänderungen in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur ließen sich Gesetzmäßigkeiten für den Ablauf der einzelnen Wechselwirkungen finden. Zur Auswertung der Urandiffusion standen die mit der Mikrosonde gemessenen Konzentrationsprofile zur Verfügung. Die Berechnung von Diffusionskoeffizienten aus diesen Konzentrationsprofilen war jedoch etwas problematisch, da in den meisten Fällen die Diffusion nicht ungestört und gleichmäßig verlief und deshalb die Randbedingungen für die Lösung der 2. Fick'schen Gleichung

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}$$

nicht eindeutig festgelegt werden konnten. Mit einer Näherungslösung auf Grund der Betrachtung von zwei extremen Modellvorstellungen konnten Fick'sche Diffusionskoeffizienten mit den erhaltenen Konzentrationsprofilen für die Urandiffusion bestimmt werden. Im nächsten Bild (Bild 8) sind die Koeffizienten der Urandiffusion für die folgenden Systeme in einem Arrhenius - Diagramm aufgetragen:

V/UN	$D = 5,8 \cdot 10^3 \exp(-97.500/RT)$
VTi5Nb2o/UN	$D = 14,5 \cdot \exp(-73.000/RT)$
VTi10/TiN	$D = 1 \cdot \exp(-64.000/RT)$
VTi2c/UN	$D = 3,2 \cdot \exp(-66.000/RT)$
VTi2o/ UO_2	$D = 1 \cdot \exp(-64.000/RT)$

Koeffizienten der Urandiffusion in Vanadin-Titanlegierungen sind noch nicht gemessen worden. Es existieren jedoch Diffusionskoeffizienten für die Vanadin- und Titandiffusion in Vanadinlegierungen gleicher Zusammensetzung. Die hier gemessenen Urandiffusionskoeffizienten liegen alle eine halbe bis ganze Größenordnung über den Titan- bzw. Vanadindiffusionskoeffizienten. Am nächsten kommen sich die Diffusionskoeffizienten in Reinvanadin. Beinahe gleich dagegen sind die Aktivierungsenergien im Temperaturbereich zwischen 1000° und 1400°C . Ganz in Übereinstimmung mit den Literaturwerten aber ist der Trend, daß nämlich mit zunehmendem Titangehalt auch die Beweglichkeit im Gitter zunimmt.

Über die Diffusionsgeschwindigkeiten des Stickstoffs lassen sich bei den Vanadintitanlegierungen anhand dieser Untersuchungen keine genauen Angaben machen, auch nicht über eine evtl. Abhängigkeit vom Titangehalt. Bei den Eisen-Nickellegierungen scheint die Stickstoffdiffusion mit dem Eisengehalt zuzunehmen. (Bild 10)

Aus der Zeitabhängigkeit der Oxydation des UN in den Reinvanadinhüllen geht hervor, daß ein Diffusionsschritt geschwindigkeitsbestimmend war, wahrscheinlich die Sauerstoffdiffusion in der Oxidzone (Bild 9). Die Oxydation selbst läßt sich auf Grund von vergleichenden Untersuchungen nur durch eine Sauerstoffdiffusion durch die Hülle erklären.

Die geschilderten Wechselwirkungen können größtenteils anhand bekannter thermodynamischer Daten gedeutet werden. Titanitrid wird auf Kosten von UN gebildet, da der Wert der freien Bildungsenthalpie für Titanitrid größer ist als der für UN. Dagegen läßt sich UN nicht zugunsten einer Bildung von Vanadinitrid zersetzen, da der Wert der freien Bildungsenthalpie für Vanadinitrid kleiner ist als für UN. Die Verträglichkeit nimmt mit zunehmendem

Titangehalt ab, weil bei höheren Titangehalten die freie Lösungsenthalpie des Titans in der Legierung kleiner wird.

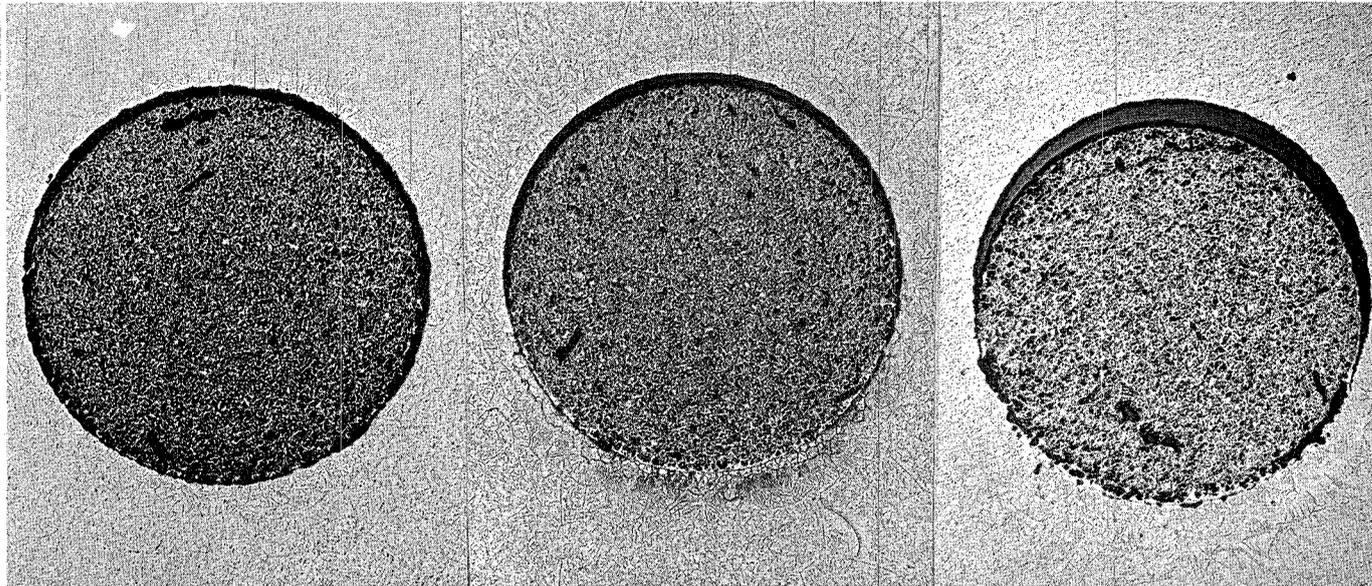
Mit den Eisen- und Nickellegierungen verhält es sich ähnlich. Je höher der Nickelgehalt, desto schlechter die Verträglichkeit, weil auch die Lösungsaffinität des Nickels mit steigendem Nickelgehalt der Legierung fällt. Das bessere Verträglichkeitsverhalten in den geschlossenen Systemen läßt sich darauf zurückführen, daß die Stabilität des UN mit fallendem Stickstoffpartialdruck abnimmt, während UNi_5 davon praktisch unberührt bleibt.

Urandioxid ist eine relativ stabile Verbindung mit einem Wert für die freie Bildungsenthalpie, der über dem der möglichen Reaktionsprodukte liegt. Insofern war es nicht überraschend, daß UO_2 sich wesentlich besser verträglich verhielt als UN.

Nicht ganz so eindeutig kann das unverträgliche Verhalten von VTi_2O mit UO_2 erklärt werden. Doch läßt sich eine plausible Deutung finden, wenn man davon ausgeht, daß die Lösungsaffinität des Urans im Vanadintitanmischkristall mit steigendem Titangehalt zunimmt. Eine Alternativdeutung dazu wäre die Annahme, daß im VTi_2O sich genügend Titannitridausscheidungen befinden, die für den Sauerstoff als Senken wirken. Die Titannitridausscheidungen sind in genügend großen Mengen im VTi_2O gefunden worden.

Die hier berichteten Ergebnisse berücksichtigen nur die plutoniumfreien Uranverbindungen. Was für die Schnellen Brüter interessieren wird, ist das Verträglichkeitsverhalten der (U, Pu)-Mischoxide, -Mischnitride und -Mischkarbide. Wir selbst haben noch keine Verträglichkeitsuntersuchungen mit den (U, Pu) -Mischverbindungen durch-

geführt. Die Ergebnisse, die in der Literatur zu finden sind, lassen jedoch erkennen, daß keine wesentlichen Unterschiede im Verträglichkeitsverhalten mit den Mischverbindungen mit Anteilen der betreffenden Pu-Verbindung bis zu 30 Mol% und bei Temperaturen bis zu 1000 °C zu erwarten sind.



2 hrs

4 hrs

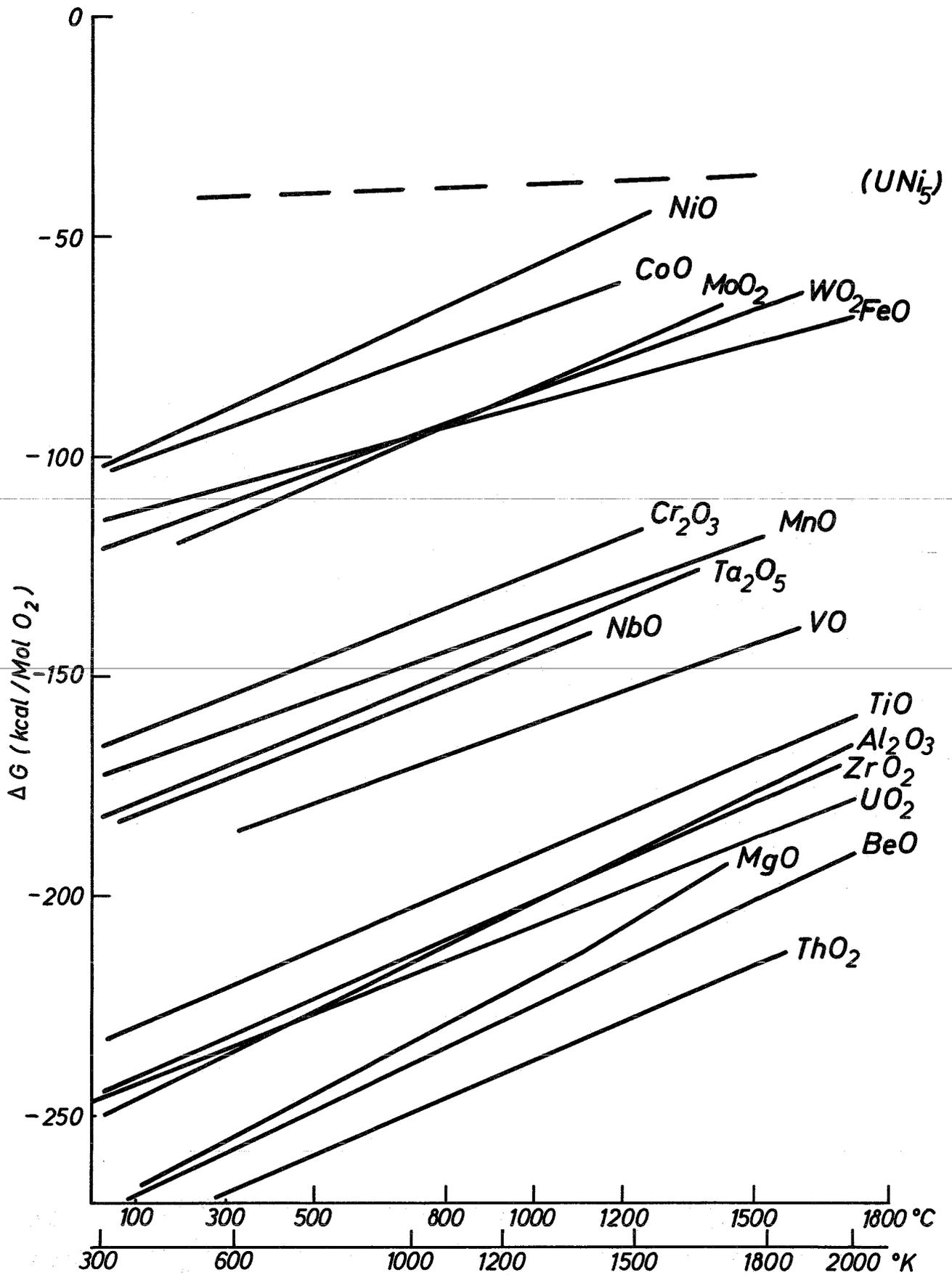
16 hrs

IMF

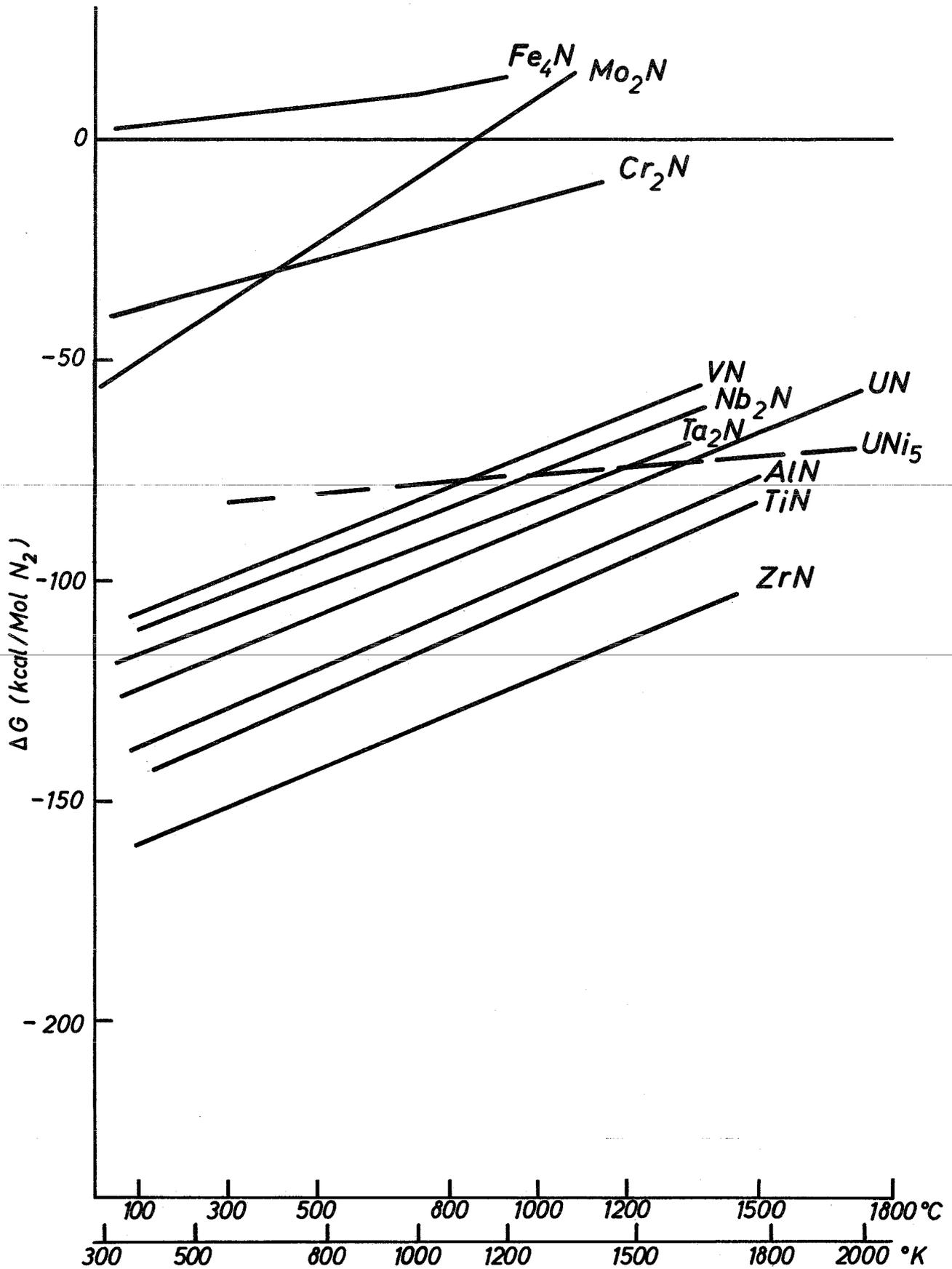
Schliffbilder von VTi20+UN
Glühproben. Glühtemp. 1400°C,
Dauer: 2, 4 bez. 16 hrs, 13x

Götzmann

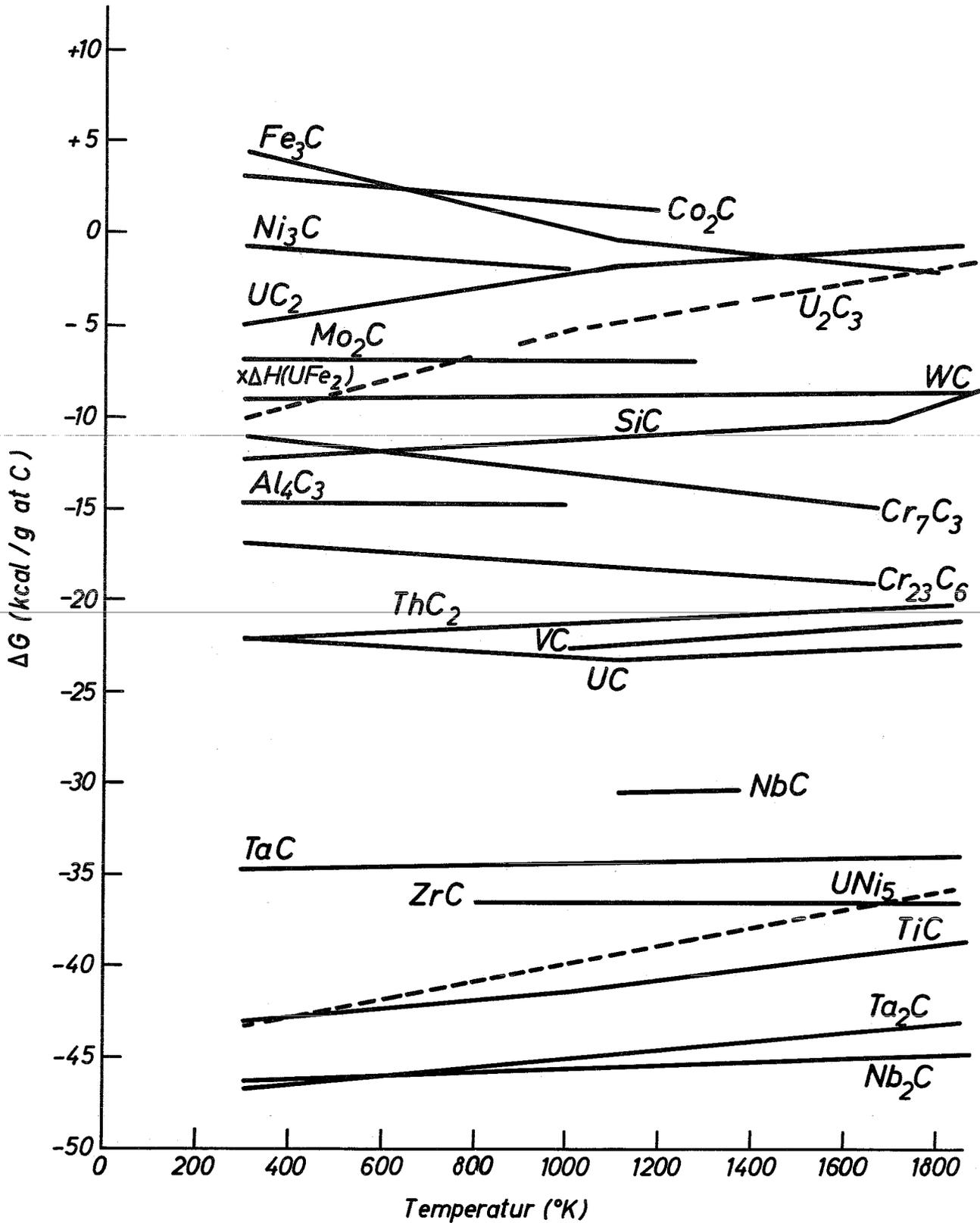
Bild 1



ΔG -Werte für Oxide



ΔG -Werte für Nitride



ΔG -Werte für Karbide

Metall	Kernbrennstoff		
	UC	UN	UO ₂
Al	450	450	450
Be	600	-	600
Fe	1000	> 1300	1500
Ni	700	700	1400
Ti	< 900	< 900	< 900
Zr	< 700	600	< 700
V	1000	1100	> 1500
Nb	1000	1200	> 1300
Ta	1000	< 1200	2200
Cr	1000	1000	> 1100
Mo	1000	2000	> 2500
W	2300	2000	> 2500

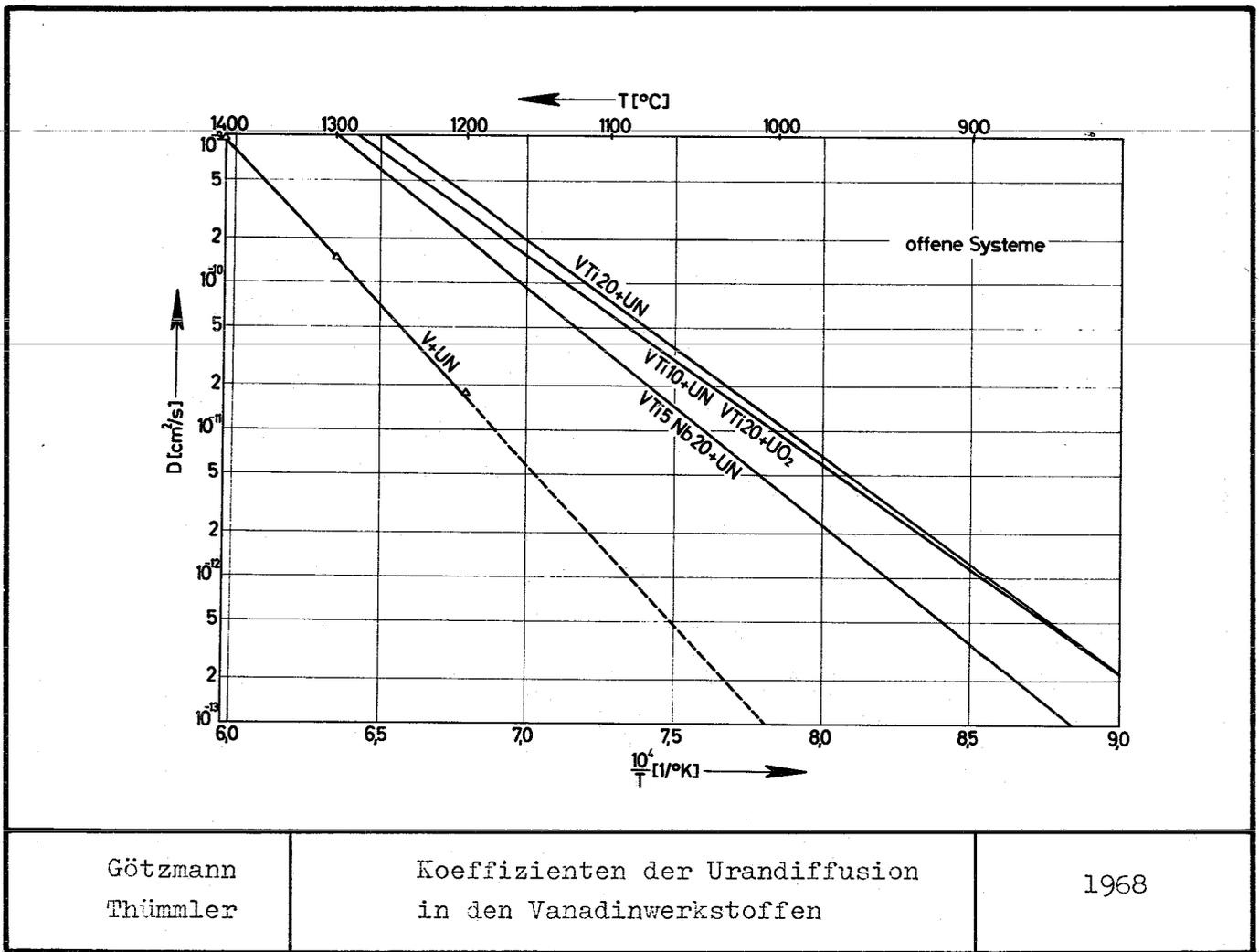
Verträglichkeitsgrenzen von Kernbrennstoffen
mit Metallen in °C.

Systeme Reaktionen	UN-				UO ₂ -			
	Reinva- nadin °C	VTi5Nb20 °C	VTi10 °C	VTi20 °C	Reinva- nadin °C	VTi5Nb20 °C	VTi10 °C	VTi20 °C
<u>im Kern:</u>								
UN-Oxyd.(UO ₂)	(750) 1000	(750) 1200	(750) 1200	(750) kaum	-	-	-	-
Ti-Rprd.(TiN)	-	1100	1100	1100	-	-	-	-
freies Uran	-	1000	1000	1000	-	-	-	-
V,Ti stab.(UO)	1100	1200	1200	1200	-	-	1200	1200
<u>in der Hülle:</u>								
Uran-Diff.	1200	900	900	800	-	-	(1300) kaum	800
UO ₂ -Aussch.	1300	1000	900	-	-	-	-	1500
(UO) _{vTi} -Aussch.	1300	1200	1200	1200	-	-	-	-
Ti-Aussch.	-	1000	900	800	-	-	1000	900
Verträgl.bis:	1100	850	800	750	1500	1500	(1200) 1500	750

REAKTIONEN MIT VANADIN UND VANADINLEGIERUNGEN

Systeme Reaktionen	UN-				UO ₂ -			
	V2A °C	Nicro- fer °C	Inco- nel 718 °C	Inco- nel 625 °C	V2A °C	Nicro- fer °C	Inco- nel 718 °C	Inco- nel 625 °C
<u>im Kern</u>								
UNi ₅ (o.S.)	1250	1200	1000	900	-	-	-	-
Hüllmat.Diff.	1000	1000	1000	900	1300	1300	1100	1100
Ti-Rprd.	1000	1000	1000	900	-			
Eutektikum	-	1250	1100	-				
<u>in Hülle</u>								
UNi ₅ -Kgr. (o.S.)	1250	1200	1100	1100				
Ti-Ausscheidg.	1000	900	900	900	g.S. 1100	g.S. 1100	g.S. 1000	g.S. 1000
UO ₂ -Ausscheidg. (g.S.)	1000	1000	-	-				
Verträgl. bis:	1200	1150	ca.950	ca.850	1300	1300	1300	1300

REAKTIONEN MIT EISEN- UND NICKELBASISLEGIERUNGEN



Götzmann
Thümmler

Koeffizienten der Urandiffusion
in den Vanadinwerkstoffen

1968

Bild 8

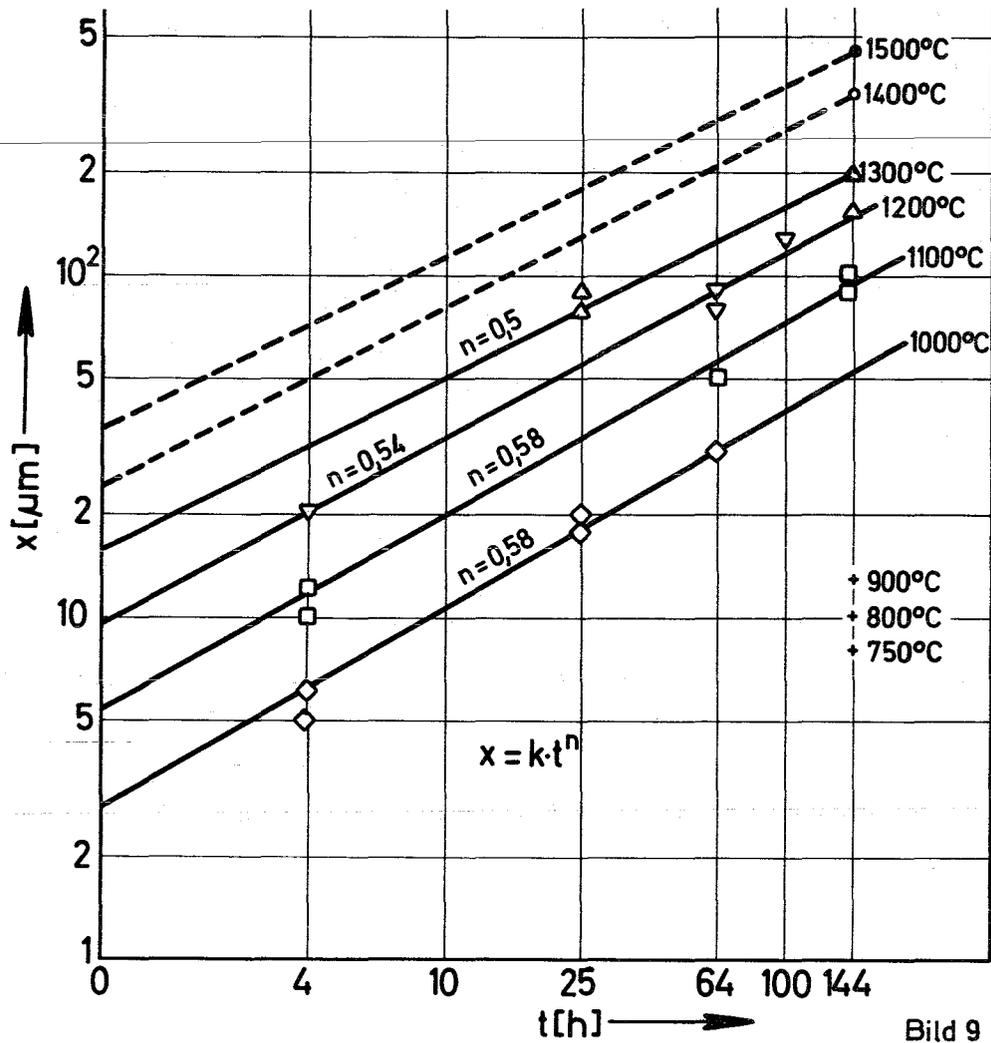
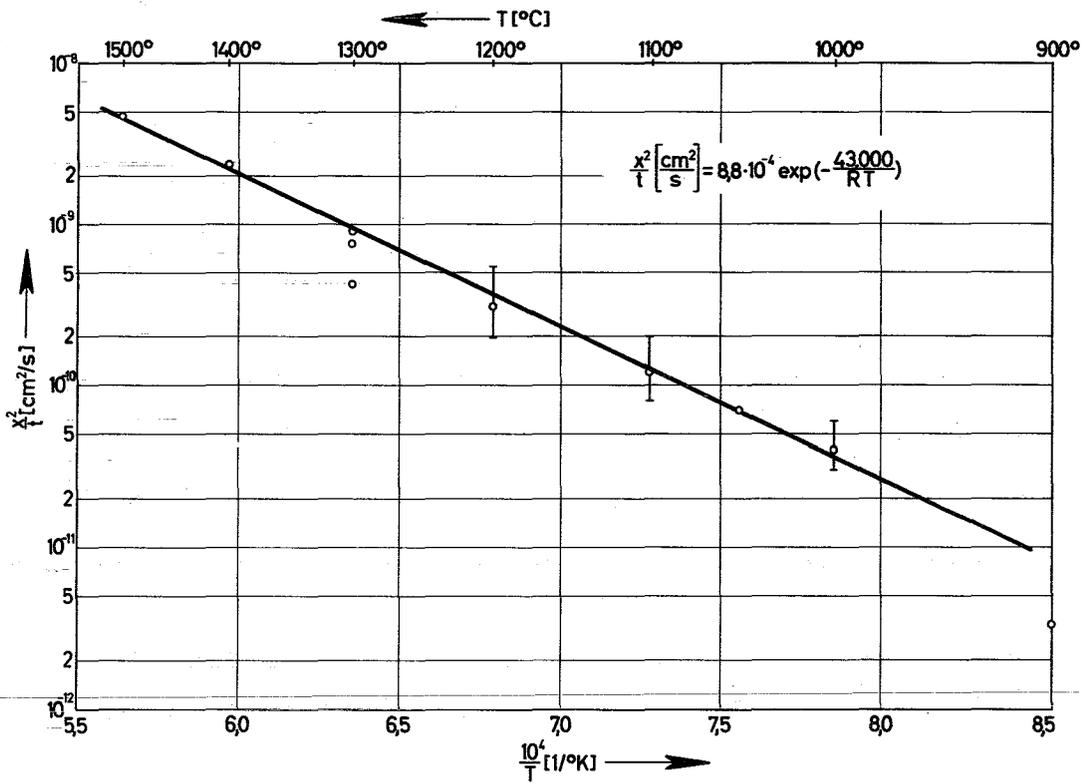
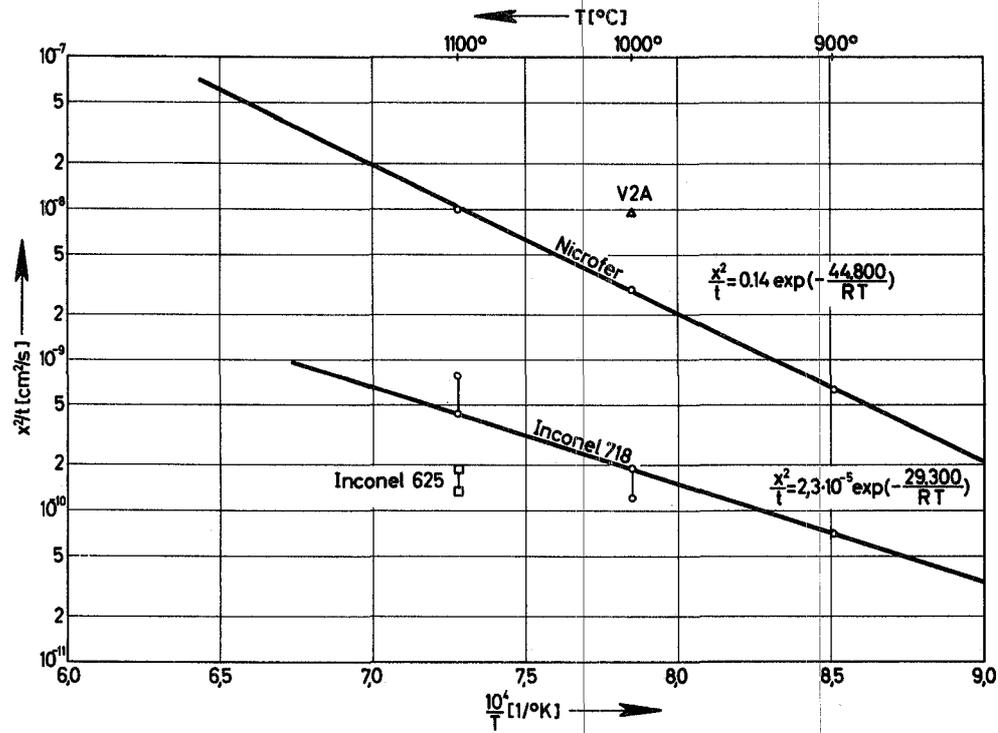
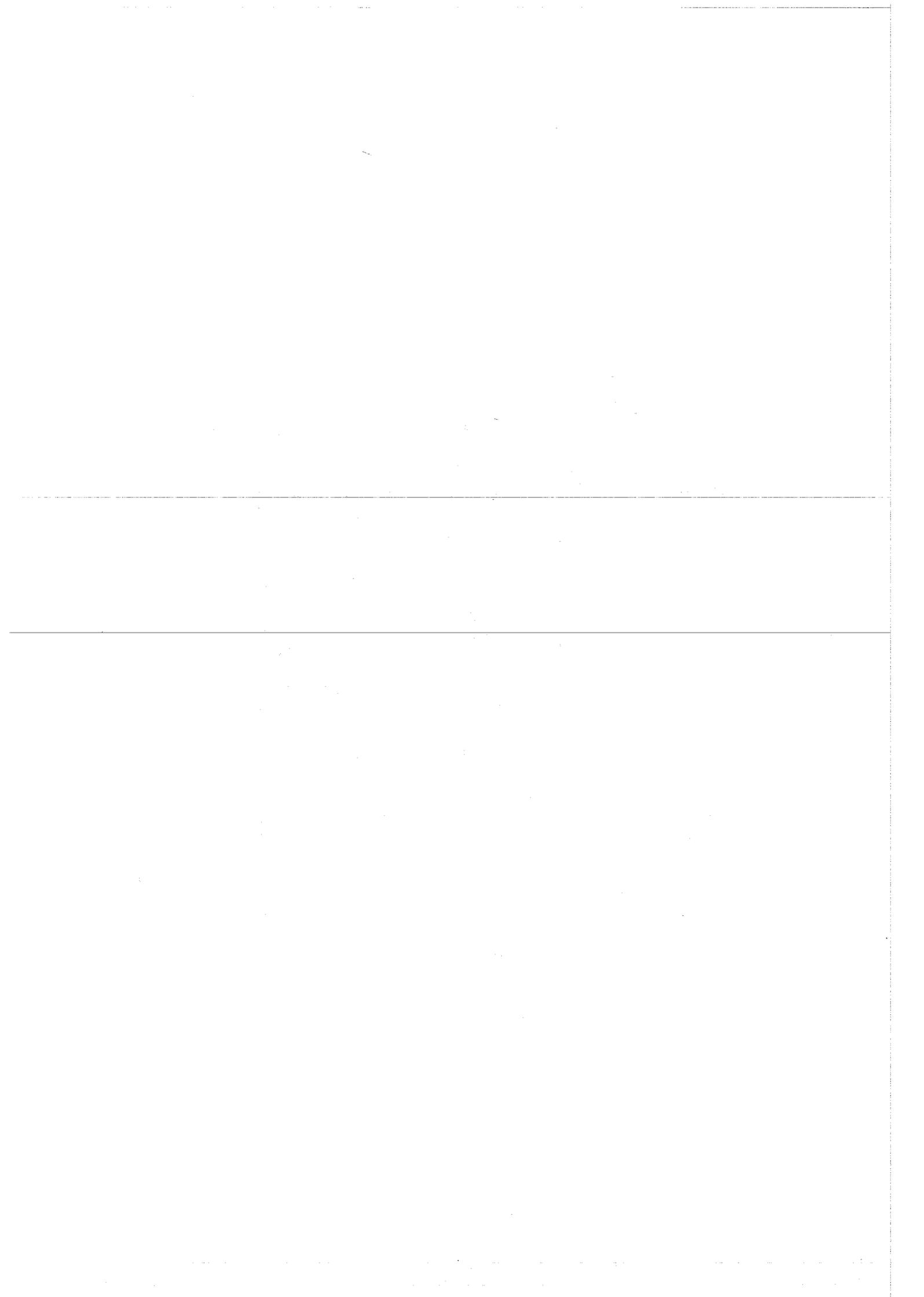


Bild 9



Stickstoffdiffusion in Eisenbasis- und Nickelbasislegierungen (geschlossene Systeme)

Bild 10



Die verschiedenen Prüfverfahren zur Hüllmaterialaus-
wahl und ihr Wirklichkeitswert

von

H. J. Laue

Institut für Angewandte Reaktorphysik
Kernforschungszentrum Karlsruhe

Die verschiedenen Prüfverfahren zur Hüllmaterialaus-
wahl und ihr Wirklichkeitswert

H.J. Laue

1. Einleitung

Die Beanspruchungen der Brennstoffelementhülle eines schnellen Brutreaktors wurden in einem anderen Beitrag (1) bereits ausführlich behandelt. Es erscheint mir für das hier vorgegebene Thema jedoch notwendig, noch einmal die wichtigsten Beanspruchungsarten stichwortartig zu wiederholen. Ich habe mich dabei weitgehend an die sog. Na2-Studie, dem Karlsruher Entwurf für den natriumgekühlten Prototyp-Brutreaktor (2) gehalten (Tabelle 1).

Besonders erwähnenswert ist in dieser Aufstellung die hohe Hüllwandtemperatur, die mit max. 700°C für austenitische Stähle bereits einige Probleme aufwirft. Die mit 8400 h angegebene Standzeit entspricht der reinen Vollastzeit, bei einem Lastfaktor von 50 % und dem minimalen Abbrand von 56 000 MWd/t muß man somit für die Auslegung der Brennstoffelemente mit 15 - 20 000 h Standzeit rechnen. Die durch das An- und Abschalten des Reaktors auftretende Wechselbeanspruchung läßt sich im Augenblick nur schwer definieren. Der Einfluß des Kühlmediums ist beim Natrium auf die Korrosion beschränkt, bei gasgekühlten Reaktoren (Helium, CO₂, Dampf) kommt der hohe Kühlmitteldruck hinzu (100 - 150 at), das Problem des Kriechbeulens spielt dann eine wichtige Rolle. Die Natriumkorrosion kann man in die sog. äußere Korrosion, d.h. eine Wanddickenverminderung bis maximal 0,1 mm nach 2 Jahren, und die sog. selektive Korrosion unterteilen. Beide Arten werden direkt oder indirekt die Langzeiteigenschaften, d.h. die Standzeit der Hüllrohre beeinflussen. Die wichtigste Beanspruchung geht jedoch vom Neutronenfluß bzw. dem über die Zeit integrierten Fluß, der Neutronendosis, aus.

Wichtigste Voraussetzung für die Auslegung des Brennstoffelementes ist die Erprobung geeigneter Werkstoffe unter Berücksichtigung aller Parameter und Beanspruchungen. Hier zeigen sich jedoch bereits die Schwierigkeiten der Hüllmaterialentwicklung zum augenblicklichen Zeitpunkt. Während man mit gezielten Versuchen die meisten Parameter bzw. Beanspruchungen gut simulieren kann, ist das beim Neutronenfluß und in gewisser Weise bei der Neutronendosis gar nicht möglich. Tabelle 2 soll diese Behauptung bekräftigen. Der schnelle Neutronenfluß ($> 0,1$ MeV) im Na2-Reaktor wird in keinem der vorhandenen Testreaktoren erreicht, andererseits hat mit hoher Wahrscheinlichkeit der Neutronenfluß einen großen Einfluß auf die Strahlenversprödung durch Fehlstellenagglomerate bei Temperaturen von $600 - 700^{\circ}\text{C}$. Vergleichbare Neutronendosen, z.B. 10^{23} n/cm² gegenüber $2,6 \times 10^{23}$ n/cm² im Na2-Reaktor, die vor allem für die Heliumbildung über schnelle (n, α)-Reaktionen und den Einfluß des Heliums auf die Stabilität der Fehlstellenagglomerate wichtig ist, lassen sich natürlich durch längere Bestrahlungszeiten erreichen, obwohl heute eigentlich nur in Zentralpositionen des DFR einigermaßen vergleichbare Bestrahlungszeiten möglich sind. Die geringe Bedeutung thermischer Reaktoren mit einem sehr weichen Spektrum, z.B. der Karlsruher FR2, wird aus diesem Bild besonders deutlich. Wichtigste Aufgabe der Hüllmaterialentwicklung im augenblicklichen Zeitpunkt ist es deshalb, mit den vorhandenen Versuchseinrichtungen ein Optimum an Ergebnissen zu erzielen.

2. Prüfverfahren und Apparaturen

Damit kommt der Auswahl der Prüfverfahren die entscheidende Bedeutung zu. Während für Vorversuche bzw. Vergleichsmessungen ohne Bestrahlung sog. konventionelle Verfahren und Apparaturen verwendbar sind, macht die Erforschung unkonventioneller Parameter, ich denke dabei vor allem an das Natrium und die Neutronenbestrahlung, spezifische, eigens für diesen Zweck errichtete Versuchseinrichtungen notwendig.

So kann man die Natriumkorrosion nur in eigens dafür entwickelten Kreisläufen, sog. Loops, untersuchen, wobei man heute dazu übergeht, kombinier-

te Kreisläufe zu verwenden, die es ermöglichen, unter identischen Bedingungen - Temperatur, Sauerstoffgehalt, Na-Geschwindigkeit - sowohl das Korrosionsverhalten als auch die mechanischen Eigenschaften gleichzeitig zu prüfen. Als Beispiel möchte ich nur die Schemazeichnung eines entsprechenden Loops zeigen (Bild 1) (3) und nicht näher darauf eingehen.

Ohne Zweifel kommt der Neutronenbestrahlung die zentrale Bedeutung zu, und so haben sich im Laufe der Zeit verschiedene Bestrahlungseinrichtungen bewährt, die ich der Vollständigkeit halber kurz streifen möchte. Der einfachste Versuch ist ein offener Probenträger (ein sog. Korb), bei dem die Proben vom Kühlmittel umspült werden und damit die Probentemperatur der Kühlmitteltemperatur entspricht, das sind z.B. im BR2 in Mol 50°C. Ihr Vorteil liegt im geringen Aufwand, der schnellen Verfügbarkeit und den geringen Nebenkosten. Die Proben werden anschließend bei beliebigen Temperaturen geprüft.

Weit aufwendiger sind die sog. Hochtemperaturbestrahlungen. Die Proben werden in einer elektrisch bzw. von einem Helium-Neon-Gasgemisch über einen Spalt geheizten Kapsel bei Temperaturen von 600 - 700°C bestrahlt.

Als Umgebungsmedium der Proben verwendet man Inertgas aber auch Natrium. Die Prüfung der mechanischen Eigenschaften erfolgt ebenfalls nach der Bestrahlung. Durch den hohen technischen Aufwand und die geforderte Temperaturkonstanz sind derartige Kapseln meist sehr teuer (30 - 50 000 DM/pro Kapsel mit ca. 30 - 50 KleinzerreiBproben) und die Vorbereitungen nehmen eine lange Zeit in Anspruch.

Beide Bestrahlungsarten gehören zu den sog. Nach-Bestrahlungsversuchen. Da mit Sicherheit ein Unterschied zwischen den mechanischen Eigenschaften der Legierungen nach der Bestrahlung und während der Bestrahlung bestehen, würden schon sehr früh sog. in-pile Zeitstand- und Kriechversuche geplant und durchgeführt.

Mit einer in Karlsruhe entwickelten Bestrahlungseinrichtung (4,5) werden dünnwandige Röhrchen (Bild 2) bei Temperaturen zwischen 600 - 700°C mit

konstantem Innendruck beaufschlagt und bis zum Aufreißen bzw. Undichtwerden beansprucht und die Zeitstandfestigkeit ermittelt. Die tangentielle Dehnung wird nach der Bestrahlung gemessen. Der Vorteil dieser Versuche liegt in der zweiachsigen Beanspruchung entsprechend dem Hüllrohr eines schnellen Brütters, genaue Aussagen über das Kriechverhalten und die Zeitdehngrenzen sind nicht möglich. Dazu benötigt man echte in-pile-Kriechapparaturen, bei denen die Dehnung während des Versuchs im Reaktor kontinuierlich gemessen werden kann. Als Beispiel sei eine französische Entwicklung gezeigt (Bild 3) (6). Die Belastung wird hydraulisch über einen Faltenbalg auf die Zugprobe aufgebracht und die Dehnung über einen mit den Proben verbundenen Kolben durch die Reflexion einer elektromagnetischen Welle mit entsprechender Eichung über einen Vergleichskolben auf einem Oszillographen gemessen. Andere Dehnungsmeßverfahren sind der induktive Weggeber bzw. das pneumatische Solex-Verfahren bzw. mechanisch über ein Gestänge. Derartige Versuche sind natürlich besonders aufwendig und damit teuer und natürlich sehr störanfällig.

Alle diese Versuche beschränken sich auf das Hüllmaterial allein. Die Wechselwirkung Brennstoff - Hülle unter Bestrahlung ist ein weiteres wichtiges Kriterium. Für Verträglichkeitsversuche ist es ausreichend eine Brennstoff- und eine Hüllmaterialscheibe in Kontakt zu bringen und gemeinsam zu bestrahlen.

Die eigentliche mechanische Wechselwirkung ist dagegen nur mit Bestrahlungen ganzer Brennelemente zu untersuchen, wobei auf Grund der wenigen Angaben über das Brennstoffverhalten unter Bestrahlung nur mehr oder weniger qualitative ja-nein-Aussagen möglich sind und die Hülle auf Grund des zu niedrigen Neutronenflusses der zur Verfügung stehenden Testreaktoren, z.B. BR2 oder DFR, geringeren Beanspruchungen unterworfen wird. Das "Ja" dieser Versuche ist damit noch kein gleichwertiges "Ja" für den Leistungsreaktor und somit kommt der Extrapolation der verfügbaren Ergebnisse auf die zu erwartenden Beanspruchungen besondere Bedeutung zu!

3. Versuchsdurchführung

Bevor ich mich mit diesem Problem ausführlicher beschäftige, möchte ich kurz die Hauptschwierigkeiten bei allen Bestrahlungsversuchen kurz streifen, da sie in starkem Maße den Wert der Versuche beeinflussen.

Während bei konventionellen Versuchen die sog. optische oder manuelle "Berührung" mit dem Experiment ein wichtiges Kriterium ist, ist der Operateur in unserem Fall auf Meßgeräte angewiesen, deren Aussagewert oft durch die Bestrahlung unkontrollierbar beeinflusst wird, man denke nur an das Verhalten von Thermoelementen unter Bestrahlung. Die regelmäßigen Abschaltungen des Reaktors beeinflussen den Versuch, die unterschiedliche γ -Heizung über die Prüflingslänge und Versuchsdauer macht die Einhaltung einer konstanten Temperatur besonders schwierig. Ferner sind Kapillarröhrchen die einzige Verbindung zur Kapsel im Reaktor, ein Leerpumpen auf ein annehmbares Vakuum ist nahezu ausgeschlossen, der hohe Restsauerstoffgehalt in der Kapsel wirkt sich gerade auf Materialien mit hoher Sauerstoffaffinität, z.B. Vanadin, stärker aus als der Bestrahlungseffekt.

4. Versuchsauswertung

Kehren wir zurück zum Problem der Versuchsauswertung, oder besser -bewertung, und es erhebt sich die Frage, welchen Wert die einzelnen Bestrahlungsversuche für die Auslegung eines Leistungsreaktors haben. Der einfachste Versuch ist die Bestrahlung im sog. Probenkorb, wobei die Probentemperatur in thermischen Testreaktoren $< 100^{\circ}\text{C}$, in den vorhandenen schnellen Reaktoren ca. 400°C beträgt. Sie bieten sich zur Vorauswahl geeigneter Legierungen an, erfüllen sie auch diese Aufgabe?

Dazu sind ein paar Vorbemerkungen notwendig. Sie alle wissen, daß es bei der Bestrahlung im Reaktor zu einer Wechselwirkung zwischen energiereichen Neutronen und den Atomen des bestrahlten Materials kommt. Im einfachsten Fall bilden sich Frenkelpaare. Die hohe Leerstellendichte, die bei energiereicher Neutronenbestrahlung auftritt, führt zu Verlagerungskaskaden bzw. komplexen

Defekten, sog. Cluster. Durch kollabieren von Leerstellencluster bilden sich stabile Versetzungsringe, Versetzungsnetzwerke bzw. durch Wachstum von Clustern Poren oder Voids, d.h. dreidimensionale Leerstellenanhäufungen hoher Stabilität. Diese Fehlstellenagglomerate blockieren bei genügend hoher Konzentration das Wandern von Versetzungen, was zu einer Erhöhung der Streckgrenze und Fließspannung führt.

Alle diese Agglomerate sind jedoch nur unterhalb einer bestimmten Temperatur stabil, d.h. abhängig von ihrer Stabilität kommt es zu einer Überlagerung von Erzeugung und Ausheilung der Defekte. Die Strahlenversprödung durch energiereiche Neutronen ist damit vor allem eine Funktion der Erzeugungsrate der Fehlstellen, d.h. dem Neutronenfluß, und der Bestrahlungstemperatur, d.h. der gleichzeitig ablaufenden thermischen Erholung.

Aus zahlreichen Versuchen weiß man, daß bei Neutronenflüssen von $10^{12} - 10^{13}$ n/cm²sec ab 300°C Bestrahlungstemperatur kein Unterschied in den mechanischen Eigenschaften gegenüber unbestrahlten Proben auftritt. Bestrahlungen bei Flüssen von $\approx 10^{14}$ n/cm²sec zeigen im allgemeinen bei Temperaturen um 500°C - 600°C, abhängig von der Neutronendosis, keinen meßbaren Einfluß.

Nach den bisherigen Ergebnissen kommt es erst bei Bestrahlungen bei noch höheren Neutronenflüssen zur Bildung so stabiler Defekte, die auch noch bei Temperaturen oberhalb $T_s/2$ einen merklichen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften ausüben. In einem vorhergehenden Beitrag (7) wurden die Vorgänge bereits ausführlich behandelt. Damit könnten jedoch Tieftemperaturbestrahlungen in thermischen Reaktoren eine gewisse Bedeutung haben. Da die Ausheilung jedoch auch bei der anschließenden Prüfung bei hohen Temperaturen abläuft, haben sie für die Untersuchung der Eigenschaftsänderung bei Schnellbrütertemperaturen keinerlei Aussagewert. Lediglich Bestrahlungen bei Flüssen von $\geq 10^{15}$ n/cm²sec und Temperaturen 300°C ergeben nach (7) Schwellwerte, die sowohl meßbar als auch reproduzierbar sind.

Damit ist bereits eine Aussage möglich, Bestrahlungen bei Neutronenflüssen $\leq 10^{14}$ n/cm²sec und beliebigen Temperaturen ergeben keinerlei Hinweise über die Wirkung von Poren auf die Eigenschaften von Schnellbrüterwerkstoffen.

Neutronenflüsse von $10^{14} - 10^{15}$ n/cm² sec bewirken zwar Eigenschaftsänderungen, die jedoch nur bedingt typisch für die Änderungen in schnellen Leistungsreaktoren sind. Erst oberhalb 10^{15} n/cm² sec und Neutronendosen zwischen 5×10^{22} und 10^{23} n/cm² ergeben sich merkliche Effekte mit guter Aussagekraft.

Nach (8) führt die sog. Heliumversprödung zu einer Beeinflussung der Eigenschaften, vor allem der Duktilität. Dieser Effekt ist, wie Bild 4 (9) zeigt, auch nach Bestrahlungen bei tiefen Temperaturen deutlich nachweisbar. Hier ist jedoch eine klare Unterscheidung zwischen Bestrahlungen in thermischen und schnellen Reaktoren notwendig und sinnvoll. Während in thermischen Reaktoren Helium hauptsächlich über $B^{10}(n,\alpha)Li^7$ -Reaktion gebildet wird, wobei das Bor bereits an den Korngrenzen angereichert war und sich die Heliumblasen im Temperaturbereich merklicher Diffusion auch dort bilden, erfolgt in schnellen Reaktoren die Heliumbildung homogen verteilt im ganzen Material über verschiedene schnelle (n,α)-Reaktionen, von denen die Reaktion $Ni^{58}(n,\alpha)Fe^{55}$ mit 4,2 mb die wichtigste ist. Man kann somit in thermischen Reaktoren durch entsprechende Borgehalte die Heliummenge in einem schnellen Brutreaktor simulieren, wobei die Heliumverteilung nicht den Schnellbrüterbedingungen entspricht, die jedoch wiederum durch Zyklotronbestrahlungen simuliert werden kann.

Bestrahlungen bei tiefen Temperaturen erlauben damit relativ gute Aussagen über die Hochtemperaturversprödung als wissenschaftliches Problem, sowie über den Einfluß von Legierungselementen und Vorbehandlungen. Bestrahlungen bei hohen Temperaturen sind jedoch bei all diesen Fragen aussagekräftiger, vor allem weil während der Bestrahlung gleichzeitig die Blasenbildung erfolgt und damit auch ihr Einfluß auf Fehlstellenagglomerate, Versetzungen und Ausscheidungen wirksam wird.

Und damit habe ich bereits das komplexe Wechselspiel zwischen Fehlstellenagglomeraten, Heliumblasen, Ausscheidungen, und der Bestrahlungstemperatur angedeutet. Gewisse Anzeichen sprechen für ein unterschiedliches Ausscheidungsverhalten bei Hochtemperaturbestrahlungen gegenüber normalen Wärmebehandlungen, dieser Effekt wird durch die längeren Bestrahlungszeiten zur Er-

reichung vergleichbarer Dosen mit einem Brutreaktor möglicherweise noch verstärkt. Eine Deutung ist hier besonders schwierig und so können die Ergebnisse in Bild 5 nach (10), d.h. Abfall der Zeitstandfestigkeit mit steigender Dosis und damit Bestrahlungs- und Glühzeit, allein von der Strahlenschädigung aber auch von der Wärmebehandlung und Bestrahlung herrühren. Dieses Beispiel zeigt, wie schwierig die Deutung derartiger Versuche sein kann.

Alle bisherigen Überlegungen gingen vom reinen Bestrahlungsversuch mit nachfolgender Prüfung der Eigenschaften aus, d.h. einer Konservierung der Strahlenschäden über die Bestrahlung hinaus. In einem Brüterhüllrohr erfolgt jedoch die Belastung bei gleichzeitiger Bestrahlung und die Frage erhebt sich, inwieweit im sog. Nach-Bestrahlungsversuch Aussagen über die Eigenschaften während der Bestrahlung möglich sind. Die Theorie gibt dafür oder dagegen kein klares Argument, auch die experimentellen Ergebnisse sind einseitig und damit nicht sehr aussagekräftig. Konzentrieren wir uns auf den wichtigsten Kennwert, die minimale Kriechgeschwindigkeit. Die zahlreichen Kriechversuche nach der Bestrahlung vermitteln kein einheitliches Bild, von einer starken Abnahme bis zu einer großen Zunahme der Kriechgeschwindigkeit mit allen Zwischenstufen liegen Ergebnisse vor. Auf der anderen Seite zeigen die wenigen In-pile-Kriechversuche, z.B. französische bzw. die Hanford-Versuche (11), keinen Einfluß der Kriechgeschwindigkeit durch die Bestrahlung. Die Versuche jedoch sind alle in Reaktoren mit Flüssen $> 10^{14}$ n/cm²sec durchgeführt. Ähnliche, jedoch nicht so eindeutige Ergebnisse erbrachten die In-pile-Rohrinnendruckversuche in Oak Ridge, Dounreay und Karlsruhe wobei die Kriechgeschwindigkeit aus dem Verhältnis Bruchdehnung/Standzeit ermittelt wurde. Diese Annahme ist nur richtig bei vernachlässigbarem Primär- und Tertiärbereich. Es ist deshalb notwendig, diese Annahme durch gezielte In-pile-Kriechversuche zu überprüfen. Der Einfluß des Neutronenflusses kann dagegen nur in gewissen Grenzen untersucht werden. Vergleichende Bestrahlungen im DIDO-Jülich (6×10^{13} n/cm²sec) - BR2-Mol (4×10^{14} n/cm²sec) - DFR-Dounreay (2×10^{15} n/cm²sec) bieten sich an, wobei die beiden ersten thermischen Reaktoren sind mit dem bekannten $B^{10}(n,\alpha)Li^7$ -Problem und vergleichsweise sehr weichem Spektrum.

Welche anderen Möglichkeiten bleiben? Im Beitrag (7) wurde der Einfluß des Heliums auf die Keimbildung und Stabilisierung der Poren angedeutet. Bei Flüssen von $5 \times 10^{15} - 10^{16} \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$ ist das Helium möglicherweise nicht mehr notwendige Voraussetzung, die hohe Leerstellendichte und Übersättigung erwirkt dann allein die hohe Porendichte. Damit ist andererseits eine Simulation des höheren Flusses durch größere Heliummengen möglich, so könnten sich z.B. Ni-Legierungen, durch den über die $\text{Ni}^{58}(\text{n},\alpha)\text{Fe}^{55}$ -Reaktion höheren Heliumgehalt ähnlich verhalten wie austenitische Stähle im höheren Neutronenfluß.

Ein weiteres ungeklärtes Problem ist die Übertragbarkeit einachsiger Beanspruchungen auf die zweiachsige Belastung einer Brennelementhülle. Gemäß Bild 6 ist die Radialspannung vernachlässigbar und die Tangentialspannung somit nach Mohr $\sigma_v = \sigma_{\max} - \sigma_{\min}$ gleich der Vergleichsspannung. In der Kriechmechanik ist damit entsprechend

$$\dot{\epsilon}_v = k \cdot \sigma_t^n \quad (1)$$

die Tangentialspannung ausschlaggebend.

Die Dehnungsgeschwindigkeit in Tangentialrichtung entsprechend

$$\dot{\epsilon}_t = \frac{\dot{\epsilon}_v}{\sigma_v} \left(\sigma_t - \frac{\sigma_a + \sigma_r}{2} \right) \quad (2)$$

reduziert sich unter gewissen Annahmen zu

$$\dot{\epsilon}_t = \frac{3}{4} \dot{\epsilon}_v \quad (3)$$

Aus den Beziehungen (1) und (3) lassen sich die wichtigsten Gesetzmäßigkeiten für die zweiachsige Belastung, einschließlich dem integralen Druckaufbau, ableiten. Nach Beziehung (3) sollte damit bei gleicher Standzeit die tangentielle Dehnung $3/4$ der einachsigen Dehnung im Zugversuch sein. Aus zahlreichen Versuchen wird jedoch deutlich, daß dieses Kriterium selbst bei unbestrahlten Proben nicht erfüllt wird und die Ansätze nicht der Wirk-

lichkeit entsprechen. Durch gezielte Versuche wird man dieses Problem in Zukunft zu deuten versuchen, wobei das Herstellungsverfahren der Rohre eine wichtige Rolle spielen sollte.

Ferner sind aber auch alle Ergebnisse des dreiachsigen Spannungszustandes, z.B. von gekerbten Proben im einachsigen Versuch, wertlos für den zweiachsigen Versuch. Eine Legierung, die z.B. im gekerbten und ungekerbten Zustand ein unterschiedliches Spröbruchverhalten zeigt, wird sich nach bisherigen Erfahrungen im zweiachsigen Innendruckversuch möglicherweise völlig anders verhalten. Kerbversuche sind somit letztlich ungeeignet für die Beurteilung von verschiedenen Hüllmaterialien.

Der Rohrrinnendruckversuch gewinnt damit stark an Bedeutung, obwohl die Messung der Kriechgeschwindigkeit bei derartigen Versuchen nur bedingt möglich ist. Ferner spielt die Definition der Standzeit eine wichtige Rolle, d.h. der Zeitpunkt bei dem im einaxialen Versuch der Bruch der Probe einsetzt. Im allgemeinen setzt man die Standzeit im Rohrrinnendruckversuch gleich dem Beginn des Druckabfalls, wobei metallographische Untersuchungen zeigten, daß die Risse nicht durchlaufen sondern räumlich versetzt sind und entlang der Korngrenzen führen, ähnlich den ersten Anrissen an Tripelpunkten im Tertiärbereich des einachsigen Versuchs. Da die Abnahme des Innendrucks zu einer Belastungsverminderung führt, während im einachsigen Versuch durch eine Querschnittsverminderung eine Spannungszunahme bei konstanter Belastung auftritt, ist schon aus diesem Grund eine Vergleichbarkeit nur schwer möglich.

Einachsige Versuche sind dagegen für grundsätzliche Fragen von großer Bedeutung, man denke nur an die Einflüsse von Wandstärke und Texturen, das Verhältnis Verformungs- zur Belastungsrichtung, Verformungsgrad, Bruchmechanismus und das Ausscheidungsverhalten. Schließlich ist aber auch der Rohrrinnendruckversuch nur ein Schritt für die Auslegung von Brennstoffelementhüllen. Neben dem Spaltgasdruck, der beim ersten Anriß schnell abfällt, spielt der Schwelldruck des Brennstoffs eine wichtige Rolle. Da jedoch die Kriecheigenschaften des Brennstoffs weitgehend unbekannt sind, kann man nur Vermutungen über seinen Einfluß auf die Hülle aussprechen. Im Grunde genom-

men ist der Brennstoffdruck mit der unabhängigen Belastung im einachsigen Versuch gleichzusetzen. Abhängig vom Verhältnis Spaltgas- zum Brennstoffdruck kann es in der Hülle entweder zu relativ ungefährlichen Rissen, wie Versuche in Cadarache gezeigt haben, oder zum völligen Aufreißen kommen, was aus sicherheitstechnischen Gründen nicht zulässig ist.

Ein weiterer, noch weitgehend unbekannter Faktor ist die durch das An- und Abschalten des Reaktors herrührende thermische und mechanische Wechselbeanspruchung. Erste vorläufige Ergebnisse lassen eine weitere Abnahme der Standzeit vermuten, diesem Problem wird man in Zukunft weit mehr Aufmerksamkeit widmen müssen.

5. Möglichkeiten der Computer Simulation

Wir haben gehört, daß ein integraler Test unter identischen Bedingungen, bezogen auf den Leistungsreaktor nur bedingt realisierbar ist, Man ist damit auf Extrapolationen und Kombinationen angewiesen, die z.B. mit geeigneten Computer-Programmen leichter durchführbar sind.

Computer-Programme zur Kriechmechanik unter Berücksichtigung des integralen Druckaufbaus, dem Temperaturgradienten in der Hüllwand und den bisherigen theoretischen Ansätzen für den zweiachsigen Spannungszustand gibt es in Karlsruhe bereits (12,13). Der Bestrahlungseinfluß ist jedoch nur über die Kriechparameter k und n möglich. Es ist deshalb notwendig, festkörperphysikalische Schadensmodelle durch die Ergebnisse der Bestrahlungsversuche zu untermauern und möglichst mit den kriechmechanischen Ansätzen zu verbinden.

Die hier geschilderten Bestrebungen stehen noch ganz am Anfang, für eine sinnvolle Bewertung der einzelnen Versuchsergebnisse im Hinblick auf den Einsatz optimaler Hüllmaterialien in einem Prototypreaktor sollten sie jedoch in Zukunft stärker in den Vordergrund treten.

6. Schlußbetrachtungen

Ich habe versucht, vor allem die Schwierigkeiten einer sinnvollen Hüllmaterialentwicklung für schnelle Brutreaktoren aufzuzeigen. Es muß jedoch auch gesagt werden, daß eine Vielzahl von Ergebnissen und Erkenntnissen bereits vorliegen. Sie versetzen uns schon heute in die Lage, Hüllmaterialien für schnelle Brutreaktoren auszuwählen und die gestellten Sicherheitsforderungen zu erfüllen. Für eine noch bessere Ausnutzung der Materialien sind jedoch noch eine Reihe von Fragen ungeklärt. Grundlagenorientierte Einzelversuche und Brennstoffelementversuche, gegebenenfalls kombiniert mit entsprechenden Computerprogrammen, werden deshalb in nächster Zeit im Vordergrund stehen.

Der in einem Leistungsreaktor herrschende hohe Neutronenfluß ist jedoch z.Zt. mit den vorhandenen Reaktoren nicht erreichbar und theoretisch nur bedingt simulierbar. Unabhängig vom Bau des 300 MWe-Prototypenreaktors ist deshalb ein leistungsfähiger Materialtest-Reaktor unbedingt notwendig. Dieser Reaktor sollte in etwa einen Fluß von $1,5 \times 10^{16} \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$ haben, um die Versuchszeiten möglichst abzukürzen und auch für weitere Entwicklungen genügend leistungsfähig zu sein. Es ist zu hoffen, daß diese Aufgabe bald zu einem zentralen Entwicklungsprogramm des Kernforschungszentrums Karlsruhe und der Reaktorindustrie wird.

7. Literaturverzeichnis

- (1) K. Kummerer: Die Beanspruchung der Brennstabhülle bei schnellen Brutreaktoren
- (2) K. Gast, E.G. Schlechtendahl
Schneller Natriumgekühlter Reaktor Na2 - KFK-660 (Oktober 1967)
- (3) W.E. Ruther
Combined Corrosion - Mechanical Properties Facility for Vanadium Alloy Evaluation
USAEC - Working Group Meeting, Berkeley/Calif. 24. - 25. Juni 1968
- (4) W. Kramer, L. Schmidt, H. Will
Bestrahlungseinrichtung zur Hüllmaterialuntersuchung für schnelle Brutreaktoren - Kerntechnik 9 (1967), S. 499
- (5) H.J. Laue, H. Böhm, H. Hauck
Multi-axial In-Reactor Stress-Rupture Strength of Stainless Steels and a Nickel-Alloy
KFK 814 (1968): 71. Annual Meeting of the ASTM, 23. - 28. Juni 1968 San Francisco/Calif.
- (6) Prospekt: Centre d'Etudes Nucléaires desGrenoble, Service des Piles
- (7) H. Böhm, Porenbildung unter Bestrahlung
- (8) H. Hauck: Hochtemperaturversprödung durch Neutronenbestrahlung
- (9) M. Kangilaski, J.S. Perrin, R.A. Wullaert
Irradiation-induced Embrittlement in Stainless Steel at elevated Temperature - 71. ASTM Annual Meeting, 23. - 28. Juni 1968, San Francisco/Calif.
- (10) I.P. Bell, J. Standring, P.C.L. Pfeil, G.H. Broomfield, K.Q. Bagley, A.S. Fraser: The Effect of Irradiation on the high temperature Properties of Austenitic Steels and a Precipitation hardened Nickel Alloy
69. ASTM Annual Meeting 1966, Atlantic City, Paper No. 65

- (11) J.A. Williams, J.W. Carter
Creep of Annealed Type 304 Stainless Steel during Irradiation and
its Engineering Significance
ASTM-STP-426: The effect of Radiation on structural Metals, ASTM-
Philadelphia 1968
- (12) G. Schmidt
Ein Rechenverfahren zur festigkeitsmäßigen Auslegung der Brennstab-
hüllrohre bei flüssigmetallgekühlten schnellen Reaktoren
KFK-808 (1968)
- (13) M. Guyette, private Mitteilung
-
-

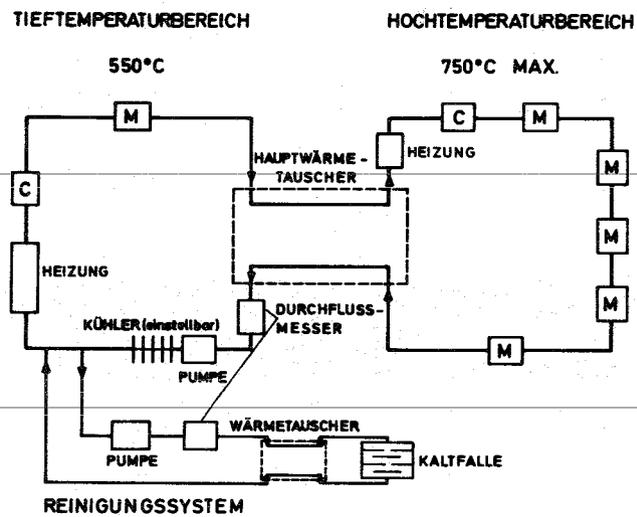
BEANSPRUCHUNGEN DER BRENNSTOFF-ELEMENT-HÜLLE EINES NATRIUMGEKÜHLTEN SCHNELLEN BRUTREAKTORS [Na2]	
ABMESSUNGEN	2675 X 6.0 X 0.38 mm
MAXIMALE HÜLLWAND-TEMPERATUR	696 °C
TEMPERATURGRADIENT IN DER HÜLLE	21 °C
STANDZEIT [VOLLASTTAGE]	350 d $\hat{=}$ 8400 h
BRENNSTOFF-bzw. SPALTGASDRUCK , MAX.	100at $\hat{=}$ 7.0 kg/mm ² TANG. SPANNUNG
WECHSELBEANSPRUCHUNG , THERM., MECH. [AN-bzw. ABSCHALTEN DES REAKTORS]	ca. 50 - 100 ZYKLEN [ZWISCHEN 300 u. 700 °C]
KÜHLMEDIUM : NATRIUM GESCHWINDIGKEIT : 5.5 m/sec	SELEKTIVE KORROSION ; WANDDICKENVERMINDERUNG [max 0.1mm]
NEUTRONENFLUSSDICHTE , MAX.: [total]	8.7 X 10 ¹⁵ n/cm ² sec
: [> 0.1 MeV]	4.8 X 10 ¹⁵ n/cm ² sec
NEUTRONENDOSIS , MAX. : [total]	2.6 X 10 ²³ n/cm ²
: [> 0.1 MeV]	1.45 X 10 ²³ n/cm ²

Tabelle 1

	VERSUCHSREAKTOREN								
	THERM. REAKTOREN		SCHNELLE REAKTOREN						Na 2 G f K
	FR 2 KARLSRUHE	BR 2 MOL/BELGIEN	IN BETRIEB			GEPLANT			
RAPSODIE FRANKREICH			EBR II USA	DFR ENGLAND	EFFBR-A USA	RAPSODIE FORTISSIMO	EFFBR OXID		
LEISTUNG [MWth]	44	60	22	42	60	200	40	430	730
NEUTRONENFLUSS [TOTAL] [x 10 ¹⁵ n/cm ² sec]	-	-	1,8	2,1	2,5	4,7	3,0	8,2	8,7
NEUTRONENFLUSS [> 0.1 MeV] [x 10 ¹⁵ n/cm ² sec]	0,004	0,56	1,6	1,77	2,22	3,5	2,5	5,0	4,8
LASTFAKTOR	0,75	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	1,0 BEZOGEN AUF 10 ²³ n/cm ²
BESTRAHLUNGSZEIT FÜR 10 ²³ n/cm ² [JAHRE]	1000	10	3,7	3,3	2,65	1,7	2,55	1,18	0,7

Tabelle 2

**Na-KREISLAUF FÜR KORROSIONSVERSUCHE UND
PRÜFUNG DER MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN**



- M : PRÜFUNG MECHANISCHER EIGENSCHAFTEN
[ZEITSTAND-U. KRIECHVERSUCHE]
- C : KORROSIONSVERSUCHE

MAXIMALE TEMPERATUR	: 750 °C
MAXIMALES ΔT	: 200 °C
DURCHSATZ	: 1300 kg/h
MAXIMALE Na-GESCHWINDIGKEIT AN DEN PROBEN	: 9 m/sec
KONSTRUKTIONSMATERIAL	: 4550 [AISI 347]

Bild 1

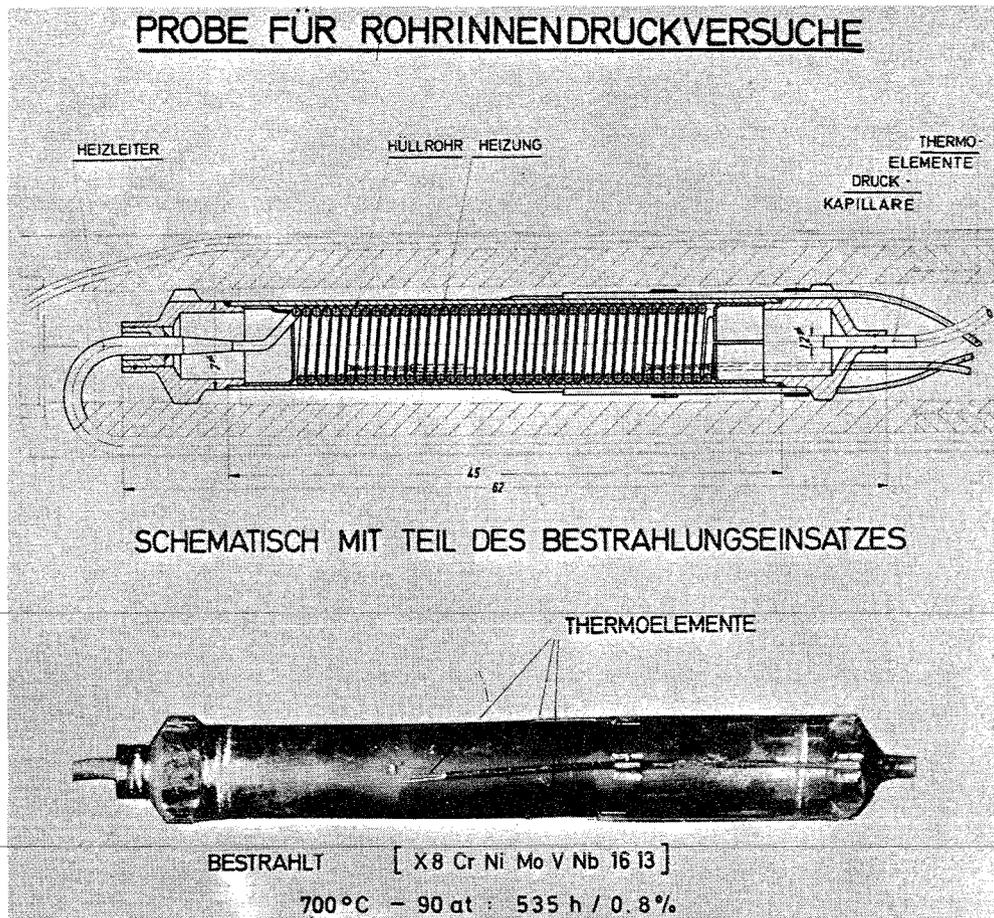


Bild 2

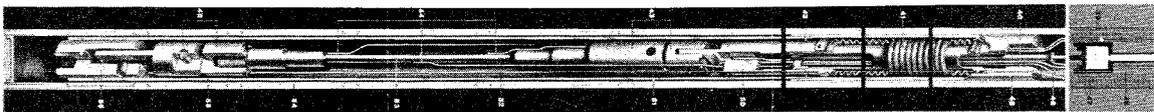
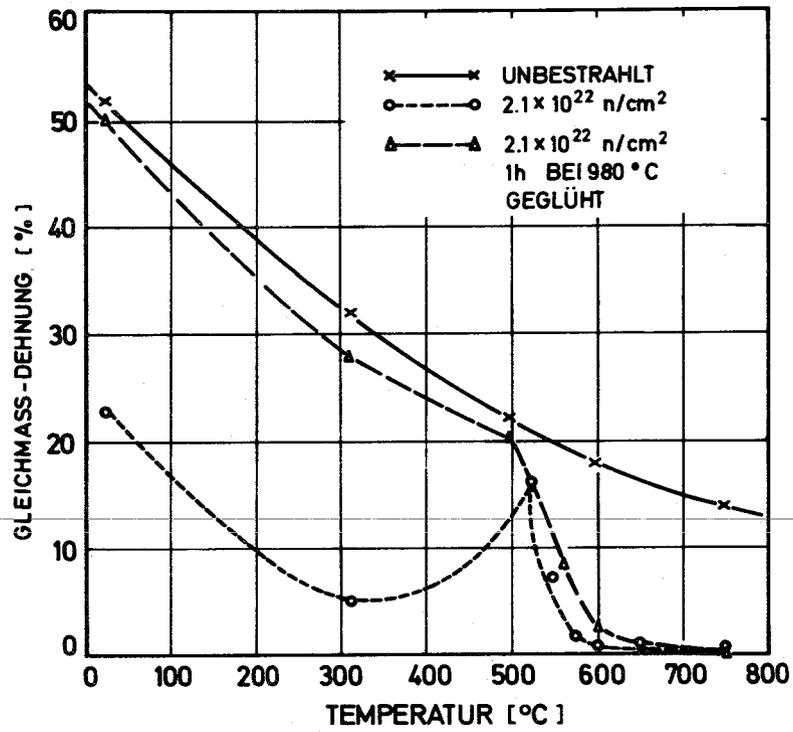
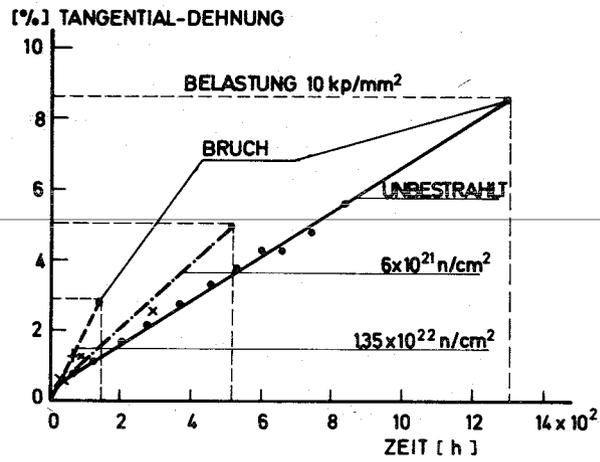
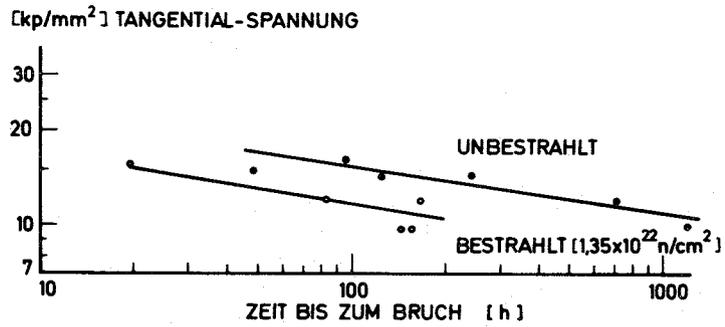


Bild 3



GLEICHMASS-DEHNUNG VON AISI 347 NACH
EINER BESTRAHLUNG BEI 50°C
[NACH M. KANGILASKI u.a. , BMI]

Bild 4

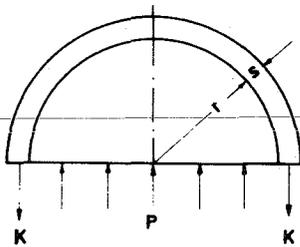


EINFLUSS DER BESTRAHLUNG AUF DIE
ZEITSTANDFESTIGKEIT VON 316 L - ROHREN UNTER
INNENDRUCK BEI 650°C [NACH I.P BELL u. a.]

