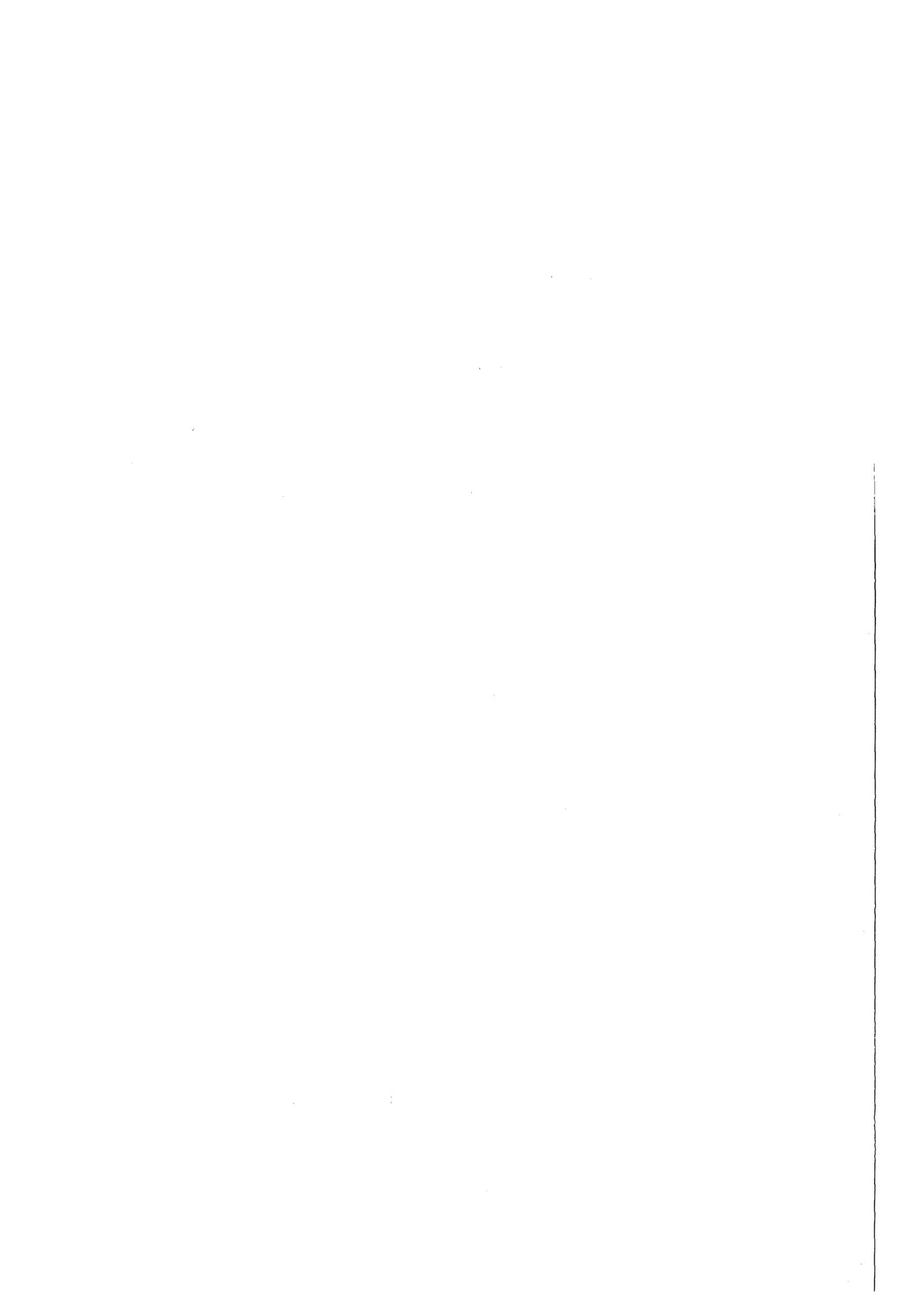


KfK 4528
April 1989

Mechanische Eigenschaften von Lithiumsilikaten für Fusionsreaktor-Brutblankets

H. Zimmermann
Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Kernfusion

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Kernfusion

KfK 4528

**Mechanische Eigenschaften von Lithiumsilikaten
für Fusionsreaktor-Brutblankets**

H. Zimmermann

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Mechanische Eigenschaften von Lithiumsilikaten für Fusionsreaktor-Brutblankets

Zusammenfassung

Oxidische Lithiumverbindungen werden als Tritium-Brutmateri-
alien in Fusionsreaktoren in Betracht gezogen. Unter ande-
rem wird Formstabilität unter Betriebsbedingungen gefordert.
Es wird eine Zusammenstellung der verfügbaren Daten der
mechanischen Eigenschaften von Li_4SiO_4 und Li_2SiO_3 gegeben.
E-Modul, Druck- und Biegefestigkeit, sowie Daten des Thermo-
schock- und Kriechverhaltens, die von KfK/IMF, ANL und ande-
ren Laboratorien gemessen wurden, werden verglichen. Para-
meterbeziehungen für die Eigenschaftswerte werden angegeben.

Mechanical Properties of Lithium Silicates for Fusion Reactor Breeder Blankets

Abstract

Lithium based oxide compounds are considered as tritium
breeding materials in fusion reactors. Among other things
dimensional stability during operating conditions are
required. A compilation of the available data of the mechani-
cal properties of Li_4SiO_4 and Li_2SiO_3 is presented. Young's
modulus, compressive and flexural strength, and data of
thermal shock and creep behaviour measured at KfK/IMF, ANL,
and other laboratories are compared. Parameter correlations
for the properties data are presented.

1. Einleitung

Im Institut für Material- und Festkörperforschung des Kernforschungszentrums Karlsruhe (KfK/IMF) werden Arbeiten zur Entwicklung von Lithiumsilikaten, Li_4SiO_4 und Li_2SiO_3 , als keramische Brutmaterialien für Fusionsreaktoren durchgeführt. Auf Grund seiner relativ schnellen Tritiumfreisetzung ist Li_4SiO_4 das favorisierte Material. Für Auslegungs- und Modellrechnungen, die die Temperaturverteilung und eine mögliche thermische Rißbildung im Brutstoff sowie seine mechanische Wechselwirkung mit der metallischen Hülle betreffen, ist eine genaue Kenntnis der physikalischen und mechanischen Eigenschaften erforderlich. Ziel dieses Berichts ist deshalb die Zusammenstellung aller verfügbaren mechanischen Eigenschaftswerte des Li_4SiO_4 und des Li_2SiO_3 . Grundlage hierfür sind im wesentlichen die Meßergebnisse, die an den Materialien gewonnen wurden, die im IMF hergestellt wurden /1,2,3/, sowie Li_4SiO_4 -Daten, die vom Argonne National Laboratory (ANL) veröffentlicht wurden /4,5/.

2. Experimentelles

2.1 Probenmaterial

Li_4SiO_4

Die Materialien beider Laboratorien wurden aus Pulvern durch Kaltpressen und Sintern hergestellt. Von beiden Herstellern wurden Li_4SiO_4 -Sorten mit unterschiedlichen Dichten und Korngrößen produziert. Das IMF fertigte in verschiedenen Herstellungsserien ausschließlich Tabletten an, die für Bestrahlungsversuche und Eigenschaftsmessungen verwendet wurden. ANL stellte für die Eigenschaftsuntersuchungen sowohl Tabletten als auch rechteckige Stäbe (Biegebruchproben) für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften her. Die wichtigsten Daten der verschiedenen Materialien sind in der Tabelle 1 (Seite 2) aufgeführt.

Tabelle 1: Daten der untersuchten Li_4SiO_4 -Proben

Hersteller/Charge	Porosität	Korngröße	Probenform
	%	μm	Abmessungen, mm Tabl.-Durchm.×Höhe
KfK/IX	10	10	Tabletten, 4,5×4,5
KfK/X	10	100	Tabletten, 9×9
KfK/XI	22	5	Tabletten, 9×9
KfK/LISA 2	9	25	Tabletten, 8×8
KfK/ELIMA HD	10	45	Tabletten, 5×5
KfK/ELIMA ND	28	40	Tabletten, 5×5
KfK/ELIMA 3	8	15	Tabletten, 10×10
ANL	32	4	Biegebruchproben
ANL	23	5	49×6×3
ANL	7	10	"
ANL	2	25	"
ANL	4	50	"
ANL	10	1)	Tabletten, 3,6×5

1) keine Angabe

Li_2SiO_3

Als Probenmaterial standen verschiedene IMF-Herstellungsschargen von Li_2SiO_3 -Tabletten mit unterschiedlichen Dichten und Gefügestrukturen zur Verfügung, die teilweise eigens für die Eigenschaftsmessungen gefertigt worden waren. Tabelle 2 (Seite 3) zeigt die wichtigsten Daten. An Tabletten der Charge III mit ca. 20% Porosität waren Nachsinterversuche durchgeführt worden. Nach Glühbehandlungen von einer bzw. drei Stunden bei 1100 °C an Luft konnten praktisch keine Veränderungen der Dichte festgestellt werden.

Tabelle 2: Daten der untersuchten Li_2SiO_3 -Tabletten
(Hersteller: KfK/IME III)

Charge	Porosität %	Korngröße μm	Abmessungen mm
III	22	20	5x 6
IV	12	25	10x10
V	22	40	10x 9
VI	17	8	9x 9
VII	17	6	10x10
VIII	7	10	9x 9
ELIMA hochdicht	6	19	5x 5

2.2 E-Modul

Zur Bestimmung des E-Moduls wurden die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der longitudinalen und transversalen Schallwellen in den Proben gemessen. Der E-Modul ergibt sich dann aus der Formel

$$E = v_1^2 \rho \frac{(1+\mu)(1-2\mu)}{1-\mu} \quad [\text{GPa}] \quad (1)$$

mit der Poissonzahl

$$\mu = \frac{0.5v_1^2 - v_t^2}{v_1^2 - v_t^2} \quad (2)$$

v_1 Geschwindigkeit der longitudinalen Schallwellen, km/s

v_t Geschwindigkeit der transversalen Schallwellen, km/s

ρ Dichte der Probe, g/cm^3

Zur Messung der Geschwindigkeit der longitudinalen Schallwellen wurde ein 10 MHz-Prüfkopf benutzt, zur Messung der Geschwindigkeit der transversalen Schallwellen ein 4 MHz-Prüfkopf. Die Messungen erfolgten in Richtung der Tablettenachse. Die Messung der Geschwindigkeit der Longitudinalwellen war bei allen Proben unproblematisch, eine Messung der Geschwindigkeit der Transversalwellen dagegen war bei vielen Proben infolge ihrer sehr hohen Dämpfung nicht möglich.

Die Ergebnisse der E-Modul-Bestimmungen an Li_4SiO_4 sind in der Abb. 1 in Abhängigkeit von der Porosität dargestellt. In diese Abbildung wurden auch die ANL-Ergebnisse eingezeichnet, die ebenfalls durch Messung der Schallgeschwindigkeiten bestimmt worden waren.

Abb. 2 zeigt den E-Modul des Li_2SiO_3 als Funktion der Porosität. Zusätzlich zu den eigenen Meßwerten wurden in diese Abbildung einige englische Ergebnisse eingetragen, die an 80% dichtem Material ermittelt worden waren /6/ sowie ein Wert für 100% dichtes Li_2SiO_3 , der aus den elastischen Konstanten von Einkristallen /7/ nach der Mittelungsmethode von Voigt /8/ berechnet wurde.

Die untersuchten Tabletten stammen zum Teil aus sehr frühen Herstellungsserien, und es ist zu vermuten, daß sie noch nicht die optimalen Materialeigenschaften aufweisen. Es werden deshalb auch sehr starke Schwankungen der Meßwerte innerhalb einer Charge beobachtet. Aus diesem Grund werden bei der Auswertung die oberen Meßwerte der jeweiligen Charge als maßgebend für den E-Modul gefügemäßig einwandfreien Materials angesehen. Die Porositätsabhängigkeit des E-Moduls läßt sich dann sowohl für das Li_4SiO_4 als auch für das Li_2SiO_3 durch die Formel

$$E = 110 (1-P)^3, \quad \text{GPa} \quad (3)$$

darstellen. Ein Einfluß anderer Gefügeparameter als der der Porosität auf den E-Modul ist nicht erkennbar.

Billone und Grayhack /5/ geben für den E-Modul des Li_4SiO_4 folgende Formel an

$$E = 114 \exp(-3,5P) [1 - 2,5 \cdot 10^{-4}(T-293)], \text{ GPa} \quad (4)$$

Im interessierenden Bereich ist die Porositätsabhängigkeit mit der der Formel (3) praktisch gleich. Die Beschreibung der Porositätsabhängigkeit durch den Ansatz $(1-P)^n$ hat jedoch den formalen Vorteil, daß die betreffende Eigenschaft bei 100% Porosität tatsächlich null ist.

Die Ähnlichkeit der elastischen Eigenschaften beider Silikate zeigt sich auch in den Poissonzahlen. Die Messungen an den 90% dichten Li_4SiO_4 -Tabletten ergaben eine mittlere Poissonzahl von 0,25. An einer isostatisch heißgepreßten Probe, die vom IMF III geliefert worden war, wurde eine Poissonzahl von 0,23 gemessen. An den Li_2SiO_3 -Proben wurde ein mittleres Poisson-Verhältnis von 0,22 bestimmt. Dieser Wert entspricht den Angaben von 0,2 bzw. 0,22 nach /6/.

2.2 Festigkeit

Vom IMF wurden die Druckfestigkeiten des Li_4SiO_4 und des Li_2SiO_3 gemessen, und vom ANL wurden die Biegebruchfestigkeit und der K_{IC} -Wert des Li_4SiO_4 bestimmt.

Li_4SiO_4

Die Druckfestigkeit der Proben wurde im IMF auf einer Prüfmaschine des Typs INSTRON 8062 ermittelt. Die Belastungsgeschwindigkeit betrug 30 N/s bei den Proben mit 5 mm Durchmesser und 100 N/s bei den Proben mit ca. 10 mm Durchmesser. Die

Druckversuche wurden zum größten Teil an planparallel geschliffenen Tabletten durchgeführt.

Für die Beschreibung der Porositäts- und der Korngrößenabhängigkeit der Festigkeit wurde folgender Formelansatz gewählt:

$$\sigma = \sigma_0 (1-P)^b d^{-c} \quad (5)$$

P Porosität

d mittlere Korngröße, μm

Mit Fitprogrammen wurden für die im IMF gemessenen Druckfestigkeiten und die vom ANL bestimmten Biegebruchfestigkeiten σ_0 -Werte und die Exponenten ermittelt. Als bester Fit für die Druckfestigkeit des Li_4SiO_4 im untersuchten Parameterbereich ergab sich

$$\sigma_d = 975 (1-P)^{1,5} d^{-0,44}, \text{ MPa} \quad (6)$$

Dabei wurden allerdings die sehr niedrigen Werte der Charge IX (<100 MPa), einer der ersten Li_4SiO_4 -Herstellungschargen überhaupt, nicht berücksichtigt. Abb. 3 zeigt die für verschiedene Korngrößen berechneten Druckfestigkeiten in Abhängigkeit von der Porosität zusammen mit den Meßwerten. Da innerhalb der einzelnen Herstellungschargen sehr große Streuungen der Meßergebnisse auftreten, die vermutlich auf Gefügeinhomogenitäten zurückzuführen sind, wurde hier auf die Wiedergabe sämtlicher Meßergebnisse verzichtet. Es wurden nur die oberen Meßwerte der jeweiligen Charge dargestellt, die als typisch für die Druckfestigkeit gefügemäßig einwandfreien Materials angesehen werden.

Die vom ANL gemessenen Biegebruchfestigkeiten lassen sich mit der Formel

$$\sigma_b = 195 (1-P)^3 d^{-0,44}, \text{ MPa} \quad (7)$$

beschreiben. Die Abb. 4 zeigt die mit dieser Formel berechneten Biegebruchfestigkeiten zusammen mit den ANL-Meßwerten. Ebenfalls eingezeichnet sind die mit der ANL-Formel /5/

$$\sigma_b = (150/\sqrt{d}) \exp(-4,3P) \ln(1830/T), \text{ MPa} \quad (8)$$

berechneten Festigkeitswerte. Es zeigt sich, daß der Ansatz $(1-P)^3$ des IMF-Fits die bessere Anpassung an die experimentellen Ergebnisse liefert als der Exponentialansatz. Auch der Exponent -0,44 gibt die Korngrößenabhängigkeit besser wieder als der Exponent -0,5, der sie offenbar überschätzt. Für LiO_2 wurde von Krikorian /9/ ein Exponent von -0,4 empfohlen.

Das Verhältnis Druckfestigkeit:Biegebruchfestigkeit bewegt sich nach den Formeln (6) und (7) im Porositätsbereich von 0 bis 37% zwischen 5 und 10. Das sind Werte wie sie auch häufig der Literatur, insbesondere den Tabellenwerken von Keramikherstellern, entnommen werden können. Die Porosität übt auf die Biegebruchfestigkeit einen stärkeren Einfluß aus als auf die Druckfestigkeit; denn Poren führen unter Zugbeanspruchung offenbar zu einer höheren örtlichen Spannungserhöhung und damit zu einer stärkeren Festigkeitsverminderung als unter Druckbeanspruchung.

Zu den mit gekerbten Biegebruchproben gemessenen K_{IC} -Werten des ANL können keine Vergleiche gemacht werden; denn eigene Werte existieren nicht, und aus der Literatur sind auch keine Daten anderer Lithium-haltiger Keramiken bekannt. Lediglich ein Vergleich mit Al_2O_3 -Werten ist möglich. Die maximalen K_{IC} -Werte traten bei beiden Materialien bei einer Korngröße von etwa 10 μm auf. Sie lagen beim Lithiumorthosilikat bei 1,1 $\text{MNm}^{-3/2}$ /5/ und beim Al_2O_3 bei 4,5 $\text{MNm}^{-3/2}$ /10/, also um den Faktor 4 höher als beim Li_4SiO_4 . Der Verlauf mit der Porosität und der Korngröße war aber ähnlich, d.h. bei Korngrößen über 10 μm nahm der K_{IC} -Wert ab. Unterhalb 10 μm sank der K_{IC} -Wert bei beiden Ma-

terialien mit abnehmender Korngröße, die aber auch mit einer abnehmenden Dichte verbunden war.

Li₂SiO₃

Abb. 5 zeigt die Abhängigkeit der Druckfestigkeit des Li₂SiO₃ von der Porosität. Auch hier wurden nur die oberen Meßwerte jeder untersuchten Charge eingetragen. Die Druckfestigkeit des Li₂SiO₃ ergibt sich zu

$$\sigma_d = 1600 (1-P)^{3,5} d^{-0,45}, \text{ MPa} \quad (9)$$

Die Formel zur Beschreibung der Festigkeit berücksichtigt nicht die Porenstruktur, die über unterschiedliche Kerbwirkung offenbar auch einen Einfluß hat. Im allgemeinen hatten die untersuchten Materialien überwiegend runde Poren, deren Größenverteilungen allerdings von Charge zu Charge verschieden waren. Ein Einfluß der Porengröße auf die Druckfestigkeit konnte nicht festgestellt werden. Dagegen erwiesen sich langgestreckte Poren an den Korngrenzen, wie sie besonders bei der Li₂SiO₃-Charge VII auftraten, als festigkeitsmindernd.