Bild 5

Hauptspannungen in einem dünnwandigen Rohr bei Innendruckbeanspruchung

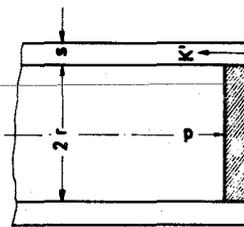
Tangentialspannung



$$2K = p \cdot 2 \cdot r \cdot l$$

$$K = \sigma_t \cdot s \cdot l$$

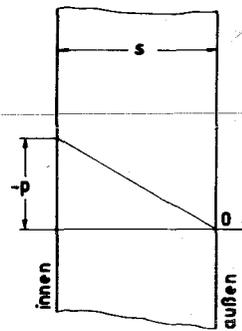
Axialspannung



$$K' = p \cdot r^2 \cdot \pi$$

$$K' = \sigma_a \cdot 2r \cdot \pi \cdot s$$

Radialspannung



„Kesselformel“

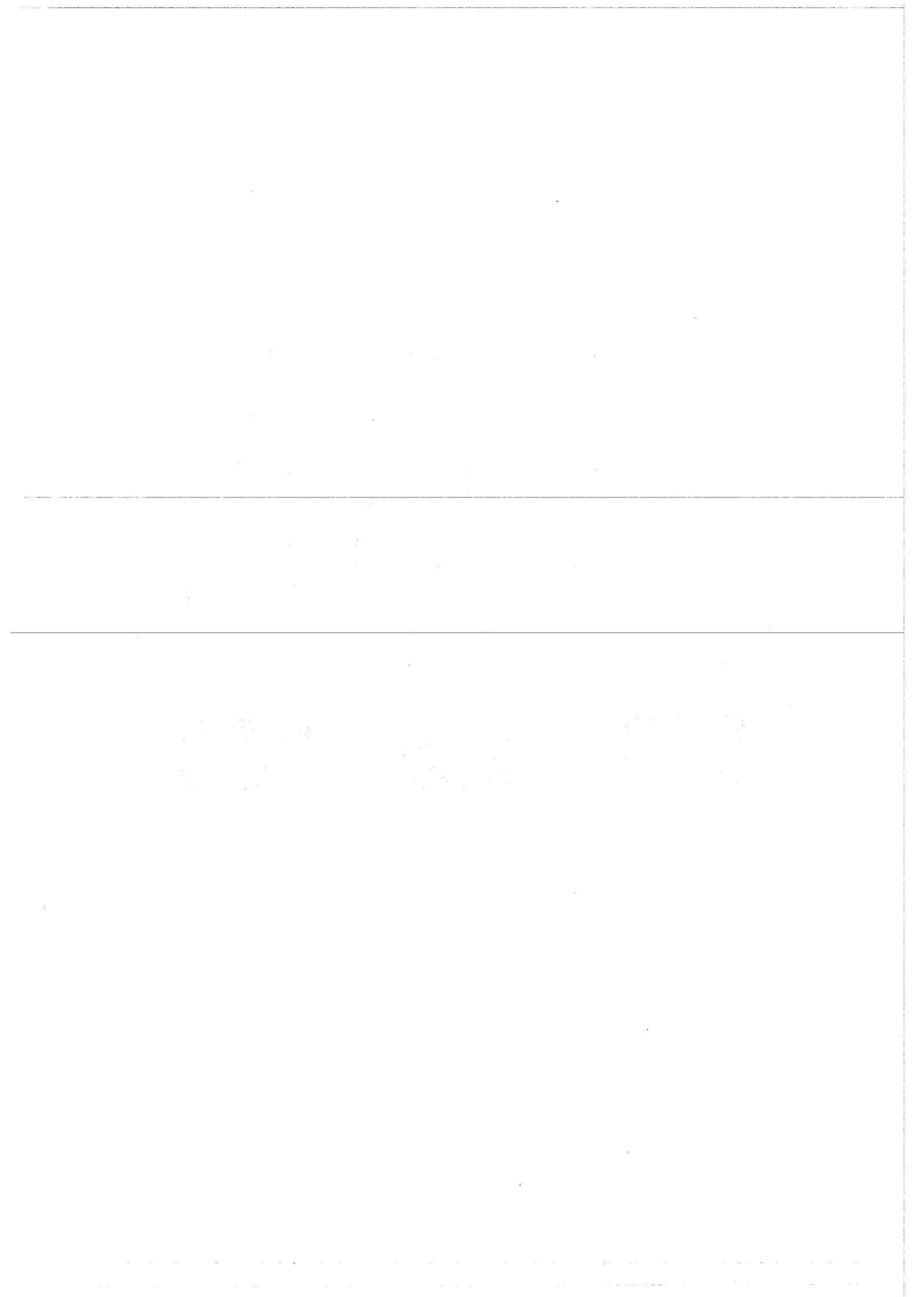
$$\sigma_t = \frac{p \cdot r}{s}$$

$$\sigma_a = \frac{p \cdot r}{2 \cdot s}$$

$$\sigma_r \text{ außen} = 0$$

$$\sigma_r \text{ innen} = -p$$

Bild 6



Austenitische Stähle als Hüllwerkstoffe für Schnelle Brutreaktoren

von

Horst Böhm

**Institut für Material- und Festkörperforschung
Kernforschungszentrum Karlsruhe**

1. Einleitung

Unter den Hüllwerkstoffen für Schnelle Brutreaktoren nehmen die austenitischen Stähle eine Sonderstellung ein, da sie bereits in erheblichem Umfang in schnellen Testreaktoren wie EBR-2 und DFR als Hüllwerkstoff eingesetzt wurden und darüber auch für alle geplanten und im Bau befindlichen Na-gekühlten schnellen Reaktoren vorgesehen sind. Da jedoch erhebliche Unterschiede in den Anforderungen an das Hüllmaterial für Testreaktoren einerseits, Prototypen und Leistungsreaktoren andererseits bestehen, existieren noch zahlreiche ungelöste Probleme hinsichtlich der Langzeitverwendung in Leistungsreaktoren.

Im folgenden soll versucht werden, einen kurzen Überblick über die in Betracht kommenden Stähle zu geben und den Einfluß der verschiedenen Stahlparameter auf die für die Verwendung als Hüllwerkstoff wichtigen Eigenschaften zu erörtern.

2. Auswahlkriterien

Auf die verschiedenen Auswahlkriterien für Hüllwerkstoffe ist bereits in einer Reihe der vorausgegangenen Vorträge eingegangen worden, so daß an dieser Stelle eine kurze Zusammenfassung genügt. Die wichtigsten Forderungen sind:

1. Möglichst geringe Neutronenabsorption im schnellen Fluß, d.h. keine zu hohen Gehalte an Mo, W, Nb, Ta.
2. Ausreichende Festigkeit bei Temperaturen zwischen 550° und 700°C, um den mechanischen Beanspruchungen des Spaltgasinnendruckes bzw. Brennstoffschwellen sowie thermischer Spannungen standzuhalten.
3. Ausreichende Korrosionsbeständigkeit in strömendem Natrium bei obigen Temperaturen. Hier hat H. U. Borgstedt in seinem Bericht schon darauf hingewiesen, daß das Korrosionsverhalten der austenitischen Stähle nicht sehr unterschiedlich ist, d.h. durch die Stahlzusammensetzung nicht stark

beeinflusst wird, zumindest was die abtragende Korrosion betrifft.

4. Eine möglichst geringe Strahlenschädigung, d.h. geringe Versprödung und Erniedrigung der Zeitstandfestigkeit als Folge der Bestrahlung. Auf diesen Punkt, der das zentrale Problem darstellt, wird später noch näher eingegangen. Wie bereits an anderer Stelle ¹⁾²⁾ erwähnt, sind es einmal die durch (n, α)-Reaktionen hervorgerufene Hochtemperaturversprödung und die Porenbildung (neben der Ausbildung eines Versetzungsnetzwerkes), die das Bestrahlungsverhalten bestimmen.

2.1 Neutronenphysikalische Gesichtspunkte

Bei den Auswahlkriterien kann man unterscheiden zwischen solchen die Standzeit des Brennelements nicht bestimmenden Größen wie Neutronenabsorption und den die Standzeit begrenzenden Größen.

Vom Standpunkt der Neutronenabsorption ist wie bereits darauf hingewiesen wurde, zu fordern, daß der Gehalt an stark absorbierenden Elementen wie Mo, W und Nb im Stahl so niedrig wie möglich zu halten ist. Hier sollte jedoch erwähnt werden, daß im weicheren Spektrum eines z.B. dampfgekühlten Brütters der nachteilige Einfluß der genannten Elemente sehr viel größer ist als im härteren Spektrum eines Na-Brütters. Von den Hauptlegierungsbestandteilen der austenitischen Stähle liegen die mittleren mikroskopischen Absorptionsquerschnitte für das Spektrum eines Na-Brütters bei:

0,013 b/At für Fe, 0,008 b/At für Cr, 0,026 b/At für Ni.

Die Unterschiede sind zwar merklich, insbesondere ist der höhere Absorptionsquerschnitt des Nickels hervorzuheben, doch sind bei den in Betracht kommenden Konzentrationsbereichen der austenitischen Stähle die Effekte nicht so groß, daß man aus Gründen der Neutronenabsorption z.B. auf Stähle mit niedrigem Ni-Gehalt hinarbeitet. Man wird

sich bei der Auswahl und Entwicklung der Stähle daher von den anderen die Standzeit begrenzenden Eigenschaften leiten lassen.

2.2. Standzeitbestimmende Größen

Als standzeitbestimmende Größen sind die Zeitstandfestigkeit bzw. im Falle einer maximal zulässigen Dehnung, die Kriechgeschwindigkeit sowie die Korrosionsrate zu berücksichtigen, und zwar unter dem Einfluß der Bestrahlung.

Die starke Versprödung der Stähle als Folge der Neutronenbestrahlung kann ebenfalls das Ende der Standzeit eines Brennelementes bestimmen, wenn die Duktilität auf so kleine Werte abfällt, daß an sich zulässige Hüllrohrdeformationen bereits zum Bruch führen.

Als weiterer standzeitbebegrenzender Vorgang ist das Hüllmaterialschwellen infolge Porenbildung anzusehen und zwar dann, wenn durch das Schwellen eine unzulässige Verengung der Kühlkanäle eintritt oder ungleichmäßiges Schwellen zu starken Verspannungen innerhalb des Subassembly führt.

Unter den genannten Auswahlkriterien spielt die Kriechfestigkeit eine besondere Rolle, da sie zunächst allein unter Berücksichtigung der Werte des unbestrahlten Werkstoffes eine Vorauswahl erlaubt. Die Forderung geht dabei nach einer möglichst hohen Zeitstandfestigkeit (zumindest im Falle nicht belüfteter (non-vented) Brennelemente), wobei ein Mindestwert von $\approx 15 \text{ kp/mm}^2$ für die 1000-Stunden-Zeitstandfestigkeit bei 650°C als Richtwert gelten kann³⁾. Diese Bedingung wird von einer Reihe hochwarmfester austenitischer Stähle mit etwa 15-16% Cr und 13-16% Ni erfüllt. In Bild 1 sind zum Vergleich die Zeitstandfestigkeiten bei 650°C einer Reihe hochwarmfester austenitischer Stähle aufgeführt, wie sie aus der Literatur^{4,5,6,7)} bekannt sind. Die Zusammensetzung dieser Stähle ist in Tabelle 1 wiedergegeben. Vom Standpunkt der Neutronenökonomie sind die Unterschiede bei diesen Stählen sehr gering.

Die endgültige Auswahl des optimalen Stahles sowie die möglicherweise erforderlichen Weiterentwicklungen werden sich bevorzugt nach dem Bestrahlungsverhalten richten, das in den folgenden Abschnitten behandelt wird.

3. Einfluß einer Neutronenbestrahlung auf das Verhalten der Stähle

Versucht man das Verhalten der austenitischen Stähle unter Bestrahlung zu beurteilen und zu verstehen, so erscheint es zweckmäßig zwischen den folgenden Größen bzw. Vorgängen zu unterscheiden:

1. Kriechgeschwindigkeit
2. Duktilität sowie Standzeit im Zeitstandversuch
(Hochtemperaturversprödung)
3. Schwellen (Porenbildung)

3.1. Einfluß der Bestrahlung auf die Kriechgeschwindigkeit

Eine Beeinflussung der sekundären Kriechgeschwindigkeit unter Bestrahlung in dem zur Diskussion stehenden Temperaturbereich ist zu erwarten, wenn

1. Die im dynamischen Gleichgewicht vorliegende Fehlstellenkonzentration wesentlich höher liegt als die thermische Fehlstellenkonzentration. (Dies gilt zumindest bei diffusionsgesteuerten Kriechvorgängen).
2. Während der Zeitstandversuche ablaufende Ausscheidungsvorgänge durch die Bestrahlung beschleunigt werden.
3. Stabile Defektcluster bzw. Versetzungsnetzwerke gebildet werden, die der Versetzungsbewegung einen Widerstand entgegenzusetzen.
4. Ein Abbrand von Elementen erfolgt, die die Kriechgeschwindigkeit beeinflussen, wie z.B. Bor oder Stickstoff.

Eine Änderung der sekundären Kriechgeschwindigkeit auf Grund einer stark erhöhten Fehlstellenkonzentration infolge der Bestrahlung ist bei den zu betrachtenden Neutronenflüssen bis etwa 10^{16} n/cm²s und dem in Frage kommenden Temperaturbereich von etwa 600-700°C für Stähle kaum zu erwarten ⁸⁾. Dies wurde durch in-pile Kriechversuche bestätigt ⁹⁾, die beim Stahl vom Typ 304 keine Veränderung der sekundären Kriechgeschwindigkeit zwischen 500 und 700°C durch die Bestrahlung erkennen ließen. Ergebnisse von Untersuchungen an dem gleichen Stahl, die von E. E. Bloom ¹⁰⁾ durchgeführt wurden, zeigen keinen Unterschied im Kriechverhalten während Bestrahlung und nach Bestrahlung, was ebenfalls darauf hinweist, daß keine Beschleunigung des Kriechens durch eine erhöhte Fehlstellenkonzentration vorliegt.

Auch bei in-pile Kriechversuchen mit dem Stahl 316 konnte keine Änderung der Kriechgeschwindigkeit beobachtet werden ¹¹⁾.

Wesentlich wahrscheinlicher sind Änderungen der sekundären Kriechgeschwindigkeit unter Bestrahlung über die anderen aufgeführten Faktoren, insbesondere über die Beeinflussung von Ausscheidungsvorgängen oder die Bildung sehr stabiler Versetzungsnetzwerke.

Der Abbrand bestimmter das Kriechverhalten mitbestimmender Elemente, wie z.B. Stickstoff oder Bor sollte im schnellen Fluß erst bei sehr hohen Neutronendosen eine Rolle spielen.

Vom Standpunkt des Bestrahlungseinflusses auf die sekundäre Kriechgeschwindigkeit kann man, abgesehen von einer möglichen stärkeren Empfindlichkeit von Stählen, die im Verlauf der Beanspruchung zu Ausscheidungsvorgängen neigen, keine Kriterien für die Auswahl eines Stahles angeben. Für Abschätzungen erscheint es daher gerechtfertigt, die sekundäre Kriechgeschwindigkeit von Stählen in dem genannten Temperaturbereich als von der Bestrahlung nur geringfügig beeinflusst anzusehen.

3.2. Hochtemperaturversprödung

Für die Beurteilung eines Stahles ist weiterhin seine Versprödungsneigung unter Bestrahlung von entscheidender Bedeutung, da sie die maximal zulässige Dehnung bestimmt. Über die Ursachen dieser Hochtemperaturversprödung wurde bereits in einem vorangegangenen Vortrag eingehend berichtet ¹⁾. Ein ausgezeichnete Überblick über die Vorgänge und Ursachen der Hochtemperaturversprödung findet sich in einer Arbeit von D. R. Harries ¹²⁾.

Die Hochtemperaturversprödung, die auf das durch (n,α) -Reaktionen gebildete Helium zurückgeführt wird, macht sich bekanntlich in einer Erniedrigung der Duktilität und Standzeit bei Temperaturen oberhalb $\approx 0,4-0,5 T_s$ bemerkbar, wie Bild 2 am Beispiel des Stahles X8CrNiMoVNb 1613 zeigt.

Nach den derzeitigen Vorstellungen sind es im wesentlichen die folgenden Faktoren, die für das Auftreten bzw. das Ausmaß der Hochtemperaturversprödung maßgebend sind:

1. Die erzeugte He-Menge
2. Die Verteilung des Heliums
3. Das Bruchverhalten des Stahles, d.h. seine "Neigung zum interkristallinen Bruch".

Grundsätzlich zeigt sich, daß bei jedem Werkstoff die Versprödung mit zunehmender Dosis, d.h. zunehmender He-Menge ansteigt ^{12,13)}, daß aber beim Vergleich der Duktilitätsabnahme verschiedener Werkstoffe die Höhe des He-Gehaltes kein absolutes Maß der Versprödung ist. Hier spielt zweifellos das Bruchverhalten eine maßgebende Rolle. Es ist somit zwar schon wichtig, die Stähle hinsichtlich der in ihnen durch (n,α) -Reaktionen erzeugten He-Mengen zu vergleichen, ein absolutes Maß für die Versprödung liefert sie jedoch nicht.

Als wichtigste He-Erzeuger im schnellen Fluß müssen die folgenden Elemente angesehen werden:

	$\sigma_{(n,\alpha)} \sqrt{\text{mb}} \sqrt{I}$
Ni	4,2
Fe	0,4
B ¹⁰	600
N	41

Von den genannten Stählen liegt der Stahl 4988 am ungünstigsten, wenn man die erzeugte He-Menge betrachtet, doch sind die Unterschiede nicht so groß, daß man deshalb ein stark unterschiedliches Bestrahlungsverhalten erwarten sollte. Vorwiegend scheinen die im folgenden noch näher zu erläuternden Unterschiede in der Bestrahlungsversprödung auf andere Werkstoffeigenschaften zurückzuführen sein und entziehen sich damit, wenigstens noch z.Zt. einer ganz exakten Erfassung.

Im folgenden soll so kurz wie möglich versucht werden, den derzeitigen Stand der Ergebnisse über das Bestrahlungsverhalten der austenitischen Stähle zu skizzieren und zwar bereits unterteilt nach den Einflußparametern.

3.2.1 Einfluß der Legierungselemente

Ein Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Hauptlegierungselementen Fe, Ni, Cr und dem Ausmaß der Hochtemperaturversprödung kann auf Grund der vorliegenden Ergebnisse nicht festgestellt werden, zumindest nicht in dem für austenitische hochwarmfeste Stähle zur Verfügung stehenden Konzentrationsbereich. Aber auch die Ergebnisse an Incoloy 800, d.h. Werkstoffen mit höherem Ni-Gehalt lassen keinen Einfluß der Elemente, z.B. als Folge höherer He-Produktion erkennen. Das gleiche gilt auch für die anderen Zusatzelemente wie Mo, W, V, bei denen ebenfalls bisher kein direkter Zusammenhang mit dem Ausmaß der Hochtemperaturversprödung beobachtet wurde.

Grundsätzlich ist ein Einfluß dieser Elemente, z.B. über die Ände-

rund des Bruchverhaltens jedoch nicht auszuschließen.

3.2.2. Einfluß von Zusatzelementen

Neben den genannten Legierungselementen spielen Kohlenstoff sowie Bor und Stickstoff eine wichtige Rolle in hochwarmfesten austenitischen Stählen. Es ist schwierig, den Einfluß dieser Elemente getrennt zu erfassen. Weiterhin wird die Beurteilung dadurch erschwert, daß die genannten Elemente in den verschiedenen Stählen in sehr verschiedener Form vorliegen.

Betrachtet man zunächst unstabilisierte Stähle, so zeigen die Ergebnisse an einem 16/13 CrNi-Stahl¹⁴⁾, an ss 316¹⁵⁾ sowie 304¹⁶⁾ folgendes:

Im lösungsgeglühten Zustand lassen die Stähle 16/13 CrNi und 304 keinen Einfluß des gelösten Kohlenstoffs im Konzentrationsbereich von 0,02-0,06% erkennen. Demgegenüber beobachten Weisz und Mitarbeiter¹¹⁾ bei 316 eine im Bereich von 0,04-0,07% abnehmende Duktilität nach Bestrahlung. Der gelöste Kohlenstoff wird danach keine oder eine geringe Zunahme der Hochtemperaturversprödung bewirken.

Deutlich anders ist der Einfluß des Kohlenstoffs, wenn er nicht im Mischkristall gelöst sondern als Karbid ausgeschieden vorliegt. Hier zeigt sich, daß mit steigendem C-Gehalt (zumindest gilt dies bis 0,1%) das Ausmaß der Hochtemperaturversprödung abnimmt (Bild 3). Von entscheidender Bedeutung ist dabei aber auch der Dispersitätsgrad der Karbidausscheidung und zwar verringert sich die Bestrahlungsversprödung mit zunehmender Dispersität¹⁶⁾. Als Ursache hierfür kann eine Fixierung des gebildeten Heliums im Korn angesehen werden^{16,17)}, so daß die Bildung größerer He-Blasen an den Korngrenzen erschwert wird. Dieser Einfluß scheint jedoch weniger kohlenstoffspezifisch zu sein, sondern durch die Ausscheidungen als solche hervorgerufen zu werden.

Neben Ausscheidungen im Korn können auch Karbidausscheidungen an den Korngrenzen die Hochtemperaturversprödung beeinflussen, indem sie die freie Gleitlänge der Korngrenze reduzieren und so die an den Tripelpunkten auftretenden Spannungskonzentrationen erniedrigen und damit die Neigung zum interkristallinen Bruch vermindern^{15,17)}.

Eine zentrale Stelle nimmt das Bor ein, da es einmal auf Grund der mit thermischen Neutronen ablaufenden (n,α) -Reaktionen zu einer Hochtemperaturversprödung der Stähle auch bei Bestrahlung in thermischen Reaktoren führt, zum anderen aber in Konzentrationen bis etwa 100 ppm das Kriechverhalten der austenitischen Stähle entscheidend verbessern kann.

Infolge des mit der Neutronenenergie abnehmenden Wirkungsquerschnittes ist die Bedeutung des Bors als He-Lieferant für Hüllwerkstoffe für schnelle Reaktoren wesentlich geringer.

Bemerkenswert ist die Abhängigkeit der Hochtemperaturversprödung vom Borgehalt^{16,17)}. Verständlich ist, daß bei Bestrahlung in thermischen Reaktoren eine gewisse B-Menge zur He-Bildung erforderlich ist, d.h. bei sehr niedrigen B-Gehalten, und zwar < 1 ppm, die Hochtemperaturversprödung mit steigendem B-Gehalt zunimmt. Weniger einleuchtend dagegen sind die Ergebnisse, daß für B-Gehalte oberhalb 5-10 ppm die Hochtemperaturversprödung vom B-Gehalt weitgehend unabhängig ist. Diese Aussage gilt zumindest für den lö- sungsgeglühten Zustand wie auch die Bilder 4 und 5 zeigen. Bei aus- gelagerten Stählen, bei denen es zur Ausscheidung von Karbiden kommt, die gewisse Mengen Bor enthalten, beobachtet man dagegen ei- ne leichte Zunahme der Hochtemperaturversprödung mit steigendem B- Gehalt¹⁷⁾.

Dieses zunächst überraschende Ergebnis ist qualitativ so zu erklä- ren, daß der auf die Zeitstandfestigkeit und Duktilität positive Einfluß des Bors, der erhalten bleibt, da vom natürlichen B nur die 20% B^{10} abbrennen, die versprödende Wirkung des aus dem B^{10} gebildeten Heliums bei größeren B-Konzentrationen gerade kompen-

siert, so daß sich keine bzw. nur eine geringe B-Abhängigkeit der Versprödung ergibt, trotz der eindeutigen He-Abhängigkeit der Versprödung.

Für die als Hüllmaterial in schnellen Reaktoren zu verwendenden Stähle ist der B-Gehalt deshalb keineswegs auf das äußerste Minimum zu reduzieren, da einmal der positive Einfluß des B^{11} existiert und im schnellen Fluß die bei z.B. 10-20 ppm B erzeugte He-Menge hinter den durch schnelle (n,α) -Reaktionen des Ni oder N_2 gebildeten Mengen deutlich zurücktritt. Nicht ganz klar ist, ob die Transmutation in B-haltigen Verbindungen (z.B. Carboboriden) nicht zu Strukturänderungen führen, die möglicherweise Änderungen der Eigenschaften bewirken. In einem solchen Fall ist es keine große Schwierigkeit, anstelle des natürlichen Bors B^{11} zu verwenden ^{x)}.

Über den Einfluß des Stickstoffs läßt sich im Augenblick nur so viel sagen, daß er auf Grund seines hohen (n,α) -Wirkungsquerschnittes als nennenswerte He-Quelle anzusehen ist, was aber sicherlich nicht zwangsläufig zu dem Schluß führen kann, den Stickstoffgehalt so niedrig wie möglich zu halten, da hierzu, ähnlich wie beim Bor, eine Abwägung der positiven und negativen Einflüsse erforderlich ist.

Leider fehlen noch systematische Untersuchungen über den Einfluß des Stickstoffs auf die Hochtemperaturversprödung, so daß man derzeit keine Hinweise auf die Bedeutung des Stickstoffs geben kann.

^{x)} Nach Fertigstellung dieses Berichtes erschien eine zusammenfassende Arbeit über den Einfluß des Bors, auf die hier ausdrücklich verwiesen sei. (D.R. Harries, A.C. Roberts, G.T. Rogers, J. D.H. Hughes und M.A.P. Dewey "The Role of Boron in the High Temperature Irradiation Embrittlement of Austenitic Steel", Symp. on Radiation Damage in Reactor Materials", Wien 1969)

3.2.3. Einfluß der Stabilisierung

Eine erhebliche Bedeutung für die Strahlenversprödung hat die Stabilisierung des Stahls und zwar sowohl das Stabilisierungselement als auch der Grad der Stabilisierung.

Der Einfluß der Stabilisierung auf die Hochtemperaturversprödung ist einmal in der bereits genannten Fixierung des Heliums im Korninnern als Folge der Karbidausscheidung zu sehen, zum anderen und sicher vorherrschenden Teil jedoch in der bisher nicht exakt bekannten Beeinflussung des Bruchverhaltens der Legierung. Zunächst deuten die vorliegenden Ergebnisse daraufhin, daß mit Ti oder Nb stabilisierte Stähle in geringerem Maße eine Hochtemperaturversprödung zeigen als nichtstabilisierte Stähle ^{11,15,18,19)}. Es ist nicht ganz klar, ob die Ursache hierfür in der größeren Stabilität und Wirksamkeit der Karbide als He-Fallen zu suchen ist oder in der Beeinflussung des Bruchverhaltens. Wie bereits ausgeführt wurde, ist das Auftreten einer Hochtemperaturversprödung stets mit einem interkristallinen Bruch verbunden. Eine Legierung ist im allgemeinen umso empfindlicher in bezug auf eine Hochtemperaturversprödung, je ausgeprägter ihre Neigung zum interkristallinen Bruch ist. Man wird daher bestrebt sein, durch eine mögliche Beeinflussung des Bruchverhaltens das Ausmaß der Hochtemperaturversprödung zu verringern.

Hier haben nun Untersuchungen ¹⁵⁾ gezeigt, daß eine Stabilisierung mit Titan die Neigung des austenitischen Stahls zum interkristallinen Bruch verringert. Hervorzuheben sind die Arbeiten aus dem ORNL, in denen der Einfluß des Titans und Kohlenstoffs auf die Bestrahlungsversprödung als auch auf das Zeitstandverhalten ermittelt wurden. Als Ergebnis dieser Parameterstudien zeigt sich, daß bei Stählen vom Typ 304 Ti-Zusätze von $\approx 0,2\%$ eine deutliche Verbesserung der Duktilität des Stahls im bestrahlten Zustand bewirken ¹⁵⁾. Da der Ti-Zusatz zugleich die Zeitstandfestigkeit verbessert, erscheinen derartige Stähle z.Zt. als erfolversprechende Hüllwerkstoffe.

In diesem Zusammenhang ist auch der Ti-stabilisierte Stahl Sandvik 12R72HV zu erwähnen, der sich neben einem sehr guten Langzeitverhalten bei 650-750°C (siehe Bild 1) durch das Auftreten eines transkristallinen Bruches im unbestrahlten Zustand auszeichnet, was ein günstigeres Bestrahlungsverhalten erhoffen läßt. Wie das folgende Bild 6 erkennen läßt, in dem die Bruchdehnung dieses Stahls vor und nach Bestrahlung im thermischen Reaktor in drei verschiedenen Zuständen wiedergegeben ist, liegt jedoch auch hier eine deutliche Versprödung vor, so daß man nicht von einer absoluten Überlegenheit der Ti-stabilisierten Stähle hinsichtlich des Bestrahlungsverhaltens sprechen kann.

3.2.4. Einfluß der mechanisch-thermischen Vorbehandlung

Von großer Bedeutung auf das Verhalten des Stahles während und nach der Bestrahlung ist die Art der Vorbehandlung, d.h. Verformungszustand und Wärmebehandlung. Im wesentlichen sind es drei das Bestrahlungsverhalten beeinflussende Größen, die durch die Vorbehandlung verändert werden können:

1. Verteilung der Karbidausscheidungen
2. Korngröße
3. Kornform.

Aus den vorhergehenden Ausführungen ist klar ersichtlich, daß eine sehr feine Karbidausscheidung im Korn die He-Wanderung an die Korngrenzen erschwert und so zu einer geringeren Hochtemperaturversprödung führen sollte. Im Übereinstimmung damit zeigt es sich, daß eine Kaltverformung mit anschließender Auslagerung bei 700 - 850°C bei den meisten Stählen ein deutlich verbessertes Bestrahlungsverhalten zur Folge hat. Bei Bestrahlungsversuchen in Reaktoren mit einem nennenswerten Anteil an thermischen Neutronen kann dabei eine homogenere B-Verteilung als Folge der gleichmäßigen Karbidausscheidung zumindest zu einem Teil das günstigere Bestrahlungsverhalten hervorrufen.

Die Korngröße als weitere durch eine Vorbehandlung veränderlicher Parameter kann ebenfalls die Duktilität nach Bestrahlung beeinflussen^{15,21)}.

Erwartungsgemäß beobachtet man, daß die Hochtemperaturversprödung mit abnehmender Korngröße geringer wird, und zwar weil

1. die "Heliumdichte" auf den Korngrenzen als Folge der zunehmenden Gesamtkorngrenzenfläche abnimmt und
2. das Einsetzen eines interkristallinen Bruches infolge Erniedrigung der freien Gleitlänge erschwert wird.

Das verbesserte Bestrahlungsverhalten durch Verringerung der Korngröße muß man allerdings im allgemeinen mit einer Erniedrigung der Zeitstandfestigkeit erkaufen.

Die Bedeutung der freien Korngrenzenlänge für das Einsetzen eines interkristallinen Bruches wirft darüberhinaus einige Fragen in bezug auf ein anisotropes Verhalten der Hüllrohre auf. In einem kaltverformten und nicht rekristallisierten Werkstück weisen die Körner eine in Verformungsrichtung gestreckte Form auf. Es zeigt sich nun, daß die Duktilität z.B. von Blechen parallel zur Verformungsrichtung im Temperaturbereich von 600° bis zur beginnenden Rekristallisation größer ist als senkrecht dazu, und zwar sowohl im bestrahlten als auch im unbestrahlten Zustand (Bild 7). Die Ursache mag darin liegen, daß die senkrecht zur Spannungsrichtung liegenden Korngrenzen bei einer Beanspruchung parallel und senkrecht zur Verformungsrichtung unterschiedlich groß sind und ein interkristalliner Bruch in der Querrichtung eher auftritt als in der Walzrichtung²²⁾.

3.3. Porenbildung bei austenitischen Stählen

Neben der Hochtemperaturversprödung spielt die Porenbildung durch Bestrahlung wegen der mit ihr verbundenen Volumenzunahme eine wichtige Rolle und muß möglicherweise als standzeitbegrenzende Größe angesprochen werden. Über die Ursachen und den Mechanismus der Porenbildung wurde bereits eingehend gesprochen²⁾, ebenso wie über die damit verbundenen Eigenschaftsänderungen, so daß hier nur kurz auf die sich

daraus ergebenden Folgerungen für Zusammensetzung und Zustand der austenitischen Stähle eingegangen werden soll. Nach den derzeitigen Kenntnissen wird das Auftreten von Poren durch ein kleines Verhältnis der Oberflächenenergie γ_o zur Stapelfehlerenergie γ_{SF} begünstigt, während sich bei einem großen γ_o/γ_{SF} -Wert in stärkerem Maße Versetzungsringe infolge Kollabieren von Leerstellenagglomeraten bilden. Unter den verschiedenen kubisch-flächenzentrierten Werkstoffen stellen die austenitischen Stähle auf Grund ihrer sehr niedrigen Stapelfehlerenergie die günstigste Werkstoffgruppe dar, d.h. sie sollten am wenigsten zur Porenbildung neigen. Daß trotzdem eine nennenswerte Porenbildung in austenitischen Stählen beobachtet wird, ist auf eine Stabilisierung von Porenkeimen durch Gase zurückzuführen, wobei das durch (n, α)-Reaktionen gebildete Helium als maßgebend angesehen werden kann. Keine Klarheit besteht über die Bedeutung der im Werkstoff gelösten anderen gasförmigen Verunreinigungen.

Unter diesen Gesichtspunkten läßt sich folgendes sagen

1. Eine mögliche weitere Erniedrigung der Stapelfehlerenergie bzw. Erhöhung der Oberflächenenergie durch geeignete Legierungselemente wird wegen des bereits günstigen $\frac{\gamma_o}{\gamma_{SF}}$ -Verhältnisses vermutlich keine nennenswerte Verringerung der Porenbildung zur Folge haben.
2. Da die Porenkeime sehr wahrscheinlich durch Helium stabilisiert werden, sollte der (n, α)-Wirkungsquerschnitt so klein wie möglich sein.
3. Eine Erhöhung der Senkenkonzentration für die Leerstellenausheilung, z.B. durch Erhöhung der Versetzungsdichte infolge Kaltverformung sollte das Wachstum der Poren verzögern.

Inwieweit einzelne Legierungselemente, Verunreinigungen, Ausscheidungen usw. die Porenbildung in austenitischen Stählen beeinflussen wird

sich erst nach genauen Untersuchungen sagen lassen. Bisher ist man hier noch in starkem Maße auf Vermutungen und nicht immer bewiesene Arbeitshypothesen angewiesen. Sicher läßt sich aber sagen, daß die austenitischen Stähle unter den kubisch-flächenzentrierten Werkstoffen das günstigste Verhalten hinsichtlich der Porenbildung zeigen.

In diesem Bericht ist versucht worden, einen kurzen Überblick über den Einfluß der verschiedenen Stahlparameter auf die Anwendung als Hüllmaterial in schnellen Reaktoren zu geben und zu zeigen, welche Faktoren das sehr komplexe Verhalten insbesondere unter Bestrahlung beeinflussen.

Literaturzusammenstellung

1. H. Hauck, siehe diesen KFK-Bericht, Abschnitt "Hochtemperaturver-
sprödung"
2. H. Böhm, siehe diesen KFK-Bericht, Abschnitt "Porenbildung"
3. K. Kummerer, siehe diesen KFK-Bericht
4. "Erzeugnisse aus warmfesten Stählen", Prospekt Fa. Mannesmann, 1966
5. "Handbuch für hochwarmfeste Stähle und Legierungen",
Prospekt Fa. Röchling
6. E. R. Parker, "Materials Data Book", McGraw-Hill
New York, London, Toronto, (1967)
7. J.D. Edström, L. Egnell u. G. Lagerberg,
Fa. Sandvik Steel Works, 67 1024
8. K. Ehrlich, unveröffentlichte Ergebnisse
9. J.A. Williams u. J.W. Carter, ASTM-Spec.Techn.Pub. 426, (1967)S.149
10. E.E. Bloom, ORNL-TM-2130 (1968)
11. M. Weisz, J. Malkin, J. Erler u. J.P. Andre,
Vortrag auf dem ASTM-Symp. on Effects of Radiation on Structural Metals,
San Francisco, 1968
12. D.R. Harries, J. Brit. Nucl. Energ. Soc. 1966, 74
13. H. Böhm, W. Dienst u. H. Hauck, Z.Metallkde. 57(1966), 352
14. H. Böhm, H. Hauck u. G. Heß, J.Nucl.Mat. 24 (1967), 198
15. W.R. Martin u. J.R. Weir, ASTM-Spec.-Techn.Publ. 426, 440
16. H. Böhm, H. Hauck u. G. Hess, J.Nucl.Mat. 24(1967), 198
17. D.R. Harries u. A.C. Roberts, ASTM-Spec.Techn.Pub. 426(1967), 21

18. A.W. Hughes u. J.R. Caley, J.Nucl. Mat. 10 (1963), 60
 19. J.P. Bell, J. Standring u. P.C.L. Pfeil, ASTM-Conf. "Effects of Radiation on Structural Metals", Atlantic City 1966, Paper No. 65
 20. E. E. Bloom, ORNL-TM-1807
 21. W.R. Martin u. J.R. Weir, J.Nucl.Mat. 18(1966), 108
 22. H. Böhm u. H. Hauck, Trans.ANS 11 (1968), 482
-
-

Tabelle 1: Zusammensetzung einiger hochwarmfester austenitischer Stähle

Werkstoff	C	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Nb	Al	Ti
AISI 316	max 0,05	2,0	18	10,5- 12,5	2,2				
4988	0,10	1,30	16	13	1,3	0,70	10xC		
4981	0,10	1,5	16	16	2		10xC		
4961	0,10	1,20	16	13			0,2		
12R72HV	0,10	2,0	15	15	1,2		0,05	0,13	0,43

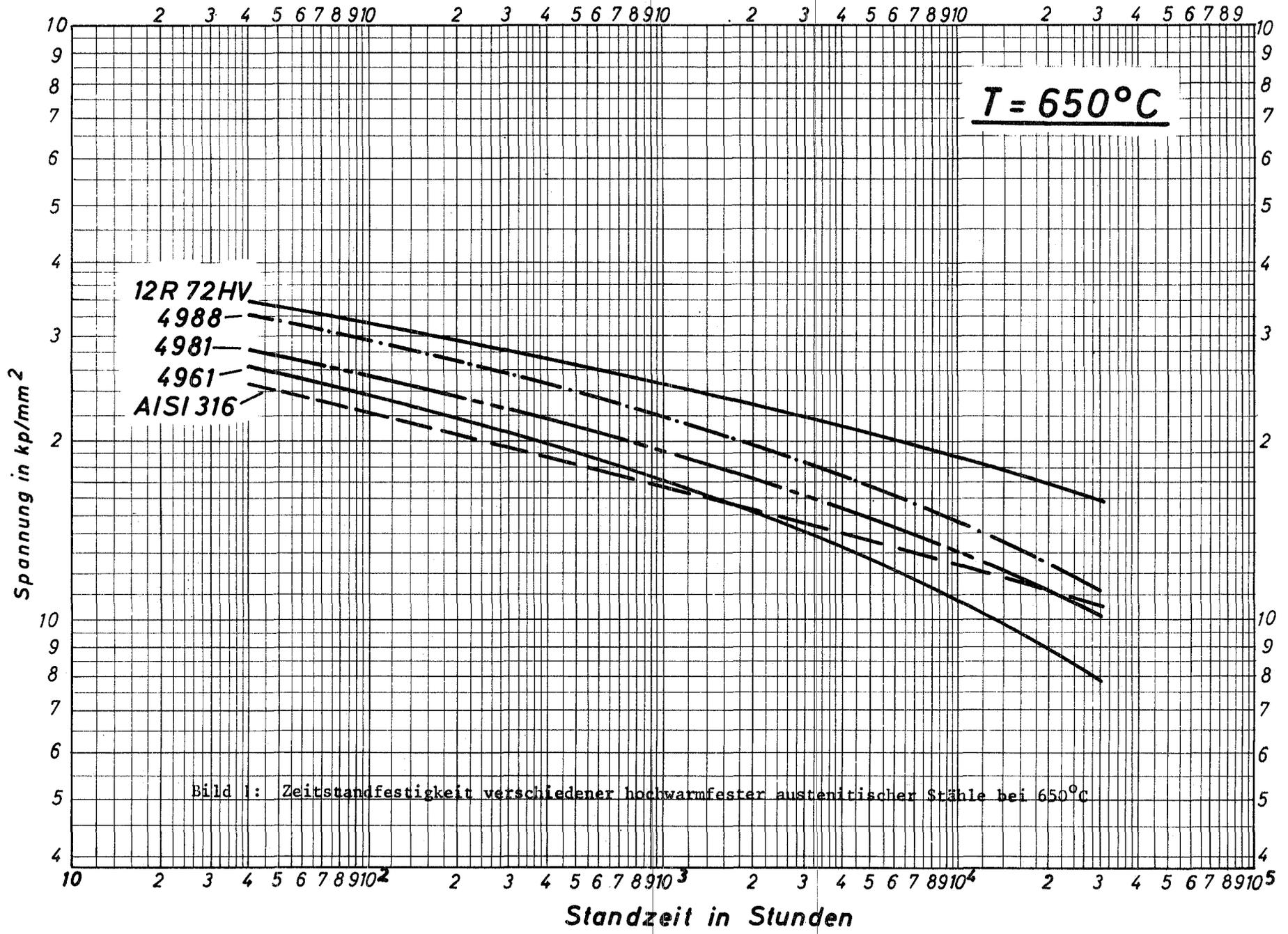


Bild 1: Zeitstandfestigkeit verschiedener hochwarmfester austenitischer Stähle bei 650°C

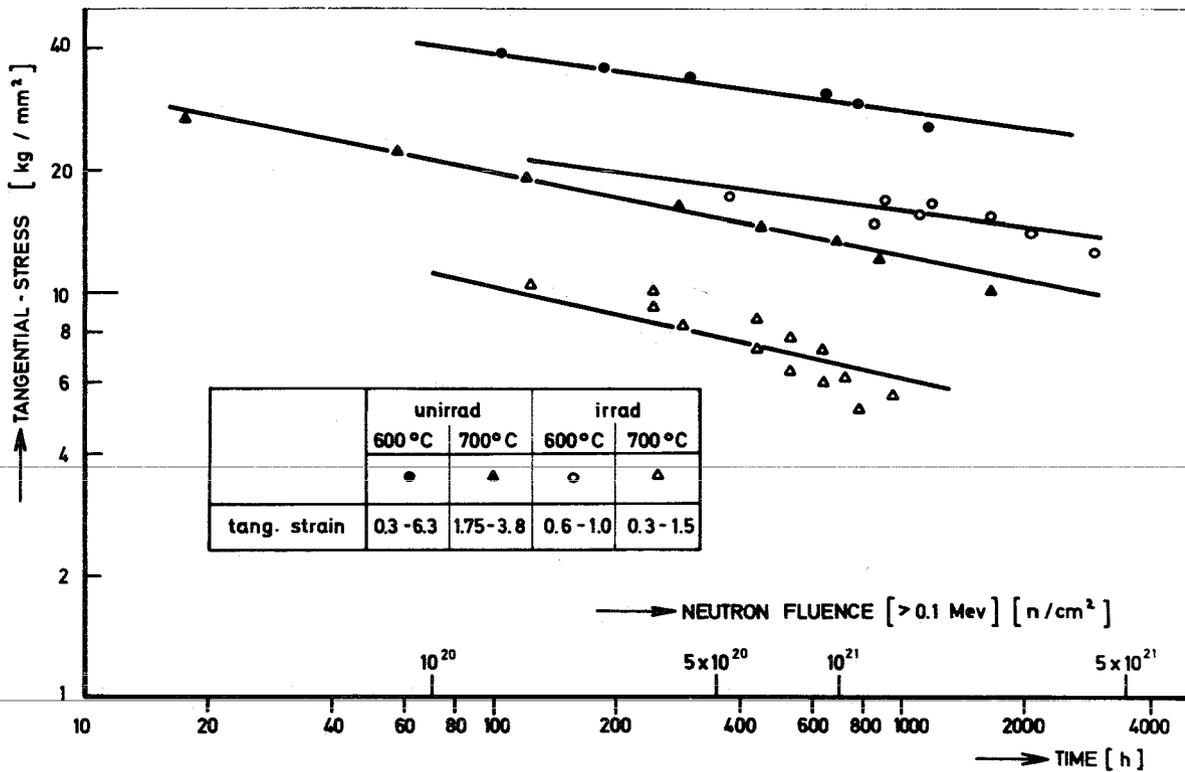
16/13 Cr Ni

Bild 2: Zeitstandfestigkeit von Rohren aus dem Stahl 4988 ohne und unter Neutronenbestrahlung

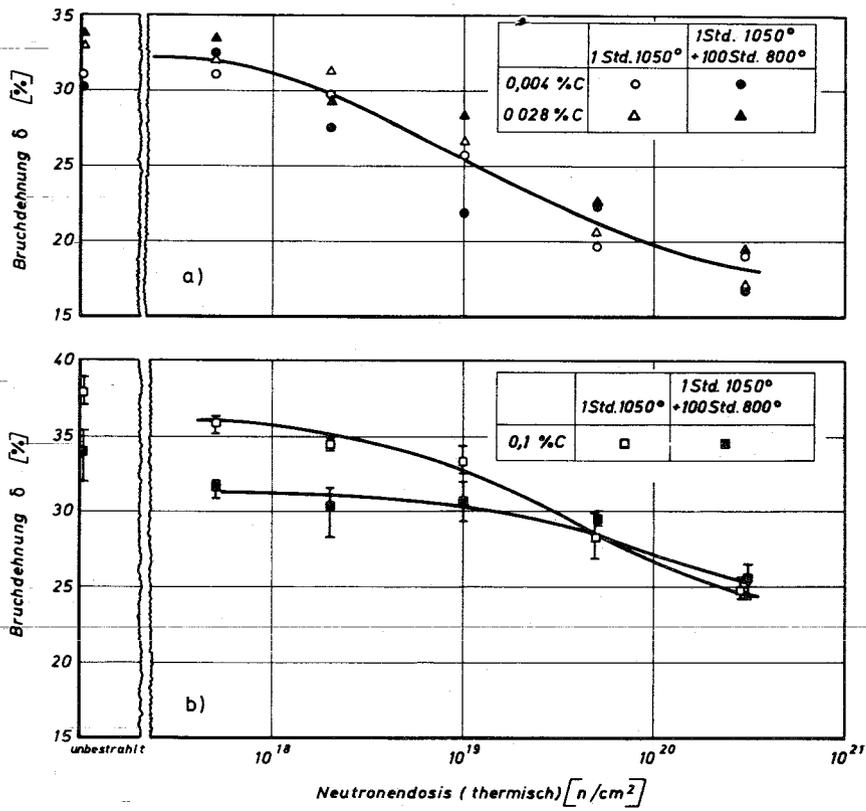


Bild 3: Bruchdehnung bei 750°C in Abhängigkeit von der Neutronendosis für 16/13-CrNi-Stähle mit verschiedenen Kohlenstoffgehalten (Bestrahlungstemperatur 50°C)

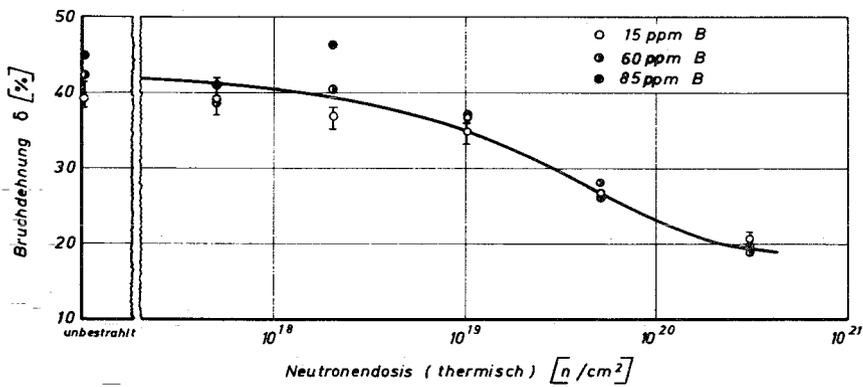


Bild 4: Bruchdehnung bei 750°C in Abhängigkeit von der Neutronendosis für 16/13-CrNi-Stähle mit verschiedenen Borgehalten (Bestrahlungstemperatur 50°C)

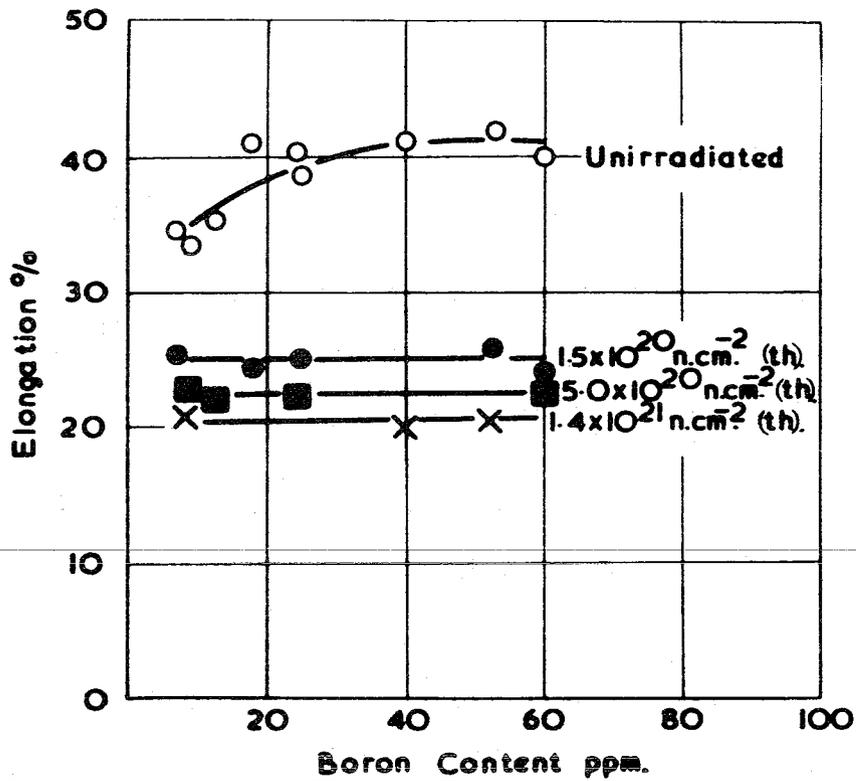


Bild 5: Einfluß einer Neutronenbestrahlung bei 45°C auf die Bruchdehnung bei 750°C eines lösungsgeglühten Nb-stabilisierten 18/10-CrNi-Stahles in Abhängigkeit vom Borgehalt
(Nach D.R. Harries u. A.C. Roberts¹⁷)

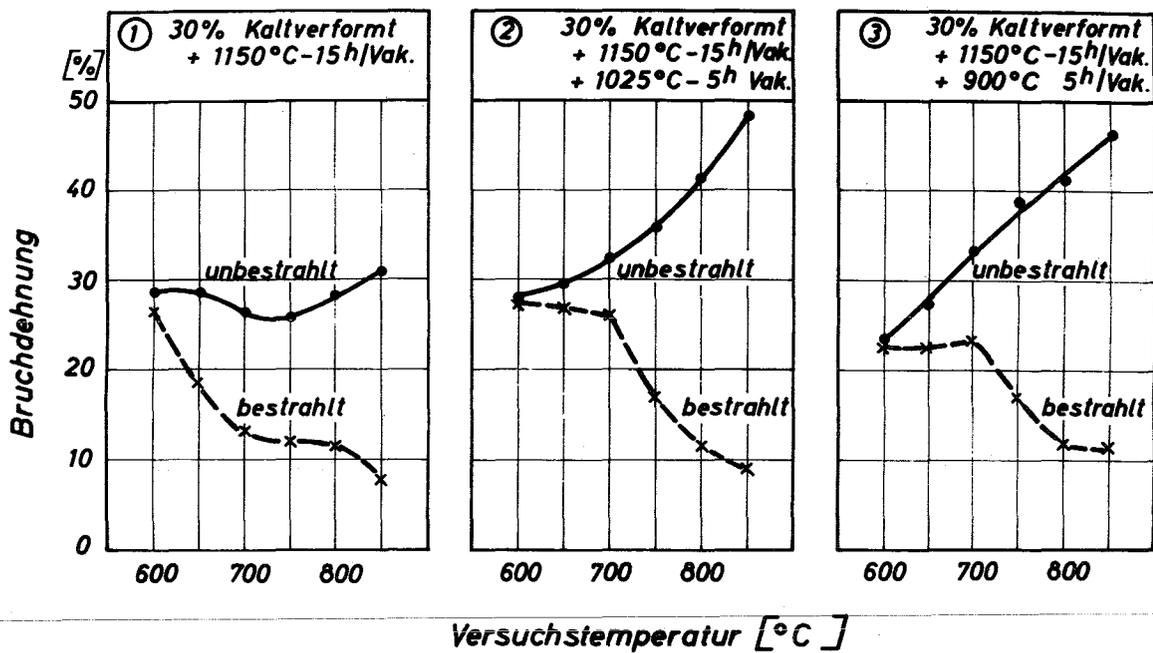


Bild 6: Einfluß einer Neutronenbestrahlung auf die Bruchdehnung eines Ti-stabilisierten 15/15-CrNi-Stahles (Sandvik 12R 72 HV) auf die Bruchdehnung (Bestrahlungstemperatur 50°C , $(\phi t)_{\text{th}} = 3,2 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$)

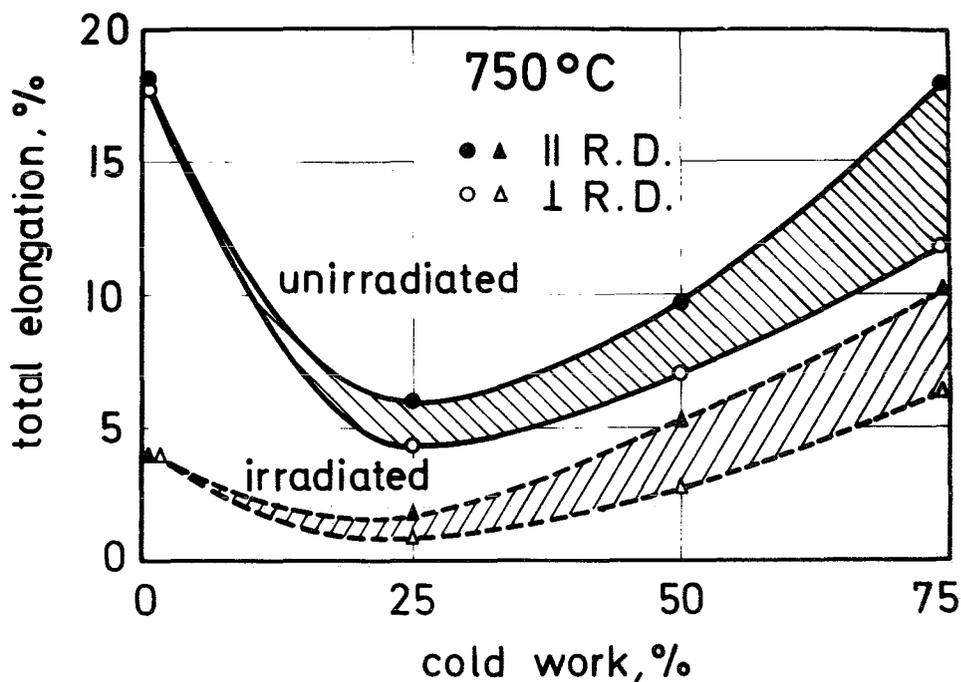


Bild 7: Bruchdehnung eines 16/13-CrNi-Stahles bei 750°C im unbestrahlten und bestrahlten Zustand senkrecht und parallel zur Walzrichtung in Abhängigkeit vom Verformungsgrad (Bestrahlungstemperatur 50°C , $(\phi t)_{\text{th}} = 3 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$)

Hochwarmfeste austenitische Stähle:

Konventionelle Eigenschaften

von

Albert von den Steinen

Deutsche Edelstahlwerke AG, Krefeld

Hochwarmfeste austenitische Stähle:Konventionelle Eigenschaftenvon Albert von den Steinen^{x)}

Nachdem der vorhergehende Bericht von H. Böhm¹⁾ hochwarmfeste austenitische Stähle im Hinblick auf ihr Verhalten unter Bestrahlung behandelte, soll nachfolgend zusammenfassend über Eigenschaften der verhältnismäßig niedrig legierten Stähle dieser Werkstoffgruppe, die aus ihrer Verwendung im konventionellen Kraftwerksbau und in der chemischen Großindustrie bekannt sind, berichtet werden. Als wesentliche Eigenschaft wird ihr Verhalten unter Zeitstandbeanspruchung angesehen. Eng anschließend an den vorhergehenden Bericht¹⁾ soll daher der Einfluß der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Bor, der Einfluß der zur Stabilisierung verwendeten Elemente Niob und Titan und die Wirkung einer mechanisch-thermischen Vorbehandlung auf das Zeitstandverhalten dieser Stähle ohne Einwirkung einer Neutronenbestrahlung erörtert werden.

In Anlehnung an die für die in dieser Diskussionstagung zur Rede stehenden Bauelemente zunächst vorgesehene Arbeitstemperatur und Lebensdauer soll zu einer vergleichweisen Wertung der Beanspruchbarkeit der Stähle die 20 000 h-Zeitstandfestigkeit für 650°C dienen. Für molybdän- bzw. wolframhaltige 16/13- bzw. 16/16-Chrom-Nickel-Stähle mit unterschiedlichen Gehalten an den oben erwähnten Legierungselementen ist diese Kenngröße in Tafel 1 enthalten. Die dort angeführten Zahlen können nur als Anhaltswerte, die jedoch für einen groben Vergleich ausreichend sind, betrachtet werden, da es sich zwar bei einem Teil der Stähle um Mittelwerte aus langlaufenden Versuchen vieler Schmelzen²⁾, zum Teil aber um Ergebnisse aus Versuchen an Einzelschmelzen handelt.

x) Mitteilung aus dem Forschungsinstitut der Deutschen Edelstahlwerke AG, Krefeld

1) H. Böhm, KFK-Bericht Nr. 985, EUR-4180d

Nichtstabilisierte Stähle

Als reiner Chrom-Nickel-Molybdän-Stahl ist der Stahl AISI 316 bekannt, von dem Bild 1 ein Zeitstandfestigkeitsstreuband für 650°C zeigt, nach amerikanischen Versuchsergebnissen gezeichnet. Der Kohlenstoffgehalt der untersuchten Schmelzen lag im Mittel bei 0,05 %. Als Mittelwert für die 20 000 h-Zeitstandfestigkeit dieses Stahles mit engeren Analysengrenzen, der in Deutschland unter der Bezeichnung X 6 CrNiMo 17 13 eingeführt wurde, kann 10 kp/mm² angegeben werden.

Die Zeitstandfestigkeit dieses Stahles ist wie die anderer austenitischer Stähle vom Kohlenstoffgehalt abhängig. Niedrigere Kohlenstoffgehalte, z.B. 0,025 %, führen, wie die Zeitstandlinie in Bild 2 (die die durch offene Kreise gekennzeichneten Bruchpunkte verbindet) zeigt, zu einem 20 000 h-Zeitstandwert bei 650°C von nur etwa 8 kp/mm². Gleichzeitig kann aber, wie dem Bild zu entnehmen ist, durch einen erhöhten Stickstoffzusatz (Kurven mit ausgefüllten Zeichen) die Zeitstandfestigkeit angehoben werden. Ein Zusatz von rd. 0,15 % N bei 0,025 % C erhöht den 20 000 h-Wert für 650°C auf etwa 10,5 kp/mm². Die Zeitstandbruchdehnung des stickstofflegierten Stahles sinkt bei 600 und 650°C allerdings auf geringere Werte ab. Wird einem Stahl mit dem höheren C-Gehalt von 0,05 % C etwa die gleiche Menge Stickstoff zugesetzt, so erreicht ein solcher Stahl nach Versuchen von H.R. Kautz und H. Gerlach³⁾ eine 20 000 h-Zeitstandfestigkeit von etwa 12 kp/mm².

Zunehmende Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte bewirken in etwa gleicher Weise eine Erhöhung der Zeitstandfestigkeit. Das läßt sich Bild 3 nach Versuchen von P.D. Goodell, T.M. Cullen und J.W. Freeman⁴⁾ entnehmen. Hier wird dem Stickstoff, wie aus der Auftragung auf der Abszisse ersichtlich, eine etwas stärkere Wirkung beigemessen.

3) Arch. Eisenhüttenwes. 39 (1968) S. 151/58

4) Trans. ASME, Ser. D, J. basic Engng., Sept. 1967 S. 517/24

Neben der Zeitstandfestigkeit ist das Bruchverhalten für die Beurteilung solcher Stähle heranzuziehen. Es wurde schon angedeutet, daß die Zeitstandbruchdehnung der höher stickstofflegierten Stähle geringer ist. Das ergibt sich noch einmal aus Bild 4 für Chrom-Nickel-Stähle mit etwas höherem Molybdän- und Stickstoffgehalt. Im rechten Teilbild ist ersichtlich, daß auch die Kerbschlagzähigkeit bei Raumtemperatur nach Glühen bei höherer Temperatur bei den stickstofflegierten Stählen stärker abfällt als bei dem Stahl ohne Stickstoffzusatz. Inwieweit die Kerbschlagzähigkeit bei Raumtemperatur kennzeichnend sein kann für das Betriebsverhalten eines austenitischen hochwarmfesten Stahles mag hier dahingestellt bleiben. Die größere Abnahme der Kerbschlagzähigkeit und die stärkere Abnahme der Zeitstandbruchdehnung der stickstofflegierten Stähle sind die Folge eines veränderten Ausscheidungsablaufs. Während bei einem stickstoffarmen Chrom-Nickel-Molybdän-Stahl vom Typ X 6 CrNiMo 17 13 bei langzeitiger Beanspruchung neben wenig Laves-Phase nur das Karbid $M_{23}C_6$ auftritt, scheidet sich in stickstofflegierten Stählen zusätzlich das stickstoffhaltige Karbid M_6C und mit zunehmender Glühdauer auch Chromnitrid Cr_2N aus. Hierdurch wird einerseits die Kerbschlagzähigkeit nach Langzeitglühung und zum anderen die Zeitstandbruchverformung herabgesetzt. Diese Nitridausscheidungen sind aber möglicherweise in der Lage, die Anfälligkeit zur Hochtemperaturversprödung unter Bestrahlung in gewisser Weise zu mildern.

Das viel diskutierte in geringen Mengen zugesetzte Element B o r nimmt aufgrund seines Atomhalbmessers (0,95 Å) eine Sonderstellung innerhalb der Stahllegierungselemente ein. Bor verlangsamt, wie metallkundliche Untersuchungen gezeigt haben⁵⁾, die Ausscheidungsvorgänge, die während der Beanspruchung des Stahles ablaufen. Insbesondere werden wegen der Anhäufung von Boratomen an den Korngrenzen die Ausscheidungen in deren Bereich zurückgedrängt. Dadurch entstehen keine an Legierungselementen verarmte Korngrenzenbezirke, so daß eine z.B. durch kohärente Ausschei-

5) K. Bungardt u. G. Lennartz, Arch. Eisenhüttenwes. 34 (1963) S. 531/46

dungen bedingte erhöhte Warmfestigkeit des Kornes selbst ausgenutzt werden kann, ohne daß ein frühzeitiges Aufreißen der Korngrenzen und damit der Bruch eintritt.

Die Angaben über die Wirkung des Bors auf die Zeitstandfestigkeit von nichtstabilisierten hochwarmfesten austenitischen Stählen sind nicht einheitlich. Während von G. Henry und Mitarbeitern⁶⁾ gefunden wurde, daß durch Borgehalte von einigen zehn ppm die Zeitstandfestigkeit von molybdänfreien Chrom-Nickel-Stählen nicht, von molybdänhaltigen Chrom-Nickel-Stählen jedoch merklich erhöht wurde, stellten H.R. Kautz und H. Gerlach³⁾ für den molybdänhaltigen Stahl zwar auch eine anfängliche Verbesserung fest, die jedoch nach längerer Beanspruchungsdauer verloren geht. Sie führen dies auf die Ausscheidung des Bors als Karboborid $M_{23}(C,B)_6$ zurück, wodurch es der Grundmasse entzogen wird. Gegenüber der borfreien Grundlegierung kann danach allenfalls eine Verbesserung der 20 000 h-Zeitstandfestigkeit bei 650°C von 1/2 kp/mm² angenommen werden.

Zusatz von Bor zu stickstofflegierten Schmelzen des 16/16/2 CrNiMo-Stahles führt ebenso nicht zu einer stärkeren Erhöhung der Zeitstandfestigkeit. Von den nicht mit Titan oder Niob stabilisierten Stählen dieses Typs führt die Kombination von Stickstoff und Bor immerhin zur höchsten 20 000 h-Zeitstandfestigkeit von rd. 12,5 kp/mm² 3).

Mit Niob oder Titan stabilisierte Stähle

Bisher war von nichtstabilisierten Stählen die Rede. Aufgrund der Forderung nach Beständigkeit gegen interkristalline Korrosion sind in Deutschland vorwiegend stabilisierte Stähle, und zwar mit Niob stabilisierte Stähle verwendet worden, da sich aufgrund zahlreicher langlaufender Versuche ergeben hat, daß Niob gleichzeitig stärker zur Erhöhung der Zeitstandfestigkeit beiträgt als Titan.

Streubänder der Zeitstandfestigkeit des mit Niob stabilisierten 16/16/2 Chrom-Nickel-Molybdän-Stahles, der in Deutschland unter

6) G. Henry, A. Mercier, J. Plateau u. J. Hochmann, Rev. Métallurg. 60 (1963) S. 1221/33

der Kurzbezeichnung X 8 CrNiMoNb 16 16 bekannt ist, sind in Bild 5 enthalten⁷⁾. Hieraus ergibt sich für 650°C eine mittlere 20 000 h-Zeitstandfestigkeit von 12,5 kp/mm². Durch einen Zusatz von rd. 0,15 % N wird dieser Kennwert um rd. 1 kp/mm² erhöht. Bei etwas niedrigerem Stickstoffgehalt von rd. 0,1 % und gleichzeitiger Zugabe von rd. 0,7 % V wird die Zeitstandfestigkeit weiter erhöht auf etwa 14 kp/mm², es handelt sich dann um den Stahl X 8 CrNiMoVNB 16 13²⁾, der in vorhergehenden Berichten bereits des öfteren erwähnt wurde.

Stärker als bei den nichtstabilisierten Stählen wirken sich Zusätze geringer Mengen Bor auf die Zeitstandfestigkeit sowohl der mit Titan als auch der mit Niob stabilisierten Stähle aus.

Bild 6 zeigt dies im oberen Teilbild für einen titanstabilisierten Chrom-Nickel-Stahl, der Wolfram anstelle von Molybdän enthält.

Ein Vergleich der Kurven mit offenen Kreisen (kein Borzusatz) und mit offenen Dreiecken (20 ppm B) läßt erwarten, daß die Zeitstandfestigkeit bei 650°C für 20 000 h durch den Borzusatz um etwa 2 kp/mm² auf etwa 13 kp/mm² gesteigert werden kann. Diese Feststellung haben bereits R. Poussardin und R. Castro⁸⁾ gemacht. Ein ähnlicher Stahl (Bild 7), bei dem ein Teil des Nickels durch Mangan ersetzt ist, führt zu einer höheren 20 000 h-Zeitstandfestigkeit bei 650°C von rd 15 kp/mm². Dieser Stahl weist übrigens, wie die untere Kurve des oberen Teilbildes zeigt, bei 700°C eine verhältnismäßig hohe 1 %-Zeitdehngrenze auf.

Die stärkere Wirkung des Bors auf die Zeitstandfestigkeit der stabilisierten gegenüber den nichtstabilisierten Stählen muß einmal mit den geänderten Karbidausscheidungs Vorgängen in Zusammenhang gebracht werden, die zu verschiedenen Gehalten an gelöst bleibendem Bor führen. Andererseits wird das Bor an den Korngrenzen dann besonders wirksam, wenn im Korn selbst durch feinverteilte Titan- und Niobcarbonitridausscheidungen eine höhere Warmfestigkeit vorliegt als bei titan- und niobfreien Stählen.

7) Arbeitsgemeinschaft für warmfeste Stähle, vgl. Arch. Eisenhüttenwes. 28 (1957) S. 245/323 u. S. 673/730 sowie 33 (1962) S. 27/60

8) Rev. Métallurg. 60 (1963) S. 477/85 (Diskussionsbeitrag)

Für einen niobstabilisierten Chrom-Nickel-Molybdän-Stahl ist in Bild 8 der Einfluß steigender Borzusätze auf in Zeitstandversuchen bei 650°C gemessene Kenngrößen wiedergegeben⁹⁾. Die bei Versuchsbeginn gemessene Anfangsdehnung (Teilbild links) wird durch Bor nicht deutlich beeinflusst. Das entspricht der Feststellung, daß auch die im Kurzversuch bestimmte 0,2-Grenze bei höheren Temperaturen von borfreien und borbehandelten Stählen keine größeren Unterschiede aufweist. Die minimale Kriechgeschwindigkeit im sekundären Bereich wird durch Borzusatz verringert und die Dauer des Kriechens in diesem Bereich verlängert. Dies kann mit dem durch Bor verursachten verlangsamten Ausscheidungsablauf in Zusammenhang gebracht werden. Schließlich wird durch Borzusatz - besonders interessiert im Zusammenhang mit den hier besprochenen Stählen natürlich immer der Unterschied zwischen den nicht mit Bor und den mit etwa 70 ppm B behandelten Stählen - die Dauer des Kriechens im tertiären Bereich verlängert, eine Folge der erst später und weniger stark erfolgenden Aufreißungen an den Korngrenzen. Insgesamt wird dadurch die gesamte Zeit bis zum Bruch, wie das Bild rechts für die verschiedenen Zugbeanspruchungen erkennen läßt, durch bereits geringe Borzusätze erheblich verlängert.

Teilweise aus diesem Bild, vor allem aber aus Auswertungen, die von allen in Deutschland bekannten Zeitstandversuchen vorgenommen wurden²⁾, ergibt sich (Bild 9) eine 20 000 h-Zeitstandfestigkeit bei 650°C für den niobstabilisierten Chrom-Nickel-Molybdän-Stahl mit etwa 60 bis 100 ppm Bor von 14,5 kp/mm², für einen Stahl mit etwa der zehnfachen Menge Bor von 17,5 kp/mm², gegenüber 12,5 kp/mm² für den Stahl ohne Borzusatz.

Die niobstabilisierten Stähle sind bei dieser Übersicht mehr erwähnt worden als mit Titan stabilisierte hochwarmfeste Stähle. Das hängt, wie schon erwähnt, damit zusammen, daß sich bei den in Deutschland bisher durchgeführten Untersuchungen eine höhere Zeitstandfestigkeit der niobstabilisierten Stähle, ob ohne oder

9) K. Bungardt u. A. von den Steinen, DEW-Techn. Ber. 1 (1961) S. 138/50

mit Bor, ergeben hat. Auf einen folgenden Bericht von L. Egnell¹⁰⁾ über einen vakuumgeschmolzenen borbehandelten titanstabilisierten Stahl, sei in diesem Zusammenhang hingewiesen.

Als Kenngröße für die Beanspruchbarkeit der Stähle wurde bisher nur die Zeitstandfestigkeit berücksichtigt. Aus den vorhergehenden Berichten ging aber hervor, daß für das Bauelement, das hier zur Debatte steht, die 1 %-Zeitdehngrenze als maßgebliche Berechnungskenngröße angesehen werden muß. Wie sich die 1 %-Zeitdehngrenze zur Zeitstandfestigkeit verhält, kann für den schon mehrmals genannten Stahl X 8 CrNiMoVNb 16 13 (Werkstoff-Nr. 4988) Bild 10 zeigen²⁾. Das Verhältnis von 1 %-Zeitdehngrenze zur Zeitstandfestigkeit steigt von niedrigeren Temperaturen bis 650°C an, um dann bis 700°C etwa gleich zu bleiben. Einen Hinweis auf dieses Verhältnis liefert auch Bild 11 für den niobstabilisierten Chrom-Nickel-Molybdän-Stahl mit rd. 60 ppm Bor. Mit steigender Prüftemperatur nähert sich (hier im Bild für 10 000 h) die 1 %-Zeitdehngrenze der Zeitstandfestigkeit an. Vergleichsweise sind in dieses Bild eingetragen die im Kurzzugversuch ermittelte 0,2-Grenze und die bei der Belastung der Proben zum Zeitstandversuch gemessenen Anfangsdehnungen (offene Kreise). Während bei 600°C eine Beanspruchung in Höhe der 10 000 h-Zeitstandfestigkeit eine Anfangsdehnung von etwa 4 % verursacht, nimmt die Anfangsdehnung naturgemäß mit höher werdenden Temperaturen bei Beanspruchungen, die der jeweiligen 10 000 h-Zeitstandfestigkeit entsprechen, stark ab.

Mechanisch-thermische Vorbehandlung

In ähnlicher Weise verhalten sich alle hier erwähnten verhältnismäßig niedrig legierten hochwarmfesten austenitischen Stähle. Gerade im Zusammenhang mit der 1 %-Zeitdehngrenze soll aber anschließend an die Erörterung über den Einfluß der verschiedenen Legierungselemente auf das Zeitstandverhalten dieser Werkstoffe noch auf die Wirkung einer mechanisch-thermischen Vorbehandlung hingewiesen werden. Im vorhergehenden Bericht von H. Böhm¹⁾ ist dies im Hinblick auf das Bestrahlungsverhalten dieser Werkstoffe bereits geschehen.

10) L. Egnell, KFK-Bericht Nr. 985, EUR-4180d

Den Einfluß einer Kaltverfestigung vor dem Zeitstandversuch auf das Verhältnis von Zeitdehngrenzen zur Zeitstandfestigkeit zeigt für 20 000 h Bild 12 für den Stahl X 8 CrNiMoBNb 16 16. Im üblich wärmebehandelten Zustand (offene Kreise) mit einer 0,2-Grenze bei Raumtemperatur von rd. 28 kp/mm² ergibt sich mit zunehmender Temperatur ein Anstieg des Verhältnisses von 1 % Zeitdehngrenze zur Zeitstandfestigkeit wie für den Stahl X 8 CrNiMoVNb 16 13 in Bild 10. Im kaltverfestigten Zustand - der Stahl wurde bei Temperaturen um 800°C verformt, anschließend 5 h bei 750°C geglüht und besaß dann eine 0,2-Grenze von über 50 kp/mm² - nimmt das Verhältnis von 1 % Zeitdehngrenze zur Zeitstandfestigkeit von sehr hohen Werten bei niedrigen Temperaturen mit steigender Temperatur ab und erreicht bei 700°C den Wert des nicht vorher kaltverfestigten Stahles. In diesem Fall ist der absolute Wert der 1 % Zeitdehngrenze im kaltverfestigten Zustand allerdings noch um 2 kp/mm² höher, weil auch die Zeitstandfestigkeit des kaltverfestigten Stahles um rd 2,5 kp/mm² höher liegt als die des Stahles ohne vorhergehende Kaltverfestigung. Nach unseren Untersuchungen bleibt der Vorteil einer Kaltverfestigung auf Zeitstandfestigkeit und Zeitdehngrenze bei Stählen dieser Art für Beanspruchungszeiten von etwa 20 000 h bis zu höchsten Temperaturen von etwa 720°C erhalten. Die darüber einsetzende stärkere Erholung und Rekristallisation der kaltverfestigten austenitischen Stähle führt dann allerdings zu einer raschen Abnahme der Festigkeitswerte bei Langzeitbeanspruchung. Die Steigerung von Zeitstandfestigkeit und Zeitdehngrenzen ist von der Höhe der Kaltverfestigung abhängig. Dies geht aus Bild 13 für den Stahl X 8 CrNiMoVNb 16 13 bei 600°C hervor⁷⁾. Die Zeitstandfestigkeit des auf eine 0,2-Grenze von 82 kp/mm² kaltgezogenen Stahles B ist höher als die des Stahles A, der auf eine 0,2-Grenze von nur etwa 46 kp/mm² warmkaltgeschmiedet wurde. (Dieser Stahl hat allerdings gleichzeitig einen niedrigeren Stickstoffgehalt als die Schmelze B).

Bemerkenswert in diesem Bild ist das Verhalten von gekerbten Proben mit der Formzahl $\alpha_K \sim 4.4$, deren Bruchzeit durch Dreiecke ge-

kennzeichnet ist. Die gekerbten Proben des härteren Stahles weisen eine wesentlich kürzere Laufzeit auf als die des Stahles mit der niedrigeren 0,2-Grenze. Dementsprechend wird die Zeitstandlinie für die glatten Proben von der Kurve für die gekerbten Proben bei dem stärker kaltverfestigten Stahl wesentlich stärker unterschritten. Aufschlußreich ist ein Vergleich der Bruchzeiten der mit 31 kp/mm^2 beanspruchten Proben beider Stähle; die Probe des härteren Stahles ist nach rd. 300 h, die des weicheren Stahles nach rd. 7 000 h gebrochen. Die Verfestigung des Kornes des stärker kaltgezogenen Stahles ist derart groß, daß ein Abbau der Spannungen über eine plastische Verformung des Kornes nicht erfolgen kann und ein frühzeitiger Bruch über die Korngrenzen eintritt. Die geringere Verformungsfähigkeit der härteren Schmelze kommt auch in den verhältnismäßig niedrigen Werten für die Zeitstandbruchdehnung der nicht gekerbten Proben zum Ausdruck.

In Hüllrohren kommen derart schroffe Querschnittsübergänge, die mit starker Dreiachsigkeit des Spannungszustandes verbunden sind, wohl kaum infrage, so daß die hier an scharf gekerbten Rundproben erhaltenen Ergebnisse nicht auf das Verhalten sehr dünnwandiger Rohre unter andersartiger Beanspruchung direkt übertragbar sind. Trotzdem erscheint es zweckmäßig, in diesem Zusammenhang noch einmal auf das vielzitierte Legierungselement Bor hinzuweisen. Es ist bekannt, wie es Bild 14⁷⁾ auch zeigt, daß im Gegensatz zu anderen austenitischen Stählen der Stahl X 8 CrNiMoBNb 16 16 mit dem hohen Borgehalt von rd. 0,1 % nach einer Vorverfestigung im Zeitstandversuch keinen vorzeitigen Bruch der gekerbten Proben und eine gute Zeitstandbruchdehnung ergibt. Bei Borgehalten von nur 20 bis 100 ppm, die hier meist diskutiert werden, ist dieses Verhalten nicht so eindeutig. Sowohl bei einem niobstabilisierten Stahl des Typs 16 % Cr, 16 % Ni, 2 % Mo (Bild 15⁹⁾) als auch bei einem titanstabilisierten Stahl mit rd. 16 % Cr, 13 % Ni und 2,5 % W (Bild 6) konnten durch Zusatz von 20 bis 100 ppm Bor geringe Zeitstandbruchdehnungen nach einer Vorverfestigung nicht vermieden werden. Der niobstabilisierte Stahl (Bild 15) hatte bei Raumtemperatur im lösungsgeglühten Zustand eine 0,2-Grenze von 28 kp/mm^2 , nach Warmkaltverformung mit

anschließendem 5-stündigem Glühen bei 750°C eine 0,2-Grenze von 70 kp/mm². Bei dem titanstabilisierten Stahl (Bild 6) waren diese Werte nach dem Lösungsglühen 26 kp/mm², nach Warmkaltverformen mit anschließendem Glühen 64 kp/mm². Zwischen den kaltverfestigten Stählen ohne und mit Borzusatz in Bild 6 ergibt sich kein Unterschied in der Zeitstandbruchdehnung. In beiden Fällen wird durch die Vorverfestigung die Zeitstandfestigkeit bei 650°C beträchtlich gesteigert, die Zeitstandbruchdehnung aber erheblich vermindert. Ebenso weist der vorverfestigte borbehandelte Stahl in Bild 15 nur geringe Zeitstandbruchdehnung auf.

Demgegenüber haben andere Versuche in unserem Hause, über die K. Bungardt u. G. Lennartz⁵⁾ berichteten, gezeigt, daß auch bereits geringe Borgehalte die Zeitstandbruchverformung vorverfestigter Proben aus niobstabilisierten Chrom-Nickel-Molybdän-Stählen verbessern können. Neben geringen Abweichungen in der Grundzusammensetzung bestanden folgende Unterschiede zwischen der Behandlung der Stähle, die zu den in den Bildern 6 und 15 dargestellten Ergebnissen führten und der Behandlung der von K. Bungardt u. G. Lennartz⁵⁾ untersuchten Stähle. Die erstgenannten Stähle, die geringe Bruchdehnungen ergaben, waren warmkaltverformt, d.h. bei Temperaturen um 800°C geschmiedet und anschließend 5 h bei 750°C zum Abbau der größten Spannungsspitzen geglüht worden. Die von K. Bungardt und G. Lennartz⁵⁾ untersuchten Stähle wurden kaltgezogen und danach vor dem Zeitstandversuch nicht wärmebehandelt. Möglicherweise ist bei dem Schmieden bei 800°C und bei der nachfolgenden 750°C-Glühung bereits Bor ausgeschieden worden, so daß die in Lösung verbliebene Menge nicht mehr ausreichte, verformungsarme Brüche zu verhindern. Dies könnte auch in Übereinstimmung stehen mit der Tatsache, daß bei dem Stahl mit dem hohen Borgehalt von rd. 0,1 % trotz Verformung bei rd. 800°C und anschließendem Glühen bei 750°C genügend Bor in Lösung bleibt, um vorzeitige Brüche gekerbter Proben zu verhindern. Ob diese Annahmen zutreffend sind, müßte durch weitere Versuche geklärt werden.