In /6/ werden Werte der Biegebruchfestigkeit von zwei 80% dichten Li₂SiO₃-Chargen bei Raumtemperatur sowie bei 400 und 600 °C genannt. Bei Raumtemperatur betragen die Festigkeiten 43 bzw. 60 MPa. Sie liegen damit im Bereich der Biegebruchfestigkeit von Li₄SiO₄ mit Korngrößen unter 10 µm. Mit steigender Temperatur nehmen bei beiden Chargen die Festigkeiten zunächst leicht zu. Für die Charge mit niedriger Festigkeit wird bei 600 °C ein Wert von 47 MPa angegeben. Bei der Charge mit höherer Festigkeit beträgt die Biegebruchfestigkeit bei 400 °C 63 MPa, bei 600 °C dagegen nur noch 38 MPa.

2.3 Thermoschockverhalten

Die Thermoschockbeständigkeit ist definiert als die minimale Temperaturdifferenz (kritische Temperaturdifferenz), bei der unter gegebenen Randbedingungen eine sicht- oder meßbare Schädigung des Materials eintritt. Die Thermoschockversuche wurden in den Laboratorien auf verschiedene Weise durchgeführt. Bei ANL wurden Biegebruchproben von unterschiedlichen Temperaturen in Silikonöl von Raumtemperatur abgeschreckt. Anschließend wurde die Biegebruchfestigkeit bestimmt. Bei der kritischen Temperaturdifferenz tritt ein Steilabfall der Festigkeit ein. Im IMF wurden Tabletten durch Eintauchen in ein Bad flüssigen Zinns unterschiedlicher Temperatur rasch aufgeheizt, und es wurde die Temperaturdifferenz ermittelt, bei der erstmals erkennbare Rißbildung erfolgte.

Bei der Thermoschockprüfung im IMF werden die Tabletten zwecks Erzielung eines definierten Wärmeflusses über die Mantelflächen an beiden Stirnseiten durch je eine Isoliertablette, z.B. aus Ergon, thermisch isoliert. Die Versuchsdurchführung sieht normalerweise folgendermaßen aus: Die Tabletten werden von Raumtemperatur in ein Zinnbad vorgegebener Temperatur eingetaucht. Je nachdem ob Rißbildung beobachtet wird oder nicht, wird im darauffolgenden Versuch die Badtemperatur zur Verringerung oder Erhöhung der Temperaturdifferenz geändert.

Li₄SiO₄

Die Thermoschockbeständigkeit des Li₄SiO₄ ist nicht sehr gut, wie im Hinblick auf die physikalischen Eigenschaften zu erwarten ist /11/. Die Ursache hierfür ist im wesentlichen in dem relativ hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Li₄SiO₄ zu suchen. Bei allen getesteten Tabletten mit den Abmessungen 9×9 mm (Charge X und XI) traten bei der niedrigsten in der Versuchsanordnung möglichen Temperaturdifferenz von 240 K Risse auf. Begleitrechnungen zu den Thermoschockversuchen, die ein

homogenes und voll elastisches Material voraussetzen und unter diesen Voraussetzungen Bruchspannungen ergeben, die im allgemeinen zwischen der Zugfestigkeit und der Biegebruchfestigkeit liegen, ergaben für die Temperaturdifferenz von 240 K maximale Zugspannungen von ca. 65 MPa für das 90% dichte Material und von ca. 55 MPa für das 78% dichte Material. Da die tatsächlichen kritischen Temperaturdifferenzen unter 240 K liegen, sind auch die Maximalspannungen beider Materialien niedriger. Nach der Formel für die Biegebruchfestigkeit sind für die beiden Materialien Festigkeiten von 19 bzw. 46 MPa zu erwarten.

Thermoschockversuche mit einigen 8x8 mm Li_4SiO_4 -Tabletten (91% TD) der Chargen LISA 1 und 2 ergaben eine kritische Temperaturdifferenz von ca. 475 K, für die eine maximale Zugspannung von 140 MPa berechnet wurde, die deutlich über der nach Formel (7) berechneten Biegebruchfestigkeit von 34 MPa liegt. Das ist ein Hinweis darauf, daß die Voraussetzungen des Rechenprogramms (homogenes und vollelastisches Material) nicht erfüllt sind (s. a. Abschnitt " Li_2SiO_3 ").

Eine Abschätzung der Wärmespannungsparameter kann das Ergebnis jedoch qualitativ erklären. Als Maß für den Widerstand gegen Rißbildung werden für beide hochdichten Materialien die Wärmespannungsparameter R berechnet.

$$R = \sigma(1-\mu)/\alpha E \quad (10)$$

σ Zugfestigkeit, MPa

μ Poissonzahl, $\mu = 0,25$

α thermischer Ausdehnungskoeffizient, $\alpha = 3,6 \times 10^{-5}/\text{K}$ /13/

Für die Zugfestigkeit werden die nach der Formel für die Biegebruchfestigkeit berechneten Werte eingesetzt (19 MPa für Charge X, 36 MPa für die LISA-Tabletten), und für den E-Modul werden die nach Formel (3) ermittelten Werte (80 bzw. 83 GPa) verwendet. Auf die Weise erhält man für die Tabletten der

Charge X einen Wärmespannungsparameter $R=5$ K, und für die LI-SA-Tabletten einen Wert von $R=9$ K. Das Verhältnis entspricht etwa demjenigen der kritischen Temperaturdifferenzen.

Erste Versuche mit bestrahlten Tabletten aus dem Experiment LISA 1 ergaben mit einer kritischen Temperaturdifferenz von ca. 375 K einen um 100 K niedrigeren Wert, d.h. unter Bestrahlung verschlechtert sich die Thermoschockbeständigkeit des Li_4SiO_4 . Die Tabletten waren bei einer Temperatur von 600 °C und bei einem Neutronenfluß von $1,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 61 Tage lang im Siloe Reaktor in Grenoble bestrahlt worden. Vor den Thermoschockversuchen wurden sie bis zu 2 Tagen bei Temperaturen bis zu 630 °C zwecks Bestimmung des Tritiumgehaltes ausgeheizt.

ANL gibt als kritische Temperaturdifferenz für den Steilabfall der Biegebruchfestigkeit einen Wert von 150 bis 170 K an. Das ist für eine Abkühlung in Silikonöl, das wegen seiner milden Abschreckwirkung meist nur für wenig thermoschockbeständige Materialien, wie z.B. Glas oder Mullit, verwendet wird, ein sehr niedriger Wert. Für Al_2O_3 -Rundstäbe ungefähr gleicher Querschnittsfläche wie die Li_4SiO_4 -Stäbe vom ANL ergab sich die kritische Temperaturdifferenz bei Abschreckung in Silikonöl zu ca. 670 K /12/.

Li_2SiO_3

Thermoschockversuche wurden an Proben der Chargen VII und VIII durchgeführt. Für die Charge VIII ergab sich die kritische Temperaturdifferenz zu 790 K, wobei die Streuung relativ gering war. Dagegen war die Streuung bei der Charge VII außerordentlich hoch. Gemäß der Definition, daß das erstmalige Auftreten eines Risses die Thermoschockbeständigkeit bestimmt, ergab sich hier die kritische Temperaturdifferenz zu 700 K.

Die Begleitrechnungen zu den Thermoschockversuchen ergaben maximale Zugspannungen von ca. 140 MPa für das 93% dichte Material und von ca. 90 MPa für das 83% dichte Material. Diese Werte sind jedoch im Hinblick auf die ermittelten Bruchfestigkeiten unrealistisch hoch. Das Rißverhalten der Tabletten - Abplatzungen von der Oberfläche - zeigt auch, daß die oben erwähnten Voraussetzungen des Rechenprogramms nicht erfüllt sind. Dieses Rißbild deutet auf die frühzeitige Bildung mehrerer Risse in der äußeren Zone vor Erreichen der Maximalspannung hin. Dagegen ist für eine homogene Keramik beim Aufheizversuch ein radialer Riß vom Probenzentrum zum Rand typisch; denn die rißauslösenden maximalen Zugspannungen treten als Tangentialspannungen im Innern der Probe auf.

2.2 Kriechverhalten

Die Kriechversuche wurden in beiden Fällen als Druckkriechversuch an Tabletten bei Temperaturen zwischen 750 und 950 °C durchgeführt. Bei ANL wurden sie mit konstanter Verformungsgeschwindigkeit im Bereich von 5×10^{-6} bis $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ unter Argonatmosphäre gefahren, während sie im IMF unter konstanter Last mit Drücken von 10 bzw. 40 MPa im Vakuum erfolgten.