Zusammenfassung

Im Anschluß an den Bericht von H. Böhm¹⁾ über das Bestrahlungsverhalten hochwarmfester austenitischer Stähle werden einige konventionelle Eigenschaften dieser verhältnismäßig niedrig legierten Stähle behandelt. Dabei wird vor allem ihr Zeitstandverhalten und dessen Beeinflussung durch unterschiedliche Gehalte an Kohlenstoff, Stickstoff, Bor, durch die zur Stabilisierung verwendeten Elemente Niob oder Titan und durch eine mechanisch-thermische Vorbehandlung erörtert.

Tafel 1

20 000 h-Zeitstandfestigkeit bei 650°C von molybdän- bzw. wolframlegierten 16/13- bzw. 16/16-Chrom-Nickel-Stählen

Gehalt an sonstigen Elementen in Gew.-% (ungefähr)							Werkstoffbezeichnung nach DIN 17006	Anhaltswerte für σ_B 20 000 bei 650°C in kp/mm ²
C	N	B	Nb/Ta	Ti	V			
0,025							8	
0,05						X 6 CrNiMo 17 13	10	
0,025	0,15						10,5	
0,05	0,15						12	
0,05		0,005					10,5	
0,05	0,15	0,008					12,5	
0,12				0,5		X 12 CrNiWTi 16 13	11	
0,12		0,002		0,5			13	
0,06			1			X 8 CrNiMoNb 16 16	12,5	
0,05	0,15		1				13,5	
0,06	0,10		1		0,7	X 8 CrNiMoVNb 16 13	14	
0,06		0,006	1			X 6 CrNiMoB 16 16	14,5	
0,06		0,070	1			X 8 CrNiMoBNb 16 16	17,5	

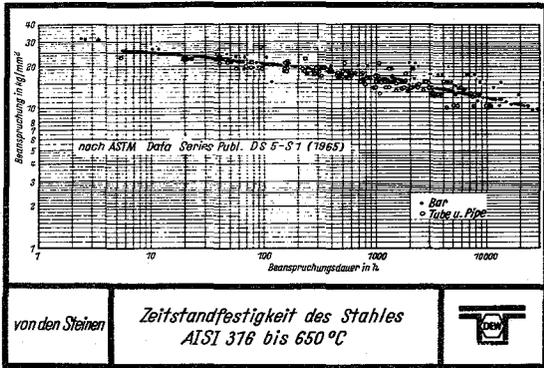


Bild 1

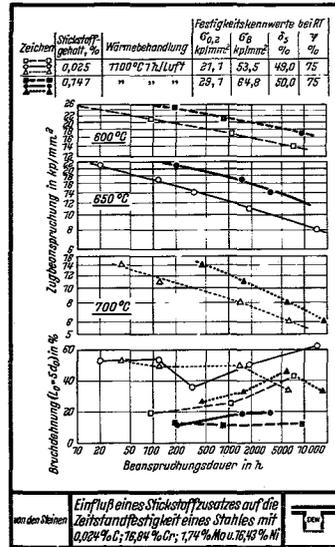


Bild 2

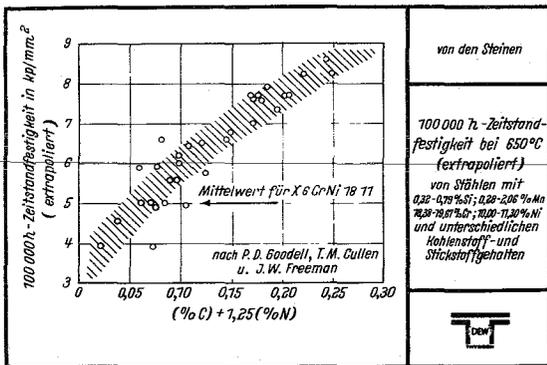


Bild 3

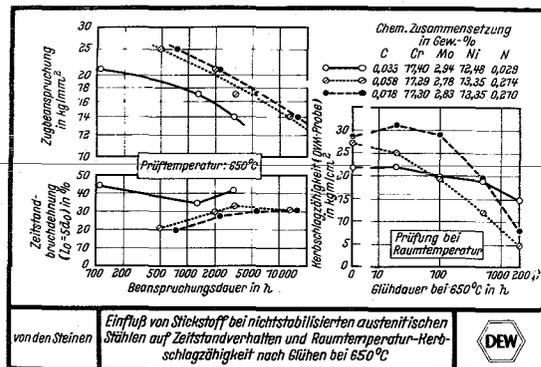


Bild 4

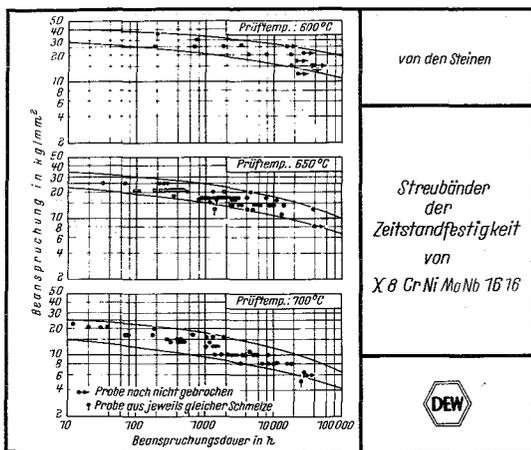


Bild 5

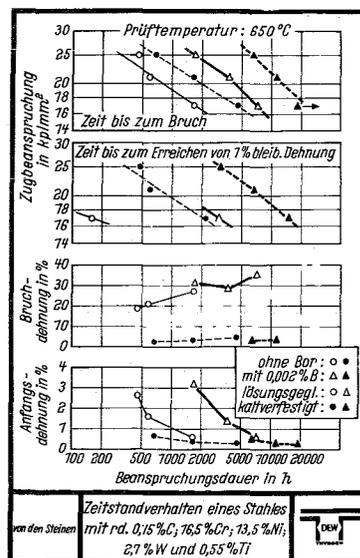


Bild 6

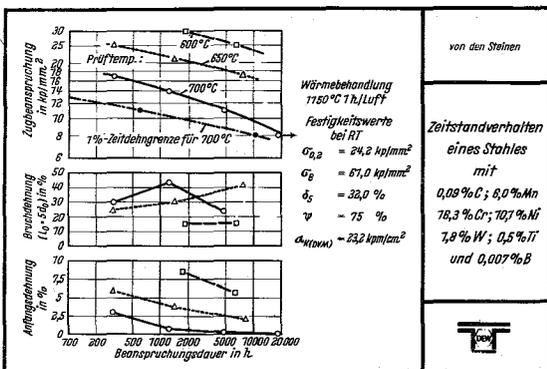


Bild 7

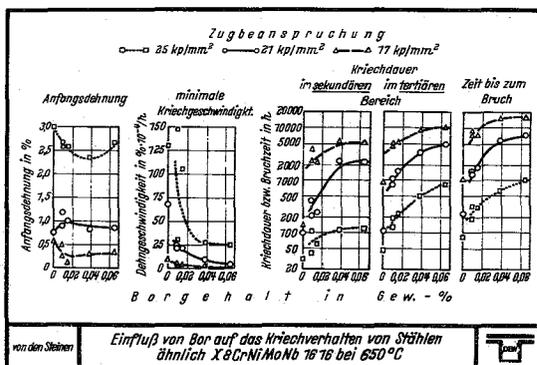
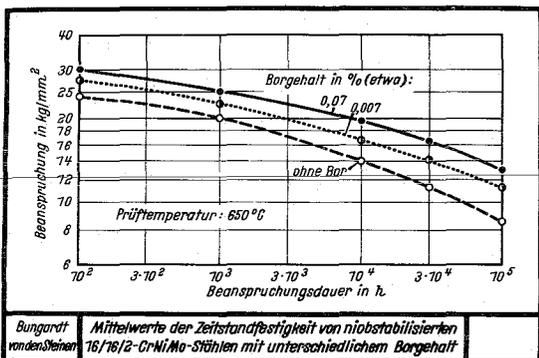
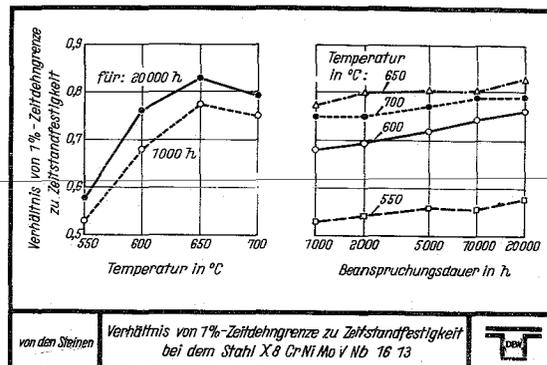


Bild 8



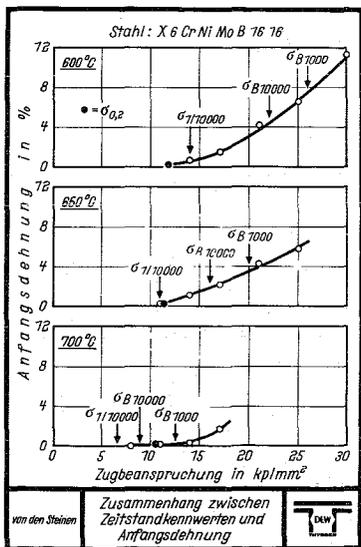
Mittelwerte der Zeitstandfestigkeit von niobstabilisierten 16/16/2-Cr-Ni-Mo-Stählen mit unterschiedlichem Borgehalt

Bild 9



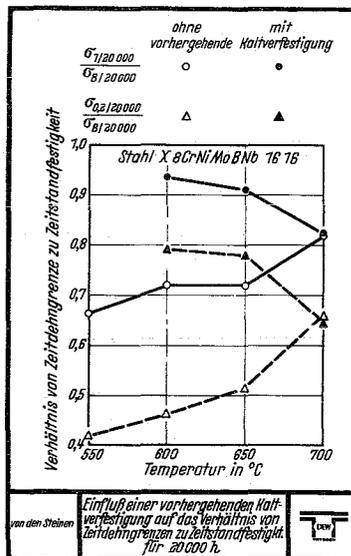
Verhältnis von 1%-Zeitdehngrenze zu Zeitstandfestigkeit bei dem Stahl X 8 Cr Ni Mo V Nb 16 13

Bild 10



Zusammenhang zwischen Zeitstandkennwerten und Anfangsdehnung

Bild 11



Einfluß einer vorhergehenden Kaltverfestigung auf das Verhältnis von Zeitdehngrenzen zu Zeitstandfestigkeit für 20000 h

Bild 12

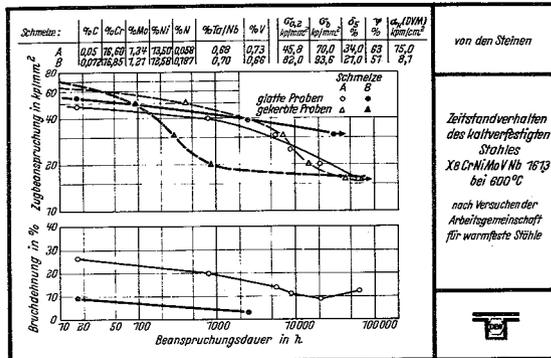


Bild 13

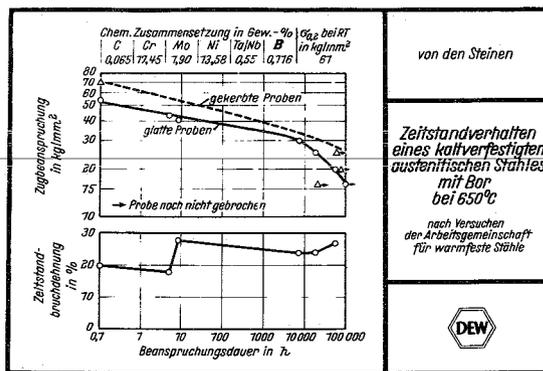


Bild 14

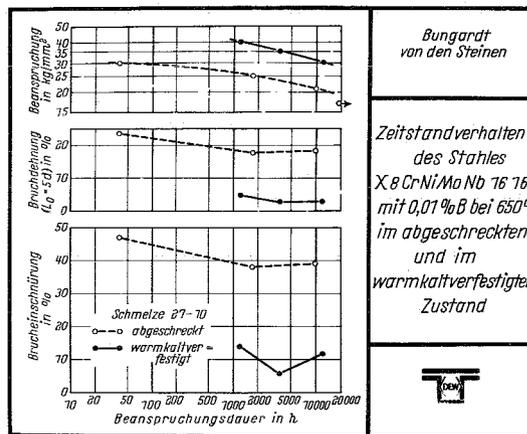
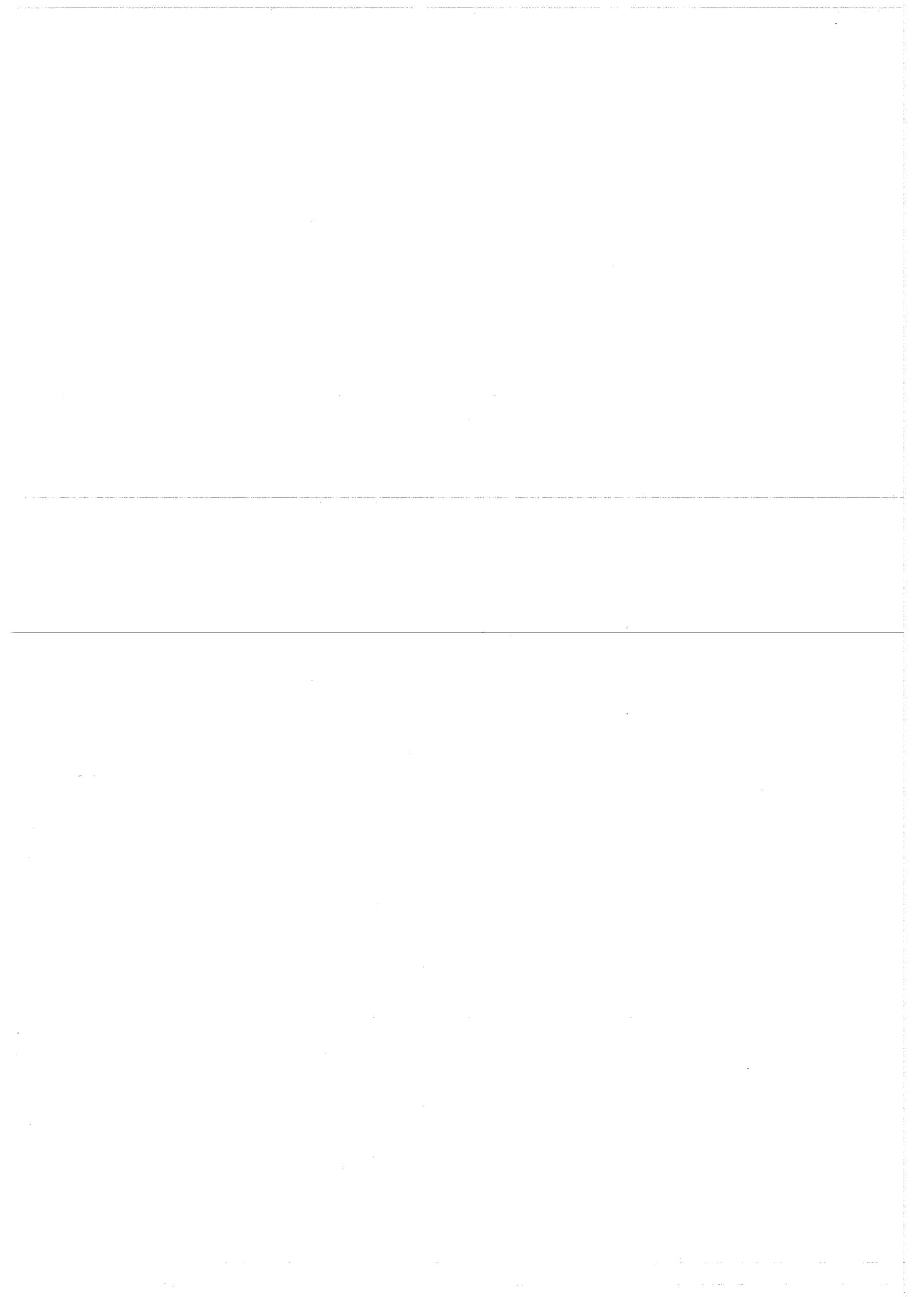


Bild 15



Weiterentwicklung austenitischer Hüllrohrwerkstoffe

von

K. H. Reiff

Siemens AG, Zentrale Entwicklung und Forschung, Erlangen

Weiterentwicklung austenitischer Hüllrohrwerkstoffe

K.H. Reiff - SIEMENS AG

Zusammenfassung

Zur Entwicklung eines gegenüber Hochtemperaturstrahlungsversprödung relativ unempfindlichen Hüllrohrwerkstoffes wurden umfangreiche "out-of-pile"-Untersuchungen durchgeführt. Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß die Modifikationen

- 1.) W.Nr. 4961 (16 Cr/13 Ni/Nb) + 50 ppm B¹¹
- 2.) W.Nr. 4981 (16 Cr/16 Ni/MoNb) + 50 ppm B¹¹ und
- 3.) W.Nr. 4981 (16 Cr/16 Ni/MoNb) ohne Nb + 0,4% Ti +
50 ppm B¹¹

bezüglich des Bruchverhaltens und der Zeitstandfestigkeit im unbestrahlten Zustand die aussichtsreichsten Werkstoffe darstellen.

1. Einleitung

Ein wesentliches Problem bei der Auswahl des im Schnellen Brüter zu verwendenden Hüllrohrwerkstoffes stellt die Hochtemperaturstrahlungsversprödung dar. Aus diesem Grunde wird ein Programm durchgeführt, das der Entwicklung eines gegenüber der Hochtemperaturstrahlungsversprödung möglichst resistenten Hüllrohrmaterials dient. Im Rahmen dieses Werkstoffentwicklungsprogramms wurden die deutschen hochwarmfesten Stähle W.Nr. 4961 und 4981 modifiziert. Bevor jedoch im Einzelnen auf die eigenen out-of-pile-Untersuchungen dieser Modifikationen eingegangen wird, soll vorerst auf grundlegende theoretische Überlegungen und Literaturergebnisse eingegangen werden.

2. Theoretische Grundlagen

Metallographische Untersuchungen (1, 2, 3) zeigen, daß der Bruch unbestrahlter hochwarmfester Stähle und Nickellegierungen häufig durch keilförmige, interkristalline Risse am Korngrenztripelpunkt verursacht wird. In Abb. 1 wird der Rißbildungsmechanismus schematisch dargestellt. Durch das in Abb. 1 durch Pfeile angedeutete Korngrenzengleiten werden an den festen Korngrenztripelpunkten sehr hohe elastische Spannungen erzeugt. Diese Spannungen können nach McLean (4) ein Aufreißen des Materials entlang der Korngrenze verursachen. Im bestrahlten Zustand sind diese Risse mit He, das über (n, α) -Prozesse erzeugt wird, gefüllt. Der Gasinnendruck erleichtert nach (5) das Rißwachstum und führt damit zu der Hochtemperaturstrahlungsversprödung.

Aufgrund dieser theoretischen Überlegungen kann man in erster Näherung einmal annehmen, daß jede Werkstoffmodifikation, die eine Behinderung der Bildung keilförmiger Risse sowie der interkristallinen Bruchform bewirkt, damit auch zu einer Herabsetzung der Empfindlichkeit des Materials gegenüber der Hochtemperaturstrahlungsversprödung führt. Diese Faustregel wird durch das experimentelle Ergebnis von Bloom (6) am Ti-modifizierten Stahl AISI 304 bestätigt. Bei der Beurteilung der einzelnen Werkstoffmodifikationen wird daher das Auftreten eines transkristallinen Bruches und das Fehlen von Mikrorissen positiv bewertet.

Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß diese Faustregel - wie aus einer detaillierten Darstellung hervorgeht (5) - wirklich nur eine erste Näherung darstellt.

3. Literaturergebnisse

3.1. Kornverfeinerung

Eine Möglichkeit die Duktilität zu erhöhen besteht darin, die Korngröße - und damit die freie Gleitlänge der Korngrenzen - zu verkleinern. Martin und Weir (7) zeigten, daß dieses Verfahren an bestrahltem und unbestrahltem Material zu einer Erhöhung der Duktilität führt. Derselbe Effekt wurde auch von Harries theoretisch (8) vorausgesagt und experimentell (9) nachgewiesen. Der Korngrößeneinfluß auf die Eigenschaften der deutschen hochwarmfesten Stähle, etwa des Stahls W.Nr. 4961, insbesondere nach Neutronenbestrahlung wurde bisher nicht untersucht.

3.2. Veränderung des Kohlenstoffgehaltes

Eine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes bewirkt eine Herabsetzung der HSV (10). Neben dem reinen Konzentrationseffekt spielt die Art der Karbidausscheidungen eine wichtige Rolle. Karbidausscheidungen auf der Korngrenze verkürzen die freie Gleitlänge der Korngrenze und sollten von der Theorie her (5) out of pile und bei niedrigen He-Konzentrationen eine Erhöhung der Duktilität bewirken. Experimentell zeigte Weaver (11, 12, 13) out of pile am Beispiel des Nimonic 80 A, daß die Karbidausscheidungen auf der Korngrenze zu einer Erhöhung der Zeitstandfestigkeit und Duktilität führen.

3.3. Dotierung mit Bor.

Zahlreiche Untersuchungen (14, 15, 16) haben gezeigt, daß eine Bordotierung eine Verbesserung der Duktilität und Zeitstandfestigkeit bewirkt. Außerdem wird durch Borzusatz die Bildung von Mikrorissen erschwert.

3.4. Änderung des Stabilisierungsverhältnisses

Martin und Weir (17) sowie Bloom (6) untersuchten den Einfluß einer Unterstabilisierung auf den AISI 304. Als Stabilisierungselement wählten sie Titan. Der Kohlenstoffgehalt des Stahls lag bei 0,02 bzw. 0,06%. Zugproben mit verschiedenen Stabilisierungsgraden wurden im Reaktor bis zu einer Dosis von 10^{20} nvt thermisch und $1,5 \cdot 10^{19}$ nvt $E > 1$ MeV bestrahlt. Zugversuche bei 842° C an unbestrahlten und bestrahlten Proben wurden mit einer Dehngeschwindigkeit von 2%/min durchgeführt. Es zeigte sich, daß die Proben mit einem Titangehalt von 0,2% sowohl im bestrahlten als auch im unbestrahlten Zustand die größte Bruchdehnung aufwiesen.

4. Eigene experimentelle Untersuchungen

4.1. Probenherstellung

Für die Herstellung der Werkstoffmodifikationen sowie der Vergleichsproben wurde von 5 Grundschmelzen ausgegangen. Die Analyse dieser Schmelzen ist aus Tab. 1 ersichtlich. Die einzelnen Knopfschmelzen wurden im Lichtbogenofen unter 100 Torr Argonatmosphäre erschmolzen. Die Knopfschmelzen wurden im Allgemeinen

auf die Elemente C, B, N, Nb und Ti hin analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 2, 3, 4 zusammengestellt. In Fällen, in denen grobe Abweichungen von den vorgegebenen Istwerten auftraten, wird dies im Text erwähnt werden. Aus den ca. 50 g schweren Knöpfen wurden Kleinzugproben herausgestanzt, deren Zugachse senkrecht zur Walzrichtung steht. Die Wärmebehandlung der Kleinzugproben ist aus Tab. 2 ersichtlich. Die Proben wurden alle in einem evakuierten Quarzrohr im Vakuum ($\sim 10^{-5}$ Torr) geglüht.

4.2. Versuchsdurchführung

Die Kleinzugproben wurden im Zugversuch bei 750° C mit einer Dehngeschwindigkeit von $5 \cdot 10^{-4}$ $[\text{sec}^{-1}]$ getestet. Die zerrissenen Zugproben wurden metallographisch untersucht. Hierbei wurde besonderer Wert auf die Feststellung gelegt, ob die Probe transkristallin oder interkristallin bricht und ob die in Abschnitt 2 erwähnten Mikrorisse auftreten (s. Tab. 2, 3, 4). Ein Bruch wurde nur dann transkristallin genannt, wenn diese Art des Bruches über die ganze Bruchfläche hin zu beobachten war. Bruchflächen, die in der Mitte interkristallines Aussehen zeigten und zu den Enden der Bruchfläche hin in Scherlippen mit transkristallinen Bruchflächen übergingen, wurden in Tab. 2, 3 und 4 auch noch interkristallin bezeichnet. Es muß darauf hingewiesen werden, daß diese Beurteilung trotz der zum Teil deutlichen Unterschiede im Bruchaussehen in einigen Fällen stark subjektiv ist. Dies gilt auch für das Auffinden von Mikrorissen. Schließlich wurden mit fast allen Werkstoffmodifikationen Zeitstandversuche bei 650° C und einer Belastung von 25 kp/mm^2 durchgeführt.

4.3. Versuchsergebnisse

4.3.1. Kornverfeinerung

Über den Einfluß der Korngröße auf die Eigenschaften der deutschen hochwarmfesten Stähle insbesondere nach Neutronenbestrahlung ist bisher wenig bekannt. Aus diesem Grunde wurde der Einfluß der Korngröße am Stahl W.Nr. 4961 untersucht.

Aus der Grundschmelze wurde ein Blech im lösungsgeglühten Zustand ($1080^{\circ}\text{C}/30\text{ min}$) hergestellt. Dieses Material stellt gleichzeitig den grobkörnigsten Zustand dar. Zur Herstellung feinkörniger Gefüge wurde das lösungsgeglühte Material 6, 25 und 50% durch Walzen kaltverformt und anschließend 5 Stunden lang bei 900°C im Vakuum geglüht. Die feinkörnigeren Gefüge wurden bewußt durch eine Variation der Vorverformungsgrade nicht aber der Glühtemperatur - wie etwa in Zitat (7) oder (9) - hergestellt um einen möglichen temperaturbedingten Unterschied der Ausscheidungskonfiguration auszuschalten. Die Korngrößen, die man durch die 4 Wärmebehandlungen erzielt, sind in Tab. 2 zusammengestellt. In Abb. 2 sind die Ergebnisse der Zugversuche in Abhängigkeit von der Korngröße dargestellt. Wie man sieht, zeigen $\sigma_{0,2}$ -, σ_B - und δ_5 -Werte in Abhängigkeit von der Korngröße ein Maximum. Dieses Verhalten entspricht nicht den Ergebnissen der Zeitstandversuche (Abb. 3), die einen deutlichen Abfall der Zeit bis zum Bruch und einen starken Anstieg der Bruchdehnung δ_5 mit abnehmender Korngröße aufweisen. Hierbei ist besonders bemerkenswert, daß die Abhängigkeit der Bruchdehnung von der Korngröße im Zeitstandversuch wesentlich stärker ist als im Zugversuch.

4.3.2. Veränderung des Kohlenstoffgehaltes

Zur Untersuchung des Einflusses des Kohlenstoffgehaltes auf die Werkstoffeigenschaften des Stahls W.Nr. 4961 wurde der Grundschmelze 2 (Tab. 1) ca. 0,8% Nb und 0,04-0,1-0,15 bzw. 0,22% C zugesetzt. Wärmebehandlung, Analysenistwerte und Korngröße der vier verschiedenen Modifikationen sind aus Tab. 2 ersichtlich. Das Ergebnis der Zugversuche ist in Abb. 4 dargestellt, aus der man ersieht, daß die Variation des C-Gehaltes zwischen 0,04 und 0,15% keine bemerkenswerten Änderungen der $\sigma_{0,2}$ -, σ_B - oder δ_5 -Werte bewirkt. Wie aus Tab. 2 hervorgeht, treten in diesem Konzentrationsintervall keine Mikrorisse auf und das Bruchverhalten ist stets transkristallin.

4.3.3. Dotierung mit Bor

Die bisherigen Literaturergebnisse legen nahe, den günstigen Einfluß des Bors zur Erhöhung der Duktilität des Hüllrohrmaterials auszunutzen. Um die Schweißbarkeit des Materials zu gewährleisten, wurden nur ca. 50 ppm Bor den Grundschmelzen 1, 3 und 4 zulegiert, wobei den Chargen S 11, S 12, S 13, S 14 und S 37 statt des natürlichen Bors das Isotop B^{11} zudotiert wurde, um bei den späteren Bestrahlungsversuchen die günstige Wirkung des Bors nicht durch die schädliche Eigenschaft des Isotops B^{10} zu beeinträchtigen. Dieses erzeugt nämlich über den $B^{10} (n, \alpha) Li^7$ -Prozess Helium während der Bestrahlung. Lediglich der Schmelze S 2 wurde natürliches Bor zulegiert. Wie aus Tab. 2 hervorgeht, ist in Charge S 2 das Bor und in Charge S 2 insbesondere aber S 11, S 12, S 13 und S 14 der Kohlenstoff stark abgebrannt. Die Korngrößen der Schmelzen S 2, S 12, S 37 bzw. S 14 liegen deutlich unter denen der entsprechenden Schmelzen D G bzw. S 15 (Tab. 2).

Die Bruchdehnung im Zugversuch wird durch die Bordotierung im allgemeinen angehoben (Tab. 3), wobei die Bordotierung stets eine Unterdrückung der Mikrorißbildung sowie einen Übergang des interkristallinen zum transkristallinen Bruch bewirkt. Insbesondere in den Fällen, in denen der Kohlenstoffgehalt nicht abgebrannt war (S 2 und S 37) bewirkte das Bor einen deutlichen Anstieg der Zeitstandfestigkeit (Tab. 3) sowie eine Erhöhung der Bruchdehnung im Zeitstandversuch um einen Faktor 2-3. Bezüglich der Zeitstandfestigkeit erwies sich das lösungsgeglühte Material dem Material, das nach 25% Kaltverformung 5 h bei $900^{\circ}C$ geglüht wurde, überlegen.

4.3.4. Änderung des Stabilisierungsverhältnisses

Im Rahmen des Werkstoffmodifizierungsprogramms interessierte insbesondere die Frage, ob sich die Ergebnisse, die Martin und Weir (17) sowie Bloom (6) am amerikanischen Stahl AISI 304 bezüglich der Wirkung einer Unterstabilisierung gefunden haben, auf die deutschen Stähle W.Nr. 4961 und W.Nr. 4981 übertragen lassen. Zu diesem Zweck wurde der Stahl W.Nr. 4961 verschieden hoch mit Nb stabilisiert. Außerdem wurde der Stahl W.Nr. 4981

ohne Nb erschmolzen und verschieden hoch mit Ti stabilisiert. In einer weiteren Testserie wurden die Ti-stabilisierten Stähle zusätzlich noch mit B¹¹ dotiert, um herauszufinden, ob man durch eine Kombination der beiden Arten der Werkstoffmodifizierung (S.Abschn. 4.3.3.) eine Verbesserung der Werkstoffeigenschaften erzielen kann. Die geschilderten Probleme wurden in drei Testserien untersucht.

Der Grundschmelze 2 wurde 0-0,2-0,4 bzw. 0,8% Nb zulegiert. Die Wärmebehandlung ist aus Tab. 2 ersichtlich. Die Zugversuche zeigen (Abb. 5, Tab. 2), daß der höchste Stabilisierungsgrad (0,8% Nb, 0,1% C) die besten Resultate ergibt ($\delta_5 = 75\%$, transkristalliner Bruch, keine Mikrorisse).

Zur Untersuchung des Einflusses verschieden hoher Ti-Stabilisierungsgrade wurde der Grundschmelze 5, die dem Stahl W.Nr.4981 ohne Nb entspricht, verschieden hohe Ti-Zusätze zulegiert. Die Analyse der Grundschmelze ist aus Tab. 1 ersichtlich. Die einzelnen Knopfschmelzen wurden auf C, N und Ti analysiert (Tab.4).

Wärmebehandlung und Korngröße der Proben sind aus Tab. 4 ersichtlich. In Abb. 6-8 sind die mechanischen Eigenschaften der verschiedenen Schmelzen in Abhängigkeit vom Analysenistwert der Ti-Konzentration aufgetragen. Während sowohl die Zug- als auch die Zeitstandversuche bezüglich der Dehnung kein ausgeprägtes Maximum zeigen, Abb. 6 u. 7, erreicht die Zeit bis zum Bruch t bei 650° C und 25 $\sqrt{\text{kp/mm}^2}$ im Zeitstandversuch bei 0,26% Ti ein Maximum (Abb. 8).

Abschließend wurden nun der Grundschmelze 5 ca. 50 ppm B¹¹ und unterschiedliche Ti-Gehalte zulegiert. Die Analysen der Knopfschmelzen auf C, N und B sind in Tab. 4 eingetragen.

Die Wärmebehandlung und Korngröße der Proben ist aus Tab. 4 ersichtlich. Die Ergebnisse der Zugversuche sind in Abb. 6, die der Zeitstandversuche in Abb. 7 u. 8 dargestellt. Wie man aus Abb. 8 ersieht, tritt im lösungsgeglühten Material (30 min, 1080° C) ein ausgeprägtes Maximum der Zeitstandfestigkeit bei ca. 0,4% Ti auf. Dieses Maximum der Zeitstandfestigkeit ist mit einer hohen Bruchdehnung δ_5 (Abb. 7) verbunden. Unterwirft man das Material nach einer 25-prozentigen Kaltverformung einer 5stündigen Glühbehandlung bei 900° C, so verschwindet das Maximum der Zeitstandfestigkeit vollständig (Abb. 8).

5. Diskussion der Ergebnisse

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß bezüglich des Bruchverhaltens (transkristallin, keine Mikrorisse), der Duktilität und der Zeitstandfestigkeit sich die Modifikationen

- 1.) W.Nr. 4961 + 50 ppm B¹¹
- 2.) W.Nr. 4981 + 50 ppm B¹¹ und
- 3.) W.Nr. 4981 ohne Nb + 50 ppm B¹¹ + 0,4% Ti

als besonders günstig erweisen. Von den beiden durchgeführten Wärmebehandlungen zeigte sich die Diffusionsglühung 1080° C/30 min bezüglich der Zeitstandfestigkeit als die vorteilhaftere (Tab. 3, Abb. 8).

Vergleicht man die Ergebnisse, die an den Ti-stabilisierten Modifikationen durchgeführt wurden mit den Ergebnissen von Martin und Weir (7), so kann man kein ausgeprägtes Duktilitätsmaximum feststellen, das dem von Martin und Weir gefundenen entspricht (Abb. 9). Bezüglich der Zeitstandfestigkeit tritt dagegen bei ca. 0,2% Ti ein deutliches Maximum auf (Abb. 8). Ein noch stärkeres Maximum wurde für die bordotierten, titanstabilisierten Stähle bei ca. 0,4% Ti gefunden. Eine Vorbehandlung 25% k.v. 900° C, 5 h bewirkt eine Verschlechterung der Zeitstandwerte. Insbesondere verschwinden die beiden Maxima bei 0,2 bzw. 0,4% Ti vollständig.

Literatur

1. W.R.Martin, J.R.Weir: ASTM STP 380 (1964) S. 251-268
2. H.Böhm, W.Dienst, H.J.Hauck: Journ.Nucl.Mat.19 (1966)
S. 59-69
3. J.S.Waddington, K.Lofthouse: Journ.Nucl.Mat.22 (1967)
S. 205-213
4. D.McLean: Journ.Inst.Met.85 (1956-57) S. 468-472
5. K.H. Reiff: wird veröffentlicht in Journ.Nucl.Mat.
6. E.E.Bloom: ORNL-TM-1807: Effect of Titanium on the
Stress-Rupture Properties of Type 304 Stainless Steel
7. W.R.Martin, J.R.Weir: Journ.Nucl.Mat.18 (1966) S.108-118
8. D.R.Harries: Journ.Brit.Nucl.Eng.Soc. 5, 1 (1966) S.74-87
9. P.C.Pfeil, D.R.Harries: ASTM STP 380, S. 202-221
10. H.Böhm, H.Hauck u. G.Hess: Journ.Nucl.Mat. 24 (1967)
S. 198-209
11. C.W.Weaver: Acta Met. 8 (1960) S. 343
12. C.W.Weaver: Acta Met. 88 (1959-60) S. 296
13. C.W.Weaver: J.Inst.Met. 84 (1959-60) S. 462
14. K.Bungardt, G.Lennartz: Archiv f. Eisenhüttenwesen 34
(1963) S. 531-546
15. R.F.Decker, J.W.Freeman: Trans.Met.Soc. AIME 218 (1960)
S. 277-285
16. K.Bungardt, A.von den Steinen: DEW-Technische Berichte
1.Band, Heft 4 (1961) S. 138-150
17. W.R.Martin, J.R.Weir: ASTM STP 426 (1966) S. 440-457

Tabelle 1

<u>Analyse der Grundschmelzen</u>														
Grund- schmelze Nr.	Werkstoff- Nr.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	B	N	Nb	Ti	
		%	%	%	%	%	%	%	%	[ppm]	%	%	%	
1	4961	0,1	0,51	1,32	-	-	16,8	0,4	13,1	<1	0,034	0,62	0,05	
MW 2	4961 ohne C und Nb	0,018	0,37	1,19	0,02	0,005	16,04	-	12,60	10	0,016	-	-	233
Böhler 3	4961	0,05	0,43	1,12	0,023	0,012	16,3	0,2	13,0	<1	0,03	0,49	-	
Böhler 4	4981	0,06	0,49	1,31	0,026	0,005	16,3	1,9	16,5	<1,2	0,02	0,88	-	
DEW 5	4981 ohne C und Nb	0,010	0,41	1,21	<0,005	0,005	16,4	1,79	16,2	9	0,007	-	-	

Tabelle 2

Zusammenstellung der Wärmebehandlung, Korngröße, Analysenwerte und metallographischen Ergebnisse

Charge Nr.	Wärmebehandlung (Grundschmelze)	Korngröße ASTM-Nr.	Analysenistwerte				Metallographie (Zugversuche)	
			C %	Nb %	B ppm	N %	Art d. Bruches	Mikrorisse
DG	30 min, 1080°C (1)	5-6	0,1	0,62	<1	0,034	interkristallin	ja
6.5	6% k.v. 5 h, 900°C (1)	7-8	0,1	0,62	<1	0,034	transkristallin	keine
25.5	25% k.v. 5 h, 900°C (1)	10-11	0,1	0,62	<1	0,034	"	"
50.5	50% k.v. 5 h, 900°C (1)	12-13	0,1	0,62	<1	0,034	"	"
S 4	30 min, 1080°C (2)	8	0,040	0,79	-	-	transkristallin	keine
S 5	30 min, 1080°C (2)	9	0,102	0,82	7	-	"	"
S 6	30 min, 1080°C (2)	8-9	0,145	0,84	-	-	"	"
S 7	30 min, 1080°C (2)	6+8	0,222	0,87	-	-	interkristallin	ja
S 2	30 min, 1080°C (1)	6+8	0,027	0,56	16	-	transkristallin	keine
S 11	25% k.v. 5 h, 900°C (3)	9	0,005	0,50	43	0,0144	"	"
S 12	30 min, 1080°C (3)	6-7	0,045	0,45	39	0,067	"	"
S 37	30 min, 1080°C (1)	10	0,07	0,56	71	0,016	"	"

Tabelle 2 - Fortsetzung

Charge Nr.	Wärmebehandlung (Grundschnmelze)	Korngröße ASTM-Nr.	Analysenistwerte				Metallographie (Zugversuche)	
			C %	Nb %	B ppm	N %	Art d. Bruches	Mikrorisse
S 13	25% k.v. (4) 5 h, 900° C	9	0,008	0,70	40	0,09	transkristallin	keine
S 14	30 min, 1080° C (4)	9	0,006	0,70	44	0,15	"	"
S 15	30 min, 1080° C (4)	3-4	0,06	0,88	<1,2	0,02	interkristallin	ja
S 8	30 min, 1080° C (2)	6	0,100	-	-	-	interkristallin	ja
S 9	30 min, 1080° C (2)	8	0,102	0,16	-	-	transkristallin	keine
S 10	30 min, 1080° C (2)	7+9	0,086	0,34	3,5	-	interkristallin	ja
S 5	30 min, 1080° C (2)	9	0,102	0,82	-	-	transkristallin	keine

Tabelle 3

Einfluß der Bordotierung

Charge Nr.	Grundschmelze	Wärmebehandlung	Zugversuch			Zeitstandversuche			
			δ_5 %	Metallographie		$\sigma = 25 \sqrt{\text{kp/mm}^2}$		$\sigma = 20 \text{ kp/mm}^2$	
				Art d. Bruches	Mikrorisse	δ_5 %	t h	δ_5 %	t h
D 6	1	30 min, 1080° C	47	interkrist.	ja	13	63	-	-
S 2	1 + B _{nat}	30 min, 1080° C	69	transkrist.	nein	27,3	319	-	-
S 37	1 + B ¹¹	30 min, 1080° C	62	"	"	-	-	15	2841
S 11	3 + B ¹¹	25% k.v./5 h 900° C	66	"	"	51,5	10	-	-
S 12	3 + B ¹¹	30 min, 1080° C	44	"	"	31	68	-	-
S 15	4	30 min, 1080° C	23	interkrist.	ja	11,5	43	9,5	201
S 13	4 + B ¹¹	25% k.v./5 h 900° C	36	transkrist.	nein	15,5	134	-	-
S 14	4 + B ¹¹	30 min, 1080° C	47	"	"	29	381	29	958

Tabelle 4

Zusammenstellung der Wärmebehandlung, Korngröße, Analysenwerte und metallographischen Ergebnisse für Ti-stabilisierte Schmelzen

Charge-Nr.	Wärmebehandlung (Grundschmelze)	Korngröße ASTM-Nr	Analysenistwerte				Metallographie (Zugversuche)	
			$\frac{C}{\%}$	$\frac{Ti}{\%}$	$\frac{B}{ppm}$	$\frac{N}{\%}$	Art des Bruches	Mikrorisse
S 22	30 min, 1080° C	7+8	0,074	0,04	-	0,0138	interkrist.	ja
S 24	30 min, 1080° C	6+8	0,091	0,26	-	0,0112	"	"
S 26	30 min, 1080° C	7+9	0,078	0,49	-	0,0075	"	"
S 28	30 min, 1080° C	6-7	0,087	0,90	-	0,0112	"	nein
S 21	25% k.v. 5 h/900° C	7-8	0,071	0,04	-	0,0130	transkrist.?	ja
S 23	25% k.v. 5 h/900° C	8-9	0,074	0,34	-	0,0116	transkrist.	nein
S 25	25% k.v. 5 h/900° C	8-9	0,073	0,51	-	0,0068	"	"
S 27	25% k.v. 5 h/900° C	7	0,085	0,91	-	0,0062	interkrist.	"
S 30	30 min, 1080° C	6-7	0,058	0,04	50	0,0211	interkrist.	ja
S 32	30 min, 1080° C	7-8	0,077	0,035	63	0,0070	"	"
S 34	30 min, 1080° C	7+8	0,092	0,45	74	0,0078	transkrist.	nein
S 36	30 min, 1080° C	6+8	0,088	0,72	71	0,0049	interkrist.	"

Tabelle 4 - Fortsetzung

Charge Nr.	Wärmebehandlung (Grundschnmelze)	Korngröße ASTM-Nr.	Analysenistwerte				Metallographie (Zugversuche)	
			$\frac{C}{\%}$	$\frac{Ti}{\%}$	$\frac{B}{ppm}$	$\frac{N}{\%}$	Art des Bruches	Mikrorisse
S 29	25% k.v. 5 h/900° C	6-7	0,061	0,040	53	0,0178	interkrist.	ja
S 31	25% k.v. 5 h/900° C	8	0,071	0,030	61	0,0115	transkrist.?	ja?
S 33	25% k.v. 5 h/900° C	8-9	0,081	0,44	78	0,0068	transkrist.	nein
S 35	25% k.v. 5 h/900° C	7-8	0,073	0,59	71	0,0179	transkrist.?	"

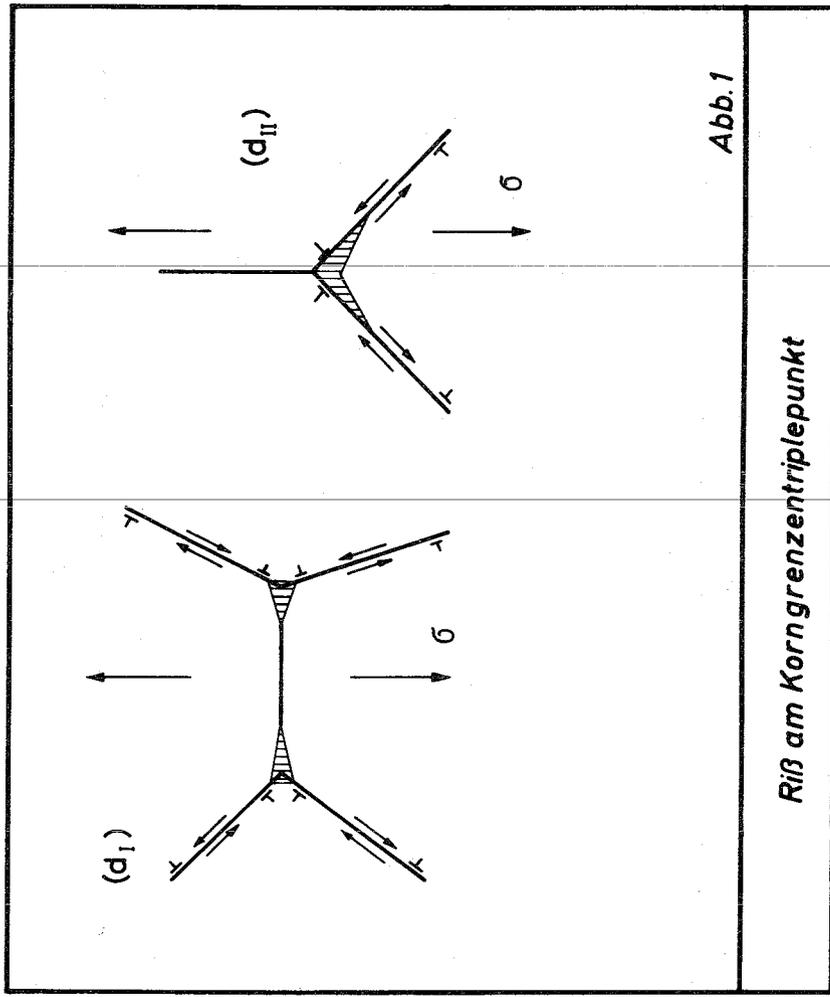


Abb. 1

Riß am Korngrenztripelpunkt

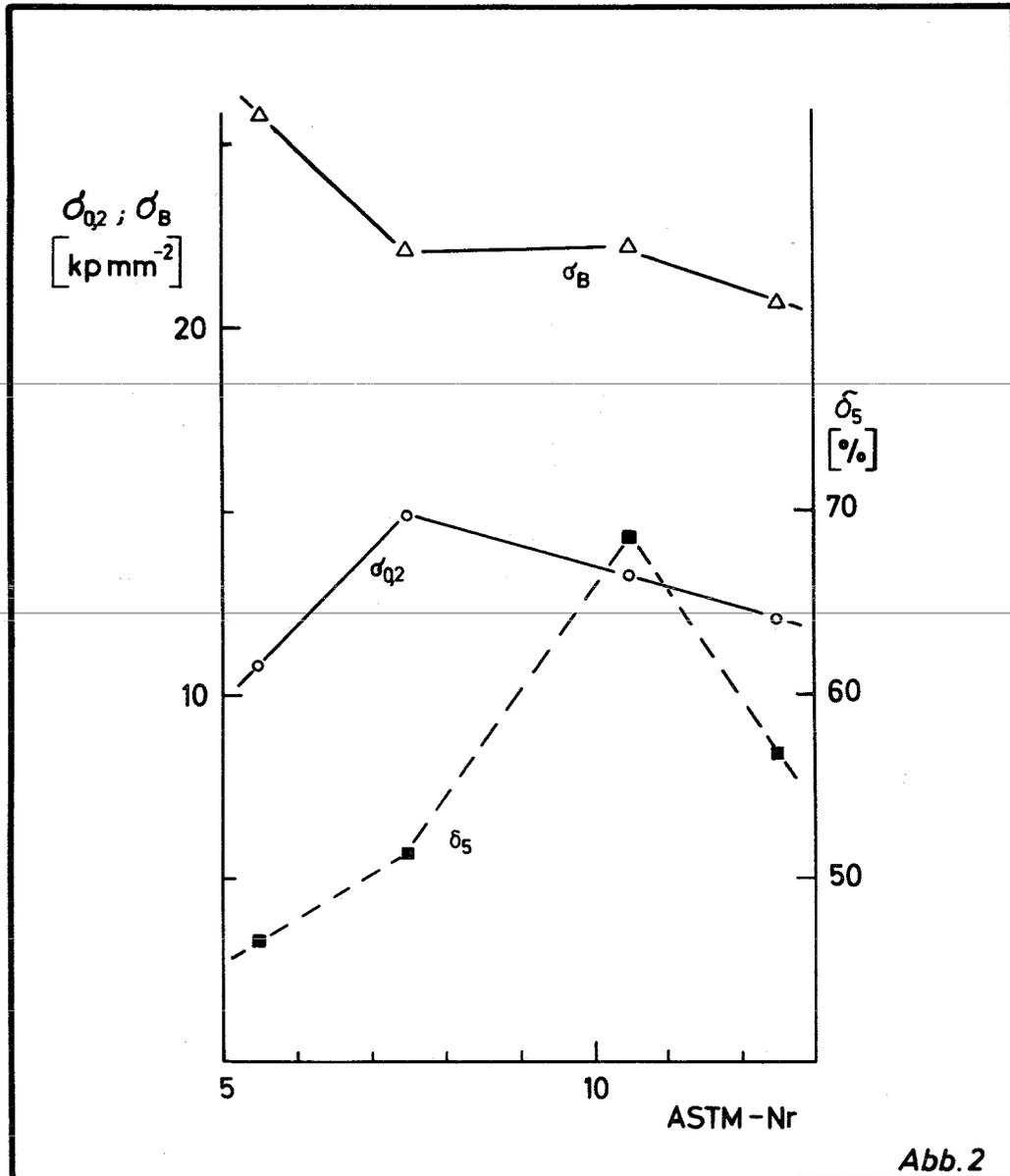
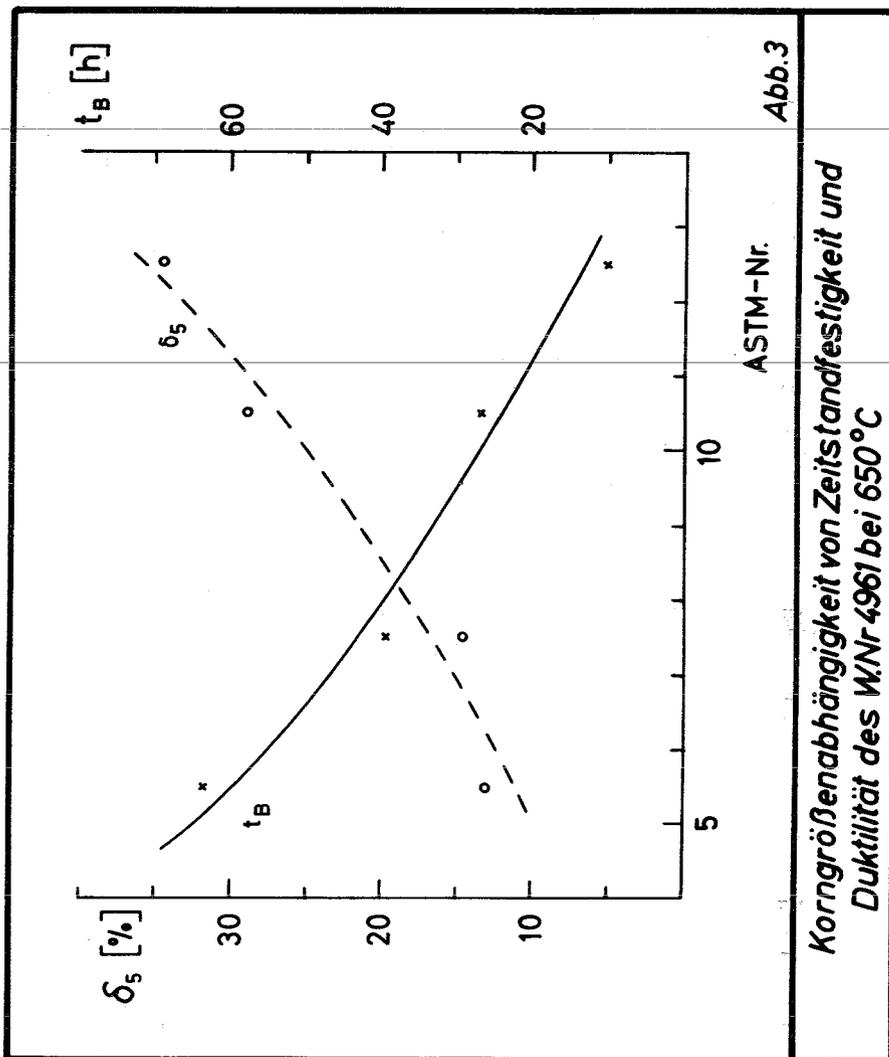


Abb. 2

Korngrößenabhängigkeit der Eigenschaften
des W.Nr 4961 im Zugversuch bei 750°C



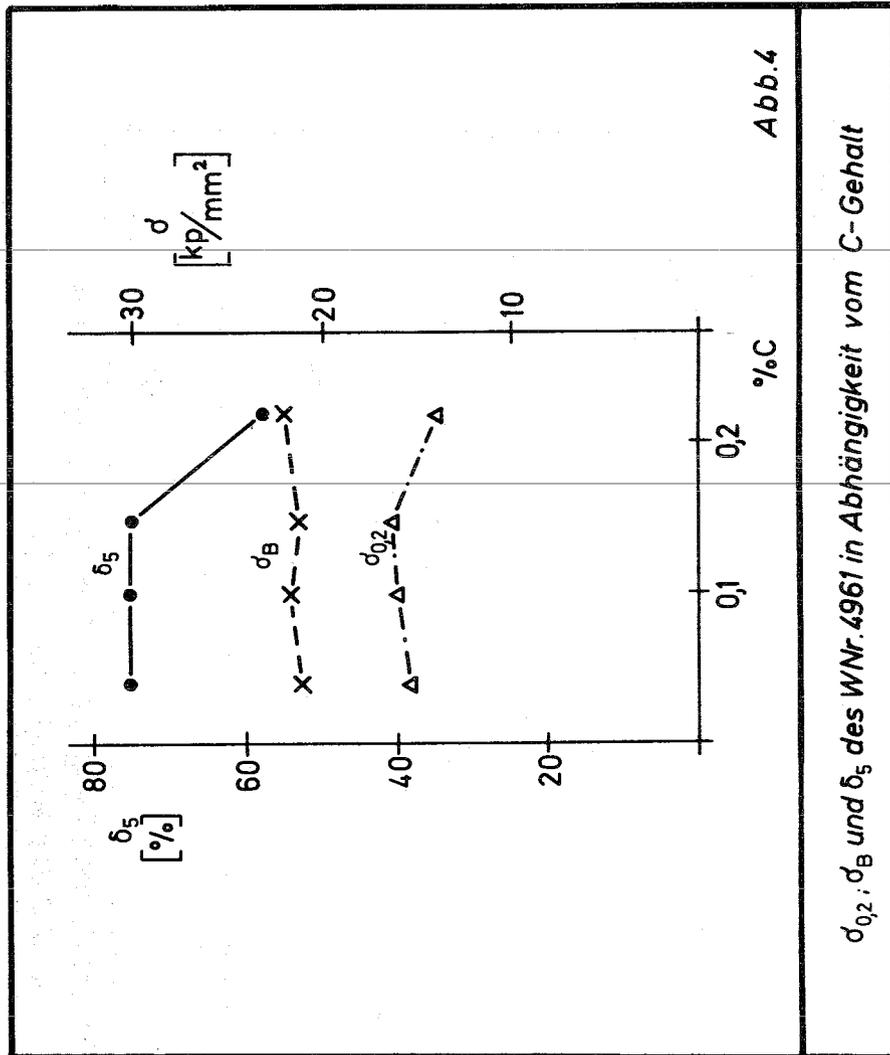


Abb.4

$\sigma_{0.2}$, σ_B und δ_5 des WNr. 4961 in Abhängigkeit vom C-Gehalt

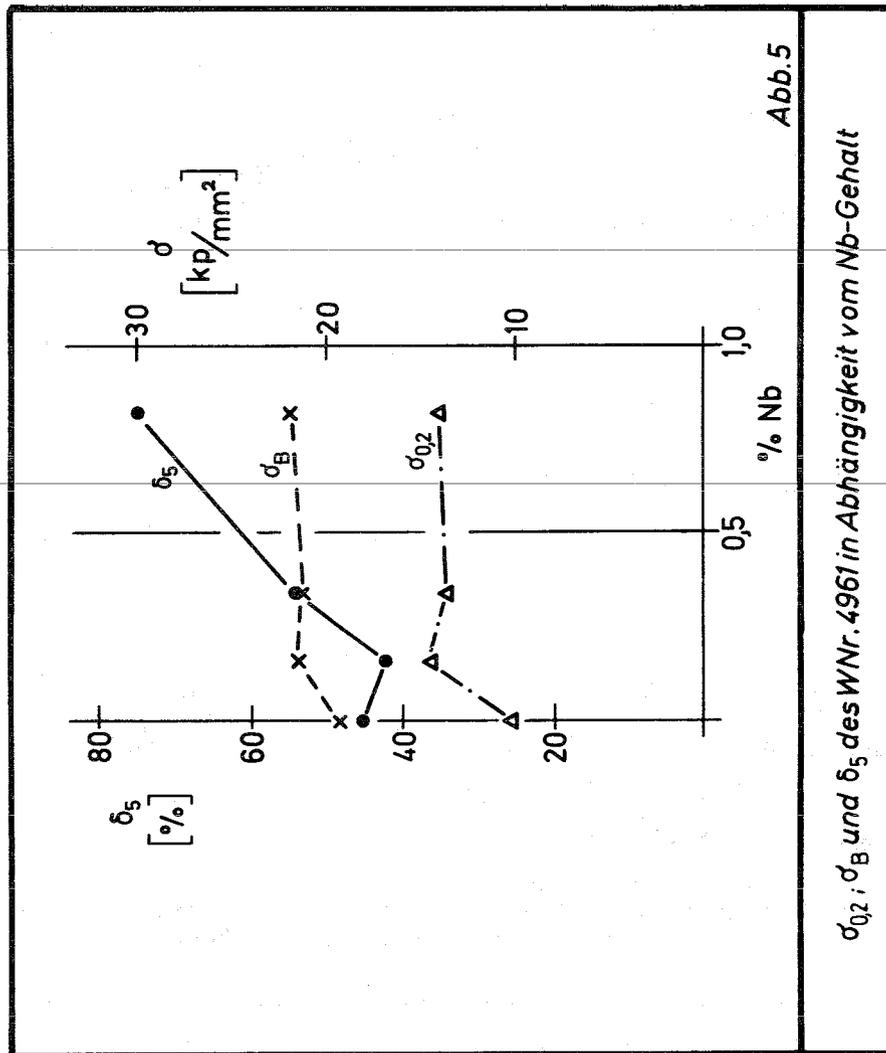
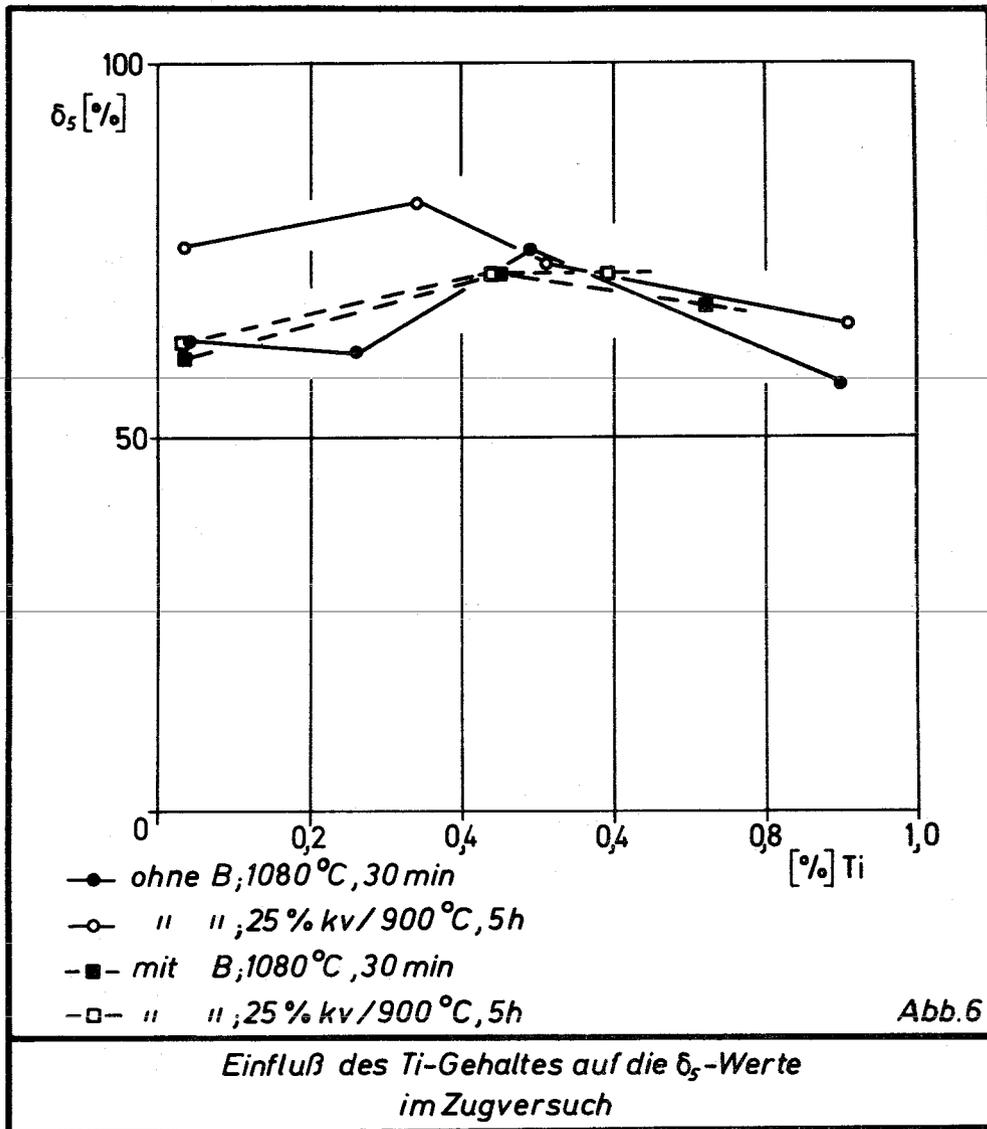
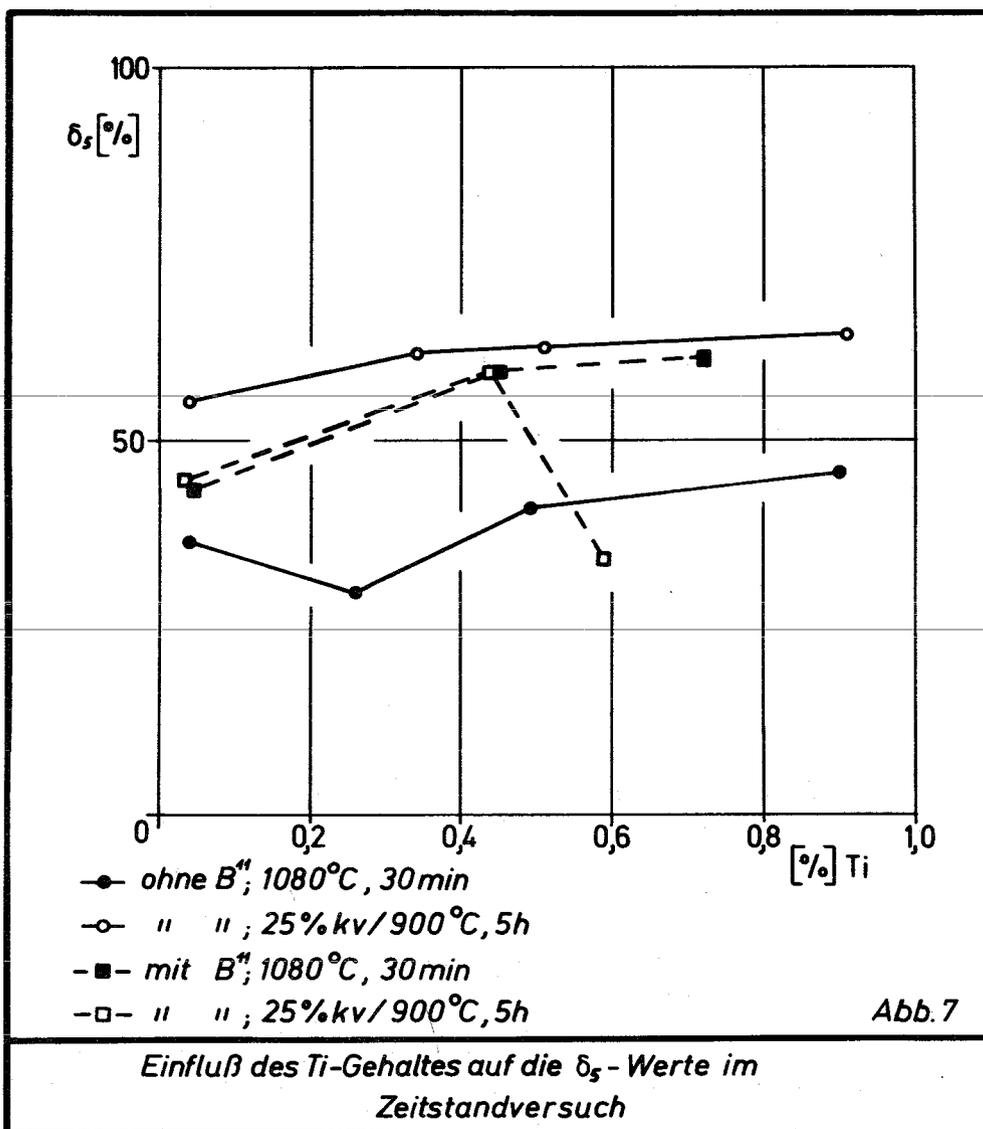
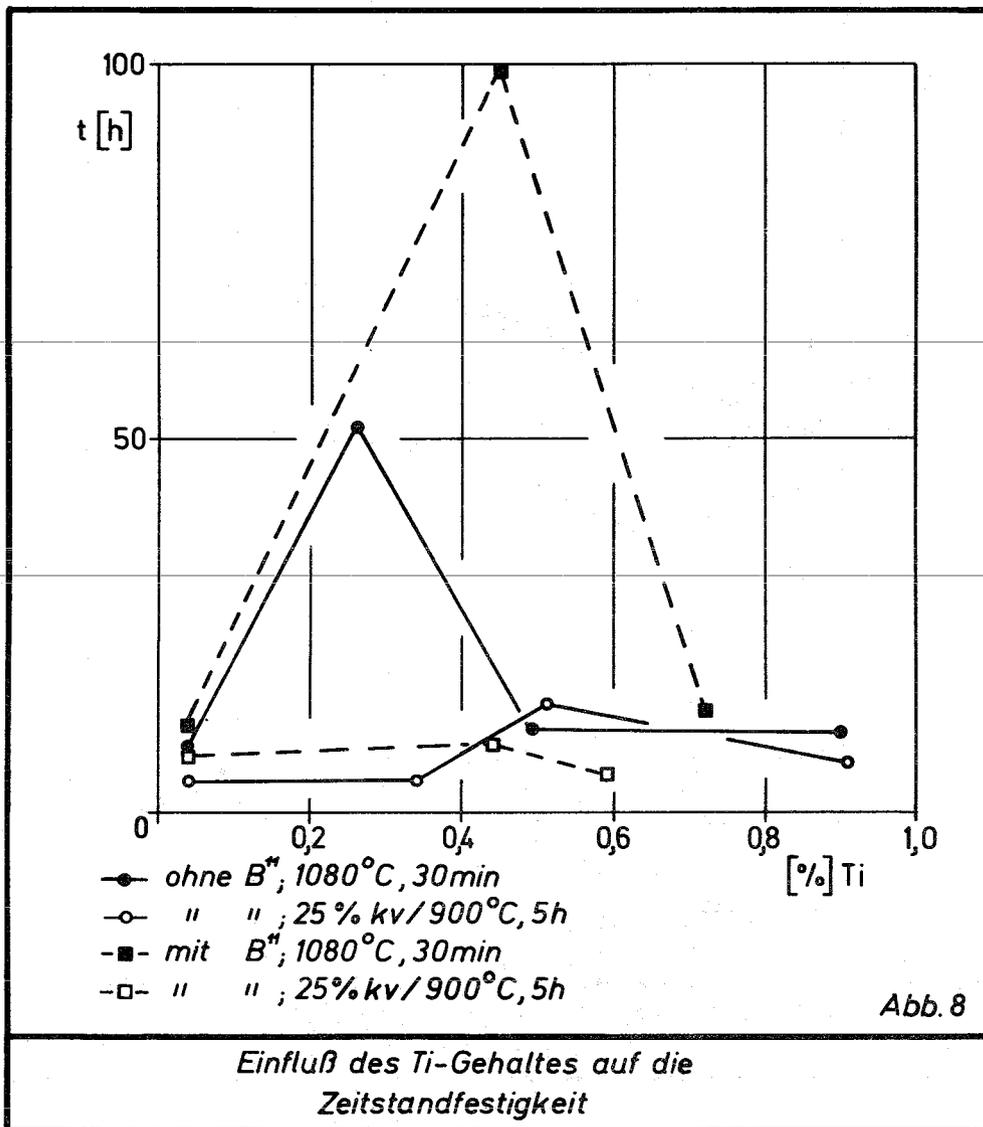


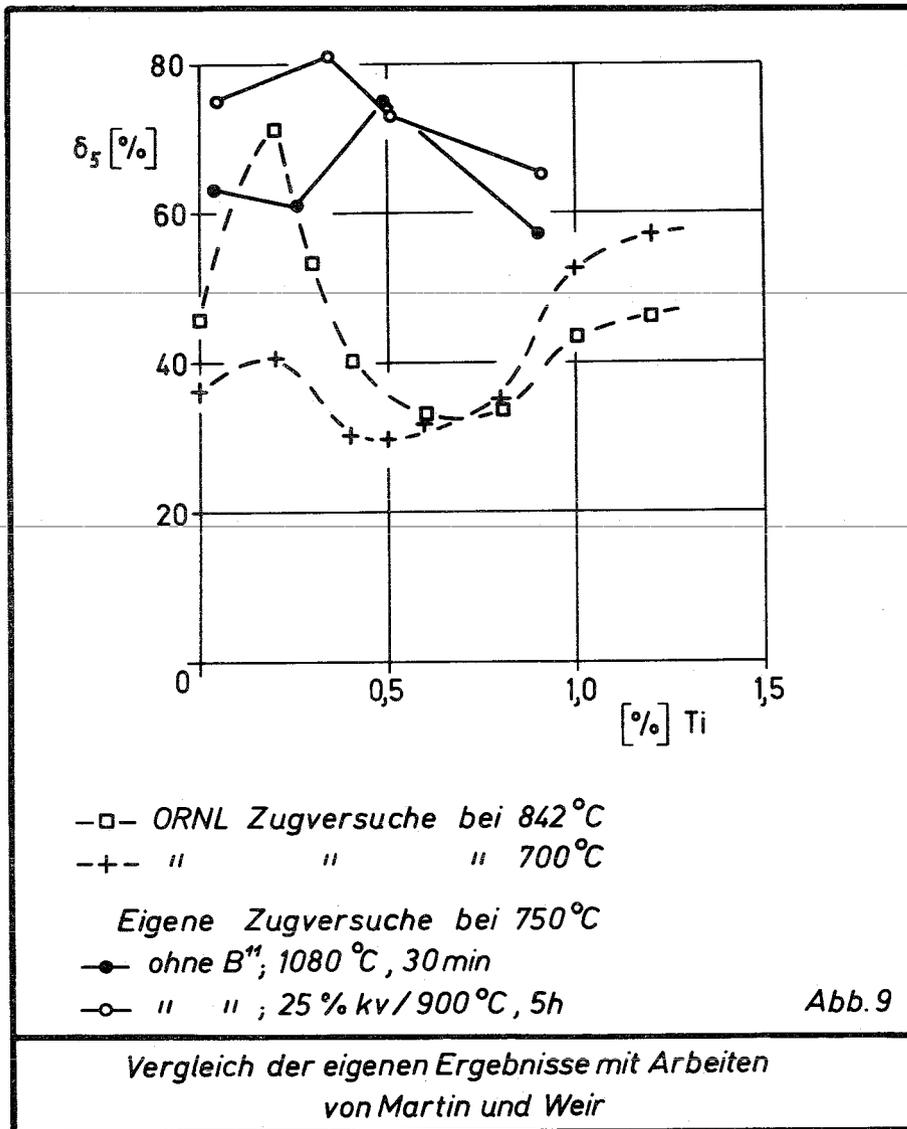
Abb.5

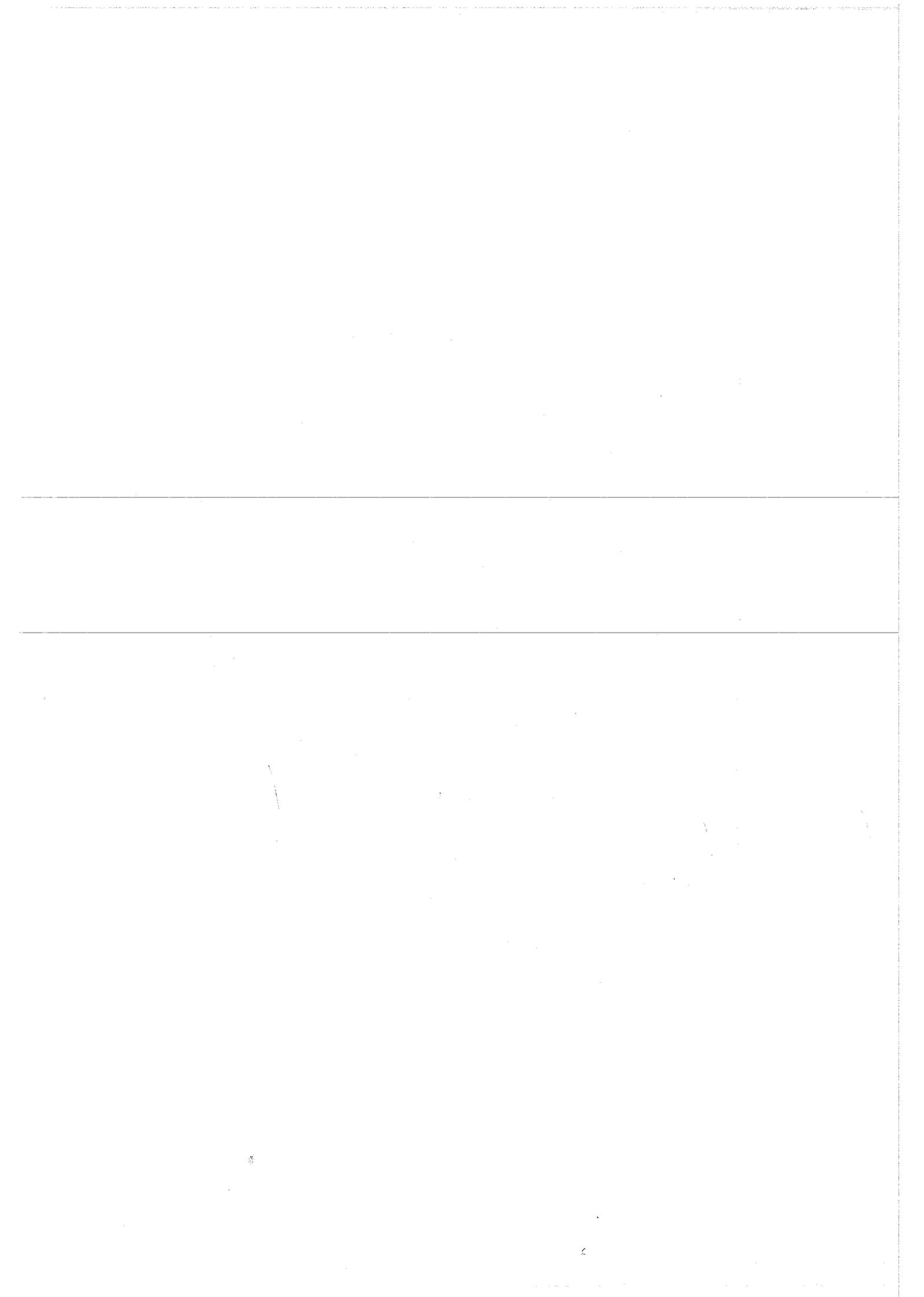
σ_{02} , σ_B und δ_5 des WNr. 4961 in Abhängigkeit vom Nb-Gehalt











Wärmebehandlung eines 15/15 CrNi-Stahles für die Verwendung
als Hüllwerkstoff

von
Lennart Egnell

(Sandvik, Steel Research Center)

Einleitung

Im Rahmen dieser Diskussionstagung über Hüllmaterialien für schnelle Reaktoren werde ich eine Übersicht über den Einfluß verschiedener Wärmebehandlungen auf die Zeitstandeigenschaften eines 15Cr 15Ni MoTi-Stahles geben. Die genaue Analyse geht aus Bild 1 hervor. Bei einem Stahl dieser Zusammensetzung treten u. a. Ausscheidungen von $M_{23}C_6$ und feinverteilten TiC beim Kriechen auf. Bild 2 zeigt das Gefüge einer Zeitstandprobe in 60.000-facher Vergrößerung. An der Korngrenze sind Löcher zu sehen, die durch ausgefallene $M_{23}C_6$ -Partikel entstanden sind und im Korn selbst die feinen TiC-Ausscheidungen, die hauptsächlich an Versetzungen zu finden sind. Der Stahl ist als Hochtemperaturwerkstoff mit hoher Kriechfestigkeit für Betriebstemperaturen zwischen etwa 500 und 750°C entwickelt worden. Die bisher übliche Wärmebehandlung, auf die sich die meisten Untersuchungsunterlagen beziehen, ist ein Abschreckglühen bei etwa 1150°C. In diesem Zustand zeichnet sich der Stahl durch hohe Zeitstandfestigkeit und Verformungsvermögen auch nach langer Zeit aus. Dies ist in den Bildern 3 und 4 illustriert. Aus Bild 3 ersieht man die Zeitstandfestigkeit bei 700°C im Vergleich zu dem 16Cr 13NiNb-Stahl. Es ist hier zu bemerken, daß bei kürzeren Zeiten die Stähle etwa dieselbe Festigkeit haben, aber nach längeren Zeiten ist der 12R72HV deutlich überlegen. Ich glaube, daß das hier Gezeigte typisch ist für den Unterschied zwischen Nb- und Ti-stabilisierten Stählen. Ich habe weiter den Eindruck, daß Stähle vom Typ 16Cr 16NiNb mit Mo- und B-Zusätzen bei kurzen Zeiten zwar höher als 12R72HV liegen, aber auch einen stärkeren Abfall der Festigkeit im Laufe der Zeit zeigen.

Bild 4 soll das gute Verformungsvermögen illustrieren. Das Bild gibt das Gefüge einer Bruchzone einer Zeitstandprobe wieder, die 16.000 Stunden bei 700°C gelaufen ist. Der Bruch ist nach starker Verformung der Körner entstanden, ohne daß interkristalline Risse auftreten, was hohe Werte der Einschnürung ergibt. Von diesen Eigenschaften ausgehend werde ich jetzt über alternative Wärmebehandlungen, die für Hüllrohre möglicherweise besser geeignet sind, sprechen.

Wärmebehandlungsmöglichkeiten von kaltverformtem Material

Von einem geglühten (1000-1100°C) und danach kaltverformten Material (10-60%) sind im Prinzip Glühbehandlungen bei Temperaturen zwischen etwa 800 und 1200°C von Interesse. Noch höhere Temperaturen werden praktisch Probleme geben.

Bild 5 zeigt den Einfluß der Wärmebehandlung auf die Zeitstandfestigkeit bei 700°C und 1000 h. Es soll gesagt werden, daß das Diagramm prinzipiell auch für andere Temperaturen und Zeiten, die uns interessieren, gültig ist. Die Unterlagen sind nicht einheitlich, sondern beziehen sich auf verschiedene Schmelzen, Rohre oder Stäbe, verschiedene Ausgangszustände und Glühzeiten, aber geben trotzdem ein gutes Bild vom Einfluß der Glühtemperatur nach einer Kaltverformung. Es ist zu sehen, daß ein Minimum der Zeitstandfestigkeit nach einer Glühung bei etwa 900 bis 1000°C vorhanden ist. In diesem Temperaturbereich erfolgt eine Rekristallisation, jedoch nur eine geringe Auflösung von TiC. Mit zunehmender Temperatur wird aber die Festigkeit stark erhöht, was mit dem Effekt von TiC-Auflösung zusammenhängt. Wir sehen, daß mit der bisher normalen Glühtemperatur von 1150°C die maximale Zeitstandfestigkeit im abgeschreckten Zustand noch nicht erreicht wird.