Li₄SiO₄

Die Versuchszeiten bewegten sich bei den IMF-Experimenten je nach Kriechgeschwindigkeit zwischen einigen zehn und wenigen hundert Stunden. Bis zu einem Verformungsgrad von ca. 6%, bei dem in allen Fällen Risse in den Tabletten aufgetreten sind, ist die Kriechgeschwindigkeit von der Zeit bzw. vom Verformungsgrad abhängig, d. h. alle Versuche fanden im primären Kriechbereich statt. Für die Auswertung werden die mittleren Kriechgeschwindigkeiten innerhalb der ersten 100 Stunden Versuchsdauer und die momentanen Kriechgeschwindigkeiten bei 1% Verformung herangezogen. Die Abbildungen 6 und 7 zeigen die

100 h-Werte und die 1%-Werte in Abhängigkeit von der Temperatur in der Arrhenius-Darstellung. Die Meßergebnisse zeigen starke Schwankungen zwischen den Tabletten einer Charge. Es ist deshalb schwierig, aus den wenigen Meßergebnissen zuverlässige Werte der Aktivierungsenergie Q und des Spannungsexponenten n abzuleiten. Berechnet man für die Meßpunkte in den Abbildungen 6 und 7 die Ausgleichsgeraden, so ergeben sich für die 100 h-Werte der Kriechgeschwindigkeit eine mittlere Aktivierungsenergie von ca. 175 kJ/mol und für die 1%-Werte ein mittlerer Wert von ca. 290 kJ/mol. Die Ursache für die niedrigere Aktivierungsenergie der 100 h-Werte ist in der großen Streuung der Meßwerte zu suchen. Von den Tabletten, die bei hohen Temperaturen höhere Kriechgeschwindigkeiten aufweisen, gibt es wegen der hohen Verformung keine 100 h-Werte. So wurden nur die Tabletten mit niedriger Kriechgeschwindigkeit bei hohen Temperaturen bei der Berechnung der Aktivierungsenergie berücksichtigt, so daß der 100 h-Wert verfälscht wurde. Eine Abschätzung des Spannungsexponenten führt zum Wert $n = 1$.

Zur genaueren Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Spannungsexponenten wurden bei einigen Versuchen Temperatur- und Laständerungen vorgenommen. Bei diesen Versuchen trat bei jeder Erhöhung der Temperatur oder des Druckes erneut ein ausgeprägter primärer Kriechbereich auf. Bei der Berechnung der Aktivierungsenergie und des Spannungsexponenten führt das zu sehr hohen Werten. So wurden Aktivierungsenergien von über 500 kJ/mol und Spannungsexponenten um 4 gefunden. Inwieweit diese Werte, die dem formalen Vergleich mit stationären Kriechvorgängen entstammen, sinnvoll sind, soll hier nicht diskutiert werden. Im Falle einer Erniedrigung der Temperatur oder des Druckes während des Versuchs lagen die Aktivierungsenergien zwischen 300 und 400 kJ/mol und die Spannungsexponenten zwischen 1 und 2. Abb. 8 zeigt eine typische Kriechkurve mit Last- und Temperaturwechseln. Über die Versuchszeit aufgetragen sind die Verformung und die momentane Kriechgeschwindigkeit.

Abb. 9 zeigt die Kriechgeschwindigkeit des Li_4SiO_4 (100 h-Werte) bei 900 °C und 10 MPa Belastung in Abhängigkeit von der Porosität. Die nicht bei diesen Bedingungen gemessenen Werte wurden mit den in der Abb. 6 angegebenen Aktivierungsenergien und dem Spannungsexponent $n = 1$ umgerechnet. Die Kriechgeschwindigkeit des Li_4SiO_4 zeigt eine sehr starke Abhängigkeit von der Porosität.

ANL gibt die Kriechgeschwindigkeit für 90% dichtes Material bei 900 °C in Abhängigkeit von der Spannung an. Die Daten sind in der Abb. 10 dargestellt. Es wird gesagt, daß sich bei dieser Temperatur eine Gleichgewichtsspannung einstellt, jedoch wird kein Hinweis auf den dazugehörigen Verformungsgrad bzw. auf die Versuchszeit gegeben. Zum Vergleich der ANL- und IMF-Werte wurden in die Abb. 10 die momentanen Kriechgeschwindigkeiten des 90% dichten IMF-Materials bei 0,5 und 1% Verformung eingezeichnet. Die bei 40 MPa Belastung und 1% Verformung gemessenen IMF-Werte fügen sich trotz unterschiedlicher Versuchsbedingungen und verschiedener Probenmaterialien gut in die Spannungsabhängigkeit der ANL-Werte ein. Damit werden sowohl die bei den Lastwechselversuchen im IMF ermittelten Spannungsexponenten von ca. 4 als auch der für 900 °C angegebene Wert von 4,8 in /5/ gestützt, der typisch für eine Verformung durch Versetzungsklettern ist. Die Spannungsexponenten von 1, die im IMF an verschiedenen Proben bei niedrigen Verformungsgraden, und teilweise auch tieferen Temperaturen, gemessen wurden, sind charakteristisch für Verformungsvorgänge in den Korngrenzen. Zwei Ursachen dieser Diskrepanz in Bezug auf den Spannungsexponent sind denkbar: 1) Eine Zunahme des Spannungsexponenten mit der Belastung. 2) Eine Änderung der Kriechmechanismen im Laufe der Versuche bzw. mit zunehmender Temperatur. Während zu Beginn bei niedrigen Verformungsgraden Korngrenzenprozesse bestimmend sein könnten, könnten bei hohen Verformungsgraden Gitterprozesse dominieren.

Für die Betrachtung der mechanischen Wechselwirkung zwischen Brutstoff und Hüllmaterial erscheint die Verwendung der Kriechdaten bei niedriger Belastung und niedrigen Verformungsgraden sinnvoller. Die 100 h-Werte der Kriechgeschwindigkeit lassen sich mit hinreichender Genauigkeit durch die Formel

$$\dot{\epsilon} = 50 \sigma \exp(-180/RT) \exp(29P), 1/h \quad (11)$$

σ Spannung, MPa

R Gaskonstante, kJ/mol K

T Temperatur, K

P Porosität

darstellen. Man kann annehmen, daß Brutstoffe mit einer Kriechgeschwindigkeit $\leq 10^{-6}$ /h bei einer Druckbelastung von 10 MPa als praktisch starr angesehen werden können /13/. Die entsprechenden Temperaturgrenzen liegen für das 90% dichte Li_4SiO_4 bei ca. 650 °C und für das 78% dichte Material zwischen 500 und 550 °C.

Li_2SiO_3

Das Li_2SiO_3 besitzt eine niedrigere Kriechgeschwindigkeit als das Li_4SiO_4 . Auch bei diesem Material wurden sehr starke Schwankungen zwischen den Meßergebnissen beobachtet, die an verschiedenen Tabletten einer Charge gewonnen wurden. Temperaturwechselversuche ergaben eine mittlere Aktivierungsenergie von 470 kJ/Mol. Ein Vergleich der 100 h-Werte der Kriechgeschwindigkeiten, die an verschiedenen Tabletten gemessen worden waren, führte zu einer Aktivierungsenergie von ca. 200 kJ/Mol. Hier trat also der gleiche Effekt wie beim Li_4SiO_4 auf. Aus Lastwechselversuchen ergab sich ein Spannungsexponent zwischen eins und zwei. Die 100 h-Werte der Kriechgeschwindigkeit des Li_2SiO_3 lassen sich durch die Formel

$$\dot{\epsilon} = 1700 \sigma \exp(-200/RT) \exp(7P), 1/h \quad (12)$$

darstellen. Verglichen mit dem Li_4SiO_4 weist die Kriechgeschwindigkeit des Li_2SiO_3 eine weniger starke Porositätsabhängigkeit auf. Eine Abhängigkeit von der Korngröße ist nicht zu erkennen. Das Li_2SiO_3 kann bei Porositäten von ca. 20% bei den technisch relevanten Temperaturen bis zu 800 °C als starr betrachtet werden.

Literatur

- /1/ M. Blumhofer, H. Zimmermann
unveröffentlichter Bericht, KfK, 1986
- /2/ M. Blumhofer, H. Zimmermann
unveröffentlichter Bericht, KfK, 1987
- /3/ H. Zimmermann
unveröffentlichter Bericht, KfK, 1988
- /4/ K. Bär, C.Y. Chu, J.P. Singh, K.C. Goretta,
J.L. Routbort, M.C. Billone, R.B. Poepfel
Mechanical Properties and Deformation of Polycrystalline
Lithium Orthosilicate
Int. Symp. Fusion Nucl. Technol., Tokyo, April 1988
- /5/ M.C. Billone, W.T. Grayhack
Summary of Mechanical Properties Data and Correlations
for Li_2O , Li_4SiO_4 , LiAlO_2 , and Be
ANL/FPP/TM-218 (1988)
- /6/ K. Gilchrist, S.D. Preston
Workshop Progress in Ceramic Tritium Breeding Materials
Development, Petten, June 24-26, 1987
- /7/ S. Haussühl, J. Libertz, S. Stähr
Single Crystal Growth and Pyroelectric, Dielectric,
Piezoelectric, Elastic, and Thermoelastic Properties
of Orthorhombic Li_2SiO_3 , Li_2GeO_3 , and Na_2GeO_3
Crystal Res. and Technol. 17 (1982) 521-526
- /8/ W. Voigt
Lehrbuch der Kristallphysik
Leipzig, 1928

- /9/ O.H. Krikorian
Estimation of the Thermophysical and Mechanical Properties and the Equation of State of Li_2O
UCRL-90681 (1984)
- /10/ N. Clausen, R. Pabst, C.P. Lahmann
Influence of Microstructure of Al_2O_3 and ZrO_2 on K_{IC}
Proc. Brit. Ceram. Soc. 25 (1975) 139-148
- /11/ W. Dienst, H. Zimmermann
Investigation of Mechanical Properties of Ceramic Breeder Materials
3rd Int. Conf. Fusion Reactor Mat., Karlsruhe, Oct. 1987; J. Nucl. Mat. 155-157 (1988) 476-479
- /12/ D.P.H. Hasselman, D.A. Krohn
Effect of Surface Compression Strengthening on Thermal Stress Fracture of Brittle Ceramics
Science of Ceramics 7 (1973) 105-122
- /13/ W. Dienst
unveröffentlichter Bericht, KfK, 1987

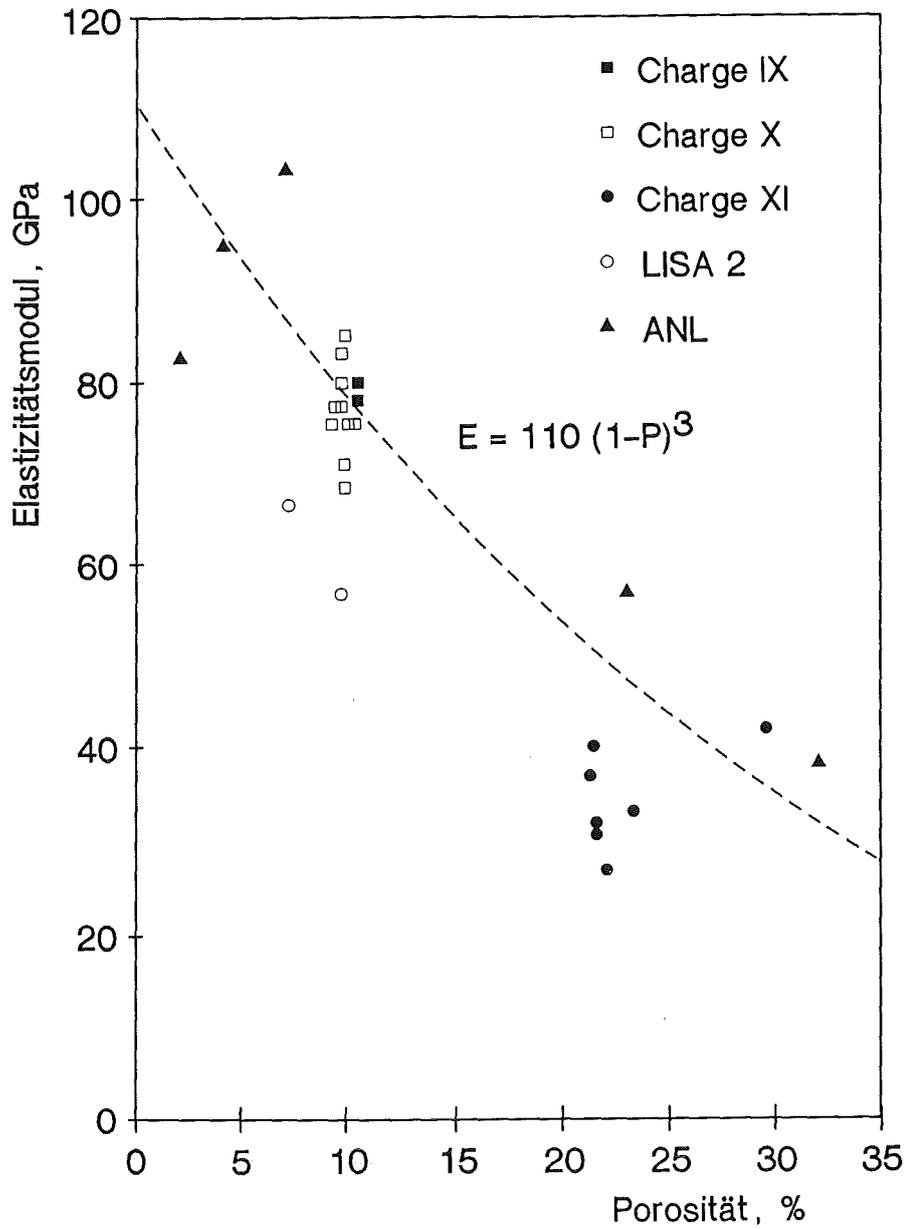


Abb. 1: E-Modul von Li_4SiO_4 in Abhängigkeit von der Porosität

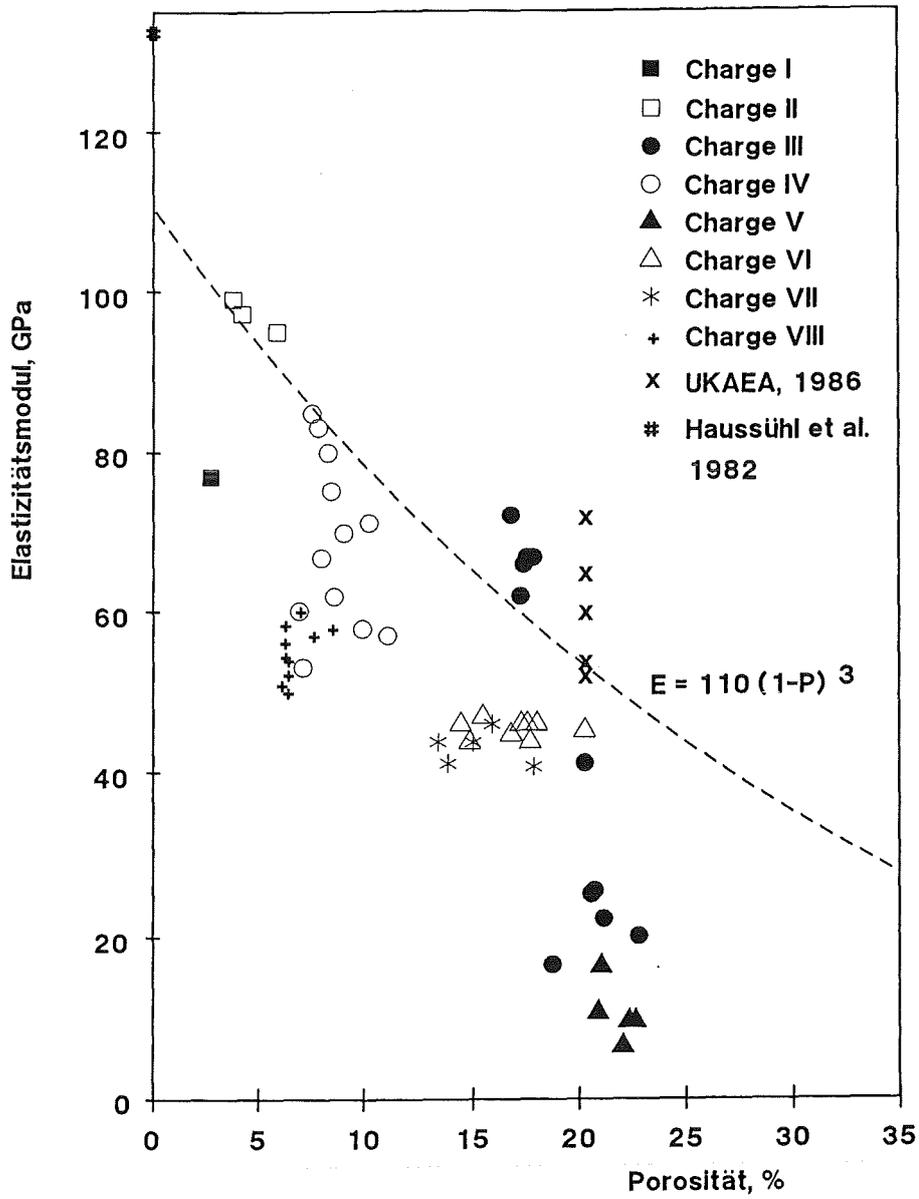


Abb. 2: E-Modul von Li_2SiO_3 in Abhängigkeit von der Porosität

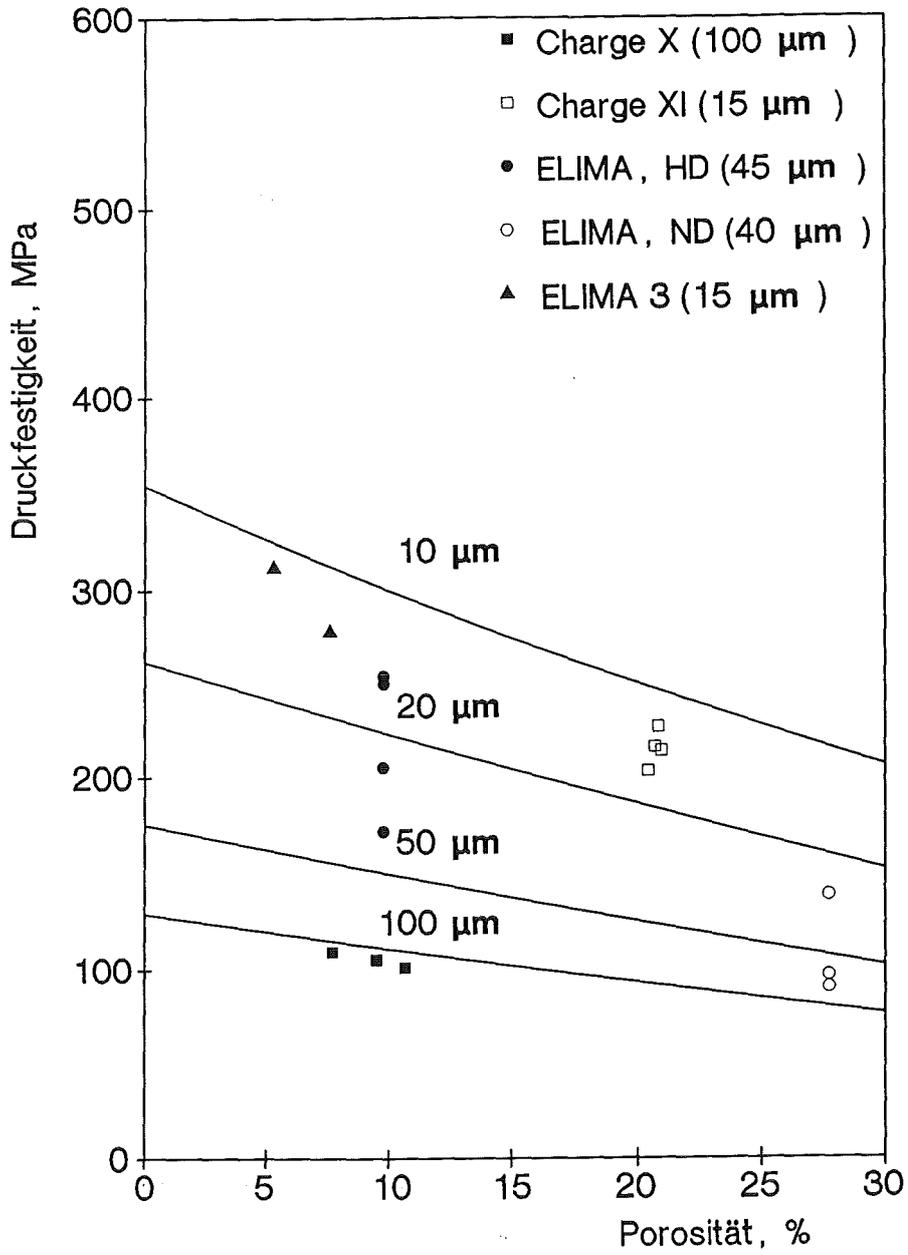


Abb. 3: Druckfestigkeit von Li_4SiO_4 in Abhängigkeit von der Porosität

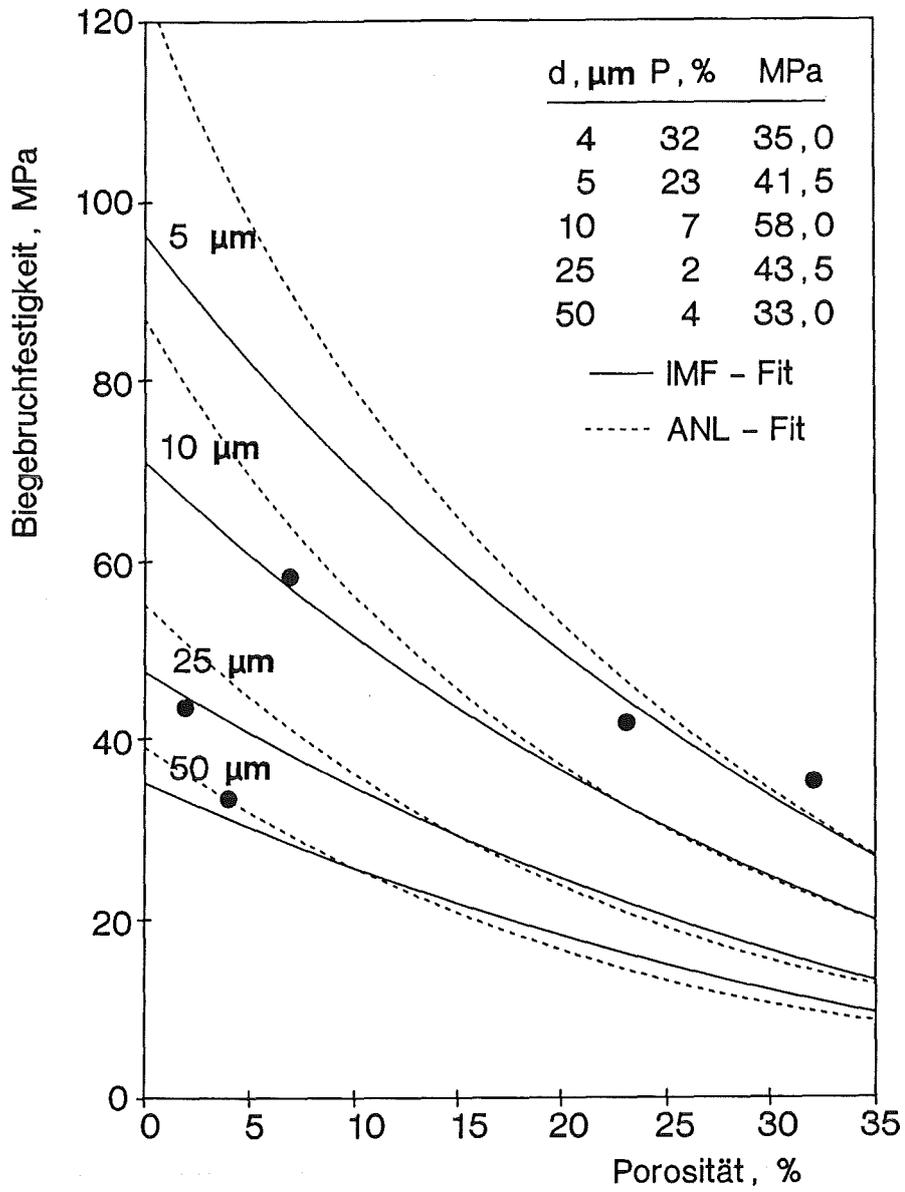


Abb. 4: Biegebruchfestigkeit von Li_4SiO_4 in Abhängigkeit von der Porosität (Meßwerte aus /5/)