Bei Temperaturen unter etwa 900°C rekristallisiert das Material nicht, sondern es findet nur eine Erholung des kaltverformten Gefüges statt. Außerdem scheidet sich eine große Menge von kleinen Ti-Karbiden auf den Versetzungen aus. Diese Struktur gibt eine hohe Zeitstandfestigkeit. Zusätzlich wird auch die Streckgrenze stark erhöht - etwa 50 kp/mm² bei Raumtemperatur, im Vergleich zu etwa 25 kp/mm² für abschreckgeglühtes Material.

Zusammenhang zwischen Zeitstandfestigkeit und Bruchverformung

Im Prinzip ist die gute Dehnung und Einschnürung des 15Cr15NiMoTi-Stahles darauf zurückzuführen, daß die Festigkeit der Korngrenzen der Festigkeit der Körner gut entspricht, um somit Korngrenzenbrüche zu unterdrücken. Dieses Verhalten ist durch umfassende Prüfungen von bei 1150°C abschreckgeglühtem Material festgestellt worden. Wenn die Zeitstandfestigkeit durch

Ausscheidungen oder Kaltverformen erhöht ist, soll die Tendenz für interkristalline Brüche auch erhöht werden und damit die Möglichkeit einer Erniedrigung der Bruchverformung geben. Die Untersuchungen, die wir durchgeführt haben, zeigen einen gewissen Einfluß in dieser Hinsicht. Auf Bild 6 ist zu sehen, daß eine Wärmebehandlung bei 800°C oder 1300°C ähnliche Brucheinschnürungen gibt, die nach einer Glühung bei 1150°C erhalten wurde. Das heißt, daß wir auch nach diesen Wärmebehandlungen hauptsächlich transkristalline Brüche haben.

Schlußfolgerung

Da eine hohe Festigkeit erstrebenswert ist, sind im Prinzip zwei Behandlungen möglich (Bild 5) - entweder Abschreckglühen bei hoher Temperatur oder ein Glühen bei etwa 800°C nach einer 10-15%igen Kaltverformung. Die letzte Ausführung soll, nachdem was wir gestern gehört haben, der geeignete Zustand sein, um einer Hochtemperaturversprödung entgegenzuwirken und auch eine hohe Zeitstandfestigkeit zeigen. Das bedeutet, die Glühtemperatur vor der Kaltverformung sollte so gewählt werden, daß man eine feinkörnige Matrix und auch eine ausreichende Menge von gelöstem TiC erhält. Die optimalen Temperaturen müssen aber noch gefunden werden.

Nominal composition (%) of SANDVIK 12R72HV

Bild 1

43018

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti	B
0.10	0.40	1.80	max	max	15	15	1.2	0.40	0.008

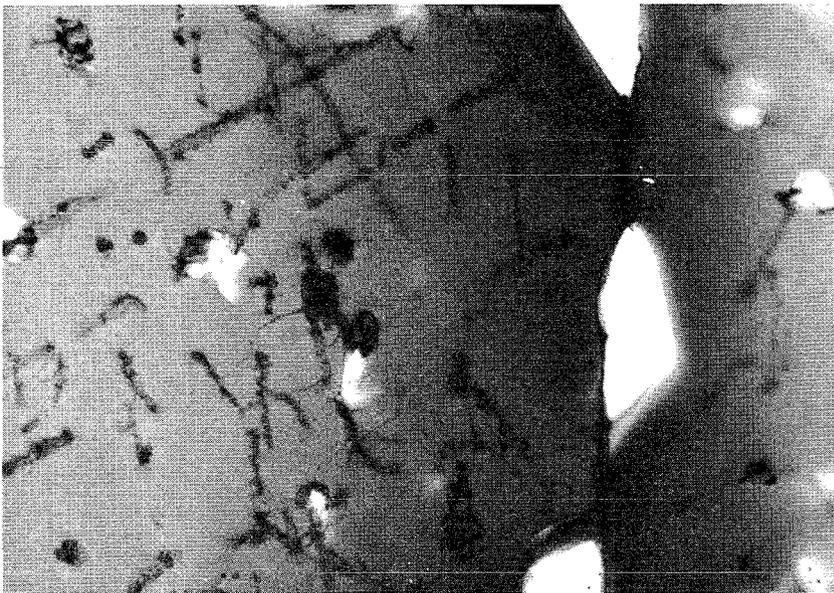


Bild 2

EM 3263

Creep - rupture data for SANDVIK 12R72 HV (15Cr 15Ni Mo Ti) and AISI 347H at 700 °C

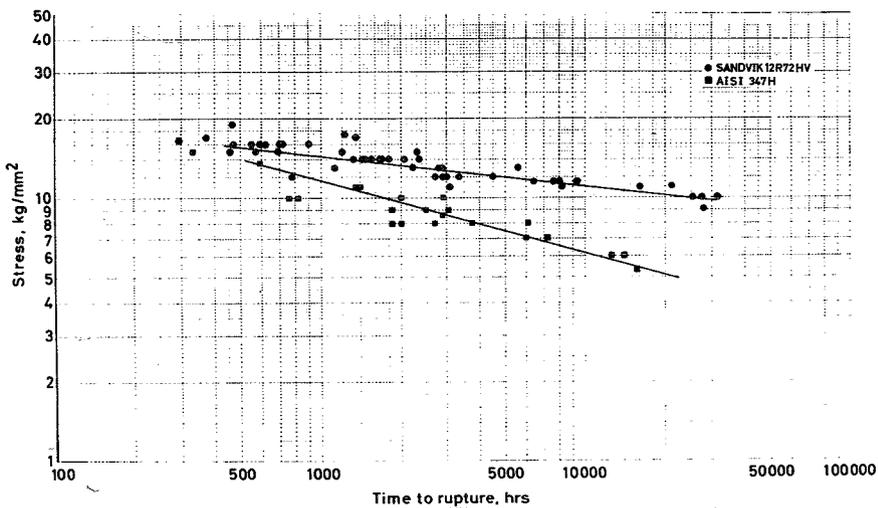


Bild 3

43017

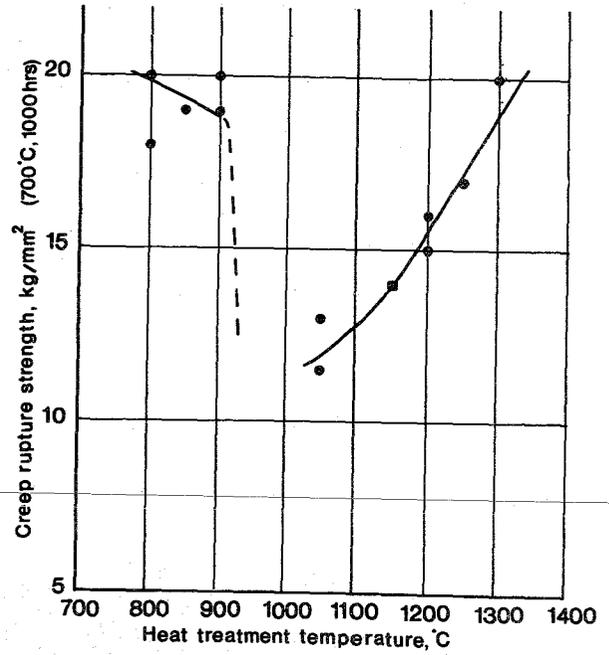
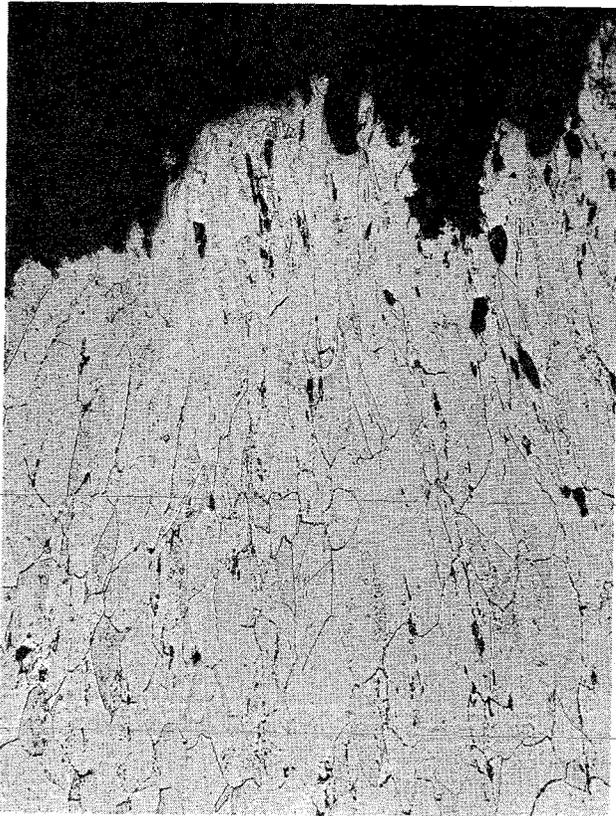


Bild 4 43015

Bild 5 47515

Heat treatment temperature, °C	Creep rupture ductility (700°C, 1000 hrs)		Number of test values
	Elongation, %	Reduction of area, %	
800-900	20-35	30-70	5
1050	60	60-70	3
1150	35-65	50-80	20
1300	20	45	1

Bild 6 47514

Heat treatments and microstructure for the optimum pre-irradiation
creep properties of austenitic stainless cladding materials with
additions of Mo, Ti and B
- Diskussionsbeitrag -

von
R.Lagneborg

Aktiebolaget Atomenergi Stockholm

Heat treatments and microstructure for the optimum pre-irradiation creep properties of austenitic stainless cladding materials with additions of Mo, Ti and B

Communication at the conference on "Hüllwerkstoffe für schnelle Brutreaktoren" at Kernforschungszentrum in Karlsruhe, December 5-6, 1968.

1. Description of materials

The following five stainless steels are being examined and tested at AB Atomenergi in cooperation with the Sandvik Steel Works.

Table I. Composition of the steels used

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	B
15Cr15Ni0.1C(12R72HV)	0.10	0.50	1.8	15	15	1.2	0.45	0.008
19Cr25Ni0.05C	0.05	"	"	19	25	0.9	"	"
19Cr25Ni0.1C	0.10	"	"	"	"	"	"	"
19Cr34Ni0.05C	0.05	"	"	"	34	"	"	"
19Cr34Ni0.1C	0.10	"	"	"	"	"	"	"

The reference material was the Sandvik grade 12R72HV with 15Cr, 15Ni and additions of Mo, Ti and B, which has a favourable combination of creep strength and creep ductility. The higher Cr- and Ni-contents of the experimental casts were chosen to meet the requirements of corrosion resistance in a steam cooled fast reactor; however, this corrosion resistance may also be needed in reactors with other coolants.

2. Heat treatment and microstructure for optimum pre-irradiation creep properties

In order to obtain a favourable combination of creep strength and creep ductility the final heat treatment of these alloys should be a solution anneal or a recovery anneal. For 12R72HV such treatments are as follows:

Solution anneal: 1150°C/15 min., quench
 Recovery anneal: 1150°C/15 min., quench — light cold work
 10 - 15% — 850°C/1 h

The solution anneal produces a lower creep strength and higher creep ductility as compared to the recovery anneal. For temperatures of the final anneal between 1150 and 850°C the creep strength is lowered considerably, reaching a minimum at about 1000°C for normal annealing times.

The high creep strength is due to a finely dispersed precipitation of TiC on dislocations which forms during creep, as shown in Fig. 1. For the recovery annealed material this TiC precipitation occurs partially during the low temperature anneal.

Comparative creep tests were performed for two types of solution anneals of all five materials, 1100°C/15 min. and 1150°C/15 min., and two types of recovery anneals, 1100°C/15 min. - 15% cold work - 850°C/1 h and 1150°C/15 min. - 30% cold work - 850°C/1 h. The results from the solution anneal are shown in Table II.

Table II. Effect of heat treatment on creep properties

Alloy	Creep rate %/h	Rupture time h	Elongation %	Reduction of area, %
C. Solution treated at 1100°C for 15 min., creep tested at 700°C and 14 kg/mm ²				
15Cr15Ni0.1C(12R72HV)	$6.4 \cdot 10^{-3}$	921	22.7	72.7
19Cr25Ni0.05C	$2.2 \cdot 10^{-2}$	308	38.3	71.4
19Cr25Ni0.1C	$8.8 \cdot 10^{-2}$	227	41.0	78.1
19Cr34Ni0.05C	$2.7 \cdot 10^{-1}$	102	79.5	79.2
19Cr34Ni0.1C	$2.8 \cdot 10^{-1}$	85	40.3	42.7
A. Solution treated at 1150°C for 15 min., creep tested at 700°C and 14 kg/mm ²				
15Cr15Ni0.1C(12R72HV)	$1.4 \cdot 10^{-3}$	1517	29.7	56.1
19Cr25Ni0.05C	$1.3 \cdot 10^{-2}$	475	33.0	59.5
19Cr25Ni0.1C	$5.9 \cdot 10^{-2}$	274	29.0	61.1
19Cr34Ni0.05C	$7.9 \cdot 10^{-2}$	281	41.2	55.2
19Cr34Ni0.1C	$1.1 \cdot 10^{-1}$	198	37.0	56.8

The following conclusions may be drawn from these results:

- (1) the creep ductility appears to be as good for the high alloy varieties as for the 15Cr/15Ni-steel.
- (2) the creep strength declines with increasing Cr- and Ni-contents.

Examination of the microstructure showed that the loss in strength was accompanied by a coarsening of the $M_{23}C_6$ -carbides. In many cases the large carbides had an appearance which indicated that they were undissolved during the solution anneal, showing that the solubility of $M_{23}C_6$ has been lowered. This observation complies with the fact that Cr and Ni decrease the solubility of $M_{23}C_6$ in austenite. A qualitative inspection of the three-phase equilibrium, austenite- $M_{23}C_6$ -TiC, in the ternary system (FeCrNi)-Ti-C indicates that the amount of TiC available for precipitation for a given composition decreases as the solubility of $M_{23}C_6$ decreases, as shown in the schematic phase diagram in Fig. 2. Consequently a smaller amount of TiC will precipitate during creep and therefore the strength declines.

This loss in strength can to some extent be counteracted by a higher solution temperature by which a larger quantity of TiC is brought into solution and which therefore gives more TiC-precipitation during creep. Creep tests were performed for the 19Cr/25Ni- and 19Cr/34Ni-varieties solution treated between 1225 and 1250°C, at which temperatures $M_{23}C_6$ was completely dissolved. Treated in this way the rupture time of the high alloy materials increased approximately by a factor of 2 as compared with 1150°C-condition (cf. Table II). These results are listed in the table below.

Table III. Creep properties after a complete solution treatment at 14 kg/mm² and 700°C

	Solution treatment °C	Creep rate (%/h)	Rupture time (h)	Elonga- tion (%)
15Cr15Ni0.1C (12R72HV)	1150/15 min.	$1.4 \cdot 10^{-3}$	1517	29.7
19Cr25Ni0.05C	1250/15 min.	$2.6 \cdot 10^{-3}$	857	12.4
19Cr25Ni0.1C	1240/15 min.	$2.8 \cdot 10^{-3}$	715	9.0
19Cr34Ni0.05C	1225/15 min.	$9.3 \cdot 10^{-3}$	404	24.8

According to Fig. 2 the supersaturation of TiC at the creep temperature, which is equivalent to the quantity available for precipitation, can be increased by

adding more Ti. We are therefore now examining whether the creep strength of the 15Cr/15Ni material can be attained in the 19Cr/25Ni and 19Cr/34Ni alloys by increasing the Ti-content. If this method is possible, it should be preferred since the method of increasing solution temperature leads inevitably to a coarse grain structure, which in turn results in a lower creep ductility.



Fig. 1 Electron transmission micrograph of 12R72HV
(15 Cr 15 NiMoTiB 0,10 C), solution treated at 1150°C
for 15 min. and creep tested at 700°C and 13,5 kg/mm²

x 54000

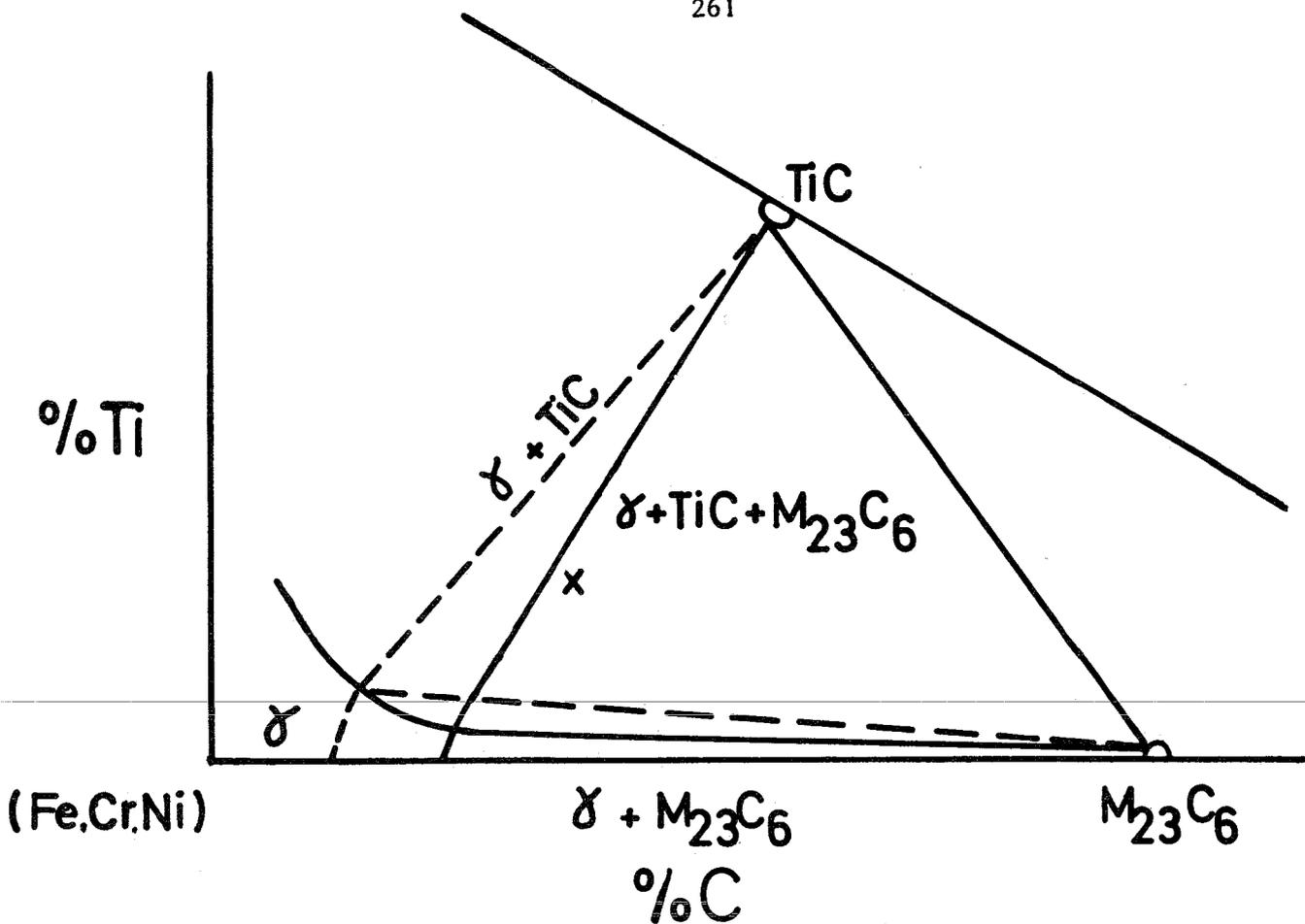
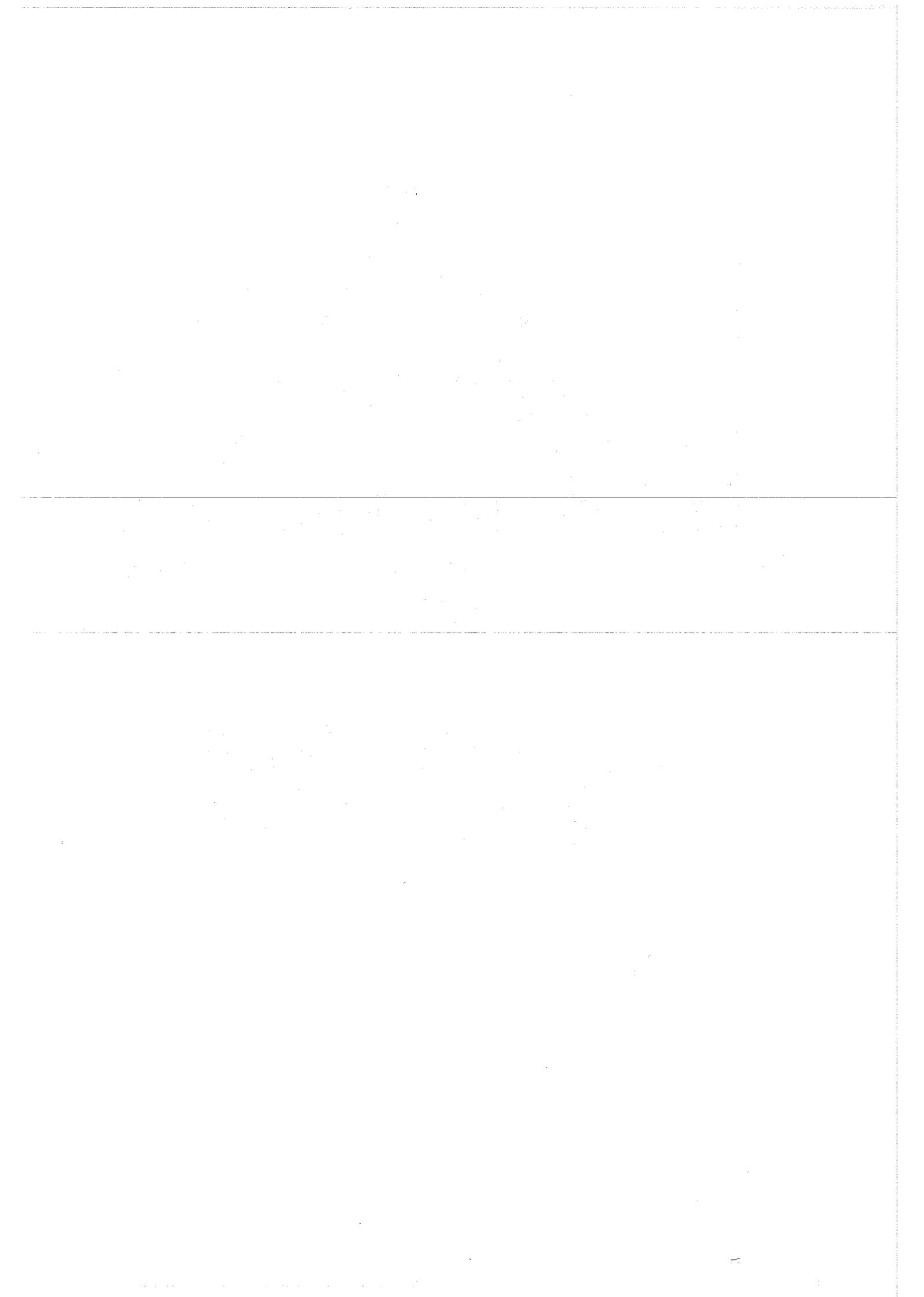


Fig. 2. Schematic phase diagram of (FeCrNi)-Ti-C showing the phase equilibrium between austenite (γ)- $M_{23}C_6$ -TiC for the 15Cr/15Ni-(————) and the 19Cr/34Ni-material (-----) at the creep temperature. The diagram is based on the assumption that the increasing Cr- and Ni-content only affects the solubility of $M_{23}C_6$ and not TiC. x = alloy composition.



Bestrahlungsverhalten von austenitischen Titan-, Molybdän- und
Bor-legierten Stählen bei hohen Temperaturen

- Diskussionsbeitrag -

von

L. Ljungberg

AB Atomenergi, Studsvik, Nyköping

Zusammenfassung

Eine Bestrahlungsuntersuchung wurde an drei austenitischen Stählen mit Ausscheidungen von Titan- und Chrom-Carbiden durchgeführt. Es handelt sich um die Stähle 15 Cr/15Ni/Mo/Ti/B und zwei Varianten 19Cr/25Ni bzw. 19Cr/34Ni. Die Stähle wurden nach zwei verschiedenen Wärmebehandlungen untersucht.

Die Bestrahlung wurde in einem thermischen Reaktor bei 700°C bis zu der Dosis $4 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$ (thermisch) durchgeführt. Der dabei erzeugte Heliumanteil betrug 20-50% des erwarteten Heliumgehaltes in denselben Werkstoffen nach Gebrauch als Canning in einem schnellen Reaktor mit der Leistung von 100.000 MW-Tage/Tonne U.

Die Bruchdehnung im Zug- und Zeitstandversuch bei 600-800°C wird durch die Bestrahlung herabgesetzt. Die Dehnungsabnahme ist bei Werkstoffen mit 15 oder 25% Ni am stärksten im oberen Teil des untersuchten Temperaturgebietes.

Eine neue Untersuchung mit Stählen von optimaler Wärmebehandlung wird vorbereitet.

Einleitung

Theoretische Überlegungen lassen vermuten, daß austenitische Stähle mit fein verteilten Ausscheidungen (z.B. Carbiden) an den Versetzungen und in den Korngrenzen geringere Neigung zu Bestrahlungsversprödung als sonstige austenitische Werkstoffe besitzen (1,2). Stähle vom Typus (15Cr/15Ni/1,2 Mo/0,1C/0,45Ti/0,008B/ Sandvik 12R72HV) und einige Varianten davon mit 19% Cr und 25 oder 34% Ni, würden im unbestrahlten Zustand von R.Lagneborg studiert (1). Eine Untersuchung derselben Werkstoffe im bestrahlten Zustand wird jetzt durchgeführt.

Beschreibung der bestrahlten Stähle

Stähle drei verschiedener Zusammensetzungen sind untersucht worden, siehe Tafel 1. Die Stähle mit 15 und 25% Ni sind hinsichtlich des Titan-

Gehaltes gegenüber Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel nicht voll stabilisiert, während der Stahl mit 34% Ni stark überstabilisiert ist.

Die drei Stähle wurden in zweierlei Zuständen bestrahlt:

1. geglüht 1100°C, 15 Minuten; in Wasser abgeschreckt
2. geglüht 1100°C, 15 Minuten; Kaltverformung 15%;
geglüht 850°C, 1 Stunde, in Luft abgekühlt.

Eine spätere Untersuchung von R. Lagneborg (1) hat bewiesen, daß diese Wärmebehandlungen hinsichtlich der Zeitstandeigenschaften im unbestrahlten Zustand nicht optimal sind. Bessere Zeitstandeigenschaften ergeben Wärmebehandlungstemperaturen von 1150°C bzw. 830°C. Bei 850°C sind diese Werkstoffe zum Teil rekristallisiert. Eine Untersuchung von Stählen mit optimaler Wärmebehandlung wird jetzt vorbereitet.

Bestrahlung

Die Bestrahlung wurde im Materialprüfungsreaktor R2 in Studsvik durchgeführt. Die Bestrahlungstemperatur war 700°C und die Bestrahlungsdauer 36 Tage.

Die Neutronendosis war $2,9 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$ ($> 1 \text{ MeV}$), $4 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$ (thermisch). Bei der Bestrahlung bilden sich $\approx 4,0 \text{ ppm He}$ in den Stählen mit 15 und 34% Ni und $\approx 1,7 \text{ ppm He}$ im Stahl mit 25% Ni. Diese Gehalte sollte man mit 8 ppm He (15% Ni), 12 ppm He (34% Ni) bzw. 9 ppm He (25% Ni) nach der Bestrahlung derselben Werkstoffe mit 10^{23} n/cm^2 ($> 1 \text{ MeV}$) in einem schnellen dampfgekühlten Reaktor vergleichen (2). Die obengenannten He-Gehalte sind berechnet worden.

Die unbestrahlten Vergleichsproben wurden 36 Tage bei 700°C geglüht.

Eigenschaften im Zugversuch

Zugversuche wurden in einer Zerreißmaschine mit mechanischem Antrieb bei 600, 700 und 800°C in einer heißen Zelle durchgeführt. Die Dehn-

geschwindigkeit war $1,2 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ ($4,3 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$).

Die 0,2%-Dehngrenze und die Bruchgrenze verändern sich nur unbedeutend durch die Bestrahlung.

Die Bruchdehnung sämtlicher Proben wird in den Bildern 1-3 gezeigt. Jeder Punkt in den Bildern entspricht nur einer Probe. Die Proben mit einer Endwärmebehandlung bei 850°C sind nach der Bestrahlung viel spröder als die mit einer Endwärmebehandlung bei 1100°C . Dieses Verhältnis ist aber schon im unbestrahlten Zustand vorhanden. In den Stählen 15Cr/15Ni und 19Cr/25Ni läßt sich eine Neigung zu höherer Sprödigkeit bei höheren Temperaturen erkennen, aber diese scheint sich mit steigendem Nickelgehalt zu vermindern und ist in dem Stahl 19Cr/34Ni nicht mehr wahrnehmbar.

Dauerstandeigenschaften

Bisher sind nur wenige Ergebnisse der Zeitstandversuche an bestrahlten Proben vorhanden (Tafel 2). Die Versuche wurden bei 700°C in einer Heißen Zelle durchgeführt.

Die Zeitstandfestigkeit des Stahls 15Cr/15Ni ist erheblich größer als die der beiden anderen Stähle, insbesondere im Zustand mit 850°C Endwärmebehandlung. Auch der Stahl 19Cr/25Ni im Zustand 1100°C Endwärmebehandlung besitzt eine verhältnismäßig gute Zeitstandfestigkeit.

Die Bruchdehnung liegt, wie auch aus Zugversuchen ermittelt wurde, durchgehend höher im Zustand 1100°C Endwärmebehandlung als im Zustand 850°C Endwärmebehandlung. Bezüglich des Stahls 15Cr/15Ni ist dieser Unterschied aber klein. Bemerkenswert ist die hohe Bruchdehnung des Stahls 19Cr/34Ni im Zustand 1100°C Endwärmebehandlung, die auch beim Zugversuch erkennbar war.

Diskussion

Der bei der durchgeführten Bestrahlung erzeugte Heliumanteil beträgt 20-50% der während des Einsatzes eines Brennstabes in einem schnellen Brutreaktor zu erwartenden Heliummenge. Eine frühere Untersuchung an borhaltigen 20Cr/35Ni-Stählen hat gezeigt, daß der Einfluß unterschiedlicher Heliumgehalte auf die Versprödung klein, aber nicht zu vernachlässigen ist, verglichen zu der Duktilität im unbestrahlten Zustand (2). Dazu kommt die Porenbildung infolge der hohen Dosis von schnellen Neutronen, die aber um 700°C wahrscheinlich gering ist und daher vielleicht keine weitere Versprödung verursacht.

Über das Bestrahlungsverhalten der untersuchten Stähle bei Temperaturen unter 600°C gibt diese Untersuchung keine Aussagen, da bei solchen Temperaturen die Porenbildung durch schnelle Neutronen wahrscheinlich wichtiger ist als die Hochtemperaturversprödung durch Helium.

Es ist auch wichtig zu bemerken, daß die untersuchten Werkstoffe nicht optimal wärmebehandelt waren. Höhere Duktilität im unbestrahlten Zustand bringt wahrscheinlich auch höhere Duktilität nach der Bestrahlung mit sich.

Literaturhinweis

1. R. Lagneborg
Development of Stainless Cladding Material for Fast Breeder Reactor. Progress Report on Studies of Mechanical Properties in Unirradiated State.
AB Atomenergi, Stockholm, S - 393, 1968
2. L. Ljungberg
Transmutations in Fast Reactor Cladding and an Experiment to Simulate their Effects in an Incoloy 800 Type of Alloy.
AB Atomenergi, Nyköping, S - 384, 1968
Paper present at the 71th Annual Meeting of the American Society for Testing and Materials,
San Francisco, June 24-28, 1968

Tafel 1

Zusammensetzung der untersuchten Stähle

Bezeichnung	Cr	Ni	Mo	Ti	C	N	S	P	B	Mn	Si	Ti/(C+0.9N+0.75S)
15/15	15.2	14.8	1.40	0.52	0.11	0.003	0.010	0.006	0.007	1.96	0.44	4.3
19/25	18.8	25.0	0.87	0.44	0.11	0.007	0.015	0.008	0.003	1.74	0.19	3.4
19/34	18.0	33.6	0.87	0.70	0.06	0.003	0.002	0.009	0.007	1.70	0.23	10.8

Tafel 2

Bisherige Ergebnisse der Dauerstandversuche an bestrahlten Proben bei 700°C

Werkstoff	Endwarmehandlung °C	Belastung kg/mm ²	Bruchzeit Stunden	Bruchdehnung %	Dehngeschwindigkeit im konstanten Bereich (Stunde ⁻¹)
15Cr/15Ni	1100	12	641	5.6	8.1×10^{-5}
"	"	10	_x)	_x)	1.3×10^{-6}
"	850	16	587	4.2	3.4×10^{-5}
"	"	14	1533	4.7	1.2×10^{-5}
19Cr/25Ni	1100	12	398	8.5	2.1×10^{-4}
"	"	10	2704	4.8	1.2×10^{-5}
"	"	9	_x)	_x)	4.2×10^{-6}
"	850	10	218	2.1	5.1×10^{-5}
19Cr/34Ni	1100	10	457	9.9	2.0×10^{-4}
"	"	9	1476	12.5	5.8×10^{-5}
"	850	10	353	1.7	2.4×10^{-5}

x) noch nicht gebrochen

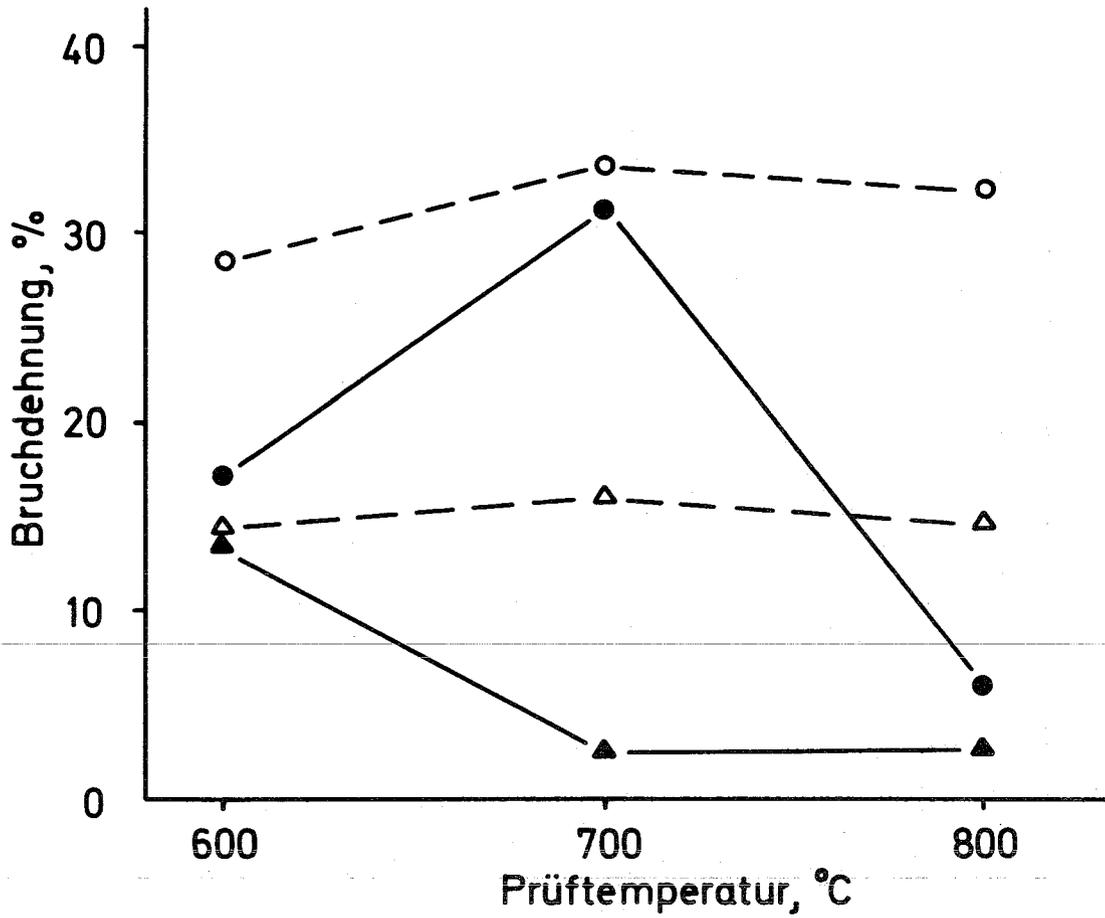


Bild 1: Bruchdehnung bei Zugversuchen von Stahl mit einer Grundzusammensetzung von 15Cr/15.

	Endwärmebehandlung	
	1100 °C	850 °C
unbestrahlt	○ — — — ○	△ — — — △
bestrahlt	● — — — ●	▲ — — — ▲

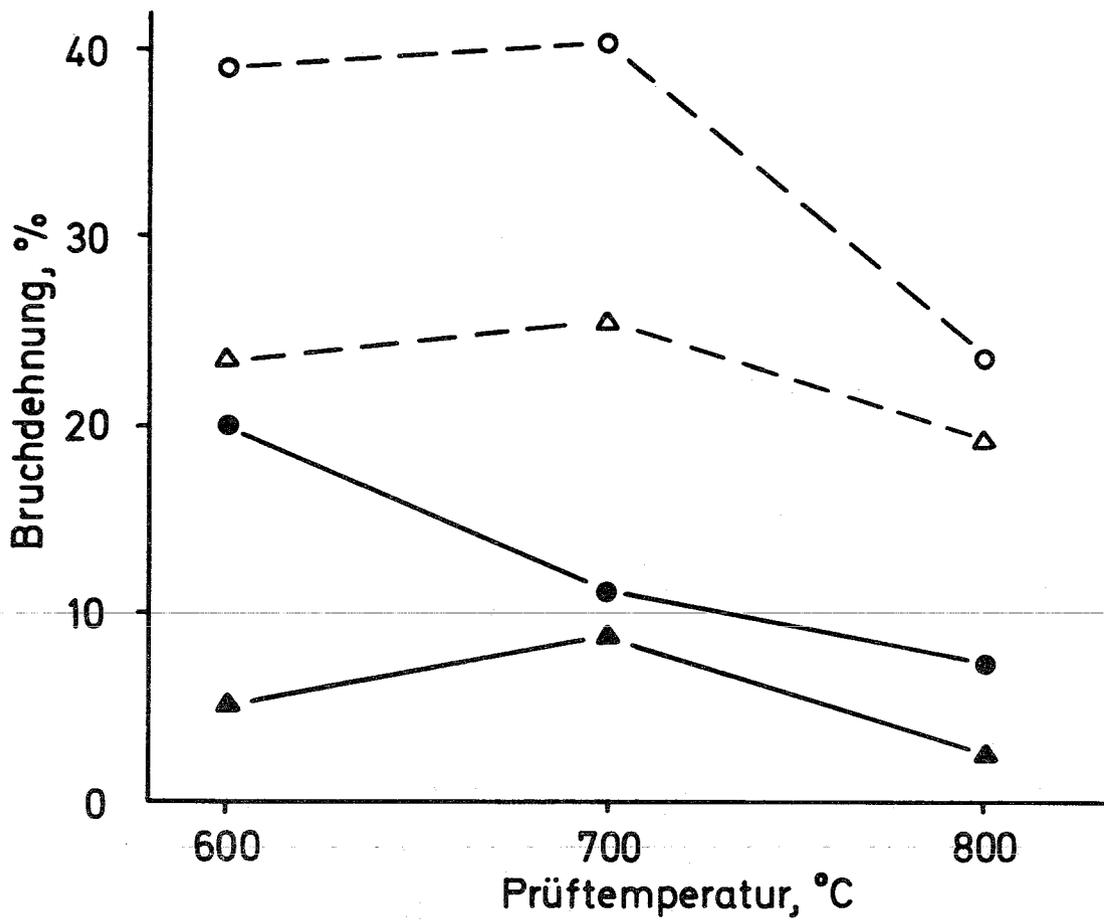


Bild 2 : Bruchdehnung bei Zugversuchen von Stahl mit einer Grundzusammensetzung von 19Cr/25 Ni

	Endwärmebehandlung	
	1100 °C	850 °C
unbestrahlt	○ - - - ○	△ - - - △
bestrahlt	● - - - ●	▲ - - - ▲

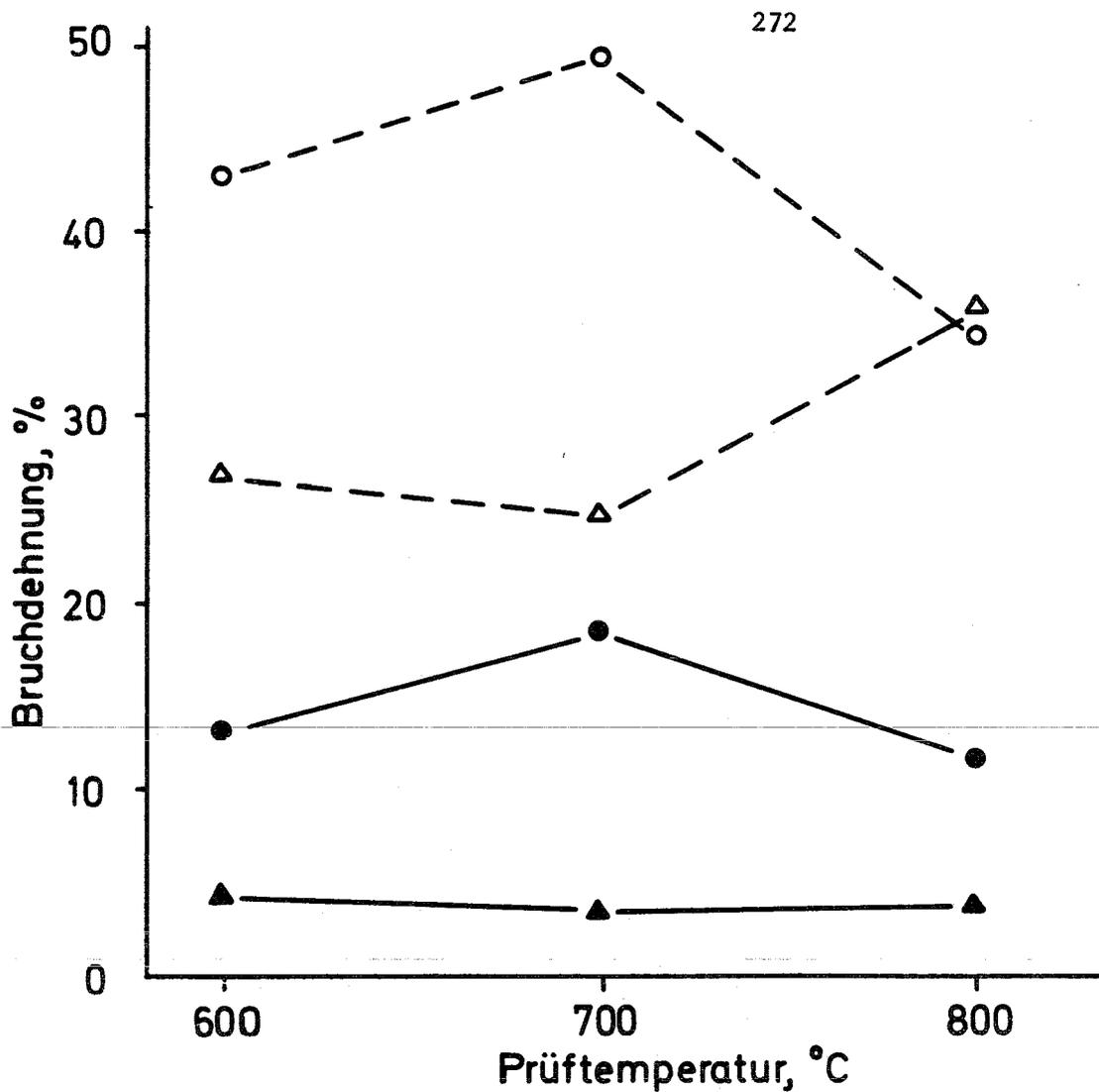


Bild 3 : Bruchdehnung bei Zugversuchen von Stahl mit einer Grundzusammensetzung von 19 Cr/34 Ni

	Endwärmebehandlung	
	1100 °C	850 °C
unbestrahlt	○ — — — ○	△ — — — △
bestrahlt	● — — — ●	▲ — — — ▲

Dispersion Strengthened Ferritic Steels: A Possible Way to Avoid
High Temperature Irradiation Embrittlement

von
J.-J. Huet

Centre d'Etude de l'Energie Nucleaire, Mol-Donk, Belgium

Dispersion Strengthened Ferritic Steels: A Possible Way to Avoid High Temperature Irradiation Embrittlement.

J.-J. Huet

Centre d'Etude de l'Energie Nucleaire, Mol-Donk, Belgium

Introduction

It is now well known that high temperature and high fast neutron doses experienced in fast reactor casing materials give rise to embrittlement of the present stainless steels and nickel alloys.

Helium precipitation in grain boundaries is mainly responsible for embrittlement. In fast reactors, this helium is produced uniformly in the metal but, due to thermal gradients and stresses, it is swept to the grain boundaries where a bubble network is formed. As deformation at high temperature in F.C.C. metals occurs by grain boundary sliding, in this condition of the metal, brittle fracture occurs by propagation of wedge cracks along the grain boundaries, practically without deformation of the matrix.

To retain a minimum of ductility which can be estimated to about 4 to 5 % elongation at rupture, one should either choose a metal which forms much less helium during irradiation and the only practical one for fast reactor is vanadium either avoid the migration of helium towards grain boundaries, or choose a metal which is not influenced by the presence of helium in grain boundaries. This is actually the case for ferritic steels because they fail by slip along crystal planes and indeed they do not seem to be susceptible to high temperature embrittlement.

To sustain the stresses which will be present in the can in operation, this can must have good strength at elevated temperature. The calculated conditions are about a 1 % strain at 700°C in one year under 10 kg/mm².

Unfortunately, all the present ferritic steels do not have adequate strength at operating temperature because the carbides precipitates, which are at the base of their strength, are not dementionally stable at that temperature.

Any metal can be strengthened by dispersion as far as the dispersed phase meets some criteria of maximum dimensions and maximum mean interval between the grains. This is already applied in S.A.P. and in T.D. nickel. The main improvement lies in the high temperature creep behaviour. This dispersed particles may also act as nucleation sites for helium atoms and if they are uniformly dispersed and kept within the grains, their harmful accumulation along grain boundaries will be avoided.

From this, it seems that ferritic stainless steels strengthened by dispersion are likely to be a solution to the problem at fast reactor casing material. Dispersed phases are chosen among refractory oxides as alumina, magnesia, etc. On the other hand, austenitic alloys must not be neglected because some of them already have the required strength, but they are very sensitive to embrittlement during irradiation. If the dispersion is effective for retaining helium and reducing the embrittlement, then austenitic stainless steels or nickel alloys might be used as matrix material.

Fabrication methods

Two methods have been studied to produce an oxide dispersion in steel: The direct mixing of metallic and oxide powders followed by pressing, sintering or extrusion and the formation of oxide in site by internal oxidation. The results obtained by this last method were very disappointing and it is now abandoned.

The simplest way to prepare a dispersion seems to be the direct mixing of metallic and ceramic powders. This mixture is then handled by the classical powder metallurgy techniques. An alloy containing Fe + 12 % Cr has been selected as base material because it corresponds to the most widely spread ferritic steel. Al_2O_3 , MgO and TiO_2 have been selected as oxide addition because they can easily be obtained commercially as very fine powder. The elementary metallic powders used were carbonyl iron, aluminothermic or magnesio-thermic chromium, hydrogen-reduced molybdenum and tungsten. It was also possible to obtain AISI 410 steel powder down to a mean diameter of 10 - 15 μm

but the maximum grain size which is needed is about $5\mu\text{m}$ and all means of reducing the size of this powder were unsuccessful.

The first difficulty was to produce a homogeneous powder mixing avoiding the agglomeration of the ceramic powder. Fig. 1 shows the result obtained in a V-mixer after a few minutes. It was found necessary to mix the metallic powders separately from the ceramic one. A quarter of an hour in a V-mixer produces a very homogeneous mixture of all metallic powders. The ceramic powder must now be introduced; it is first spread out evenly on the metallic powder and put for 3 to 4 h in a ball mill. In order to crush the last agglomerates it is then put in a "cake plate" mill (Fig. 2). Some heavy steel balls are rolling on the powder. The size of the oxide particles depends directly on the time of cake plate milling. Fig. 3 shows the dimensions of the particles after 24 h and Fig. 4, their dimensions after 72 h.

To fully densify the metal, two methods are used. To obtain small quantities of materials hydrostatic pressing at 8 t/cm^2 followed by sintering is applied. Temperature studied varied between 900 and 1350°C , under vacuum or hydrogen. The chromium which always coats all chromium grains avoids or greatly delays diffusion when the temperature is low (below 1050°C); Fig. 5 shows that chromium is not diffused at all after 8 h at 950°C . At temperatures above 1100°C , a coalescence of the oxide dispersion is observed and Fig. 6 shows the same alloy after 2 h 1350°C . To produce the diffusion, a step heat treatment is now applied. The metal is heated a very short time (about 5 min) to a temperature of $1200 - 1250^\circ\text{C}$ and then the diffusion treatment is carried out at 1100°C for 6 h.

To obtain larger quantities of material, extrusion is used. Fig. 7 shows the flow sheet for this case. The powders are pured in the mild steel hollow billet. The cap is then pressed at about 500 kg/cm^2 on the powder. This billet is heated to 700°C in a muffle furnace and pressed in the container of the extrusion press at 10 t/cm^2 . The billet is then taken out of the container, reheated in a salt bath at 1100°C and extruded. After this operation, it is necessary to produce diffusion of the elements in a process similar to the preceding case

but, because of the better contact of the materials, diffusion is much easier. The structures of the obtained alloys are given in Fig. 8 and 9. This alloy is clearly not a real dispersion-strengthened metal as SAP or TD nickel are: the dimensions of the oxide particles are of the order of $0.5\mu\text{m}$ or more.

Mechanical properties

Fig. 10 compares the tensile properties at 700°C of several base alloys and several dispersions. The main conclusions from this table are that molybdenum increases significantly the high temperature properties of the alloys and perhaps the effectiveness of the dispersion. Al_2O_3 , as a dispersion, is not very effective: the ultimate tensile stress is hardly improved and elongation is small. MgO does not increase the U.T.S. to a large extent but elongation is always very high: in all cases larger than the one of the alloys prepared by powder metallurgy but without dispersion. TiO_2 gives the highest U.T.S. values and elongation remains rather good. It can also be concluded that hot swaging, in opposition at what one should expect from a dispersion-strengthened alloy, does not improve the properties.

Fig. 11 compares some fabrication variables of extruded dispersions; the time of cake plate milling improves the tensile properties. It is also quite clear that titanium oxide additions give much better results at high temperature than the other two additions even if the grains in the titanium oxide dispersion are quite larger than in the others. This is reversed at room temperature where the finest dispersions give the highest values for the U.T.S. It should be noted anyway that a finer oxide dispersion with TiO_2 gives stronger alloys at high temperature.

The nature of the dispersion after heat treatment was examined. Alumina and magnesia remain mostly unchanged; some chromium enters in the former in order to form a $(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_3$ solid solution or, in the latter a small amount of MgCr_2O_4 spinel is formed besides a large quantity of unaltered magnesia. Titania which was introduced as anatase is completely transformed in two complex oxides. The composition of one of them can be written $(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_3$; it has the

monoclinic V_3O_5 structure and not the expected orthorhombic structure of $Fe_2O_3 \cdot TiO_2$ (3)(4). The other one is hexagonal with the $FeO \cdot TiO_2$ ilmenite structure and can be written $(Cr, Fe)O \cdot TiO_2$. The improvement of the high temperature mechanical properties is probably related to the formation of one or both complex oxides. It can also be due to a more rounded form of the dispersion (5).

Some stress rupture tests are under way, the first results up to 250 h are shown in Fig. 12. They correspond to an alloy containing 8 vol.% TiO_2 which gave 14 kg/mm^2 as U.T.S. at 700°C . Compared to the same alloy without dispersion, the stress which produces rupture in a given time, is doubled. This alloy is already better than the AISI 304 steel and reaches the level of the 316 steel. Tensile strengths of 19 kg/mm^2 at 700°C are now reached; one should expect that these alloys will give still better creep properties.

Irradiation samples are in the BR2 reactor since about 4 months now. The results will only be available at the end of next year in order to reach a fast fluence significant for fast reactors around 10^{22} nvt.

Finally, it might be important to note the excellent compatibility of the ferritic steels with the carbide fuels, compatibility which will be very difficult to reach with all other useful casing materials. This compatibility is due to the very high value of the carbon activity in ferritic steels. Fig. 13 and 14 give a comparison between the carbon pick-up and chromium carbide and σ -phase precipitation in AISI 316 steel on the other hand. Both alloys were in contact with the same uranium carbide through a sodium bond at 800°C for 16 weeks.

Conclusions

It is possible to obtain a substantial improvement in high temperature properties of ferritic steels. The chosen matrix for the tests is perhaps not the best; a separate study has been started to obtain a better one and there are some indications that this is feasible. The size of the dispersion is still rather coarse and there are good hopes to improve this also. It is thus expected to have still better results for the future. But even so, the present

dispersion alloys could already be used because the thermal expansion of ferritic steel is lower than the one for austenitic steel and their thermal conductivity is higher : the total stresses are thus reduced significantly. This study which is really only at its beginning shows that very good hopes may be founded in it.

Acknowledgements

The author wishes to thank the direction of the C.E.N./S.C.K., in particular M. P. Dejonghe and Mr. S. Amelinckx for the permission of publication. He is indebted to all the persons in the metallurgy department who contributed to the work, in particular to Mr. H. Massaux, head of fabrication section, together with Mr. L. De Wilde, D. Leemans and J. Noels who have studied the method of fabrication of the alloys, to Mr. Ph. Van Asbroeck, head of metals properties section together with Mrs. M. J. Fevery, Mr. F. Casteels, R. Deknock, M. Meulemans and M. Snykers for the determination of the properties of these alloys. Messrs. J. Pelsmaekers, A. Cools, P. Diels and J. Dresselaers for the microanalysis and X-ray work. Mrs. M. Heylen and L. Driesen for the metallography and J. Nihoul for the electron-micrography and Mr. F. Lievens, Mrs. M. Constant, Mr. I. Delespaul and Mrs. A. Lecocq for the chemical analysis.

- [1] J.-J. Huet "Possible fast reactor canning material strengthened and stabilized by dispersion"
Powder Metallurgy, vol. 10, No. 20(1967)
- [2] J.-J. Huet, H. Massaux, L. De Wilde, J. Noels
"Fabrication et propriétés d'aciers ferritique renforcés par dispersion"
2. Europäisches Symposium über Pulvermetallurgie, Stuttgart, Mai 1968, to be published in "Revue de Métallurgie"
- [3] M. Hamelin - "Contribution à l'étude des réactions à l'état solide à hautes températures dans les systèmes $TiO_2 - Al_2O_3$ etc."
Bull. Soc. Chim. France 1957 - p.1421
- [4] W. Kwetsoo and A. Ross - "Compounds in the system $TiO_2 - Cr_2O_3 - Fe_2O_3$ "
J. In. and Nucl. Chem. n° 13, p.325 (1960)
- [5] B.N. Sinch, P. Cotterill and M.B. Waldron - The effect of dispersoids properties on the dispersion strengthening of carbonyl iron"
2. Europäisches Symposium über Pulvermetallurgie - Stuttgart 1968

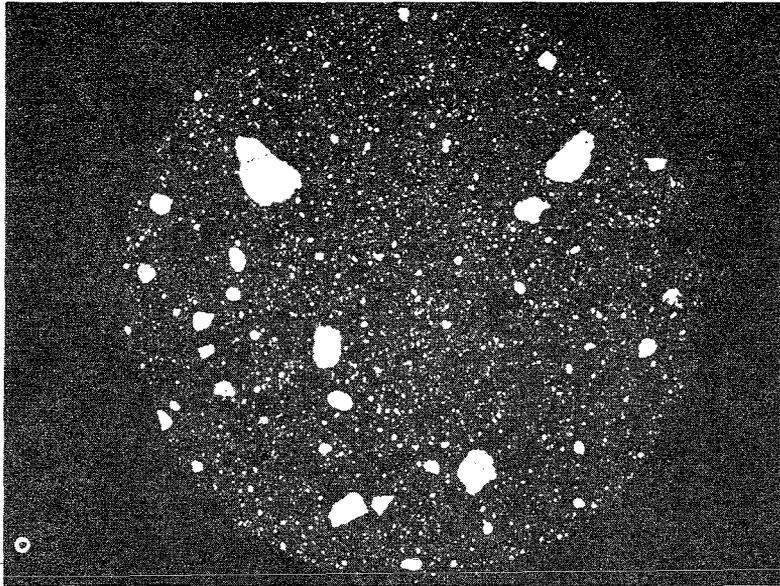


Bild 1



Bild 2

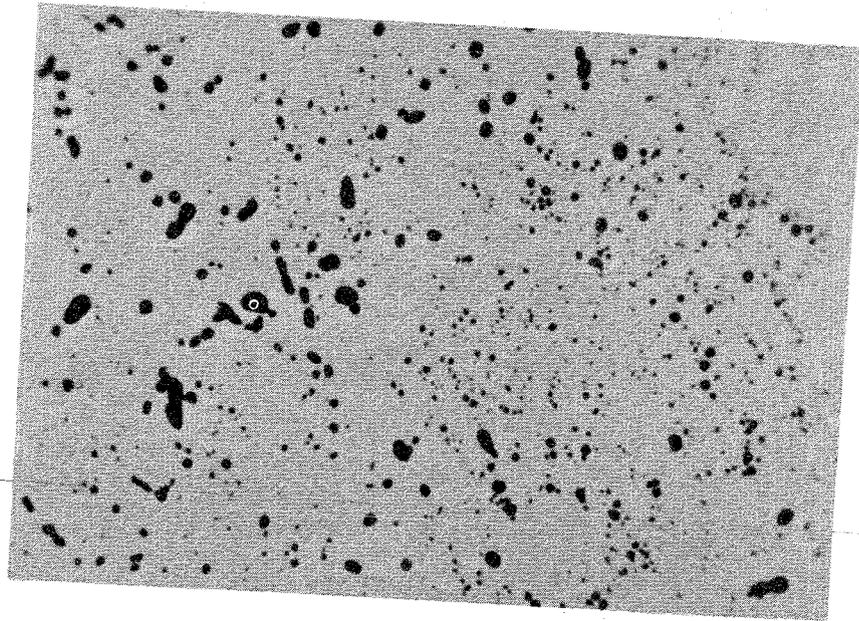


Bild 3

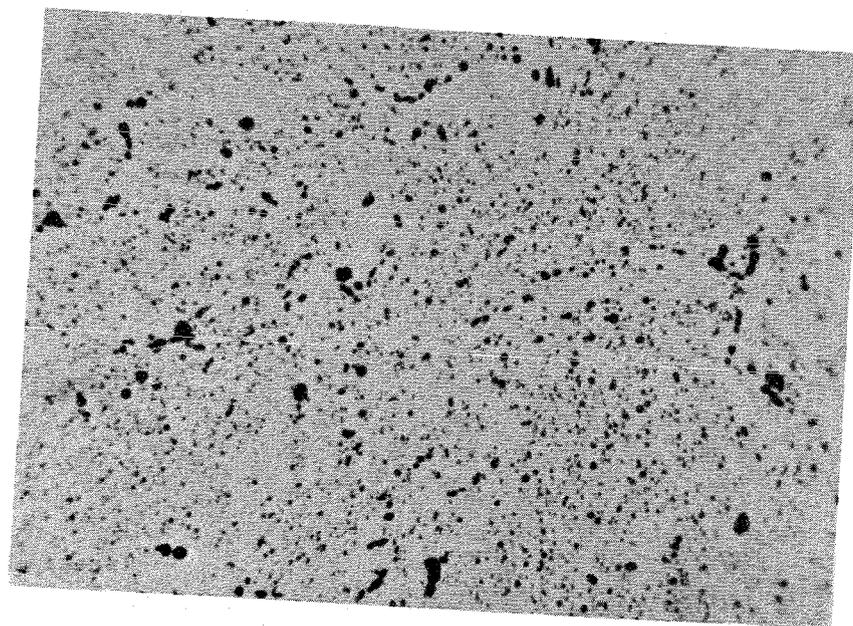


Bild 4

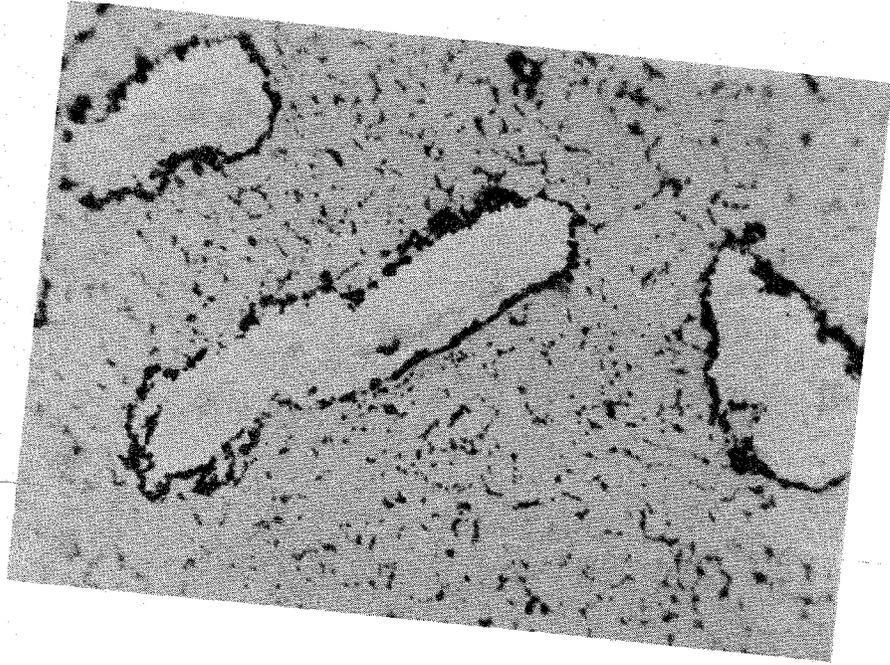


Bild 5

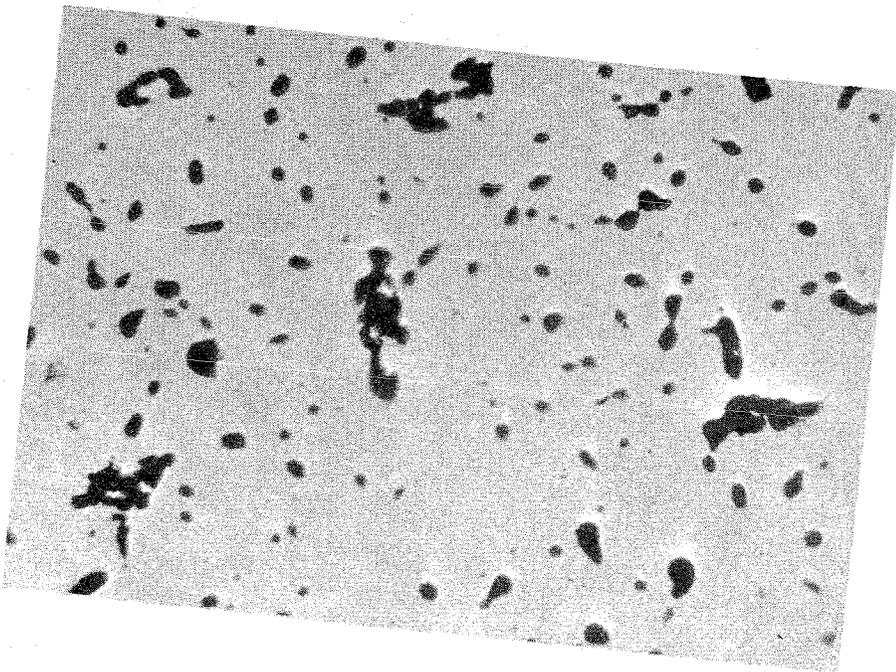


Bild 6

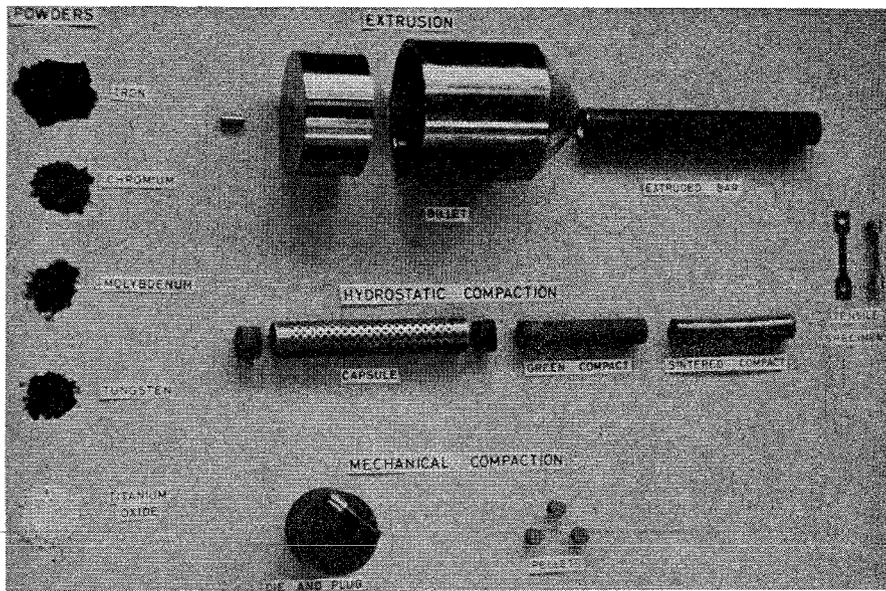


Bild 7

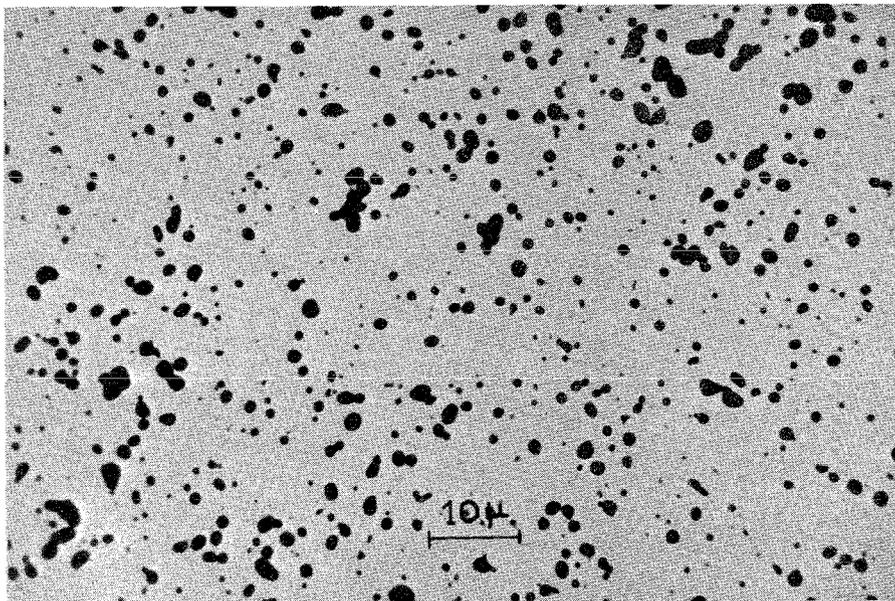


Bild 8

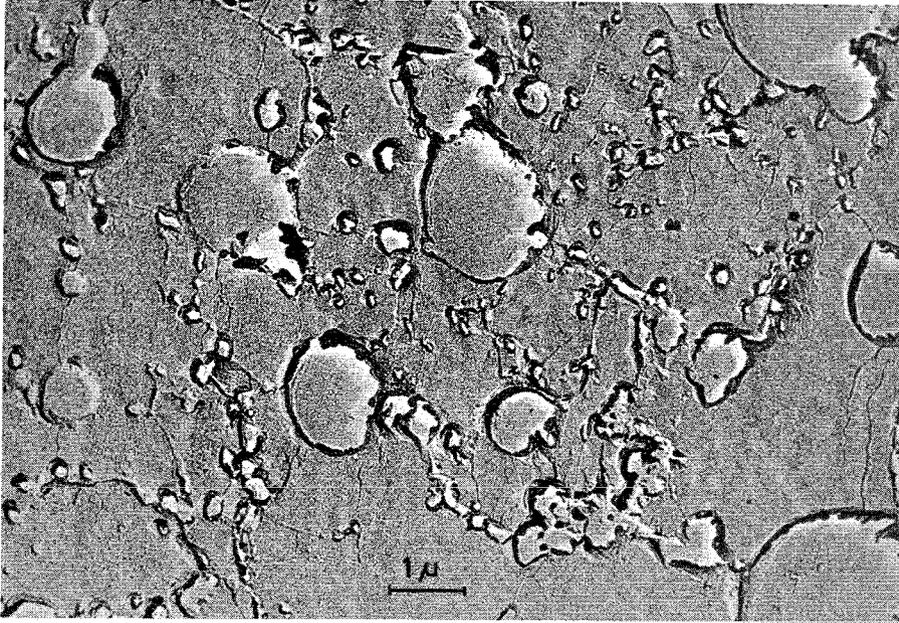


Bild 9

Additions métalliques (% en poids)	Additions céramiques (% en vol)	E (0,2%) (kg/mm ²)	R (kg/mm ²)	Elongation (%)
-	-	5,1*	5,4*	29,7*
-	4 Al ₂ O ₃	7,4	8,0	10,3
-	4 TiO ₂	7,5	8,2	14,3
1 Mo	-	6,7*	7,0*	30,4*
1 Mo	2 Al ₂ O ₃	7,6	8,1	16,4
1 Mo	2 Al ₂ O ₃	7,8*	8,9*	27,7*
1 Mo	2 TiO ₂	7,6	8,6	17,6
1 Mo	2 TiO ₂	9,4*	0,2*	26,9*
1 Mo	2 MgO	7,9	9,3	36,9
1 Mo	2 MgO	6,3*	8,4*	47,4*
1 Mo	4 Al ₂ O ₃	8,3	9,9	33,3
1 Mo	4 TiO ₂	10,4	12,0	21,9
1 Mo	4 TiO ₂	10,6*	13,1*	22,2*
1 Mo	4 MgO	8,3	9,5	43,0
1 Mo	4 MgO	9,1*	10,1*	47,0
1 Mo+1W	-	6,7*	7,0*	45,7*
1 Mo+1W	4 TiO ₂	11,2	12,3	26,5
1 Mo+1W	4 TiO ₂	10,2*	11,2*	30,8*
2 Mo+1W	-	7,9*	8,1*	38,9*
2 Mo+1W	4 TiO ₂	12,6	13,9	32,3
2 Mo+1W	4 TiO ₂	11,0*	12,2*	37,4*

Bild 10

CODE	ADDITION (vol. %)	TEST TEMPERATURE (°C)	V.S.(0.2%) (Kg/mm ²)	U.T.S. (Kg/mm ²)	E (%)
AT 04/04E01	8% TiO ₂	700	12.8	15.6	39
AT 04/04E02(x)	8% TiO ₂	700	12.5	15.7	29
		700	11.3	14.3	28
		700	12.0	14.6	27
AT 02/03H04(o)	4% TiO ₂	700	12.6	17.2	20
AT 04/06E02(+)	8% TiO ₂	700	11.4	12.8	30
AT 04/07E02(Δ)	8% TiO ₂	700	9.6	12.8	14
AT 04/05E03	8% TiO ₂	700	12.3	12.4	36
		25	34.3	51.8	11
AM 04/03E02	8% MgO	700	10.3	11.5	46
		25	46.0	66.4	11
AA 04/03E02	8% Al ₂ O ₃	700	7.1	8.9	31
		25	41.5	61.8	9

(x) Thermal treatment : 6h at 1100°C instead of 10 min at 1250°C + 6h at 1100°C.

(o) 40h case plate milling instead of 15h.

(+) Chrome powder of 2 μ mean size instead of 10 μ.

(Δ) TiO₂ powder of 0.02 μ mean size instead of 0.1 μ.

Bild 11

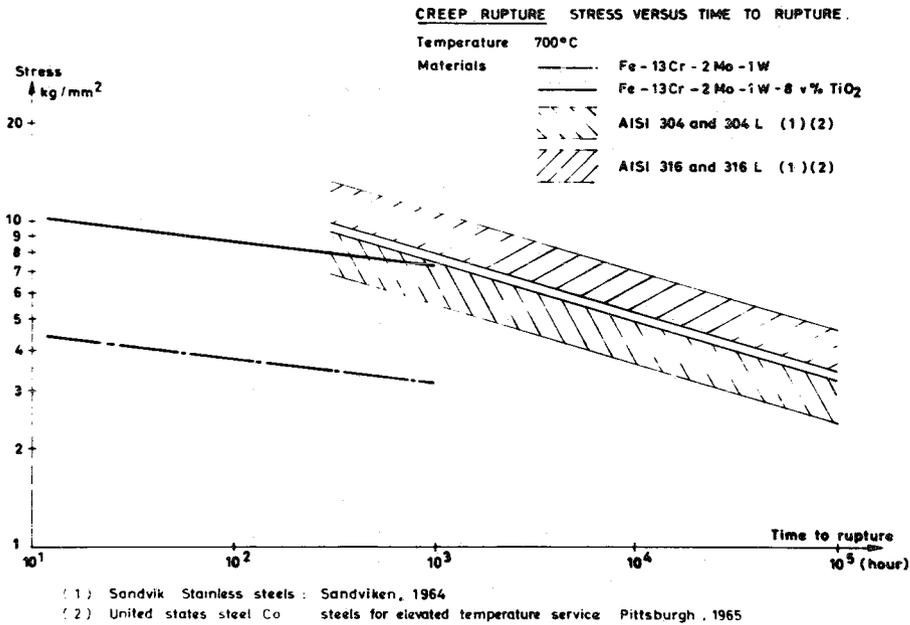


Bild 12

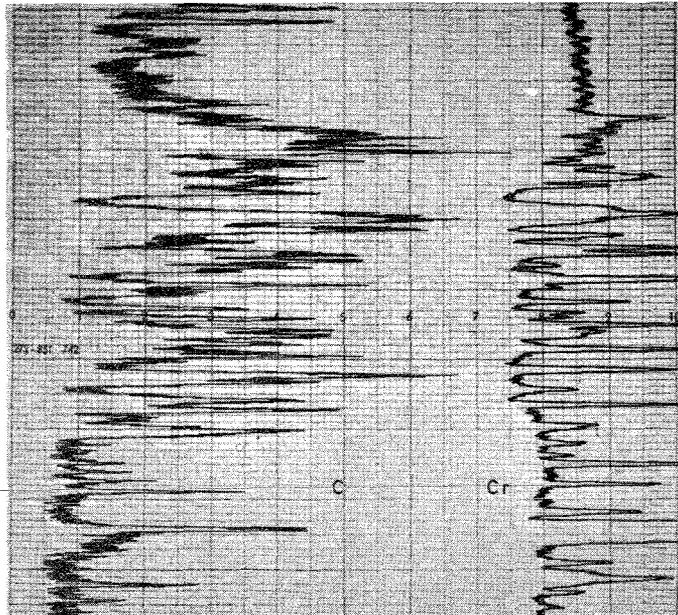


Bild 13

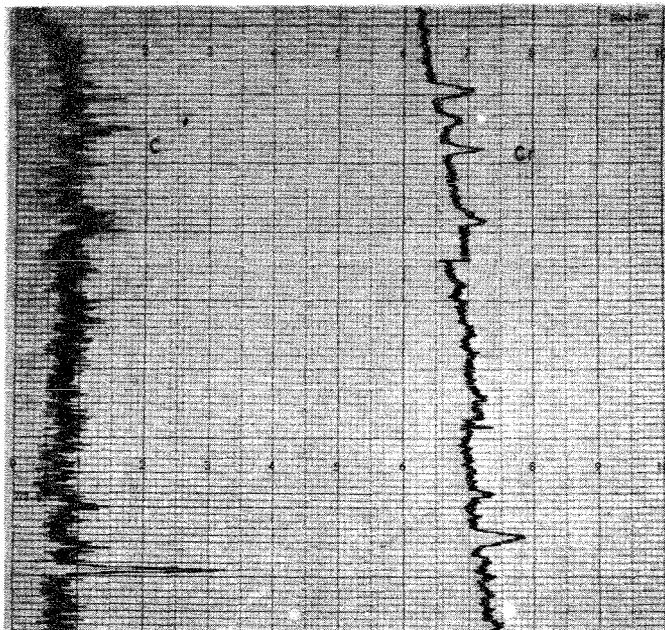
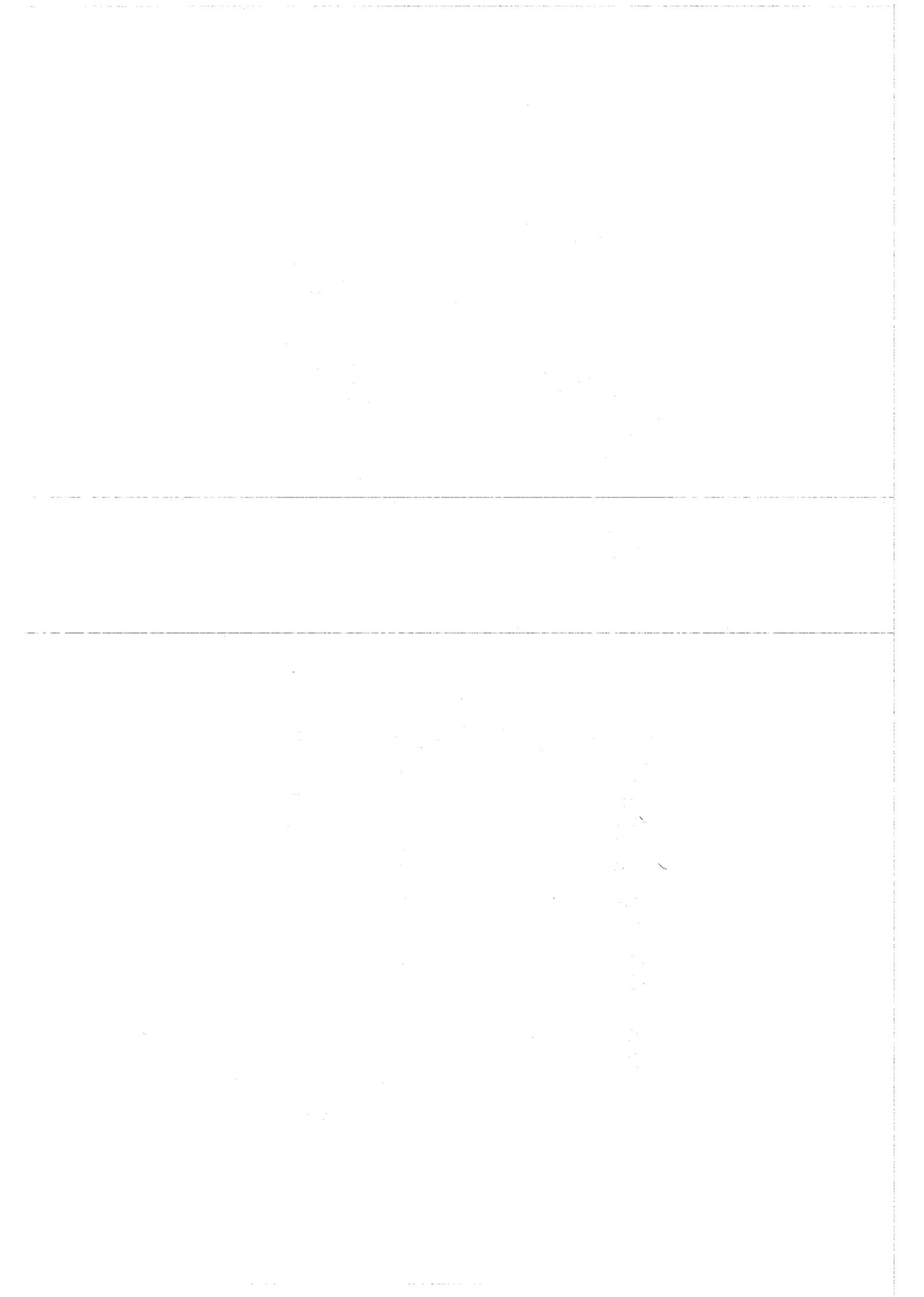


Bild 14



Bestrahlungsverhalten von Nickellegierungen

von
Hansjürgen Hauck

Institut für Material- und Festkörperforschung
Kernforschungszentrum Karlsruhe

Unter Berücksichtigung der Auswahlkriterien für Hüllwerkstoffe von Brennelementen Schneller Brüter bietet sich neben den hochwarmfesten Stählen, über deren Bestrahlungsverhalten bereits berichtet wurde, die Gruppe der Nickellegierungen als weiterer potenter Hüllwerkstoff an.

Die auf den ersten Blick so große Zahl verschiedener Legierungen, die z.Zt. im kommerziellen Maßstab hergestellt werden, erfährt allerdings von zwei Seiten eine Einengung. Die erste Seite stellt die Forderung des Reaktorphysikers dar, der aus neutronenphysikalischen Gründen diejenigen Nickellegierungen ausgeschlossen sehen möchte, die auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung eine zu hohe Neutronenabsorption zeigen. Die unangenehmsten Legierungselemente sind hierbei leider auch die wichtigsten Mischkristallbildner, nämlich Molybdän, Niob und Wolfram. Die Absorptionsquerschnitte dieser Elemente verhalten sich in der genannten Reihenfolge wie 1 : 2 : 4. Aus diesem Grund entfallen alle Legierungen, die hohe Molybdän-, Niob- und Wolfram-Gehalte besitzen.

Die zweite Seite, von der eine Einengung der zur Verfügung stehenden Zahl an Nickellegierungen erfolgt, ist die Forderung des Reaktoringenieurs, der Legierungen mit Kobaltgehalten ausgeschlossen sehen möchte. Das bei der Bestrahlung entstehende langlebige Kobaltisotop, Kobalt 60, dessen Halbwertszeit bei über 5 Jahren liegt, und das eine sehr harte γ -Strahlung aussendet, würde durch Korrosionsabtrag in das Kühlmittel abgegeben und zu einer sehr starken und lang andauernden Kontamination des Kühlsystems führen. Dies wäre vor allem dann untragbar, wenn der Reaktor mit Direktkreislauf betrieben wird. Unter diesen Gesichtspunkte entfallen alle Nickellegierungen, die Kobalt enthalten.

Eine nähere Betrachtung der verbleibenden Legierungen auf Nickelbasis zeigte sehr rasch, daß diese Legierungen sowohl vom neutronenphysikalischen Standpunkt als auch aus der Sicht der Festigkeit sich in drei Gruppen einteilen lassen. Die erste Gruppe stellt die über die kubisch-flächenzentrierte γ' -Phase aushärtbarer Legierungen dar.

Ihre bekanntesten Vertreter sind die Legierungen Inconel X 750, Inconel 901, Nimonic PE 16 und Inconel 718. Diese Legierungen sind nicht oder nur gering mit den neutronenabsorptionsmäßig ungünstigen Elementen Molybdän, Niob oder Wolfram legiert und daher liegen ihre makroskopischen Querschnitte relativ niedrig. Besonders deutlich ist das bei Inconel X 750 erkennbar, wo trotz des hohen Nickelgehaltes nur Absorptionsquerschnitte etwa 27 mbarn errechnet werden.

Zur zweiten Gruppe gehören die Legierungen, die ihre Festigkeit in erster Linie oder ausschließlich durch mischkristallhärtende Zusätze erhalten. Typische Vertreter dieser Gruppe sind Inconel 625, Hastelloy X-286, Inconel 600 und Nimonic 80 A. Ihre Wirkungsquerschnitte liegen auf Grund des höheren Anteils an Niob, Molybdän oder Wolfram oberhalb 50-60 mbarn, errechnet nach dem Spektrum eines dampfgekühlten schnellen Brutreaktors.

Die dritte Gruppe stellt die Gruppe der Legierungen, deren chemische Zusammensetzung mit etwa 20% Chrom und 30% Nickel angegeben werden kann. Obwohl diese Gruppe eigentlich ihrer Zusammensetzung nach noch zu den austenitischen Stählen gezählt werden muß, scheint eine Einordnung in die Nickelbasislegierung doch auf Grund der Anwendung dieses Legierungstyps gerechtfertigt. Die bekannteste Legierung dieser Gruppe ist die Legierung Incoloy 800. Die chemische Zusammensetzung, die zu einem Wirkungsquerschnitt von nur 16 mbarn führt, läßt diese Legierung als den vom neutronenökonomischen Standpunkt aus günstigsten Hüllwerkstoff erscheinen.

Bevor nun über das Bestrahlungsverhalten der wichtigsten dieser Legierung berichtet werden soll, ist es nützlich, sich die im Bild 1 angegebenen chemischen Zusammensetzungen und die Zeitstandfestigkeiten der wichtigsten Legierungen für eine Temperatur von 650°C vor Augen zu führen.

Die ersten Bestrahlungsversuche an ausscheidungsgehärteten Nickellegierungen, die vom Festigkeitsstandpunkt aus die attraktivsten Legierungen sind, zeigten sehr bald, daß die Neutronenbestrahlung

bei Temperaturen oberhalb 650°C zu einer extremen Reduktion der Duktilität und der Zeitstandfestigkeit führt [1,2,3]. Eigene Untersuchungen an Zugproben, die im BR 2 in Mol bei etwa 50°C einer Dosis von $2 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$ bestrahlt worden waren, bestätigen die starke Versprödung beim Zugversuch oberhalb 550°C [4]. So wurde die Zugfestigkeit bei 750°C über 20% herabgesetzt, bei gleichzeitigem Rückgang der Bruchdehnung um etwa 80%. Diese starke Versprödung konnte auch bei dem ebenfalls über die γ' -Phase aushärtenden austenitischen Stahl A-286 beobachtet werden [5]. In England durchgeführte Bestrahlungsversuche bei Nimonic PE 16, das auch über γ' aushärtete, dokumentierten in gleicher Weise den starken Einfluß der Neutronenbestrahlung auf die Bruchdehnung [6]. Am deutlichsten zeigen in-pile-burst-Versuche an Röhrrchen, die im BR 2 durchgeführt wurden und bei denen die maximal erreichte Neutronendosis bei etwa 10^{21} n/cm^2 lag, die starke Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften durch die Neutronenbestrahlung bei höheren Temperaturen [7]. In Bild 2 sind die Standzeitkurven für bestrahlte und unbestrahlte Proben aus Inconel X 750 und Inconel 718 wiedergegeben, wie sie in dem Bestrahlungsprogramm Mol 2 ermittelt wurden.

Die Ursachen dieser besonders stark auftretenden Hochtemperaturversprödung bei über γ' -aushärtenden Legierungen sind noch nicht völlig geklärt. Eigene Untersuchungen, bei denen Inconel X 750 in 12 verschiedenen Entmischungsgraden im BR 2 bis zu Dosen von $5 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ bestrahlt wurden, ließen keinen Zusammenhang zwischen dem Ausscheidungsgrad und dem Ausmaß der Hochtemperaturversprödung erkennen [8]. Die bei 750°C durchgeführten Zugversuche zeigten bei allen Zuständen Bruchdehnungen, die um mehr als 90% gegenüber den unbestrahlten Proben reduziert waren. Dieses Ergebnis legt die Vermutung nahe, daß die starke Neigung zum interkristallinen Bruch bei diesen ausscheidungsgehärteten Legierungen mit der Zulegierung von Aluminium und Titan in Beziehung gebracht werden können. Unabhängig von der Ursache dieser starken Versprödung lassen bisher alle Bestrahlungsversuche an ausscheidungsgehärteten Nickelbasislegierungen erkennen, daß der Einsatz solcher Legierungen als Hüllwerkstoff auf Grund der starken Reduktion der Bruchdehnung und der teilweisen Reduktion der Zugfestigkeit als Hüllwerkstoff auszuschließen ist.

Bei den Legierungen der zweiten Gruppe, die ihre Festigkeiten durch Mischkristallhärtung erhält, zeigt ein erster Blick rasch, daß aus dieser Gruppe vor allem zwei Legierungen von Interesse sind. Es sind dies die Legierungen Inconel 625 und Hastelloy X 286.

Der erkennbaren höheren Festigkeit von Inconel 625 gegenüber Hastelloy X im unbestrahlten Zustand steht die neutronenphysikalisch etwas günstigere chemische Zusammensetzung von Hastelloy X gegenüber, die sich von Inconel 625, vor allem durch einen wesentlich höheren Eisen-gehalt, dem fehlenden Niobgehalt, und einem verhältnismäßig hohen Kohlenstoffgehalt unterscheidet. Inconel 625, das durch seine hohe Zeitstandfestigkeit besonders interessant schien, verliert, wie Zugversuche an bestrahlten Proben gezeigt haben, bei höheren Temperaturen sowohl Festigkeit als auch Duktilität. Proben, die BR 2 bei Dosen bis zu 2×10^{21} n/cm² bestrahlt wurden, hatten im Zugversuch eine deutlich herabgesetzte Streckgrenze und Zugfestigkeit bei gleichzeitig starker Abnahme der Bruchdehnung [9]. Dieses Bestrahlungsverhalten wird durch Ergebnisse anderer Autoren bestätigt, die ebenfalls einen Einfluß der Bestrahlung auf die Kurzzeiteigenschaften finden [10, 11].

Der Einfluß der Neutronenbestrahlung auf die Langzeitwerte von Inconel 625 ist in Bild 3 wiedergegeben. Die hier gemessenen Werte wurden an Blechproben ermittelt, die einer Homogenisierungsbehandlung bei 1150°C vor der Prüfung unterworfen worden waren. Die Bestrahlung erfolgte ebenfalls in Mol. Der integrierte Fluß kann mit etwa $1,5 \times 10^{22}$ n/cm² angegeben werden. Bestrahlungstemperatur war bei diesen Versuchen 50°C. Wie dem Bild zu entnehmen ist, reduziert sich durch die Bestrahlung die Standzeit bei gleicher Belastung um einen Faktor zwischen 20 und 30.

Ebenfalls eingetragen in dieses Diagramm ist die Zeitstandkurve für unbestrahlte Röhrchen aus den burst-test-Versuchen der Reihe Mol-2. Die bei kurzen Zeiten gemessene relativ hohe Festigkeit gegenüber den Blechproben dürfte auf der leichten Kaltverformung beruhen, die die Rohre bei der Herstellung erfahren. Zu höheren Standzeiten hin

nimmt die Zeitstandfestigkeit, wie zu erkennen ist, beunruhigend stark ab und fällt bei etwa 10^3 Stunden bereits unter die Werte von bestrahlten Blechproben. Leider liegen z.Zt. noch nicht genügend Werte für bestrahlte Proben vor, so daß der Einfluß der Bestrahlung auf diese burst-test-Versuche nicht demonstriert werden kann. Sicher dürfte aber sein, daß die Werte für die unter Bestrahlung geprüften Proben noch deutlich unter der hier eingezeichneten Kurve liegen.

Als Ergebnis der bisherigen Bestrahlungsversuche an Inconel 625 kann man feststellen, daß die guten Langzeitwerte und die Duktilität dieser Legierung durch die Bestrahlung so stark herabgesetzt werden, daß ein Einsatz als Hüllwerkstoff fraglich erscheinen muß.

Die zweite mischkristallgehärtete Nickellegierung, die zum Kreis der möglichen Hüllwerkstoffe gezählt werden kann, ist Hastelloy X. Die vorliegenden Bestrahlungsversuche lassen auch bei dieser Legierung wie zu erwarten war, einen starken Einfluß der Bestrahlung bei höheren Temperaturen auf die mechanischen Eigenschaften erkennen. So berichten Bushboom [12] und Mitarbeiter über Zugversuche an Proben, die bis zu 2×10^{21} n/cm² bestrahlt wurden, daß die Bruchdehnung bei 600°C von 28 auf 5% abfällt. Nach einer Bestrahlung im schnellen Fluß ergibt sich mit steigender Temperatur eine Versprödung, die bei 700°C zu einer Reduktion der Dehnung von fast 85% führt. Diese Ergebnisse werden durch eigene Versuche bestätigt, nach denen im homogenisierten Zustand bestrahlte Hastelloy X-Proben bei 750°C nur noch 4% Bruchdehnung besitzen, gegenüber 42% im unbestrahlten Zustand [13]. Im Gegensatz allerdings zu Inconel 625 werden die Kurzzeitfestigkeitseigenschaften von Hastelloy X durch die Bestrahlung nicht herabgesetzt.

Die vorliegenden Ergebnisse von Rohrrinnendruckversuchen an bestrahlten Proben zeigen, daß Hastelloy X bei längeren Standzeiten Festigkeiten besitzt, die mit den vorher gezeigten Inconel 625-Werten durchaus vergleichbar sind. So erhält man einen Wert für σ_B bei 10000 h von 14 kg/mm^2 bei 650°C. Die an unbestrahlten Rohren gemessenen radialen Dehnungen liegen bei Hastelloy X oberhalb 10% während

Inconel 625 nur Dehnungen von etwa 2-4% zeigt.

Über das Bestrahlungsverhalten von Incoloy 800 liegen eine ganze Reihe Ergebnisse vor [10, 14, 15]. Eine Beurteilung der Ergebnisse ist allerdings nur möglich und sinnvoll, wenn man sich vor Augen führt, daß dieser Werkstoff wie keine andere Nickellegierung ein sehr starkes Streuband der mechanischen Eigenschaften auf Grund geringerer Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung zeigt. Die entscheidenden Elemente sind hierbei Aluminium, Titan und Kohlenstoff. Je nach Hersteller kann man Legierungen von Incoloy Typ mit und ohne Aluminium und mit hohem oder niedrigem Kohlenstoffgehalt beziehen.

In Bild 4 sind die Standzeitkurven für drei verschiedene Incoloy-Qualitäten wiedergegeben. Deutlich zeigt sich das breite Streuband, das sich durch die unterschiedlichen Gehalte von Aluminium, Titan und Kohlenstoff ergibt. Entsprechend dem Festigkeitsverhalten ändert sich auch die Duktilität dieser Legierung mit ihrer chemischen Zusammensetzung. Die Legierung mit hoher Festigkeit zeigt geringere Dehnungen und umgekehrt. In dieser Tatsache liegt auch die Ursache für das unterschiedliche Bestrahlungsverhalten, über das in der Literatur berichtet wird. Die im Rahmen der in-pile burst-test Reihe erhaltenen eigenen Ergebnisse, die an fast Aluminium- und Titanfreiem Incoloy 800 gemessen wurden, werden im 5. Bild wiedergegeben [7]. Zwar zeigt sich auch hier eine Abnahme der Zeitstandfestigkeit bei 600 und 700°C, aber die erhaltenen Dehnungen, die im Mittel um 3-4% liegen, lassen erkennen, daß die Hochtemperaturversprödung bei dieser Legierung nicht zu einem völligen Rückgang der Duktilität führt.

Auf der Suche nach einem Weg zur Verbesserung des Bestrahlungsverhaltens haben sich, wie schon berichtet wurde, vor allem die Zulegierung von Titan und die Möglichkeit einer kombinierten Verformungs- und Wärmebehandlung als aussichtsreich erwiesen. Bei den Nickellegierungen ist man ebenfalls diesen Weg gegangen. So berichten Weir und McCoy [16], daß das Bestrahlungsverhalten durch Zulegie-

rung von Titan, Zirkon oder Hafnium verbessert wird. Diese Zusätze erhöhen sowohl die Festigkeit als auch die Duktilität. Auch der Weg über eine thermomechanische Probenvorbehandlung, eine Verbesserung zu erreichen, war erfolgreich [13,17]. Am deutlichsten lassen sich diese Ergebnisse im 6. Bild demonstrieren. Proben aus Inconel 625 und Hastelloy X wurden 50% kaltverformt und vor der Bestrahlung bei 700°C einer Langzeitglühung von 400 h unterworfen [13]. Die Bestrahlung im BR 2 wurde bei einer Temperatur von 50° bis zu einer Gesamtdosis von $1 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ durchgeführt. Anschließend wurden die Proben im Zugversuch zwischen 600 und 750°C geprüft. Die hier eingetragenen Bruchdehnungen für die bestrahlten Proben dokumentieren die wesentlich bessere Duktilität nach Bestrahlung, die eine Folge der speziellen Probenvorbehandlung ist. Neben der besseren Duktilität ergab sich nach dieser Behandlung auch ein deutlicher Einfluß auf die Streckgrenze und Zugfestigkeit. Bei Inconel 625 wurde auf diese Weise eine Abnahme der Festigkeit nach Bestrahlung verhindert und bei Hastelloy X sogar eine deutliche Erhöhung der Streckgrenze und Zugfestigkeit bei 750°C erreicht. Da sich dieser Effekt auch nach einer Langzeitglühung von 400 h zeigte, besteht berechtigte Hoffnung, diese erhöhte Festigkeit auch über längere Zeiten nutzbar zu machen. Daß durch eine kombinierte mechanisch-thermische Vorbehandlung vor allem bei Hastelloy X eine deutliche Verbesserung des Langzeitverhaltens erreicht werden kann, bestätigen auch Arbeiten von I.S.Levy und K.R. Wheeler, die durch eine solche Behandlung die Standzeit von Hastelloy X 286 um etwa 100% nach Bestrahlung erhöhen könnten [17]. Diese Erhöhung ist vor allem eine Folge eines längeren sekundären und tertiären Kriechabschnittes.

- [1] C.R. Cupp
AECL Rep. 948 (1959)
- [2] C.G. Collins, G.L. Hammons, F.C. Robertshaw und W.H. Coutts
APEX Rep. 676 (1961)
- [3] W.L. Kosiba
GAMD-Rep. 2363 (1961)
- [4] H. Böhm, W. Dienst, H. Hauck und H.J. Laue
J.Nucl.Mat 18 (1966) 337
- [5] F.C. Robertshaw und C.G. Collins
Transactl.ASM 55 (1962)
- [6] G.H. Broomfield
AERE-R-4982
- [7] H.J. Laue, H. Böhm und H. Hauck
ASTM-Conf. San Francisco 1968
ASTM-STP demnächst
KFK-814
- [8] H. Böhm, H. Hauck und H.J. Laue
unveröffentlichte Ergebnisse
- [9] H. Böhm, H. Hauck und H.J. Laue
unveröffentlichte Ergebnisse
- [10] T.T. Claudson
ASTM-STP 426, S. 67
- [11] H.J. Bushboom, F.A. Comprelli und C.N. Spalaris
Radiation Damage in Superheat Alloys

- [12] H.J. Bushboom, P. Francke, C.N. Spalaris
ANS-Meeting, Denver (1966)
- [13] H. Böhm, H. Hauck und H.J. Laue
Metall, Oktober (1968)
- [14] F.A. Comprelli, C.N. Spalaris, H.J. Bushboom und Beandreau
GEAP-4754
- [15] H.J. Bushboom, F.A. Comprelli und C.N. Spalaris
ANS-Winter-Meeting, Washington D.C. November 1965
- [16] J.R. Weir und H.E. McCoy Jr.
Private Mitteilung
- [17] I.S. Levy und K.R. Wheeler
BNWL-204 (1966)
BNWL-211
BNWL-231

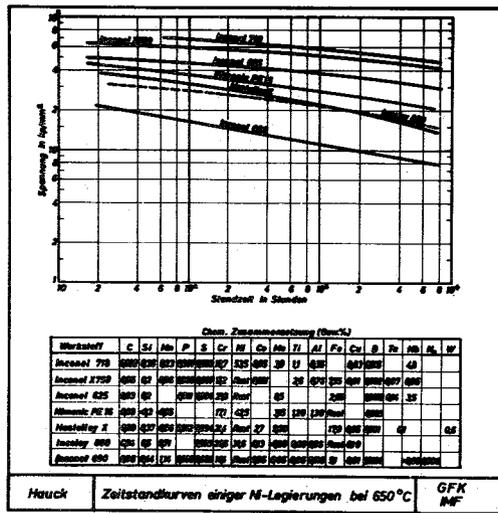


Bild 1

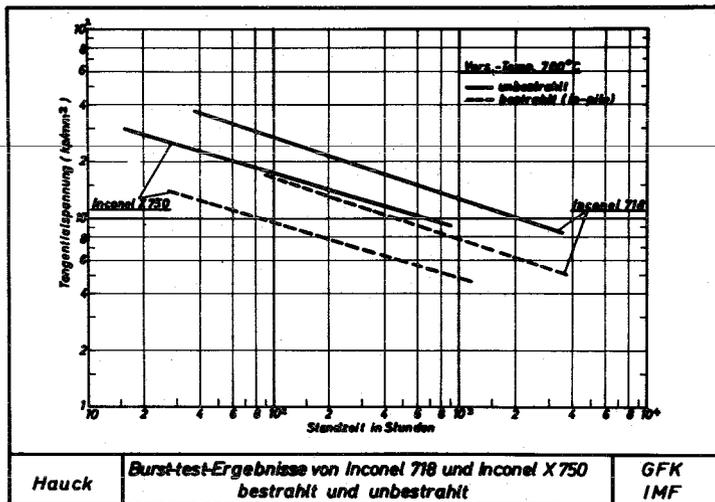


Bild 2

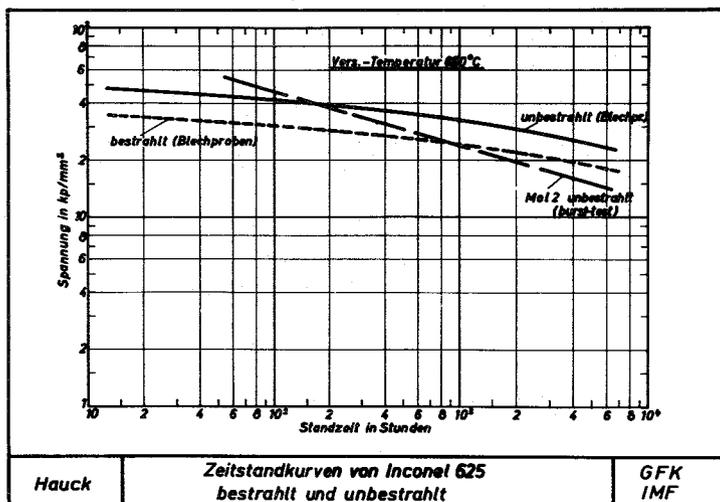


Bild 3

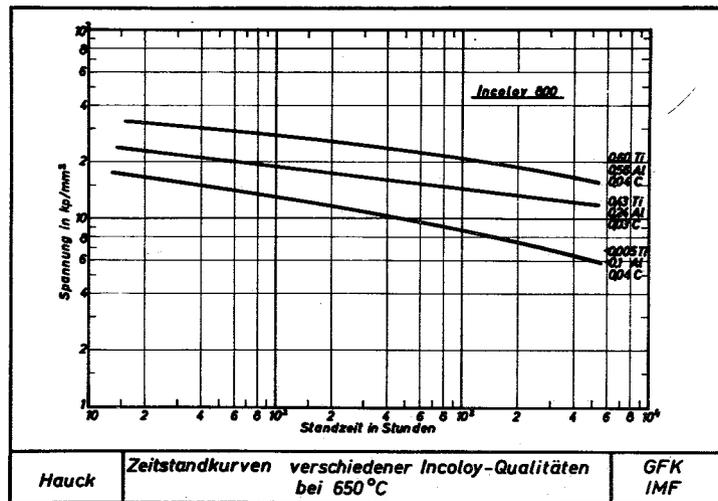


Bild 4

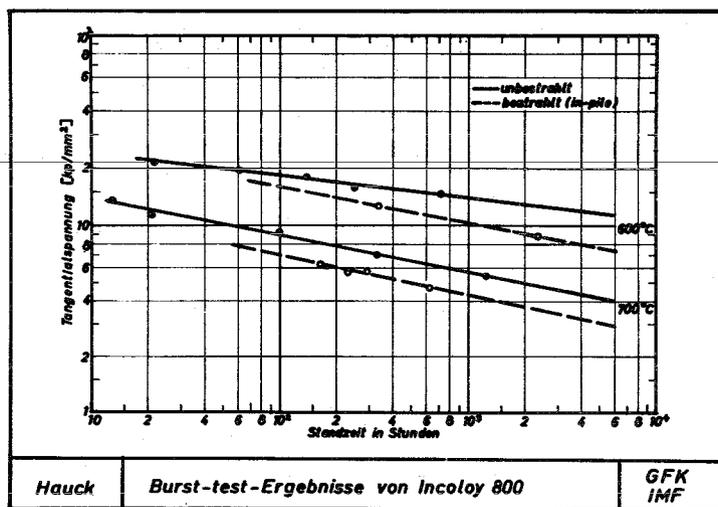


Bild 5

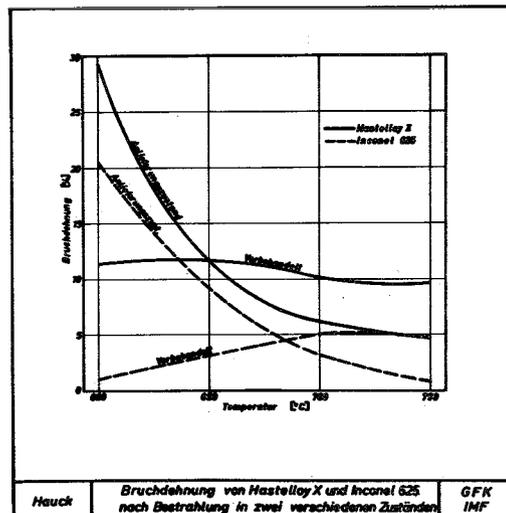


Bild 6

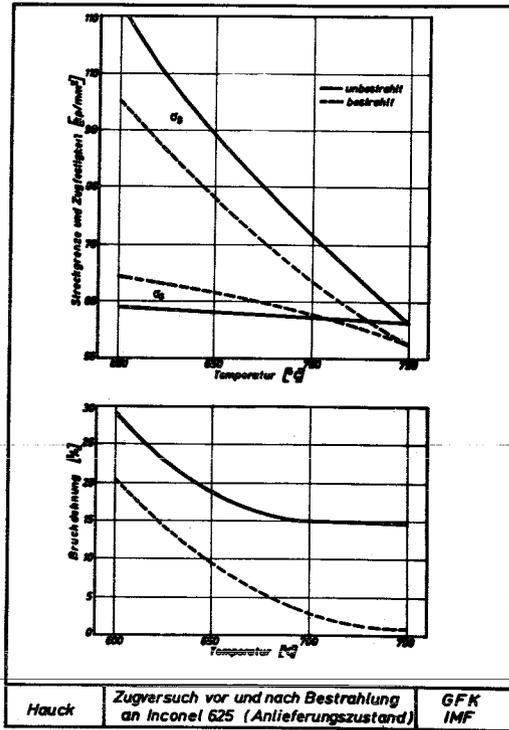


Bild 7

Ni-Cr-Fe Alloys for Possible Application as Canning Materials

- Diskussionsbeitrag -

von

P. L. Twigg

International Nickel, Düsseldorf

Ni-Cr-Fe ALLOYS FOR POSSIBLE APPLICATION AS CANNING MATERIALS

by

P.L. TWIGG B.Met.Ph.D. A.I.M.

Two alloys, which have recently been developed in the Birmingham Laboratories of International Nickel Limited, have been designed to have high temperature corrosion or oxidation resistance combined with good mechanical properties. Although these alloys were primarily developed for other applications they have attractive combinations of properties which make them possible candidates for canning materials. Both alloys have the common factor of having 25% chromium to provide a high level of oxidation and corrosion resistance.

The first of these alloys is a Ni-Cr-Fe base alloy which was developed primarily as a material for superheater tubes. Corrosion tests were carried out in a simulated coal fired environment in which samples were immersed in a salt mixture of Fe_2O_3 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 and NaCl and heated in a gas mixture consisting of CO_2 , SO_2 , O_2 and N_2 . The results of this work indicated that a base composition of 25% Cr, 44%Ni, balance Fe gave the best resistance to corrosion in such an environment. Figure 1 shows a comparison of the corrosion resistance of this alloy and other selected commercial alloys.

The strength of this alloy has been increased by the addition of 1.2% Ti. The stress rupture properties of this alloy at 650°C are presented in figure 2 and compared to stainless steels, Inconel 625 and Hastelloy X.

In developing this alloy particular attention was paid to stability. Impact energy values of >25 ft.lbf (3.5 Kgmf) are obtained after cold working the material 25% and then heating for 1000 hours at 650°C. This procedure of cold working greatly accelerates any tendency for the alloy to embrittle and has been shown for similar alloys to produce lower impact properties than exposure for much longer times, up to 10,000 hours, without prior cold work.

The effect of ageing time on the hardness of the alloy is shown in figure 3. At 650°C slight age-hardening occurs which increases the hardness of the alloy from about 140 HV.30 in the solution treated condition to about 200 HV.30 after 100 hours. At higher temperatures negligible hardening occurs. The hardening at 650°C is caused by a very fine precipitation of a f.c.c. phase (γ') and figure 4 shows the form of this precipitate after 100 hours at 650°C. Similar alloys with slightly lower titanium contents are only marginally weaker in stress-rupture strength and these are currently being examined with a view to obtaining strengths greater than the austenitic stainless steels but free of intermetallic precipitation.

The second development concerns an alloy designed to have good cyclic oxidation resistance at very high temperatures > 1000°C, combined with an improved level of creep strength over such alloys as 'Nimonic' alloy 75 and Hastelloy X. This alloy has the composition: 25% Cr, 10% Mo, 0.05%C, 0.04%Ce, balance nickel. Figure 5 shows the cyclic

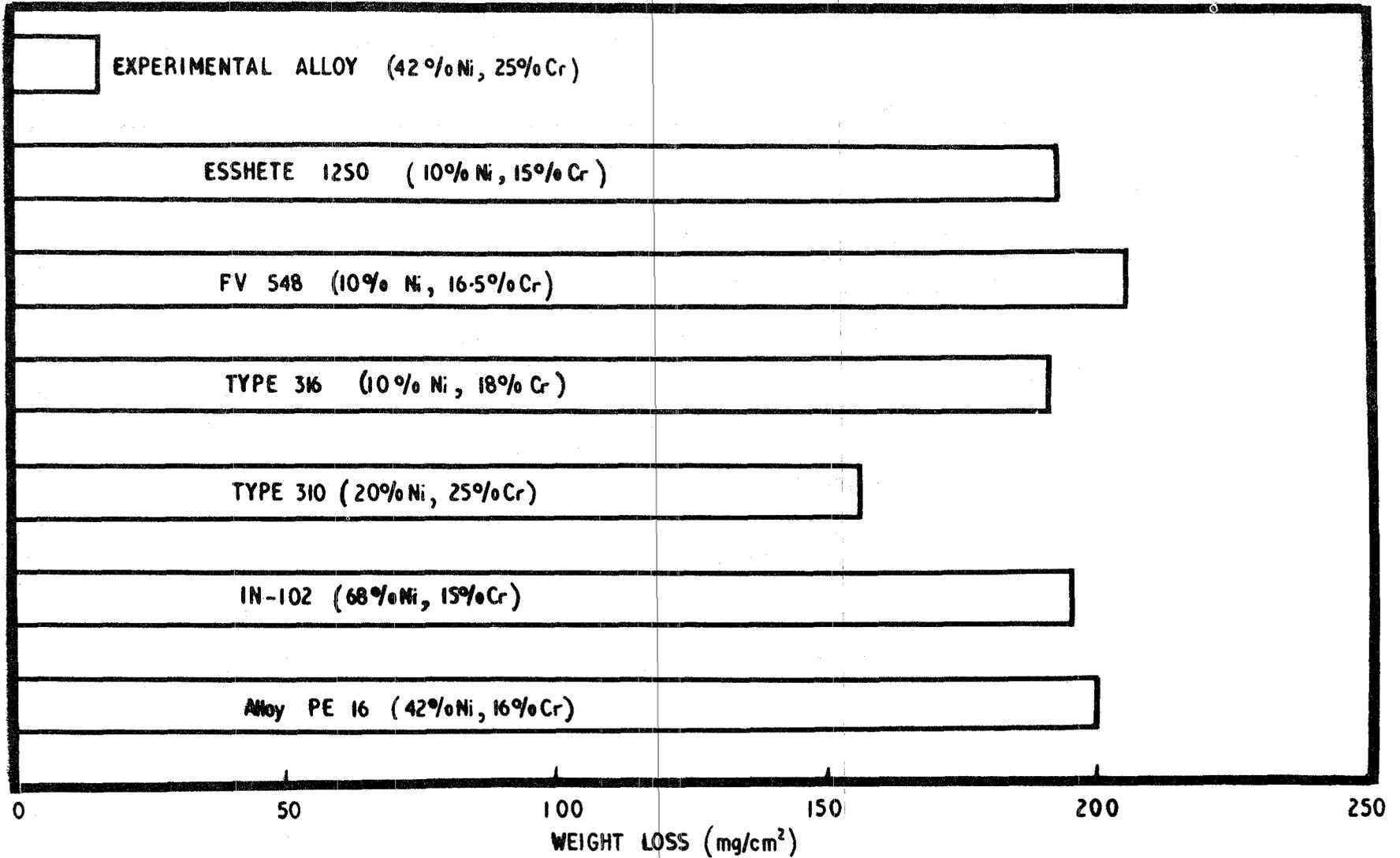
oxidation resistance of the alloy compared to other selected alloys.

In this test the cycle consists of heating for 15 minutes at 1050°C and then cooling in still air for 5 minutes and the specimens are weighed periodically. The superiority of the experimental alloy is clearly demonstrated.

The high level of creep strength, which is achieved solely by solution strengthening, is illustrated in figure 6 together with comparative creep curves for a number of other alloys.

Both the alloys which have been described are very easily worked to sheet and are readily weldable. We are at present assessing more fully the effect of heat treatment on the properties of both alloys at 750°C with a view to providing a better assessment of the alloys for fuel element cladding. It should be emphasised that both alloys are in an early stage of development and were designed for applications other than fuel element cladding. It seems possible however that their general characteristics of high chromium content, good oxidation resistance, attractive creep strength and ductility, and freedom from marked precipitation hardening might make them attractive for this application also.

T2444



TEST ENVIRONMENT: { Salt 35.6% Na₂SO₄, 35.6% K₂SO₄, 23.8% Fe₂O₃, 5% NaCl.
Gas 15% CO₂, 0.25% SO₂, 3.6% O₂, balance N₂

Test conditions: 500 hours at 650° C.

Figure.1 Corrosion of selected alloys in a simulated coal-fired superheater environment.

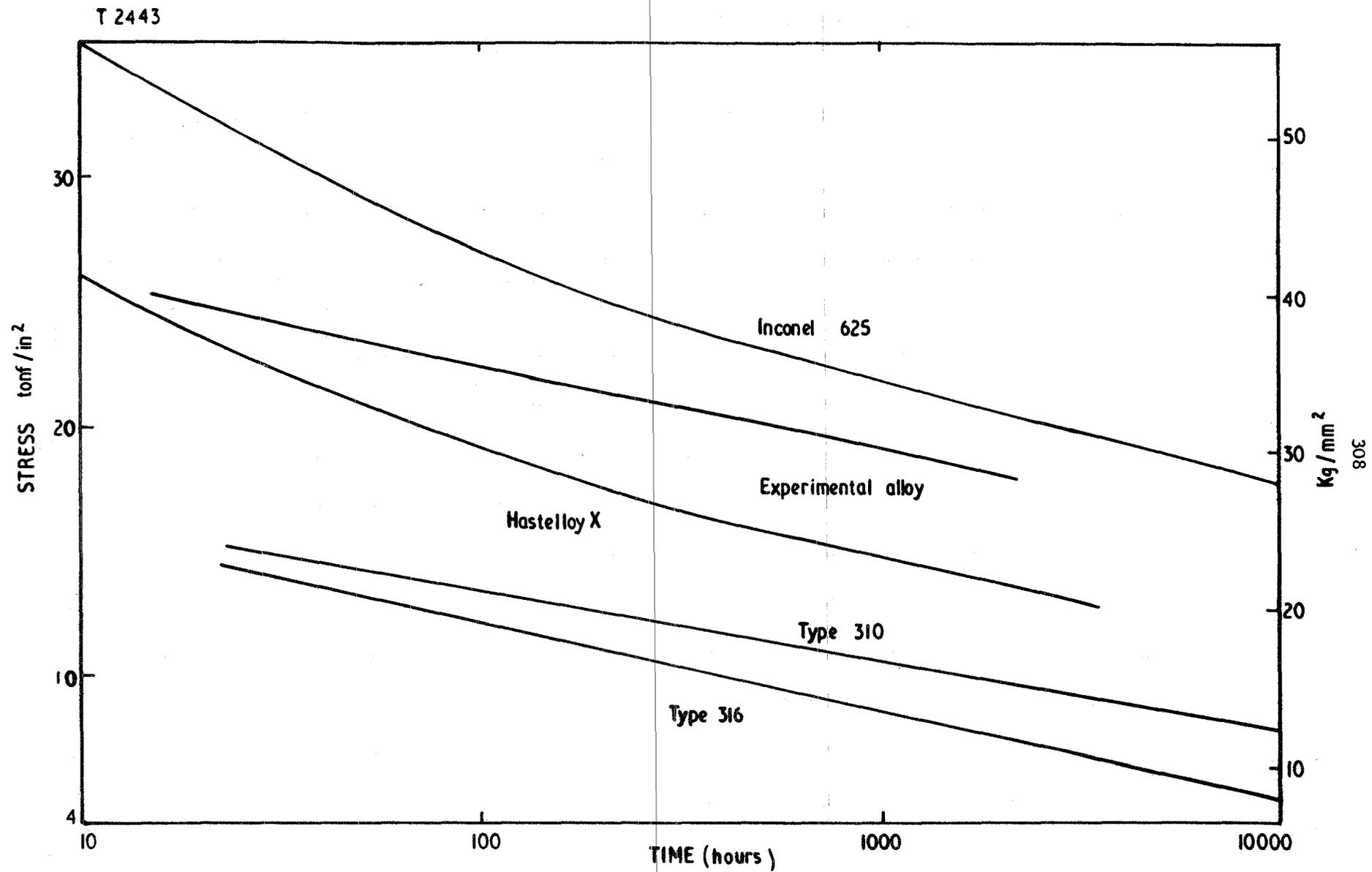


Figure 2 Stress to produce rupture for experimental alloy at 650°C

T2445

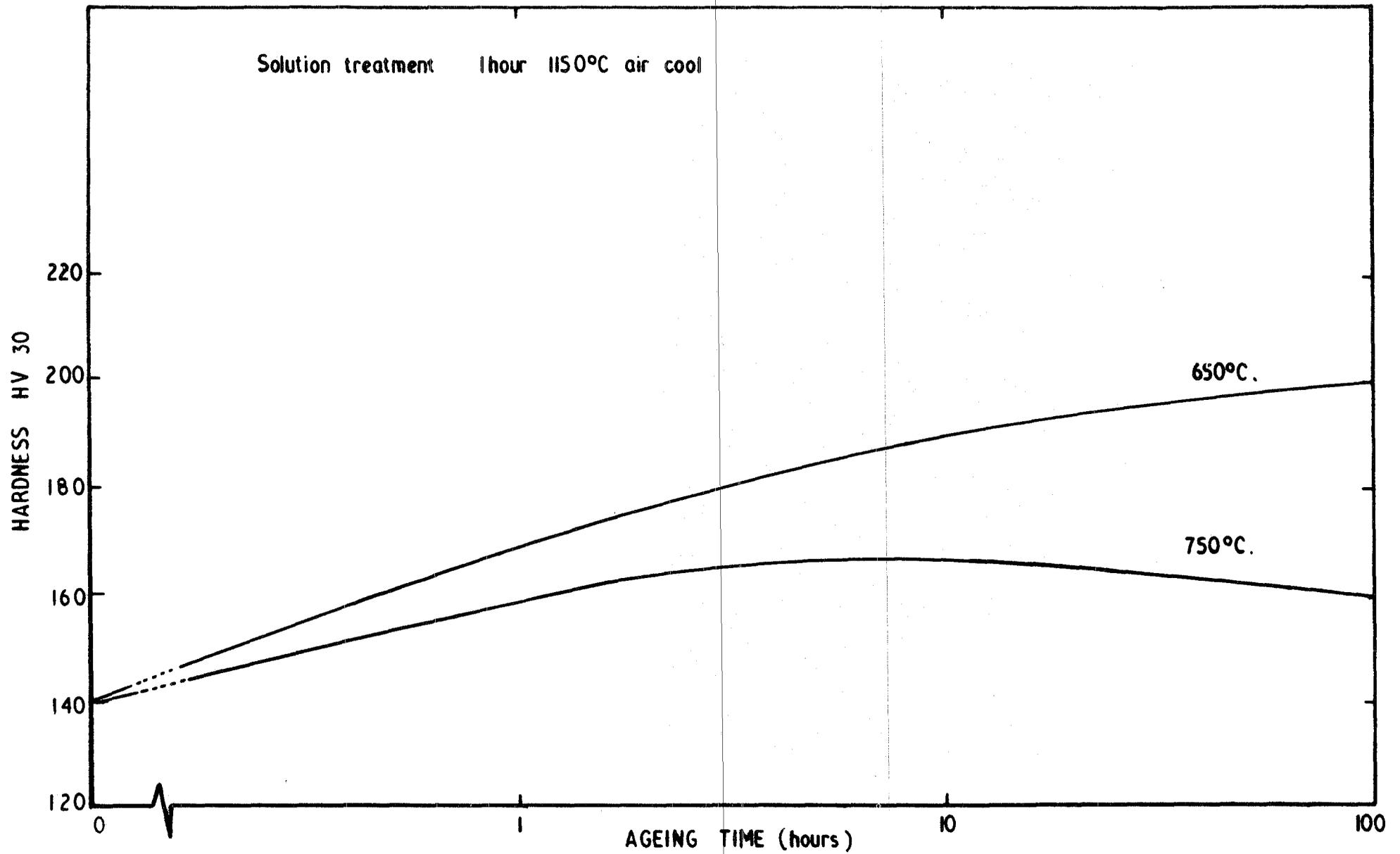
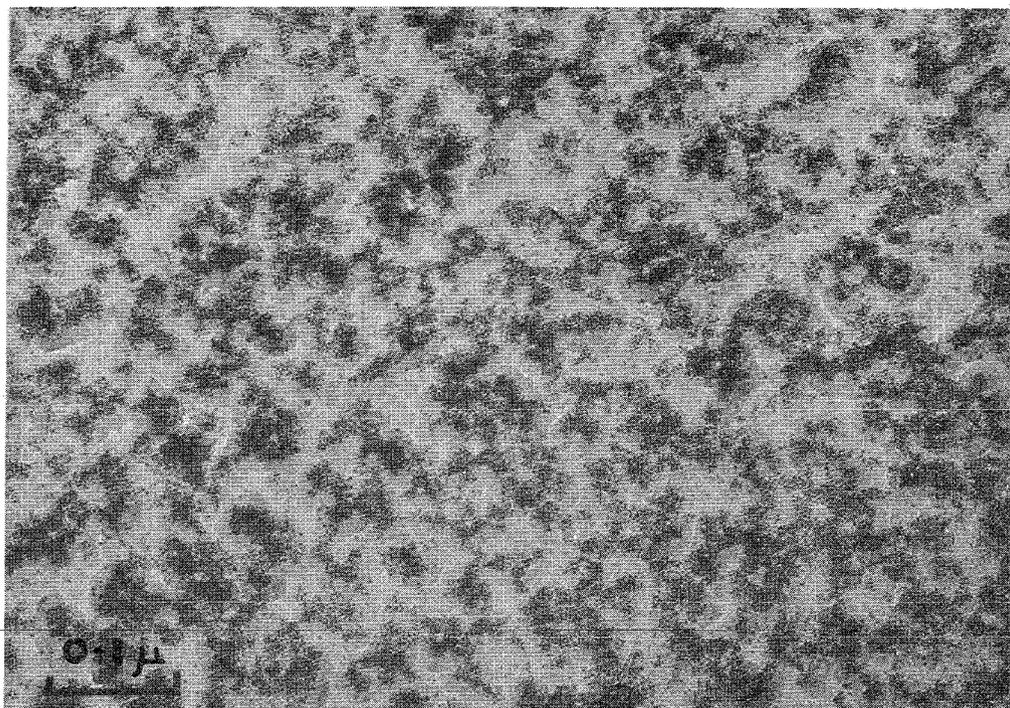


Figure 3 Age-hardening response of 25%Cr, 44%Ni, 1.2%Ti balance Fe alloy.



S.18061

Figure 4. γ' precipitate in Fe-44%Ni - 25%Cr - 1.2% Ti alloy after ageing at 650°C for 100 hours.

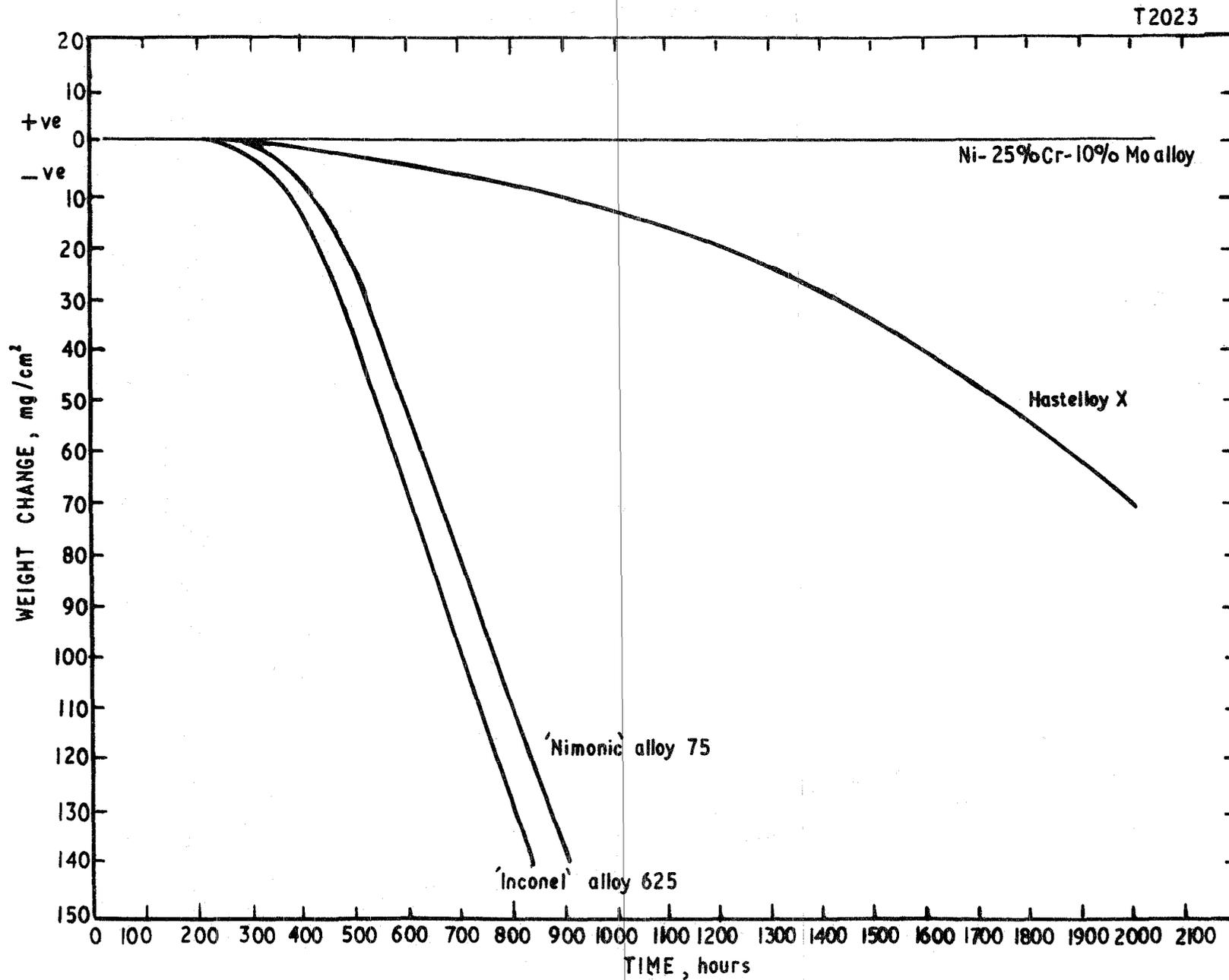


Figure 5 Comparative cyclic oxidation curves at maximum cycle temperature 1050°C.

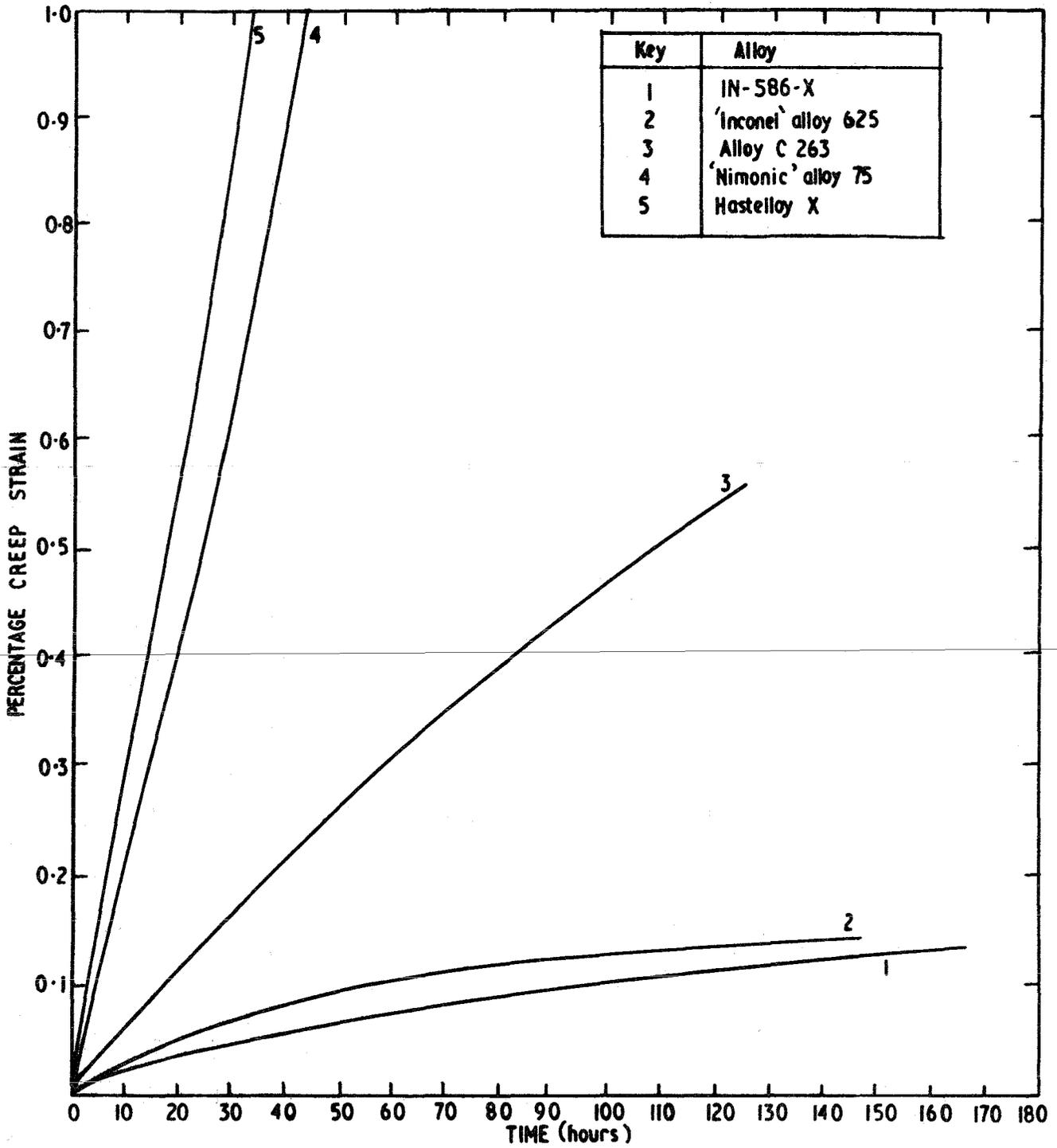


Figure 6 Comparative creep results at a stress of 0.25 tonf/in^2 (0.39 kgf/mm^2) and 1050°C .

Aspekte zur Veränderung der sekundären Kriechgeschwindigkeit von
Inconel 625, Incoloy 800 und 16/16-Cr/Ni-Stahl durch Hochtempe-
ratureutronenbestrahlung

von

K.P. Francke, F. Garzarolli

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, AEG-TELEFUNKEN
Kernenergieversuchsanlage Großwelzheim

1. Einleitung

Die Legierungen Inconel 625, Incoloy 800 und auch 16/16-Chrom-nickel-Stähle sind Werkstoffe, an denen in den vergangenen Jahren umfangreiche Untersuchungen durchgeführt wurden, um deren Einsatz als Brennstabhülle zu prüfen.

Von seiten der AEG-Telefunken wurden hierzu auf dem metallurgischen Sektor Arbeiten zur Bestimmung des Langzeitverhaltens bei nur thermischer Beanspruchung im Bereich von 500 bis 800°C, des Wechselfestigkeitsverhaltens, des Zeitstandsverhaltens und zur Bestimmung von Gefügeänderungen und anderer mikrostruktureller Vorgänge durchgeführt. Zur Untersuchung des Strahlenverhaltens dieser Legierungen bei Temperaturen um 650°C wurden Brennelementtests im Versuchskreislauf Kahl des Versuchsatomkraftwerkes und Probenbestrahlungen im Reaktor R 2 in Studsvik, Schweden durchgeführt. Während die Nachbestrahlungsuntersuchungen der Probenbestrahlungen und deren endgültige Auswertung nun abgeschlossen ist, konnte mit einer intensiven Untersuchung der Versuchselemente erst mit der Errichtung der Heißen Zellen der AEG in Großwelzheim im Mai 1968 begonnen werden.

Über die hier erwähnten Arbeiten wurde teilweise an anderer Stelle / 1, 2, 3, 4, 5/ bereits berichtet. Gegenstand der hier zur Diskussion stehenden Fragen sollen einige für das Phänomen der Hochtemperaturstrahlenversprödung recht wesentliche - aber sozusagen "zwischen-den-Zeilen" gefundene - Ergebnisse sein, die zum Verständnis der teilweise recht divergierenden Daten über die Veränderung der Zeitstandseigenschaften durch eine Neutronenbestrahlung Aufschluß oder Hinweise geben können.

Aus den bisher vorliegenden Daten über die Veränderung der Zeitstandseigenschaften durch Neutronenbestrahlung im Bereich hoher Temperaturen (>600°C) wird einmütig festgestellt,

daß ähnlich wie im einachsigen Zugversuch die gemessenen Bruchdehnungen stark und die sog. Zeitstandsfestigkeit mehr oder weniger stark reduziert werden.

Dieses betrifft sowohl Werte, die im konventionellen Zeitstandsversuch ermittelt wurden, als auch solche aus in-pile oder out-of-pile Rohrberstversuchen.

Die Ergebnisse der Änderungen der Kriecheigenschaften von Hüllrohrwerkstoffen durch eine Hochtemperaturneutronenbestrahlung streuen dagegen relativ stark, sodaß hierüber bis heute noch keine einheitlichen Vorstellungen vorliegen.

Für eine sichere Brennelementauslegung ist jedoch gerade das Kriechverhalten vorgesehener Hüllwerkstoffe von erheblicher Bedeutung, mehr als Aussagen z.B. über die veränderte Zeitstandsfestigkeit. Die von der AEG in Studsvik durchgeführten Bestrahlungen wurden dementsprechend mit besonderem Hinblick auf die Veränderung der Kriechgeschwindigkeit hin ausgewertet.

2. Versuchsbeschreibung

Blechproben der drei eingangs erwähnten Legierungen wurden im Material Test Reactor R 2 in Studsvik bei 650°C 2 Reaktorzyklen lang bestrahlt. Von den Legierungen X CrNiMoNb 1616 und X CrNi 2030 (entspricht Incoloy 800) wurden 3 bzw. 2 unterschiedliche Schmelzen, von der Legierung Inconel 625 nur eine Schmelze untersucht. Die Legierungszusammensetzung der einzelnen Schmelzen ist in Tabelle -1 zusammengestellt. Wie hieraus zu erkennen ist, unterscheiden sich die 16/16-Cr/Ni-Schmelzen hauptsächlich in ihrem Stabilisierungsgrad, die Incoloy 800-Schmelzen in ihrem Aluminium- und Titangehalt sowie in ihrem generellen Verunreinigungsgrad. In Tabelle -2 ist die Vorgeschichte der einzelnen Schmelzen dargestellt. Prinzipiell wurden von diesen beiden Legierungen lufterschmolzene und vakuumerschmolzene Schmelzen verwendet. Die Inconel 625-Legierung war lufterschmolzen. Mit Ausnahme dieser Schmelze waren alle Proben lösungsgeglüht. Die Inconel 625-Proben waren "mill annealed" 1050°C, 5 min/Luft. Die Korngrößen sind vergleichbar zwischen ASTM 5,5 - 7,5 für die Legierungen X CrNiMoNb 1616 und X CrNi 2030. Die Inconel 625-Proben hatten eine Korngröße nach ASTM 9,0.

Bestrahlt und geprüft wurden Flachproben. Der Prüfquerschnitt in der Meßlänge betrug 6,0 x 1,0 mm. Die Meßlänge betrug 70 mm.

Die Bestrahlung wurde in einer von Vickers Armstrong gebauten Kapsel durchgeführt. Die Bestrahlungstemperatur wurde durch ein Helium/Neon-Gasgemisch reguliert, konstant durch Ni-Cr/Ni-Thermoelemente gemessen und fortlaufend registriert. Außer einigen Kurzzeitabweichungen wurde die Bestrahlungstemperatur von 650°C eingehalten.

Die Bestrahlungszeit betrug 800 Stunden. Die Bestimmung der Neutronendosen erfolgte mit Aluminium-, Nickel-, Titan- und Kupferfolien. Die so gemessenen Dosen betragen:

thermisch	2,7 - 3,5 x 10 ²⁰ n/cm ²
epithermisch	2,3 - 2,4 x 10 ²⁰ n/cm ²
schnell (>1 MeV)	1,4 x 10 ²⁰ n/cm ²

Da in den Legierungen gerade in dem hier gewählten Temperaturbereich Änderungen in der Mikrostruktur entsprechend dem thermodynamischen Gleichgewicht auftreten und wie in / 6/ berichtet, die mechanischen Eigenschaften z.T. erheblich beeinflussen können, wurde es für notwendig erachtet, die untersuchten Schmelzen ebenfalls im nur thermisch beanspruchten Zustand, d.h. ausgelagert 800 Stunden bei 650°C, zu prüfen.

Von besonderem Interesse ist, daß die Prüfung der bestrahlten wie auch der ausgelagerten Proben auf derselben Zeitstandsprüfapparatur von Mohr und Federhaff durchgeführt wurden, sodaß der Maschinenfehler hierdurch ausgeschaltet und die Aussagekraft der Meßergebnisse wesentlich verbessert werden konnte.

3. Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse der Zeitstandsprüfung an den 6 Schmelzen der Legierungen X CrNiMoNb 1616, X CrNi 2030 und Inconel 625 sind in Bild 1, 2 und 3 wiedergegeben.

Bei allen untersuchten Legierungen war die Zeitstandsfestigkeit und -bruchdehnung der bestrahlten Proben geringer, diese sekundäre Kriechgeschwindigkeit dagegen höher als die der unbestrahlten.

Der geringste Abfall der Zeitstandsfestigkeit nach der Hochtemperaturbestrahlung war demnach bei den X CrNiMoNb 1616-Legierungen festzustellen. Er betrug im Mittel nur 12 - 16 % um etwa den gleichen Betrag (11 - 18 %) wurde bei diesen Legierungen auch die 100 Stunden-1 %-Kriechfestigkeit verringert.

Die Abnahme der Zeitstandsfestigkeit war bei den Legierungen des Incoloy 800-Typen etwas stärker und beträgt im Mittel 20 - 22 %. Die Kriechfestigkeit (100 h - 1 %) nahm hier jedoch nur um ca. 9 - 12 % ab.

Der stärkste Abfall der Zeitstandsfestigkeit wurde bei Inconel 625 mit ca. 46 % gemessen. Das Gleiche muß für die 100 Stunden-1 %-Kriechfestigkeit (25 %) festgestellt werden.

Die Zeitstandsbruchdehnung dieser Legierung ist ebenfalls geringer nach der Bestrahlung als die der anderen Legierungen.

4. Diskussion der Ergebnisse

Bild 4 und 5 zeigen ebenfalls, daß die sekundäre Kriechgeschwindigkeit durch die Neutronenbestrahlung bei 650°C für alle untersuchten Legierungen angestiegen ist. Dieser Anstieg ist wie aus der folgenden Tabelle 3 zu sehen ist, in der Reihenfolge X CrNi 2030 (Incoloy 800), X CrNiMoNb 1616, Inconel 625.

Tabelle 3: Vergleich der Änderung der sekundären Kriechgeschwindigkeit der untersuchten Schmelzen

Legierung	Schmelze	Faktor für den Anstieg der sekundären Kriechgeschwindigkeit
X CrNiMoNb 1616	1	10 - 100
	2	1,5 - 8
	3	1 - 15
X CrNi 2030	4	1 - 5
	5	1 - 3
Inconel 625	6	10 - 20

Die sekundäre Kriechgeschwindigkeit wird - wie bekannt - durch das Gleichgewicht zwischen Dehnungsverfestigung und Erholung bestimmt. Wenn also die Kriechgeschwindigkeit nach einer Hochtemperaturneutronenbestrahlung andere Werte hat als Proben, die die gleiche thermische und mechanische Behandlung erlebt haben, dann muß einer dieser die Kriechgeschwindigkeit bestimmenden Faktoren durch die Neutronenstrahlung beeinflusst worden sein.

Die Spannungs-Dehnungskurven der untersuchten Schmelzen X CrNiMoNb 1616 und X CrNi 2030, in Bild 6 z.B. für X CrNiMoNb 1616 dargestellt, zeigt jedoch, daß das Verfestigungsverhalten durch die Bestrahlung nicht geändert wurde. Andererseits ist nicht einzusehen, warum der Prozess der Erholung nach der Bestrahlung beschleunigt werden sollte, der durch die Leerstellendichte gesteuert wird. Diese Leerstellendichte ist

während des Zeitstandversuches im thermischen Gleichgewicht und wird nur durch die (Prüf-)Temperatur beeinflusst.

Es müssen daher andere Faktoren durch die Hochtemperaturneutronenbestrahlung verändert worden sein als die hier diskutierten.

Einen Hinweis gibt die genaue Analyse der erhaltenen Daten.

Die niobstabilisierten X CrNiMoNb 1616-Schmelzen zeigen einen stärkeren Anstieg der sekundären Kriechgeschwindigkeit als die vom Incoloy 800-Typus. Der Anstieg der Schmelze mit dem höchsten Kohlenstoffgehalt (0,06 Gew. %) hat dabei den bei weitem größten Anstieg dieser Schmelzen.

Wie Schrader und Krisch / 7 / berichten, scheiden sich in niobstabilisierten Legierungen während des Kriechens feine Niobkarbide an Versetzungen aus und beeinträchtigen die Beweglichkeit der Versetzungen.

Das bedeutet also, daß durch eine Hochtemperaturneutronenbestrahlung mehr Karbide im Korn und an den Korngrenzen ausgeschieden werden als durch eine gleiche thermische Behandlung allein und daß durch die Bestrahlung erzeugte Gitterdefekte wie normalerweise Versetzungen als Keimstellen für Ausscheidungen wirken können.

Diese Annahme wird durch Ergebnisse von Pfeil und Harries / 8 / gestützt, die fanden, daß Verteilung und Menge von Niobkarbiden in 20/25-CrNiNb-Legierungen nach einem Zugversuch an bei 80°C bestrahlten Proben durch die Bestrahlung beeinflusst wird.

Durch eine Ausscheidung der Niobkarbide während der Hochtemperaturneutronenbestrahlung an Gitterfehlstellen - und nicht an Versetzungen - wird demnach eine Ausscheidung während des eigentlichen Kriechvorganges an Versetzungen zumindest verringert

und führt zu dem gemessenen Anstieg der sekundären Kriechgeschwindigkeit bei den Schmelzen der niobstabilisierten Legierung X CrNiMoNb 1616.

In der nicht stabilisierten Legierung Incoloy 800 sind andere Ausscheidungsvorgänge während der thermischen Behandlung zu erwarten. Hier wurden in erster Linie Karbide vom Typ $M_{23}C_6$ festgestellt. Bei Vorhandensein genügender Mengen an Titan kommen hierzu noch TiC-Ausscheidungen für die in ähnlicher Weise durch die Bestrahlung erzeugte Gitterdefekte als Keimplätze wirken können und die die sekundäre Kriechgeschwindigkeit somit negativ beeinflussen. Ein Vergleich der Ergebnisse der Legierungen 4 und 5 unterstreicht dies.

Die matrixgehärtete Legierung Inconel 625 zeigt jedoch im Zugversuch nach der Hochtemperaturneutronenbestrahlung eine gegenüber der thermisch behandelten Probe starke Veränderung der Verfestigungscharakteristik bei 650 und bei 300°C Prüftemperatur (siehe Bild 7). Diese Effekte deuten eindeutig daraufhin, daß die in / 3, 4, 6/ beschriebenen Überalterungsvorgänge $Ni_3(Nb,Al,Ti)$ $Ni_3(Nb,Mo)$ durch die Bestrahlung beschleunigt werden.

Wie auch bei den bestrahlten Proben der vorangehend besprochenen Legierungen konnten auch die Inconel 625-Proben nach der Zeitstandsprüfung in Studsvik nicht licht- oder elektronenmikroskopisch untersucht werden, sodaß es hier zunächst bei der Vermutung und Analogieschlüssen bleiben muß.

Der Verlauf der mitgeschriebenen Kriechkurven (siehe Bild 5) deutet jedoch eindeutig daraufhin.

Es wird weiterhin unterstützt durch Bestrahlungsversuche / 9/ an Inconel 625 im EB R-2 200 Stunden bei 550°C. Die hier metallographisch untersuchten Zugproben zeigten die Überalterungsphase $Ni_3(Nb,Mo)$, die out-of-pile erst / 4/ bei 650°C nach ca. 5000 Stunden bei 700°C nach 500 - 7000 Stunden bei 750°C nach ca. 150 Stunden gefunden wurde.

Aufgrund der hier geschilderten Ergebnisse halten wir es für sehr wahrscheinlich, daß in Legierungen, bei denen sich während der thermischen Auslagerung unter oder ohne Spannung Ausscheidungen an Versetzungen bilden, diese durch die Bestrahlung an anderen Gitterfehlstellen ausgeschieden werden können, sodaß hieraus ein Anstieg der Kriechgeschwindigkeit resultiert.

Tritt dagegen - wie im Falle des Inconel 625 nachgewiesen - eine Überalterung der zur Festigkeit der Legierung beitragenden Phase ein, so bedarf es nicht erst der Bestrahlung, um die sekundäre Kriechgeschwindigkeit zu erhöhen.

Die Ergebnisse zeigen jedoch, daß durch eine Hochtemperaturneutronenbestrahlung diese Überalterungseffekte wahrscheinlich beschleunigt werden.

Tabelle 1 : Chemische Analyse der untersuchten Schmelzen

Legierung	Schmelze	C	Cr	Ni	Mo	Nb	Al	Ti	B
X CrNiMoNb 1616	1	0,060	17,8	16,3	1,8	0,95	0,008	0,06	0,006
	2	0,025	17,7	16,7	2,0	0,18	0,002	0,01	0,004
	3	0,035	17,3	15,9	1,8	0,35	0,002	0,01	0,004
X CrNi 2030	4	0,028	22,3	31,6	0,15	-	0,14	0,3	0,003
	5	0,038	22,3	32,3	-	-	0,002	-	0,006
Inconel 625	6	0,03	22,0	Rest	8,75	4,24	0,17	0,23	0,005

Tabelle 2 : Vorbehandlung der untersuchten Schmelzen.

Legierung	Schmelze	Erschmelzungsart	Abschluß Wärmebehandlung	ASTM Korngröße
X CrNiMoNb 1616	1	Luft	1100°C/Luft	7,0
	2	Luft/Vakuum	1050°C/Wasser	7,5
	3	Vakuum	1050°C/Luft	6,5
X CrNi 2030	4	Luft	1050°C/Luft	5,5
	5	Vakuum	1050°C/Luft	7,5
Inconel 625	6	Luft	1050°C/Luft	9,0

Literaturangaben

- 1 K.P. Francke, F. Garzarolli, und H.G. Weidinger
Spannungssimulation an Hüllwerkstoffen bei
rohrförmigen Brennelementen
J.Nuclear Mat. 24 1967, 215 - 222
- 2 F. Garzarolli, K.P. Francke und J. Fischer
Neutron Embrittlement of Two Austenitic
Iron-Base Alloys at Elevated Temperatures
z. Veröffentlichung eingereicht an J. Nuclear Mat.
- 3 F. Garzarolli, K.P. Francke und J. Fischer
Influence of Neutron Irradiation on Tensile
and Stress-Rupture Properties of Inconel 625
z. Veröffentlichung eingereicht an J. Nuclear Mat.
- 4 F. Garzarolli, A. Gerscha und K.P. Francke
Untersuchungen über das Ausscheidungsverhalten
und die mechanischen Eigenschaften der Legierung
Inconel 625
z. Veröffentlichung eingereicht an Z. Metallkunde
- 5 F. Garzarolli, A. Gerscha und K.P. Francke
Untersuchungen über das Ausscheidungsverhalten
und die mechanischen Eigenschaften der Le-
gierung IN 102
erscheint demnächst in J. Nuclear Mat.
- 6 F. Garzarolli, A. Gerscha und K.P. Francke
Gefügeänderungen in Brennelementhüllrohr-
werkstoffen für nukleare Dampfüberhitzung
AEG "Kernreaktoren-Entwicklungsberichte 1968"
- 7 A. Schrader und A. Krisch
Gefügeuntersuchungen an Zeitstandsproben aus
einem austenitischen Chrom-Nickel-Niob-Stahl
Arch. Eisenhüttenwesen 33 (1962), 167 - 175

- 8 P.C.L. Pfeil und D.R. Harries
Effects of Irradiation in Austenitic Steels
and other High-Temperature Alloys
ASTM, STP 380 (1965), 202 - 221
- 9 H.J. Busboom, C.N. Spalaris und K.P. Francke
Radiation Damage in Inconel 625, Incoloy 825
and Hastelloy X
Trans. ANS 9, 1 (1966), 51 - 52
-

- Bild 1 : X CrNiMoNb 1616
Einfluß der Bestrahlung auf das Zeitstands-
und Kriechverhalten bei 650°C
- Bild 2 : X CrNi 2030 - Incoloy 800
Einfluß der Bestrahlung auf das Zeitstands-
und Kriechverhalten bei 650°C
- Bild 3 : Inconel 625
Einfluß der Bestrahlung auf das Zeitstands-
und Kriechverhalten bei 650°C
- Bild 4 : X CrNiMoNb 1616 und X CrNi 2030
Einfluß der Bestrahlung auf die Kriechcharak-
teristik bei 650°C
-
- Bild 5 : Inconel 625
Einfluß der Bestrahlung auf die Kriechcharak-
teristik bei 650°C
- Bild 6 : X CrNi 2030 - Incoloy 800
Einfluß einer Wärmebehandlung 650°C, 800 h und
einer Neutronenbestrahlung auf die Spannungs-
Dehnungscharakteristik
- Bild 7 : Inconel 625
Einfluß einer Wärmebehandlung 650°C, 800 h und
einer Neutronenbestrahlung auf die Spannungs-
Dehnungscharakteristik

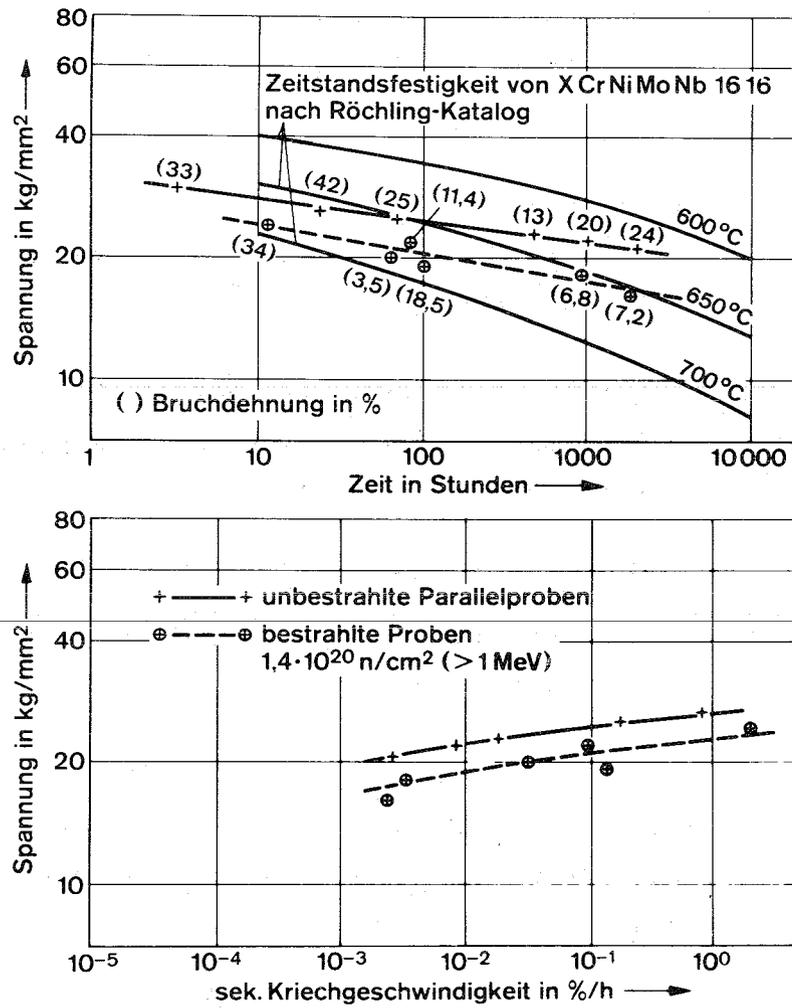


Bild 1

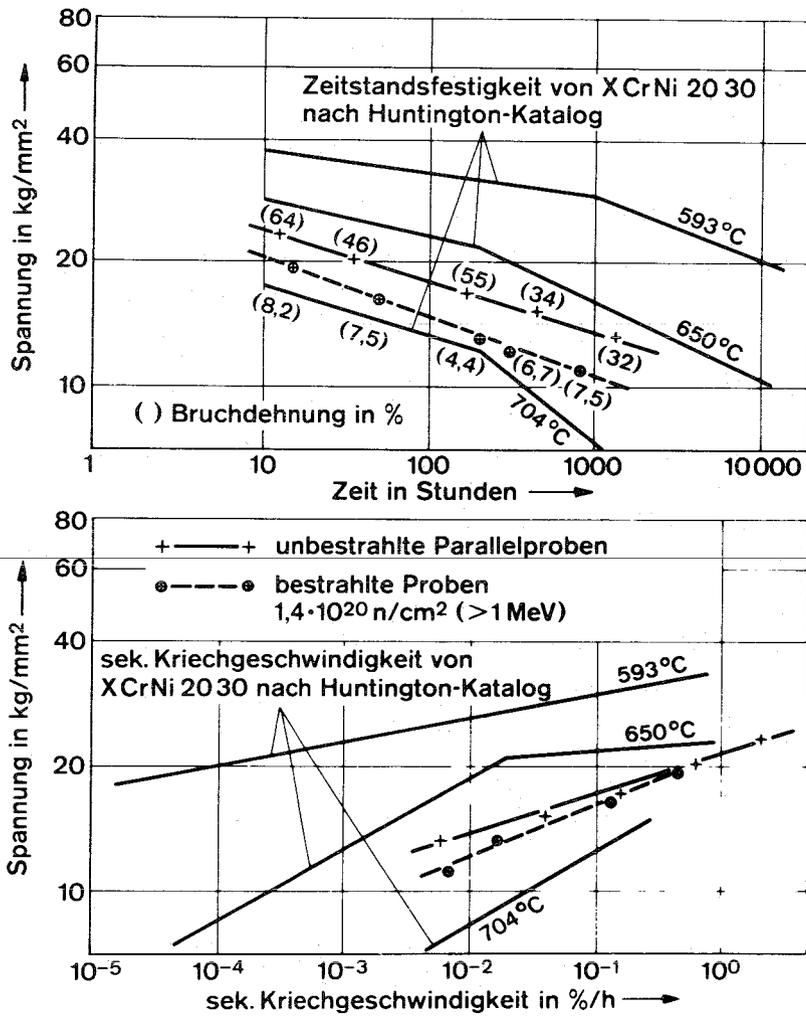


Bild 2

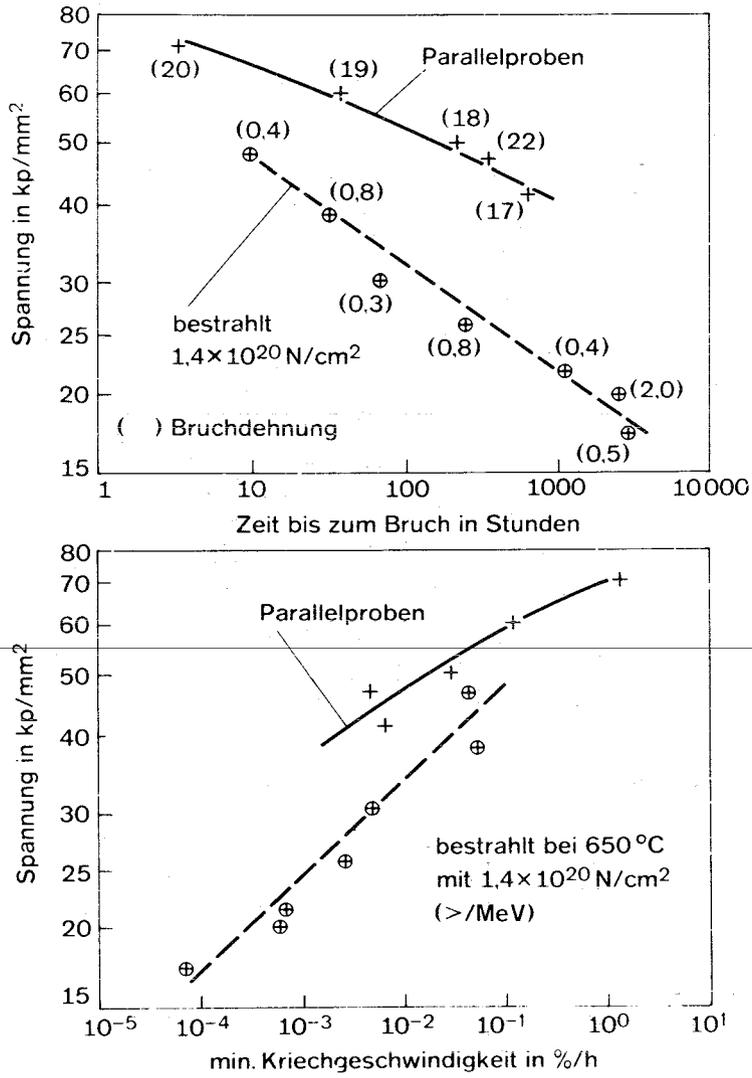


Bild 3

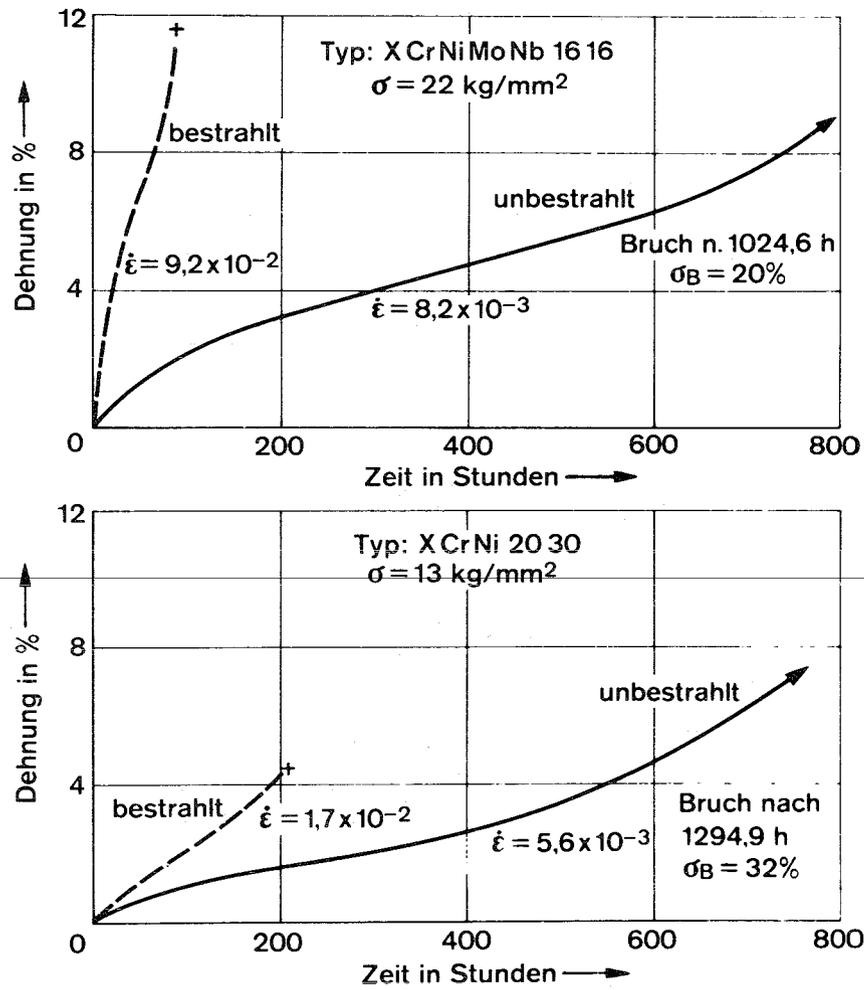


Bild 4

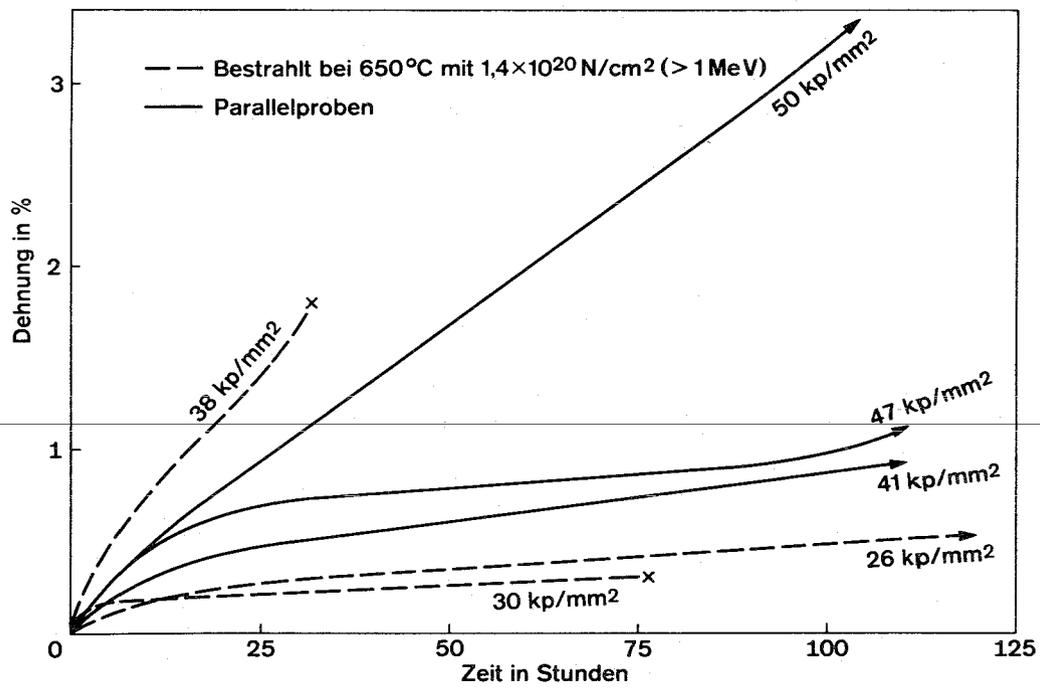


Bild 5

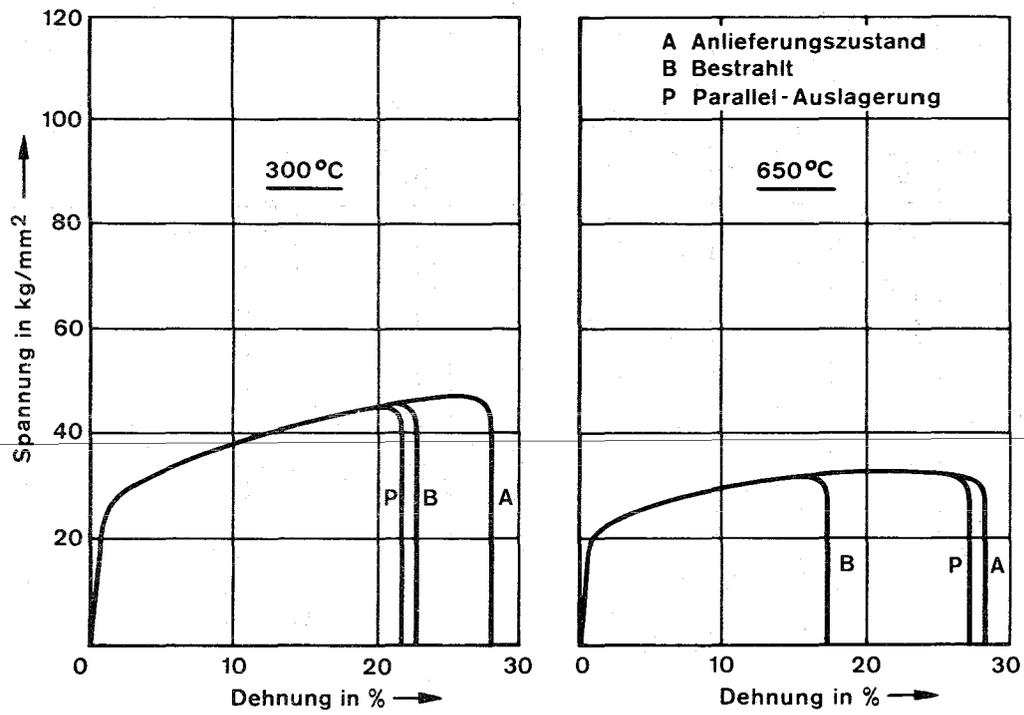


Bild 6

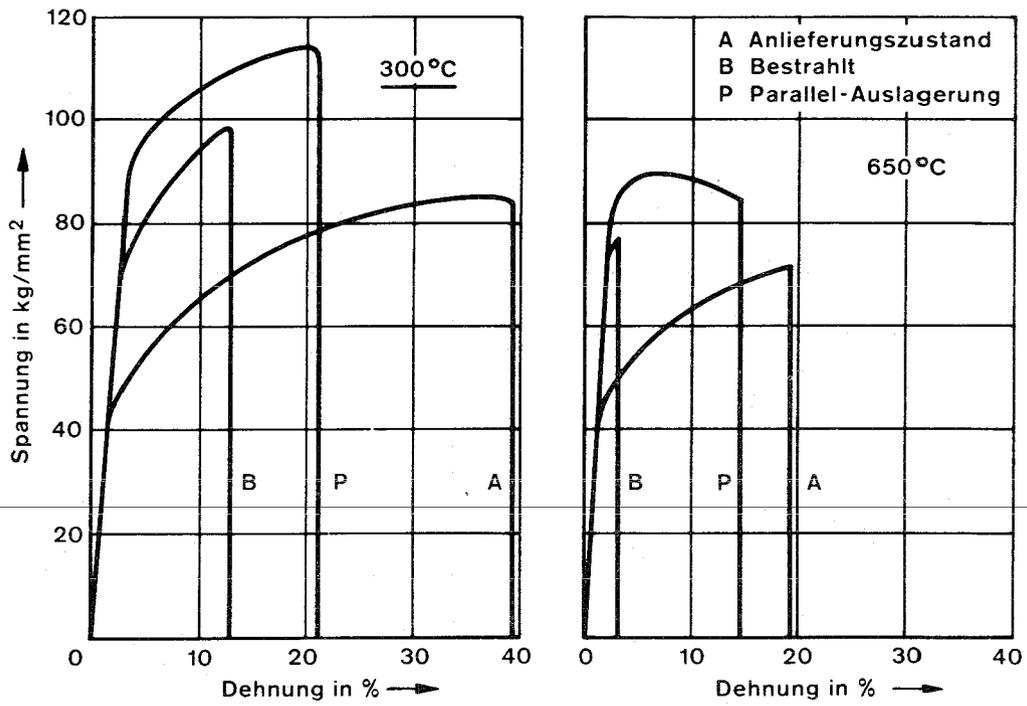


Bild 7

Gefügeänderungen in Brennelement-Hüllrohrwerkstoffen

für nukleare Dampfüberhitzung

K.P. Francke, F. Garzarolli, A. Gerscha

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, AEG-TELEFUNKEN

Kernenergieversuchsanlage Großwelzheim

1. Einleitung

Als Werkstoffe für die dampfgekühlten Hüllrohre der Siedeüberhitzerelemente des AEG-Heißdampfreaktors und die Hüllrohre für die Elemente eines dampfgekühlten schnellen Reaktors wurden insbesondere die Legierungen Inconel 625, Incoloy 800, Hastelloy X-280 und IN 102 in Betracht gezogen.