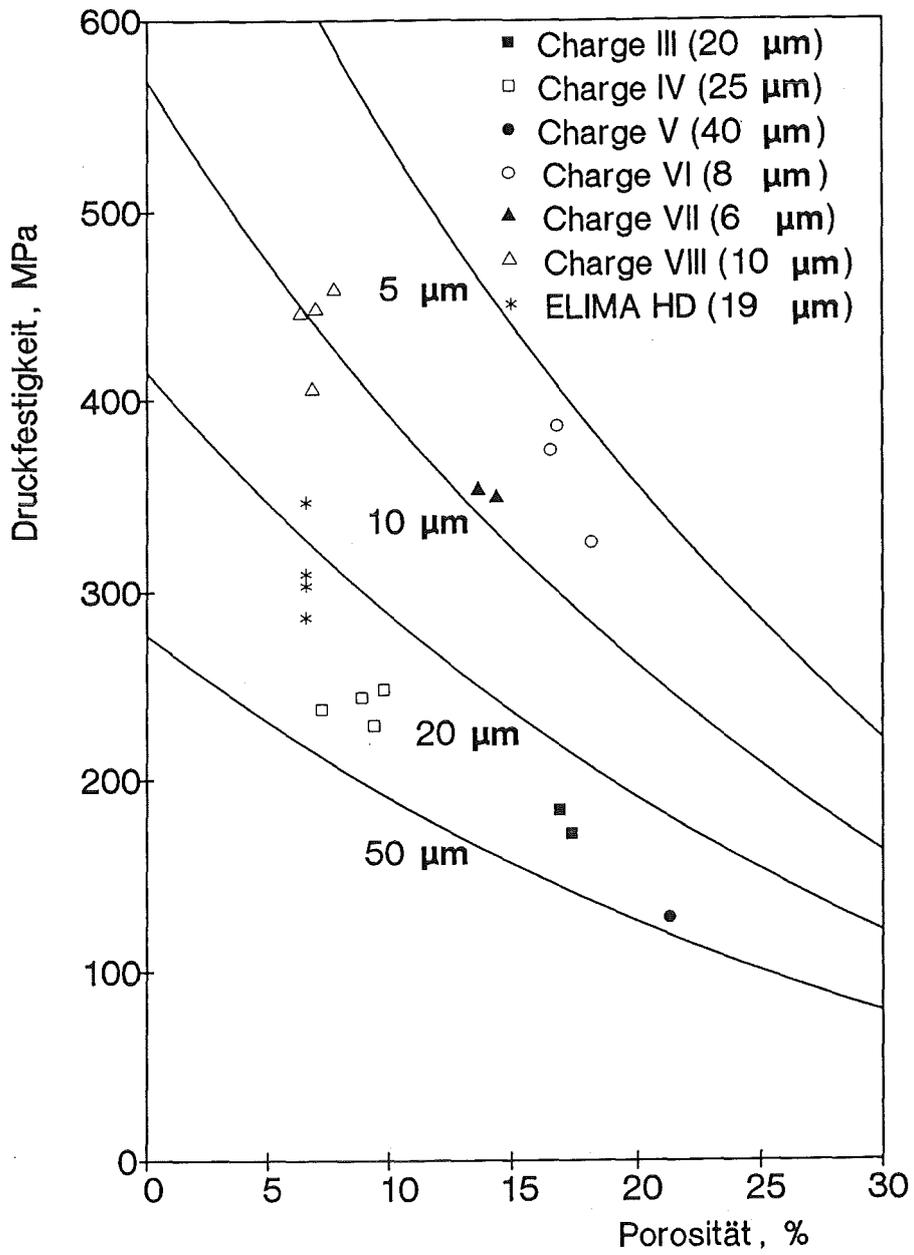


Abb. 5: Druckfestigkeit von Li_2SiO_3 in Abhängigkeit von der Porosität

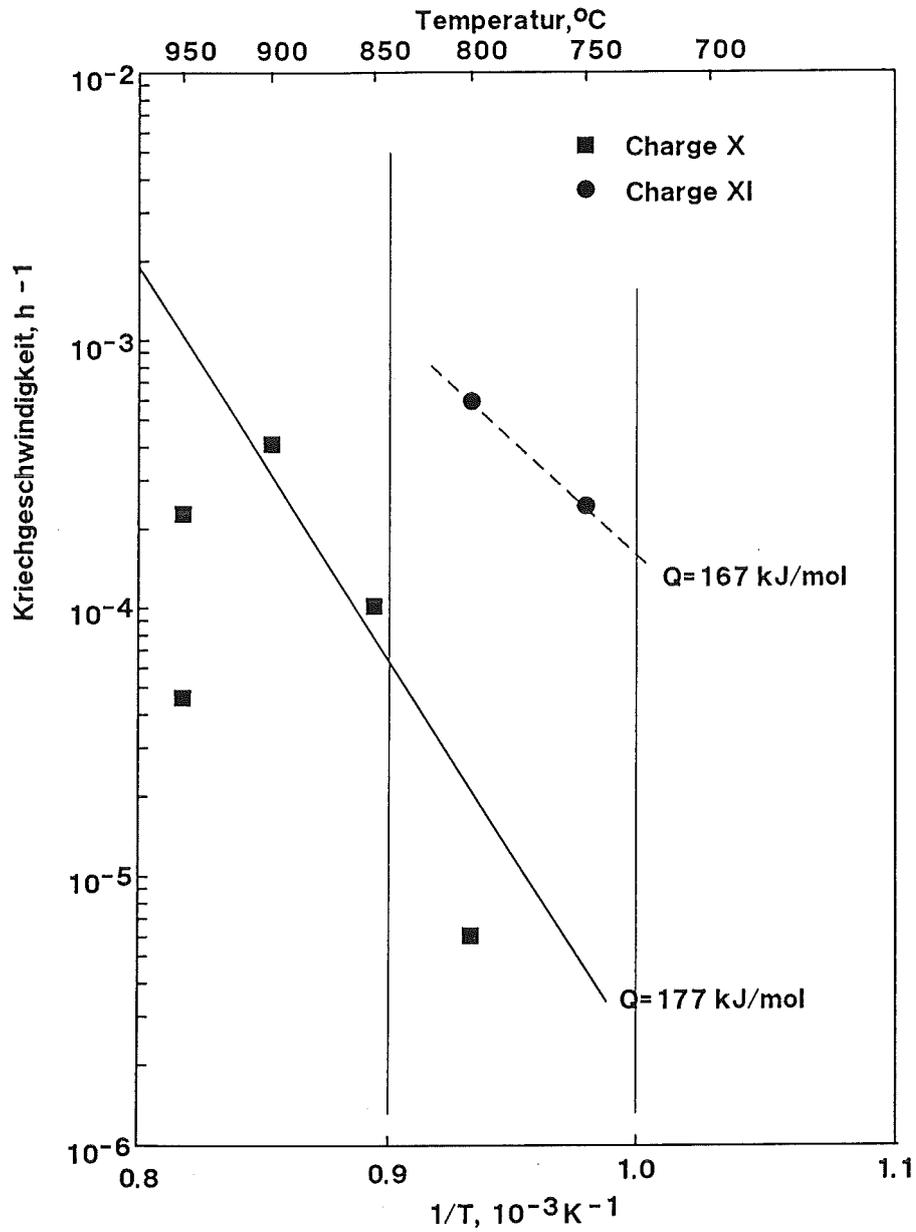


Abb. 6: Kriechgeschwindigkeit von Li_4SiO_4 (100 h-Wert) bei 10 MPa Belastung in Abhängigkeit von der Temperatur