Für das Verständnis des Verhaltens dieser Legierungen bei den hohen Betriebstemperaturen von Heißdampfhüllrohren von 500 bis 750°C unter Bestrahlung ist es notwendig, die Gefügeänderungen zu kennen, die bei diesen hohen Temperaturen in den einzelnen Legierungen ablaufen und die mechanische Festigkeit wesentlich beeinflussen.

Da über das strukturelle Verhalten dieser Legierungen teilweise nur wenig bekannt war und teilweise widersprechende Angaben vorlagen, war es notwendig, eigene Untersuchungen durchzuführen, über deren bisherige Ergebnisse im folgenden berichtet wird.

2. Versuchsdurchführung

Die chemische Zusammensetzung der untersuchten Werkstoffe Inconel 625, Incoloy 800, Hastelloy X-280 und IN 102 ist in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1 : Richtanalyse der untersuchten Legierungen
in Gewichts%

Werkstoff	C	Fe	Ni	Cr	Mo	Nb	W	Al	Ti
Inconel 625	0,03	3	Rest	22	9	4	-	0,2	0,2
Incoloy 800	0,03	Rest	32	20	-	-	-	0,2	0,2
Hastelloy X-280	0,1	20	Rest	22	9	-	-	-	-
IN 102	0,03	7	Rest	15	3	3	3	0,4	0,6

Proben von Hüllrohren und dünnen Blechen dieser Legierungen wurden bei Temperaturen zwischen 500 und 800°C bis zu maximal 5 000 Stunden ausgelagert. An diesen Proben wurde das Gefüge licht- und teilweise elektronenmikroskopisch untersucht. Zur Sichtbarmachung des Gefüges und der Ausscheidungen wurden die Proben elektrolytisch in 2,5%iger Chromsäure bzw. Oxalsäure geätzt. Die Identifikation der Ausscheidungen wurde mittels Mikrosonde, Elektronenbeugung an Ausziehpräparaten und Röntgenfeinstrukturuntersuchung nach elektrolytischer Isolierung in 10%iger Salzsäure oder 15%iger H_3PO_4 vorgenommen.

3. Ergebnisse

Für die 4 Legierungen wurden folgende Ergebnisse gefunden:

3.1 Inconel 625

Hüllrohre aus Inconel 625 werden nach dem letzten Ziehprozeß bei der Rohrherstellung, um eine hohe Feinkörnigkeit zu erzielen, üblicherweise bei ca. 1 000°C gegläht und schnell abgekühlt / 1 /. In diesem Zustand besteht das Gefüge aus einer homogenen Austenitmatrix, in die teilweise in Zeilen angeordnete eckige primäre Ausscheidungen eingebettet sind. Mit der Mikrosonde wurde festgestellt, daß diese Nb und Ti enthalten. Nach dem Befund der Röntgenfeinstrukturuntersuchungen sind sie kubisch und haben eine Gitterkonstante von $a = 4,436 \text{ \AA}$. Demnach handelt es sich dabei um Niob/Titan-Karbonitride. In Ti-freien Schmelzen mit Nb-Gehalten unter 3,5 % wurden neben diesen Karbonitriden auch runde Ausscheidungen nach Lösungsglähung beobachtet, bei denen es sich dem Elektronenbeugungsbefund zufolge um M_6C -Karbide handelt.

Nach Langzeitauslagerung bei Temperaturen über 550°C treten Korngrenzenausscheidungen und feine Ausscheidungen im Korninneren auf. Nach dem Befund der Elektronenbeugung und der Röntgenfeinstrukturuntersuchung handelt es sich bei den Korngrenzenausscheidungen um Karbide des Typs M_6C mit einer Gitterkonstante von $a = 11,12 \text{ \AA}$ und bei den feinen Ausscheidungen im Korninneren um eine raumzentrierte tetragonale Phase mit den Gitterkonstanten $a = 3,616$ und $c = 7,400 \text{ \AA}$. Letztere Phase wurde erstmals von Eiselstein / 2 / in der Ni-Basislegierung Inconel 718 beobachtet und als $Ni_3(NbAlTi)$ identifiziert.

Eiselstein / 2 / und Barker / 3 / fanden, daß diese kohärente Phase metastabil ist und in die orthorhombische Phase Ni_3Nb überaltern kann, die sich nadelig ausscheidet. Nach Langzeitauslagerung bei Temperaturen über 650°C traten auch in Inconel 625 nadelige Ausscheidungen auf, die eine orthorhombische Struktur haben. Die ermittelten Gitterkonstanten dieser Phase sind $a = 5,118$, $b = 4,230$ und $c = 4,506 \text{ \AA}$ und stimmen recht gut mit denen der Ni_3Nb -Phase überein.

Böhm und Mitarbeiter / 4 / und Comprelli / 5 / beobachteten diese Phase ebenfalls in Inconel 625 und fanden, daß sie hauptsächlich Ni, Nb und Mo enthält. Es ist anzunehmen, daß diese stengeligen Ausscheidungen in Inconel 625 eine Mischphase aus Ni_3Nb und Ni_3Mo , die ja beide orthorhombisch mit ähnlichen Gitterparametern kristallisieren, also $Ni_3(NbMo)$ sind. In Bild 1 sind die Korngrenzenausscheidungen, die feinen Ausscheidungen im Korninneren und die stengeligen Ausscheidungen nebeneinander sichtbar. Neben den stengeligen wurden auch plattenförmige Ausscheidungen in geringen Mengen beobachtet, bei denen es sich wahrscheinlich um Karbide handelt.

In Bild 2 ist der gefundene Ausscheidungsbereich der einzelnen Phasen über die Temperatur und Zeit aufgetragen. Wie daraus ersichtlich, können in dem Betriebstemperaturbereich von Heißdampfhüllrohren alle beobachteten Phasen auftreten.

3.2 Incoloy 800

Hüllrohre aus Incoloy 800 werden ähnlich wie Inconel 625 nach dem letzten Kaltzug bei Temperaturen zwischen 900 und 1050°C gegläht. In diesem Zustand enthält Incoloy 800 in der Gammamatrix nur dunkle eckige, auch in Zeilenform angeordnete Ausscheidungen, bei denen es sich nach dem Befund der Mikrosonde um Ti-Karbonitride handelt.

Nach Langzeitauslagerung bei Temperaturen über 500°C treten an den Korngrenzen und Zwillingsgrenzen Ausscheidungen auf (Bild), die nach dem Elektronenbeugungsbefund Karbide vom Typ $M_{23}C_6$ sind. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Comprelli / 5 / überein, der nach Auslagerung bei hohen Temperaturen in Incoloy 800 mittels Röntgenfeinstrukturuntersuchung neben Karbonitriden als Hauptphase $M_{23}C_6$ fand. Das von Klepfer / 6 / gefundene Ausscheidungsdiagramm über den Beginn der Karbidausscheidungen an Korngrenzen und Zwillingsgrenzen ist in Bild 4 angegeben.

Da eigene Untersuchungen zeigten, daß insbesondere mit zunehmendem C- und Ti-Gehalt die Kriechfestigkeit von Incoloy 800 zunimmt, ist zu vermuten, daß, zumindest unter Spannungen, auch im Korninneren sich feine Karbide vom Typ $M_{23}C_6$ oder TiC ausscheiden können, wobei die abgleitenden Versetzungen als Keime wirken können. Einige solche sehr feinen Ausscheidungen an Versetzungen beobachtete Comprelli / 7 / auch an spannungslos ausgelagerten Proben. Wie Garofalo / 8 / am Stahl nach AISI 316 beobachtete, nimmt die Anzahl der feinen Ausscheidungen im Korninneren mit zunehmender Kaltverformung, also zunehmender Keimzahl, zu. Größere Mengen an Karbidausscheidungen im Korninneren sind bei Incoloy 800 als nur an unter Spannungen ausgelagerten oder nach Auslagerung von kaltverformten Proben zu erwarten.

Bei Incoloy 800 ist demnach nur mit Karbidausscheidungen an Korngrenzen, aber auch im Korninneren, bei Hüllrohrtemperaturen von heißdampfgekühlten Brennelementen zu rechnen.

3.3 Hastelloy X-280

Im lösungsgeglühten Anlieferungszustand besteht Hastelloy X-280 aus einer homogenen austenitischen Matrix, in die einzelne runde, bis zu 10μ große Ausscheidungen eingebettet sind. Wie Comprelli / 7 / fand, handelt es sich bei diesen um Mo-Karbide des Typs M_6C .

Nach Auslagerung bei 550°C bis 730°C (Bild 5) treten zuerst an den Korngrenzen breite Bänder auf. Derartige Bänder beobachtete Comprelli / 7 / auch bei der Co-haltigen Variante Hastelloy X und konnte sie als Karbide vom Typ M_6C identifizieren.

Nach längerer Zeiten lösen sich diese Bänder wieder auf, und es werden nun feine punktförmige Ausscheidungen an den Korngrenzen und im Korninneren sichtbar (Bild 6). Nach Ergebnissen von Comprelli / 5 / und anderen Untersuchungen / 9 / enthält Hastelloy X und die Co-freie Variante Hastelloy X-280 nach vergleichbaren Auslagerungsbehandlungen als Hauptphase M_6C . Es ist daher zu vermuten, daß diese punktförmigen Ausscheidungen Karbide vom Typ M_6C sind.

Nach längeren Auslagerungszeiten treten zusätzlich kleine Stäbchen im Korninneren auf (Bild 7). Diese Stäbchen wurden auch von Levy / 10 / und anderen / 9 / in Hastelloy X und Hastelloy X-280 beobachtet. Comprelli / 5 / fand nach 1 000 Stunden Auslagerung bei 760°C mittels Röntgenfeinstrukturuntersuchung die Laves-Phase als Untergrundphase, andere / 9 / identifizierten diese Stäbchen dagegen als Sigma-Phase. Ob beide Phasen nebeneinander, oder ob die Überalterungsphase von Schmelze zu Schmelze verschieden sind, ist noch nicht bekannt. Neben den stäbchenförmigen Phasen wurden auch eckige helle Ausscheidungen an den Korngrenzen neben den Karbiden gefunden (Bild 8). Über diese Ausscheidungen wurde bisher noch nicht von anderen Stellen berichtet. Um welche Phasen es sich hierbei handelt, ist noch nicht bekannt.

Das für Hastelloy X-280 gefundene Ausscheidungsdiagramm ist in Bild 9 wiedergegeben. Wie daraus ersichtlich, scheiden sich die dicken Korngrenzenbänder aus M_6C bei Temperaturen über 500°C aus. Ihre Breite nimmt mit zunehmender Zeit zu. Bei Temperaturen über 550°C treten auch Karbidausscheidungen an Zwillingskorngrenzen auf und bei Temperaturen über 600°C auch im Korninneren. Die dicken Korngrenzenbänder lösen sich bei Temperaturen über 600°C wieder auf, und es kommt statt dessen zur Ausscheidung von M_6C in perlschnurartiger Form. Die Überalterungsphasen Sigma oder Laves treten bei Temperaturen über 650°C im Gefüge auf. Bei den für Heißdampfrohre interessierenden Temperaturen von $500 - 750^{\circ}\text{C}$ ist also bei Hüllen aus Hastelloy X-280 mit dem Vorhandensein von M_6C -Karbiden an Korngrenzen und im Korninneren und vor Überalterungsphasen zu rechnen. Die zu erwartende Menge der Überalterungsphasen ist jedoch wesentlich geringer als bei Inconel 625.

3.4 IN 102

Im lösungsgeglühten Zustand waren nur weiße bis gelbliche mehr oder weniger eckige Primärkarbonitride zu beobachten. Nach dem Befund einer Mikrosondenuntersuchung enthalten sie hauptsächlich Nb und Ti. Nach der Feinstrukturuntersuchung haben sie eine Gitterkonstante von $4,435 \text{ \AA}$ und sind als $(\text{NbTi})(\text{C N})$ zu bezeichnen.

Nach Auslagerung bei Temperaturen zwischen 650°C und 750°C traten verschiedene Ausscheidungen im Korninneren und an den Korngrenzen auf.

Die Korngrenzenausscheidungen haben eine mehr oder weniger runde Form (Bild 10). Dem Elektronenbeugungsbefund zufolge handelt es sich bei diesen um Karbide vom Typ M_6C . Peter und Mitarbeiter / 11 / konnten neben den M_6C -Karbiden auch Karbide vom Typ M_{23}C_6 an den Korngrenzen feststellen.

Nach einer 1 000 Stunden-Auslagerung bei 650°C sind feine Ausscheidungen im Korninneren sichtbar (Bild 10). Auch Peter und Mitarbeiter / 11 / fanden diese Ausscheidungen und konnten sie als Gamma-Strich-Phase - $\text{Ni}_3(\text{AlTi})$ - identifizieren. Sie berichten, daß die Partikelgröße und die Gitterkonstante der Gamma-Strich-Phase mit zunehmender Auslagerungszeit bzw. -temperatur deutlich anwächst, während die Gitterkonstante der Matrix abnimmt, und daß sie sich nach sehr langen Auslagerungszeiten wieder auflöst und es zur Ausscheidung einer stengeligen, an Molybdän, Wolfram, Niob, Aluminium und Titan angereicherten Phase kommt. Derartige stengelige Phasen wurden auch in dieser Untersuchung neben punktförmigen Ausscheidungen im Korninneren beobachtet (Bild 11). In der 300 h/ 750°C ausgelagerten Probe wurde mittels Feinstrukturuntersuchung des elektrolytisch isolierten Rückstandes eine orthorhombische Phase mit den Gitterkonstanten $a_0 = 5,092 \text{ \AA}$, $b_0 = 4,216 \text{ \AA}$ und $c_0 = 4,502 \text{ \AA}$ festgestellt. Diese Phase wurde, wie vorher berichtet, in der im Legierungsaufbau verwandten Legierung Inconel 625 mit stengeliger Ausscheidungsform beobachtet und als $\text{Ni}_3(\text{NbMo})$ identifiziert. In IN 102 scheint sie nach den Ergebnissen von Peter und Mitarbeitern / 11 / auch W, Al und Ti in größeren Mengen zu enthalten und wäre demnach mit $\text{Ni}_3(\text{NbMoWAlTi})$ zu beschreiben.

Demnach ist zu erwarten, daß im Gefüge von Heißdampfhüllrohren aus IN 102 Korngrenzenkarbide, Gamma-Strich-Ausscheidungen und eine orthorhombische Überalterungsphase auftreten.

- / 1 / H.J. Eisfelder, K.P. Francke und F. Garzarolli
Versuche zur Herstellung von Brennelement-Hüllrohren aus
Inconel 625 mit definierten feinen Korngrößen.
AEG-KEA-Entwicklungsberichte 1967, Beitrag Nr. 14
- / 2 / H.L. Eiselstein
Metallurgy of a Columbium-Hardened Nickel-Chromium-Iron Alloy.
ASTM STP No. 369, S. 62 - 79 (1965)
- / 3 / J.F. Barker
A Superalloy for Medium Temperatures.
Metal Progress May 1962, S. 72 - 76
- / 4 / H. Böhm, K. Ehrlich und K.H. Kramer
Ausscheidungsverhalten der Nickelbasislegierung Inconel 625.
Vortrag auf der Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für
Metallkunde in Hannover am 7. Juni 1968.
-
- / 5 / F.A. Comprelli und J.E. Lewis
Microstructural Evaluation of Superheat Cladding Materials.
General Electric (USA) Report GEAP-4751 (1965)
- / 6 / H.H. Klepfer, K.C. Antony und U.E. Wolf
The Influence of Impurities on the Properties of Two Nuclear
Reactor Struktural Alloys.
Vortrag auf der "ASM Golden Gate Metals Conference" in
San Francisco 13.- 15.2.1964
- / 7 / F.A. Comprelli und U.E. Wolf
Stability of High Nickel Alloys in Superheated Steam.
Vortrag auf dem ASM Metals Congress in Philadelphia, 19. - 23.10.1964
- / 8 / F. Garofalo, F. Gemmingen und W.F. Domis
The Creep Behavior of an Austenitic Stainless Steel as Effected by
Carbides Precipitated on Dislocations.
Trans ASM, 54, S. 430 - 444 (1961)

- / 9 / Aerojet-General Nucleonics.
Evaluation Study of Hastelloy X as a Nuclear Cladding.
Aerojet-General Nucleonics (USA) Report AGN-8224 (1967)
- / 10 / I.S. Levy und K.R. Wheeler
Metallographic Evidence of Strain - and Irradiation - Induced
Precipitation in Preconditioned Hastelloy X-280.
Pacific Northwest Laboratory (USA) Report
BNWL-211 (1966)
- / 11 / W. Peter, H. Müller und E. Kohlhaas
Ergebnisse einiger mechanischer und metallkundlicher Unter-
suchungen an der hochwarmfesten Legierung IN 102.
Nickel-Berichte 26, S. 37 - 41 (1968)
-

Bild 1 Mikrogefüge von Inconel 625 nach 5 000 Stunden bei 650°C
(elektronenmikroskopische Aufnahme eines Positivabdruckes)

1 = Korngrenzenkarbide M_6C

2 = tetragonal $Ni_3(NbAlTi)$

3 = orthorhomb. $Ni_3(NbMo)$

Bild 2 Ausscheidungsdiagramm von Inconel 625

Bild 3 $M_{23}C_6$ -Ausscheidungen an Korn- und Zwillingsgrenzen von
Incoloy 800 nach 1 000 Stunden bei 650°C (Elektronenoptische
Aufnahme eines Ausziehabdruckes)

Bild 4 Ausscheidungsdiagramm von Incoloy 800 nach Klepfer / 6 /

Bild 5 Bänder aus M_6C an Korngrenzen von Hastelloy X-280 nach
100 Stunden bei 680°C (lichtmikroskopische Aufnahme)

1 = primäre M_6C -Ausscheidungen

Bild 6 Punktförmige Ausscheidungen aus M_6C an Korngrenzen und
im Korninneren von Hastelloy X-280 nach 1000 Stunden bei 680°C
(lichtmikroskopische Aufnahme)

Bild 7 Punktförmige Ausscheidungen aus M_6C und stäbchenförmige
Ausscheidungen in Hastelloy X-280 nach 1 000 Stunden bei
732°C (lichtmikroskopische Aufnahme)

Bild 8 Mikrogefüge von Hastelloy X-280 nach 100 Stunden bei 800°C
(lichtmikroskopische Aufnahme)

1 = primäre M_6C -Ausscheidung

2 = eckige helle Ausscheidungen - nicht identifiziert

3 = stäbchenförmige Ausscheidungen (Sigma, Laves?)

4 = punktförmige M_6C -Ausscheidungen

Bild 9 Ausscheidungsdiagramm von Hastelloy X-280

Bild 10 Mikrogefüge von IN 102 nach 1 000 Stunden bei 650°C
(Elektronenoptische Aufnahme eines Ausziehdruckes)

- 1 Korngrenzenkarbide M_6C und $M_{23}C_6$
- 2 Gamma-Strich-Ausscheidungen

Bild 11 Stengelige und punktförmige Ausscheidungen aus der orthorhombischen $Ni_3(NbMoW)$ -Phase in IN 102 nach 300 Stunden bei 750°C (lichtmikroskopische Aufnahme)

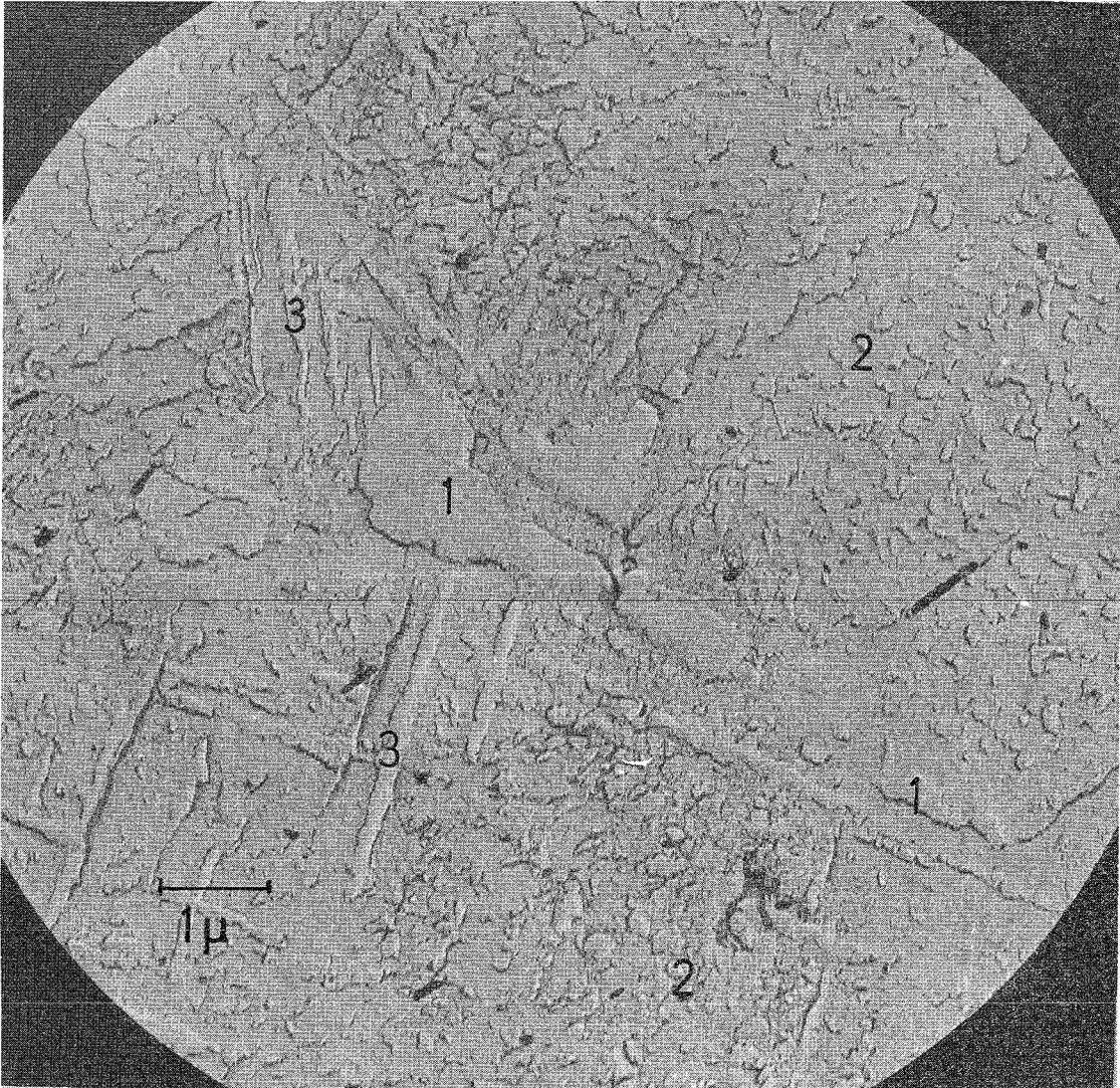


Bild 1

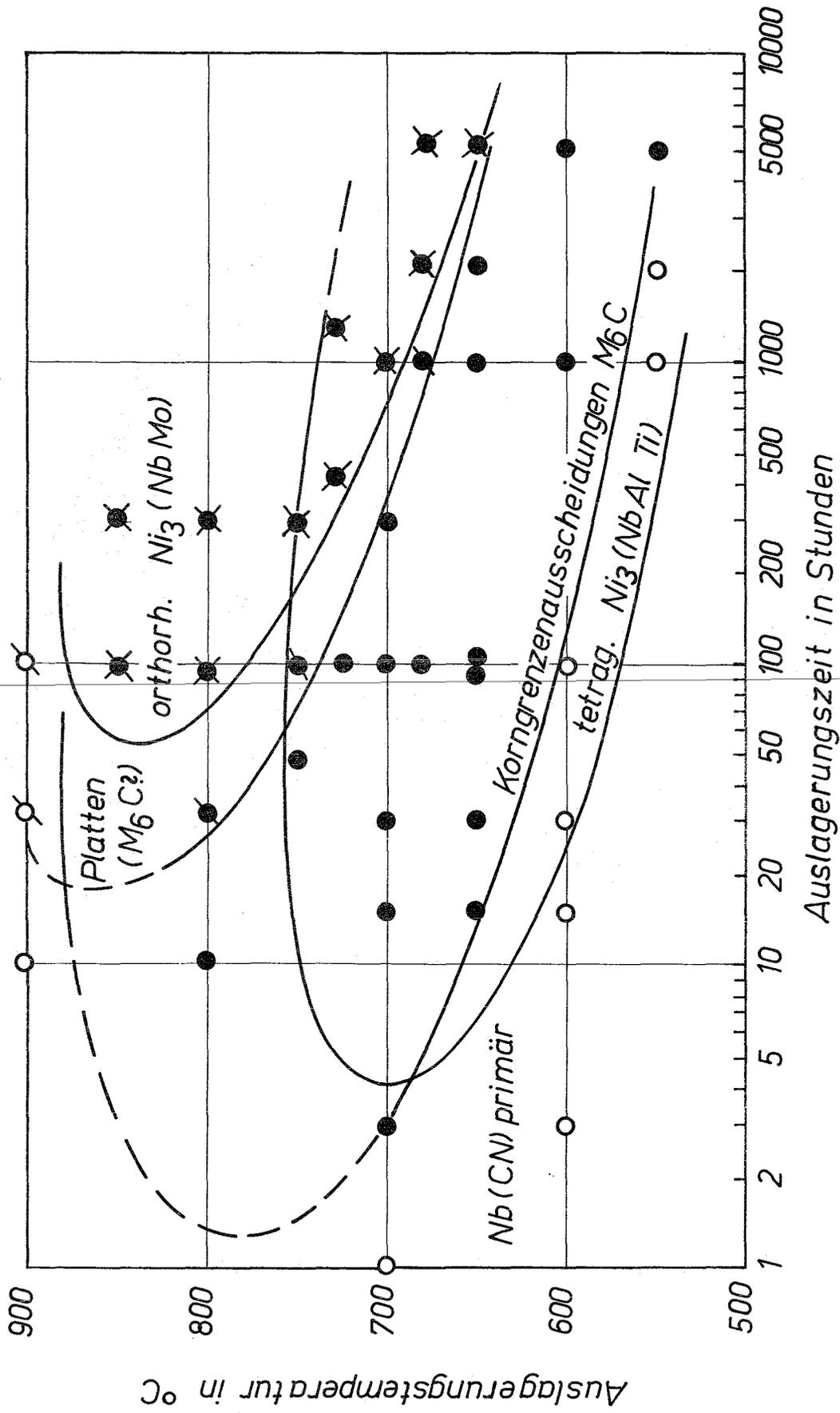


Bild 2: Ausscheidungsdiagramm von Inconel 625

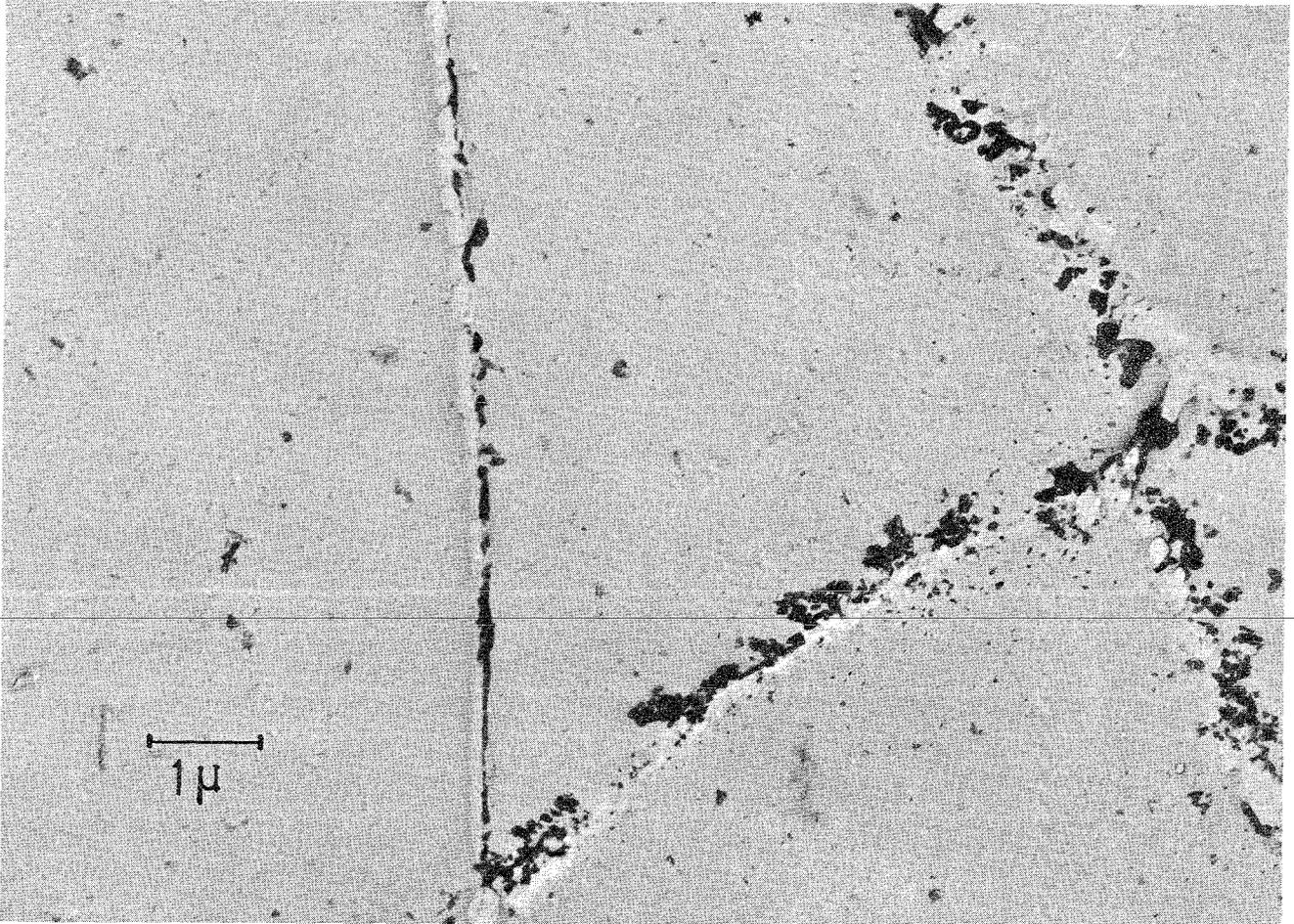


Bild 3

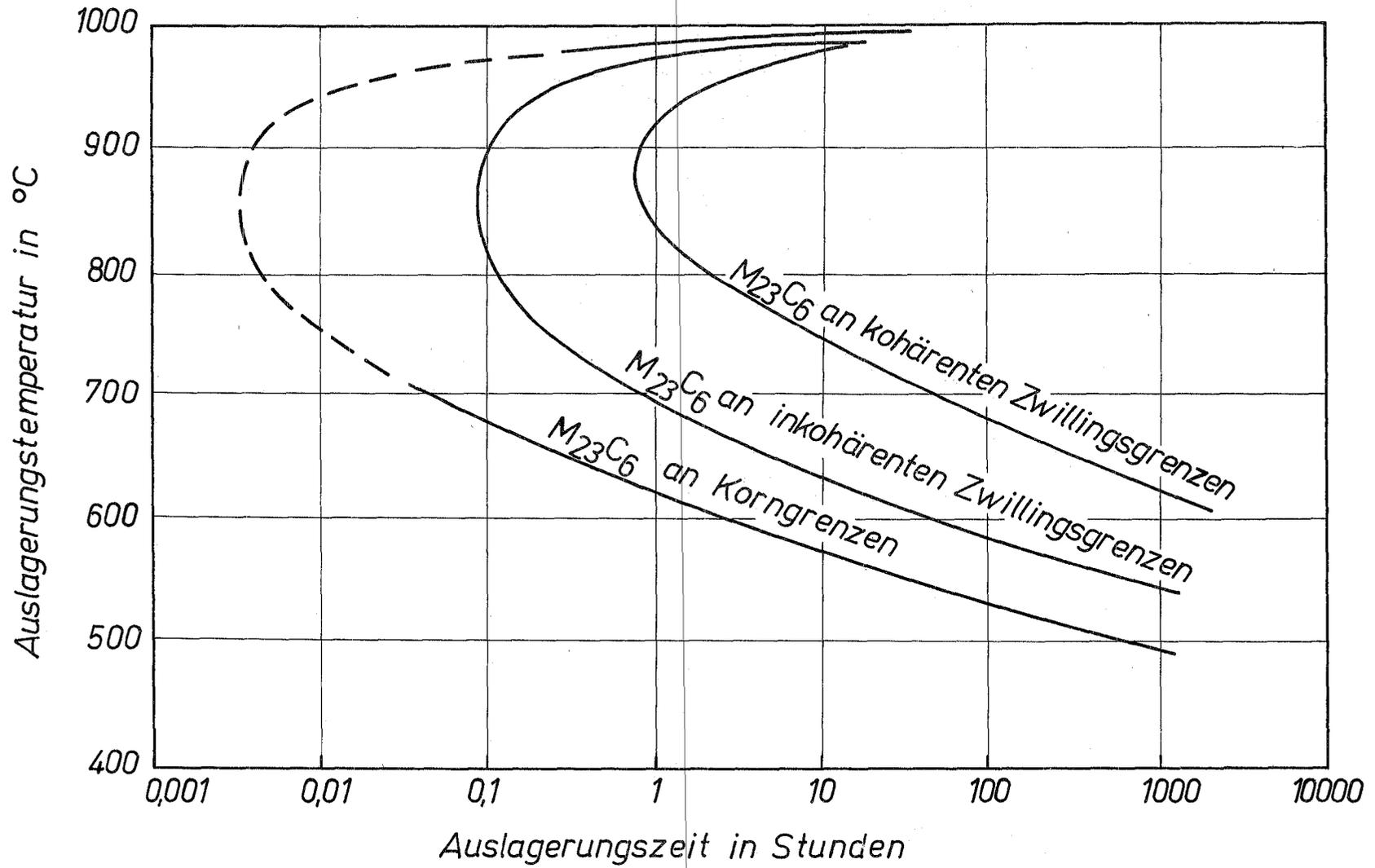


Bild 4: Ausscheidungsdiagramm von Incoloy 800 nach Klepfer /6/

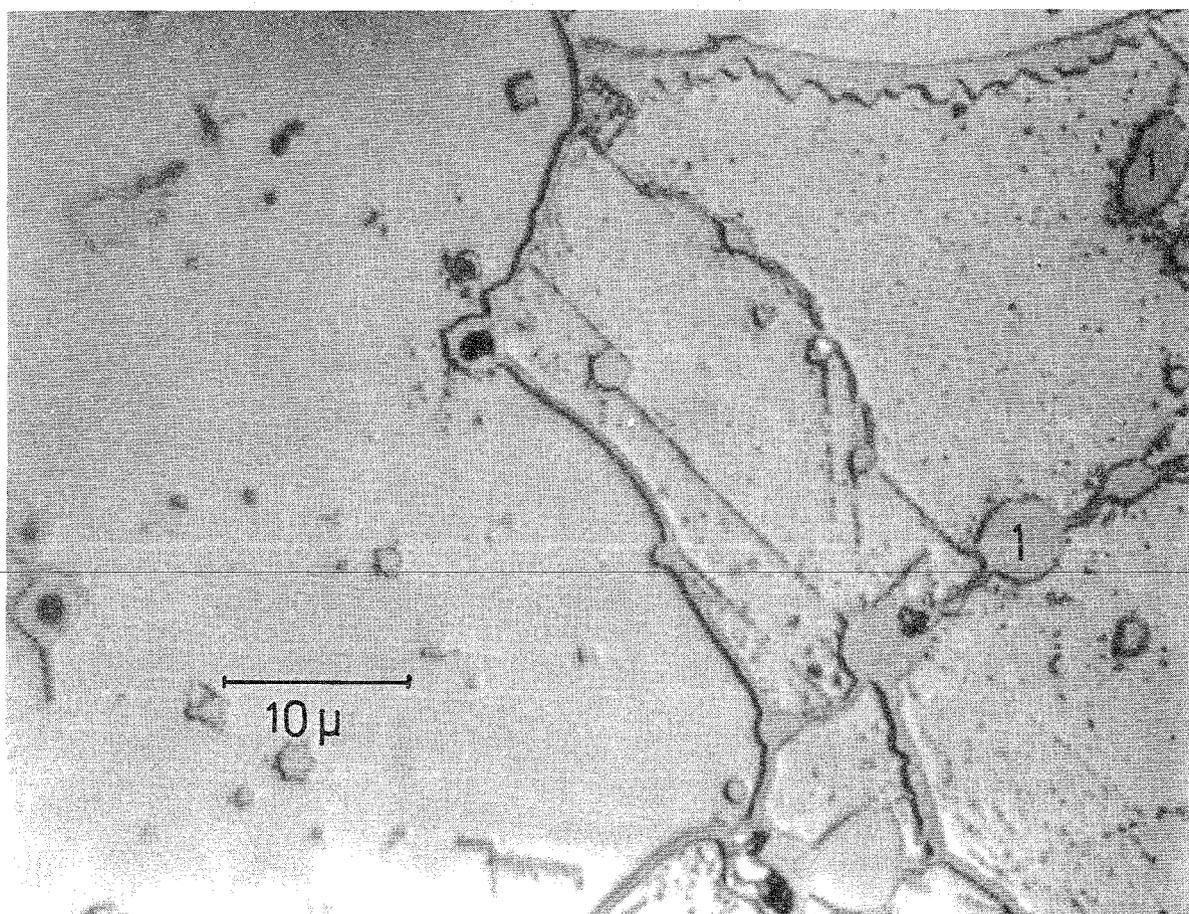


Bild 5

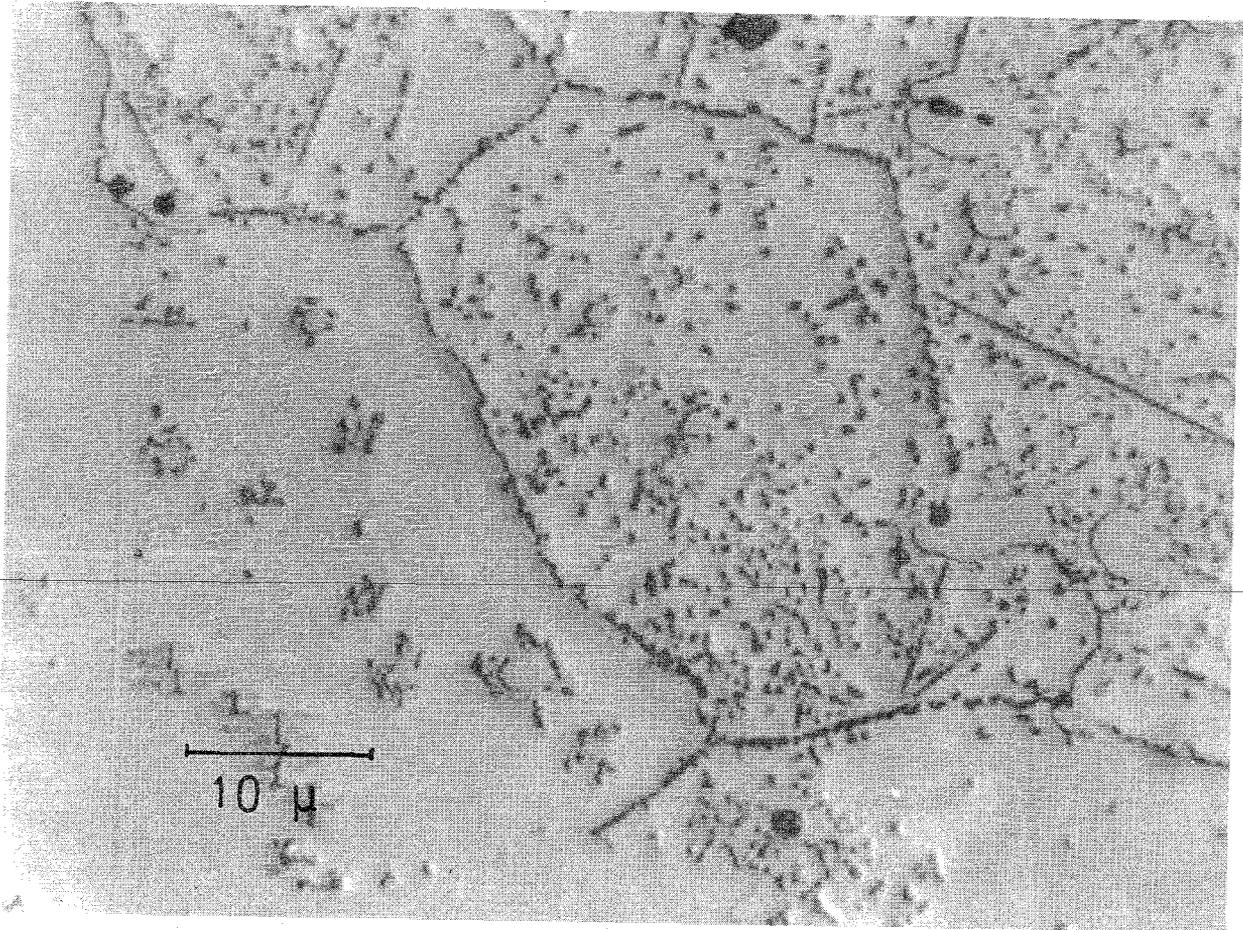


Bild 6

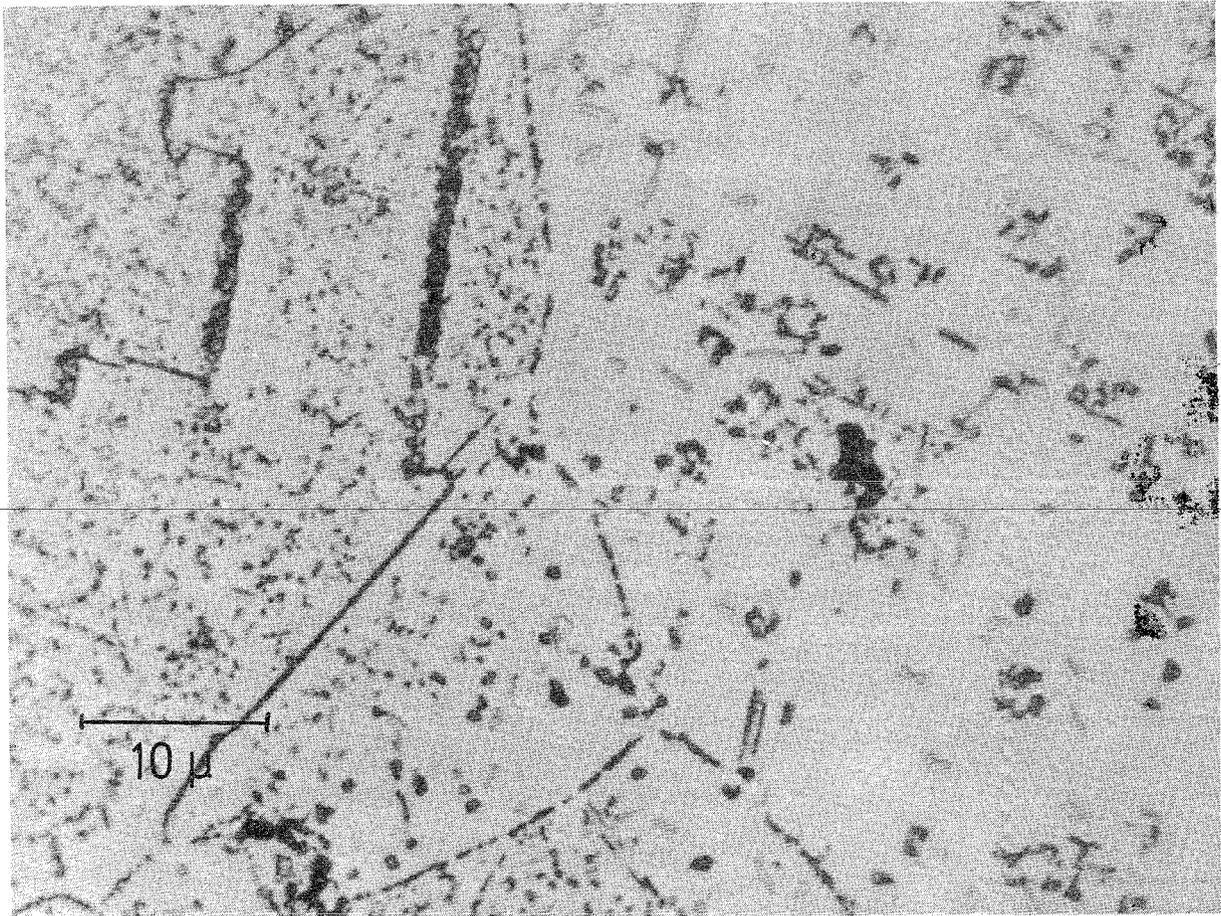


Bild 7

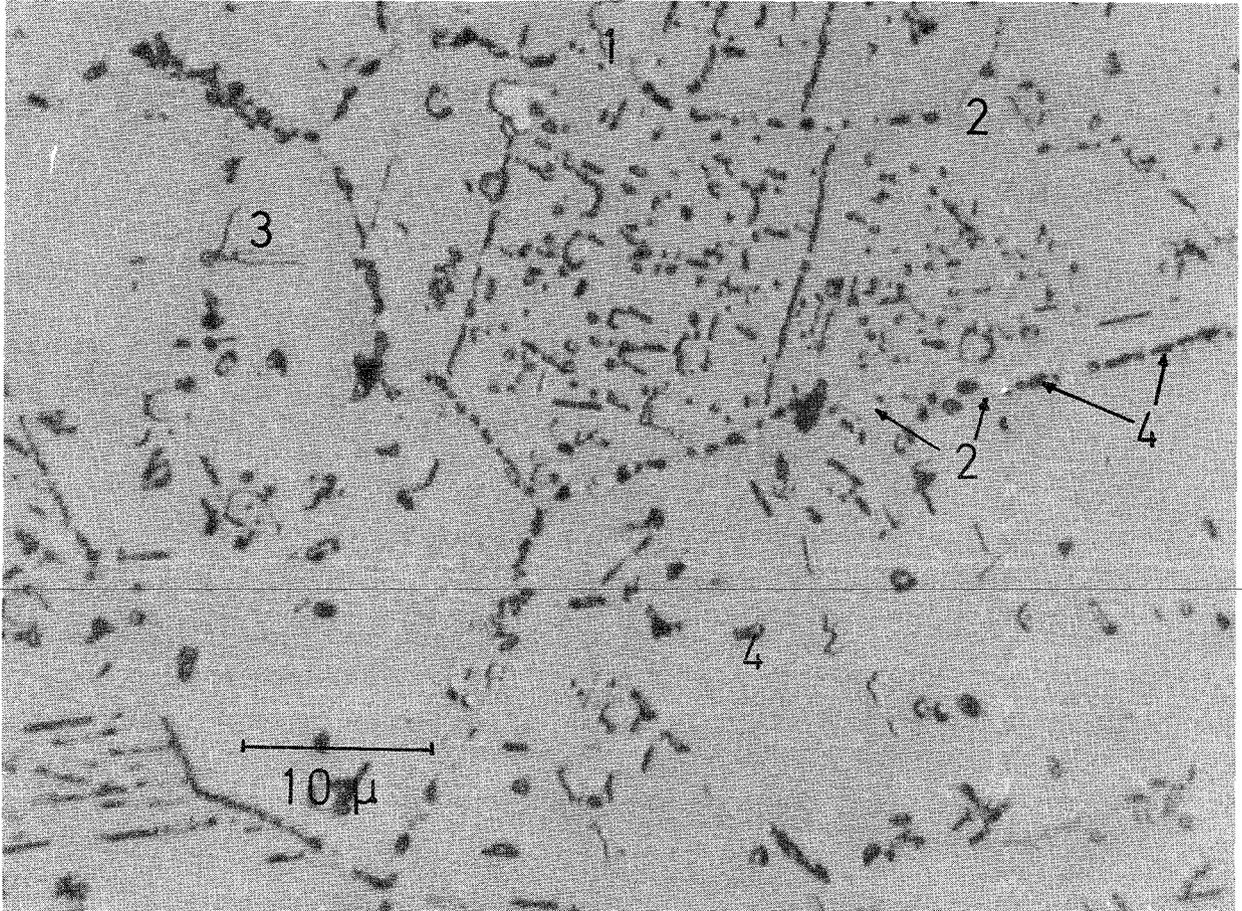


Bild 8

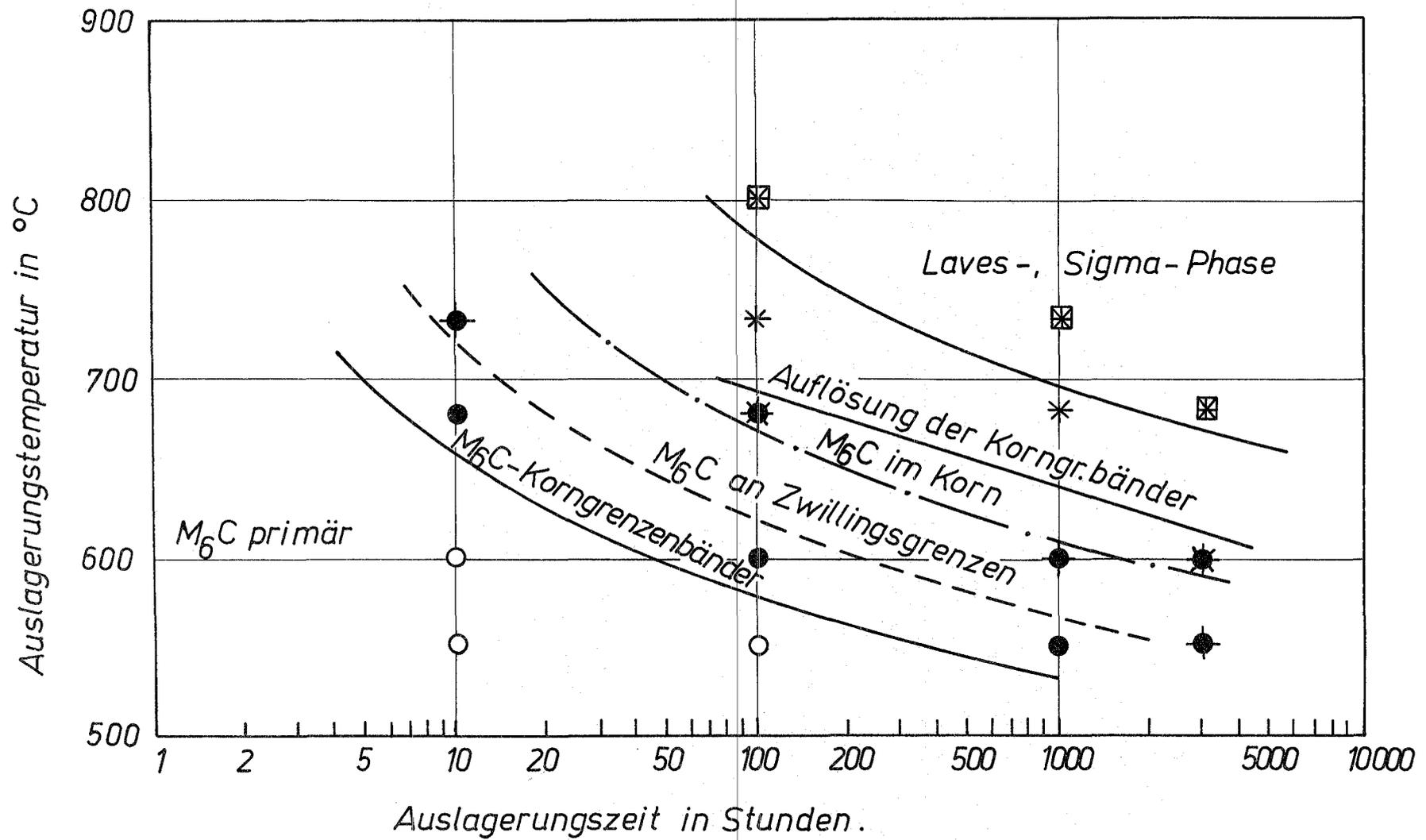


Bild 9: Ausscheidungsdiagramm von Hastelloy X-280

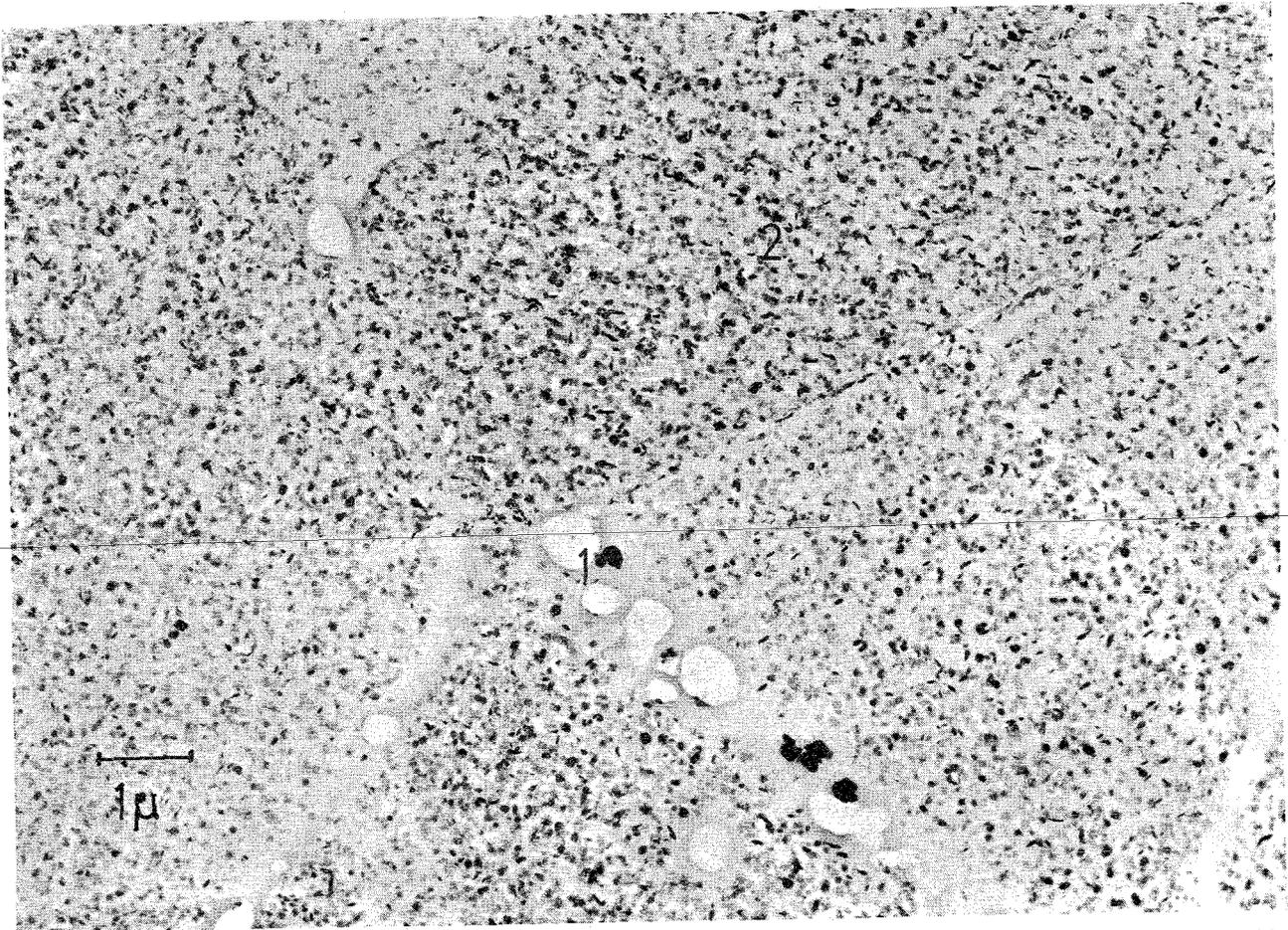


Bild 10

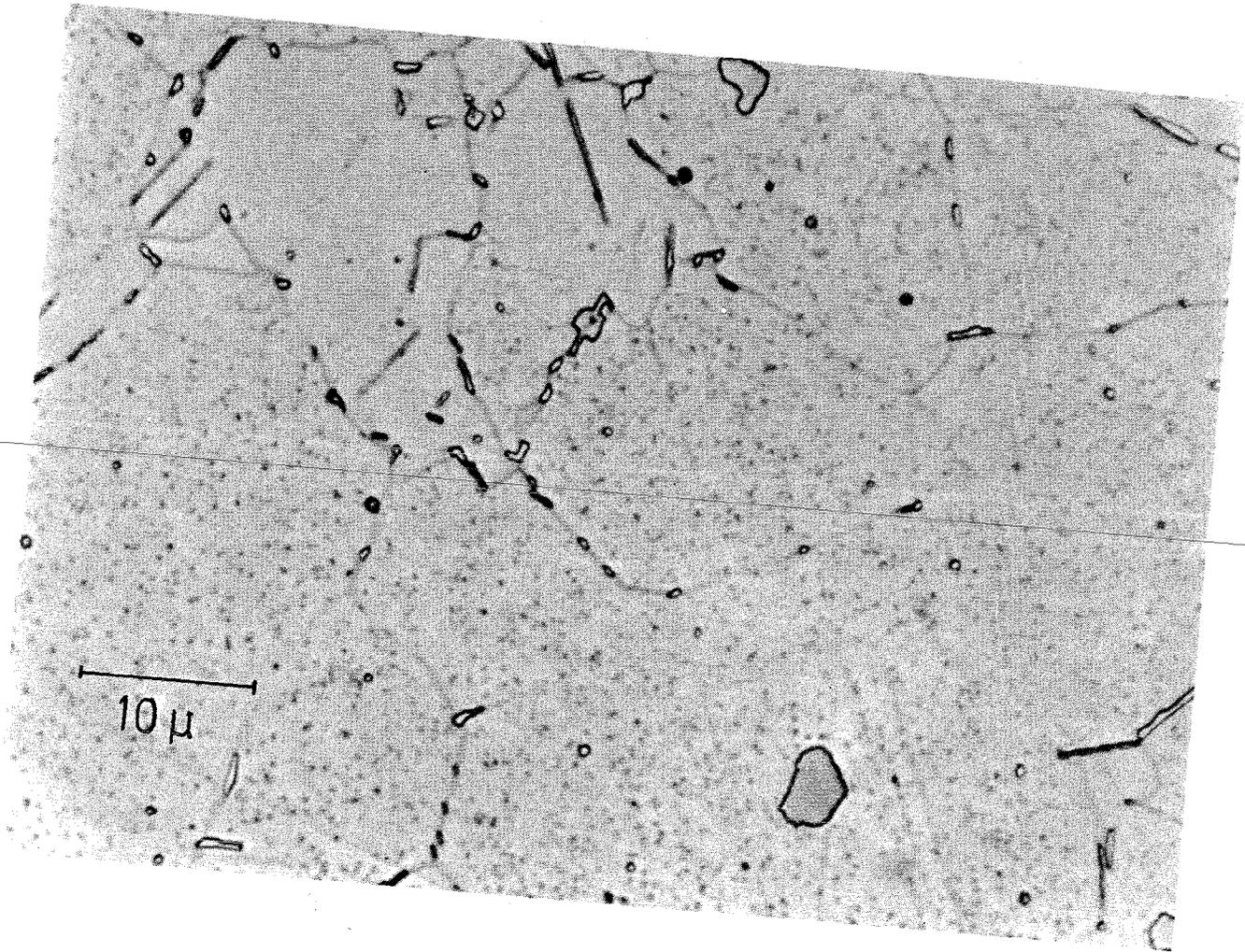


Bild 11

Diskussionsbeitrag

G. Östberg

AB Atomenergi Stockholm

G. Östberg (discussion after paper by Mr. K.-P. Francke):

"As we have now finished all the papers on different properties of stainless steels as well as nickel base alloys this might be the right moment to discuss the choice of a cladding material for fuel element canning in

different types of fast reactors with regard to the requirements of neutron economy, mechanical properties and corrosion resistance. For the purpose of this comparison the importance of the nickel content in the potential alloys might be analyzed. As pointed out by several speakers at this conference it is not the nickel itself which is the most important element in high nickel alloys from absorption point of view but rather the additions of Mo, Nb and W that go with it.

Among the acceptable alloys with moderate contents of these elements a first screening can be made on the basis of Dr Hauck's review of the differences in high temperature embrittlement. According to this analysis Incoloy 800 should be the best choice among the high nickel materials. A comparison of the mechanical properties of this alloy with 16/13 or 15/15 base stainless steels, for instance 12R72 or other members of this international family of alloys, shows that there is actually no very great difference in mechanical properties between Incoloy and these steels.

To answer the obvious question why 16/13 or 15/15 type steels might not replace Incoloy or 20/35 type alloys one must also consider their corrosion behaviour. For steam cooled systems, which now seem to be of historic interest only, there is no question that higher chromium and nickel contents are required.

20 % Cr and 25 % Ni is usually considered as a minimum, the exact levels in specific cases depending on such conditions as the moisture content of the steam etc. The need of higher chromium and nickel contents than in 12R72 for application in steam was the background of the work at Aktiebolaget Atomenergi which was described yesterday by Dr. Lagneborg and Mr. Ljungberg.

For helium cooling it is interesting to note that studies at Battelle Northwest have shown that the oxidation rate of stainless steel and nickel base alloys in helium with normal impurities at about 1000°C was of the same order as in steam at 550°C. It is therefore necessary for the casing materials to have a high oxidation resistance also in helium. It is not only the overall rate of oxidation, as observed by weight gain measurements or by determinations of the average thickness of the oxide layer in a micro-

scope, that is of importance. At the high temperatures which are of interest in such systems the tendency to spalling is generally higher than at lower temperatures. Often the presence of nickel has proved to be beneficial in improving the adherence of the oxide as do also some other alloying elements, for instance niobium.

Turning to sodium cooling, carbon transfer may raise an additional problem for the high strength steels discussed at this conference. Their low degree of stabilization of carbon is likely to cause this element to be dissolved into the sodium to a considerable extent. This is a problem not only with regard to the contamination of the coolant but also because the depletion of carbon in the steel might impair the particular effect of the microstructure on the mechanical properties.

A definite conclusion regarding the specific composition of a cladding material for helium or sodium cooled fast reactors is a difficult matter at present. I would rather put it as a question whether you will not agree that the optimum composition might be found in studies, as in our program, of a range of high nickel-chromium steels with additions of molybdenum, titanium and boron to meet the combined requirements of strength, ductility and oxidation resistance."

G. Östberg (written contribution after the conference, Mr. S. Leistikow's paper)

The experience gained at AB Atomenergi on the effect of pressure on the oxidation of stainless steel in steam referred to in Mr. Leistikow's lecture has been reported in a paper by W. Hübner at the 5th Scandinavian Corrosion Congress. Autoclave tests were made at 700°C at a pressure of 150 bar in steam containing about 20 ppm O₂. The exposure time was 2500 h. The following alloys were tested: 15Cr/15Ni, 18Cr/11Ni; 20Cr/25Ni, Nb-stabilized; 20Cr/35Ni and 16Cr/75Ni. The specimens were either pickled or ground.

In comparison with previous results obtained at 50 bar the weight gain (or weight loss due to spalling) at 150 bar was higher for all alloys in the ground condition, whereas pickled material proved insensitive to pressure. The effect on ground specimens could be related to the formation of nodules of oxide and the consequent acceleration of the oxidation. The time to the onset of nodule formation was shorter at 150 bar than at 50 bar. For 15Cr/15Ni and 16Cr/75Ni spalling of the oxide was higher at 150 bar than at 50 bar pressure.

The order of decreasing oxidation resistance among the alloys examined in the pickled condition was 16Cr/75Ni; ^{20Cr/35Ni;} 20Cr/25Ni, Nb; 18Cr/11Ni; 15Cr/15Ni; and in the ground condition 20Cr/25Ni, Nb; 16Cr/75Ni; 18Cr/11Ni; 20Cr/35Ni; 15Cr/15Ni. After 2500 h at 700°C in 150 bar steam the top group of the ranking list was 20Cr/25Ni, Nb as ground; 20Cr/35Ni as pickled, 16/75 as pickled and 20Cr/25Ni, Nb as pickled.

Entwicklung hochwarmfester und korrosionsbeständiger

Vanadinlegierungen

von

M. Rühle

Metallgesellschaft AG, Frankfurt

Entwicklung hochwarmfester und korrosionsbeständiger Vanadin-Legierungen

In der letzten Zeit haben die Vanadin-Legierungen steigendes Interesse in mehreren Ländern gefunden, da sie aufgrund einer Reihe von Eigenschaften als ein möglicher Hüllwerkstoff für schnelle Reaktoren angesehen werden. Von den Forderungen, die an einen solchen Werkstoff gestellt werden, können gute Verarbeitbarkeit, hohe Zeitstandfestigkeit im Bereich von etwa 600 bis 800°C, eine möglichst geringe Schädigung durch Neutronenbestrahlung bei einem niedrigen Absorptionsquerschnitt für schnelle Neutronen und Verträglichkeit mit oxidischem Kernbrennstoff von geeigneten Vanadinlegierungen erfüllt werden. Hingegen sind zum Erreichen einer befriedigenden Beständigkeit gegenüber dem Kühlmittel (Natrium) sowie zur gesamten Frage der Wirtschaftlichkeit noch weitere Bemühungen notwendig.

Im folgenden soll ein Überblick über die in Deutschland seit 1964 gemeinsam vom Kernforschungszentrum Karlsruhe (Institut Material- und Festkörperforschung) und der Metallgesellschaft A.G. (Metall-Laboratorium), Frankfurt am Main durchgeführten Entwicklungsarbeiten^{*)} an Vanadinlegierungen gegeben werden, über die in den letzten Jahren z. Teil bereits in Einzelveröffentlichungen berichtet wurde.

Als Grundlage dienten die veröffentlichten Ergebnisse¹⁻⁶⁾ der seit 1951 im wesentlichen von der Armour Research Foundation Chicago insbesondere von W. Rostoker und Mitarbeitern auf diesem Gebiet geleisteten Pionierarbeit, die neben der Konstitution die Verformbarkeit und die mechanischen Eigenschaften mehrerer Vanadinlegierungen betraf. Während zunächst in Fortsetzung der Entwicklung von hochfesten Ti-Legierungen auch bei den Vanadinlegierungen wegen ihrer relativ niedrigen

^{*)} im Rahmen der Assoziation Euratom-Gesellschaft für Kernforschung mbH. auf dem Gebiet der Schnellen Brutreaktoren

Dichte an Luft- und Raumfahrtanwendungen gedacht war⁷⁾, wurde 1958 die Eignung dieser Werkstoffe als Hüllmaterial in schnellen Reaktoren erkannt^{8),10)}.

Diese Entwicklung führte vorwiegend unter dem Gesichtspunkt guter Verarbeitbarkeit zunächst zu den Legierungen V10Ti und V20Ti^{9),10)*)}. Daran anschließende Untersuchungen hatten die Verbesserung des Zeitstandverhaltens zum Ziel, wobei vor allem ternäre Zusätze von Niob, Molybdän, Tantal und Wolfram in Mengen bis 20 % neben Titan erprobt wurden^{7), 11)}. Einen vollständigen Überblick über die bei Beginn unserer Untersuchungen in der Literatur vorliegenden Erkenntnisse geben die beiden zusammenfassenden Darstellungen von W. Rostoker¹²⁾ sowie von R. Kieffer und H. Braun¹³⁾.

In der Zwischenzeit sind neue Ergebnisse aus Entwicklungsarbeiten anderer Schnell-Brüter-Gruppen bekannt geworden, auf die bereits hier kurz eingegangen werden soll.

Am Argonne National Laboratory wurde die Technologie der Legierung V20Ti und insbesondere die Hüllrohrherstellung bis zur Produktionsreife entwickelt¹⁴⁾. Auch aus der Legierung V15Ti7,5Cr mit einem gegenüber der Legierung V20Ti deutlich verbesserten Zeitstandverhalten¹⁵⁾ und etwas erhöhter Korrosionsbeständigkeit¹⁶⁾ konnten Hüllrohre mit betrieblichen Fertigungsverfahren hergestellt werden¹⁴⁾. Neuerdings wird die Suche nach geeigneten Legierungen wieder auf breiterer Basis betrieben, wobei Chromzusätze bis zu 12 % zur Mischkristallverfestigung und Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit und daneben ternäre und quarternäre Zusätze von Nb, Ta, W, Ti, Mo und Fe erprobt werden. Darüber hinaus dienen geringe Zirkonium- und Kohlenstoffgehalte vermutlich zur Dispersionshärtung¹⁷⁾. Einige dieser Legierungen kommen in der Zusammensetzung den von uns gleichzeitig und unabhängig hiervon als aussichtsreich ermittelten sehr nahe.

*) Schreibweise der Legierungsbezeichnungen: vor dem chemischen Symbol steht der Gehalt des betreffenden Elements in Gew.-%. Vanadin Rest.

Französische Arbeiten am Centre d'Etudes Nucléaires befassen sich vor allem mit dem Korrosionsverhalten binärer Legierungen¹⁸⁾. Als besonders korrosionsbeständig werden Legierungen mit 0 bis 3 % Si, 0 bis 20 % Cr oder 0 bis 20 % Mo genannt¹⁹⁾, wobei wahrscheinlich im Hinblick auf die Verformbarkeit der Sauerstoffgehalt auf max. 500 ppm und der Kohlenstoffgehalt auf max. 300 ppm begrenzt wird.

Versuche und Ergebnisse

1. Neutronenökonomie

Ein wichtiger Gesichtspunkt bei der Wahl von Vanadin als Basis-Metall war sein geringer Absorptionsquerschnitt (s. Tabelle I) für schnelle Neutronen vor allem im Energiebereich zwischen 100 keV und 1 MeV. In diesem Bereich liegt das Maximum des Energiespektrums im natriumgekühlten schnellen Brüter²⁰⁾. Durch die Legierungsbildung soll der günstige Wert des Absorptionsquerschnittes nach Möglichkeit nicht oder nur wenig verschlechtert werden. Deshalb dürfen die Elemente W, Ta, Hf nur in geringen Mengen legiert werden^{21), 22)}. Die Gehalte an Niob sind aus demselben Grund auf maximal ca. 20 %, die von Molybdän auf max. ca. 25 % begrenzt^{21), 22)}.

2. Verarbeitbarkeit

Die Hüllrohre für die schnellen Brutreaktoren haben eine Länge von 3 m und bei einem Außendurchmesser von 6 - 7 mm eine Wandstärke von 0,4 mm. Die zu ihrer Herstellung verwendete Legierung muß deshalb trotz hoher Festigkeit noch ein so gutes Formänderungsvermögen besitzen, daß sie mit den üblichen Rohrfertigungsverfahren verarbeitet werden kann. Die Verarbeitbarkeit war deshalb ein wesentliches Kriterium für die Auswahl geeigneter Legierungselemente.

Eine besondere Bedeutung kommt dabei solchen Legierungspartnern zu, die aufgrund einer inneren Getterung ("Scavenger-Effekt") gegenüber den interstitiellen Begleitelementen des Vanadins die Verarbeitbarkeit z. T. erheblich verbessern. Aufgrund freier Bildungsenthalpien entsprechender Verbindungen und unter Berücksichtigung der legierungstechnischen Möglichkeiten kommen Zusätze von Be, Al, Sc, Y, La, Ce, Ti, Zr, Hf und Th in Frage. Auf der anderen Seite waren für die mischkristallverfestigenden Elemente (Al, Ti, Zr, Nb, Cr, Mo, Fe) die Grenzen der Konzentrationsbereiche festzulegen, bis zu denen die Verarbeitbarkeit noch möglich war.

Als Maßstab für die Verarbeitbarkeit diente die Warm- und Kaltwalzbarkeit von Schmelzköpfen und das Ergebnis von Rundhämmerversuchen. Da die Verarbeitbarkeit stark von den gewählten Bedingungen abhängt und sich einer quantitativen Beschreibung weitgehend entzieht, schien es trotz des Vorliegens einiger Literaturangaben notwendig, diese Ergebnisse im Rahmen der eigenen Entwicklungsarbeiten abzusichern und zu ergänzen.

Verarbeitungsversuche, Messung der Gußhärte
Versuchsdurchführung.

Die Legierungen wurden im Lichtbogen als ca. 100 g schwere Knöpfe oder Stäbe sowie als 3 - 10 kg schwere Rundbolzen unter Reinstargon oder im Vakuum erschmolzen. Form und Reinheit der verwendeten Metalle sind aus Tabelle II zu entnehmen.

Die Verarbeitung erfolgte durch Walzen bzw. Rundhämmern, die Bolzen wurden stranggepreßt. Zur Zerstörung des Gußgefüges erfolgte die erste Verformung meistens bei 1200-1300°C in einem Oxydationsschutzmantel aus Cronifer. Die Weiterverformung konnte bis zu 600°C an Luft durchgeführt werden. Zwischengeglüht wurde bei 980°C und 10^{-5} Torr.

Die Gußhärte verschiedener Legierungen und Reinvanadinsorten in Abhängigkeit vom Titan- bzw. Zirkoniumgehalt geht aus Abb. 1 hervor. Man erkennt die härtesenkende Wirkung kleiner Titan- bzw. Zirkoniumzusätze auf handelsübliches Vanadin und daraus hergestellte Legierungen ("Scavenger-Effekt"^{12),13}). Parallel dazu geht eine Verbesserung der Verformbarkeit. Deshalb wurde in der Folge meist Titan oder Zirkonium zugesetzt. Der Scavenger-Effekt tritt nicht auf bei sehr reinem Vanadin und nur schwach bei bestimmten Vanadinlegierungen, z. B. solchen mit Aluminiumzusätzen. Die unterschiedliche Verarbeitbarkeit von verschiedenen Legierungen ist an Beispielen aus Knöpfen warm- und kaltgewalzter Proben in der Abb. 2 veranschaulicht.

In Abb. 3 ist der Einfluß der chemischen Zusammensetzung und der Umformbedingungen auf die Verarbeitbarkeit von Vanadinlegierungen dargestellt. In der Waagerechten sind mischkristallverfestigende Elemente (Ti, Zr, Nb, Mo, Cr, Al, Fe) und fallweise ternäre duktilitätsverbessernde Zusätze (Ti, Zr, Al, Y) eingetragen. Für jeden Legierungstyp sind in Abhängigkeit von der Konzentration durch unterschiedliche Schraffur der Säulen 3 Stufen der Verarbeitbarkeit (verarbeitbar, mäßig verarbeitbar, nicht verarbeitbar) abgegrenzt. Außerdem ist noch nach den Umformungsbedingungen bei der Zerstörung des Gußgefüges differenziert und deren Einfluß auf die Weiterverarbeitung dargestellt.

Ein genereller Vergleich der Wirkung der verschiedenen Legierungselemente ist durch den sehr starken Einfluß der Umformbedingungen auf die Verarbeitbarkeit erheblich erschwert. Betrachtet man die Verarbeitbarkeit nur für den Fall des Walzens von Gußknöpfen, so erkennt man, daß die Legierungen ohne duktilitätsverbessernde Zusätze nicht verarbeitbar sind. Dagegen wird durch Zusätze von Titan und Zirkonium in vielen Fällen eine erhebliche Ausdehnung des Konzentrationsbereiches verarbeitbarer Legierungen erzielt. Diese Befunde decken sich qualitativ mit den Beobachtungen anderer Untersuchungen.^{12),13}.

Neben der Bindung der versprödenden Elemente C, N, O spielt hier sicher die kornfeinende Wirkung der entstehenden Hartstoffphasen eine Rolle. Das feinere Gußkorn konnte anhand von Bruchgefügen nachgewiesen werden. Versuche, durch Zusätze von Zirkonium und Kohlenstoff eine weitere Kornfeinung herbeizuführen, bewirkten eher eine Kornvergrößerung. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß nicht Zirkoniumkarbid, sondern eher das Oxid oder Nitrid die kornfeinende Hartstoffphase ist.

Aufgrund des günstigeren Spannungszustandes lassen sich viele Legierungen noch strangpressen, die in Knopfform nicht verarbeitbar sind. Auch die Kaltverformbarkeit ist nach dem Strangpressen meist stark verbessert, was vor allem auf das wesentlich feinere Korn gegenüber den nur gewalzten Gußknöpfen zurückzuführen ist. Auch die kornverfeinernde Wirkung des Strangpressens ist an Bruchproben zu erkennen.

Überraschenderweise ließen sich titanhaltige Legierungen meist besser bei 600°C rundhämmern als bei 1300°C walzen. Wahrscheinlich ist die oft stark ausgeprägte Gußtextur hierfür verantwortlich.

Ausgehend von diesen Versuchsergebnissen wurden im Betrieb durch Strangpressen, Kaltpilgern und Ziehen dimensionsgerechte Hüllrohre aus titan- und titan-niob-haltigen Legierungen mit einem Gesamtlegierungsgehalt bis zu 20 % hergestellt. Hierzu waren noch eine Reihe von technologischen Problemen zu lösen, wie die Optimierung der Strangpreßbedingungen, das Entfernen des Oxydationsschutzmantels von den Preßrohren, Ermittlung geeigneter Kaltverformungs- und Weichglühparameter usw. Einen Eindruck vom Rekristallisationsverhalten der Legierung V3Ti15Nb vermittelt Abbildung 8.

Parallel zu den Verarbeitungsversuchen wurden die erschmolzenen Legierungen auch metallographisch untersucht.

Bild 4 a zeigt das Gefüge von 99,7%igem Reinvanadin nach Ofenabkühlung mit sehr zahlreichen feinen Ausscheidungen. Wie die folgenden Bilder zeigen, führen Titanzusätze von 3 % zu einer starken Verringerung der Ausscheidungs menge, während weitere Titanzusätze wieder eine Zunahme der Anzahl der Ausscheidungen und eine Vergrößerung derselben bewirken. Der Gefügecharakter wird nicht wesentlich verändert durch Zusätze von Chrom, Niob, Molybdän, Aluminium.

Die Ausscheidungen gehen bei Glüh temperaturen oberhalb von 1100°C in zunehmendem Maße in Lösung. Oberhalb von 1300°C sind die Legierungen wahrscheinlich einphasig. Die Ausscheidungen lassen sich allerdings selbst dann nicht in Lösung halten, wenn die Legierungen in Form dünner Bleche in Wasser abgeschreckt werden.

Etwas anders ist das Gefüge zirkoniumhaltiger Legierungen. Während die Matrix einphasig ist, findet sich entlang der Korngrenzen ein Eutektikum. Aufgrund des Vergleiches mit kohlenstoffhaltigen Legierungen (Abb. 5) kann man annehmen, daß es sich um ein ZrC-V-Eutektikum handelt.

Elektronenmikroskopische Befunde³³⁾.

Im rekristallisierten Zustand (Ofenabkühlung) zeigt Reinvanadin sehr feine und gröbere Ausscheidungen in unregelmäßiger Verteilung, wobei auch die gröberen Ausscheidungen häufig hauchdünne Platten sind (Abb. 6).

Einen wesentlich anderen Ausscheidungstyp zeigte die Legierung V3Ti; hier waren neben Ausscheidungspartikeln von einigen 100 Å mittleren Durchmessers sehr viele kompakte Teilchen von einigen 1000 Å Größe vorhanden. Das Gefüge der Legierung V10Ti ist dem der Legierung V3Ti sehr ähnlich, die Ausscheidungspartikel sind im Mittel etwas gröber und weniger zahlreich (Abb. 6).

Diese Befunde stehen möglicherweise in Zusammenhang mit russischen Ergebnissen am ternären System V-Ti-C. Es wurde nämlich gefunden, daß bei geringen Titangehalten der vanadinreiche Mischkristall mit den Karbiden V_2C bzw. VC im Gleichgewicht steht, während ab einem Titangehalt von etwa 3 % nur noch das Karbid TiC nachgewiesen wurde. Hier liegt vielleicht ein weiterer Ansatzpunkt zur Klärung des "Scavenger-Effekts".

3. Festigkeitseigenschaften von Vanadin-Titan-Niob-Legierungen

Eine der Forderungen, die an die zu entwickelnden V-Legierungen gestellt werden, ist die nach hoher Zeitstandfestigkeit bei 650 bis 800°C. Das Schwergewicht wurde dabei ausgehend von binären V-Ti-Legierungen zunächst auf die ternären V-Ti-Nb-Legierungen gelegt, über die einige Ergebnisse vorlagen^{6,7,9)}, systematische Untersuchungen bisher jedoch fehlten. Im Kurzzeit-Zugversuch unter Argonatmosphäre wurde vorab die in großen Zügen bekannte Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften dieser Legierungen ergänzt bzw. bestätigt. Bild 7 zeigt als Beispiel hierfür die an der Legierung V10Ti20Nb gemessenen Werte.

Bereits bei den Warmzugversuchen stellte sich der deutliche Einfluß des Titans auf die mechanischen Eigenschaften, insbesondere auch am Auftreten einer ausgeprägten Streckgrenze, heraus³⁴⁾. Bild 11 zeigt den mit zunehmenden Titangehalten verbundenen Festigkeitsanstieg binärer VTi-Legierungen, der in den ternären Legierungen durch einen Niobgehalt von 20 % weitgehend überdeckt wird.

Die Zeitstandversuche wurden an Vanadinlegierungen mit Titangehalten zwischen 1 und 20 % und Nb-Gehalten zwischen 0 und 20 % in Vakuum-Zeitstandanlagen bei einem Druck von 10^{-5} Torr durchgeführt, wobei die Versuche auf Standzeiten >10.000 h ausgedehnt wurden.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen^{23),24)} zeigen den überraschenden Einfluß des Titans auf das Zeitstand- und Kriechverhalten der Legierungen. Wie Bild 9 für V-15Nb-Ti-Legierungen zeigt, fällt die Zeitstandfestigkeit bei Ti-Gehalten oberhalb 1 % mit steigender Ti-Konzentration ab. Dies gilt unabhängig vom Nb-Gehalt der Legierungen. Mit zunehmender Konzentration an Niob wird die Standzeit der Legierungen erhöht, doch wird der Einfluß des Niobs mit zunehmender Standzeit geringer, so daß beispielsweise die $\sigma_{B/10\ 000}$ -Werte nur noch schwach vom Nb-Gehalt abhängig sind. Einen Überblick über das Zeitstandverhalten vermittelt Bild 10, in dem die 1000 h-Zeitstandfestigkeit der Vanadin-Titan-Niob-Legierungen bei 650°C in einem Raumdiagramm dargestellt ist. Die Langzeitwerte der besten Vanadin-Titan-Legierungen liegen im Bereich der ausscheidungsgehärteten hochwarmfesten Nickel-Legierungen. Durch Zusätze geringer Mengen Silizium ist es möglich, die $\sigma_{B/1000}$ -Werte auf etwa 70 kp/mm² für 650°C zu steigern. Diese Legierungen weisen somit Festigkeiten auf, die kaum von anderen Werkstoffen in diesem Temperaturbereich erreicht werden.

Neben den hohen erreichbaren Zeitstandfestigkeiten ist als Ergebnis dieser Untersuchungen der starke Einfluß des Titan-gehaltes bemerkenswert. Während die Kurzzeitfestigkeit bei 650°C mit steigendem Titangehalt der Legierungen zunimmt, fällt die Langzeitfestigkeit, wie gezeigt wurde, stark ab. Bild 11, in dem die σ_B - und $\sigma_{B/1000}$ -Werte binärer V-Ti- und ternärer V20Nb-Ti-Legierungen für 650°C eingezeichnet sind, zeigt dieses Verhalten sehr deutlich. Eine bemerkenswert große Abhängigkeit vom Titangehalt weist auch die Aktivierungsenergie des Kriechens im Temperaturbereich um 650°C auf, während der Niobgehalt ohne Einfluß auf diese Größe ist^{23),24)}. Wenn man auch den sehr überraschenden Einfluß des Titangehaltes auf das Langzeitverhalten zur Zeit noch keineswegs vollständig erklären kann, so gibt es doch genügend Hinweise, daß das Kriech- und Zeitstandverhalten der Legierungen auch bei hohen Titan-Konzentrationen zu einem wesentlichen Teil durch die Wechselwirkungen zwischen Titan und den interstitiellen Verunreinigungen bestimmt wird²⁴⁾.

Neben den bisher genannten Größen spielt das Bruchverhalten der Legierungen für eine Verwendung als Hüllmaterial eine wichtige Rolle, da die Hochtemperaturstrahlungsversprödung mit zunehmender Neigung der Legierungen zum interkristallinen Bruch ansteigt. Eingehende metallographische Untersuchungen zeigen^{23),24)}, daß alle Legierungen, selbst bei Temperaturen von 800°C, einen transkristallinen Bruch aufweisen. In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen konnte an einigen V-Legierungen festgestellt werden²⁵⁾, daß sie keine Hochtemperaturstrahlungsversprödung im Bereich von 600 bis 750°C zeigen.

4. Korrosionsverhalten der untersuchten Legierungen

Unter Reaktorbedingungen werden die Hüllrohre des Schnellen Brütters von Natrium mit einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 10 m/sec und einer Temperatur von 600-700°C umspült.

Der Korrosionsabtrag muß dabei so gering sein, daß die Hüllrohre mindestens zwei Jahre ihren Dienst erfüllen können. Ferner darf keine starke Versprödung - z. B. durch eindiffundierende Verunreinigungen - auftreten, damit bei wachsendem Spaltgasinnendruck das Rohr sich noch plastisch verformen kann. Die Legierungsentwicklung mußte deshalb mit eingehenden Korrosionsuntersuchungen einhergehen.

Statische Korrosionsversuche.

Einfach ausführbare statische Vorversuche in Natrium von 600 bis 700°C in kleinen Kapseln führten bei allen Legierungen nur zu geringen Gewichtsänderungen, die unterhalb der von den Reaktorbauern als zulässig angesehenen Grenze lagen. Versprödungserscheinungen traten nur vereinzelt auf.

Derartige Versuche sind aber nur von geringem Aussagewert, da der im Natrium vorhandene Sauerstoff schnell verbraucht wird. Dann wird nur noch die Reaktion mit sehr reinem Natrium beobachtet, wie es im Reaktor nicht verwirklicht werden kann.

Dynamische Korrosionsversuche.

Die ersten Literaturwerte über Natriumkorrosion von Vanadin²⁶⁾ ließen jedoch strengere Prüfungen in strömendem Natrium mit realistischen Sauerstoffgehalten notwendig erscheinen. Schon die ersten Versuche an den Legierungen der Systeme V-Ti und V-Ti-Nb zeigten, daß diese keine ausreichende Beständigkeit in strömendem Natrium besitzen.

Je nach Reinheit und Oxidgehalt des Natriums tritt eine innere Oxydation der V-Ti-Legierung²⁷⁾ oder rasche, zeitlich linear anlaufende Korrosion unter Ausbildung äußerer Oxidschichten und innerer Versprödungszonen^{28),30)} ein. An ähnlichen Legierungen wurden in Frankreich³¹⁾ und in den USA²⁹⁾ ähnliche Effekte gefunden.

In sehr reinem Natrium mit Na_2O -gehalten von 5-10 ppm wird das Korrosionsverhalten der Vanadinlegierungen durch Legierungszusätze stark differenziert. Die Substitution der Legierungselemente Titan und Molybdän durch Zirkonium und Chrom führt zu Legierungen erheblich verbesserter Korrosionsbeständigkeit. Die zirkoniumhaltigen Proben wurden nicht unter Ausbildung von Versprödungszonen angegriffen, Zusätze von 15-20 % Chrom vermindern die Korrosion über den Sauerstoffaustausch zwischen Metallschmelze und Vanadinlegierungen. Dabei bilden sich an der Metalloberfläche offenbar durch selektive Lösung von Vanadin und Zirkonium an Chrom angereicherte Schichten. Die Proben aus der Legierung V - 2 % Zr - 16 % Cr haben nach 1000 h in kaltfallengereinigtem Natrium von 500-600°C keine äußeren Korrosionserscheinungen und innere Versprödung erlitten. Legierungen des Systems V-Ti-Cr sind weniger empfindlich als V-Ti-Mo-Legierungen, werden aber entsprechend der Höhe des Titangehaltes nach den Gesetzen der inneren Oxydation versprödet³²⁾.

Die weitere Entwicklung führt zu Legierungen mit möglichst geringen Titan- oder Zirkoniumgehalten, wodurch die thermochemischen Bedingungen für eine Sauerstoffaufnahme ungünstiger

werden, und mit möglichst hohen Chromgehalten von 15-20 %, wodurch die Duktilität der Sauerstoff enthaltenden Phasen verbessert und der Sauerstoffaustausch mit dem Natrium gehemmt wird.

5. Die thermische und elektrische Leitfähigkeit von Vanadin-Titan-Legierungen

Für die Verwendung als Hüllrohr hat die Wärmeleitfähigkeit der Legierungen eine erhebliche Bedeutung. Deshalb wurde diese Eigenschaft bei den Vanadin-Titan-Legierungen mit bis zu 20 % der beiden Legierungselemente gemessen³³⁾, und zwar bei Raumtemperatur mit einer Absolutmethode, bei höheren Temperaturen mit Hilfe eines Relativverfahrens. Sie nimmt sowohl beim Rein-Vanadin als auch bei den Legierungen zwischen 20 und 650°C mit der Temperatur zu. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit wird mit zunehmendem Titangehalt geringer, der Einfluß des Niobs auf thermische und elektrische Leitfähigkeit ist bei 20°C verhältnismäßig klein und vermindert sich mit zunehmender Temperatur noch weiter. Für alle Legierungen konnte ein analytischer Ausdruck für die Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes von der Temperatur gefunden werden. Er lautet :

$$\zeta_T = 1,92 - (1,92 - \zeta_{293^{\circ}\text{K}}) \exp. (-4,06 \cdot 10^{-4} (T - 293)).$$

Die Gleichung zeigt bei Abweichungen von < 3 % eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den experimentell zwischen 20 und 800°C gefundenen ζ -T-Kurven. Nur die ζ -T-Kurven der Legierungen V3Ti und V3Ti15Nb liegen oberhalb von ca. 300°C mit steigender Temperatur zunehmend tiefer als nach dieser Gleichung berechnet, und zwar bei 800°C um 15 bzw. 6,5 % (siehe Bild 12).

Die Wärmeleitfähigkeit steigt - abgesehen von der Legierung V3Ti - bei allen untersuchten Werkstoffen mit dem Quotienten T/ρ linear an; sie läßt sich für die anderen Legierungen allein aus dem spezifischen elektrischen Widerstand bei Raumtemperatur über die Gleichung

$$\lambda \text{ [W/cm} \cdot \text{grad]} = 2,29 \cdot 10^{-8} T/\rho \text{ [\Omega cm]}$$

und die oben angegebene Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes im gesamten Bereich zwischen 20 und 650°C mit hinreichender Genauigkeit ermitteln. Bei 650°C wurde die Wärmeleitfähigkeit für die Legierung V3Ti15Nb zu 0,079, für die Legierung V7,5Ti15Nb zu 0,070 cal/cm sec °C ermittelt. Hinsichtlich der Wärmeleitfähigkeit sind diese Werkstoffe damit den warmfesten Stählen und Nickellegierungen überlegen oder zumindest gleichwertig.

6. Ausblick

Austenitische Stähle und Nickel-Superlegierungen weisen als Hüllrohrwerkstoffe für den Einsatz in Schnellen Brutreaktoren einige Nachteile auf (Hochtemperaturversprödung, Neutronenökonomie, Zeitstandverhalten, Korrosion der Stähle in Wasserdampf, Korrosion der Nickellegierungen in Natrium).

Eine entscheidende Verbesserungsmöglichkeit für diese Eigenschaften bietet sich zur Zeit nicht an. Andererseits bestehen auf dem Gebiet der Vanadinlegierungen noch offene Fragen bezüglich Korrosionsverhalten in flüssigem Natrium und Wirtschaftlichkeit. Außer den Stählen sowie den Nickel- und Vanadinlegierungen sind aber derzeit keine geeigneten Hüllrohrwerkstoffe bekannt. Es erscheint deshalb sinnvoll, weitere Überlegungen zur Lösung des Hüllrohrproblems in Schnellen Brutreaktoren anzustellen. Zwei Lösungsmöglichkeiten bieten sich an:

6.1 Chrom-Basis-Legierungen.

Für die Verwendung von Chrom als Basismetall für Hüllrohrwerkstoffe sprechen dessen relativ geringer Einfangquerschnitt für schnelle Neutronen (Tabelle I) und sein mäßiger Preis (ca. ein Zehntel des Vanadinpreises). Ferner kann von Chromlegierungen ein günstiges Korrosions- und Kompatibilitätsverhalten und in Anbetracht des hohen Schmelzpunktes von Chrom eine gute Warmfestigkeit erwartet werden. Die Tatsache, daß Chrom ein kubisch-raumzentriertes Kristallgitter besitzt, deutet nach derzeitigem Kenntnisstand darauf hin, daß es nicht hochtemperaturversprödungsanfällig ist.

In der Vergangenheit hat man mit erheblichem Aufwand an der Entwicklung von Chrom-Basis-Legierungen gearbeitet, in erster Linie mit dem Ziel, Turbinenschaufeln für Dampfturbinen herzustellen. Jedoch ist es bis jetzt nicht gelungen, Raumtemperatur-duktilen Legierungen zu entwickeln.

Eine neuere Arbeit³⁶⁾ führt diese Fehlschläge auf die Kristalleigenschaften des Chroms zurück und postuliert eine inhärente Sprödigkeit bei diesem Metall. Eine Veränderung der Kristalleigenschaften kann jedoch nur durch Zulegieren mischkristallbildender Elemente erwartet werden. Nach den bisherigen Untersuchungen sollen hierfür nur die Elemente Ruthenium und Rhenium in Mengen von mehr als 20 Gew.-% geeignet sein. Solche Legierungen dürften jedoch aus wirtschaftlichen Gründen kaum interessant sein und sind aus neutronenökonomischen Gründen für Reaktor Anwendungen nicht brauchbar.

Unter den geschilderten Umständen ist es fraglich, ob Chromlegierungen zu Hüllrohren verarbeitet werden können. Eine endgültige Entscheidung dieser Frage ist allerdings erst nach weiterer Überprüfung der inhärenten Sprödigkeit möglich.

6.2 Molybdän

Sollte sich herausstellen, daß sowohl mit austenitischen Stählen als auch mit Vanadinlegierungen das Hüllrohrproblem im Natriumbrüter nicht gelöst werden kann, so zieht man nach amerikanischen Quellen die Verwendung von Molybdän in Betracht. Molybdän hat allerdings einen wesentlich höheren Einfangsquerschnitt für schnelle Neutronen als Vanadin und Stähle (s. Tabelle I).

Es ist nahezu nichts bekannt über die Verträglichkeit mit Kernbrennstoffen und nur wenig über das Bestrahlungsverhalten, wogegen das Korrosionsverhalten von Molybdän in flüssigem Natrium sehr gut ist. Auch die hohe Zeitstandfestigkeit bestimmter Vanadinlegierungen über sehr lange Zeiten im Temperaturbereich von 600–800°C wird von den bisher bekannten Molybdänlegierungen nicht erreicht.

Nach dem Gesagten ist es fraglich, ob Molybdän das Hüllrohrproblem im Natriumbrüter lösen kann. Auf jeden Fall wäre mit einem erheblichen zeitlichen Rückstand gegenüber Vanadin und noch mehr gegenüber den austenitischen Stählen zu rechnen.

7. Zusammenfassung

Die Ergebnisse der hier mitgeteilten Untersuchungen können wie folgt zusammengefaßt werden:

Die Versuche bezogen sich auf durch die Elemente Titan, Chrom, Niob und Molybdän mischkristallverfestigte Vanadinlegierungen, wobei je nach der Art die Menge der Zusätze im Hinblick auf die Erhaltung der Neutronenökonomie zu begrenzen war. Die Duktilität der meisten mischkristallverfestigten Vanadinlegierungen wird durch Titan- und Zirkonium-Zusätze erheblich verbessert. Gegenüber dem Verformen von Gußstäben bzw. -knöpfen

erschließt das Strangpressen größere Konzentrationsbereiche an verarbeitbaren Legierungen. Aus Vanadin-Titan-Niob-Legierungen konnten Hüllrohre der Dimension 7 mm x 0,4 mm \varnothing hergestellt werden.

Die Warmfestigkeit binärer Vanadin-Titan-Legierungen steigt im Temperaturbereich von 600-800°C mit dem Titangehalt stark an. Ternäre Niobzusätze bringen eine weitere Festigkeitssteigerung und überdecken den Einfluß des Titans weitgehend. Im Gegensatz dazu werden die höchsten Zeitstandfestigkeiten bei Titangehalten $\leq 3\%$ erreicht. Mit zunehmendem Titangehalt fällt die Zeitstandfestigkeit ab. Der Einfluß des Niobgehaltes wird mit zunehmender Standzeit geringer. Neutronenbestrahlung bei 50 bis 100°C führt im Temperaturbereich von 600-750°C nicht zu einer Strahlenversprödung. Korrosionsversuche in ruhendem Natrium von 550-650°C erwiesen sich wegen der einsetzenden Verarmung an Sauerstoff als wenig aussagekräftig.

Versuche in strömendem Natrium zeigten, daß Legierungen der Systeme Vanadin-Titan und Vanadin-Titan-Niob keine ausreichende Beständigkeit besitzen.

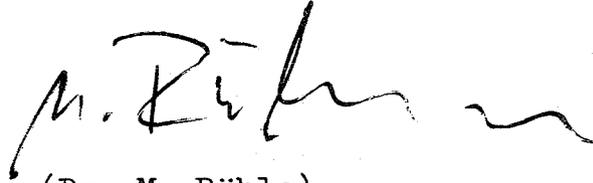
Weitere Versuche zeigten, daß das Korrosionsverhalten vor allem durch Zusätze von Chrom und/oder Molybdän verbessert werden kann.

Die Wärmeleitfähigkeit der Vanadin-Titan-Legierungen steigt mit der Temperatur an und ist mindestens gleich oder höher als die der hochwarmfesten Nickellegierungen und austenitischen Stähle. Sie läßt sich für jede Legierung aus dem spezifischen elektrischen Widerstand bei Raumtemperatur errechnen.

Die eingangs aufgestellten Forderungen an ein Hüll- und Konstruktionsmaterial für natriumgekühlte Schnelle Brüter werden von den Vanadin-Titan-Niob-Legierungen mit Ausnahme des Korrosionsverhaltens in strömendem Natrium erfüllt. An der

Lösung dieses wichtigen Problems wird zur Zeit gearbeitet.

Außer Vanadinlegierungen und austenitischen Stählen bieten sich zur Zeit keine anderen Werkstoffe für die Hüllrohre im Natriumbrüter an.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Rühle', with a stylized flourish at the end.

(Dr. M. Rühle)

Literaturverzeichnis

=====

- 1) A.S. Yamamoto, W. Rostoker, D.J. McPherson and M. Hansen,
Exploration of Vanadium-Base-Alloys, WADC Techn. Rept.
52 - 145, Parts 1 (July 1952), 2 (November 1954), and 3
(January 1955)
- 2) S.A. Komjathy, R.H. Read and W. Rostoker,
Phase Relationships in Selected Binary and Ternary Vanadium-Base
Alloy Systems. ARF Final Report to WADC under Contract No AF 33
(616)-5771, July 1959
- 3) S.A. Komjathy,
J. Less. Comm. Met. 3 (1961) 468 - 488

- 4) W. Rostoker, A.S. Yamamoto and R.E. Riley,
Trans. ASM 48 (1956), 560
- 5) R.J. van Thyne in
W.R. Clough "Reactive Metals";
Interscience Publ. New York/London 1959, S. 403
- 6) B.R. Rajala and R.J. van Thyne,
Armour Research Foundation,
Final Report 2191 - 6, Dez. 1960
- 7) B.R. Rajala, R.J. van Thyne,
J. Less Comm. Met. 3 (1961) 489 - 500

8) K.F. Smith

Development of Vanadium Alloys for Reactor Application
Part I in W.R. Clough: Reactive Metals
Interscience Publishers New York (1959) 403

9) R.J. van Thyne,

Development of Vanadium Alloys for Reactor Application,
Part II, Mechanical Properties, in Reactive Metals,
Metallurgical Society Conference, Vol. 2 Interscience
Publ., Inc., New York, 1959

10) ARF Project Nr. B 094

Final Report Febr. 19, 1958

11) ARF 2156-6

Summary Report 1959

12) W. Rostoker

The Metallurgy of Vanadium, S. 83 - 87
John Wiley and Sons Inc., 1957

13) R. Kieffer, H. Braun,

Vanadin, Niob, Tantal
Springer Verlag, 1963

14) ANL 7206

W.C. Kramer; W.R. Burt jr.; F.J. Karasek; J.E. Flinn
und R.M Mayfield
Vanadium Alloy Screening Studies and Fabrication of
V-15^W/O Ti 7,5^W/O Cr Tubing for Nuclear Fuel Cladding

- 15) ANL 7071
Progress Report for June 1965, p. 21
- 16) ANL 7045
Progress Report for April 1965, p. 20
- 17) W. Pollack, K.C. Thomas
WCAP 3487-15
- 18) CEA-R 3152
M. Conte
Preliminary Study of Vanadium Alloys Intended for Fast Reactor
Can Fabrication, März 1967
- 19) Französische Patente No. 1473176
No. 1473177
No. 1473178
-
- 20) P. Engelmann
Kerntechnik Heft 3/4 1967, S. 111-17
- 21) H.J. Laue
Kerntechnik Heft 3/4, 1964, S. 125-8
- 22) Reactor Handbook, 2nd Edition Vol. I Materials S. 1041
1960 Interscience Publishers New York
- 23) H. Böhm u. M. Schirra
J. Less Common Metals 12 (1967), 280
- 24) H. Böhm u. M. Schirra
Veröffentlichung demnächst

- 25) H. Böhm, W. Dienst, H. Hauck und H. J. Laue,
ASTM - Spec. Techn. Publ.
- 26) R. E. Macherey, W. R. Simmons, R. A. Noland,
"Materials for Argonne National Laboratory Sodium
Cooled Reactors", Nucl. Metall. AIME 9 (1963)
und
D. H. Gurinsky, J. R. Weeks, C. J. Klamut et al.,
Actes 3rd UN Int. Conf. PUAE, Vol. 9, Genf 1964, p. 550
- 27) H. U. Borgstedt, G. Frees, Werkstoffe und Korrosion
19 (1968)
- ~~28) H. U. Borgstedt, G. Frees,
Corrosion (NACE) 24 (1968) 209 - 213~~
- 29) S. Greenberg, W. E. Ruther und H. A. Levin,
ibid., p. 63
- 30) Helga Schneider, H. U. Borgstedt, G. Drechsler und
G. Frees,
J. Nucl. Mat., 25 (1968) 347 - 349
- 31) L. Champeix, R. Darras und J. Sannier,
"Alkali Metal Coolants", IAEA, Wien 1967, p. 45
- 32) H. Böhm, H. U. Borgstedt,
International Conference on Large Fast Reactor Design
and Sodium Technology
Argonne National Laboratory, 6. - 9. Nov. 1968.

- 33) U. Heubner,
Vortrag auf der Tagung der Deutschen Gesellschaft
für Metallkunde Hannover 1968
Veröffentlichung demnächst.

 - 34) H. Böhm und F. Mir,
J. Less. Common Metals 11 (1966) 408 - 16

 - 35) Markenname der Vereinigten Deutschen Metallwerke AG
Frankfurt (Main)

 - 36) Vortrag auf dem 6. Plansee-Seminar,
Juni 1968, Reutte/Tirol
-

Einfangquerschnitte hochschmelzender Metalle
für schnelle Neutronen

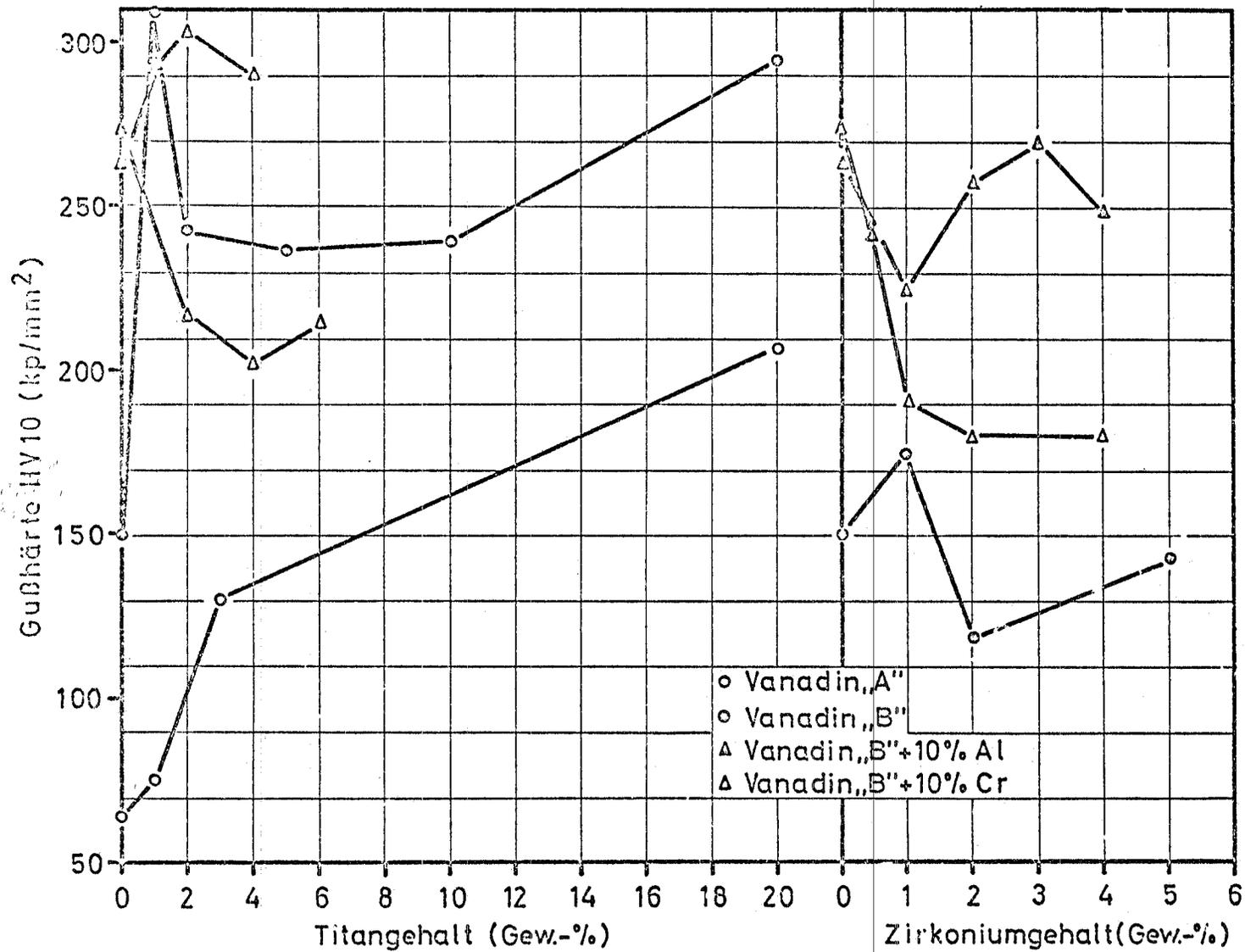
Element	Einfangquerschnitt (mbarn) für Neutronen mit einer Energie von	
	100 KeV ²¹⁾	1MeV ²²⁾
Ti	6,0	
Zr	15,1	
V	9,5	1,8 (51)
Nb	100,0	41 (93)
Ta		142 (181)
Cr	6,8	
Mo	71,0	10,4(98) / 12,3(100)
W	178,0	71(186)
Fe	6,1	
Co	11,5	11 (59)
Ni	12,6	5,1 (64)

Klammerwerte: Atomgewicht des Isotops, auf das sich die Messung bezieht

Tabelle II

Form und chemische Zusammensetzung der verwendeten Metalle

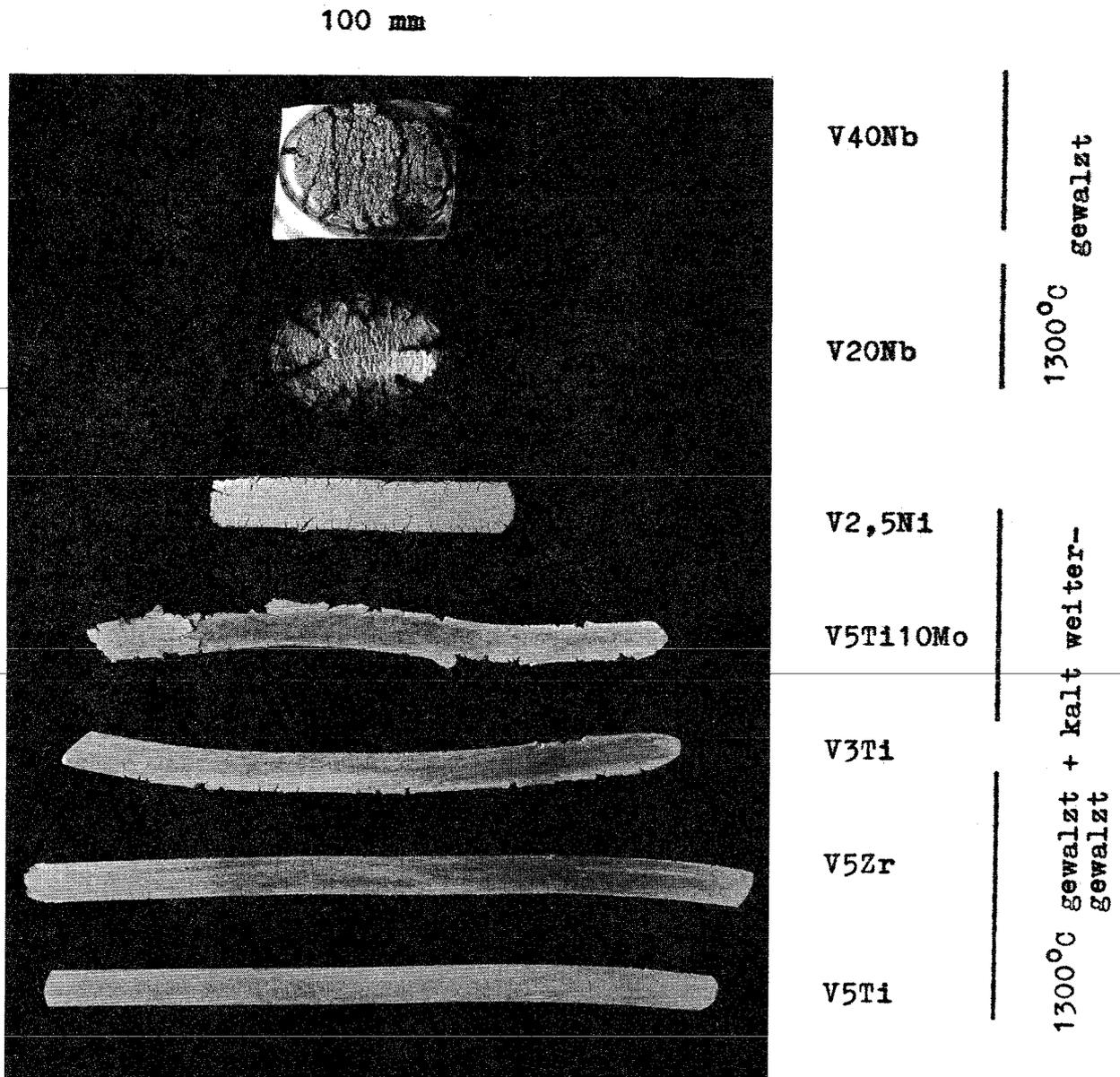
	C	Verunreinigungen (ppm)					Si	Reinheit (%)	Form
		H	O	N	Fe				
Ti	100		1000		380	80	99,5 reactor grade	Schwamm	
Zr			<700	50	150			Schwamm	
V	500-700	100	500-800	300-500	400	500	99,7	} Stäbe, elektronen- strahlgeschmolzen	
Nb	< 30								<60
Cr							99,5	Elektrolyt-Chrom Bleche	
Mo							99,5		
Ni								Carbonyl-Nickel	
Fe	150		1500			100		Armco-Eisen	
Al							99,99	Rafinal-Bleche	



Verunreinigungen (ppm)			
	O	C	N
Vanadin „A“	100	100	100
Vanadin „B“	800	500	300

390

Abb.:1 Gußhärte verschiedener Vanadinsorten und Vanadinlegierungen in Abhängigkeit vom Titan- bzw. Zirkoniumgehalt



Neg. 5080

Abb. 2 Verformungsversuche an Vanadinlegierungen
Walzversuche an verschiedenen Legierungen.

Einfluß der chemischen Zusammensetzung →

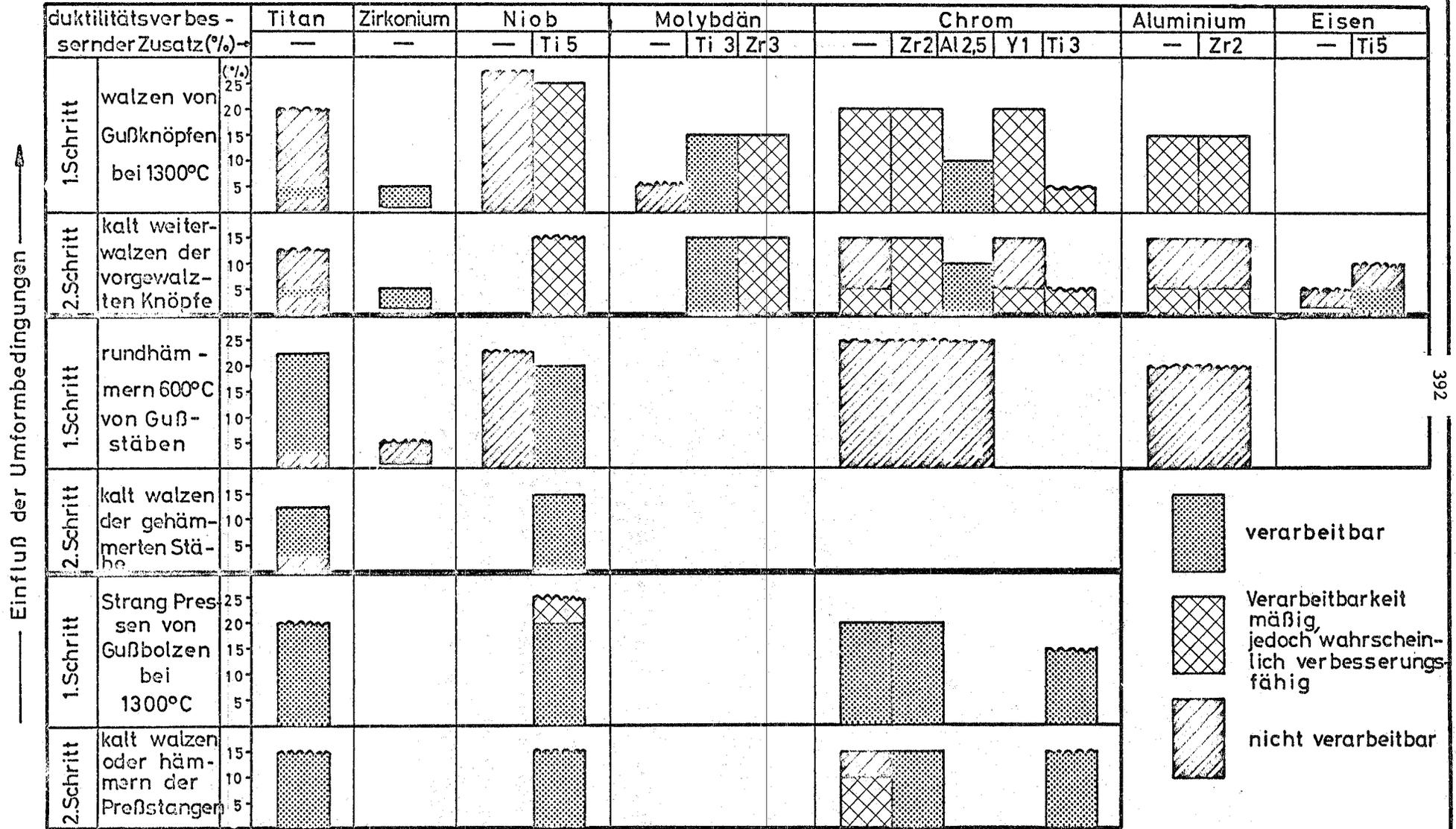


Abb.: 3 Einfluß der chemischen Zusammensetzung und der Umformbedingungen auf die Verarbeitbarkeit von Vanadinlegierungen

a) Rein-Vanadin
 ca. 800 ppm O
 ca. 500 ppm C
 ca. 500 ppm N

b) mit 3 % Titan

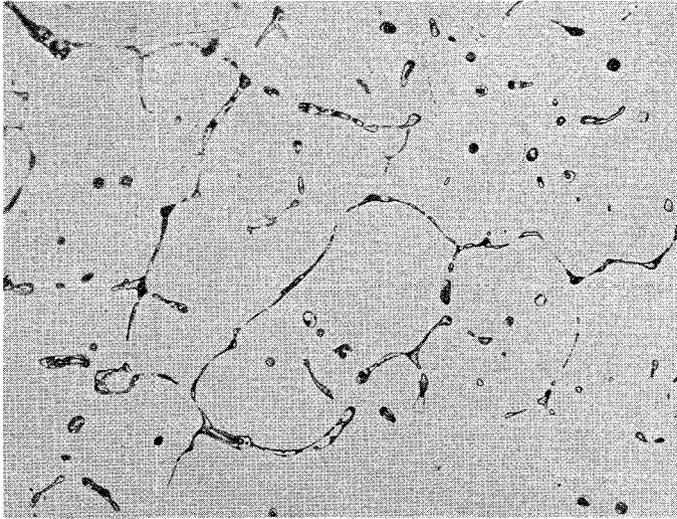
c) mit 5 % Titan

d) mit 10 % Titan

V = 200

V = 1000

Abb. 4 Gefüge von Rein-Vanadin und verschiedenen Vanadin-Titan-Legierungen. Verformt und von 1300°C im Ofen abgekühlt

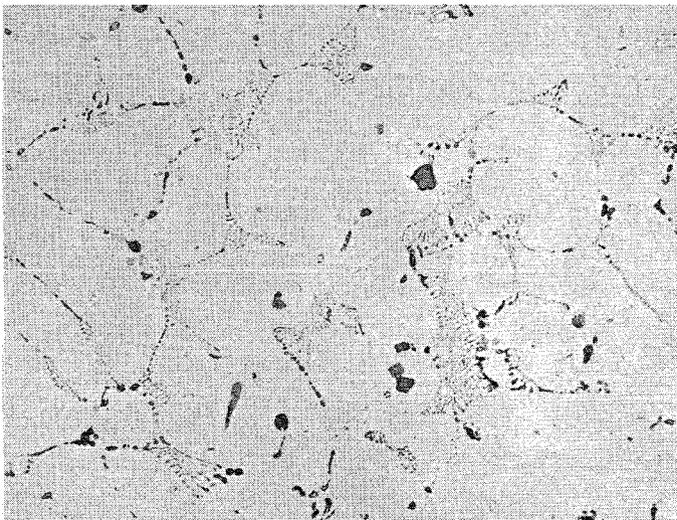


V = 500

ungeätzt

V10Cr4Zr

Neg. 3076



V = 500

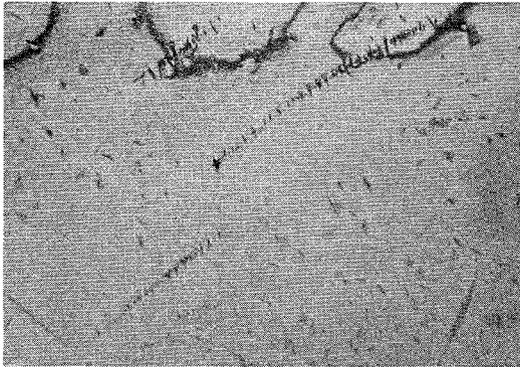
ungeätzt

V10Cr4Zr

+ 0,2 % Kohlenstoff

Neg. N₁. 3077

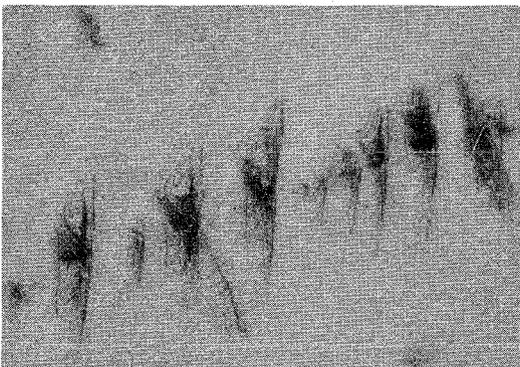
Abb. 5 Gußgefüge von Vanadin-Chrom-Zirkonium-Legierungen



V = 7150

Reinvanadin

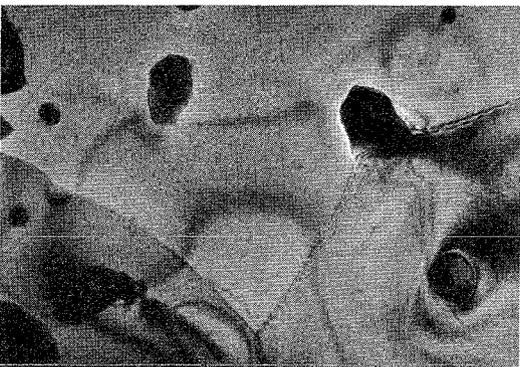
Neg. 5078



V = 75.500

Reinvanadin

Neg. 5040



V = 19.000

V10Ti

Neg. 5055

Abb. 6 Elektronenmikroskopische Durchstrahlung von Rein-Vanadin und binären Vanadin-Titan-Legierungen

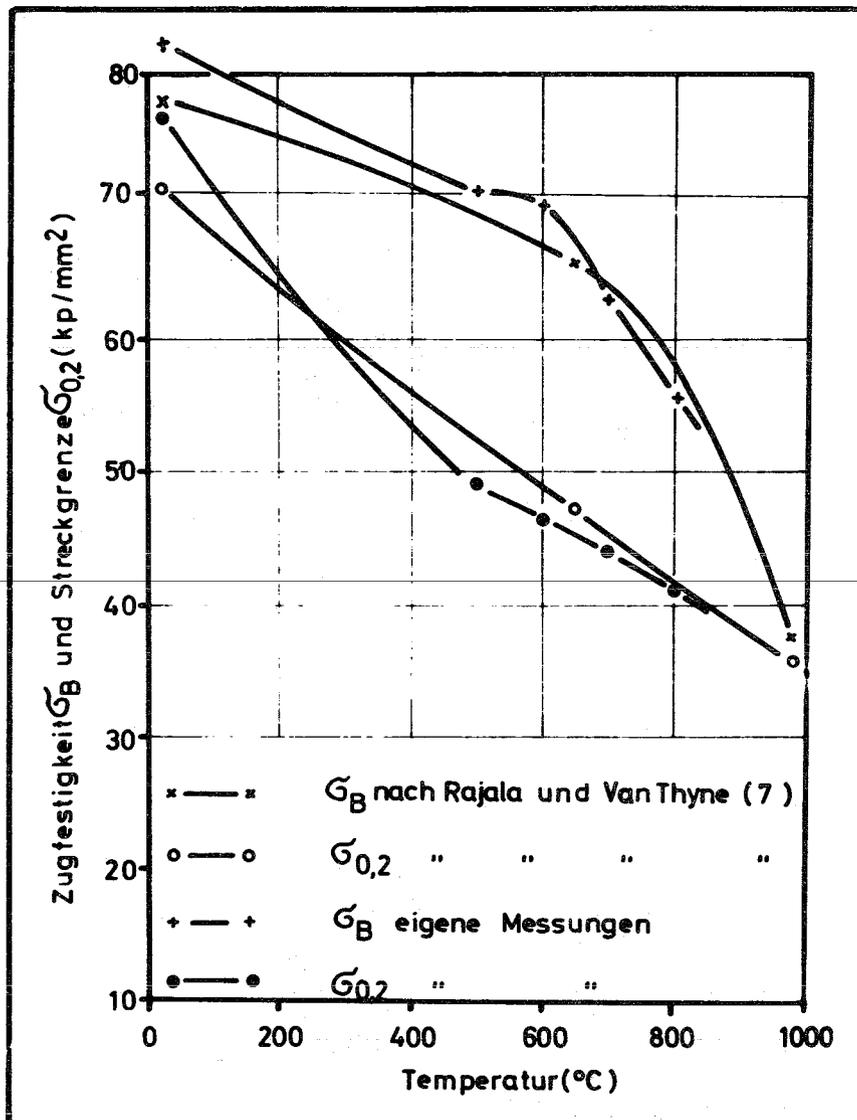
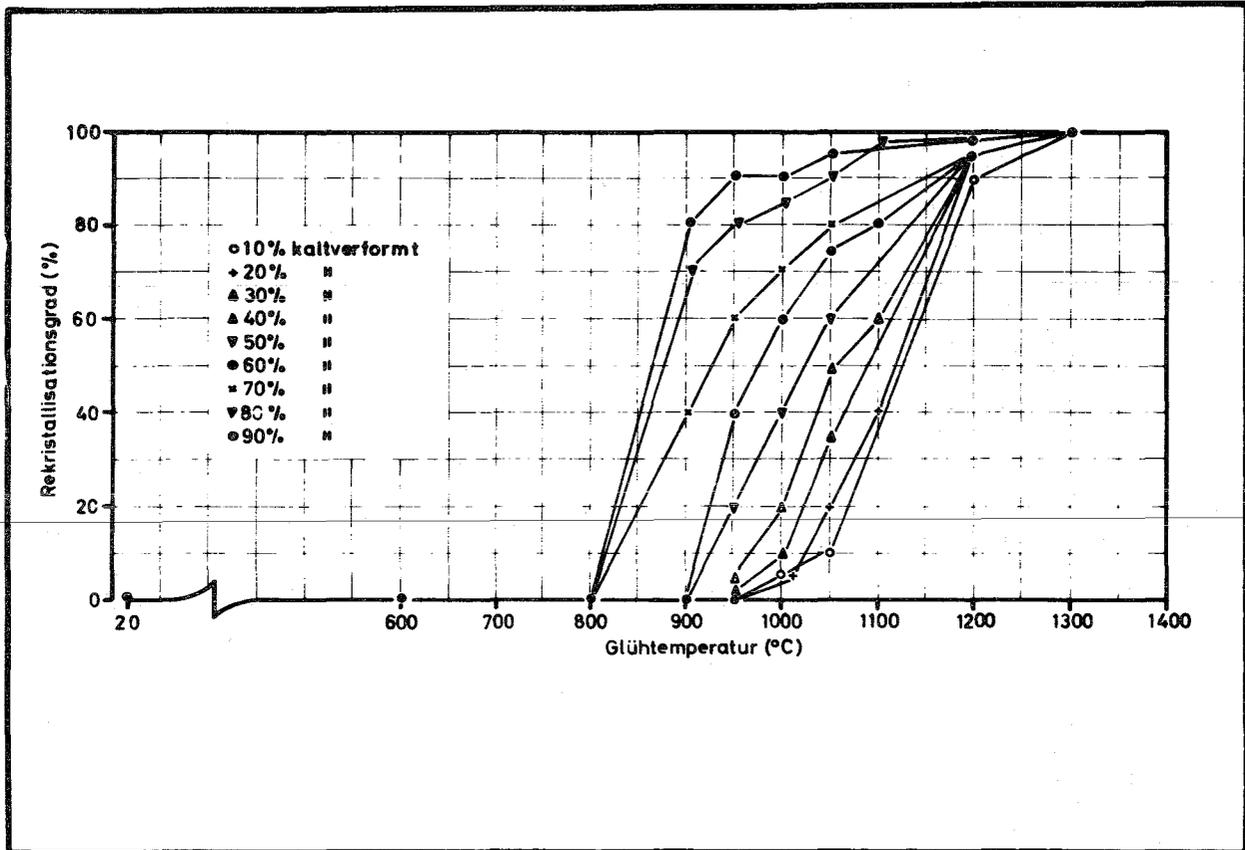


Abb. 7 Kurzzeitfestigkeit von V10Ti20Nb



V3Ti15Nb Glühzeit 1 h

Abb. 8 Metallographisch ermittelter Rekristallisationsgrad

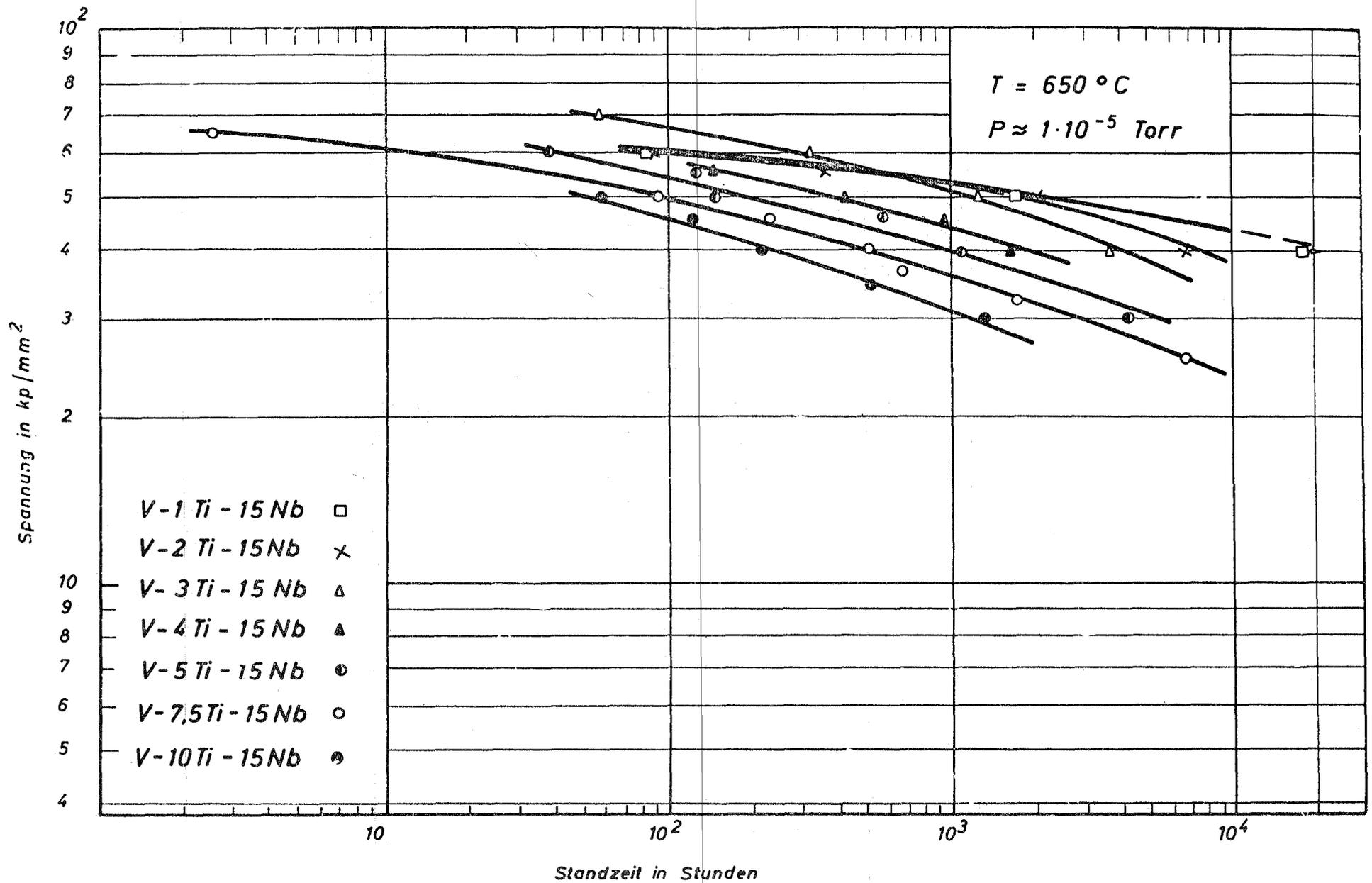


Bild 9 : Einfluß des Ti-Gehaltes auf die Zeitstandfestigkeit von V-15Nb - Legierungen

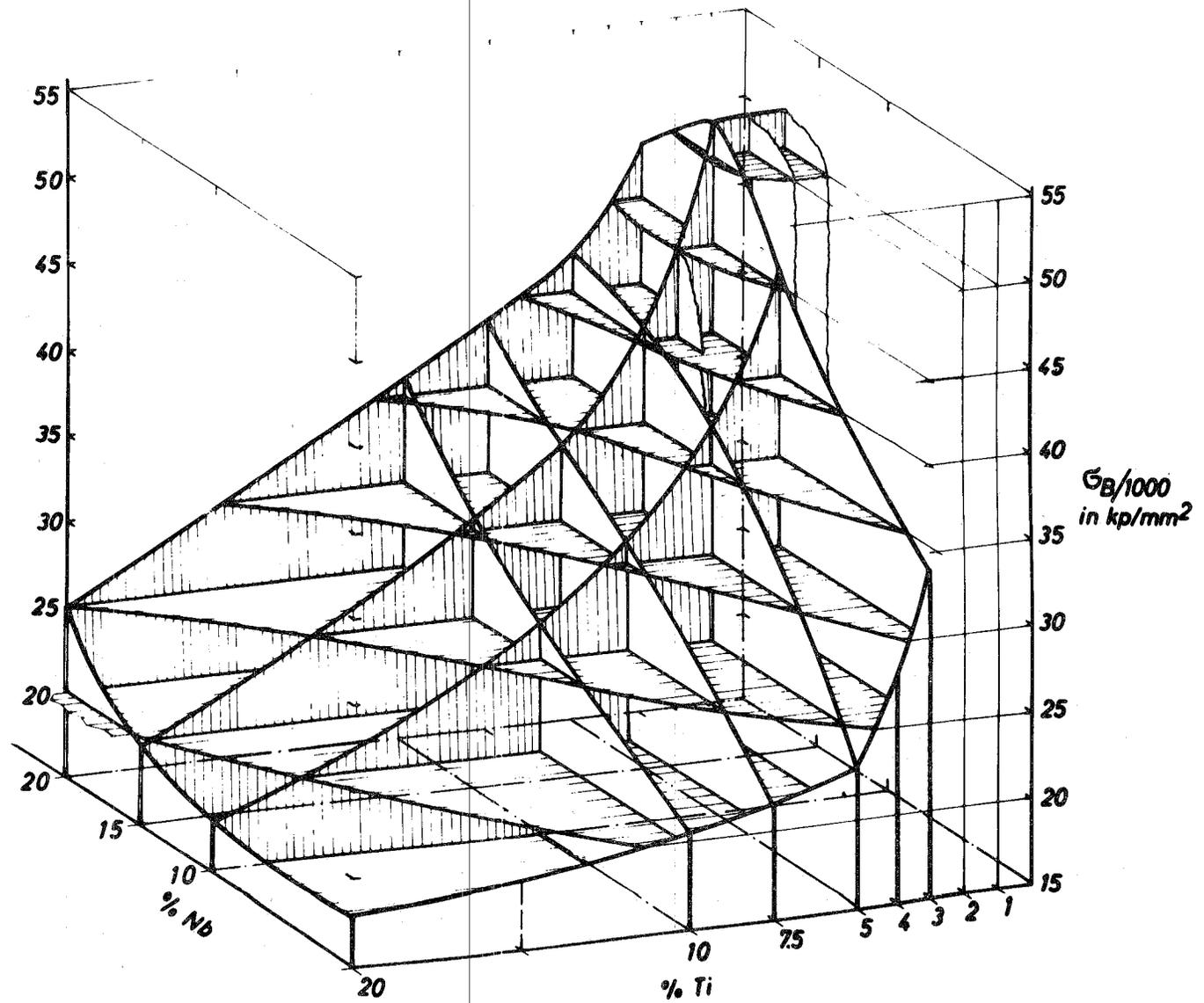


Abb.10 1000-Stunden-Zeitstandfestigkeit von Vanadin-Basis-Legierungen in Abhängigkeit vom Titan- und Niob-Gehalt $T = 650^\circ C$

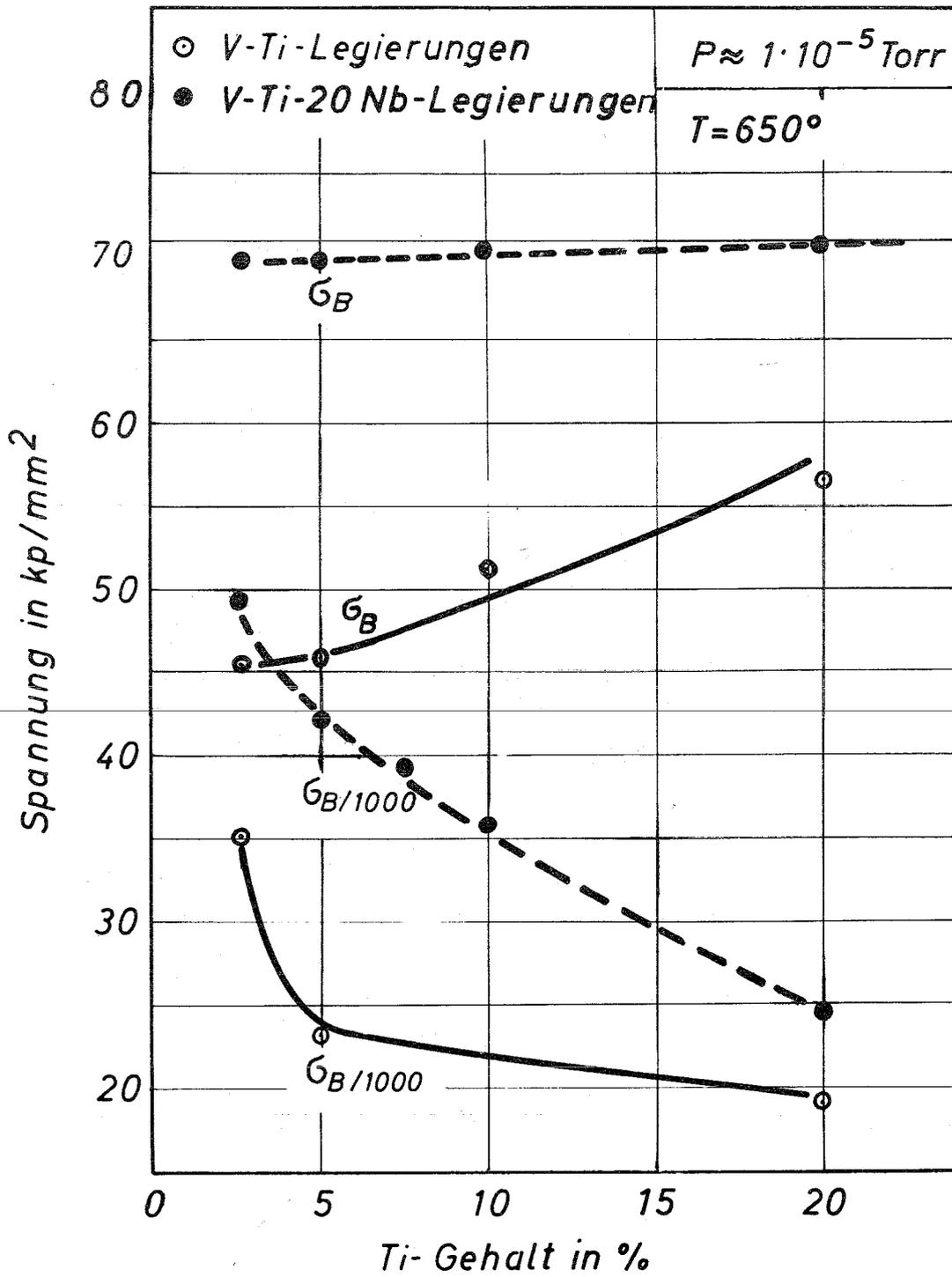
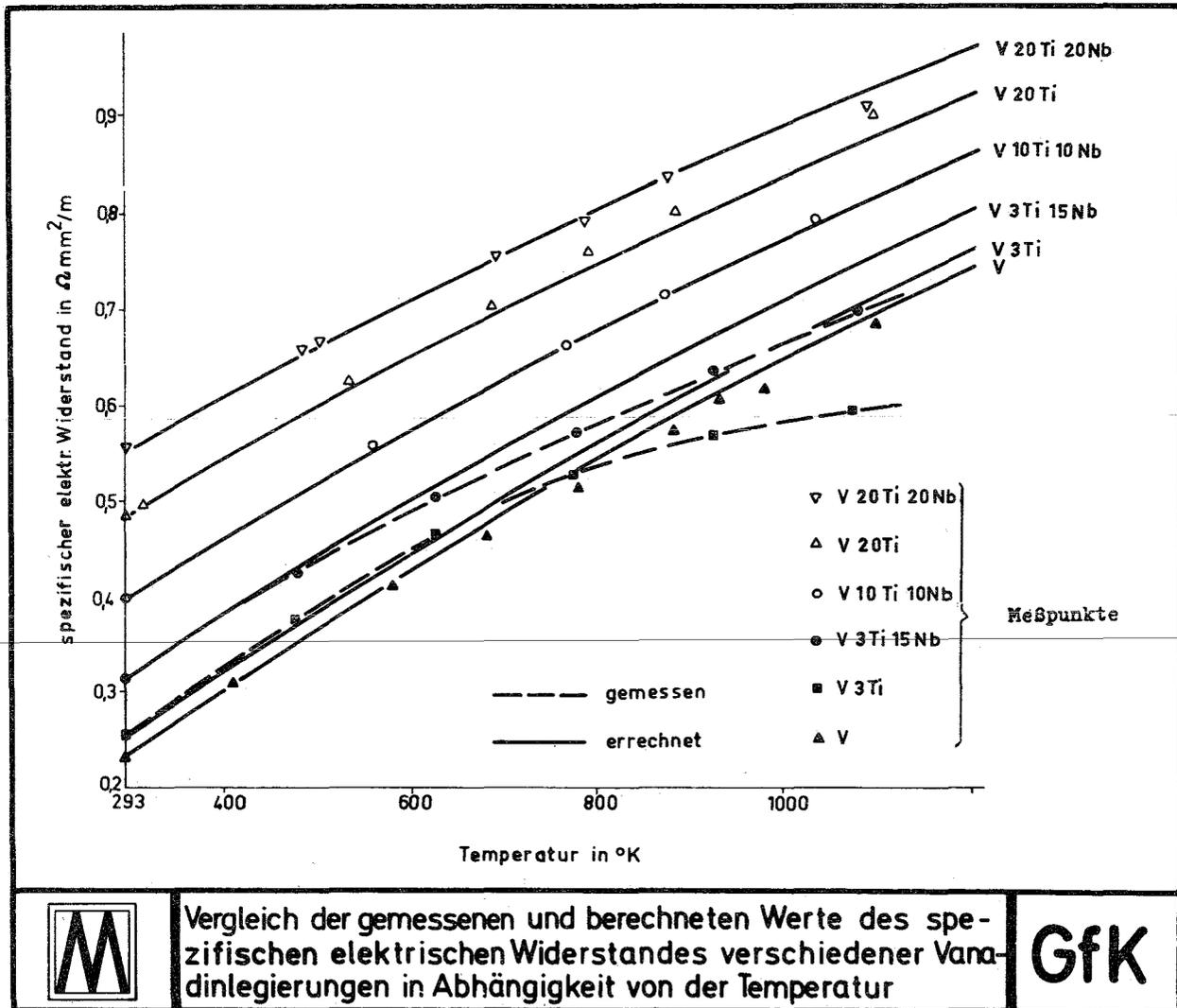


Abb.11 Einfluß des Ti - Gehaltes auf Zugfestigkeit und 1000-Std. - Zeitstandfestigkeit



Vergleich der gemessenen und berechneten Werte des spezifischen elektrischen Widerstandes verschiedener Vanadinlegierungen in Abhängigkeit von der Temperatur

GfK

Abb. 12

Die praktische Auslegung und die
Toleranzen einer Brennstabhülle

von
G. Schmidt

Institut für Reaktorentwicklung
Kernforschungszentrum Karlsruhe

1. Allgemeines

1.1 Aufgaben der Hülle

Die Auslegung der Brennstabhülle im Rahmen eines gegebenen Brennelement- bzw. Reaktorkonzeptes muß sich an den Anforderungen orientieren, die an dieses Bauteil gestellt werden. Es sind dies im wesentlichen zwei:

- a) Die Brennstabhülle muß im Betrieb die Aufrechterhaltung der geometrischen Form sowie der Abmessungen desselben gewährleisten, und zwar innerhalb recht enger Toleranzen, vor allem im Hinblick auf die Kühlkanalgeometrie,
- b) die Hülle muß nicht nur äußerlich unversehrt, sondern auch stets gasdicht bleiben, um ein Entweichen der sehr unangenehmen Spaltedelgas-Aktivitäten in das Primärsystem zu verhindern. Dies gilt ganz besonders bei Gas- bzw. Dampfkühlung.

Aus diesen beiden Punkten ergibt sich bereits, daß die richtige Auslegung der Brennstabhülle vor allem ein Festigkeitsproblem darstellt.

1.2 Randbedingungen

Die beiden Hauptanforderungen sind unter einer Reihe von Bedingungen zu erfüllen, die sich vor allem aus wirtschaftlichen Erfordernissen ergeben. Neben Grundforderungen wie hoher Stableistung und hohem Abbrand sind hier vor allem die Beschränkungen in den Abmessungen wichtig. Diese betreffen sowohl den Stabdurchmesser, der zur Erzielung einer optimalen Leistungsdichte recht klein gewählt werden muß (für Oxyd 5-7 mm, für Karbidbrennstoff ca. 7-9 mm), als auch die Wandstärke und die Länge der Hüllrohre. Die Wandstärke soll nicht nur wegen der Neutronenabsorption des Hüllmaterials möglichst gering sein, sondern auch wegen dessen Volumedarfs, der die Leckage erhöht. Außerdem sind die Wärmespannungen der Wandstärke proportional. Die Gesamtlänge der Brennstäbe schließlich darf ebenfalls nicht zu groß werden, und zwar hauptsächlich aus zwei Gründen: Zum einen vergrößern lange Stäbe die Bauhöhe des Reaktors und der Brennelementwechsellvorrichtungen, zum andern steigt insbesondere der Druckverlust des durch die Stabbündel strömenden Kühlmittels mit deren Länge an. Da die Länge (bzw. Höhe) der Spaltstoffzone und der axialen

Brutzzone im Brennstab aus reaktorphysikalischen Gründen nur wenig variiert werden kann, ergibt sich daraus die Forderung nach einem möglichst kurzen Spaltgasraum.

2. Auslegung der Brennstabhüllen für Na-Kühlung

2.1 Charakteristische Bedingungen

Die Hülle eines Na-gekühlten Brennstabes steht praktisch während ihrer gesamten Standzeit im Reaktor unter innerem Überdruck, der von den freigesetzten Spaltgasen und dem Schwellen des Brennstoffes herrührt und mit dem Abbrand zunimmt. Den dadurch erzeugten mechanischen Spannungen überlagern sich die schon erwähnten Wärmespannungen, die der Reaktorleistung proportional sind, also - vereinfacht ausgedrückt - jeweils beim Anfahren entstehen und beim Abschalten wieder verschwinden. Außerdem ist ihre Größe noch örtlich verschieden, und zwar entspricht sie dem axialen Flußverlauf.

Die genannten Beanspruchungen treten für einen großen Teilabschnitt des Hüllrohres in einem Temperaturbereich auf, wo das Festigkeitsverhalten des Wandmaterials im wesentlichen durch seine Kriech Eigenschaften bestimmt wird. Die Auslegung muß also das Kriechen der Hüllrohre unter örtlich und zeitlich wechselnden Spannungs- sowie Temperaturzuständen erfassen.

2.2 Versagensmöglichkeiten

Um ein gültiges Auslegungskriterium zu finden, müssen zuerst alle Möglichkeiten betrachtet werden, die zu einem Versagen der Brennstabhülle führen können. Es sind dies:

- a) Überschreiten der Streckgrenze des Materials, und zwar durch die mechanischen Spannungen allein, wodurch eine unzulässige Aufweitung des Rohres entsteht (üblicher Sicherheitsfaktor hiergegen $S = 1,5$).
- b) Materialermüdung durch alternierende Wärmedehnungen beim Anfahren und Abschalten bzw. bei starken Leistungsschwankungen des Reaktors, welche schließlich zum Bruch führen kann.

c) Unzulässige Aufweitung durch Kriechen in Umfangsrichtung, wobei die stationäre Kriechrate unter reinem Innendruck durch die überlagerten wechselnden Wärmespannungen erheblich beschleunigt werden kann, und zwar infolge eines Effekts, der dem sog. "thermal ratcheting" im elastisch-plastischen Fall entspricht. (Erläuterung siehe weiter unten.) Das Versagen selbst ist dabei nach bisherigen Ergebnissen von Rohrinndruck-Bestrahlungsversuchen nicht erst beim Auftreten nennenswerter Durchmesseränderungen (Kühlkanalverengung, Deformation der Abstandshalter) zu erwarten, sondern bereits bei wenigen Zehntel % Kriechdehnung. Zumindest bei den bisher untersuchten Hüllrohrstählen und den erforderlichen geringen Wandstärken von wenigen Zehntel mm können dann nämlich bereits durchgehende Mikrorisse auftreten, wodurch die Spaltgase entweichen.

2.3 Rechnerische Auslegung

Wie die nähere Untersuchung zeigt, stellt für praktisch alle vorkommenden Parameterkonstellationen - auch bei den mit Karbidbrennstoff möglichen hohen Stableistungen - die unter c) genannte Möglichkeit die stärkste Gefährdung des Hüllrohres dar. Dem muß die Auslegung entsprechend Rechnung tragen. Das kann in stark vereinfachter, aber konservativer Weise dadurch geschehen, daß man zunächst zu dem leicht bestimmbareren Kriechdehnungsbetrag, der unter kontinuierlich anwachsendem Innendruck allein entstehen würde, noch einen sinnvollen Zuschlag - z.B. 50 % - für zusätzliche Wärmespannungseffekte vorsieht. Mittels der in [1] dargelegten Betrachtungen über den Wärmespannungsabbau durch Kriechen ist es dann möglich, eine sog. "Grenzspannung" σ_G analog zur Fließ- bzw. Streckgrenze des Materials zu definieren derart, daß über diesem Wert liegende Spannungen voll plastisch abgebaut werden, darunter liegende dagegen voll erhalten bleiben sollen. Damit wird das von D.R. Miller stammende Kriterium für "thermal ratcheting" anwendbar, dessen einzelne Phasen in Abb. 1 graphisch dargestellt sind. Aufgetragen sind die 1-achsigen Vergleichsspannungen (nach Mohr) in Umfangsrichtung, wobei von einem vollelastischen Zustand infolge Innendruck (σ_{va}) und Wärmedurchgang (σ'_t) ausgegangen wird. (Der Innendruck entspricht dabei dem Maximalwert am Ende der Standzeit.)

Dieser Spannungszustand wird während der nun folgenden Betriebsphase des Reaktors (1.Phase) durch Kriechen verändert, und zwar angenähert so, als ob er in seinem oberhalb der Grenzspannung σ_{G1} liegenden Teil plastisch abgebaut und - aus Gleichgewichtsgründen - unterhalb derselben um $\Delta\sigma_2$ angehoben würde, so daß am Ende dieser Phase der neue Spannungszustand O_1ACDO_2 herrscht. (Die Grenzspannung σ_{G1} nimmt von außen nach innen ab, da sie in gleicher Weise von der Temperatur abhängt wie die Kriechfestigkeit des Werkstoffes. Der zugrunde gelegte Temperaturverlauf muß dabei sicherheitshalber die auftretenden Heißstellenfaktoren berücksichtigen.)

Beim darauffolgenden Abschalten des Reaktors (2.Phase) wird nun praktisch der inverse Wärmespannungszustand überlagert, und es entsteht der neue Spannungsverlauf O_1FIJO_2 , während gleichzeitig infolge der Temperaturabsenkung die Grenzspannung den höheren Wert σ_{G2} annimmt. Wird dieser von dem erhaltenen Spannungsverlauf überschritten, so findet ein Abbau um den Betrag $\Delta\sigma_3$ statt, der sich beim Wiederanfahren und in jeder weiteren Phase wiederholt, wobei jeweils ein über das erlaubte Maß hinausgehender Umfangsdehnungs-Zuwachs $\Delta\epsilon$ auftritt. Da dies nicht zugelassen werden darf, ergibt sich als Kriterium die Forderung $\Delta\sigma_3 \leq 0$, d.h. die Umfangsspannung darf nach Ende der 1. Phase nirgends mehr den Wert σ_{G2} überschreiten. Ist dies nach der Anfangsauslegung nicht erfüllt, dann muß der Innendruck entsprechend reduziert werden. Ist damit dessen zulässiger Größtwert für die meistgefährdete Stelle des Hüllrohres gefunden, so ergibt sich schließlich die Länge des erforderlichen Spaltgasraumes einfach über die Gasgleichung, wenn man noch einen entsprechenden Schätz- bzw. Erfahrungswert für den Schwelldruck des Brennstoffes berücksichtigt.

Das Ergebnis für einen typischen Auslegungsfall - den Brennstab der Na 2-Studie - mit Stahl als Hüllmaterial zeigt Abb. 2. Aufgetragen ist hier im oberen Diagramm der zulässige Innendruck über der dimensionslosen Wandstärke für verschiedene maximale Stableistungen, und zwar jeweils einmal mit und einmal ohne Berücksichtigung der Wärmespannungen. (Die dimensionslose Wandstärke ist oben als Verhältnis $\xi_0 = \text{Wandstärke}/\text{Außenradius}$ angegeben, unten als Verhältnis $x = \text{Hüllrohrquerschnitt}/\text{Brennstoffquerschnitt}$.) Das untere Diagramm zeigt die zugehörige Gasraumlänge. Man erkennt, daß bei Mit-

existiert, welches den höchsten Innendruck und damit den kürzesten Spaltgasraum zuläßt. Man sieht weiter, daß mit wachsender Stabileistung sich dieses Optimum zu immer kleineren Wandstärken hin verschiebt und gleichzeitig immer ausgeprägter wird.