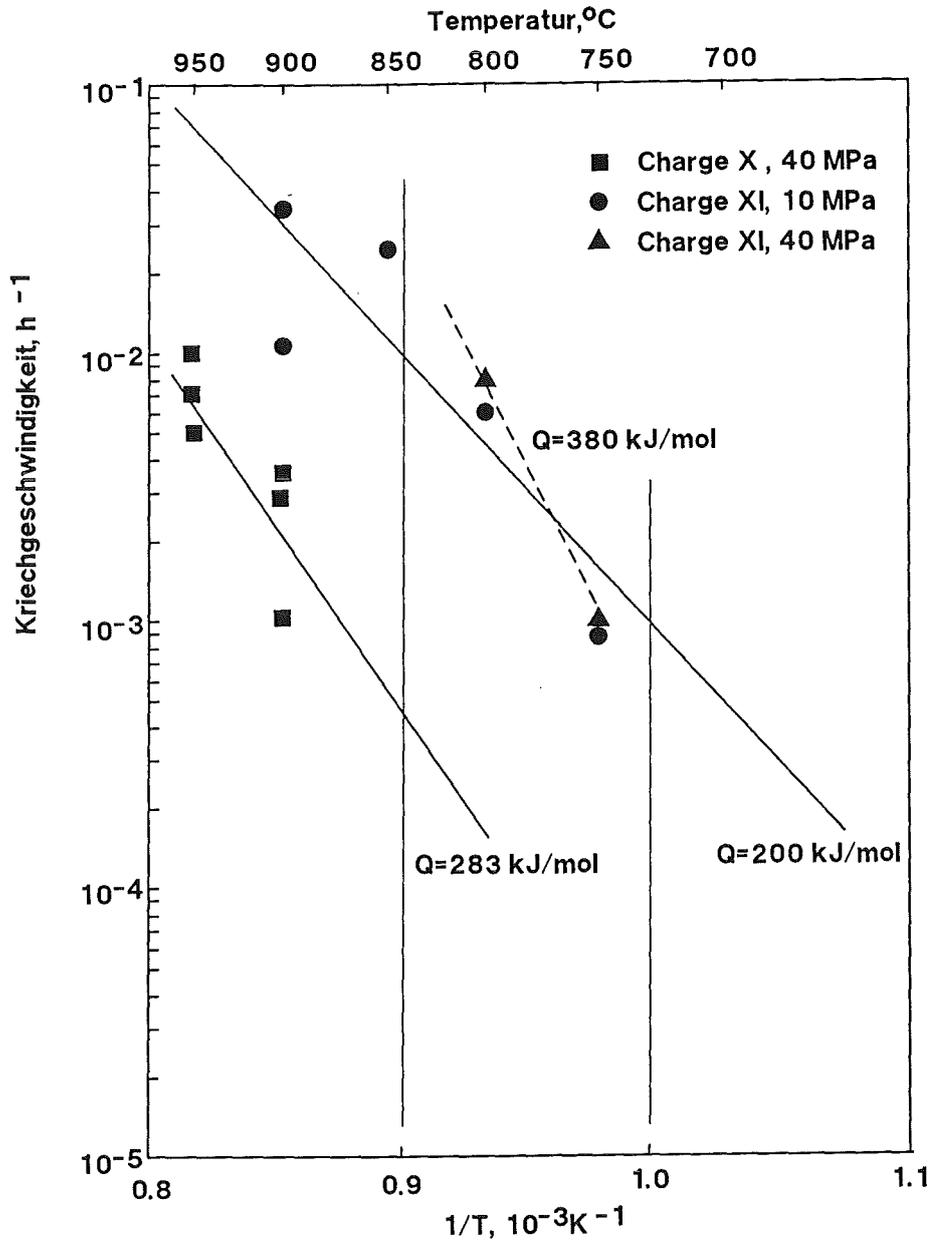


Abb. 7: Kriechgeschwindigkeit von Li_4SiO_4 (1%-Wert) in Abhängigkeit von der Temperatur

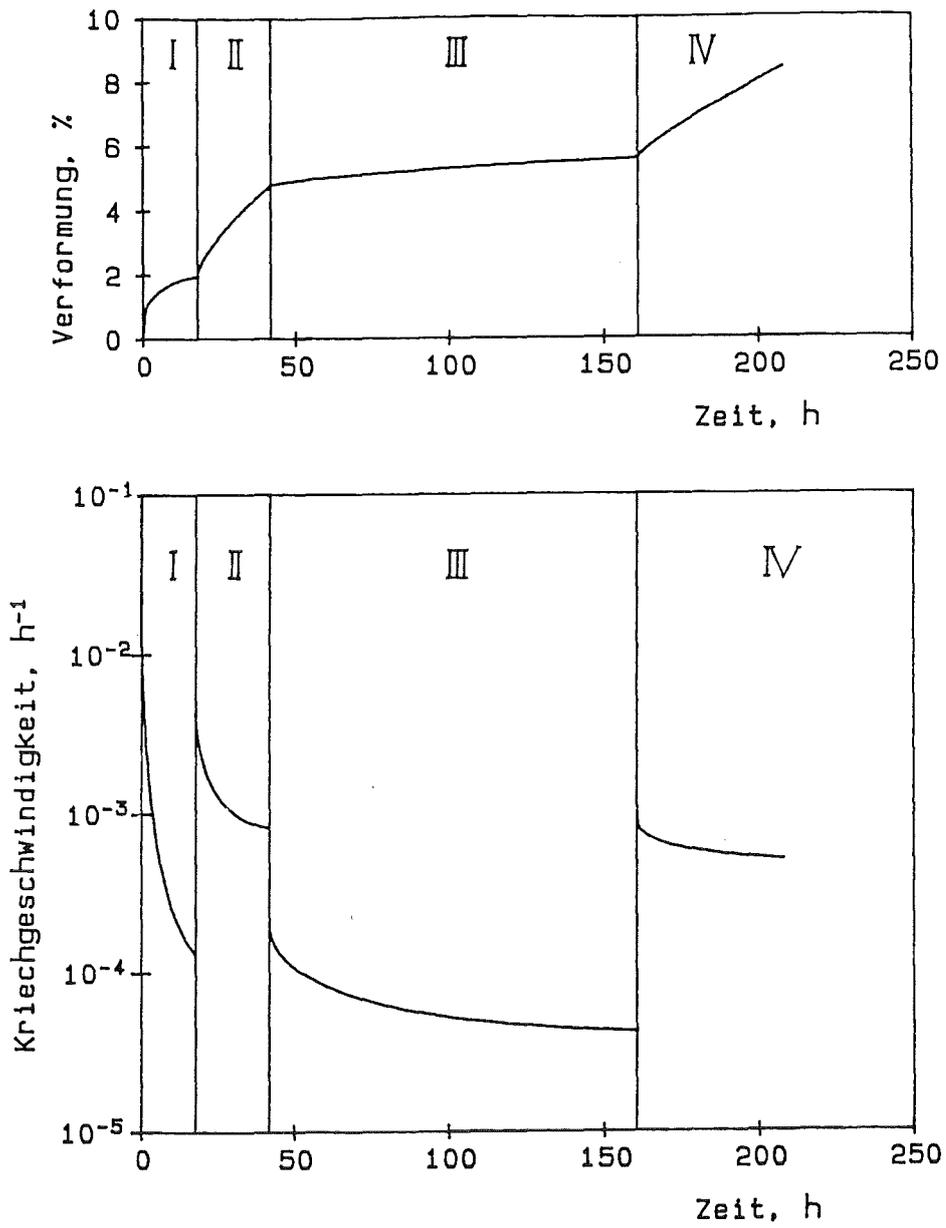


Abb. 8: Verformung und Kriechgeschwindigkeit einer Li_4SiO_4 -Tablette in Abhängigkeit von der Zeit