Bei niedrigen Stabileistungen, wie etwa bei der eingezeichneten Referenzauslegung des Na 2-Entwurfes, kann allerdings das Optimum aus neutronenphysikalischen Gründen nicht ausgenutzt werden, und man liegt auf dem linken, ansteigenden Ast der Kurve. Sehr hohe Stabileistungen von 1000 W/cm und darüber, wie sie für Karbidbrennstoff angestrebt werden, zwingen dagegen zu besonders geringen Wandstärken. In beiden Fällen wird der zulässige Innendruck noch durch die mögliche 5-10%ige Minustoleranz in der Wandstärke und den in gleicher Größenordnung liegenden Korrosionsabtrag reduziert, wobei die Stärke der Reduktion vom Anstieg der Kurve abhängt.

Die gezeigten Kurven mit Berücksichtigung der Wärmespannungseinflüsse gelten jedoch nur für austenitischen Stahl oder ähnliche Hüllwerkstoffe.

Die gerade im Zusammenhang mit Karbid besonders interessanten Vanadin-Legierungen z.B. haben so günstige thermische und festigkeitsmäßige Eigenschaften [2][3], daß bei ihnen die Einflüsse von Wärmespannungen erst bei ganz extremen Wandstärken bzw. Stabileistungen wirksam werden. Man kann zudem hier wegen der hohen Festigkeit mit der Wandstärke relativ nahe an die aus Fertigungsgründen gegebene untere Grenze herangehen und dann die Auslegung einfach nach Streckgrenze bzw. Kriechen unter reinem Innendruck vornehmen.

Toleranz- und Korrosionszuschläge sind natürlich auch hier erforderlich.

2.4 Auswirkungen der Bündelung

Die Festigkeit der Brennstabhülle kann auch noch durch die Art und Weise beeinflußt werden, wie die Stäbe zum Bündel zusammengefaßt und gehalten sind. So können z.B. die Abstandshalter Kräfte auf die Hüllrohre ausüben, insbesondere wenn diese sich unter Bestrahlung aufweiten. Des weiteren sind Verbiegungen der Stäbe denkbar, die auf dem Wege über Kühlungsstörungen die Hüllrohrfestigkeit infolge

abnormal hoher Temperaturen beeinträchtigen. Schließlich werden die Stäbe durch das vorbeiströmende Kühlmittel noch zu Schwingungen angeregt, die das Material auf Wechselbiegung beanspruchen.

Alle diese Erscheinungen dürften jedoch nach dem gegenwärtigen Entwicklungsstand durch konstruktive Maßnahmen zu beherrschen sein. Die als Abstandshalter vorgesehenen Wabengitter können - im Gegensatz etwa zu Wendeldrähten - nur sehr geringe Kräfte auf die Stäbe ausüben. Es existiert sogar ein Konstruktionsvorschlag, welcher ein derart auf die Stabdurchmesser-Toleranz von insgesamt 75 μ abgestimmtes Spiel der Stäbe im Gitter vorsieht, daß solche Kräfte überhaupt vermieden werden. Man geht dabei von der Vorstellung aus, daß sich Hüllrohrschwellen und Korrosionsabtrag in erster Näherung ausgleichen. Weiterhin kann der Abstand der Gitterebenen so gewählt werden (ca. 15-20 cm), daß nach bisherigen (noch unveröffentlichten) Untersuchungen weder unzulässige Verbiegungen noch nennenswerte Schwingungsamplituden zu befürchten sind.

Die konstruktive Gestaltung eines Brennstabbündels nach derzeitigem Stand zeigen Abb. 3 und 4.

3. Hüllrohrbeanspruchung bei Gas- bzw. Dampfkühlung

3.1 Charakteristische Bedingungen

Die Hülle eines gas- oder dampfgekühlten Brennstabes unterscheidet sich von der eines Na-gekühlten in 2 Punkten: Erstens ist sie wegen des schlechteren Wärmeübergangs höheren Temperaturen ausgesetzt, und zweitens wirkt zumindest während eines Teils der Standzeit ein äußerer Überdruck auf sie ein, da der Kühlmitteldruck weit über 100 Atmosphären liegt.

3.2 Versagensmöglichkeiten und Rückwirkung auf die Auslegung

Entsprechend diesen anderen Belastungsverhältnissen besteht jetzt auch noch eine zusätzliche Möglichkeit des Versagens der Hülle, und zwar durch das bereits von K. Kummerer im Einleitungsreferat erwähnte Kriechbeulen, bei dem eine immer vorhandene Anfangsovalität der Rohre durch Kriechen stetig und progressiv vergrößert wird, was schließlich auch bei sehr kleinen äußeren Überdrücken nach einer

stets endlichen Zeit zum Zusammenquetschen des Rohrquerschnitts führt. Bereits eine Abflachung um ca. 1 mm stört aber die Kühlung so stark, daß als Folge mit der Zerstörung der Brennstabhülle gerechnet werden muß. (Hydrl. Durchmesser der Kühlkanäle um 3 mm, Mindestabstand der Stäbe voneinander wenig mehr als 1 mm.) Wie sich herausstellt, können die Hüllrohre bei den herrschenden Temperaturen dem vollen Kühlmitteldruck nur eine sehr kurze Zeit standhalten. Sie benötigen daher eine Unterstützung von innen her. Diese kann nur in sehr begrenztem Maße vom Brennstoff kommen, da dieser genügend porös sein muß, um das Schwellen infolge der festen Spaltprodukte ohne Aufweiten der Hülle ausgleichen zu können. Der hierbei entstehende Schwelldruck ist aber nach bisherigen Informationen [4] zu gering, um eine ausreichende Stützwirkung zu erzielen. Deshalb muß eine zusätzliche Gasfüllung - etwa mit Helium - vorgesehen werden, welche für den notwendigen Anfangsinnendruck von größenordnungsmäßig 100 Atmosphären sorgt. Der naheliegende Ausweg, diesen Anfangsinnendruck ganz oder nahezu gleich dem Außendruck zu machen, ist leider nicht gangbar. Dies liegt einmal daran, daß der innere Überdruck, der durch freigesetzte Spaltgase entsteht, hier aus Sicherheitsgründen stärker begrenzt ist als bei Na-Kühlung. Es muß nämlich gefordert werden, daß auch bei völligem Wegfall des äußeren Kühlmitteldrucks, z.B. als Folge eines Unfalls, die Hülle durch den jetzt sehr hohen inneren Überdruck nicht unzulässig aufgeweitet wird, d.h. die Beanspruchung muß in diesem Fall genügend weit unterhalb der Streckgrenze bleiben. Zumindest bei den für Dampfkühlung verwendbaren Hüllwerkstoffen liegt diese aber verhältnismäßig niedrig, so daß für vertretbare Wandstärken der maximale Innendruck nur relativ wenig über den Kühlmitteldruck ansteigen darf.

Erschwerend kommt hinzu, daß bei gasförmigen Kühlmitteln die tolerierbare Länge des Spaltgasraumes wesentlich geringer ist als im Falle der Na-Kühlung. Während dort 60 - 80 cm noch ohne weiteres zugelassen werden können, stellen hier ca. 30 - 40 cm aus Druckverlust- bzw. Pumpleistungsgründen bereits die obere Grenze dar. Aus diesem Grund muß der Anfangsinnendruck so niedrig wie möglich gewählt werden, d.h. so, daß die Gefahr des Kriechbeulens für die Zeit, während der noch kein ausreichender Spaltgasdruck herrscht, mit genügender Sicherheit gerade noch vermieden wird.

Die Hülle ist also im hier betrachteten Fall auf zwei Versagensmöglichkeiten hin auszulegen, nämlich auf Kriechbeulen zu Anfang und auf Aufblähen bzw. Platzen bei Wegfall des Kühlmitteldruckes am Ende der Standzeit.

Die Probleme des Kriechens unter Innendruck und der Wärmespannungen spielen dagegen hier nur eine untergeordnete Rolle, vor allem auch wegen der geringen Stabileistungen.

3.3 Rechnerische Auslegung

Zur rechnerischen Erfassung des Kriechbeulvorganges eignet sich - wie Versuche bestätigt haben - recht gut eine von Hoff und Mitarbeitern entwickelte Methode [57], obwohl sie nur sekundäres Kriechen nach der Norton'schen Beziehung erfaßt und eine Reihe von Vereinfachungen benutzt. Man erhält danach einen Zeitverlauf des Beulvorganges, wie ihn im Prinzip Abb. 5 darstellt.

Aufgetragen ist hier die Ovalität X des Rohres, gekennzeichnet im wesentlichen durch das Verhältnis von maximaler Radiusabweichung zu Wandstärke und bezogen auf ihren Anfangswert X_0 , über der mittels einer Zeitkonstante τ dimensionslos gemachten Zeit t . Der dargestellte Verlauf ist insofern typisch, als die Ovalität sich über 90 % oder noch mehr der kritischen Zeit t_K nur sehr wenig ändert, um danach äußerst schnell gegen ∞ zu gehen. Man kann demnach mit guter Näherung t_K gleich der erforderlichen Standzeit ansetzen. Für diese Zeit t_K erhält man nach Hoff die folgende Beziehung:

$$t_K = \tau \cdot f_n(X_0),$$

wobei $\tau = \frac{(4/3)^{\frac{n+1}{2}}}{n \cdot K} \left(\frac{S}{\Delta p \cdot R_m} \right)^n \left(\frac{S}{2R_m} \right)^2$

Dabei gibt $f_n(X_0)$ die noch vom Norton'schen Exponenten n beeinflusste Abhängigkeit von der Anfangsovalität X_0 wieder. Diese Abhängigkeit ist im wesentlichen logarithmisch, also relativ schwach, d.h. große Änderungen der Anfangsovalität ergeben nur geringe Änderungen der Zeitkonstante.

Da sich außerdem abschätzen läßt, daß mögliche Ungleichmäßigkeiten der Temperaturverteilung über den Umfang ähnlich große Ovalitäten bewirken können wie sie von der Herstellung herrühren, nämlich ca. 0,01 - 0,02 mm Radiusabweichung, besteht von dieser Seite her keine nennenswerte Möglichkeit zur Beeinflussung der Standzeit [6]. Die übrigen Einflußgrößen sind alle in der Größe τ zusammengefaßt. Man erkennt, daß die Standzeit umgekehrt proportional ist zum Kriechparameter K und zur n -ten Potenz der Umfangsspannung nach der Kessel-formel^{*)}. Besonders stark ist die Abhängigkeit von dem Verhältnis Wandstärke S zu mittlerem Rohrradius R_m ; für $n = 6$ z.B. als repräsentativen Wert geht dies mit der 8. Potenz in die Rechnung ein. Das bedeutet, daß die Wandstärke bzw. deren Toleranz in diesem Fall - im Gegensatz zur Na-Kühlung - eine ganz wesentliche Rolle spielt. Die Rechnung muß für den absoluten Minimalwert durchgeführt werden, der dann im Betrieb auf keinen Fall mehr unterschritten werden darf, auch nicht durch Korrosionseinflüsse.

~~Unter diesen Umständen liegt es nahe, die Wandstärke der Hüllrohre so hoch wie möglich zu wählen. Dem steht jedoch zumindest bei Dampfkühlung die hier besonders kritische Neutronenökonomie entgegen, die nach möglichst wenig absorbierendem Strukturmaterial verlangt. Ungünstigerweise sind gerade die Werkstoffe, die bei ausreichender Beständigkeit gegen Hochtemperaturversprödung besonders gute Warmfestigkeiten aufweisen, wie z.B. Inconel 625, wegen höherer Absorptionsquerschnitte in der Wandstärke besonders eng begrenzt. Trotzdem liegt bei diesem Material das Verhältnis Warmstreckgrenze bzw. Kriechfestigkeit zu Neutronenabsorption immer noch mit am günstigsten, ohne daß allerdings bei den aus den erwähnten Festigkeitsgründen erforderlichen Wandstärken noch attraktive Brutraten erreichbar scheinen. Dies dürfte nach dem derzeitigen Stand bei Dampfkühlung nur durch Absenken des Druck- oder Temperaturniveaus möglich sein, worunter dann allerdings der Gesamtwirkungsgrad leidet. Dieses Dilemma ist kennzeichnend für die gegenwärtigen Schwierigkeiten der Dampfbrüterentwicklung. Für Gas- (z.B. He-)Kühlung scheinen dagegen die Aussichten wegen der möglichen Verwendung von Karbidbrennstoff und hochwarmfesten neutronenökonomisch günstigen Vanadin-Legierungen in diesem Punkte besser zu sein.~~

*) (Δp = äußerer Überdruck)

3.4 Assémblierungsfragen

Die Art der Assemblierung wirkt bei Dampfkühlung direkt auf die Hüllrohrauslegung zurück, weil hier die Abstandshalterung aus kühlungstechnischen Gründen durch integrale Wendelrippen an den Hüllrohren erfolgt. (Bei Gaskühlung dagegen werden die Abstände größer, so daß hier wieder eher Wabengitter in Frage kommen.) Diese Rippen verursachen eine Änderung des Festigkeitsverhaltens gegenüber glatten Rohren.

Überschlagsrechnungen ergaben allerdings, daß der Einfluß nicht so groß ist, wie man zunächst erwarten sollte. Vor allem wird danach die Kriechbeulfestigkeit auch bei 6 Rippen am Umfang nur vergleichsweise geringfügig erhöht. (Versuche zu diesem Punkt sind noch im Gange.) Schwierigkeiten bestehen dagegen hinsichtlich der Fertigung solcher Rippenrohre, insbesondere im Hinblick auf die geforderten Toleranzen. Das gilt hauptsächlich für das aus Kühlungsgründen bevorzugte Konzept der Abstützung Rippe gegen Rippe, wodurch "hot spots" vermieden werden sollen. Hierzu ist nämlich die Einhaltung einer sehr engen Steigungstoleranz der Wendelrippen erforderlich, und zwar ± 1 mm über die ganze Rohrlänge, um deren stirnseitige Berührung sicherzustellen. Desgleichen stellt die Toleranz über die Rippenkopfhöhe hier ein besonderes Problem dar, da hiervon die Fixierung bzw. das mögliche Spiel der Einzelstäbe im Bündel ebenso abhängt wie der Sitz des gesamten Bündels im umgebenden Mantelrohr.

Nach derzeit im Institut für Reaktorbauelemente des Kernforschungszentrums Karlsruhe noch laufenden Untersuchungen besteht die Aussicht, mit einer durch Aussortieren der Rohre (ca. 4 % Ausschuß) erreichbar scheinenden Toleranz von ± 15 μ diese Schwierigkeit zu überwinden.

Literatur:

- [1] G.Schmidt:
Ein Rechenverfahren zur festigkeitsmäßigen Auslegung der
Brennstabhüllrohre bei flüssigmetallgekühlten schnellen
Reaktoren.
KFK 808, Juli 1968
- [2] H.Böhm, M.Schirra:
Zeitstand- und Kriechverhalten von Vanadin-Titan- und
Vanadin-Titan-Niob-Legierungen.
Z. f. Metallk., Bd. 59 (1968), Heft 9, S. 715-723
- [3] M.Rühle:
Entwicklung hochwarmfester und korrosionsbeständiger
Vanadinlegierungen,
Teil des vorliegenden Berichtes.
- [4] D.Brucklacher, W.Dienst, F.Thümmel:
Überlegungen zum Kriechen von UO_2 unter Neutronenbestrahlung.
KFK 817, Juli 1968
- [5] N.J.Hoff, W.E.Jahsman, W.Nachbar:
A Study of Creep Collapse of a Long Circular Cylindrical
Shell Under Uniform External Pressure.
J. of the Aero-Space Scs., Oct.1959
- [6] G.Schmidt:
Hüllrohr-Festigkeitsprobleme beim Dampfgekühlten Schnellen
Brüter.
Kernforschungszentrum Karlsruhe, Externer Bericht Nr.8/66-7,
Oktober 1966

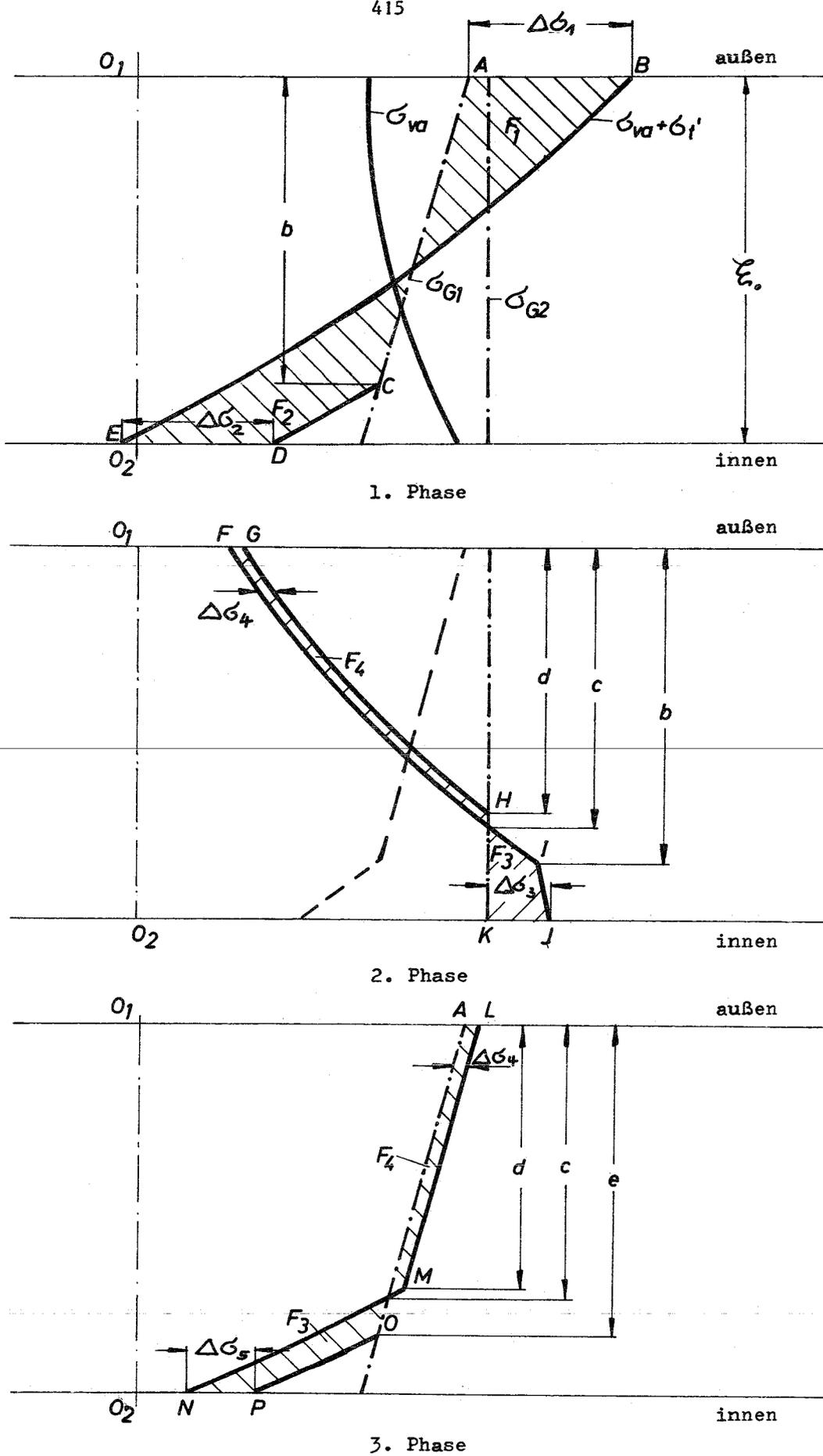
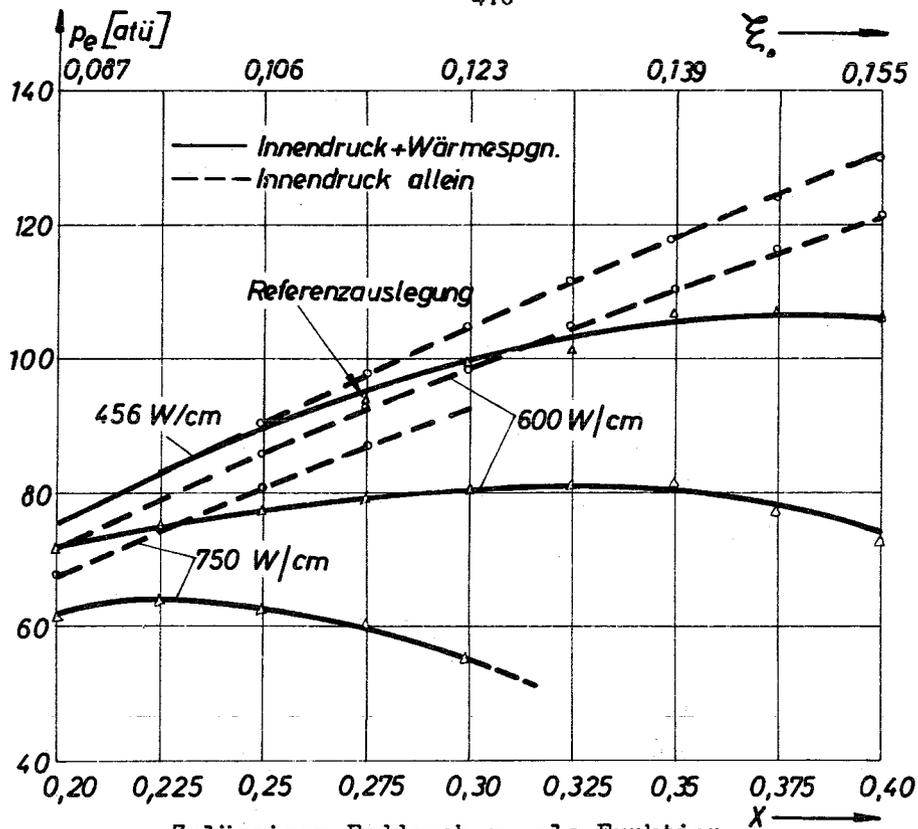
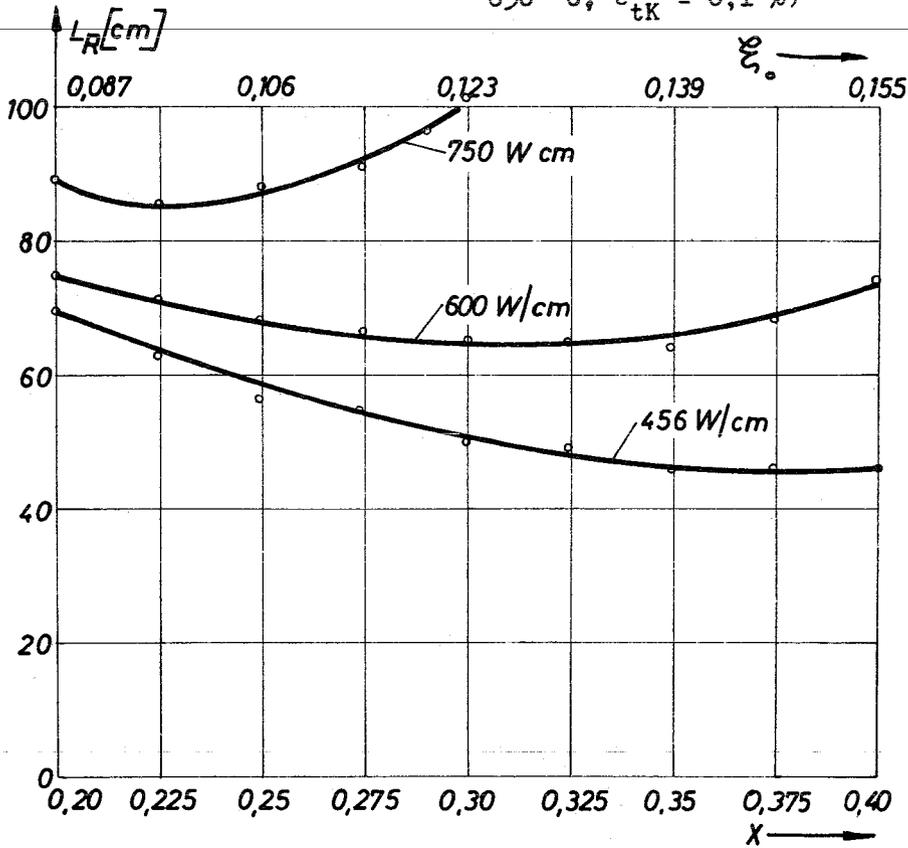


Abb. 1 Ablauf der einzelnen Phasen beim "thermal ratcheting"



Zulässiger Enddruck p_e als Funktion der relativen Wandstärke für verschiedene Stableistungen χ_{max} ($K = 10^{-12}$, $n = 6$ bei 650°C ; $\epsilon_{tK} = 0,1\%$)



Zugehörige Mindestlänge L_R des erforderlichen Spaltgasraumes

Abb. 2 Einfluß der wichtigsten Parameter auf die Hüllrohrsauslegung

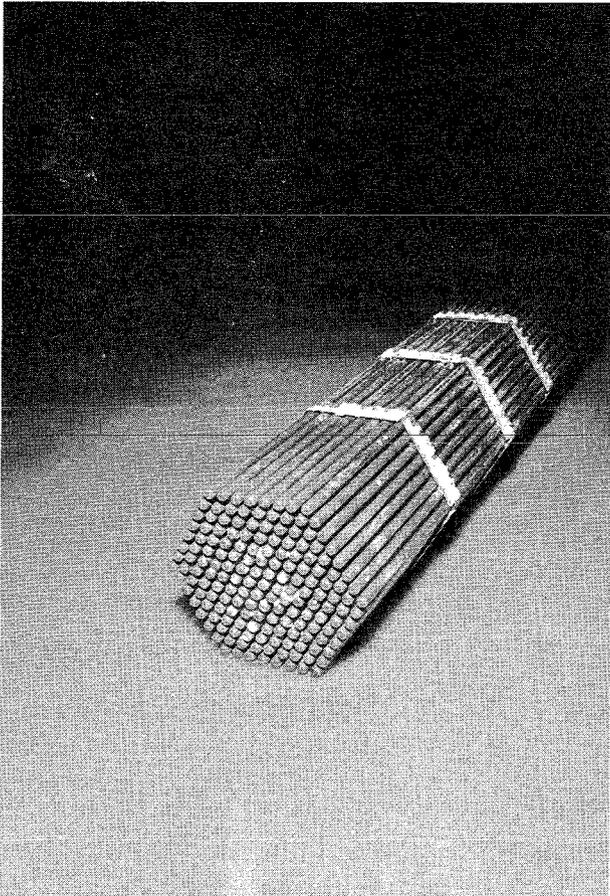


Abb. 3

Modell eines Brennstab**ü**ndels
mit Abstandshaltern

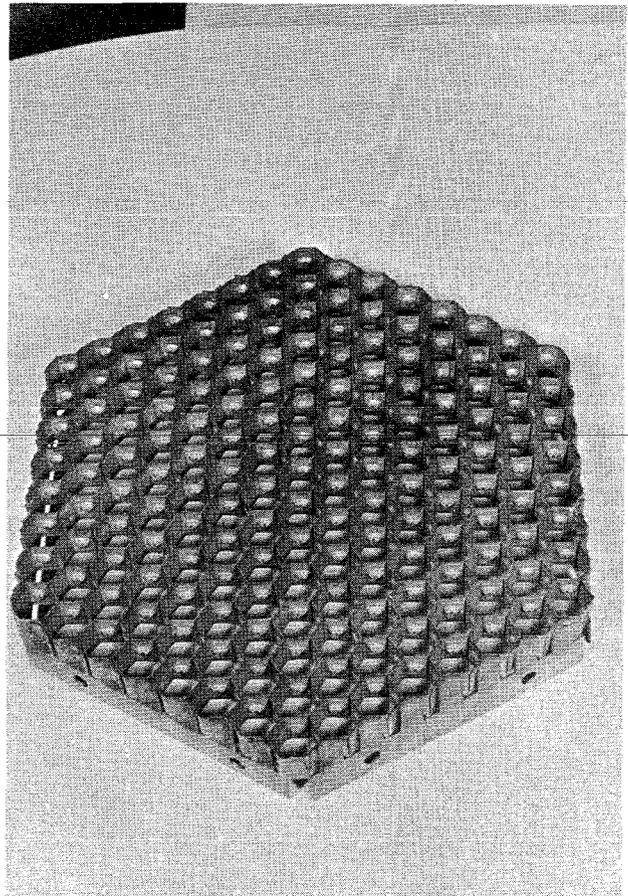


Abb. 4

Ausföhrungsbeispiel eines
Wabengitter-Abstandshalters

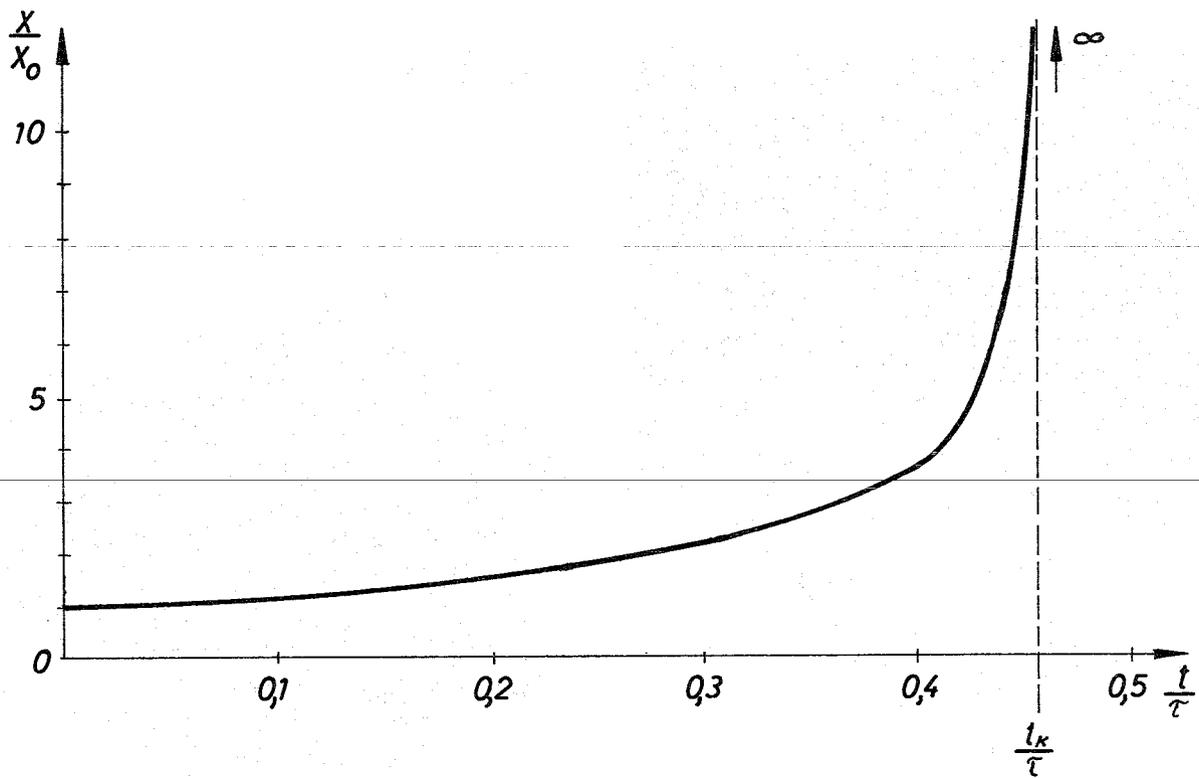


Abb. 5 Zunahme der Hüllrohrovalität mit der Zeit
(typischer Verlauf)

Spezielle Probleme bei der Hüllrohrprüfung

von

L. Zutz

AEG - Großwelzheim

1. Zusammenfassung

Die fortschreitende Reaktorentwicklung stellt erhöhte Anforderungen an die Brennelementhüllrohre. Die Auswahl geeigneter Prüfverfahren und deren Wirtschaftlichkeit ist ein entscheidender Faktor für die Qualität solcher Rohre.

Eigene Weiterentwicklungen von Prüfanlagen seitens der Hersteller und Verarbeiter von Hüllrohren, verbunden mit entsprechenden Prüferfahrungen, führen zu brauchbaren Prüfergebnissen. Die Prüfung mit zwei Prüfköpfen mit getrennter Signalaufzeichnung der Innen- und Außenfehler der zu schallenden Rohrwandung ist besonders vorteilhaft.

Die Einführung einheitlicher Prüfstandards wird empfohlen, wobei eine gleichzeitige Güteklasseneinführung bei Hüllrohren zweckmäßig erscheint.

2. Grundgedanken, Prüfmöglichkeiten und Wirtschaftlichkeit

Die Anforderungen, die an Brennelementhüllrohre gestellt werden, steigen mit dem Fortschreiten der Reaktorentwicklung ständig an.

Die Auswahl geeigneter Prüf- bzw. Meßverfahren zur Qualitätskontrolle und -sicherung wird damit immer wichtiger.

Neben der Überprüfung durch werkstoffzerstörende Verfahren werden in großem Umfang zerstörungsfreie Prüfverfahren zur Aussage über die Brauchbarkeit von Hüllrohren herangezogen. Im wesentlichen handelt es sich hier um Ultraschall, - Wirbelstrom, - Potentialsondenverfahren bzw. um pneumatische, mechanische oder elektrische Meßverfahren, die Aussagen über Abmessungen und Fehler, wie Risse, Löcher und ähnliches zulassen.

Hat man sich nun für bestimmte Verfahren zur Qualitätssicherung entschieden, so stellt sich die Frage nach der Wirtschaftlichkeit. Aus Sicherheitserwägungen heraus ist man in der Kerntechnik geneigt, einen relativ hohen Aufwand zu treiben; das muß nicht unbedingt unwirtschaftlich sein, wenn man an Folgeschäden denkt, die durch den Ausfall eines Brennelementes im Reaktorbetrieb entstehen können, wenn es sich dabei um einen in der Prüfung nicht entdeckten Fehler handelt. Es bedarf wohl keines besonderen Hinweises, daß eine 100%-ige Prüfung nicht das 100%-ige Ausschließen von Fehlern bedeutet. In der Entwicklung von fortschrittlichen Brennelementen ist gerade die Festlegung der Qualitätsanforderungen an Hüllrohre sehr problematisch, da man die Folgen bestimmter Fehler nicht oder in nicht ausreichendem Maße kennt.

Für den ersten Versuchseinsatz wird demzufolge die größtmögliche Sicherheit, d.h. ein sehr hoher Aufwand an Prüfungen mit höchster Aussagefähigkeit angestrebt.

3. Entwicklung geeigneter Geräte

Ein weiteres Problem ist die Beschaffung geeigneter Geräte, die den hohen Anforderungen bei der Hüllrohrprüfung gerecht werden.

In der Regel stehen auf dem Markt nur bedingt Bauteile und Baugruppen zur Verfügung, die bei Modifizierung für die Hüllrohrprüfung eingesetzt werden können.

Vorläufig bleibt es den Hüllrohrherstellern und in nicht weniger großem Umfang den Hüllrohrverarbeitern also Brennelementherstellern noch überlassen, hier kostspielige eigene Entwicklung zu treiben, um ein Höchstmaß an Sicherheit zu erlangen.

Obwohl heute schon in größerem Umfange Ultraschall- und Wirbelstromprüfanlagen eingesetzt werden, so sind die Aussagefähigkeiten der Prüfergebnisse sehr unterschiedlich.

Dies ist weitgehend eine Folge der Eigenentwicklung der Benutzer solcher Anlagen, ganz abgesehen davon, daß verschiedene Eichfehler und Einstellstandards benutzt werden. Doch auf diese Problematik sei später noch einmal hingewiesen.

4. Erfahrungen zur Interpretation von Ergebnissen bei der Ultraschallprüfung

Gerade beim Ultraschallprüfen ist man zu einem großen Teil auf die Erfahrung des Operators bzw. des Auswertenden angewiesen. Die Einstellung einer Prüfanlage bereitet bei den für schnelle Brutreaktoren infragekommenden Hüllrohren kleinsten Durchmesser und geringer Wanddicken große Schwierigkeiten.

Bei der in Bild 4.1 gezeigten Ultraschallanlage wird das Rohr schraubenförmig an den Prüfköpfen vorbeitransportiert. Die Prüfköpfe sind von einem Wasserkasten umgeben. Das Wasser dient zur Kopplung der Schallenergie zwischen Prüfkopf und Prüfling.

Die exakte mechanische Führung des Rohres zu den Prüfköpfen ist Grundbedingung für eine brauchbare Prüfanlage. Die Einstellabweichungen der Prüfköpfe bzw. die Abweichungen der Rohrachse während des Prüfvorganges dürfen den Zehntel-Millimeterbereich nicht überschreiten. Stärkere Krümmungen der Rohre beeinflussen die Prüfung ungünstig. Eine gewisse Sicherheit bietet hierbei eine auf dem Rohr reitende Prüfkopfhalterung, sie hat den Nachteil, daß sie nur für geringe Prüfgeschwindigkeit brauchbar ist, da bei hoher Rotation des Rohres die Eigenschwingungen zu groß werden.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Auswahl der Schallfrequenz. Nach unseren Erfahrungen ist für die bisher üblichen Abmessungen, 6-8 mm Durchmesser, 0,3 - 0,6 mm Wanddicke und Werkstoffe wie Incoloy 800, Inconel 625 und ähnliche eine Frequenz von 4 - 6 MHz gut brauchbar. Versuche mit höheren Frequenzen beispielsweise 12 MHz, brachten keine nennenswert besseren Prüfergebnisse.

Die Impulsfrequenz, also die Schallimpulsfolge, kann ebenfalls das Prüfergebnis beeinflussen; mit den oft üblichen Frequenzen von 300 Hz lassen sich jedoch verwertbare Ergebnisse erzielen.

Ebenfalls empfehlenswert ist eine Prüfkopfauswahl, da Prüfköpfe gleichen Typs oft unterschiedliche Energieabgabe und Empfangsverhältnisse aufweisen.

Wasserdichte Standardprüfköpfe mit linienförmig focussiertem Schallbündel bewähren sich gut. Sie haben den Vorteil, daß sie bei relativ dichtem Schallfeld und breiter Ausstrahlung in einer Ebene noch ein gutes Auflösungsvermögen besitzen. Bei günstig gewähltem relativ großem Rohrverschub, etwa $0,3 \times$ Schallbündelbreite, überschneidet die Breite des Schallbündels mehrmals auch kleinere Fehler, die damit unter verschiedenen Einstrahlwinkeln getroffen werden, wobei die Möglichkeit einer günstigeren Reflexion besteht und damit die Auffindung des Fehlers wahrscheinlicher wird.

Die Einstellung auf größtmögliche Empfindlichkeit des Prüfergates erfolgt über künstlich am Rohr angebrachte Fehler an der Außen- und Innenoberfläche der Rohrwandung. Dabei zeigt sich, daß Außenfehler besser gefunden werden als Innenfehler. Nach unseren Erfahrungen ist die Einstellung mit 2 Prüfköpfen günstig. Ein Prüfkopf wird dabei auf den Außenfehler eingestellt und der andere auf den Innenfehler. Dabei läßt sich das Außenfehlersignal bei der Innenfehlereinstellung nicht vollständig unterdrücken. Als günstig erweist sich hier die Ausnutzung der Laufzeit des Schalls, insofern als das Signal des einen Prüfkopfes durch mehr oder weniger dichtes Heranstellen des Prüfkopfes an den Prüfling, d.h. Verändern der Laufstrecke des Schalls im Ankoppelmedium Wasser, verändert wird.

Somit läßt sich das Reflexionssignal als Laufzeitstrecke auf dem Kathodenstrahlschirm des Ultraschallgerätes verändern. Zwei Monitore mit Blendeneinstellung, d.h. elektrischer Ausschnittanzeige des Kathodenstrahlbildes, sorgen im Zusammenhang mit einem Schreiber für die getrennte Aufzeichnung der Signale, Bild 4.3, in getrennten Kanälen.

Der Kanal 1 zeigt die Innen- und Außenfehlerindikation der Kanal 2 zeigt nur die Außenfehlerindikation.

In einem 3. Kanal ist die Wanddickenmessung nach dem Ultraschallresonanzverfahren aufgezeichnet, im Gegensatz zum Impulsechoverfahren bei der Fehlerprüfung.

Die in Bild 4.1 gezeigte Ultraschallanlage eignet sich vornehmlich für glatte Hüllrohre. Neben größeren Rohrabmessungen für Brennelemente des Siedewasser- bzw. Siedeüberhitzerreaktors wurden auf der gezeigten Ultraschallanlage ca. 400 glatte Rohre für Versuchsbrennelemente eines dampfgekühlten schnellen Reaktors geprüft. Die Gesamtausschußrate durch Ultraschallprüfung belief sich dabei auf 22 %. Davon entfielen auf die Wandstärke 13 %, auf Fehler wie Kratzer, Risse, Fremdeinschlüsse 7,5 %, 1,5 % auf sogenannte "pin holes".

Diese "pin holes" sind kleine Gruben in der Rohrwandung, die sich durch die Ultraschallprüfung nur sehr schwer feststellen lassen. In einem getrennten Prüfgang mit spezieller Einstellung der Prüfköpfe lassen sich diese Grübchen, die oftmals Tiefen von über 10 % der Wandstärke aufweisen, besser feststellen. Wegen unterschiedlicher Formen läßt sich jedoch durch die Ultraschallprüfung keine brauchbare Aussage über die Tiefenverhältnisse machen. Bei einer möglichen Auslese durch Ultraschall würden sich damit ca. 85 - 95 % als Ausschuß einstellen, weil andere belanglose Fehler wie kleinste Riefen usw. ebenfalls in gleichem Maße erscheinen.

Die Auslese erfolgt deshalb über Meßvorgänge mit optischen Geräten, was allerdings die Qualitätskontrolle stark verteuert.

Fehler- und Rißprüfungen an Hüllrohren mit aufgezogenen Rippen lassen sich nach dem besprochenem Ultraschallprinzip nicht durchführen. Hier bietet sich vornehmlich das Wirbelstromverfahren /4.1/ an, wo man durch geeignete Wahl der Frequenz, sowie durch Phasenselektion und Filterung den Einfluß der Rippen besser eliminieren kann und so zu brauchbaren Prüfergebnissen gelangt.

Zur Zeit wird in unserem Hause an der Entwicklung einer Anlage gearbeitet, mit der sich geometrische Größen von Hüllrohren, wie Außendurchmesser, Innendurchmesser, Ovalität, Länge und Durchbiegung messen lassen. Gleichzeitig soll eine Fehlerprüfung mit Wirbelstrom damit gekoppelt werden.

5. Beitrag zur Einführung von einheitlichen Prüfstandards und Güteklassen

Besonders stiefmütterlich behandelt ist bisher die wichtige Frage der Standardisierung von Eich- bzw. Testfehlern für Prüfanlagen.

Die Festlegung einer einheitlich akzeptierten Qualität von Hüllrohren bereitet oftmals größte Schwierigkeiten. Hier wäre dringend die Normierung von Eich- bzw. Testfehlern angebracht. Dabei muß man sich natürlich abermals vergegenwärtigen, daß ein künstlich erzeugter Fehler nicht die gleichen Indikationen hervorruft, wie ein natürlicher Fehler. Eine uneingeschränkte Zuordnung von beispielweise einem 10 % tiefen natürlichen Fehler ist nicht möglich, da die Signalhöhe bei der Ultraschallprüfung eine Funktion der Reflexionsverhältnisse ist.

Ein in der Ultraschalltechnik üblicher Testfehler ist eine V-Kerbe von bestimmter Länge, Tiefe und bestimmten Öffnungswinkel. Mit einem solchen Fehler ist die Einstellung auf größtmögliche Empfindlichkeit der Prüfapparatur möglich.

Es wäre sinnvoll, nach Festlegung eines Eichstandards Qualitätsstufen einzuführen, die beispielweise Prozentangaben der Ausschlagsindikation bei Schreiberaufzeichnung beinhalten. Eine Kopplung mit entsprechend gestuften Testfehlern wäre dabei denkbar.

Beispielweise könnte für die Ultraschallprüfung als Teststandard eine V-Kerne mit 60° Öffnungswinkel vorgeschlagen werden. Die Tiefe ist mit 10 % der zu schallenden Wandstärke anzugeben. Die Länge sollte 10 mm nicht überschreiten. Fehlerindikationen, die nicht größer sind als die Indikation des Testfehlers, könnten in einer Güteklasse 3 eingeordnet werden.

Testfehler mit einer Tiefe von 5 % der zu schallenden Wanddicke könnte man in eine Güteklasse 2 einteilen. Fehlerindikationen unterhalb einer Testfehlertiefe von 2 % der zu schallenden Wandstärke könnte man in die Güteklasse 1 einreihen.

Damit wäre über die Qualität eine recht eindeutige Aussage möglich, ohne sich an bestimmte Testfehlertiefen klammern zu müssen, die ohnehin nicht mit natürlichen Fehlern vergleichbar sind. Die Güteklasse 1 wäre damit die beste zuzustehende Qualität, denn bei 2 % Testfehlertiefe wäre das Auflösungsvermögen der bisher gebräuchlichen Ultraschalleinheiten ausgeschöpft, da man bereits in den Bereich von Oberflächenrauheiten und Korngrenzenreflexionen kommt, was zu einem Anzeigegrund führt, in dem Einzelsignale untergehen können.

Es ist anzunehmen, daß Hersteller und Verarbeiter von Hüllrohren eine solche oder ähnliche Regelung zur Vereinfachung des Verfahrensweges begrüßen würden.

6. Bildanhang

Bild 4.1

Ultraschall-Brennelement-Hüllrohrprüfanlage

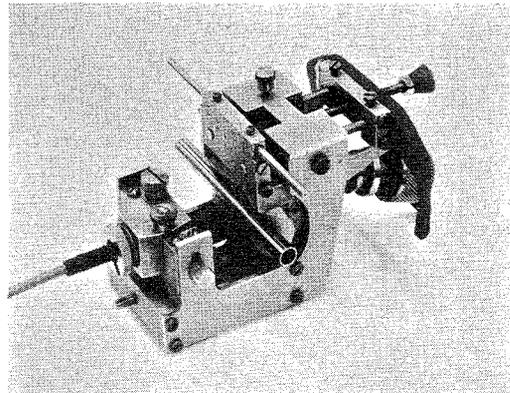


Bild 4.2

Ultraschallprüfkopf mit reitender Halterung für Brennelementhüllrohre kleiner Abmessungen

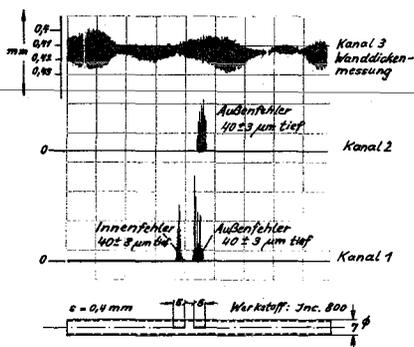


Bild 4.3

Testfehlerschrieb einer Ultraschall-Prüfung von Brennelementhüllrohren

7. Literaturangaben

/4.1/

Dr. F. Förster

"Electromagnetic methods with extreme defect resolution for non-destructive testing of reactor tubes

June 1968 report 10

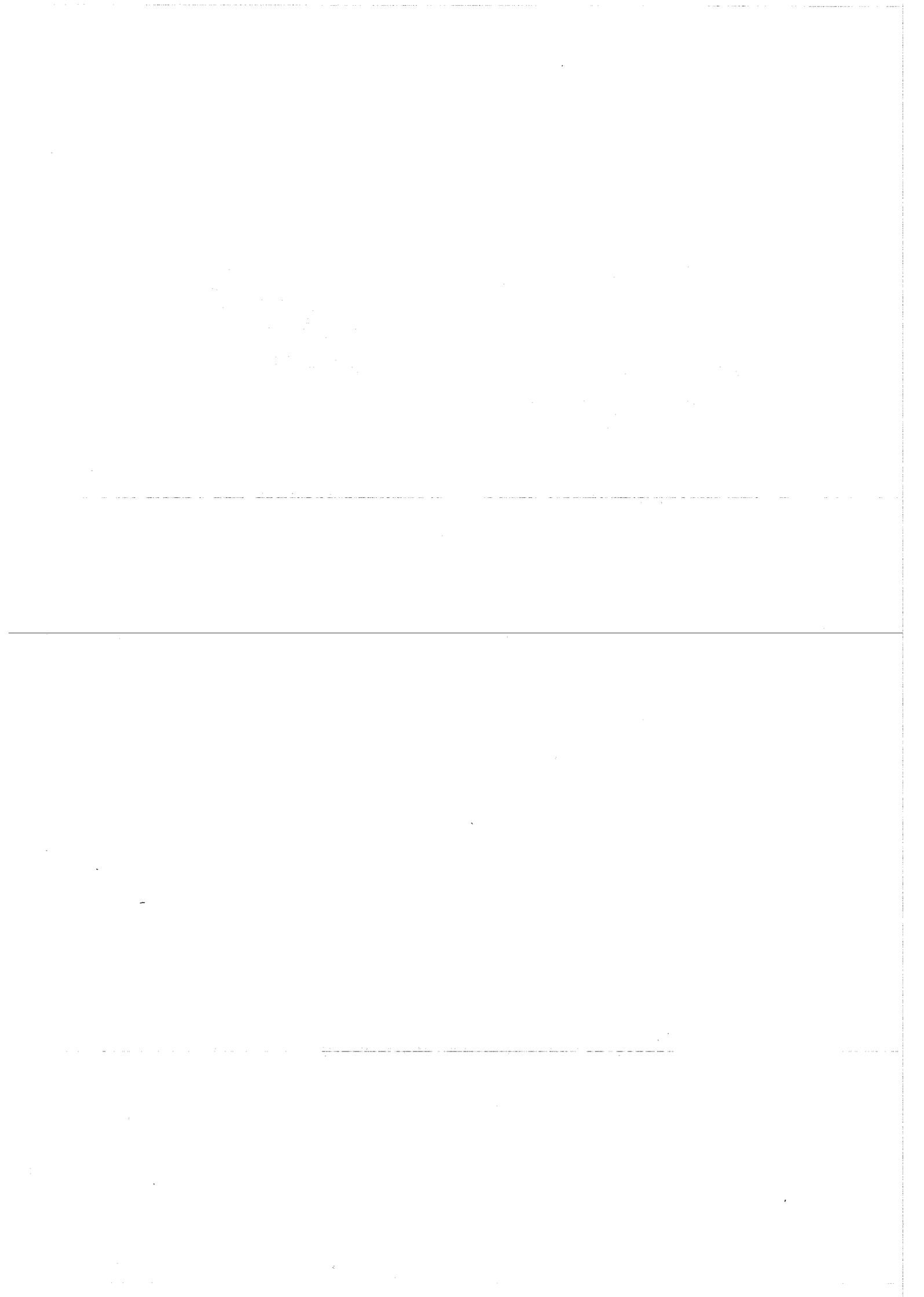
vorgetragen auf:

12^e Colloque de Metallurgie

Essais et Contrôles Non-Destructifs

dans les domaines de la Metallurgie et de la Technologie Nucleaires

Saclay 24 - 26 Juni 1968



Hüllrohrprüfung - Verfahren und Ergebnisse

von
H. Braun

Siemens AG, Zentrale Entwicklung und Forschung, Erlangen

Hüllrohrprüfung - Verfahren und Ergebnisse

Die Entwicklung von Brennelementen (BE) für Na-gekühlte Schnelle Brüter (SB) befindet sich zur Zeit noch im Anfangsstadium. Die Brennstab (BS)-Auslegung ist noch vorwiegend empirischer Natur.

Eine Reihe wichtiger Erkenntnisse, wie das Verhalten bei hoher Leistungsdichte, hohem Abbrand und daraus folgendem Brennstoffschwellen, hoher Kühlmitteltemperatur und andere mehr, können bis zur letzten Konsequenz nur aus Versuchen gewonnen werden.

Diese Versuche, vornehmlich Bestrahlungs- und Performance-Tests, sind sehr langwierig und kostspielig.

Es kommt demnach darauf an, aus einem Minimum an Versuchen ein Maximum an Ergebnissen zu erhalten.

Das heißt: Hüllrohre (HR), die zu Test-BE verarbeitet werden, müssen einer eingehenden Prüfung unterzogen werden, um die Basis für eine Nachuntersuchung mit großer Aussagekraft zu gewährleisten.

Für den belgisch-deutschen Anteil am 77-Stab-Bündel, dessen Bestrahlung im DFR am 23.12.1968 beginnt, wurden die HR von der SIEMENS AG beschafft, geprüft und vermessen den BS-Herstellern beigelegt.

Die hierbei durchgeführten Prüfungen können als Richtschnur für die im Rahmen einer BS-Herstellung durchzuführenden Untersuchung betrachtet werden.

Sie sollen nicht die werksinternen Abnahmeprüfungen beim Rohr-Hersteller (die in der Regel Ja-Nein-Entscheidungen sind) ersetzen, sondern diese kontrollieren, bzw. ergänzen. Der Prüfungsumfang, ob 100 % oder Stichproben, muß in Spezifikationen festgelegt werden.

Kurze Charakteristik der HR

Die HR sind nahtlos gezogen aus austenitischem CrNi-Stahl, W.-Nr. 4961 und W.-Nr. 4988.

Die Richtanalysen dieser Werkstoffe gemäß SEL 675 des VDEh sind [%]

[%]	4961	4988
C	0,1	0,1
Si	0,3/0,6	0,3/0,6
Mn	1,15	1,15
Cr	15/17	15,5/17,5
Mo	-	1,1/1,5
Ni	12/14	12,5/14,5
V	-	0,6/0,85
N	-	0,1

Ta + Nb $10 \times \% C + 0,4$, jedoch höchstens 1,2 %

Die Test-Werte für V und N sind [%]:

4961	0,004	0,02
4988	0,76	0,089

Die Rohre sind nach DIN 17440, Verfahren III d, hergestellt, d.h.: kaltgezogen, zunderfrei, wärmebehandelt und liegen in folgenden metallurgischen Zuständen vor.

- W.-Nr. 4961: nach dem vorletzten Zug bei 1060 °C unter Schutzgasatmosphäre lösungsgeglüht, anschließend durch Kalibrierzug und Geraderichten 5 - 7 % kaltverformt.
- W.-Nr. 4988: nach dem vorletzten Zug bei 1100°C in Schutzgasatmosphäre lösungsgeglüht, durch Kalibrierzug und Geraderichten etwa 5 - 7 % kaltverformt und abschließend 1 h bei 800 °C ausgehärtet.

Die HR waren mit folgenden Maßen bestellt worden:

AD 6,0 + 0,025/-0,05 mm

ID 5,24+ 0,04 /-0,04 mm

Wand 0,38, minimal 0,34 mm

Länge 2,800 mm, Geradheit 1/1000 mm

Länge der HR für DFR-BS 650 mm, Geradheit 50 mm/100 mm

≙ 25 m Radius

Länge der DFR-BS 509 mm

Bild 1 zeigt die durchgeführten Prüfungen in Form eines Ablaufschemas.

Im folgenden möchten wir uns auf die Riß- und Dimensionsprüfung (AD, ID, Wd) beschränken.

Die Rißprüfung

Als wichtigstes Kriterium für die Qualität eines HR betrachten wir seine Verformbarkeit.

Dem Verhalten der HR unter Innendruck bei Betriebstemperatur, out-of-pile also beim zweiachsialen Kurzzeitbersten und mehr noch im Berstkriechversuch, kommt demnach eine große Bedeutung zu.

Bekanntlich ist die Berstspannung, die zum Bruch oder Undichtwerden eines HR führt, wodurch das Dehnungsmaß bestimmt wird, sehr stark von der Form, Orientierung und Größe eventuell vorhandener Fehler in der HR-Wand abhängig.

Versuche haben gezeigt, daß Fehler (Risse) mit geringer Ausdehnung keinen nennenswerten Einfluß auf die Berstbruchspannung haben.

So wurde z.B. ein Rohr 11 x 0,7 durch ein Sackloch mit \varnothing 1,4 mm (2 x S) auf 10 % seiner Wanddicke geschwächt, ohne daß die Berstbruchspannung abnahm gegenüber einem Rohr ohne künstliche Wanddickenschwächung.

Anders liegt der Fall für Fehler mit Längenausdehnung. Längs-Risse setzen die Berstbruchspannung stärker herab als Umfangsfehler. Will man diesen Tatsachen gerecht werden, so genügt es nicht, HR nur auf das Vorhandensein von Fehlern und deren Tiefe zu untersuchen. Vielmehr muß versucht werden, Form, Orientierung und Ausdehnung der Fehler erkennen zu können.

Die Rißprüfung erfolgte nach dem US-Impuls-Echo-Verfahren in Tauchtechnik, mittels Prüfköpfen (4 MHz), die gleichzeitig Sender und Empfänger sind. Eine Prüfebene enthält zwei Köpfe für Längsfehler, innen und außen. In einer zweiten Ebene ist ein Prüfkopf so zur Rohrachse (70°) gerichtet, daß eine optimale Anzeige von Querfehlern erreicht wird. Alle Prüfköpfe sind linienfokussiert. Sie werden mit Hilfe eines Testrohres mit künstlichen Längs- und Querfehlern einjustiert. Die Fehler haben im Querschnitt die Form einer 60° -V-Kerbe und waren mittels eines Drehmeißels eingebracht worden. Ihre Längen waren mit einem Hommeltester und die Tiefen unter dem Lichtmikroskop vermessen worden.

Das Anzeigegerät wurde so angesteuert, daß der tiefste Testfehler einen Ausschlag von 100 % ergab. Die entsprechenden Anzeigehöhen auf den Schrieben betragen 50 mm für Querfehler und 80 mm für Längsfehler. Über einen Tintenstrahl-Registrierschreiber wurden die Fehleranzeigen amplitudenproportional aufgezeichnet.

Bild 2 zeigt einen Testschrieb. Darunter befindet sich die schematische Darstellung des Testrohres mit Angabe der Testfehler-Tiefe-Länge und -Orientierung.

Vor der Prüfung wurden die HR innen und außen gereinigt. Die Rohrenden wurden mit Stopfen verschlossen, um Fehlanzeigen durch eingedrungenes Wasser zu vermeiden.

Die HR wurden schraubenförmig durch die Prüfebene bewegt, um Fehler auf dem ganzen Umfang mit gleicher Empfindlichkeit erfassen zu können.

Die Prüfgeschwindigkeit der Anlage ist relativ gering. Bei einer Drehzahl der Rohre von ca. 950 U/min. und einem Vorschub von 0,5 mm/U beträgt sie ca. 450 mm/min.

Die Wanddickenmessung wurde in einem Zuge mit der Reißprüfung mit einem Resonanz-Meßgerät "Vidigage" durchgeführt. Der Prüfkopf (23MHz) ist punktfokussiert.

Die Anlage wird ebenfalls mit einem Testrohr geeicht, das an einem Ende mit einem Wanddickenmikrometer vermessen worden ist. Auch hier sind Schriebe angefertigt worden, aus denen die Schwankungen der Wanddicke und die Absolutwerte (Eichmarken) mit einer Genauigkeit von 0,01 mm abgelesen werden konnten.

Nach Durchlauf von je 12 Rohren wurden Riß- und Wd-Anzeigen mittels der Testrohre überprüft.

Innendurchmesser

Eine genaue Kenntnis des Spaltes zwischen Brennstoffsäule und HR-Innenwand ist in sofern wichtig, als die Schwankungen der ID in die Toleranz der Schmierdichte eingehen.

Aus der derzeitigen Auslegung ergeben sich folgende Randwerte für den Spalt zwischen HR-Innenwand und Brennstoffsäule im Ursprungszustand.

ID min.	5,20 mm
Pellet \emptyset max.	- <u>5,15 mm</u>
	0,05 mm für min. Spalt
ID max.	5,28 mm
Pellet \emptyset min.	- <u>5,05 mm</u>
	0,23 für max. Spalt

Das Toleranzfeld der ungeschliffenen Tabletten beträgt $100 \mu\text{m}$ und ist größer als das der ID mit $80 \mu\text{m}$.

Das Einfüllen der Brennstoffsäule in die HR ist bei den oben genannten Toleranzfeldern (für ID- und Pellet- \emptyset) ohne Probleme.

Bis zur ausreichenden Kenntnis des zulässigen Toleranzfeldes der Schmierdichte, sollte der ID der HR kontinuierlich geprüft werden mit Angabe der absoluten \emptyset -Werte.

Hierzu eignen sich die pneumatischen Meßverfahren, die in zwei Versionen Verwendung finden.

Beim Hochdruckverfahren, Betriebsdruck 0,7 - 1,4 atü (Sheffield), ist die Meßwertanzeige linear.

Das Niederdruckverfahren arbeitet mit einem Betriebsdruck von 500 mm Wassersäule. Die Meßwertanzeige ist nicht linear.

Je nach Aufgabenstellung verwendet man Zwei-Punkt-Düsendorne oder Schulterdorne als Meßsonden.

Will man den Absolutwert eines \emptyset an einer bestimmten Stelle messen und auch die Ovalität erfassen, so verwendet man 2-Punkt D-D. Genügt es den mittleren \emptyset einer HR-Ebene zu kennen, so ist dem Schulterdorn der Vorzug zu geben.

Bei geeignetem Antrieb können mit Zweitpunktdüsendornen Mantellinien, Umfangslinien und Schraubenlinien abgetastet werden. Die Anlage wird mit Kaliberringen geeicht.

In vorliegendem Fall wurden die HR nach dem Hochdruckverfahren mit Zweipunktdüsendornen gemessen (Bild 3). Für das Nennmaß des ID hat der entsprechende Düsendorn einen Meßbereich von $60 \mu\text{m}$. Es wurden Schraubenlinien mit 10 mm Steigung durchfahren. Die Durchmesserschwankungen wurden über eine Druckmeßdose und einen Trägerfrequenzverstärker auf einem Schreiber registriert. Der vom Düsendorn zurückgelegte Weg wurde als proportionale Spannung abgegriffen.

Bevor der Düsendorn in ein Rohr eingefahren wurde, mußte er einen Kalibrierring durchlaufen. Hierdurch erhielt man auf jedem Schrieb eine Eichmarke.

Bei einem Übersetzungsverhältnis der Düsendorne von $1000:1$, hatte die Anlage ein Auflösungsvermögen von $1 \mu\text{m}$. Die Prüfgeschwindigkeit wird durch die Trägheit der Pneumatik bestimmt. Sie ist relativ gering, ca. 500 mm/min .

Im Betrieb hat sich gezeigt, daß die Dorne einem Oberflächenfinish unterzogen werden mußten, da sie die Innenwände der HR beim Messen zerkratzen. Hierzu wurden sämtliche Kanten unter dem Mikroskop gebrochen, soweit dies nicht die Meßeigenschaften veränderte.

Bei der Prüfung von Rohren mit größerem ID verwendet man teflonummantelte Dorne.

Außendurchmesser

Beim SNR ist eine federne Lagerung der BS im AH, "wie dies bei Druckwasserreaktoren üblich ist", nicht möglich. Wir kennen keine AH-Werkstoffe, die bei der hohen Betriebstemperatur ihre Federeigenschaften über längere Zeit bewahren.

Die AH sind also starre Gebilde, die im Reaktor bestenfalls plastische Verformungen zulassen. Die einbeschr. \emptyset der einzelnen AH-Maschen müssen so groß sein, daß die BS ohne Verformung und unzulässige Oberflächenverletzungen eingezogen werden können. Im Urzustand beträgt das Spiel 50 - 175 μm .

Dieses Spiel ist im Betrieb Änderungen unterworfen (z.B. durch Wärmedehnung und Materialabtrag), deren Auswirkungen noch nicht bekannt sind. Wichtigstes Argument für die genaue Vermessung des AD über die gesamte Rohrlänge ist jedoch die Tatsache, daß nur bei diesem ein genauer Vergleich zwischen bestrahltem und unbestrahltem Zustand möglich ist.

Wir haben den AD mechanisch induktiv gemessen [Bild 4]. Zwei Verlagerungsaufnehmer in Gegenschaltung tasten die HR ab. Bei dieser Anordnung werden die Auswirkungen exzentrischen Einspannens (Schlag und Ungeradheiten) der Rohre kompensiert.

Die Messung liefert den Absolutwert des jeweiligen AD.

Der Antrieb für das Meßteil und die Rohre ist so ausgelegt, daß Mantel-, Umfangs- und Schraubenlinien abgetastet werden können. Die geometrischen Örter der gemessenen \emptyset werden elektrisch bestimmt und mit diesen in einem Schrieb festgehalten.

Die Verlagerungsaufnehmer sind auf Mikrometerschrauben montiert und können mit deren Hilfe grob auf den zu prüfenden \emptyset einjustiert werden.

Die Anlage wird mittels Kaliber geeicht.

Die Meßgenauigkeit kann $\pm 1 \mu\text{m}$ betragen, wenn folgende Punkte beachtet werden:

1. Die Tastköpfe der Aufnehmer müssen Schneiden sein, mit abgeflachten Berührungsflächen, z.B. 1 mm breit; denn ballige Tastköpfe garantieren nicht das Erfassen eines \emptyset sondern sie können auch Sehnen messen.
2. Die Auflageflächen der Schneiden müssen im Rahmen der gewünschten Meßgenauigkeit planparallel zu einander sein.
3. Ein Ausreiben der Auflageflächen führt zur Angabe zu kleiner \emptyset . Abhilfe leisten hier Gleitflächen aus Hartmetall und deren rechtzeitiges Auswechseln. Die Prüfgeschwindigkeit der Anlage wird durch die Auslenkgeschwindigkeit des Schreibers begrenzt.

Diskussion der Meßergebnisse

Speziell bei HR für DFR-BS waren die Vorschriften für die Rißprüfung sehr scharf, und zwar aus folgenden Gründen: Dem DFR-Bestrahlungsversuch kommt im Rahmen unserer Entwicklung eine hervorragende Bedeutung zu. Hier können zum ersten Mal eine größere Anzahl von BS wirklichkeitsnahe getestet werden, die in ihrem Prinzip alle Merkmale der SNR-BS-Auslegung repräsentieren.

Die Wahrscheinlichkeit für ein Versagen der Hülle soll möglichst klein sein.

Unsere Kenntnis über den Zusammenhang zwischen Art und Höhe der Fehleranzeige und der wirklichen Tiefe der Fehler und deren Lage zur HR-Wandnormalen ist noch zu gering. Wir haben daher für die Herstellung von DFR-BS nur HR zugelassen, die, wenn überhaupt, Fehleranzeigen $\leq 20\%$ der Höhe des maximal ausgesteuerten, größten Testfehlers hatten.

Wir können mit Sicherheit sagen, daß die Anlage den Nachweis von Oberflächenfehlern unter $10\ \mu\text{m}$ Tiefe zuläßt.

Wie nämlich schon erwähnt, wurden bei der ID-Prüfung die HR-Innenwände beschädigt. Diese Kratzer wurden bei der US-Rißprüfung eindeutig angezeigt. Die Signale traten in systematischer Reihenfolge, entsprechend der schraubenförmigen Bewegung des Düsendornes auf. Zur Kontrolle wurden einige dieser Rohre aufgeschnitten und die Tiefe der Kratzer gemessen. Sie betrug im Mittel $10\ \mu\text{m}$.

Ein störender Einfluß der Korngröße auf die Reißprüfung konnte nicht festgestellt werden. Die geprüften HR haben gemäß ASTM-Spezifikation eine Korngröße der Klasse 7 (mittlere Kornfläche $980 \mu\text{m}^2$, Anzahl der Körner je $\text{mm}^2 = 1024$).

Auf den Schrieben traten verschiedentlich Anhäufungen kleiner Anzeigen, 1-2 mm hoch, auf. Sie konnten bei näherer Untersuchung keinen erkennbaren Gefügetrennungen oder Oberflächenfehlern zugeordnet werden. Wir neigen zu der Annahme, daß diese Störechos von Korngrenzen herrühren.

In Bild 5 werden Fehleranzeigen-Art, Zahl und Höhe dargestellt. Von 109 geprüften HR, die aufgrund einer ersten Reißprüfung ausgewählt worden waren, waren 90 ohne Anzeige. Bei den verbleibenden 19 Rohren wurden 33 Fehleranzeigen gezählt. Hiervon wurden 9 von den Längsfehlerköpfen und 24 vom Querfehlerkopf angezeigt.

Bei der Auswertung der Wanddickenschriebe wurde festgestellt, daß bei 3 HR die spezifizizierte minimale Wanddicke örtlich um maximal 0,01 mm unterschritten wurde. Eine genaue Inspektion dieser HR ergab, daß an diesen Stellen Fehler irgendwelcher Art herausgeschliffen worden waren. Eine Zusammenstellung der max. und min. Wanddicken aller Rohre ergab, daß das von uns zugestandene Toleranzfeld vom Hersteller voll ausgenutzt worden war.

Die Exzentrizität innerhalb eines Rohres beträgt maximal $20 \mu\text{m}$.

In Bild 6 ist die Summenhäufigkeit $\lceil \% \rceil$ der Randwerte der Wanddicken der geprüften Rohre dargestellt.

Der ID schwankt pro Rohr nur max. $30 \mu\text{m}$, über alle gemessenen Rohre $50 \mu\text{m}$. Die zugestandene Toleranzbreite von $80 \mu\text{m}$ wurde nicht benötigt.

Für die maximale örtliche Ovalität wurden $15 \mu\text{m}$ gemessen.

Bild 7 zeigt Summenhäufigkeit $\lceil \% \rceil$ der Randwerte der ID/Rohr.

Die Auswertung der Außendurchmesserscribe brachte folgende Randwerte.

max. Schwankung des \emptyset /Rohr $36 \mu\text{m}$

max. Schwankung der \emptyset aller Rohre $65 \mu\text{m}$, das sind $10 \mu\text{m}$ weniger als das spezifizierte Toleranzfeld zuläßt. Beim Außen- \emptyset beträgt die max. örtliche Ovalität etwa $12 \mu\text{m}$.

Die aus den über die Rohrlänge gemessenen \emptyset ermittelte Konizität pro Rohr ist höchstens $10 \mu\text{m}$.

Zusammenfassend kann folgendes gesagt werden:

Soweit es sich bei den von uns durchgeführten Prüfungen um eine Kontrolle der werksinternen Abnahme handelt, kann festgestellt werden, daß die betreffend der Maßhaltigkeit der Rohre gestellten Anforderungen vom Hersteller eingehalten worden sind. Dies gilt auch für die übrigen hier nicht besprochenen Prüfungen wie Festigkeitskennwerte aus dem Zugversuch bei RT, chemische Analyse, Metallographie und Oberflächenrauigkeit.

Es soll jedoch erwähnt werden, daß die untersuchten HR einer von mehreren Musterlieferungen mit geringen Stückzahlen entnommen worden sind.

Diese Musterlieferungen sollen uns Aufschluß geben über die Möglichkeiten der verschiedenen Hersteller und der von ihnen angewandten Verfahren.

Bei der Herstellung größerer Stückzahlen muß mit einem größeren systematischen Gang der Lage der Abmessungen innerhalb der Toleranzen gerechnet werden. Zumal wenn man berücksichtigt, daß die Rohrhersteller mit der Fertigung von Rohren in diesem Abmessungsbereich Neuland betreten haben und erst Erfahrungen sammeln müssen.

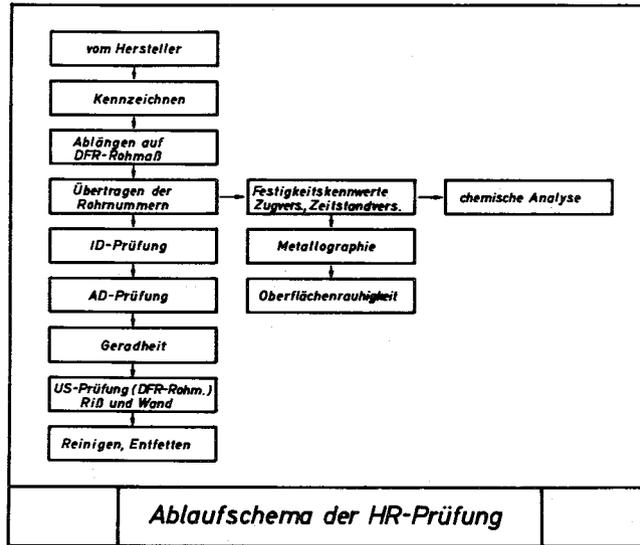


Bild 1 Ablaufschema der HR-Prüfung

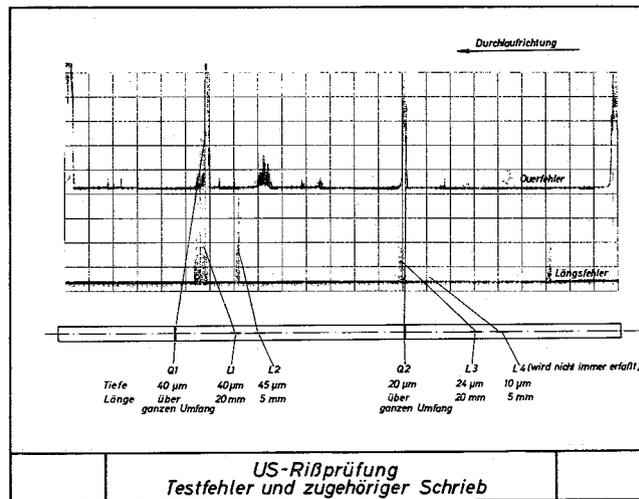


Bild 2 US-Rißprüfung: Testfehler und zugehöriger Schrieb

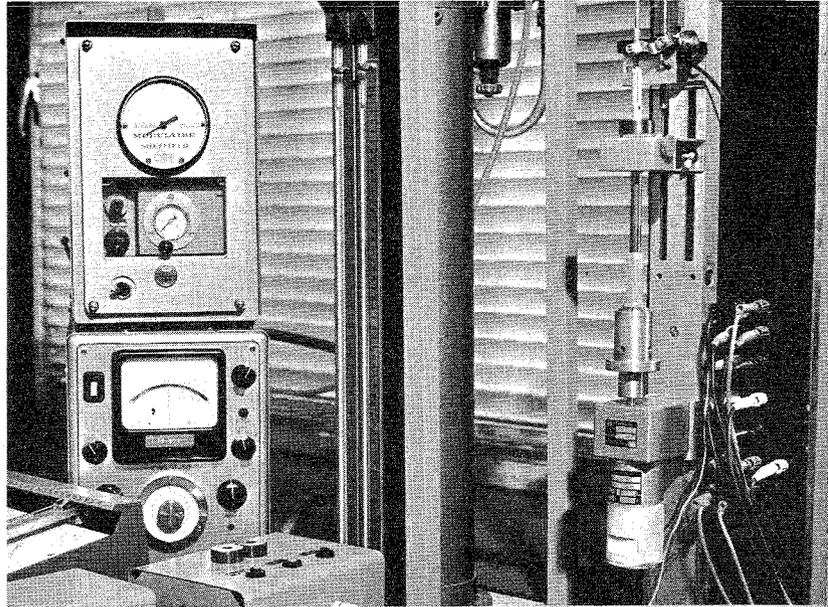


Bild 3 Meßplatz für Innendurchmesser-Prüfung

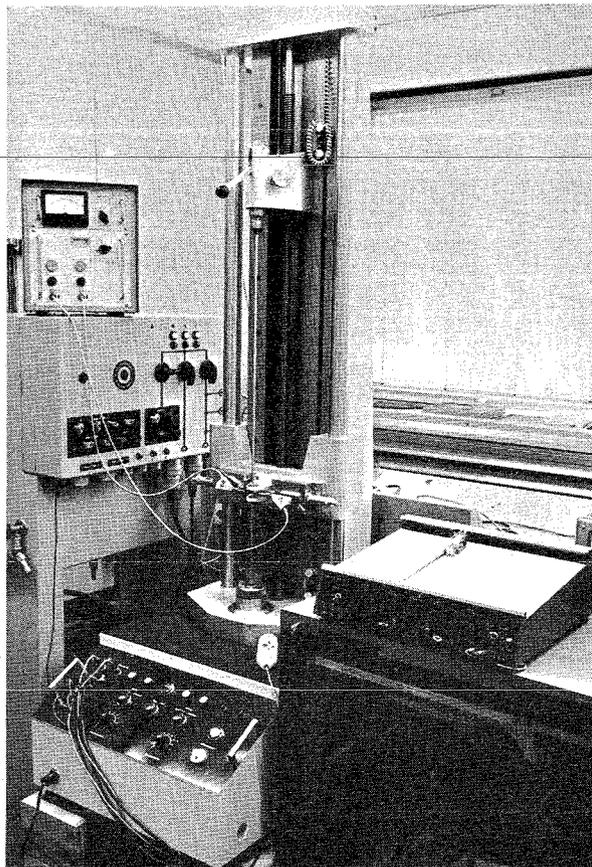


Bild 4 Meßplatz für Außendurchmesser-Prüfung

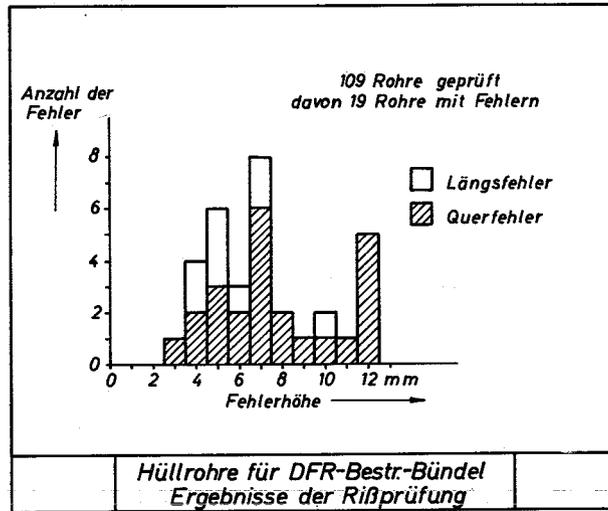


Bild 5 Hüllrohre für DFR-Bestrahlungs-Bündel
Ergebnisse der Rißprüfung

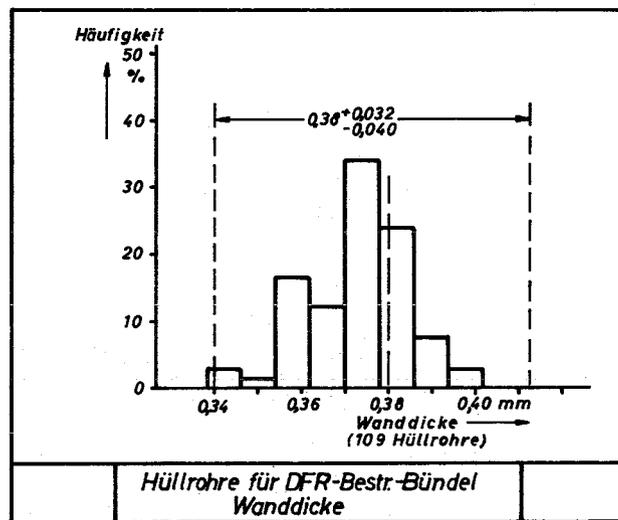


Bild 6 Hüllrohre für DFR-Bestrahlungs-Bündel
Wanddicke

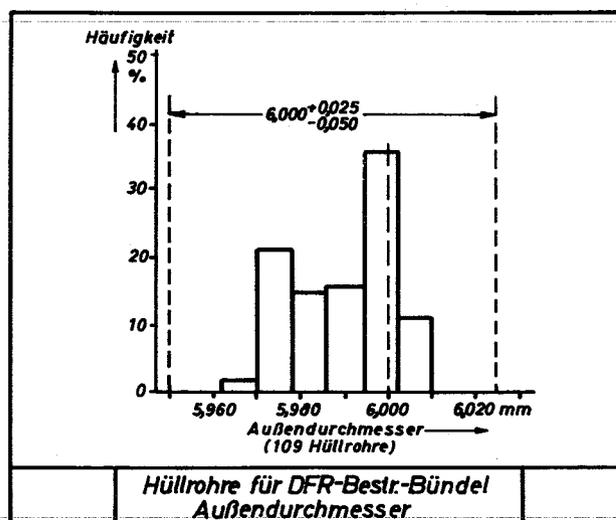


Bild 7 Hüllrohre für DFR-Bestrahlungs-Bündel
Außendurchmesser

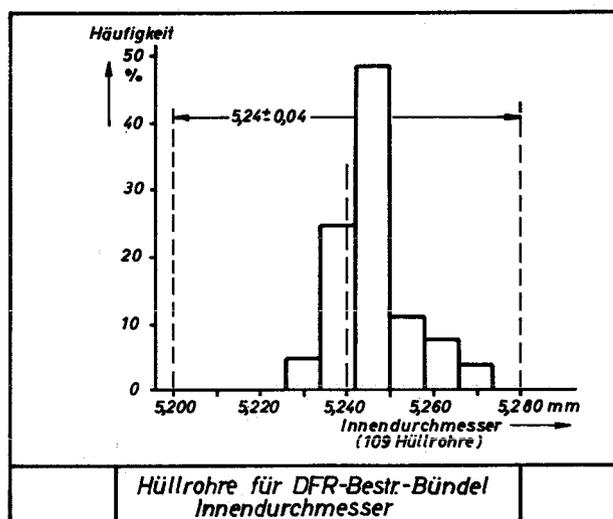


Bild 8 Hüllrohre für DFR-Bestrahlungs-Bündel
Innendurchmesser