- Bereich I: 900 °C, 40 MPa
- Bereich II: 900 °C, 80 MPa
- Bereich III: 900 °C, 40 MPa
- Bereich IV: 950 °C, 40 MPa

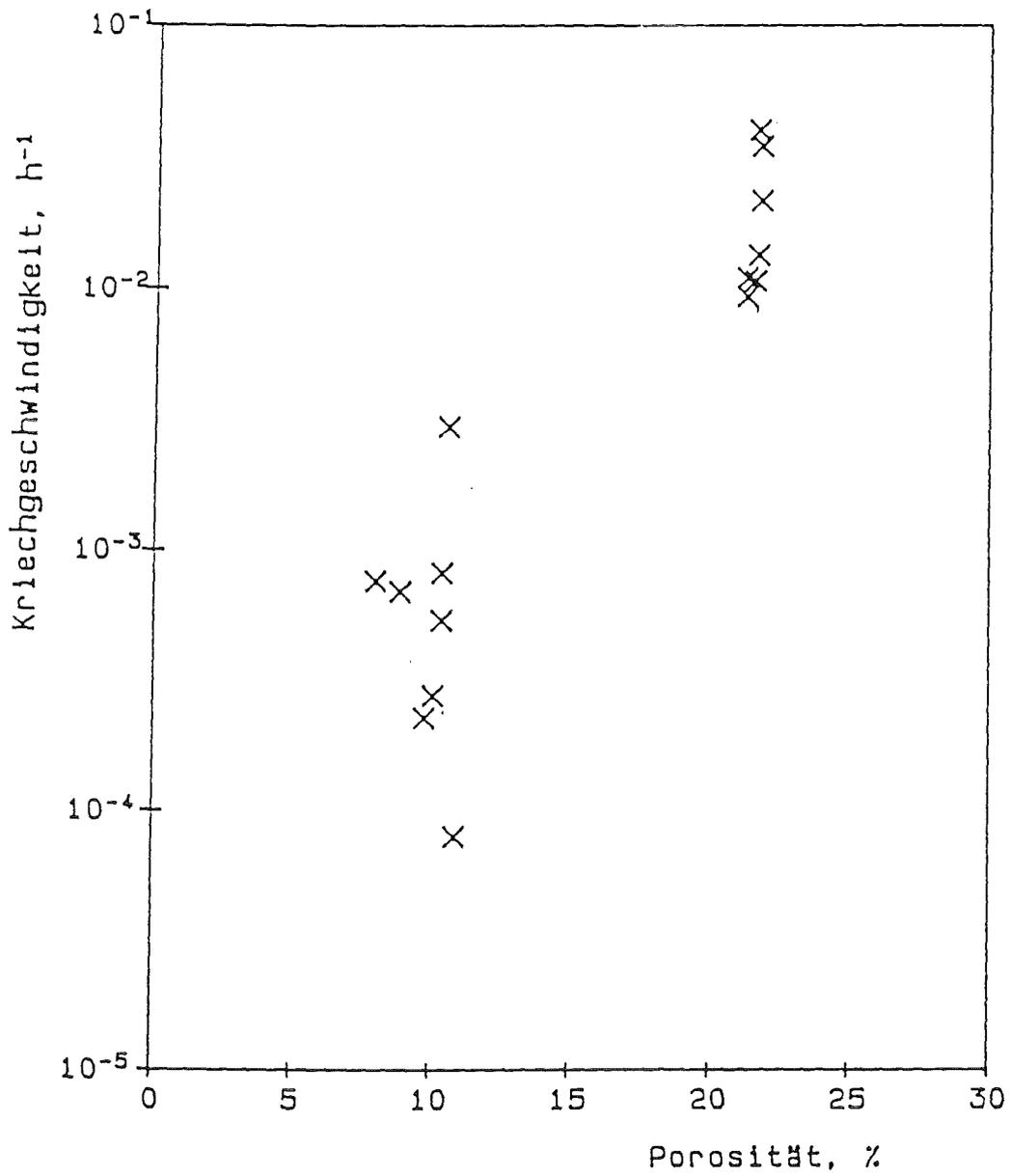


Abb. 9: Kriechgeschwindigkeit von Li_4SiO_4 (100 h-Werte) bei 900 °C und 10 MPa in Abhängigkeit von der Porosität

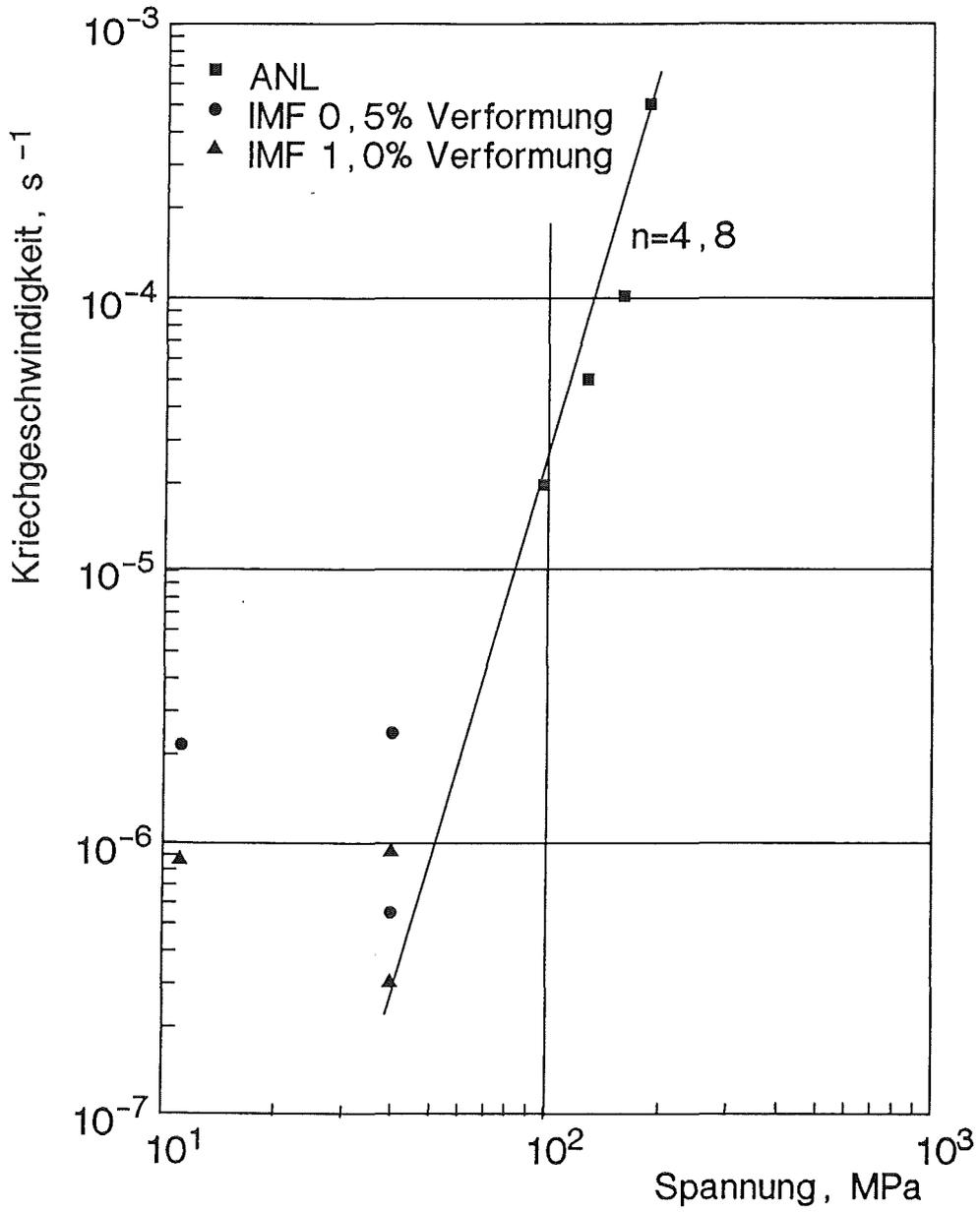


Abb. 10: Kriechgeschwindigkeit von 90% dichtem Li_4SiO_4 bei 900 °C in Abhängigkeit von der Spannung